



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0610859-8 A2**

(22) Data de Depósito: 21/04/2006  
(43) Data da Publicação: 03/08/2010  
(RPI 2065)



(51) *Int.Cl.:*  
C09K 11/06  
H01L 51/50

(54) Título: **COMPOSTOS PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS**

(30) Prioridade Unionista: 20/05/2005 DE 10 2005 023 437.2

(73) Titular(es): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

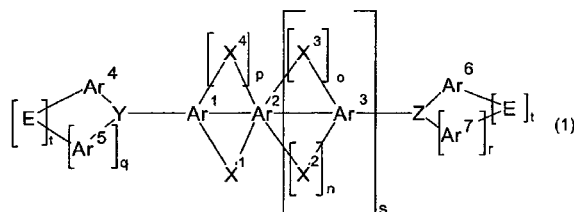
(72) Inventor(es): AMIR PARHAM, ARNE BUESING, HOLGER HEIL, HORST VESTWEBER, PHILIPP STOESEL, ROCCO FORTTE

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006003670 de 21/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/122630 de 23/11/2006

(57) Resumo: A presente invenção refere-se à melhora de dispositivos eletro-luminescentes orgânicos, em particular dispositivos de emissão azul, usando compostos da fórmula(1) como dopantes na camada emissora.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSTOS PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS**".

A presente invenção refere-se a novos compostos e o uso dos mesmos em dispositivos eletrônicos orgânicos.

5 A estrutura geral de dispositivos eletro-luminescentes orgânicos é descrita, por exemplo, na US 4539507, US 5151629, EP 0676461 e WO 98/27136. Entretanto, estes dispositivos sempre exibem consideráveis problemas que requerem melhoras urgentes :

10 1. a eficiência, especialmente no caso de OLEDs fluorescentes, é sempre bastante baixa e deve ser melhorada.

2. o tempo de vida de operação é sempre baixa, em particular no caso de emissão azul, significando que até agora foi possível apenas para obter simples aplicações comercialmente;

15 3. a voltagem de operação é bastante elevada, especialmente no caso de OLEDs fluorescentes, e deve portanto ser também reduzida a fim de melhorar a eficiência da força . Isto é de importância particularmente grande para aplicações móveis;

20 4. muitos emissores de emissão azul que compreendem tanto aminas aromáticas quanto também grupos vinila são termicamente instáveis e decompõem-se em sublimação ou em deposição de vapor . O uso destes sistemas é conseqüentemente apenas possível com grandes perdas e com complexidade técnica elevada, se de algum modo.

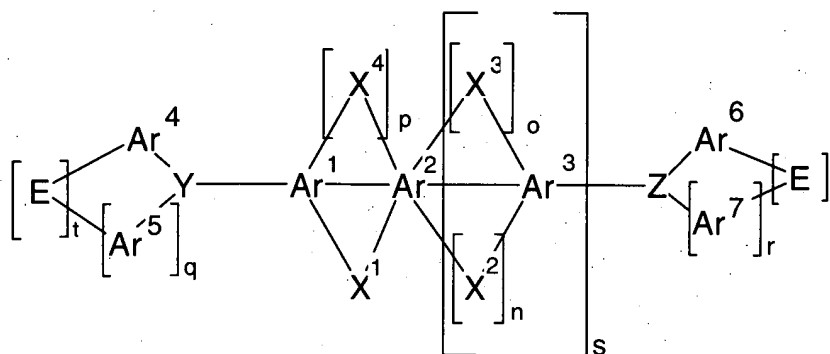
25 5. em materiais de transporte de orifício de acordo com a técnica anterior, a voltagem é dependente da espessura da camada de transporte. Na prática, uma camada de espessura maior da camada de transporte de orifício seria desejável. Entretanto, isto não pode ser obtido com materiais de acordo com a técnica anterior devido ao aumento associado em voltagem.

30 Como técnica anterior mais próxima, o uso de certas arilvinilaminas por Idemitsu (por exemplo, WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587) pode ser mencionado. Tempos de vida muito bons com emissão azul-escuro são citados aqui. Entretanto, estes resultados são altamente

dependentes do material hospedeiro usado, significando que os tempos de vida citados não podem ser comparados como valores absolutos, porém em vez disso sempre apenas em uso em um sistema otimizado. Além disso, estes compostos são termicamente instáveis e não podem ser evaporados sem decomposição, que portanto requer alta complexidade técnica para a produção de OLED e desse modo representa uma significativa desvantagem técnica. Uma outra desvantagem é a cor de emissão destes compostos. Enquanto Idemitsu cita emissão azul-escuro (CIE y classifica-se na faixa de 0,15-0,18), não foi possível reproduzir estas classificações de cor em simples dispositivos de acordo com a técnica anterior. Ao contrário, emissão verde-azul é obtida aqui. Não está claro quão emissão azul pode de fato ser produzida empregando-se estes compostos.

Desse modo continua a existir uma demanda para compostos de emissão azul que resultem em boas eficiências em dispositivos eletroluminescentes orgânicos e ao mesmo tempo resultem em longos tempos de vida e que possam ser processados sem problemas técnicos. Surpreendentemente, foi atualmente descoberto que dispositivos eletroluminescentes orgânicos que compreendem certos compostos – mencionados abaixo – como dopantes de emissão de luz em um material hospedeiro têm significantes melhoras sobre a técnica anterior. É possível com estes materiais obter tempos de vida mais longos ao mesmo tempo que eficiência maior. Além disso, estes compostos podem, ao contrário dos materiais de acordo com a técnica anterior, ser sublimados sem notável decomposição, mesmo em quantidades relativamente grandes, e são portanto, significativamente mais fáceis de manipular do que os materiais de acordo com a técnica anterior. A presente invenção portanto refere-se a estes compostos e ao uso destes em OLEDs.

A invenção refere-se a compostos da Fórmula (1)



Fórmula (1)

onde os seguintes aplicam-se aos símbolos e índices usados:

Y, Z são, identicamente ou diferentemente, N, P, P=O, PF<sub>2</sub>, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O, Sb=S, Bi, Bi=O, Bi=S, C=O, O, S, Se, Te, S=O, SO<sub>2</sub>, Se=O, SeO<sub>2</sub>, Te=O ou TeO<sub>2</sub>;

5 Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, um grupo arila ou heteroarila tendo 5 a 24 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais R<sup>1</sup>;

10 Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, um sistema de anel aromático ou heteroaromático tendo 5 a 40 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais R<sup>1</sup>;

E é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, uma ligação simples, N(R<sup>1</sup>), O, S, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> ou B(R<sup>1</sup>);

15 R<sup>1</sup> é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, um grupo alquila, alcóxi ou tioalcóxi de cadeia linear tendo 1 a 40 átomos de C ou um grupo alquila, alcóxi ou tioalcóxi ramificado ou cíclico tendo 3 a 40 átomos de C, cada um dos quais pode ser substituído por um ou mais radicais R<sup>2</sup>, onde um ou mais grupos CH<sub>2</sub> não adjacentes podem ser substituídos por -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>,  
 20 Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -O-, -S-, -COO- ou -CONR<sup>2</sup>- e onde um ou mais átomos de H podem ser substituídos por F, Cl, Br, I, CN ou NO<sub>2</sub>, ou um sistema de anel aromático ou heteroaromático tendo de 5 a 40 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais de R<sup>1</sup> não aromáticos, ou um grupo arilóxi ou heteroarilóxi tendo 5 a  
 25 40 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais

radicais de  $R^1$  não aromáticos, ou uma combinação destes sistemas; dois ou mais substituintes  $R^1$  aqui podem também formar um sistema de anel mono ou policíclico com um no outro;

5  $R^2$  é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, H ou um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 20 átomos de C;

10  $X^1, X^4$  são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, uma ponte que, com  $Ar^1$  e  $Ar^2$ , define um sistema cíclico selecionado de  $B(R^1), C(R^1)_2, Si(R^1)_2, C=O, C=NR^1, C=C(R^1)_2, O, S, S=O, SO_2, N(R^1), P(R^1), P(=O)R^1, P(=S)R^1$ , ou uma combinação de dois, três ou quatro destes grupos;

15  $X^2, X^3$  são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, uma ponte que, com  $Ar^2$  e  $Ar^3$ , define um sistema de anel cíclico selecionado de  $B(R^1), C(R^1)_2, Si(R^1)_2, C=O, C=NR^1, C=C(R^1)_2, O, S, S=O, SO_2, N(R^1), P(R^1), P(=O)R^1, P(=S)R^1$  ou uma combinação de dois, três ou quatro destes grupos;

20  $n, o, p$  são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, 0 ou 1, com a condição de que  $n, p$  e  $o$  possam apenas simultaneamente ser 0 se  $X^1$  for um grupo diferente de uma ponte  $C(R^1)_2$  onde  $R^1$  = um radical alquila de cadeia aberta;  $n = 0$  e  $o = 0$  e  $p = 0$  aqui significam que dois radicais de H ou  $R^1$  estão presentes no lugar da ponte;

25  $q, r$  são em cada ocorrência 1 se o átomo de Central correspondente do grupo Y ou Z for um elemento do 5º grupo principal e em cada ocorrência são iguais a 0 se o átomo de Central correspondente do grupo Y ou Z for um elemento do 4º ou 6º grupo principal;

$s$  é 1, 2 ou 3;

$t$  é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, 0 ou 1, onde  $t = 0$  significa que radicais de  $R^1$  são ligados em lugar do grupo E; além disso,  $t = 0$  se  $q = 0$ .

30 Para os propósitos desta invenção, um grupo arila ou um grupo heteroarila é admitido significar um grupo aromático ou um grupo heteroaromático respectivamente tendo um sistema de elétron aromático comum,

onde um grupo arila contém de 6 a 24 átomos de C e um grupo heteroarila contém de 2 a 24 átomos de C e um total de pelo menos 5 átomos de anel aromático. Os heteroátomos são preferivelmente selecionados de N, O e/ou S. Para os propósitos desta invenção, este pode ser um anel homo- ou heterocíclico único, por exemplo, benzeno, piridina, tiofeno, etc., ou pode ser um sistema de anel aromático fundido em que pelo menos dois anéis aromáticos ou heteroaromáticos, por exemplo, anéis de benzeno, são fundidos um ao outro, isto é, têm pelo menos um lado comum e desse modo são também um sistema aromático comum. Este grupo arila ou heteroarila pode ser substituído ou não-substituído; quaisquer substituintes presentes podem igualmente formar outros sistemas de anel. Desse modo, por exemplo, sistemas tais como naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, etc., devem ser considerados como grupos arila para os propósitos desta invenção e quinolina, acridina, benzotiofeno, carbazol, etc., devem ser considerados como grupos heteroarila para os propósitos desta invenção, enquanto que, por exemplo, bifenila, fluoreno, espirobifluoreno, etc., não são grupos arila uma vez que sistemas de elétron aromático separados estão presente aqui.

Para os propósitos desta invenção, um sistema de anel aromático contém de 6 a 40 átomos de C no sistema de anel. Para os propósitos desta invenção, um sistema de anel heteroaromático contém de 2 a 40 átomos de C e pelo menos um heteroátomo no sistema de anel, com a condição de que o número total de átomos de C e heteroátomos é pelo menos 5. Os heteroátomos são preferivelmente selecionados de N, O e/ou S. Para os propósitos desta invenção, um sistema de anel aromático ou heteroaromático á admitido significar um sistema que não contém necessariamente apenas grupos arila ou heteroarila, porém em que, além disso, uma pluralidade de grupos arila ou heteroarila podem ser interrompidos por uma unidade não-aromática, curta (menor do que 10% dos átomos diferentes de H, preferivelmente menor do que 5% dos átomos diferentes de H), tais como, por exemplo, um átomo de C, N ou O. Desse modo, por exemplo, sistemas tais como 9,9'-espirobifluoreno, 9,9-diarilfluoreno, triarilamina, éter diaril, etc., devem também ser considerados como sistemas de anel aromático para os

propósitos desta invenção.

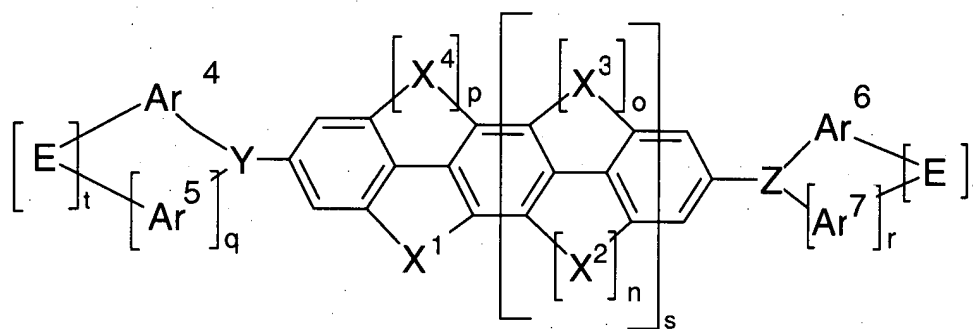
Para os propósitos da presente invenção, um grupo C<sub>1</sub>- a C<sub>40</sub>-alquila, em que os átomos H individuais ou grupos CH<sub>2</sub> podem também ser substituídos pelos grupos acima mencionados, é particularmente preferivel-  
 5 mente admitido significar os radicais metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, s-butila, t-butila, 2-metilbutila, n-pentila, s-pentila, ciclopentila, n-hexila, cicloexila, n-heptila, cicloeptila, n-octila, ciclooctila, 2-etilhexila, tri-  
 fluorometila, pentafluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, etenila, propenila, butenila, pentenila, ciclopentenila, hexenila, cicloexenila, heptenila, cicloeptenila, oc-  
 10 tenila, ciclooctenila, etinila, propinila, butinila, pentinila, hexinila ou octinila. Um grupo C<sub>1</sub>- a C<sub>40</sub>-alcóxi é particularmente preferivelmente admitido signifi-  
 car metóxi, etóxi, n-propóxi, i-propóxi, n-butóxi, i-butóxi, s-butóxi, t-butóxi ou 2-metilbutóxi. Um grupo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-arila ou -heteroarila, que pode ser monova-  
 lente ou divalente dependendo do uso, pode também ser substituído pelos  
 15 radicais acima mencionados R<sup>1</sup> e pode ser ligado ao sistema de anel aromá-  
 tico ou heteroaromático por meio de quaisquer posições desejadas, é admi-  
 tido significar, em particular, grupos derivados de benzeno, naftaleno, antra-  
 ceno, fenantreno, pireno, diidropireno, criseno, perileno, fluorantreno, tetra-  
 ceno, pentaceno, benzopireno, furano, benzofurano, isobenzofurano, diben-  
 20 zofurano, tiofeno, benzotiofeno, isobenzotiofeno, dibenzotiofeno, pirrol, indol,  
 isoindol, carbazol, piridina, quinolina, isoquinolina, acridina, fenantridina,  
 benzo-5,6-quinolina, benzo-6,7-quinolina, benzo-7,8-quinolina, fenotiazina,  
 fenoxazina, pirazol, indazol, imidazol, benzimidazol, naphthimidazol, fenan-  
 trimidazol, pyridimidazol, pyrazinimidazol, quinoxalinimidazol, oxazol, benzo-  
 25 xazol, naftoxazol, antroxazol, fenantroxazol, isoxazol, 1,2-tiazol, 1,3-tiazol,  
 benzotiazol, piridazina, benzopiridazina, pirimidina, benzopirimidina, quino-  
 xalina, pirazina, fenazina, naftiridina, azacarbazol, benzocarbolina, fenantro-  
 lina, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, benzotriazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol,  
 1,2,5-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,5-  
 30 tiadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,3-triazina, tetrazol,  
 1,2,4,5-tetrazina, 1,2,3,4-tetrazina, 1,2,3,5-tetrazina, purina, pteridina, indoli-  
 zina e benzotiadiazol. Para os propósitos desta invenção, sistemas de anel

aromático e heteroaromático são admitidos significar, em particular, bifenileno, terfenileno, fluoreno, espirobifluoreno, diidrofenantreno, tetraidropireno e cis- ou transindenofluoreno, em adição aos acima mencionados grupos arila e heteroarila.

- 5 Preferência é dada a compostos da fórmula (1) em que os símbolos Y e Z, identicamente ou diferentemente, representam nitrogênio, C=O, fósforo ou P=O, particularmente preferivelmente nitrogênio, C=O ou P=O. Y e Z muito particularmente preferivelmente representa nitrogênio.

- 10 Preferência é também dada a compostos da fórmula (1) em que os símbolos Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> e Ar<sup>3</sup>, identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, representam um grupo arila ou heteroarila tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou dois radicais R<sup>1</sup>, particularmente preferivelmente por um grupo arila ou heteroarila selecionado de benzeno, naftaleno, antraceno, fenantreno, piridina, pireno e tiofeno, em  
15 particular benzeno, cada dos quais pode ser substituído por um ou dois radicais R<sup>1</sup>. A ligação direta entre Y, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> e Z particularmente preferivelmente ocorre por meio das para-posições do benzeno (ou as posições correspondentes dos outros compostos aromáticos).

- 20 Particular preferência é desse modo dada a compostos da fórmula (1a)



Formula (1a)

onde os símbolos e índices têm os mesmos significados do acima descrito.

- 25 Preferência é também dada a compostos das fórmulas (1) e (1a) em que os símbolos Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> e Ar<sup>7</sup>, identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, representam um sistema de anel aromático ou heteroaromático tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, para a triarilamina ou para

espirobifluoreno, cada um dos quais pode ser substituído por um ou mais radicais  $R^1$ , particularmente preferivelmente para um sistema de anel aromático ou heteroaromático selecionado de benzeno, naftaleno, antraceno, fenantreno, piridina, pireno, tiofeno, trifenilamina, difenil-1-naftilamina, difenil-2-naftilamina, fenildi(1-naftil)amina, e fenildi-(2-naftil)amina, cada um dos quais pode ser substituído por  $R^1$ . Os símbolos  $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$  e  $Ar^7$  muito particularmente preferivelmente representam, identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, fenila, 1-naftila ou 2-naftila, cada dos quais pode ser substituído por um ou dois radicais  $R^1$ .

10 Preferência é também dada a compostos da fórmulas (1) e (1a) em que o índice  $t = 0$  ou em que o índice  $t = 1$  e o correspondente símbolo E representa uma ligação simples, O, S ou  $N(R^1)$ . Preferência muito particular é dada a compostos das fórmulas (1) e (1a) em que o índice  $t = 0$  ou em que o índice  $t = 1$  e o símbolo correspondente E representa uma ligação simples.

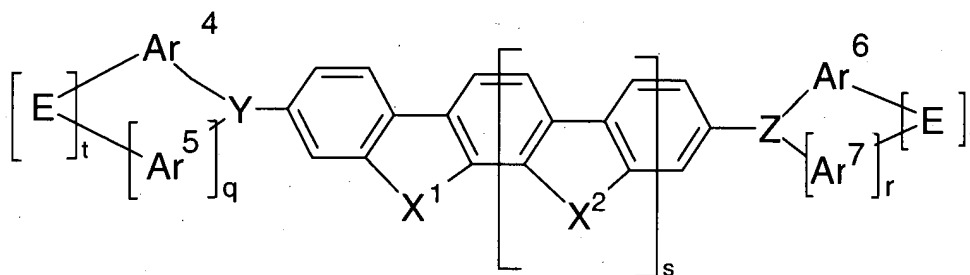
15 Preferência é também dada a compostos da fórmula (1) em que o símbolo  $R^1$ , identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, representa H, F, CN, um grupo alquila de cadeia linear tendo 1 a 5 átomos de C ou um grupo alquila ramificado tendo 3 a 5 átomos de C, onde em cada caso um ou mais grupos  $CH_2$  não-adjacentes podem ser substituídos por  
 20  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-$  ou  $-S-$  e onde um ou mais átomos de H podem ser substituídos por F, ou um grupo arila ou heteroarila monovalente tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais não-aromáticos  $R^1$ , onde dois ou mais radicais  $R^1$  pode formar um sistema de anel um com o outro;  $R^1$  particularmente preferivelmente representa H, F, CN, metila, terc-butila ou um grupo arila ou heteroarila monovalente tendo 4 a 6 átomos de C, que podem ser substituídos por um ou mais radicais não-aromáticos  $R^1$ , onde dois radicais aromáticos  $R^1$  pode formar um sistema de anel um com o outro.  $R^1$  muito particularmente preferivelmente = H se ele for ligado diretamente a um dos grupos  $Ar^1$  a  $Ar^7$ .

30  $R^1$  é preferivelmente, se ele for ligado a um grupo  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  e/ou  $X^4$ , é além disso preferivelmente um grupo alquila de cadeia linear tendo 1 a 10 átomos de C ou um grupo alquila ramificado ou cíclico tendo 3 a 10 áto-

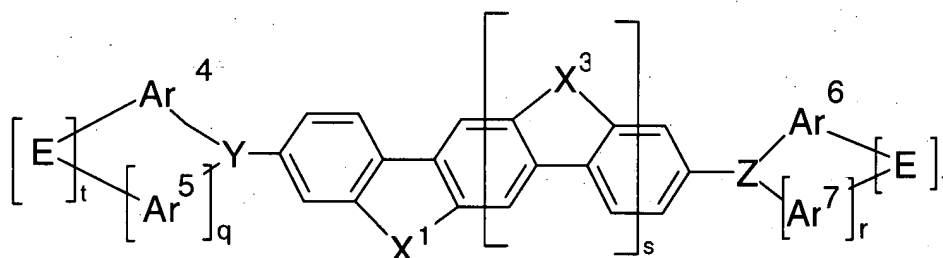
mos de C, onde em cada caso um ou mais grupos CH<sub>2</sub> não-adjacentes podem ser substituídos por -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, -O- or -S- e onde um ou mais átomos de H podem ser substituídos por F, ou um grupo arila ou heteroarila monovalente tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais não-aromáticos R<sup>1</sup>; dois radicais R<sup>1</sup> aqui podem também formar um sistema de anel um com o outro.

Preferência também é dada a compostos em que p = 0 e um dos dois índices n e o = 1, enquanto que o outro dos dois índices = 0; particularmente preferivelmente, p e n = 0 e o = 1.

Particular preferência é portanto dada às estruturas das fórmulas (1b) e (1c), em particular da fórmula (1c), mostradas abaixo



Formula (1b)



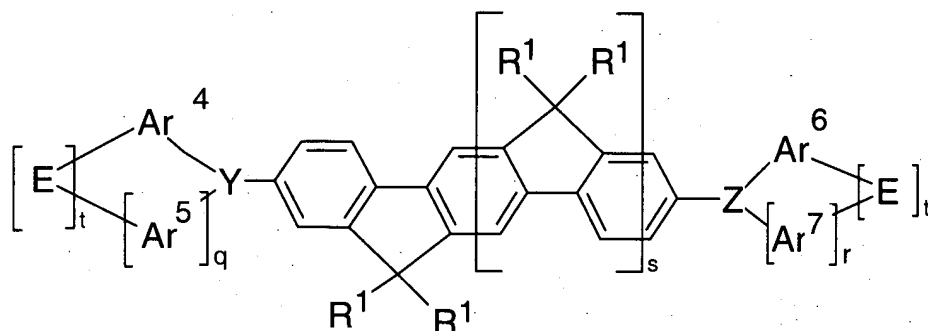
Formula (1c)

onde os símbolos e índices têm os mesmos significados do acima descrito.

Preferência é também dada a compostos das fórmulas (1) e (1a) a (1c) em que os símbolos X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> e X<sup>4</sup> em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, são uma ponte que, com Ar<sup>1</sup> e Ar<sup>2</sup> ou com Ar<sup>2</sup> e Ar<sup>3</sup>, define um sistema cíclico selecionado de C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-O, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-O-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>. Preferência muito particular é dada a compostos da fórmula (1) em que os símbolos X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> e X<sup>4</sup> em cada ocorrência, identicamente

ou diferentemente, são selecionados de  $C(R^1)_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$  e  $P(=O)(R^1)$ , muito particularmente preferivelmente  $C(R^1)_2$  e  $N(R^1)$ , em particular  $C(R^1)_2$ .

Preferência muito particular é portanto dada a compostos da fórmula (1d)

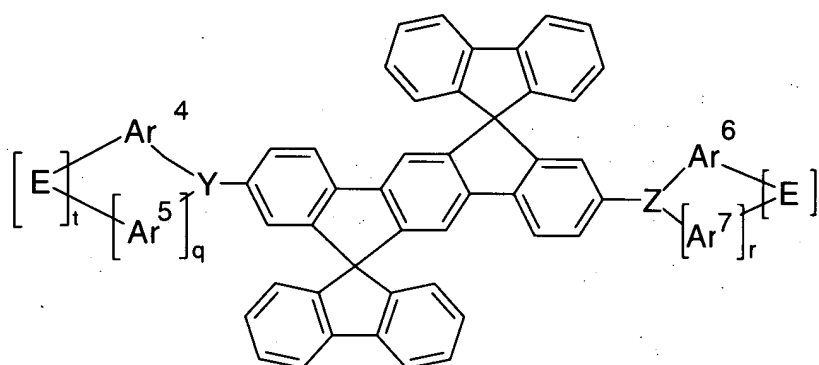


Formula (1d)

5 onde os símbolos e índices têm os mesmos significados do acima descrito.

Em estruturas da fórmula (1d), os símbolos  $R^1$  são preferivelmente selecionados de grupos alquila de cadeia linear tendo 1 a 10 átomos de C ou grupos alquila ramificados ou cíclicos tendo 3 a 10 átomos de C, onde em cada caso um ou mais grupos  $CH_2$  não-adjacentes podem ser substituídos por  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-$  ou  $-S-$  e onde um ou mais átomos de H podem ser substituídos por F, ou grupos arila ou heteroarila monovalentes tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais não-aromáticos  $R^1$ ; dois radicais  $R^1$  aqui podem também formar um sistema de anel um com o outro. Nos radicais  $R^1$  são particularmente preferivelmente selecionados de grupos alquila de cadeia linear tendo 1 a 4 átomos de C e grupos alquila ramificados tendo 3 ou 4 átomos de C, em particular grupos metila, e grupos fenila; dois ou mais radicais  $R^1$  aqui podem formar um sistema de anel um com o outro.

Se uma pluralidade de radicais  $R^1$  forma um sistema de anel, um com o outro, uma estrutura espiro é formada. Isto pode ser preferido, em particular, se os radicais  $R^1$  representam grupos fenila. Este então dá origem à estruturas da fórmula geral (1e)



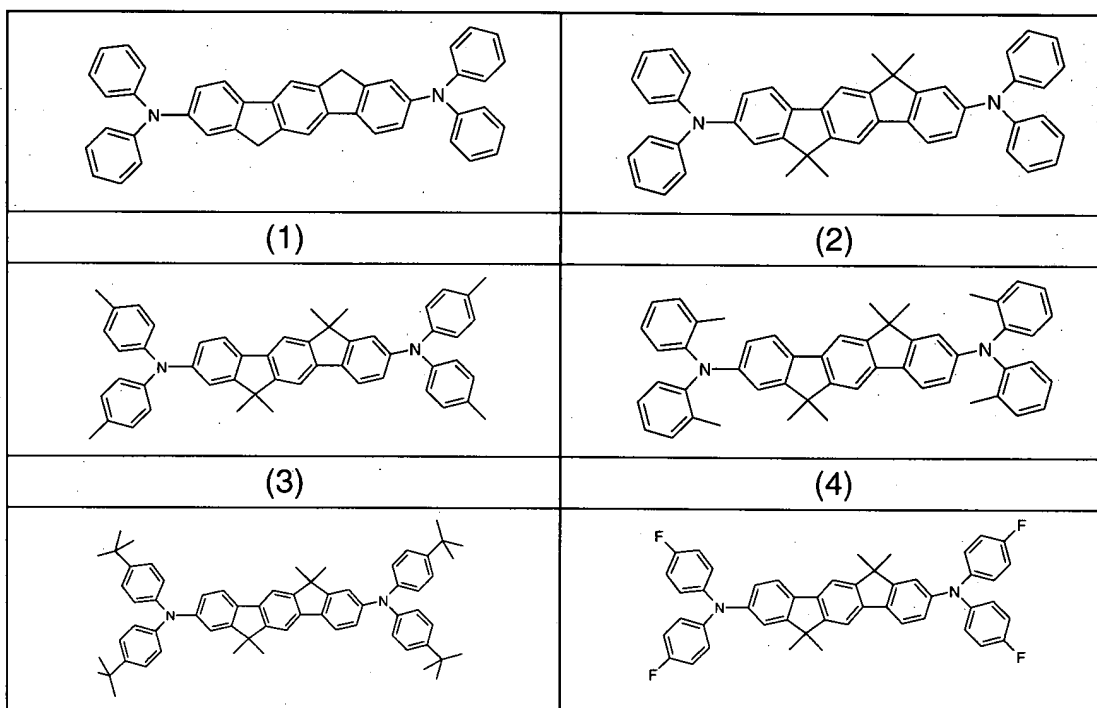
Formula (1e)

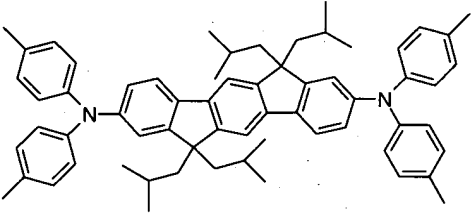
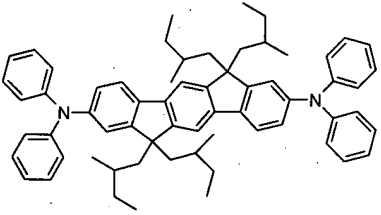
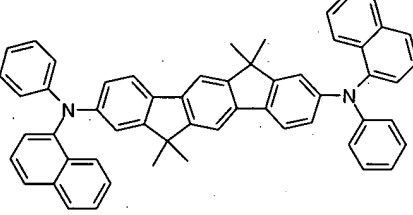
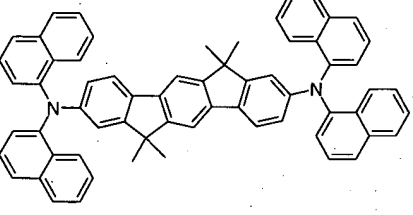
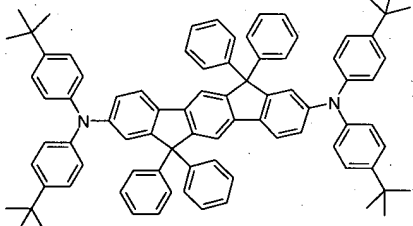
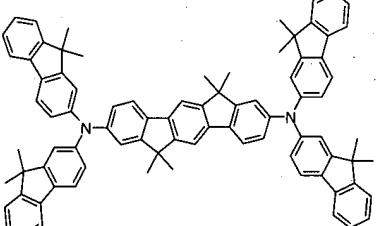
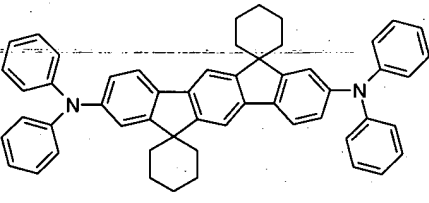
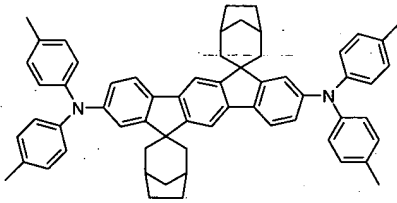
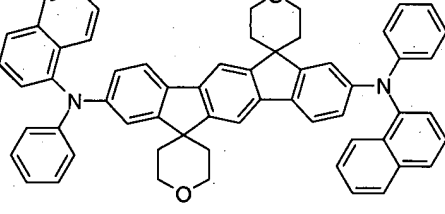
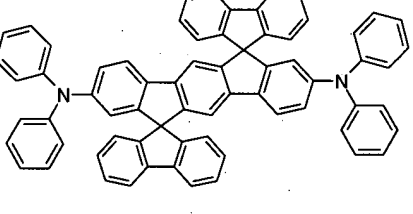
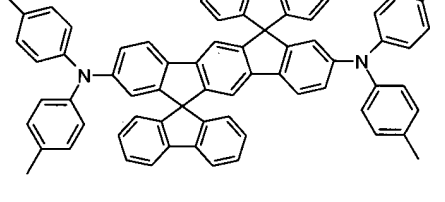
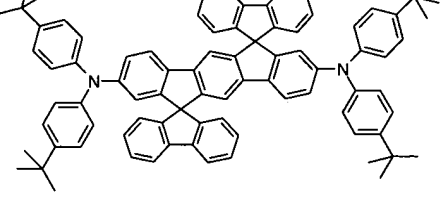
onde os símbolos e índices têm os mesmos significados do acima descrito e onde os sistemas espiro podem cada qual ser substituído por um ou mais radicais não-aromáticos  $R^1$ .

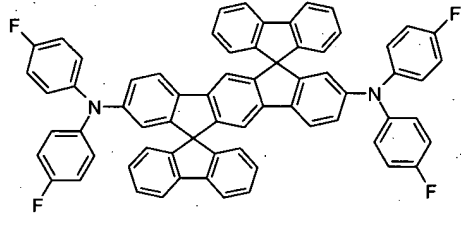
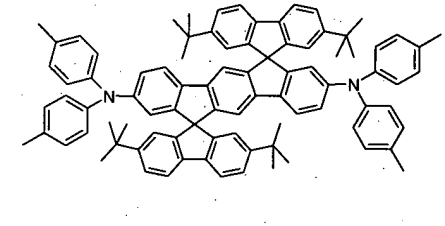
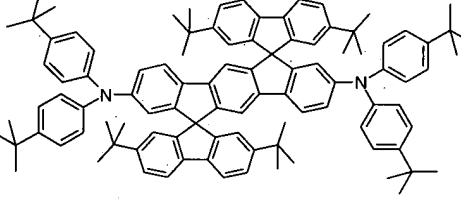
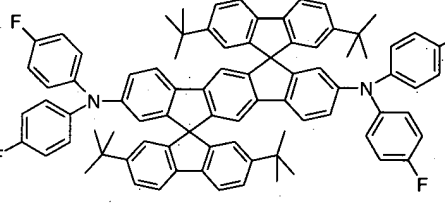
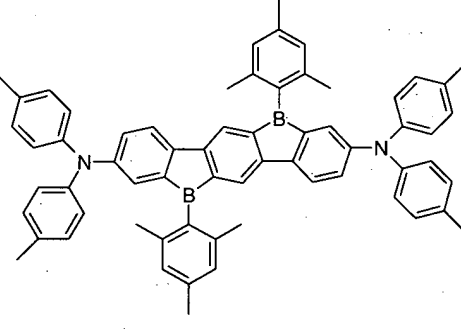
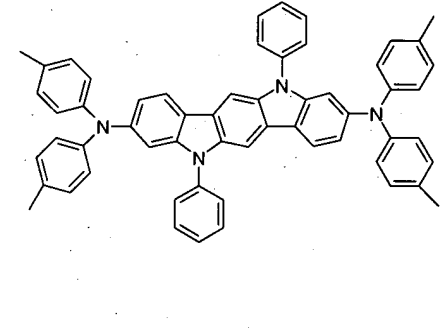
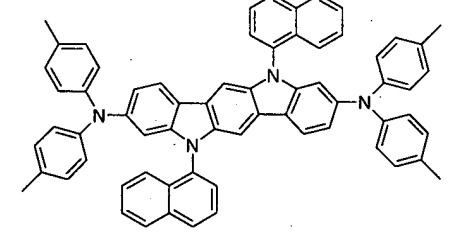
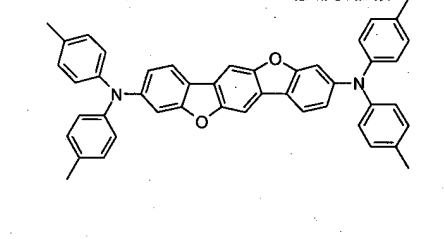
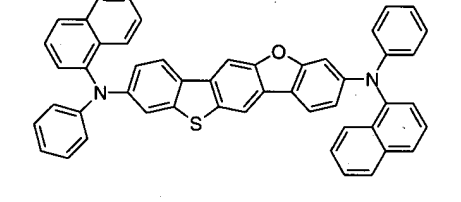
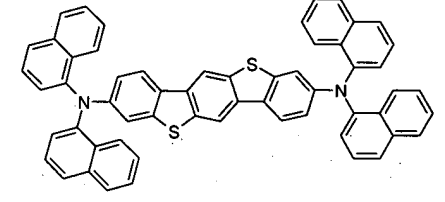
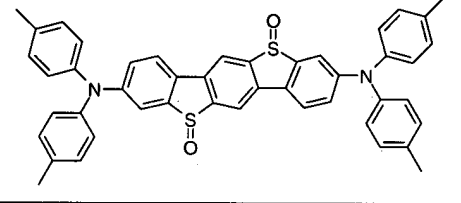
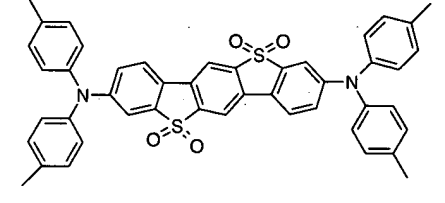
5 Preferência é também dada a compostos das fórmulas (1) e (1a) a (1d) em que o símbolo  $s = 1$  ou  $s = 2$ . Preferência muito particular é dada a compostos onde  $s = 1$ .

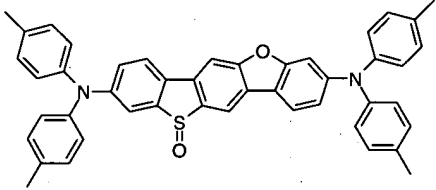
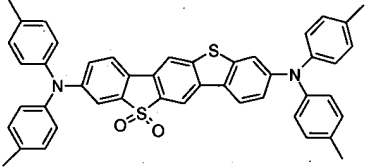
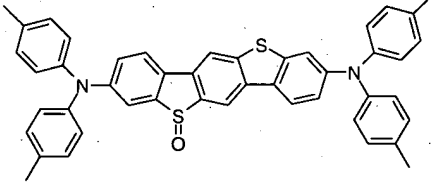
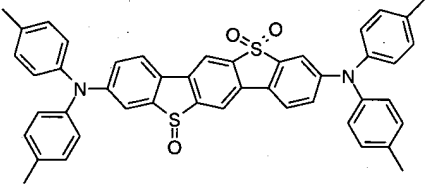
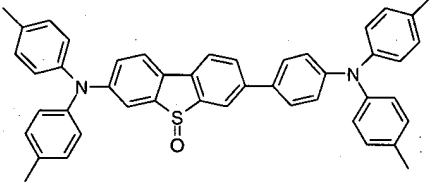
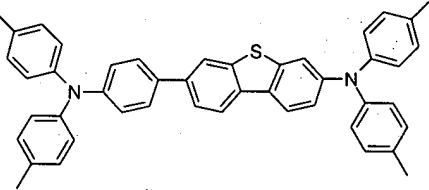
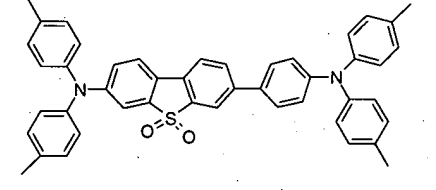
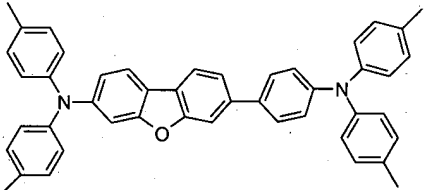
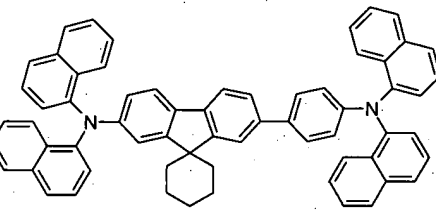
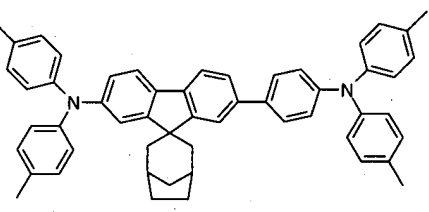
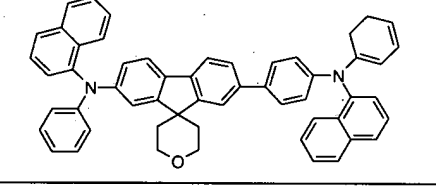
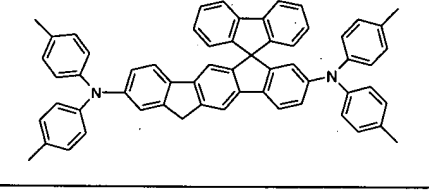
10 Preferência é também dada a compostos das fórmulas (1) e (1a) a (1e) em que  $Y = Z$ . Preferência muito particular é dada a compostos em que, além disso,  $Ar^4 = Ar^6$  e, se presente,  $Ar^5 = Ar^7$  e, se presente, ambos os grupos E são selecionados identicamente.

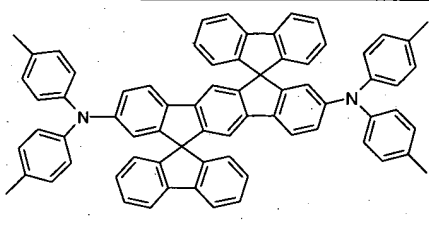
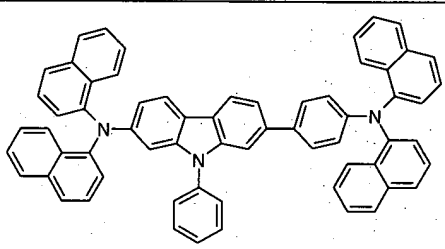
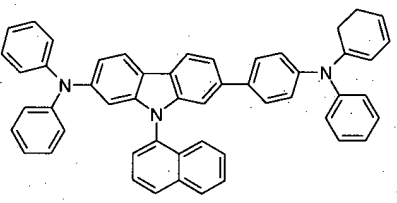
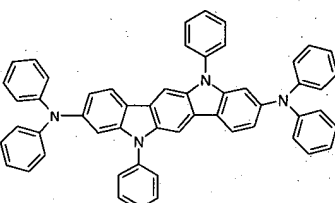
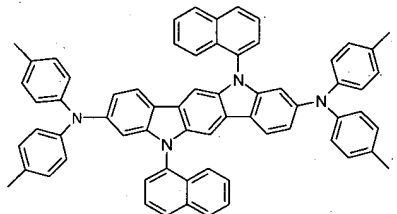
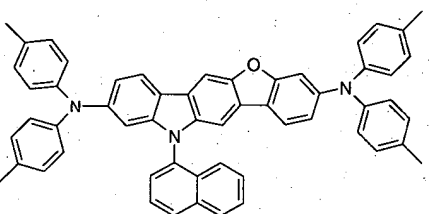
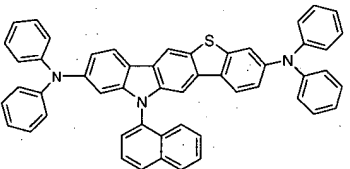
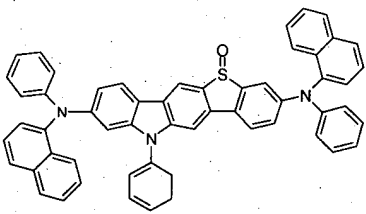
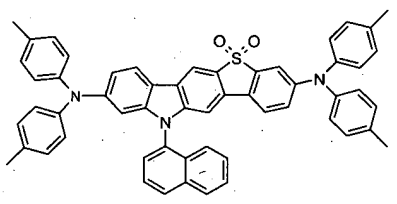
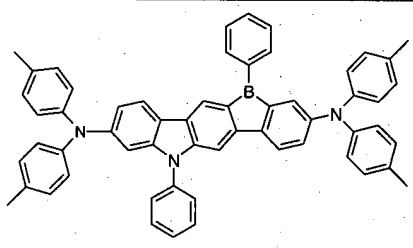
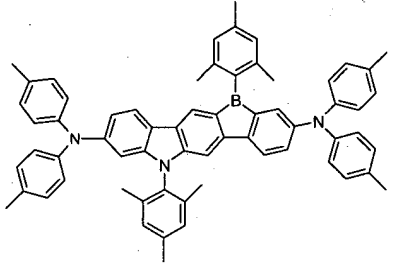
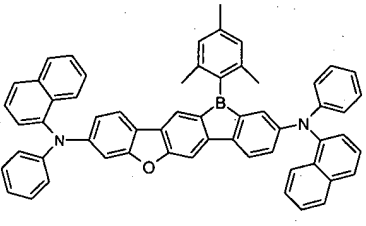
Exemplos de compostos preferidos da fórmula (1) são estruturas (1) a (104) mostradas abaixo.

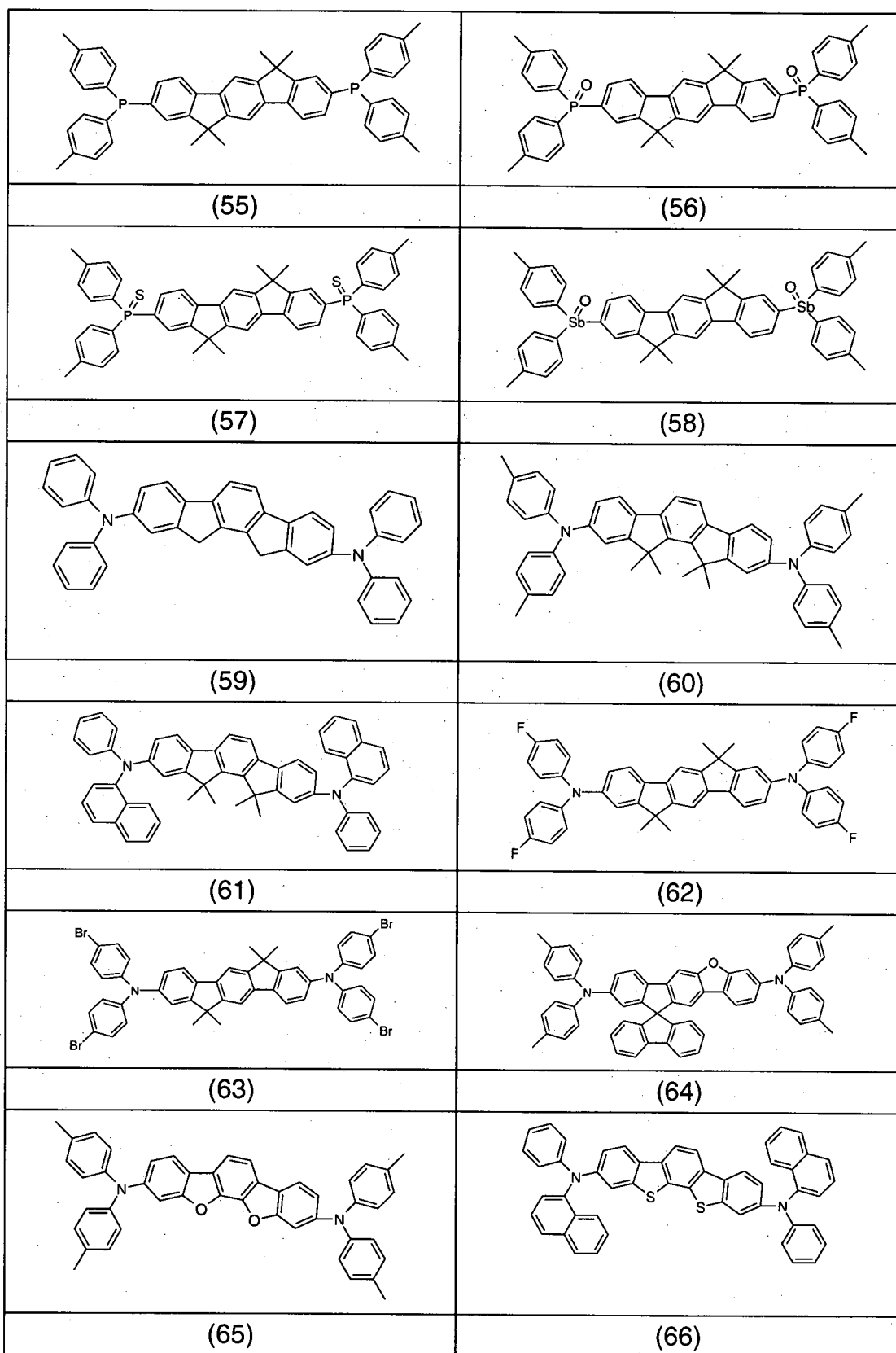


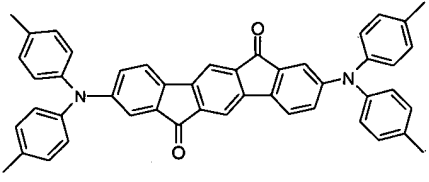
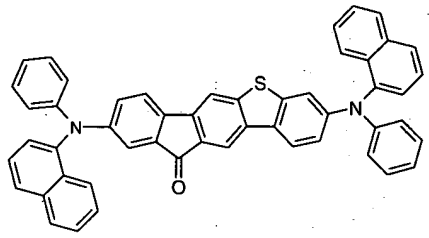
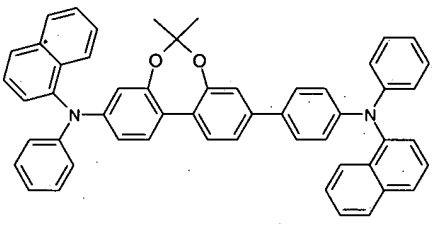
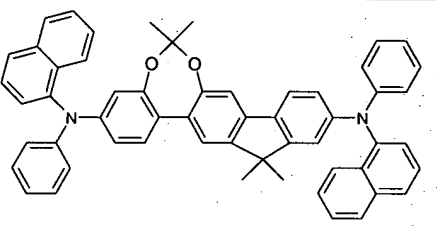
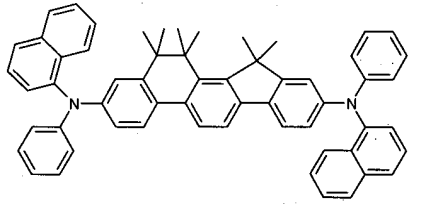
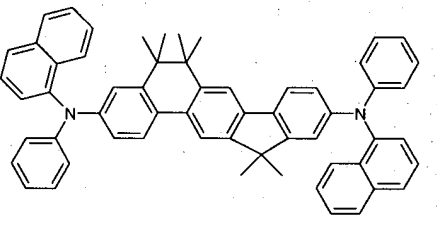
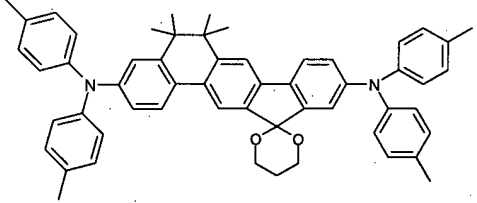
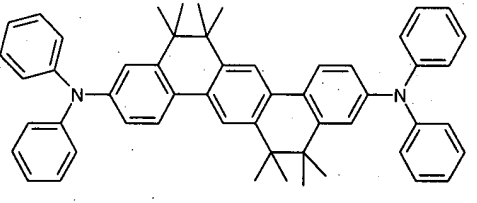
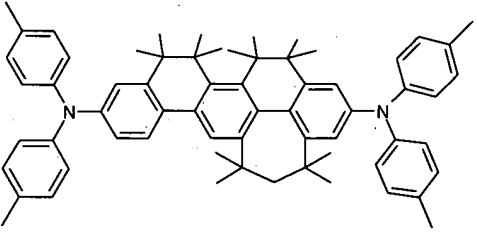
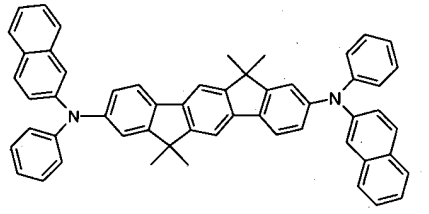
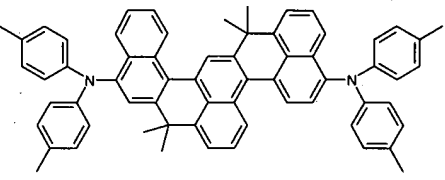
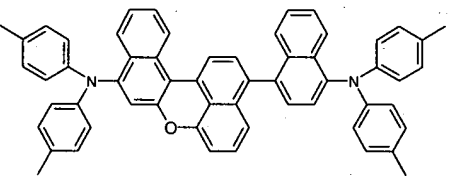
(5)	(6)
	
(7)	(8)
	
(9)	(10)
	
(11)	(12)
	
(13)	(14)
	
(15)	(16)
	

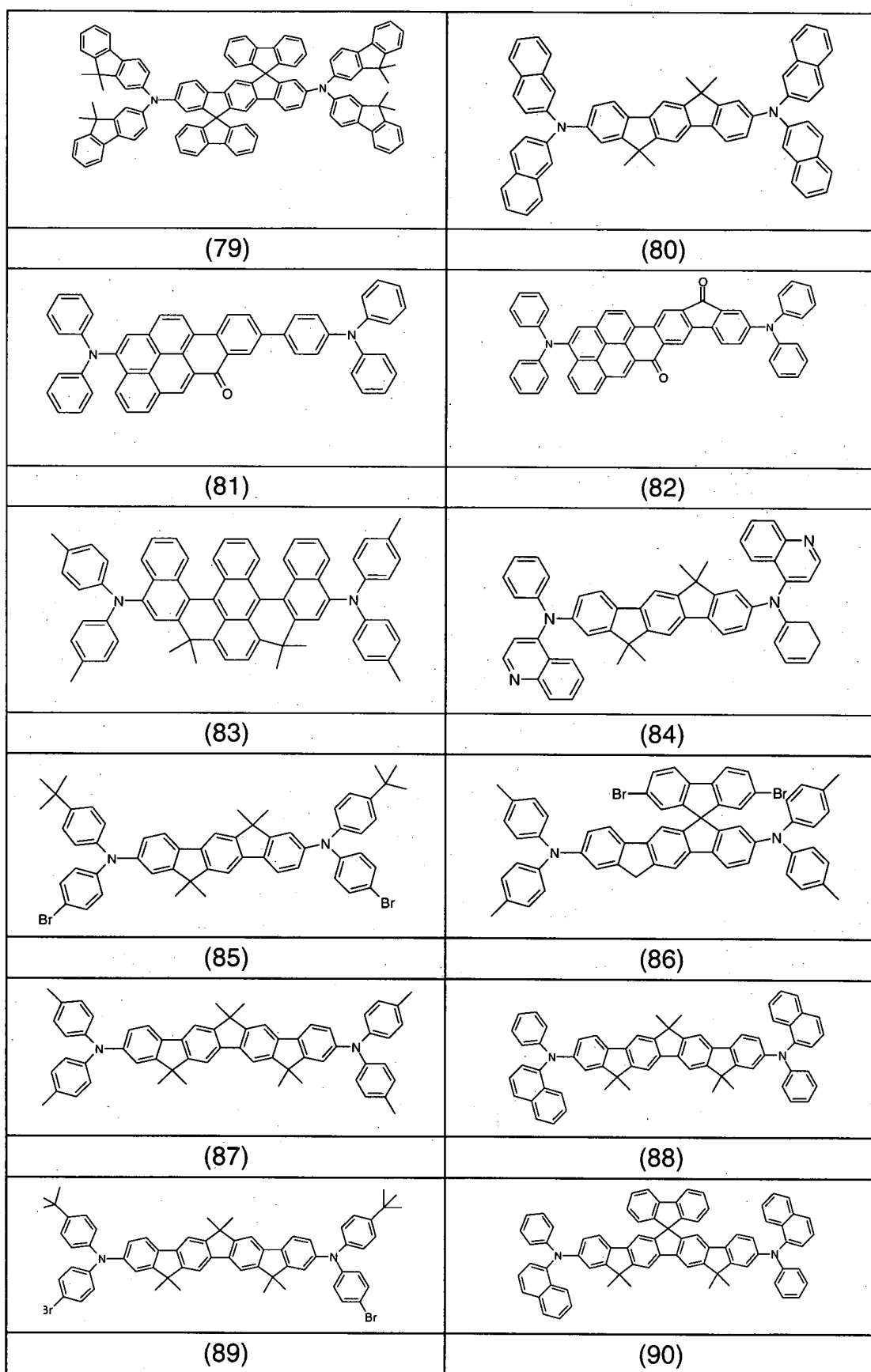
(17)	(18)
	
(19)	(20)
	
(21)	(22)
	
(23)	(24)
	
(25)	(26)
	
(27)	(28)
	

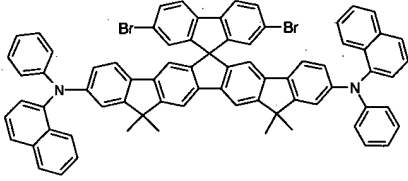
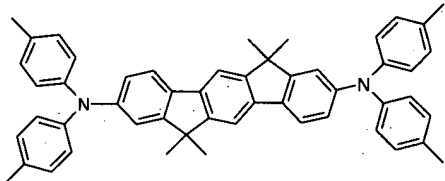
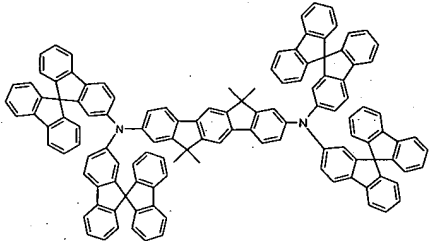
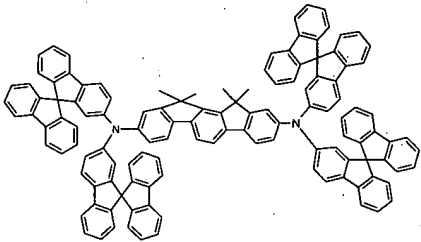
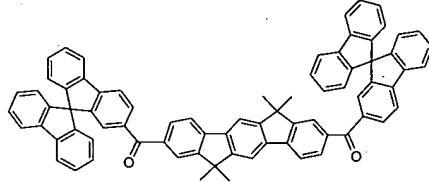
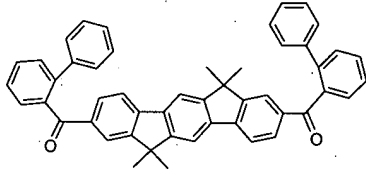
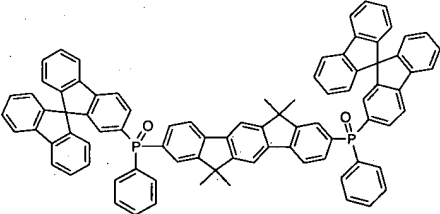
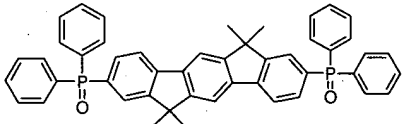
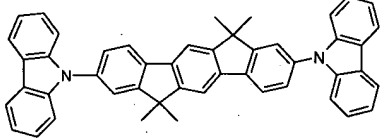
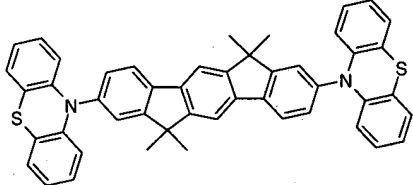
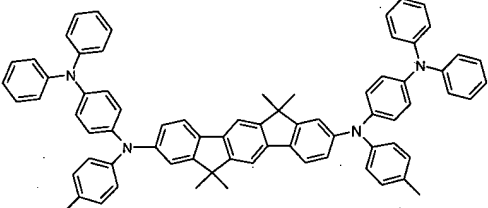
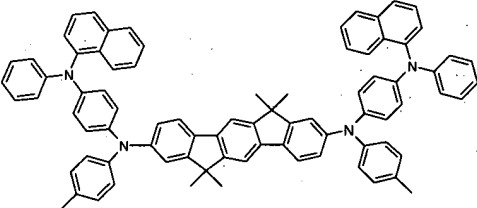
(29)	(30)
	
(31)	(32)
	
(33)	(34)
	
(35)	(36)
	
(37)	(38)
	
(39)	(40)
	
(41)	(42)

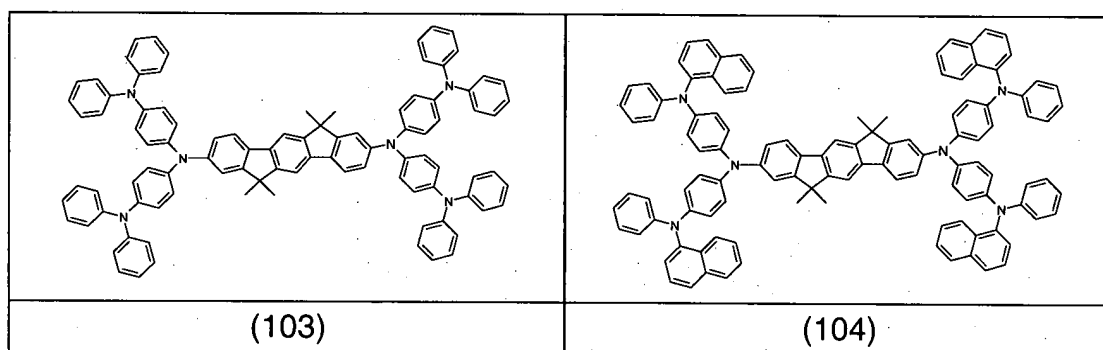
	
(43)	(44)
	
(45)	(46)
	
(47)	(48)
	
(49)	(50)
	
(51)	(52)
	
(53)	(54)



	
(67)	(68)
	
(69)	(70)
	
(71)	(72)
	
(73)	(74)
	
(75)	(76)
	
(77)	(78)



	
(91)	(92)
	
(93)	(94)
	
(95)	(96)
	
(97)	(98)
	
(99)	(100)
	
(101)	(102)



Os compostos de acordo com a invenção descritos acima, por exemplo, compostos de acordo com as estruturas (63), (85), (86), (89) e (91), podem ser usados, por exemplo, como comonômeros para a produção de conjugados correspondentes, parcialmente conjugados ou não-conjugados polímeros, oligômeros ou também como o núcleo de dendríme-  
 5 ros. A polimerização aqui é preferivelmente realizada por meio da funcionalidade de halogênio.

A invenção desse modo também refere-se a conjugados, parcialmente conjugados e não-conjugados polímeros, oligômeros e dendrímeros compreendendo um ou mais compostos da fórmula (1), onde um ou mais radicais  $R^1$  representa ligações do composto da fórmula (1) ao polímero ou  
 10 dendrímero. A unidade da fórmula (1) é preferivelmente ligada ao polímero por meio dos grupos  $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$  e/ou  $Ar^7$ .

Estes polímeros podem compreender outras unidades de recorrência. Estas outras unidades de recorrência são preferivelmente selecionadas do grupo consistindo em fluorenos (por exemplo, de acordo com EP 842208 ou WO 00/22026), espirobifluorenos (por exemplo, de acordo com EP 707020, EP 894107 ou EP 04028865.6), triarilaminas, para-fenilenos (por exemplo, de acordo com WO 92/18552), carbazóis (por exemplo, de  
 15 acordo com WO 04/070772 e WO 04/113468), tiofenos (por exemplo, de acordo com EP 1028136), diidrofenantrenos (por exemplo, de acordo com WO 05/014689), indenofluorenos (por exemplo, de acordo com WO 04/041901 e WO 04/113412), cetonas aromáticas (por exemplo, de acordo com WO 05/040302), fenantrenos (por exemplo, de acordo com WO  
 20 05/104264) e/ou complexos de metal, em particular complexos de irídio orto-metalado. Deve ser expressamente ressaltado aqui que os polímeros podem

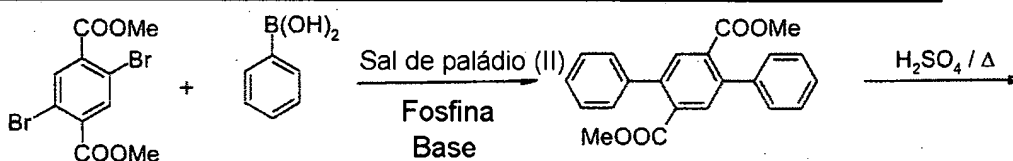
também ter uma pluralidade de diferentes unidades de recorrência selecionado de um ou mais dos grupos acima mencionados.

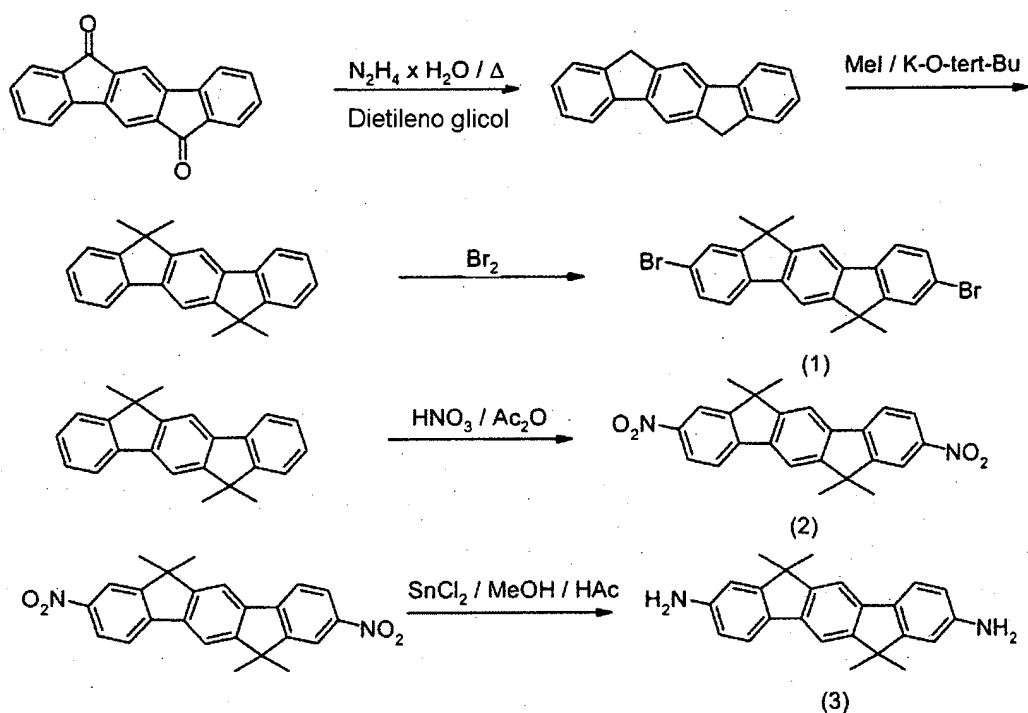
Os compostos de acordo com a invenção podem ser preparados por etapas sintéticas conhecidas pela pessoa versada na técnica, tal como, por exemplo, brominação, acoplamento Suzuki, acoplamento Hartwig-Buchwald, etc.

Desse modo, os precursores de indenofluoreno podem ser preparados, por exemplo, como mostrado no esquema de síntese 1: acoplamento Suzuki de um ácido benzenoborônico e 1,4-dibromo-2,5-bis(metil carboxilato)benzeno seguido por fechamento de anel sob a ação de um ácido forte e a redução dá acesso ao trans-indenofluoreno não-substituído, que pode ser alquilado usando agentes de alquilação. Este pode ser ou halogenado, por exemplo, brominado, ou convertido no composto de amino correspondente por nitração e redução. Bisdiarilaminoindenofluorenos podem ser sintetizados por acoplamento Hartwig-Buchwald do composto de dibromo, como mostrado no esquema de síntese 2.

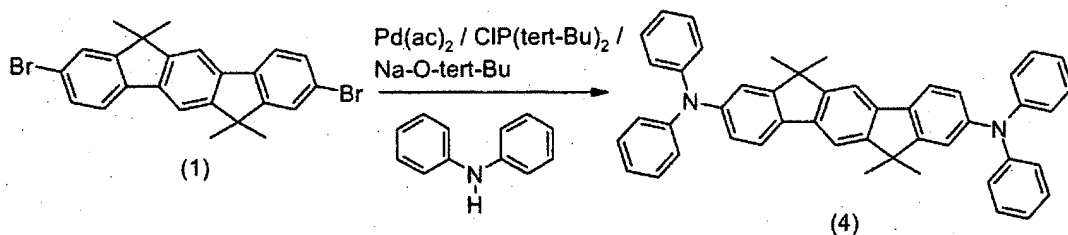
Fosfinas e óxidos de fosfina contendo indenofluoreno podem ser sintetizados de dibromoindenofluoreno por litiação e reação com diarilclorofosfinas, como mostrado no esquema de síntese 3. Oxidação então fornece o correspondente óxido de fosfina. Outros eletrófilos podem também ser empregados aqui, tal como, por exemplo,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{Ar}_2\text{PCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Ar}_2\text{S}_2$ , etc. Outros compostos de acordo com a invenção podem facilmente ser sintetizados de acordo com estes e similares esquemas de síntese por processos conhecidos por pessoa versada na técnica para síntese orgânica. Além disso, os compostos obtidos podem ser brominados por processos padrão e podem desse modo ser empregados como monômeros para polímeros, oligômeros ou dendrímeros.

#### Esquema de Síntese 1: Precursores de derivados de indenofluoreno

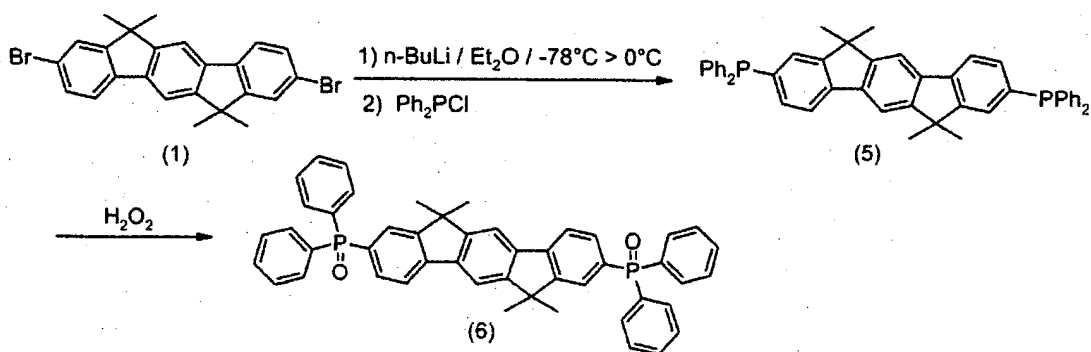




### Esquema de Síntese 2: Compostos de indenofluoreno-amino



### Esquema de Síntese 3: Compostos de indenofluoreno-fosfina



Eletrófilos que podem ser reagidos analogamente:  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Ar}_1\text{PCl}_2$ ,  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{PCl}$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ar}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Ar}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Ar}_2\text{Te}_2$ , etc.

5

Os compostos da fórmula (1) podem ser empregados em dispositivos eletroluminescentes orgânicos. O uso preciso dos compostos aqui depende dos substituintes e em particular da escolha de grupos Y e Z, porém também da escolha de grupos  $\text{X}^1$  a  $\text{X}^4$ .

Em uma modalidade preferida da invenção, o composto da fórmula (1) é empregado na camada emissora, preferivelmente em uma mistura com pelo menos um outro composto. É preferido para o composto da fórmula (1) na mistura ser o composto emissor (o dopante). Isto aplica-se em particular se os símbolos Y e Z representam nitrogênio. Os animais hospedeiros preferidos são compostos orgânicos cuja emissão é de comprimento de onda mais curto do que aquele do composto da fórmula (1) ou que não emite de modo algum.

A invenção portanto também refere-se a misturas de um ou mais compostos da fórmula (1) com um ou mais materiais hospedeiros.

A proporção do composto da fórmula (1) na mistura da camada emissora é entre 0,1 e 99,0% em peso, preferivelmente entre 0,5 e 50,0% em peso, particularmente preferivelmente entre 1,0 e 20,0% em peso, em particular entre 1,0 e 10,0% em peso. Conseqüentemente, a proporção do material hospedeiro na camada é entre 1,0 e 99,9% em peso, preferivelmente entre 50,0 e 99,5% em peso, particularmente preferivelmente entre 80,0 e 99,0% em peso, em particular entre 90,0 e 99,0% em peso.

Materiais hospedeiros adequados são várias classes de substância. Materiais hospedeiros preferidos são selecionados das classes de oligoarilenos (por exemplo, 2,2',7,7'-tetrafenilspirobifluoreno de acordo com EP 676461 ou dinaftilantraceno), em particular oligoarilenos contendo grupos aromáticos fundidos, oligoarilenovinilenos (por exemplo, DPVBi ou espiro-DPVBi de acordo com EP 676461), complexos de metal polipodal (por exemplo, de acordo com WO 04/081017), compostos de condução por orifício (por exemplo, de acordo com WO 04/058911), compostos de condução de elétron, em particular cetonas, óxidos de fosfina, sulfóxidos etc. (por exemplo, de acordo com WO 05/084081 ou WO 05/084082), atropisômeros (por exemplo, de acordo com o pedido não publicado EP 04026402.0) ou derivados de ácido borônico (por exemplo, de acordo com o pedido não publicado EP 05009643.7). Materiais hospedeiros particularmente preferidos são selecionados das classes de oligoarilenos contendo naftaleno, antraceno e/ou pireno ou atropisômeros destes compostos, oligoarilenovinilenos,

cetonas, óxidos de fosfina e sulfóxidos. Materiais hospedeiros muito particularmente preferidos são selecionados das classes de oligoarilenos contendo antraceno e/ou pireno ou atropisômeros destes compostos, óxidos de fosfina e sulfóxidos.

5 Além disso é particularmente preferido para os compostos da fórmula (1) serem empregados como material de transporte de orifício e/ou como material de injeção por orifício. Isto aplica-se, em particular, se os símbolos Y e Z e/ou os símbolos X<sup>1</sup> a X<sup>4</sup> representam nitrogênio. Os compostos são então preferivelmente empregados em uma camada de transporte de orifício e/ou em uma camada de injeção por orifício. Para os propósitos desta invenção, uma camada de injeção por orifício é uma camada que é diretamente adjacente ao anodo. Para os propósitos desta invenção, uma camada de transporte de orifício é uma camada que está localizada entre a camada de injeção por orifício e a camada de emissão. Se os compostos da fórmula (1) forem usados como material de transporte de orifício ou de injeção por orifício, pode ser preferido para eles serem dopados com compostos aceptores de elétron, por exemplo, com F<sub>4</sub>-TCNQ, ou com compostos como descrito em EP 1476881 ou EP 1596445.

20 Se o composto da fórmula (1) for empregado como material de transporte de orifício em uma camada de transporte de orifício, pode também ser preferido usar uma proporção de 100%, isto é, usar este composto como o material puro.

25 Além disso é preferido empregar os compostos da fórmula (1) como material de transporte de elétron e/ou como material de bloqueio de orifício para OLEDs fluorescentes e fosforescentes e/ou como material de matriz tripla para OLEDs fosforescentes. Isto aplica-se, em particular, aos compostos nos quais os grupos Y e Z representam C=O, P=O ou S=O.

30 Compostos da fórmula (1) podem também ser empregados em polímeros, ou como unidade de emissão e/ou como unidade de transporte de orifício e/ou como unidade de transporte de elétron.

A preferência é além disso dada aos dispositivos eletroluminescentes orgânicos, caracterizados pelo fato de que uma pluralidade de com-

postos de emissão são usados na mesma camada ou em diferentes camadas, onde pelo menos um destes compostos tem uma estrutura da fórmula (1). Estes compostos particularmente preferivelmente têm no total uma pluralidade de máxima emissão total entre 380 nm e 750 nm, resultando em emissão branca, isto é em adição ao composto da fórmula (1), pelo menos um outro composto de emissão, que pode ser fluorescente ou fosforescente e emite luz amarela, laranja ou vermelha, é também usado. A preferência particular é dada aos sistemas de três camadas, onde pelo menos uma destas camadas compreende um composto da fórmula (1) e onde as camadas exibem emissão azul, verde e laranja ou vermelha (para a estrutura básica, vide, por exemplo, WO 05/011013). Emissores de faixa ampla podem também ser usados para OLEDs de emissão branca.

Em adição ao cátodo, anodo e a camada de emissão, o dispositivo eletroluminescente orgânico pode também compreender outras camadas. Estas podem ser, por exemplo: camada de injeção por orifício, camada de transporte de orifício, camada de bloqueio de orifício, camada de transporte de elétron, camada de injeção de elétron e/ou uma camada de geração de carga (T. Matsumoto e outros, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*, IDMC 2003, Taiwan; Sessão 21 OLED (5)). Entretanto, deve ser salientado neste ponto que cada destas camadas não necessariamente deve estar presente. Desse modo, em particular no uso de compostos da fórmula (1) com materiais hospedeiros de condução de elétron, resultados muito bons são além disso obtidos se o dispositivo eletroluminescente orgânico não compreender uma camada de transporte de elétron separada e a camada de emissão for diretamente adjacente à camada de injeção de elétron ou ao cátodo. Alternativamente, o material hospedeiro pode também simultaneamente servir como material de transporte de elétron em uma camada de transporte de elétron. Pode igualmente ser preferido para o dispositivo eletroluminescente orgânico não compreender uma camada de transporte de orifício separada e para a camada de emissão ser diretamente adjacente à camada de injeção por orifício ou ao anodo. Pode além disso ser preferido para o composto da fórmula (1) ser usado simulta-

neamente como dopante na camada emissora e como composto de condução de orifício (como substância pura ou como uma mistura) em uma camada de transporte de orifício e/ou em uma camada de injeção por orifício.

5 A preferência é além disso dada a um dispositivo eletroluminescente orgânico, caracterizado pelo fato de que uma ou mais camadas são revestidas por um processo de sublimação. Os materiais aqui são unidades de sublimação em vácuo depositadas por vapor em uma pressão abaixo de 0,1 mPa ( $10^{-5}$  mbar), preferivelmente abaixo de 0,01 mPa ( $10^{-6}$  mbar), particularmente preferivelmente abaixo de 0,001 mPa ( $10^{-7}$  mbar).

10 A preferência é igualmente dada a um dispositivo eletroluminescente orgânico, caracterizado pelo fato de que uma ou mais camadas são revestidas pelo processo de OVPD (deposição de fase de vapor orgânico) ou com a ajuda de sublimação de gás carreador. Os materiais aqui são aplicados em uma pressão entre 0,1 mPa e 100 kPa ( $10^{-5}$  mbar e 1 bar).

15 A preferência é além disso dada a um dispositivo eletroluminescente orgânico, caracterizado pelo fato de que uma ou mais camadas são produzidas a partir de solução, tal como, por exemplo, por revestimento por rotação, ou por qualquer processo de impressão desejado, tal como, por exemplo, impressão em tela, impressão flexográfica ou impressão em offset,  
20 porém particularmente preferivelmente LITI (formação de imagem térmica induzida por luz, impressão por transferência térmica) ou impressão por jato de tinta. Compostos solúveis da fórmula (1) são necessários para este propósito. Alta solubilidade pode ser obtida por substituição adequada dos compostos. Estes processos para a produção de camadas são particularmente adequados para polímeros.

25 Os compostos de acordo com a invenção têm as seguintes vantagens surpreendentes sobre a técnica anterior no uso em dispositivos eletroluminescentes orgânicos:

30 1. A eficiência de dispositivos correspondentes é maior comparada com sistemas de acordo com a técnica anterior.

2. A estabilidade de dispositivos correspondentes é maior comparada com sistemas de acordo com a técnica anterior, que é particularmen-

te evidente em uma vida útil significativamente maior.

3. No uso dos compostos de acordo com a invenção como material de transporte de orifício em uma camada de transporte de orifício e/ou de injeção por orifício, é descoberto que a voltagem é independente da espessura da camada da camada de transporte de orifício ou de injeção por orifício correspondente. Ao contrário, materiais de acordo com a técnica anterior com espessuras relativamente grandes das camadas de transporte de orifício ou de injeção por orifício fornecem um aumento significativo em voltagem, que sucessivamente resulta em eficiência de força menor do OLED.

4. Os compostos que podem ser sublimados bem e sem decomposição considerável, são conseqüentemente mais fáceis de preparar e são portanto mais adequados para uso em OLEDs do que materiais de acordo com a técnica anterior. Sem desejar ser ligado a uma teoria particular, assumimos que a maior estabilidade térmica é atribuível à ausência de ligações duplas olefínicas.

No presente texto do pedido e também nos exemplos que seguem abaixo, o objetivo é o uso dos compostos de acordo com a invenção em relação aos OLEDs e as exibições correspondentes. Apesar desta restrição da descrição, é facilmente possível para a pessoa versada na técnica, sem uma etapa inventiva, também usar os compostos de acordo com a invenção para outros usos em outros dispositivos eletrônicos, por exemplo, para transistores de efeito de campo orgânicos (O-FETs), transistores de película fina orgânicos (O-TFTs), transistores de emissão de luz orgânicos (O-LETs), circuitos integrados orgânicos (O-ICs), células solares orgânicas (O-SCs), dispositivos de saciamento de campo orgânicos (O-FQDs), células eletroquímicas de emissão de luz (LECs), fotorreceptores orgânicos ou também diodos de laser orgânicos (O-lasers), para mencionar porém alguns pedidos.

A presente invenção igualmente refere-se ao uso dos compostos de acordo com a invenção nos dispositivos correspondentes e a estes dispositivos por si só.

A invenção é explicada em maiores detalhes pelo seguintes e-

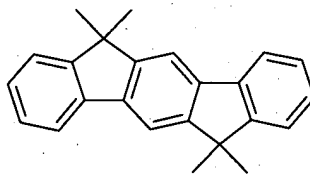
xemplos, sem desejar ser restrita por eles.

Exemplos:

As seguintes sínteses são realizadas sob uma atmosfera de gás protetor, a menos que indicado de outra maneira. Os materiais de partida podem ser adquiridos de ALDRICH ou ABCR (acetato de paládio(II), di-terc-butilclorofosfina, aminas, inorgânicos, solventes). 6,12-Diidro[1,2b]indenofluoreno é preparado pelo método de Hadizad e outros, *Org. Lett.* **2005**, 7(5), 795-797, [1,2b]indenofluoreno-6,12-diona é preparado pelo método de Deuschel e outros, *Helv. Chim. Acta* **1951**, 34, 2403, 2-bromo-4,4'-di-terc-butilbifenila é preparado pelo método de Tashiro e outros, *J. Org. Chem.* **1979**, 44(17), 3037, 1,4-dibromo-2,5-diiodobenzeno é preparado pelo método de Chanteau e outros, *J. Org. Chem.* **2003**, 68(23), 8750, 3,9-dibromo-5,11-dimetilindolo[3,2-b]carbazol é preparado analogamente a 3,9-dibromo-5,11-bisdodecilindolo[3,2-b]carbazol pelo método de Li e outros, *Adv. Mat.* **2005**, 17(7), 849.

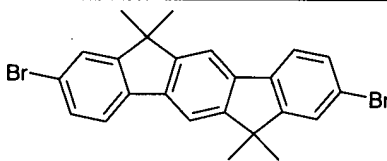
Exemplo 1: 2,8-Bis(difenilamino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno

a) 6,6,12,12-Tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno



A preparação é realizada analogamente à preparação de 9,9-dimetilfluoreno de solução de 6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno, sulfato de dimetila e hidróxido de sódio de acordo com JP 08113542. Produção de 86,0% de teoria; pureza de 98% de acordo com <sup>1</sup>H-RMN.

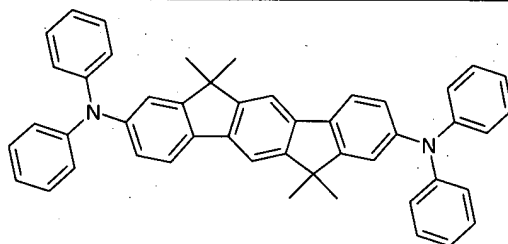
b) 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno



Uma solução de 155,9 g (1260 mmols) de carbonato de sódio em 1000 ml de água é adicionada a uma solução de 122,0 g (393 mmols) de 6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno em 1800 ml de dicloro-

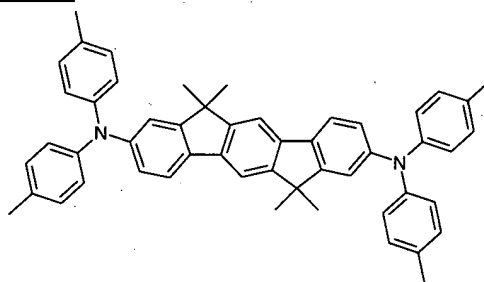
metano. 56,4 ml (1100 mmols) de bromo diluídos com 200 ml de diclorometano são adicionados em gotas a +5°C com exclusão de luz e com agitação vigorosa, a mistura é agitada durante mais 6 horas, e o precipitado é filtrado com sucção e lavado três vezes com 300 ml de água:etanol (1:1, v:v) e em seguida três vezes com 300 ml de etanol. Produção: 178,1 g (380 mmols), 96,8% de teoria; pureza: 99% de acordo com <sup>1</sup>H-RMN.

c) 2,8-Bis(difenilamino)- 6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno



23,1 g (240 mmols) de terc-butóxido de sódio, 235 mg (1,3 mmol) de di-terc-butilclorofosfina e 225 mg (1 mmol) de acetato de paládio(II) são adicionados a uma suspensão de 46,8 g (100 mmols) de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno e 37,2 g (220 mmols) de difenilamina em 1000 ml de tolueno, e a mistura é subsequente-mente refluxada durante 6 horas. Após resfriamento, 300 ml de água são adicionados, e o sólido é filtrado, lavado três vezes com 300 ml de água de cada vez e três vezes com 300 ml de etanol de cada vez, subsequente-mente recristalizado cinco vezes de NMP e em seguida sublimado sob pressão reduzida ( $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 360^\circ\text{C}$ ). Produção: 52,0 g (81 mmols), 80,6% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

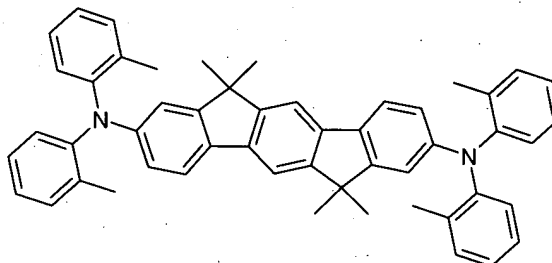
Exemplo 2: 2,8-Bis(bis(4-metilfenil)amino)- 6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno



Procedimento análogo ao Exemplo 1, no lugar de difenilamina, 43,4 g (220 mmols) de bis(4-metilfenil)amina são usados. Recristalização seis vezes de o-diclorobenzeno, sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T$

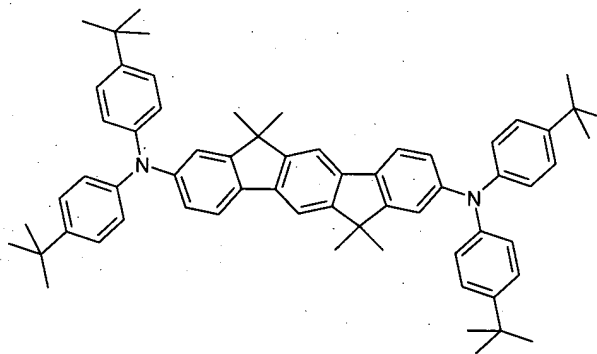
= 365°C. Produção: 45,1 g (64 mmol), 64,3% de teoria; pureza: 99,8% de acordo com HPLC.

Exemplo 3: 2,8-Bis(bis(2-metilfenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno



5 Procedimento análogo ao Exemplo 1, no lugar de difenilamina, 43,4 g (220 mmols) de bis(2-metilfenil)amina são usados. Recristalização cinco vezes de o-diclorobenzeno, sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 360^\circ\text{C}$ . Produção: 57,4 g (82 mmols), 81,9% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

10 Exemplo 4: 2,8-Bis(bis(4-terc-butilfenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno

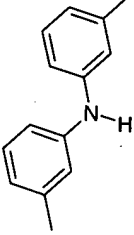
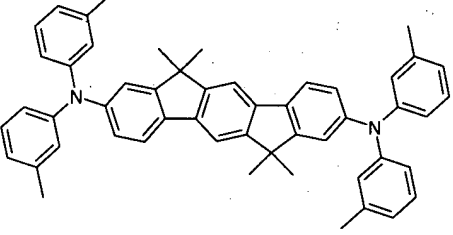
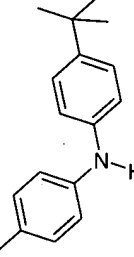
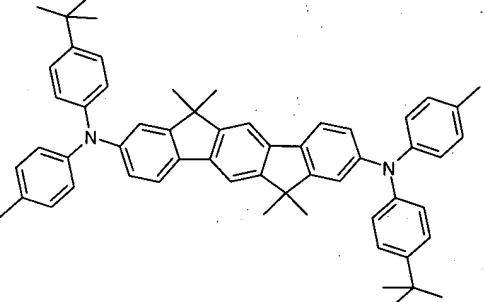
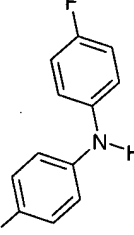
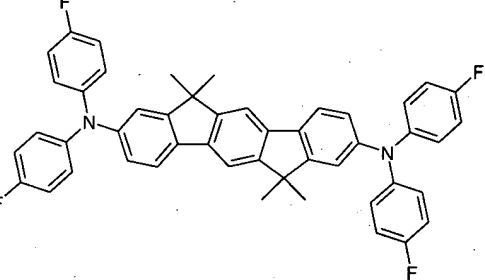
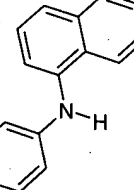
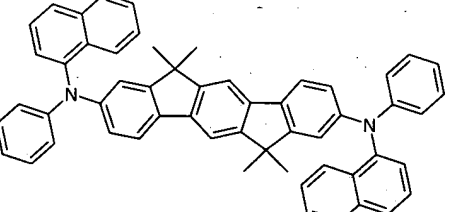
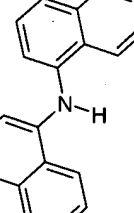
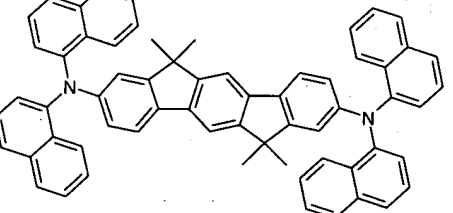


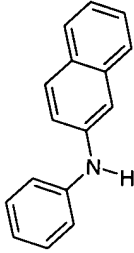
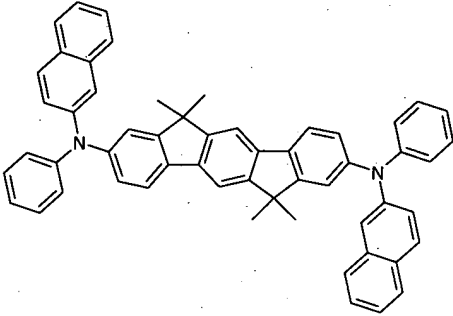
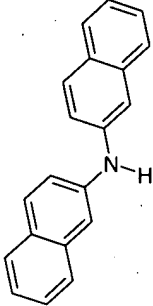
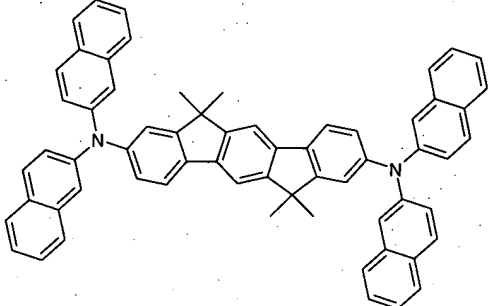
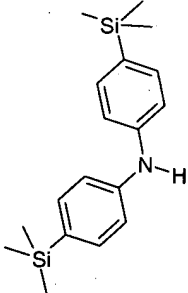
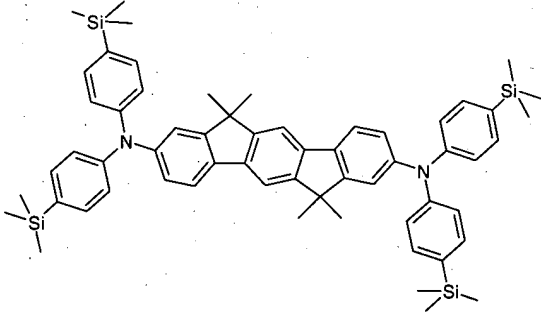
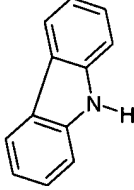
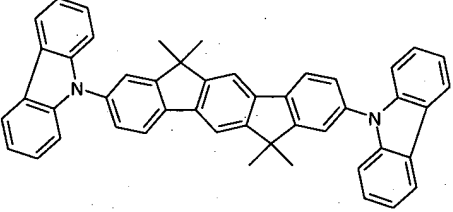
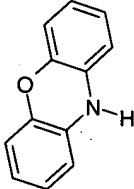
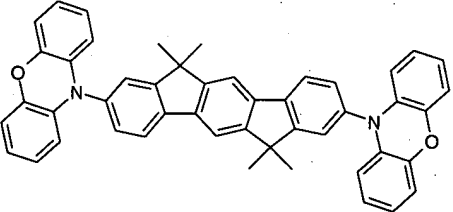
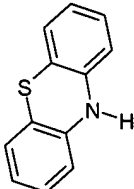
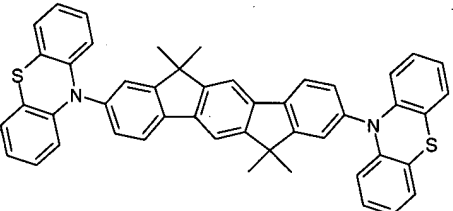
15 Procedimento análogo ao Exemplo 1. No lugar de difenilamina, 61,9 g (220 mmols) de bis(4-terc-butilfenil)amina são usados. Recristalização cinco vezes de NMP, sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 350^\circ\text{C}$ . Produção: 73,0 g (84 mmols), 84,0% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

Exemplo 5: Síntese de outras indenofluorenaminas

Os seguintes produtos são preparados analogamente ao Exemplo 1 em uma pureza de 99,9% de acordo com HPLC:

Ex.	Amina	Produto
-----	-------	---------

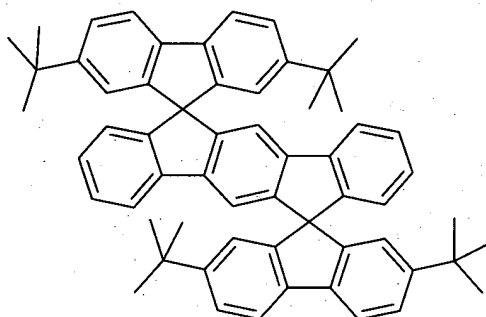
Ex.	Amina	Produto
6		
7		
8		
9		
10		

Ex.	Amina	Produto
11		
12		
13		
14		
15		
16		

Os derivados de cis-indenofluoreno correspondentes podem também ser sintetizados analogamente a estas sínteses, onde o dibrometo de cis-indenofluoreno como composto de partida podem ser sintetizados de acordo com WO 04/113412.

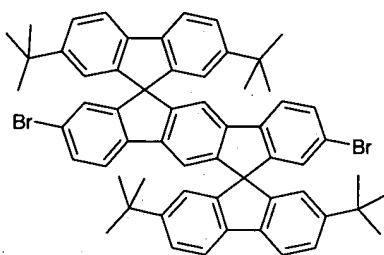
5 Exemplo 17: 2,8-Bis(bis(4-terc-butilfenil)amino)diespiro[2,7-di-terc-butilfluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]

a) Diespiro[2,7-di-terc-butilfluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]



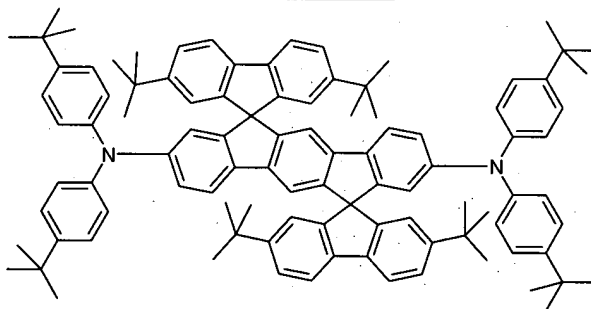
O reagente Grignard correspondente é preparado de 6,2 g (255  
10 mmols) de magnésio e 86,3 g (250 mmols) de 2-bromo-4,4'-di-terc-butilbifenila em 500 ml de THF. Mais 500 ml de THF e 28,8 g (100 mmols) de [1,2b]indenofluoreno-6,12-diona são adicionados a este reagente Grignard. A mistura de reação é refluxada durante 10 horas e resfriada, 50 ml de etanol são adicionados, e a mistura é evaporada até a secura sob pressão  
15 reduzida. O resíduo é refluxado durante 3 horas em uma mistura de 1000 ml de ácido acético e 25 ml de ácido clorídrico concentrado. Após resfriamento, os cristais incolores são filtrados com sucção, lavados com 100 ml de ácido acético, em seguida três vezes com 100 ml de etanol de cada vez e secados sob pressão reduzida. O produto é subsequente-  
20 vezes de NMP. Produção: 56,9 g (73 mmols), 73,0% de teoria; pureza: 99% de acordo com <sup>1</sup>H-RMN.

b) 2,8-Dibromodiespiro[2,7-di-terc-butilfluoren-9,6'-indenofluoreno-1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]



Uma solução de 16,8 g (200 mmols) de hidrogenocarbonato de sódio em 500 ml de água é adicionada a uma solução de 39,0 g (50 mmols) de diespiro[2,7-di-terc-butilfluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno] em 2000 ml de diclorometano. 5,4 ml (105 mmols) de bromo são adicionados em gotas à mistura de duas fases com agitação vigorosa, e a mistura é agitada durante mais 16 horas. Após a adição de 1000 ml de etanol, o sólido é filtrado com sucção, lavado cinco vezes com 300 ml de água de cada vez e três vezes com 200 ml de etanol de cada vez, secado sob pressão reduzida e recristalizado de o-diclorobenzeno. Produção: 38,7 g (41 mmols), 82,6% de teoria; pureza de 99% de acordo com <sup>1</sup>H-RMN.

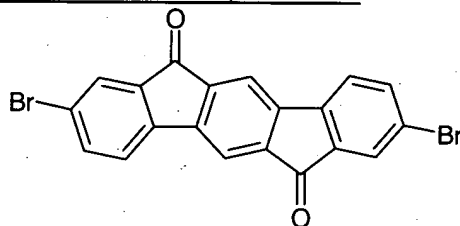
c) 2,8-Bis(bis(4-terc-butilfenil)amino)diespiro[2,7-di-terc-butil-fluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]



Procedimento análogo ao Exemplo 1. No lugar de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno, 28,1 g (30 mmols) de 2,8-dibromodiespiro[2,7-di-terc-butilfluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno] são usados, e no lugar de difenilamina, 18,6 g (66 mmols) de di-(4-terc-butilfenil)amina são usados. Recristalização cinco vezes de o-diclorobenzeno, sublimação p = 1 x 0,1 mPa (10<sup>-5</sup> mbar), T = 390°C. Produção: 23,2 g (17 mmols), 57,8% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

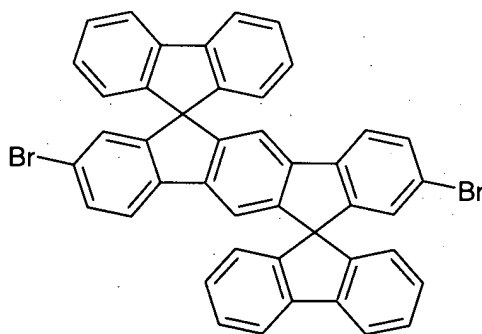
Exemplo 18: 2,8-Bis(bis(4-metilfenil)amino)diespiro[fluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]

a) 2,8-Dibromo[1,2b]indenofluoreno-6,12-diona



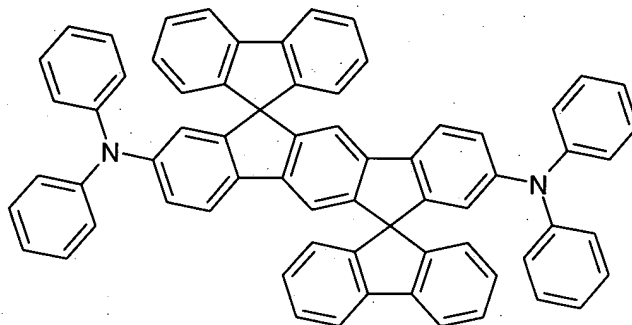
30,7 ml (600 mmols) de bromo são adicionados em gotas a 80°C a uma suspensão de 56,5 g (200 mmol) de [1,2b]indenofluoreno-6,12-diona e 3,0 g de cloreto de ferro(III) (anidroso) em 2000 ml de 1,2-dicloroetano, e a mistura é agitada a 80°C durante 30 horas. Após resfriamento, o sólido precipitado é filtrado com sucção, lavado por agitação duas vezes sob refluxo com 1000 ml de etanol de cada vez e secado sob pressão reduzida. Produção: 81,6 g (85 mmols), 92,7% de teoria; pureza de 95% de acordo com <sup>1</sup>H-RMN.

10 b) 2,8-Dibromodiespiro[fluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]



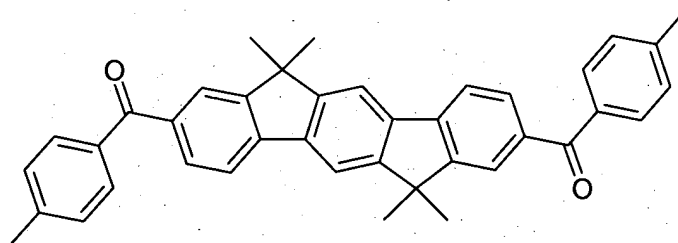
Preparação análoga ao Exemplo 17a. No lugar de 2-bromo-4,4'-di-terc-butilbifenila e [1,2b]indenofluoreno-6,12-diona, 58,3 g (250 mmols) de 2-bromobifenila e 44,0 g (100 mmols) de 2,8-dibromo[1,2b]indenofluoreno-6,12-diona são empregados. Recristalização de o-diclorobenzeno. Produção: 24,5 g (34 mmols), 34,4% de teoria; pureza: 98% de acordo com <sup>1</sup>H-RMN.

c) 2,8-Bis(difenilamino)diespiro[fluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno]



Preparação análoga ao Exemplo 1c. No lugar de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno, 71,3 g (100 mmols) de 2,8-dibromodiespiro[fluoren-9,6'-indenofluoreno[1,2b]fluoreno-12',9''-fluoreno] são empregados. Recristalização de o-diclorobenzeno, sublimação em  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 390^\circ\text{C}$ . Produção: 71,9 g (81 mmols), 80,9% de teoria; pureza: 99,7% de acordo com HPLC.

10 Exemplo 19: 2,8-Bis(fenilcarbonil)(6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno)

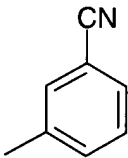
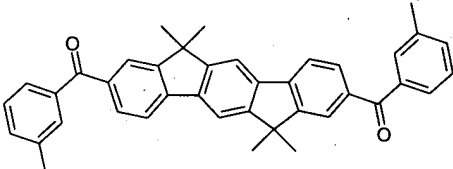
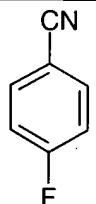
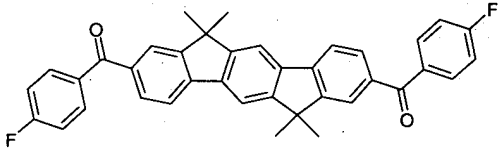
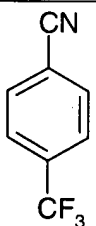
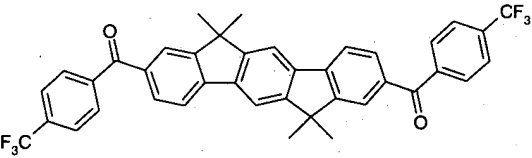
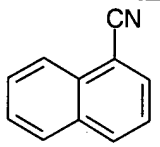
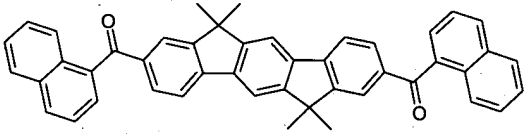
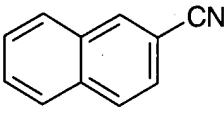
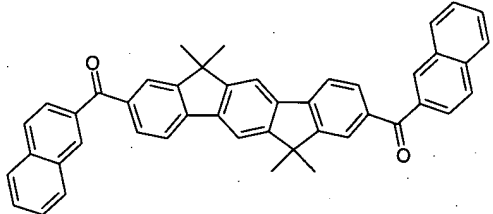
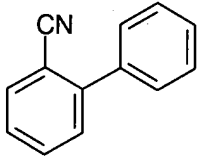
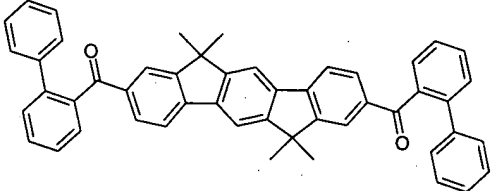


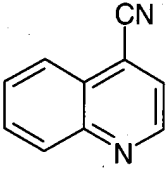
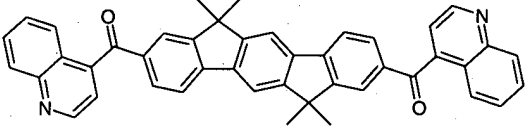
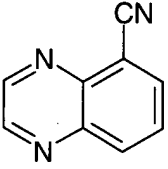
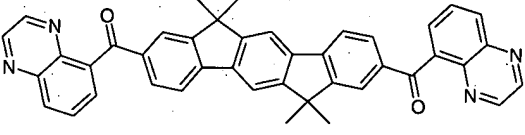
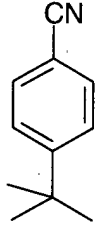
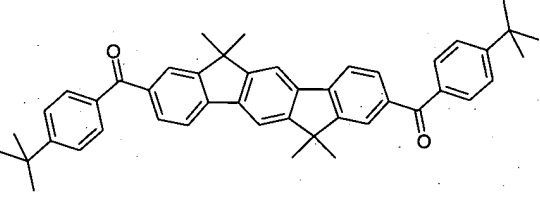
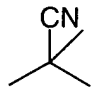
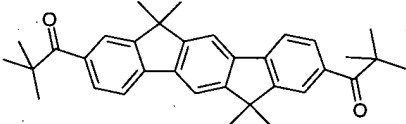
84,0 ml (210 mmols) de n-butillítio (2,5 M em hexano) são adicionados em gotas a uma suspensão, resfriada para  $-78^\circ\text{C}$ , de 46,8 g (100 mmols) de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno em 700 ml de THF. A mistura é deixada aquecer lentamente para  $0^\circ\text{C}$  durante o curso de 2 horas e agitada a  $0^\circ\text{C}$  durante mais 1 hora, a mistura de 27,5 ml (230 mmols) de 4-metilbenzonitrila em 100 ml de THF é em seguida adicionada, e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante mais 16 horas. 20 ml de etanol, em seguida 100 ml de ácido clorídrico a 1N são adicionados em gotas à mistura, que é em seguida refluxada durante 5 horas. Após resfriamento, o solvente é removido sob pressão reduzida, e o resíduo é apreendido em 500 ml de NMP, 20 ml de água e 5 ml de ácido acético e

refluxado durante 5 horas. Após resfriamento, os cristais são filtrados com sucção e recristalizados três vezes de NMP. Sublimação em  $p = 1 \times 0,1$  mPa ( $10^{-5}$  mbar),  $T = 320^\circ\text{C}$ . Produção: 44,2 g (81 mmols), 80,8% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

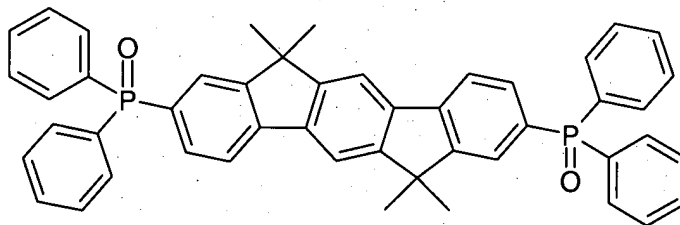
5 Exemplo 20: Síntese de outras carbonilas de indenofluoreno

Os seguintes produtos são preparados analogamente ao Exemplo 19 em uma pureza de 99,9% de acordo com HPLC :

Ex.	Nitrila	Produto
21		
22		
23		
24		
25		
26		

Ex.	Nitrila	Produto
27		
28		
29		
30		

**Exemplo 31: 2,8-Bis(difenilfosfinil)(6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno)**

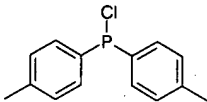
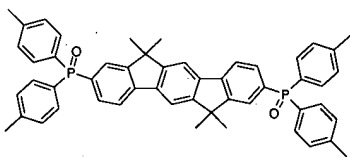
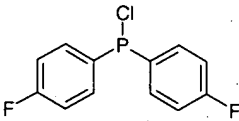
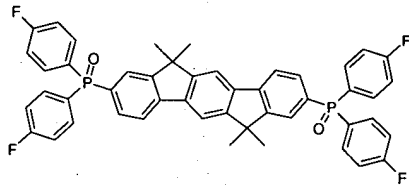
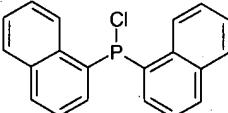
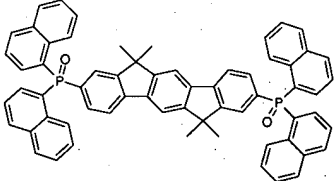
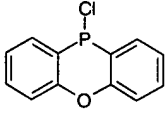
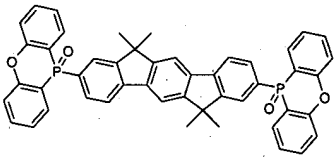


84,0 ml (210 mmols) de n-butillítio (2,5 M em n-hexano) são adicionados a uma suspensão, resfriada para  $-78^{\circ}\text{C}$ , de 46,8 g (100 mmols) de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno em 700 ml de THF. A mistura é deixada aquecer lentamente para  $0^{\circ}\text{C}$  durante o curso de 2 horas e agitada em  $0^{\circ}\text{C}$  durante mais 1 hora, a mistura de 41,3 ml (230 mmols) de clorodifenilfosfina em 100 ml de THF é em seguida adicionada, e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante mais 16 horas. Após a adição de 10 ml de etanol, o solvente é retirado em um vácuo total, o resíduo é dissolvido em 500 ml de acetato de etila, a fase orgânica é lavada três vezes com 300 ml de água, uma mistura de 22,2 ml (250 mmols) de peróxido de hidrogênio e 100 ml de água é em seguida adicionada em gotas com

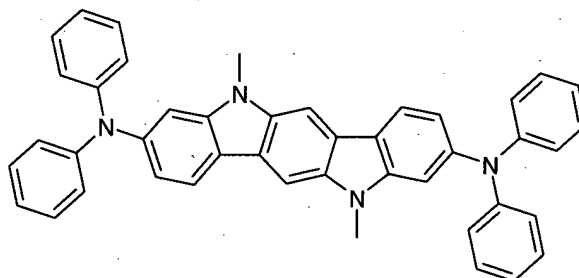
agitação vigorosa, e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 16 horas. O sólido precipitado é filtrado com sucção, lavado com etanol, seco e recristalizado de clorobenzeno. Sublimação em  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5}$  mbar),  $T = 340^\circ\text{C}$ . Produção: 46,0 g (65 mmols), 64,7% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

**Exemplo 32: Síntese de outros indenofluorenoóxidos de fosfina**

Os seguintes produtos são preparados analogamente ao Exemplo 31 em uma pureza de 99,9% de acordo com HPLC:

Ex.	Clorofosfina	Produto
33		
34		
35		
36		

**Exemplo 37: 3,9-Bis(difenilamino)-5,11-dimetilindolo[3,2-b]carbazol**



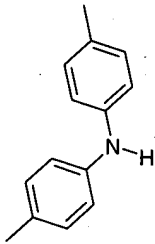
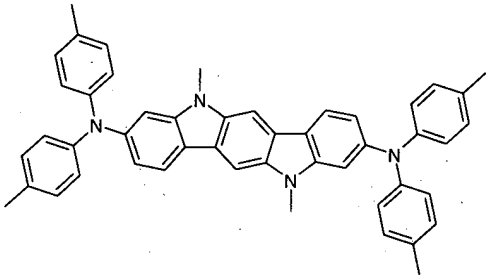
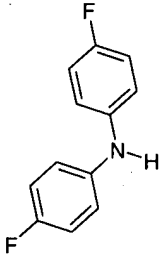
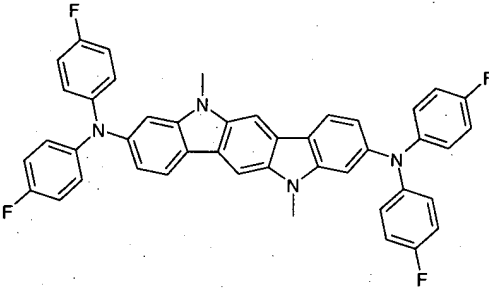
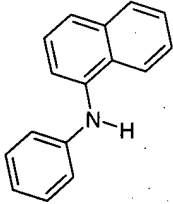
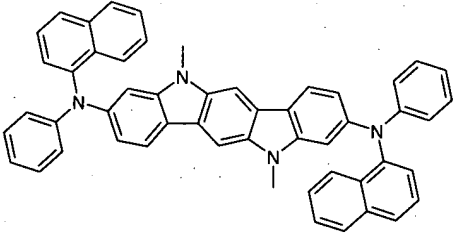
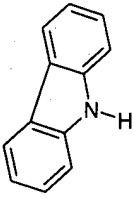
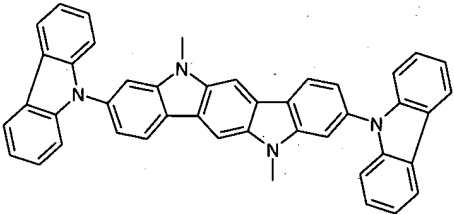
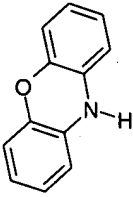
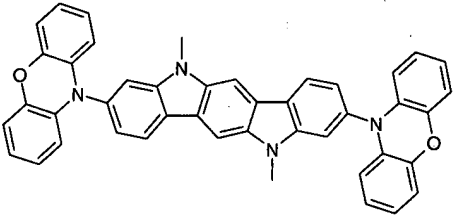
10

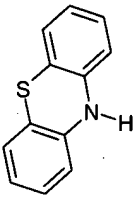
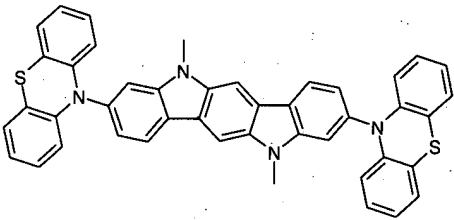
Preparação análoga ao Exemplo 1c. No lugar de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno, 44,2 g (100 mmols) de 3,9-dibromo-5,11-dimetilindolo[2,3-b]carbazol são usados. Recristalização

de NMP. Sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 350^{\circ}\text{C}$ . Produção: 43,9 g (71 mmols), 70,9% de teoria; pureza: 99,8% de acordo com HPLC.

Exemplo 38: Síntese de outros derivados de indolocarbazol

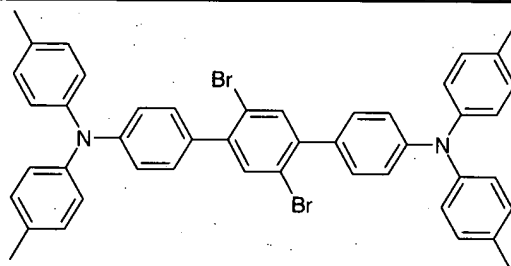
Os seguintes produtos são preparados analogamente ao Exemplo 37 em uma pureza de 99,9% de acordo com HPLC:

Ex.	Amina	Produto
39		
40		
41		
42		
43		

Ex.	Amina	Produto
44		

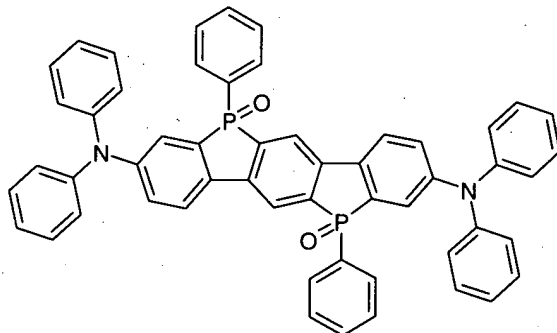
**Exemplo 45: 3,9-Bis(difenilamino)-5,11-difenilfosfindolo[3,2-b]dibenzofosfol**

**a) 2',5'-Dibromo-4,4',4',4'-tetra-p-tolil-[1,1',4,4']-terfenil-4,4'-diamina**



Uma suspensão de 24,4 g (50 mmols) de 1,4-dibromo-2,5-diidobenzeno, 51,9 g (130 mmols) de 4-[4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il]-di-p-tolilamina, 26,5 g (250 mmols) de carbonato de sódio e 116 mg (0,1 mmol) de tetracis(trifenilfosfino)paládio(0) em uma mistura de 300 ml de tolueno, 100 ml de dioxano e 300 ml de água é refluxada durante 18 horas. Após resfriamento, 500 ml de etanol são adicionados à mistura de reação, e o sólido é filtrado com sucção, lavado três vezes com 200 ml de água de cada vez e três vezes com 200 ml de etanol de cada vez, secado sob pressão reduzida e recristalizado de dioxano. Produção: 18,6 g (24 mmols), 47,7% de teoria; pureza: 97% de acordo com RMN.

**b) 5,11-óxido de 3,9-Bis(difenilamino)-5,11-difenilfosfindolo[3,2-b]dibenzofosfol.**



15 16,8 ml (42 mmols) de n-butillítio (2,5M em n-hexano) são adicionados em gotas a uma solução, resfriada para -78°C, de 15,6 g (20

mmols) de 2',5'-dibromo-4,4,4',4'-tetra-p-tolil-[1,1',4,4]-terfenil-4,4'-diamina em 500 ml de THF, a mistura é agitada a -78°C durante mais 3 horas, e uma mistura de 6,2 ml (44 mmols) de dicloreto fenilfosfonoso e 50 ml de THF é adicionada durante o curso de 1 minuto. Após aquecimento lento para a temperatura ambiente, o solvente é removido totalmente sob pressão redu-  
 5 zida, o resíduo é apreendido em 200 ml de 1,2-dicloroetano, 26,7 g (200 mmols) de cloreto de alumínio anidro são adicionados, e a mistura é reflu- xada durante 15 horas. Após resfriamento, 200 ml de ácido clorídrico a 5N são adicionados, a fase orgânica é separada, lavada uma vez com 100 ml  
 10 de ácido clorídrico a 5N e cinco vezes com 300 ml de água de cada vez e secada sobre sulfato de magnésio, o solvente é removido sob pressão redu- zida, e o produto é recristalizado de NMP. Sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5}$  mbar),  $T = 360^\circ\text{C}$ . Produção: 6,2 g (7,7 mmols), 38,3% de teoria; pureza: 99,8% de acordo com HPLC, incluindo todos os estereoisômeros.

15 Exemplo 46: Produção de OLEDs compreendendo indenofluorenodiaminas como material de injeção por orifício ou material de transporte de orifício em OLEDs fluorescentes

OLEDs são produzidos por um processo geral como descrito em WO 04/058911, que é adaptado em casos individuais às circunstâncias res-  
 20 pectivas (por exemplo, variação de espessura de camada a fim de obter cor ou eficiência ideal).

Os resultados para vários OLEDs são apresentados nos Exem- plos 47-62 abaixo. A estrutura básica e os materiais usados (à parte da ca-  
 25 mada de transporte de orifício) são idênticos nos exemplos para melhor comparabilidade. OLEDs tendo a seguinte estrutura são produzidos analo- gamente ao processo geral acima mencionado:

Camada de injeção por orifício (HIL) 20 nm de PEDOT (revestida por  
 30 rotação de água; adquirida de H.C. Starck, Goslar, Alemanha; poli(3,4- etilenodióxi-2,5-tiofeno))

Camada de transporte de orifício (HTM1) **B2** (composto de acordo com o Exemplo 2)

	ou	<b>B1</b> (composto de acordo com o Exemplo 1)
	ou	<b>B9</b> (composto de acordo com o Exemplo 9)
5	ou	<b>B15</b> (composto de acordo com o Exemplo 15)
	ou	<b>B37</b> (composto de acordo com o Exemplo 37)
10	ou	como o exemplo comparativo 4,4',4''-tris(N-1-naftil-N-fenilamino)trifenilamina (abreviado para Naph-DATA, adquirido de SynTec)
	Camada de transporte de orifício (HTM2)	20 nm de NPB (N-naftil-N-fenil-4,4'-diaminobifenila)
15	Camada de emissão (EML)	30 nm de camada dopada de 9,10-bis(1-naftilantraceno) como material hospedeiro (abreviado para <b>H1</b> ), dopada com 5% de tris[4-(2,2-difenilvinil)fenil]amina como dopante (abreviado para <b>D1</b> , depositado por vapor, sintetizado de acordo com WO 06/000388)
20	Condutor de elétron (ETC)	20 nm de AlQ <sub>3</sub> (adquirido de SynTec, tris(quinolinato)alumínio(III))
25	Cátodo	1 nm de LiF, 150 nm de Al no máximo.

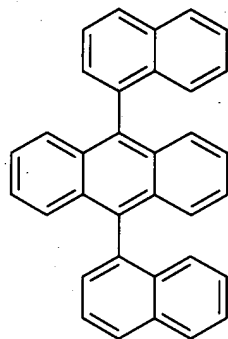
Os OLEDs podem também ser produzidos sem PEDOT como camada de injeção por orifício. Nestes casos, o derivado de indenofluoreno-diamina de acordo com a invenção é então o composto de injeção por orifício. Estes OLEDs exibem propriedades comparavelmente boas.

Estes OLEDs são caracterizados por métodos padrão; para este propósito, os espectros eletroluminescentes, a eficiência (medida em cd/A) e

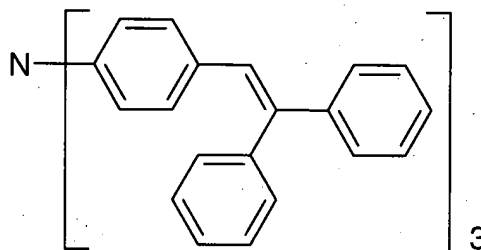
a eficiência de força (medida em lm/W) são determinados como uma função da claridade, calculado de linhas características de corrente/voltagem/claridade (linhas características de IUL).

A Tabela 1 mostra os resultados para alguns OLEDs (Exemplos 47 a 62) nos quais a espessura da camada da camada de transporte de orifício (HTM1) é variada. O material comparativo usado nos exemplos comparativos é NaphDATA.

O material hospedeiro **H1** é 9,10-bis(1-naftil)antraceno, e o dopante empregado é **D1**, ambos são mostrados abaixo:



Hospedeiro **H1**



Dopante **D1**

10 Como pode ser observado a partir dos Exemplos 51 a 62 de acordo com a invenção na Tabela 1, OLEDs compreendendo o material de transporte de orifício de acordo com a invenção (HTM1) exibem uma voltagem de operação significativamente menor do que com NaphDATA de acordo com a técnica anterior como material de transporte de orifício. A voltagem de operação é além disso independente da espessura da camada da camada de transporte de orifício. Esta propriedade é de maior vantagem para a construção de exibições de cor total uma vez que a espessura dos pixels das cores primárias azul, verde e vermelho pode tornar-se a mesma por variação da espessura da camada da camada de transporte de orifício.

15 O material de transporte de orifício de acordo com a invenção pode desse modo servir como camada de compensação de espessura aqui sem adversamente afetar as propriedades eletroópticas do dispositivo. Como pode ser observado a partir dos exemplos comparativos, este não é o caso para o material de transporte de orifício (NaphDATA) de acordo com a técnica anterior: aqui, uma voltagem de operação significativamente maior é requerida

20

25

em uma camada de espessura maior da camada de transporte de orifício.

**Tabela 1**

Exemplo	HTL 1 ou HIL	HTL 2	Eficiência Máxima (cd/A)	Voltagem (V) em 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 47 (compara- ção)	NaphDATA (20 nm)	NPB (20 nm)	7,5	6,1	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 48 (compara- ção)	NaphDATA (50 nm)	NPB (20 nm)	7,2	6,0	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 49 (compara- ção)	NaphDATA (100 nm)	NPB (20 nm)	6,4	7,9	x = 0,16 y = 0,24
Exemplo 50 (compara- ção)	NaphDATA (150 nm)	NPB (20 nm)	5,7	8,4	x = 0,16 y = 0,26
Exemplo 51	B2 (20 nm)	NPB (20 nm)	8,5	5,2	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 52	B2 (50 nm)	NPB (20 nm)	8,6	5,3	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 53	B2 (100 nm)	NPB (20 nm)	8,6	5,5	x = 0,16 y = 0,24
Exemplo 54	B2 (150 nm)	NPB (20 nm)	8,7	5,6	x = 0,16 y = 0,26
Exemplo 55	B1c (20 nm)	NPB (20 nm)	8,2	5,4	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 56	B1c (100 nm)	NPB (20 nm)	8,3	5,5	x = 0,16 y = 0,24
Exemplo 57	B9 (20 nm)	NPB (20 nm)	8,2	6,1	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 58	B9 (100 nm)	NPB (20 nm)	8,1	6,3	x = 0,16 y = 0,24
Exemplo 59	B15 (20 nm)	NPB (20 nm)	8,8	5,6	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 60	B15 (100 nm)	NPB (20 nm)	8,9	5,8	x = 0,16 y = 0,24

Exemplo	HTL 1 ou HIL	HTL 2	Eficiência Máxima (cd/A)	Voltagem (V) em 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 61	B37 (20 nm)	NPB (20 nm)	7,9	6,3	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 62	B37 (100 nm)	NPB (20 nm)	8,0	6,5	x = 0,16 y = 0,24

Exemplo 63: Produção de OLEDs compreendendo indenofluorenodiaminas como material de injeção por orifício ou material de transporte de orifício em OLEDs fosforescentes

OLEDs são produzidos por um processo geral como descrito em  
5 WO 04/093207, que é adaptado em casos individuais às circunstâncias res-  
pectivas (por exemplo, variação de espessura de camada a fim de obter cor  
ou eficiência ideal).

Os resultados para vários OLEDs são apresentados nos Exem-  
plos 64-68 abaixo. A estrutura básica e os materiais usados (à parte da ca-  
10 mada de transporte de orifício) são idênticos nos exemplos para melhor  
comparabilidade. OLEDs tendo a seguinte estrutura são produzidos analo-  
gamente ao processo geral acima mencionado:

15 Camada de injeção por orifício (HIL) 20 nm de PEDOT (revestida por  
rotação de água; adquirida de H.C.  
Starck, Goslar, Alemanha; poli(3,4-  
etilenodióxi-2,5-tiofeno))

Camada de transporte de orifício (HTM1) **B2** (composto de acordo com o  
Exemplo 2)

ou  
20 como exemplo comparativo 4,4',4''-  
tris(N-1-naftil-N-  
fenilamino)trifenilamina (abreviado  
para NaphDATA, adquirido de Syn-  
Tec) (padrão comparativo)

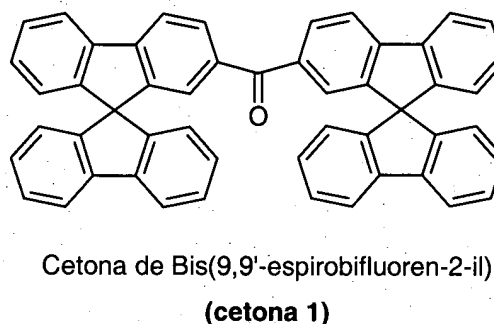
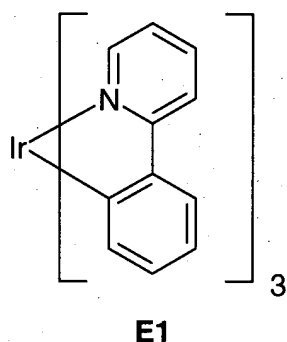
25 Camada de transporte de orifício (HTM2) 20 nm (depositada por vapor;  
S-TAD preparado de acordo com  
WO 99/12888; 2,2',7,7'-tetracis-

		(difenilamino)espirobifluoreno)
	ou	20 nm de NPB (N-naftil-N-fenil-4,4'-diaminobifenila)
5	Camada de emissão (EML)	40 nm de <b>cetona 1</b> cetona de (bis(9,9'-espirobifluoren-2-ila) (depositado por vapor, sintetizado de acordo com WO 04/093207), dopado com 15% de emissor triplo <b>E1</b> (sintetizado de acordo com WO 04/085449)
10	AlQ <sub>3</sub>	20 nm (depositado por vapor; AlQ <sub>3</sub> adquirido de SynTec; tris(quinolinolato)alumínio(III))
15	Cátodo	1 nm de LiF, 150 nm de Al no máximo.

Os OLEDs podem também ser produzidos sem PEDOT como camada de injeção por orifício. Nestes casos, o derivado de indenofluoreno-diamina de acordo com a invenção é então o composto de injeção por orifício. Estes OLEDs exibem propriedades comparavelmente boas.

20 Estes OLEDs são caracterizados por métodos padrão; para este propósito, os espectros eletroluminescentes, a eficiência (medida em cd/A) e a eficiência de força (medida em lm/W) são determinados como uma função da claridade, calculados de linhas características de corrente/voltagem/ claridade (linhas características de IUL).

25 A Tabela 2 mostra os resultados para alguns OLEDs (Exemplos 64 a 68) nos quais a espessura da camada da camada de transporte de orifício (HTM1) é variada. O material comparativo usado nos exemplos comparativos é NaphDATA.



- Como pode ser observado a partir dos Exemplos 65 a 68 de acordo com a invenção na Tabela 2, OLEDs compreendendo o material de transporte de orifício de acordo com a invenção (HTM1) exibem uma voltagem de operação significativamente menor e maior eficiência do que com NaphDATA de acordo com a técnica anterior como material de transporte de orifício. A voltagem de operação é além disso independente da espessura da camada da camada de transporte de orifício. O material de transporte de orifício de acordo com a invenção pode desse modo servir como camada de compensação de espessura aqui sem adversamente afetar as propriedades eletroóticas do dispositivo.

**Tabela 2**

Exemplo	HTL1 ou HIL	HTL2	Eficiência máxima (cd/A)	Voltagem (V) em 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 64 (compara- ção)	NaphDATA (20 nm)	S-TAD (20 nm)	33	4,5	x = 0,38 y = 0,58
Exemplo 65	B2 (20 nm)	S-TAD (20 nm)	42	3,8	x = 0,38 y = 0,58
Exemplo 66	B2 (150 nm)	S-TAD (20 nm)	40	3,9	x = 0,36 y = 0,60
Exemplo 67	B2 (20 nm)	NPB (20 nm)	37	4,2	x = 0,38 y = 0,58
Exemplo 68	B2 (150 nm)	NPB (20 nm)	35	4,3	x = 0,36 y = 0,60

Exemplo 69: Produção de OLEDs compreendendo cetonas de indenofluoreno ou indenofluorenoóxidos de fosfina como material de transporte de elétron em OLEDs fosforescentes.

OLEDs são produzidos por um processo geral como descrito em WO 04/093207, que é adaptado em casos individuais às circunstâncias respectivas (por exemplo, variação de espessura da camada a fim de obter cor ou eficiência ideal).

- 5 Os resultados para vários OLEDs são apresentados nos Exemplos 70-73 abaixo. A estrutura básica e os materiais usados (à parte da camada de transporte de elétron) são idênticos nos exemplos para melhor comparabilidade. OLEDs tendo a seguinte estrutura são produzidos analogamente ao processo geral acima mencionado:
- 10 Camada de injeção por orifício (HIL) 20 nm de PEDOT (revestida por rotação de água; adquirida de H.C. Starck, Goslar, Alemanha; poli(3,4-etilenodióxi-2,5-tiofeno))
- 15 Camada de transporte de orifício (HTM1) 20 nm de 4,4',4''-tris(N-1-naftil-N-fenilamino)trifenilamina (abreviado para NaphDATA, adquirido de SynTec)
- 20 Camada de transporte de orifício (HTM2) 20 nm de S-TAD (depositado por vapor; S-TAD preparado de acordo com WO 99/12888; 2,2',7,7'-tetracis-(difenilamino)espirobifluoreno)
- 25 Camada de emissão (EML) 40 nm de **cetona 1** cetona de (bis(9,9'-spirobifluoren-2-ila) (depositada por vapor, sintetizada de acordo com WO 04/093207), dopada com 15% de emissor triplo E1 (sintetizado de acordo com WO 04/085449)
- 30 Camada de transporte de elétron 20 nm de **B19** (composto de acordo com o Exemplo 19)
- ou 20 nm de **B26** (composto de acordo com o Exemplo 26)

ou	20 nm de <b>B31</b> (composto de acordo com o Exemplo 31)
ou	20 nm de AlQ <sub>3</sub> (AlQ <sub>3</sub> adquirido de SynTec;
5	tris(quinolinolato)alumínio(III), comparação)
Cátodo:	1 nm de LiF, 150 nm de Al no máximo.

Estes OLEDs são caracterizados por métodos padrão; para este propósito, os espectros eletroluminescentes, a eficiência (medida em cd/A) e a eficiência de força (medida em lm/W) são determinados como uma função da claridade, calculados de linhas características de corrente/voltagem/claridade (linhas características de IUL).

A Tabela 3 mostra os resultados para alguns OLEDs (Exemplos 70 a 73) nos quais a camada de transporte de elétron (ETL) é variada. O material comparativo usado nos exemplos comparativos é Alq. O emissor **E1** e o material matriz **cetona 1** são mostrados no Exemplo 63,

Como pode ser observado a partir dos Exemplos 71 a 73 de acordo com a invenção na Tabela 3, OLEDs compreendendo o material de transporte de elétron de acordo com a invenção exibem uma voltagem de operação menor e maior eficiência do que com Alq de acordo com a técnica anterior.

**Tabela 3**

Exemplo	ETL	Eficiência máxima (cd/A)	Voltagem (V) em 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 70 (comparação)	Alq (20 nm)	33	4,5	x = 0,38; y = 0,58
Exemplo 71	B19 (20 nm)	35	4,2	x = 0,38; y = 0,58
Exemplo 72	B26 (20 nm)	38	3,9	x = 0,38; y = 0,58
Exemplo 73	B31 (20 nm)	37	4,1	x = 0,38; y = 0,58

Exemplo 74: Produção de OLEDs fosforescentes vermelhos compreendendo cetonas de indenofluoreno ou indenofluorenoóxidos de fosfina como material matriz triplo .

OLEDs são produzidos por um processo geral como descrito em  
 5 WO 04/093207, que é adaptado em casos individuais às circunstâncias respectivas (por exemplo, variação de espessura da camada a fim de obter cor ou eficiência ideal).

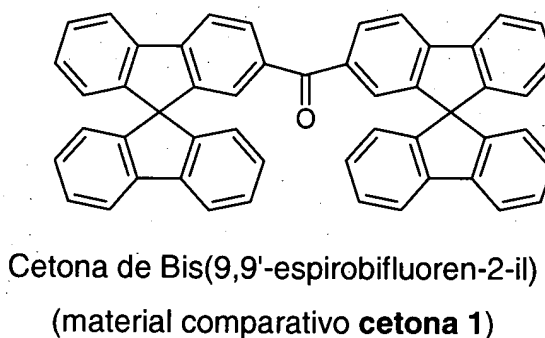
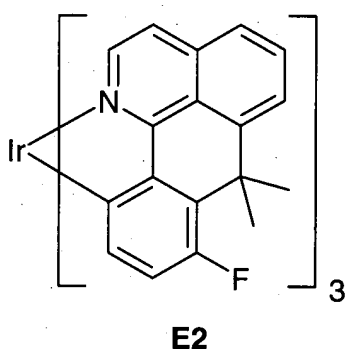
Os resultados para vários OLEDs são apresentados nos Exemplos 75-78 abaixo. A estrutura básica e os materiais usados (à parte da camada de transporte de elétron) são idênticos nos exemplos para melhor comparabilidade. OLEDs tendo a seguinte estrutura são produzidos analogamente ao processo geral acima mencionado:

15	Camada de injeção por orifício (HIL)	20 nm de PEDOT (revestida por rotação de água; adquirida de H.C. Starck, Goslar, Alemanha; poli(3,4-etilenodióxi-2,5-tiofeno))
20	Camada de transporte de orifício (HTM1)	20 nm de 4,4',4''-tris(N-1-naftil-N-fenilamino)trifenilamina (abreviado para NaphDATA, adquirido de Syn-Tec)
25	Camada de transporte de orifício (HTM2)	20 nm de S-TAD (depositado por vapor; S-TAD preparado de acordo com WO 99/12888; 2,2',7,7'-tetracis-(difenilamino)-espirobifluoreno)
30	Camada de emissão (EML)	20 nm de B19 (composto de acordo com o Exemplo 26)
	ou	20 nm de B26 (composto de acordo com o Exemplo 31)
	ou	20 nm de B31 (composto de acordo com o Exemplo 31)
	ou	<b>cetona 1</b> cetona de (bis(9,9'-spirobifluoren-2-ila) (depositada por

5	Camada de transporte de elétron	vapor, sintetizada de acordo com WO 04/093207) (padrão comparativo), em cada caso dopada com 10% de emissor triplo <b>E2</b> (sintetizado de acordo com WO 05/033244)
10	Cátodo:	20 nm de AlQ <sub>3</sub> (depositado por vapor: AlQ <sub>3</sub> adquirido de SynTec; tris(quinolinolato)alumínio(III)) 1 nm de LiF, 150 nm de Al no máximo.

Estes OLEDs são caracterizados por métodos padrão; para este propósito, os espectros eletroluminescentes, a eficiência (medida em cd/A) e a eficiência de força (medida em lm/W) são determinados como uma função da claridade, calculados de linhas características de corrente/voltagem/claridade (linhas características de IUL).

A Tabela 4 mostra os resultados para alguns OLEDs (Exemplos 75 a 78) nos quais o material matriz triplo da camada de emissão (EML) é variado. O material comparativo usado nos exemplos comparativos é **cetona 1**. O emissor **E1** e o material matriz triplo **cetona 1** são mostrados abaixo para clareza:



Como pode ser observado a partir dos Exemplos 76 a 78 de acordo com a invenção na Tabela 4, OLEDs compreendendo o material de transporte de elétron de acordo com a invenção exibem uma voltagem de operação menor e maior eficiência do que com **cetona 1** de acordo com a técnica anterior.

Tabela 4

Exemplo	EML hospedeiro : emissor	Eficiência máxima (cd/A)	Voltagem (V) em 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 75 (comparação)	E2 : cetona 1 (40 nm)	13,3	5,5	x = 0,65; y = 0,35
Exemplo 76	E2 : B19 (40 nm)	15,4	5,2	x = 0,65; y = 0,35
Exemplo 77	E2 : B26 (40 nm)	14,8	5,4	x = 0,65; y = 0,35
Exemplo 78	E2 : B31 (40 nm)	14,5	5,1	x = 0,65; y = 0,35

Exemplo 79: Produção de OLEDs compreendendo indenofluorenodiaminas como emissor.

5 OLEDs são produzidos por um processo geral como descrito em WO 04/058911, que é adaptado em casos individuais às circunstâncias respectivas (por exemplo, variação de espessura da camada a fim de obter cor ou eficiência ideal).

10 Os resultados para vários OLEDs são apresentados nos Exemplos 80-86 abaixo. A estrutura básica e os materiais usados (à parte da camada de emissão) são idênticos nos exemplos para melhor comparabilidade. OLEDs tendo a seguinte estrutura são produzidos analogamente ao processo geral acima mencionado:

15 Camada de injeção por orifício (HIL) 20 nm de PEDOT (revestida por rotação de água; adquirida de H.C. Starck, Goslar, Alemanha; poli(3,4-etilenodióxi-2,5-tiofeno))

Camada de transporte de orifício (HTM1) 20 nm de **B2** (composto de acordo com o Exemplo 2)

20 Camada de transporte de orifício (HTM2) 20 nm de NPB (N-naftil-N-fenil-4,4'-diaminobifenila)

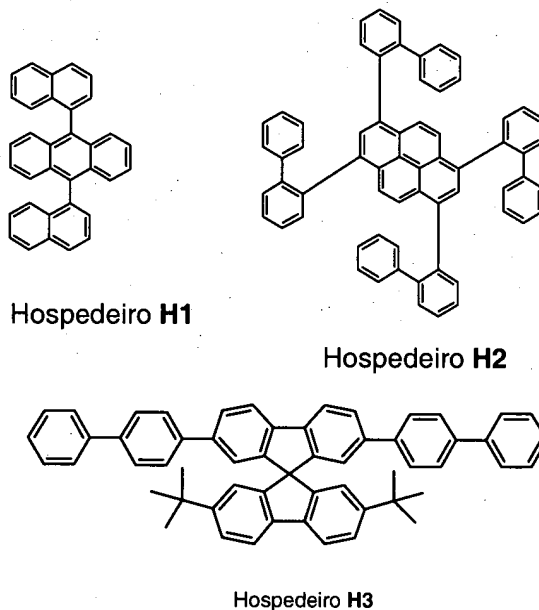
Camada de emissão (EML) 30 nm de camada de **H1, H2** ou **H3** como material hospedeiro dopado

- 5 Condutor de elétron (ETC) com x% (vide tabela) de **B2** (composto de acordo com o Exemplo 2) ou **B17** (composto de acordo com o Exemplo 17) como dopante.  
20 nm (depositado por vapor;  $AlQ_3$  adquirido de SynTec, tris(quinolinolato)alumínio(III))
- Cátodo: 1 nm de LiF, 150 nm de Al no máximo.

10 Estes OLEDs são caracterizados por métodos padrão; para este propósito, os espectros eletroluminescentes, a eficiência (medida em cd/A) e a eficiência de força (medida em lm/W) são determinados como uma função da claridade, calculados de linhas características de corrente/voltagem/claridade (Linhas características de IUL).

15 A Tabela 5 mostra os resultados para alguns OLEDs (Exemplos 80 a 86) nos quais **B2** (composto de acordo com o Exemplo 2) ou **B17** (composto de acordo com o Exemplo 17) é usado como emissor de azul-escuro e seu grau de *doping* é variado.

Os materiais hospedeiros **H1**, **H2** e **H3** são mostrados abaixo:



20 Como pode ser observado a partir dos Exemplos 80 a 86 na Tabela 5, OLEDs compreendendo os dopantes **B2** (composto de acordo com o

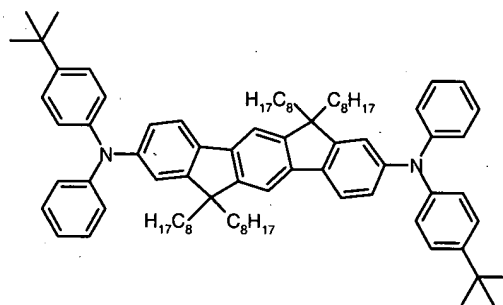
Exemplo 2) e **B17** (composto de acordo com o Exemplo 17) de acordo com a invenção exibem emissão de azul-escuro eficiente. Ao contrário, as coordenadas de cor somente (0,15; 0,15) são obtidos com OLEDs comerciais. A eficiência quântica interna é próxima a 100%.

5 Tabela 5

Exemplo	EML	Eficiência máxima (cd/A)	Voltagem (V) em 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 80	H2 2% de B2	2,5	6,6	x = 0,16 y = 0,09
Exemplo 81	H2 5% de B2	2,8	6,4	x = 0,16 y = 0,10
Exemplo 82	H2 10% de B2	2,7	6,3	x = 0,16 y = 0,13
Exemplo 83	H3 5% de B2	2,3	6,8	x = 0,16 y = 0,04
Exemplo 84	H3 10% de B2	2,2	6,5	x = 0,16 y = 0,05
Exemplo 85	H3 15% de B2	2,0	6,3	x = 0,16 y = 0,05
Exemplo 86	H1 10% de B17	2,4	6,2	x = 0,16 y = 0,08

Exemplo 87: Bis(N-(4-terc-butilfenil)-N-(4-bromofenil)amino)-6,6,12,12-tetraoctil-6,12,diidroindeno[1,2b]fluoreno.

a) Bis(N-(4-terc-butilfenil)-N-fenilamino)-6,6,12,12-tetraoctil-6,12,diidroindeno[1,2b]fluoreno.

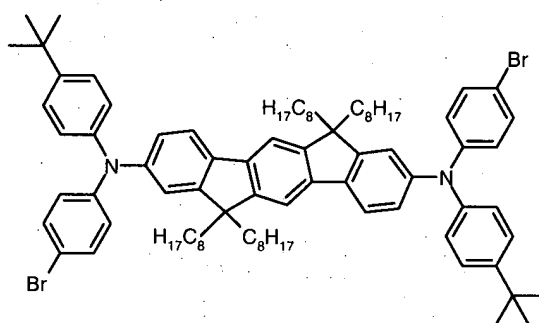


10

Uma solução de 17,2 g (20,0 mmols) de dibrometo de 6,6,12,12-tetraoctil-6,12-diidro[1,2b]indeno[fluoreno e 10,0 g (44,4 mmols) de 4-terc-butilfenilfenilamina em 130 ml de tolueno seco é saturada com argônio. 81,0

mg de tri-terc-butilfosfina, 45 mg de acetato de paládio e 5,97 g de terc-butóxido de sódio são então adicionados. A mistura de reação é refluxada durante 12,5 horas. Após resfriamento to RT, a mistura é extraída com 2M de HCl (2 x 100 ml). A fase orgânica é separada, filtrada através de Celita e evaporada em um evaporador giratório. O produto bruto é recristalizado de EtOH/tolueno, fornecendo 18,6 g (81%) de cristais amarelos.

b) Bis(N-(4-terc-butilfenil)-N-(4-bromofenil)amino)-6,6,12,12-tetraoctil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno.

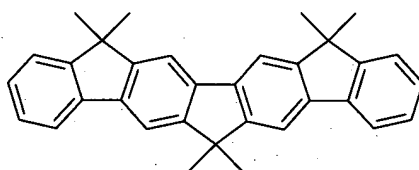


5,0 g (3,8 mmols) de bis(N-(4-terc-butilfenil)-N-fenilamino)-6,6,12,12-tetraoctil-6,12,diidroindeno[1,2b]fluoreno são dissolvidos em 22,4 ml de THF seco, e uma solução de 1,5 g de NBS em 22,4 ml de THF é adicionada em gotas a 0°C. A mistura de reação é deixada atingir a RT, e o solvente é removido. O sólido é lavado por ebulição com etanol e filtrado com sucção. Após secagem sob pressão reduzida, o produto bruto é recristalizado de acetonitrilo/tolueno, fornecendo 2,16 g (43%) de cristais amarelo-pálido.

Bis(N-(4-terc-butilfenil)-N-(4-bromofenil)amino)-6,6,12,12-tetraoctil-6,12,diidroindeno[1,2b]fluoreno pode ser empregado como monômero para polimerização, por exemplo, para polimerização Suzuki ou Yamamoto. Este composto é particularmente adequado para incorporação nos polímeros conjugados ou parcialmente conjugados e é particularmente adequado como composto condutor de orifício nestes polímeros.

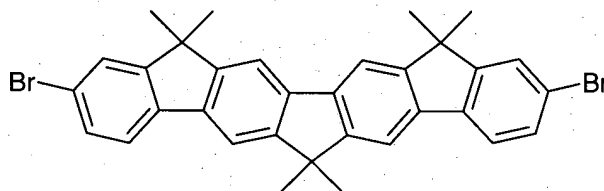
Exemplo 88: 2,10-Bis(difenilamino)-12,15-diidro-6,6,12,12,15,15-hexametil-6H-diindeno[1,2-b:2',1'-h]fluoreno.

a) 12,15-Diidro-6,6,12,12,15,15-hexametil-6H-diindeno-[1,2-b:2',1'-h]-fluoreno.



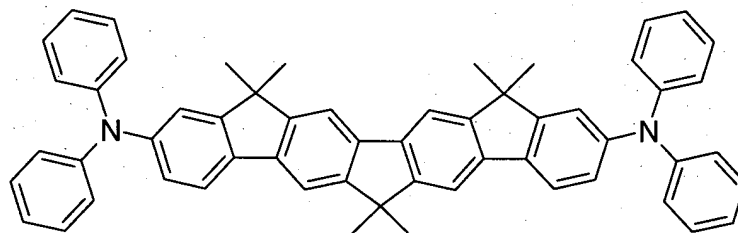
A preparação é realizada analogamente à preparação de 9,9-dimetilfluoreno de 12,15-diidro-6H-diindeno[1,2-b:2',1'-h]fluoreno (Stauner e outro, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53(6), 1311), solução de sulfato de dimetila e hidróxido de sódio de acordo com JP 08113542, produção de 61,0% de teoria; pureza de 97% de acordo com  $^1\text{H}$ -RMN.

b) 2,10-Dibromo-12,15-diidro-6,6,12,12,15,15-hexametil-6H-diindeno[1,2-b:2',1'-h]fluoreno.



Preparação análoga ao Exemplo 1b. No lugar de 122,0 g (393 mmols) de 6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno, 167,7 g (393 mmols) de 12,15-diidro-6,6,12,12,15,15-hexametil-6H-diindeno-[1,2-b:2',1'-h]fluoreno são empregados. Produção: 198,5 g (339 mmols), 86,4% de teoria; pureza: 98% de acordo com  $^1\text{H}$ -RMN.

c) 2,10-Bis(difenilamino)-12,15-diidro-6,6,12,12,15,15-hexametil-6H-diindeno[1,2-b:2',1'-h]fluoreno.

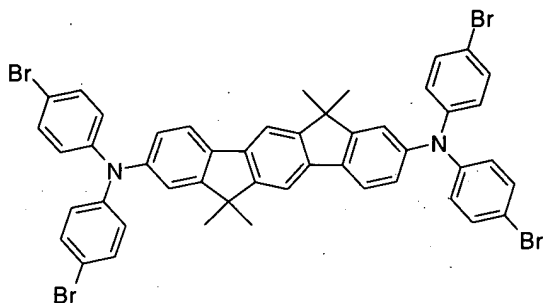


Preparação análoga ao Exemplo 1c. No lugar de 46,8 g (100 mmols) de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno, 58,4 g (100 mmols) de 2,10-dibromo-12,15-diidro-6,6,12,12,15,15-hexametil-6H-diindeno[1,2-b:2',1'-h]fluoreno são usados. Sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 390^\circ\text{C}$ . Produção: 55,0 g (72 mmols), 72,3% de teoria; pureza: 99,9% de acordo com HPLC.

Exemplo 89: 2,8-Bis(bis(4-difenilaminofenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-

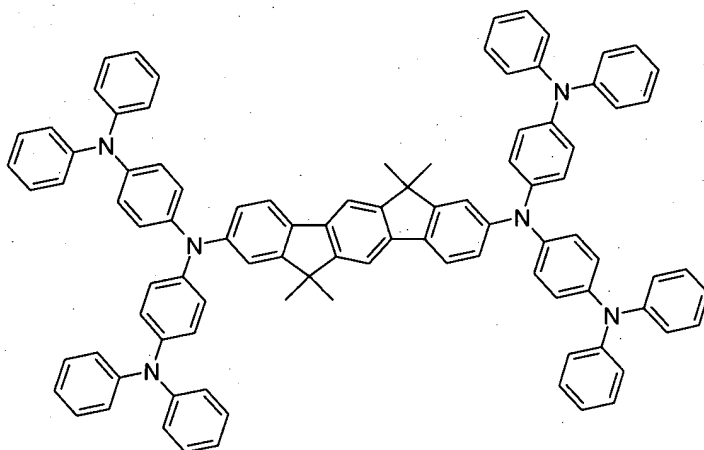
diidroindeno[1,2b]fluoreno.

a) 2,8-Bis(bis(4-bromfenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno-  
[1,2b]fluoreno.



74,8 g (420 mmols) de N-bromossuccinimida são adicionados  
5 em porções com agitação vigorosa a uma solução de 64,5 g (100 mmols) de  
2,8-bis(difenilamino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno em  
1500 ml de diclorometano, e a mistura é agitada em temperatura ambiente  
durante 16 horas. A mistura de reação é concentrada para um volume de  
200 ml sob pressão reduzida, 1000 ml de etanol são adicionados, o precipi-  
10 tado é filtrado com sucção, agitado com 1000 ml de etanol quente, filtrado  
com sucção, lavado três vezes com 300 ml of etanol de cada vez e secado  
sob pressão reduzida. Produção: 82,1 g (85 mmols), 85,5 % de teoria; pure-  
za: 97% de acordo com  $^1\text{H-RMN}$ .

b) 2,8-Bis(bis(4-difenilaminofenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-  
15 diidroindeno[1,2b]fluoreno.

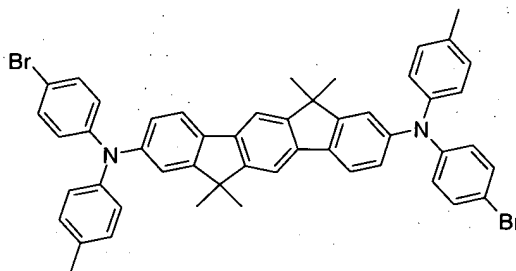


Procedimento análogo ao Exemplo 1c. No lugar de 46,8 g (100  
mmols) de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno,  
48,0 g (50 mmols) de 2,8-bis(bis(4-bromofenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-  
6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno são empregados. Recristalização de dioxa-

no; Sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Produção: 48,8 g (37 mmols), 74,3% de teoria; pureza: 99,8% de acordo com HPLC.

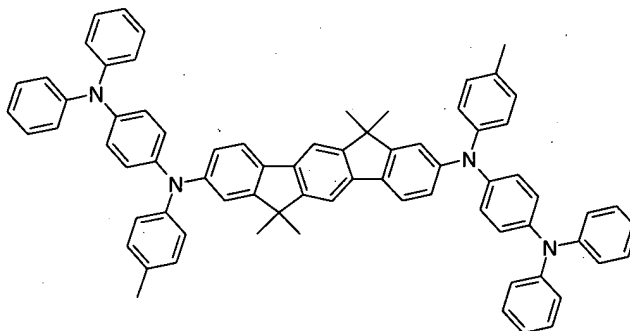
Exemplo 90: 2,8-Bis((4-metilfenil)(4-difenilaminofenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno

5 a) 2,8-Bis((4-bromofenil)(4-metilfenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno.



74,8 g (420 mmols) de N-bromossuccinimida são adicionados em porções com agitação vigorosa a uma solução de 134,6 g (200 mmols) de 2,8-bis((fenil)(4-metilfenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno-  
10 [1,2b]fluoreno (preparação análoga ao Exemplo 1c) em 1500 ml de diclorometano, e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 16 horas. A mistura de reação é concentrada para um volume de 200 ml sob pressão reduzida, 1000 ml de etanol são adicionados, o precipitado é filtrado com sucção, agitado com 1000 ml de etanol quente, filtrado com sucção, lavado  
15 três vezes com 300 ml de etanol de cada vez e secado sob pressão reduzida. Produção: 139,0 g (167 mmol), 83,6% de teoria; pureza: 98% de acordo com  $^1\text{H-RMN}$ .

b) 2,8-Bis((4-metilfenil)(4-difenilaminofenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno.



20 Procedimento análogo ao Exemplo 1c. No lugar de 46,8 g (100 mmols) de 2,8-dibromo-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno,

83,1 g (100 mmols) of 2,8-bis((4-bromofenil)(4-metilfenil)amino)-6,6,12,12-tetrametil-6,12-diidroindeno[1,2b]fluoreno são empregados. Recristalização de NMP; sublimação  $p = 1 \times 0,1 \text{ mPa}$  ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ),  $T = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ . Produção: 83,6 g (83 mmols), 82,9% de teoria; pureza: 99,7% de acordo com HPLC.

5 Exemplo 91: Produção de OLEDs compreendendo indenofluorenotetraminas ou -hexaminas como material de injeção por orifício ou material de transporte de orifício em OLEDs fluorescentes.

10 OLEDs são produzidos por um processo geral como descrito em WO 04/058911, que é adaptado em casos individuais às respectivas circunstâncias (por exemplo, variação de espessura de camada a fim de obter a eficiência ou cor ideal).

15 Os resultados para vários OLEDs são apresentados nos Exemplos 92 a 94 abaixo. A estrutura básica e os materiais usados (separadamente da camada de transporte de orifício) são idênticos nos exemplos para melhor comparabilidade. Os OLEDs tendo a seguinte estrutura são produzidos analogamente ao processo geral acima mencionado:

20	Camada de Injeção por orifício (HIL)	20 nm PEDOT (revestido por rotação de água; adquirido de H.C. Starck, Goslar, Alemanha; poli(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophene))
	Camada de transporte de orifício (HTM1)	<b>B89</b> (composto de acordo com o Exemplo 89)
	ou	<b>B90</b> (composto de acordo com o Exemplo 90)
25	ou	Como exemplo comparativo 4,4',4''-tris(N-1-naftil-N-fenilamino)trifenilamina (abreviado para NaphDATA, adquirido de SynTec).
30	Camada de transporte de orifício (HTM2)	20 nm NPB (N-naftil-N-fenil-4,4'-diaminobifenil)
	Camada de Emissão (EML)	30 nm de camada dopada de 9,10-bis(1-naftilantraceno) como o mate-

5

Condutor de Elétron (ETC)

rial hospedeiro (abreviado para **H1**), dopado com 5% de tris[4-(2,2-difenilvinil)fenil]amina como dopante (abreviado para **D1**, depositado por vapor, sintetizado como descrito em WO 06/000388)

Cátodo:

20 nm AlQ<sub>3</sub> (adquirido de SynTec, tris(quinolinato)alumínio(III))

1 nm LiF, 150 nm Al on top.

10

Os OLEDs podem igualmente ser produzidos sem PEDOT como camada de injeção por orifício. Nestes casos, o derivado de indenofluoreno-tetramina ou hexamina de acordo com a invenção é então o composto de injeção por orifício. Estes OLEDs exibem comparavelmente boas propriedades.

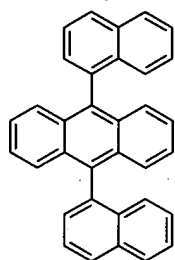
15

Estes OLEDs são caracterizados por métodos padrão; para este propósito, os espectros de eletroluminescência, a eficiência (medida em cd/A) e a eficiência de força (medida em lm/W) são determinados como uma função da claridade, calculada de linhas características de corrente/voltagem/claridade (linhas característas IUL).

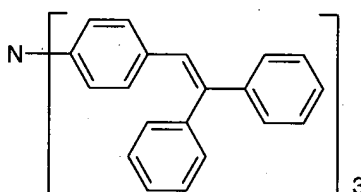
20

Tabela 6 mostra os resultados para alguns OLEDs (Exemplos 92 a 94), em que a espessura da camada da camada de transporte de orifício(HTM1) é variada. O material comparativo usado nos exemplos comparativos é NaphDATA.

O material hospedeiro **H1** empregado é 9,10-bis(1-naftil)antraceno, o dopante empregado é **D1**. Ambos são mostrados abaixo :



Hospedeiro H1



Dopante D1

Como pode ser observado dos Exemplos 92 e 93 de acordo com a invenção na Tabela 6, OLEDs compreendendo o material de trans-

porte de orifício de acordo com a invenção (HTM1) exibem significativamente maior eficiência do que com NaphDATA de acordo com a técnica anterior como material de transporte de orifício. A voltagem de operação é portanto independente da espessura da camada da camada de transporte de orifício.

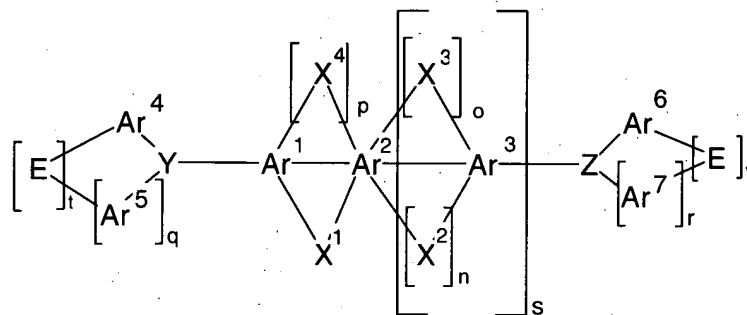
- 5 Esta propriedade é de maior vantagem para a construção de exibições de cor total uma vez que a espessura dos píxeis das cores primárias azul, verde e vermelho pode ser tornada a mesma pela variação da espessura da camada da camada de transporte de orifício. O material de transporte de orifício de acordo com a invenção pode desse modo servir como camada de
- 10 compensação de espessura aqui sem afetar adversamente as propriedades eletroóticas do dispositivo. Como pode ser observado dos exemplos comparativos, este não é o caso para material de transporte de orifício (NaphDATA) de acordo com a técnica anterior: aqui, uma voltagem de operação significativamente maior é requerida em uma camada de espessura maior da
- 15 camada de transporte de orifício.

Tabela 6

Exemplo	HTL 1 ou HIL	HTL 2	Eficiência Max. (cd/A)	Voltagem (V) a 1000cd/m <sup>2</sup>	CIE
Exemplo 92	B89 (20 nm)	NPB (20 nm)	8,9	5,4	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 93	B90 (20 nm)	NPB (20 nm)	9,0	5,5	x = 0,16 y = 0,25
Exemplo 94 (compara- ção)	NaphDATA (20 nm)	NPB (20 nm)	7,5	6,1	x = 0,16 y = 0,25

## REIVINDICAÇÕES

### 1. Compostos da fórmula (1)



Formula (1)

em que os seguintes aplicam-se aos símbolos e índices usados:

- Y, Z são, identicamente ou diferentemente, N, P, P=O, PF<sub>2</sub>,  
 5 P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O, Sb=S, C=O, O, S, Se, Te, S=O, SO<sub>2</sub>,  
 Se=O, SeO<sub>2</sub>, Te=O ou TeO<sub>2</sub>;

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> são em cada ocorrência, identicamente ou dife-  
 rentemente, um grupo arila ou heteroarila tendo 5 a 24 átomos de anel aro-  
 mático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais R<sup>1</sup>;

- 10 Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> são em cada ocorrência, identicamente ou dife-  
 rentemente, um sistema de anel aromático ou heteroaromático tendo 5 a 40  
 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radi-  
 cais R<sup>1</sup>;

- 15 E é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, uma  
 ligação simples, N(R<sup>1</sup>), O, S, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> ou B(R<sup>1</sup>);

- 20 R<sup>1</sup> é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, H,  
 F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, um grupo alquila, alcóxi ou tioalcóxi  
 de cadeia linear tendo 1 a 40 átomos de C ou um grupo alquila, alcóxi ou  
 tioalcóxi ramificado ou cíclico tendo 3 a 40 átomos de C, cada dos quais po-  
 de ser substituído por um ou mais radicais R<sup>2</sup>, em que um ou mais grupos  
 CH<sub>2</sub> não adjacentes podem ser substituídos por -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>,  
 Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, -O-, -S-, -COO- ou -CONR<sup>2</sup>- e  
 em que um ou mais átomos de H podem ser substituídos por F, Cl, Br, I, CN  
 ou NO<sub>2</sub>, ou um sistema de anel aromático ou heteroaromático tendo 5 a 40  
 25 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radi-

cais de  $R^1$  não aromáticos, ou um grupo arilóxi ou heteroarilóxi tendo 5 a 40 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou mais radicais de  $R^1$  não aromáticos, ou uma combinação destes sistemas; dois ou mais substituintes  $R^1$  aqui podem também formar um sistema de anel mono ou policíclico com um no outro;

$R^2$  é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, H ou um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 20 átomos de C;

$X^1, X^4$  são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, uma ponte que, com  $Ar^1$  e  $Ar^2$ , define um sistema cíclico selecionado de  $C(R^1)_2, Si(R^1)_2, C=O, C=NR^1, C=C(R^1)_2, O, S, S=O, SO_2, N(R^1), P(R^1), P(=O)R^1, P(=S)R^1, B(R^1)$  ou uma combinação de dois, três ou quatro destes grupos;

$X^2, X^3$  são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, uma ponte que, com  $Ar^2$  e  $Ar^3$ , define um sistema de anel cíclico selecionado de  $B(R^1), C(R^1)_2, Si(R^1)_2, C=O, C=NR^1, C=C(R^1)_2, O, S, S=O, SO_2, N(R^1), P(R^1), P(=O)R^1, P(=S)R^1$  ou uma combinação de dois, três ou quatro destes grupos;

$n, o, p$  são em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, 0 ou 1, com a condição de que  $n, p$  e  $o$  possam apenas simultaneamente ser 0 se  $X^1$  for um grupo diferente de uma ponte  $C(R^1)_2$  em que  $R^1$  = um radical alquila de cadeia aberta;  $n = 0$  e  $o = 0$  e  $p = 0$  aqui significam que dois radicais de H ou  $R^1$  estão presentes no lugar da ponte;

$q, r$  são em cada ocorrência 1 se o átomo de Central correspondente do grupo Y ou Z for um elemento do 5th grupo principal e em cada ocorrência são iguais a 0 se o átomo de Central correspondente do grupo Y ou Z for um elemento do 4th ou 6th grupo principal;

$s$  é 1, 2 ou 3;

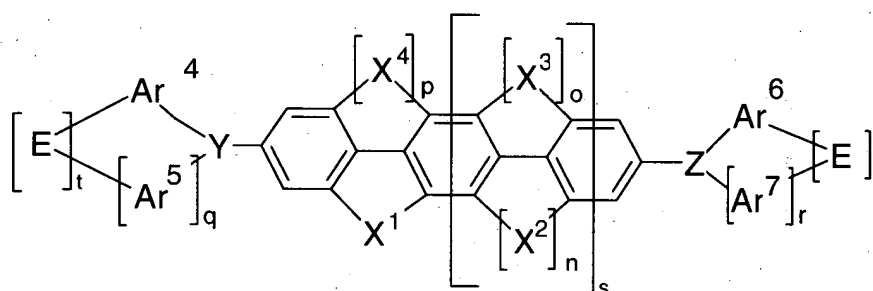
$t$  é em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, 0 ou 1, em que  $t = 0$  significa que radicais de  $R^1$  são ligados em lugar do grupo E; Além disso,  $t = 0$  se  $q = 0$ .

2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados

pelo fato de que os símbolos Y, Z, identicamente ou diferentemente, significam nitrogênio, C=O, fósforo ou P=O.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 1 e/ou 2, caracterizados pelo fato de que os símbolos  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  e  $Ar^3$ , identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, significam um grupo arila ou heteroarila tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, que podem ser substituídos por um ou dois radicais de  $R^1$ .

4. Compostos da fórmula (1a) de acordo com a reivindicação 3



Formula (1a)

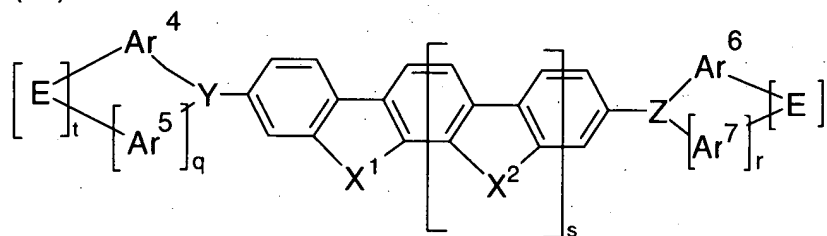
em que os símbolos e índices são como definidos na reivindicação 1.

5. Compostos de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que os símbolos  $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ , identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, significam um sistema de anel aromático ou heteroaromático tendo 5 a 16 átomos de anel aromático, para uma triarilamina ou para espirobifluoreno, cada dos quais podem ser substituídos por um ou mais radicais de  $R^1$ .

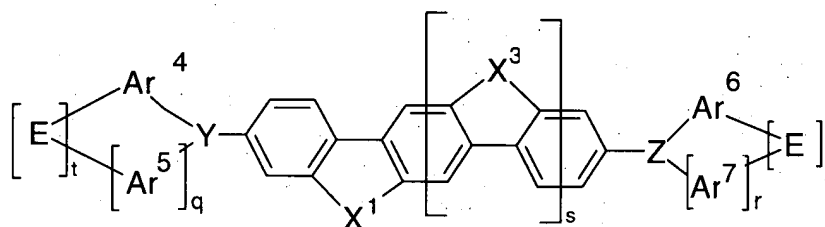
6. Compostos de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que o símbolo  $R^1$ , identicamente ou diferentemente em cada ocorrência, significam H, F, CN, um grupo alquila de cadeia linear tendo 1 a 5 átomos de C ou um grupo alquila ramificado tendo 3 a 5 átomos de C, em que em cada caso um ou mais grupos  $CH_2$  não adjacentes podem ser substituídos por  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-$  ou  $-S-$  e em que um ou mais átomos de H podem ser substituídos por F, ou um grupo arila ou heteroarila monovalente tendo 2 a 16 átomos de C, que podem ser substituídos por um ou mais radicais de  $R^2$ ; dois ou mais radicais de  $R^1$  aqui podem também formar um sistema de anel um com outro.

7. Compostos de acordo com uma ou mais das reivindicações 1

a 6, caracterizados pelo fato de que o índice  $p = 0$  e um dos dois índices  $n$  e  $o = 1$ , enquanto o outro dos dois índices  $= 0$ , tendo as estruturas das fórmulas (1b) e (1c)



Formula (1b)

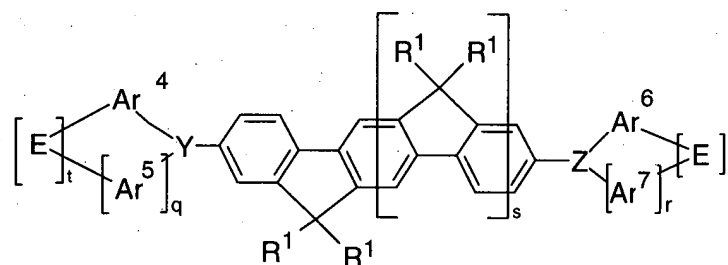


Formula (1c)

em que os símbolos e índices são como definidos na reivindicação 1.

- 5 8. Compostos de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, caracterizados pelo fato de que os símbolos  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  e  $X^4$  em cada ocorrência, identicamente ou diferentemente, representam uma ponte que, com  $Ar^1$  e  $Ar^2$  ou com  $Ar^2$  e  $Ar^3$ , define um sistema cíclico selecionado de  $C(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$ ,  $P(=O)R^1$ ,  $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ,  $C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2$ ,  $C(R^1)_2-O$  e  $C(R^1)_2-O-C(R^1)_2$ .

9. Compostos da fórmula (1d) de acordo com a reivindicação 8,



Formel (1d)

em que os símbolos e índices têm os mesmos significados como descritos em reivindicação 1.

10. Compostos de acordo com a reivindicação 9, caracterizados

pelo fato de que os radicais de  $R^1$  formam um sistema de anel um com outro.

11. Compostos de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 10, caracterizados pelo fato de que  $Y = Z$ .

5 12. Compostos de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 11, selecionados das estruturas (1) a (104).

13. Polímeros, oligômeros ou dendrímeros conjugados, parcialmente conjugados ou não conjugados compreendendo um ou mais compostos da fórmula (1), em que um ou mais radicais de  $R^1$  no composto da fórmula (1) representam uma ligação ao polímero, oligômero ou dendrímero.

14. Polímeros, oligômeros ou dendrímeros de acordo com a reivindicação 13, caracterizados pelo fato de que o polímero compreende unidades de recorrência selecionadas do grupo consistindo de fluorenos, espirobifluorenos, para-fenilenos, carbazóis, tiofenos, diidrofenantrenos, indeno-  
15 fluorenos, fenantrenos, cetonas aromáticas, complexos de metal, triarilaminas ou uma pluralidade destas unidades.

15. Uso de compostos como definido em uma ou mais das reivindicações 1 a 14 em dispositivos eletrônicos orgânicos.

16. Dispositivos eletrônicos orgânicos compreendendo pelo menos um composto de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 14.

17. Dispositivo eletrônico orgânico de acordo com a reivindicação 16, selecionado do grupo consistindo em dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLEDs), transístores de efeito de campo orgânico (O-FETs), transístores de película fina orgânica (O-TFTs), transístores de emissão de luz orgânica (O-LETs), circuitos integrados orgânicos (O-ICs),  
25 células solares orgânicas (O-SCs), dispositivos de extinção de campo orgânico (O-FQDs), células eletroquímicas de emissão de luz (LECs), fotorreceptores orgânicos ou diodos de leiser orgânico (O-leiseres).

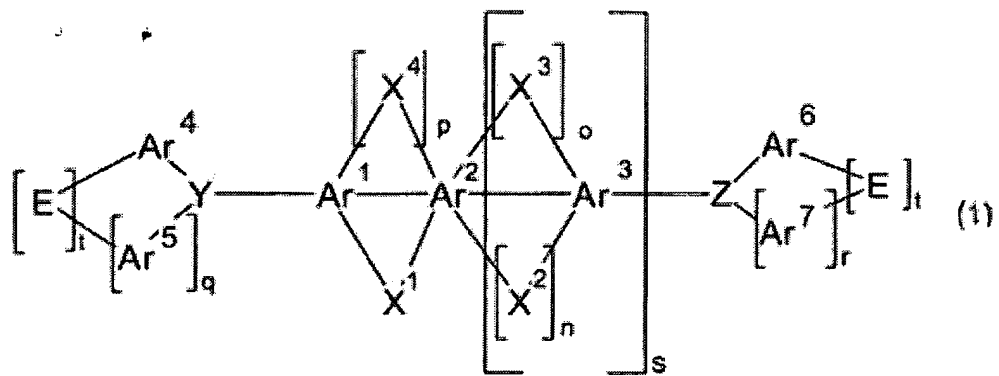
18. Dispositivo eletroluminescente orgânico compreendendo ânodo, cátodo e pelo menos uma camada emissora, caracterizado pelo fato de que a camada emissora compreende pelo menos um composto de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 14.

19. Dispositivo eletroluminescente orgânico de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que um composto de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 14, é usado como emissor, e o material hospedeiro na camada emissora é selecionado das classes de oligoarilenos, oligoarilenos contendo grupos aromáticos fundidos, oligoarilenovinileno, complexos de metal polipodais, compostos de condução de orifício, compostos condutores de elétron, cetonas, óxidos de fosfina, sulfóxidos ou atropisômeros.

20. Dispositivo eletroluminescente orgânico de acordo com a reivindicação 18 ou 19, caracterizados pelo fato de que outras camadas selecionadas de camada de injeção por orifício, camada de transporte de orifício, camada de bloqueio de orifício, camada de transporte de elétron e/ou camada de injeção de elétron estão presentes.

21. Dispositivo eletrônico orgânico de acordo com uma ou mais das reivindicações 16 a 20, caracterizado pelo fato de que o composto de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 14 é empregado como material de transporte de orifício em uma camada de transporte de orifício e/ou em uma camada de injeção por orifício, e que o composto nestas camadas pode opcionalmente ser dopado por compostos aceptores de elétron.

22. Dispositivo eletrônico orgânico de acordo com uma ou mais das reivindicações 16 a 21, caracterizado pelo fato de que o composto como definido em uma ou mais das reivindicações 1 a 14 é empregado como um material de transporte de elétron em uma camada de transporte de elétron e/ou como material de bloqueio de orifício em uma camada de bloqueio de orifício e/ou como material de matriz tripla em uma camada emissora.



PI0610859-8

## RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSTOS PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS**".

A presente invenção refere-se à melhora de dispositivos eletroluminescentes orgânicos, em particular dispositivos de emissão azul, usando compostos da fórmula(1) como dopantes na camada emissora.