



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 409**

51 Int. Cl.:

**C07D 215/24** (2006.01)

**C07D 471/04** (2006.01)

**C09K 11/06** (2006.01)

**H01L 51/50** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

**H01L 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08004762 .4**

96 Fecha de presentación : **14.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1970371**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54

Título: **Pirido[3,2-h]quinazolinas y/o sus derivados 5,6-dihidro, procedimiento para su preparación y material semiconductor orgánico dopado que contiene las mismas.**

30

Prioridad: **16.03.2007 DE 10 2007 012 794**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.01.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.01.2011**

73

Titular/es: **NOVALED AG.  
Tatzberg 49  
01307 Dresden, DE**

72

Inventor/es: **Lux, Andrea;  
Kussler, Manfred y  
Saalbeck, Josef**

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 350 409 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Pirido[3,2-h]quinazolininas y/o sus derivados 5,6-dihidro, procedimiento para su preparación y material semiconductor orgánico dopado que contiene las mismas.

5 La presente invención se refiere a pirido[3,2-h]quinazolininas y/o sus derivados 5,6-dihidro, a procedimientos para su preparación, así como a materiales de semiconductores orgánicos dopados en los que se utilizan dichas quinazolininas.

10 Desde la demostración de diodos electroluminiscentes orgánicos y células solares en 1989 [C.W. Tang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)], los componentes constituidos por capas finas orgánicas han sido el objeto de investigaciones intensas. Las capas de este tipo presentan propiedades ventajosas para las aplicaciones citadas, tales como, por ejemplo, electroluminiscencia eficaz para diodos electroluminiscentes orgánicos, altos coeficientes de absorción en la región de la luz visible para células solares orgánicas, bajos costes de preparación de los materiales  
15 y de fabricación de los componentes para los circuitos eléctricos más sencillos, y otros. La utilización de diodos electroluminiscentes orgánicos para aplicaciones de visualización ya ha adquirido una importancia comercial.

Las características de potencia de los componentes (opto-)electrónicos multicapa se determinan, entre otros, por la capacidad de las capas de transportar los portadores de carga. En el caso de los diodos electroluminiscentes, las  
20 pérdidas óhmicas en las capas de transporte de cargas durante el funcionamiento están relacionadas con la conductividad, lo cual repercute por un lado directamente en la tensión de funcionamiento requerida, pero por otro lado también determina la carga térmica del componente. Además, en función de la concentración de los portadores de carga de las capas orgánicas, se produce una flexión de banda en la proximidad de un contacto metálico, lo cual facilita la inyección de portadores de carga y por ello puede reducir la resistencia de contacto. Consideraciones similares llevan a la  
25 conclusión también para las células solares orgánicas que su eficacia se ve determinada también por las propiedades de transporte de los portadores de carga.

La densidad de los portadores de carga en sólidos orgánicos (y con ello también la conductividad) puede aumentarse considerablemente por dopaje de capas de transporte de huecos con un material aceptor adecuado (dopaje tipo p) o de capas de transporte de electrones con un material donador (dopaje tipo n). Además de esto, de forma análoga  
30 a la experiencia con los semiconductores inorgánicos, esto puede dar lugar a aplicaciones que se basan precisamente en la utilización de capas dopadas de los tipos n y p en un componente, que no serán posibles de otra manera. En el documento US nº 5.093.698, se ha descrito la utilización de capas de transporte de portadores de carga (dopaje tipo p de una capa de transporte de huecos por mezclado con moléculas del tipo aceptor, dopaje tipo n de la capa de transporte de electrones por mezclado con moléculas del tipo donador) en diodos electroluminiscentes orgánicos.  
35

Hasta la actualidad, se conocen los siguientes planteamientos para mejorar la conductividad de capas orgánicas depositadas por vapor:

- 40 1. Aumento de la movilidad de los portadores de carga
  - a) utilizando capas de transporte de electrones constituidas por radicales libres orgánicos (patente US nº 5.811.833),
  - 45 b) generando capas altamente ordenadas, que permiten una solapa óptima de los orbitales  $\pi$  de las moléculas.
2. Aumento de la densidad de los portadores de carga móviles
  - 50 a) purificando y tratando los materiales cuidadosamente, con el fin de evitar la formación de puntos de adhesión de los portadores de carga,
  - b) dopando las capas orgánicas por medio de
    - 55 aa) materiales inorgánicos (metales alcalinos: J. Kido *et al.*, patente US nº 6.013.384, Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998), oxidantes tales como yodo, SbCl<sub>5</sub>, etc.)
    - bb) materiales orgánicos (TNCQ: M. Maitrot *et al.*, J. Appl. Phys. 60 (7), 2396-2400 (1986), F4TCNQ: M. Pfeiffer *et al.*, Appl. Phys. Lett., 73 (22), 3202 (1998), BEDT-TTF: A. Nollau *et al.*, J. Appl. Phys. 87 (9), 4340 (2000), naftalenodocarboxamidas: M. Thomson *et al.*, WO 03/088271, colorantes catiónicos: A.G. Werner, Appl. Phys. Lett. 82, 4495 (2003))
    - 60 cc) compuestos organometálicos (metallocenos: M. Thomson *et al.*, WO 03/088271)
    - 65 dd) complejos metálicos (Ru<sup>0</sup>(terpy)<sub>3</sub>: K. Harada *et al.*, Phys. Rev. Lett. 94, 03G641 (2005).

## ES 2 350 409 T3

Mientras que para el dopaje tipo p ya existen dopantes orgánicos lo suficientemente fuertes (F4TCNQ), para el dopaje dieno están disponibles sólo materiales inorgánicos, por ejemplo cesio. La utilización de dichos materiales ya ha permitido conseguir una mejora de los parámetros de potencia de OLED. De este modo, el dopaje de las capas de transporte de huecos con el material aceptor F4TCNQ ha permitido conseguir una reducción drástica de la tensión de funcionamiento del diodo electroluminiscente (X. Zhou *et al.*, Appl. Phys. Lett., 78 (4), 410 (2001)). Se puede conseguir un éxito similar con el dopaje de la capa transportadora de electrones con Cs o Li (J. Kido *et al.*, Appl. Phys. Lett., 73 (20), 2866 (1988); J.-S. Huang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 80, 139 (2002)).

Durante mucho tiempo, un gran problema del dopaje tipo n ha sido que para el mismo estaban disponibles sólo materiales inorgánicos. Sin embargo, la utilización de materiales inorgánicos adolece del inconveniente de que los átomos o moléculas utilizados pueden difundir fácilmente en el componente, debido a su pequeño tamaño, dificultando de esta manera una preparación definida de, por ejemplo, transiciones pronunciadas de regiones dopadas tipo p a regiones dopadas tipo n.

En cambio, la difusión debería desempeñar un papel subordinado al utilizarse, como dopantes, moléculas orgánicas grandes, voluminosas, puesto que los procesos de cambio de sitio sólo son posibles si se superan barreras de energía elevadas.

El documento WO 2005/086251 A2 da a conocer la utilización de un complejo metálico como dopante tipo n para el dopaje de un material de matriz semiconductor orgánico para transformar las propiedades eléctricas del mismo, siendo el compuesto un dopante tipo n con relación al material de matriz. Allí se propone utilizar, como compuesto dopante, un complejo metálico neutro rico en electrones con un átomo central como átomo de transición preferentemente neutro o cargado con un número de electrones de valencia de por lo menos 16.

Es conocido desde hace muchos años, en particular para los materiales semiconductores orgánicos poliméricos, que una transferencia eficaz de electrones de un dopante (por ejemplo sodio) a la matriz orgánica (por ejemplo poliacetileno) sólo es posible si la diferencia entre el nivel de energía HOMO (= potencial de ionización) del dopante y del nivel de energía LUMO (= afinidad electrónica) de la matriz es mínima.

Para determinar el potencial de ionización, el método preferido es la espectroscopia fotoelectrónica UV (UPS) (por ejemplo R. Schlaf *et al.*, J. Phys. Chem. B 103, 2984 (1999)). Un método afín, la espectroscopia fotoelectrónica inversa (IPES), se utiliza para la determinación de las afinidades electrónicas (por ejemplo W. Gao *et al.*, Appl. Phys. Lett. 82, 4815 (2003), pero ésta está menos establecida. Alternativamente, pueden estimarse los potenciales de sólidos por medio de mediciones electroquímicas de los potenciales de oxidación  $E_{ox}$  o de los potenciales de reducción  $E_{red}$  en solución, por ejemplo mediante la ciclo voltametría (inglés Cyclic Voltammetry, CV) (por ejemplo J.D. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 120, 9646 (1998)). En varios trabajos, se han indicado fórmulas empíricas para la conversión de la escala de tensión electroquímica (potenciales de oxidación) a la escala de energía física (absoluta) (potenciales de ionización), por ejemplo B.W. Andrade *et al.*, Org. Electron. 6, 11 (2005); T.B. Tang, J. Appl. Phys. 59, 5 (1986); V.D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5656 (1974); L.L. Miller, J. Org. Chem. 37, 916 (1972), Y. Fu *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. 127, 7227 (2005). No se conoce ninguna correlación entre el potencial de reducción y la afinidad electrónica, puesto que la afinidad electrónica es muy difícil de medir. Por tanto, por razones de simplicidad, se convierten la escala electroquímica y la física entre sí a través de  $IP=4,8 \text{ eV} + e^*E_{ox}$  (vs. ferroceno/ferrocenio) o  $EA=4,8 \text{ eV} + e^*+E_{red}$  (vs. ferroceno/ferrocenio), tal como se ha descrito en B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) (ver allí también las refs. 25-28). La conversión de varios potenciales estándares o pares redox diferentes se ha descrito por ejemplo en A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2ª Edición 2000.

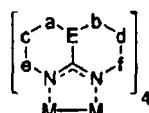
Por tanto, a partir de lo que se ha expuesto anteriormente, se deduce que la determinación exacta de todos los valores de energía no es posible hoy en día y que los valores representados pueden considerarse solamente como valores orientativos.

En el dopaje tipo n, el dopante funciona como donador de electrones y transfiere electrones a una matriz, que esta caracterizada por una afinidad electrónica lo suficientemente alta. Esto quiere decir que la matriz queda reducida. El traslado de electrones del dopante tipo n a la matriz aumenta la densidad de portadores de carga de la capa. Hasta qué punto un dopante tipo n es capaz de entregar electrones a una matriz adecuada con afinidad electrónica y aumentar de esta manera la densidad de los portadores de carga y con ello la conductividad eléctrica depende otra vez de las posiciones relativas del HOMO del dopante tipo n y del LUMO una con respecto a otra. Si el HOMO del dopante tipo n está situado por encima del LUMO de la matriz con afinidad electrónica, puede tener lugar una transferencia de electrones. Si el HOMO del dopante tipo n está situado por debajo del LUMO de la matriz con afinidad electrónica, también puede tener lugar una transferencia de electrones, a condición de que la diferencia de energía entre los dos orbitales sea lo suficientemente baja como para permitir una cierta población térmica del orbital de energía más alta. Cuánto más baja es dicha diferencia de energía, tanto más alta debería ser la conductividad de la capa resultante. Sin embargo, la conductividad más alta se espera para el caso de que el nivel del HOMO del dopante tipo n está situado por encima del nivel LUMO de la matriz con afinidad electrónica. En la práctica, puede medirse la conductividad, que es una medida de la eficacia con la que se realiza la transferencia de electrones del donador al aceptor, a condición de que las movibilidades de los portadores de carga de matrices distintas sean comparables.

## ES 2 350 409 T3

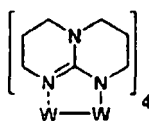
La conductividad de una muestra de capa fina se mide a través del método de 2 puntos. En dicho método, a un sustrato se aplican contactos constituidos por un material conductor, por ejemplo oro u óxido de indio-estaño. A continuación, se aplica la capa fina a investigar a una gran área del sustrato, de tal forma que los contactos quedan cubiertos de la capa fina. Después de aplicar una tensión a los contactos, se mide la corriente que fluye en este momento. Se determina la resistencia a partir de la geometría de los contactos y del espesor de capa de la muestra, de la cual se obtiene la conductividad del material de capa fina. El método de 2 puntos es admisible cuando la resistencia de la capa fina es sustancialmente más alta que la resistencia de las líneas de conexión o la resistencia de los contactos. Esto se consigue experimentalmente manteniendo una distancia de contactos lo suficientemente alta, lo cual permite controlar la linealidad de la característica de corriente/tensión.

Las investigaciones realizadas por los inventores han demostrado que los dopantes de complejo metálico de la estructura I



Estructura I

pueden utilizarse ventajosamente como dopantes para un material de matriz orgánico, puesto que un dopante de este tipo soluciona el problema de difusión descrito anteriormente. Por dicho motivo, se ha ensayado un dopante de la estructura Ia



Estructura Ia =  $W_2(hpp)_4$

como dopante tipo para los materiales de transporte de electrones convencionales, tales como Alq3 (tris(8-hidroxiquinolinato) de aluminio) o BPhen (4,7-difenil-1,10-fenantrolina).

El potencial de ionización en fase gaseosa del dopante de la estructura Ia es de 3,6 eV. El potencial de ionización correspondiente del sólido puede estimarse según Y. Fu *et al.* (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7227-7234) y es de aproximadamente 2,5 eV.

Los resultados se han representado en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

*Los datos CV, energías LUMO determinadas empíricamente, y conductividades medidas de distintos materiales de transporte de electrones (Balq2 = bis(2-metil-8-quinolinato)-4-(fenilfenolato) de aluminio (III), BPhen = batofenantrolina, Alq3: (tris(8-hidroxiquinolina) de aluminio)*

Material de matriz	LUMO en CV (determinado a través de CV con Fc/Fc <sup>+</sup> como estándar interno)	$\sigma$ (conductividad) en S/cm sin dopar	$\sigma$ (conductividad) en S/cm a una concentración de dopante de 5% en moles
Alq3	2,4	< 1E-10	9,2E-8
BPhen	2,42	< 1E-10	4E-9
BAlq2	2,39	< 1E-10	8e-8

## ES 2 350 409 T3

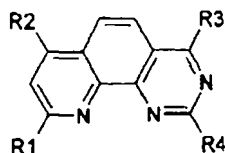
Tal como puede apreciarse por la Tabla 1, las conductividades conseguidas con los materiales de matriz conocidos son todavía insuficientes y muy bajas.

La patente US nº 2004 068 115 da a conocer por ejemplo, materiales de matriz que pueden doparse de forma redox.

El objetivo de la presente invención es proporcionar materiales de matriz mejorados para materiales semiconductores orgánicos dopados que superen los inconvenientes del estado de la técnica. Con la utilización de los materiales de matriz, debería mejorarse en particular las conductividades. Otro objetivo es proporcionar un material de semiconductor que presente una densidad de portadores de carga aumentada y una movilidad de los portadores de carga eficaz así como una mejor conductividad. El material semiconductor debe presentar una alta estabilidad térmica como resultado de, por ejemplo, temperaturas de transición vítrea elevadas, temperaturas de sublimación elevadas y temperaturas de descomposición elevadas.

Finalmente, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de preparación para los materiales de matriz.

El objetivo de la invención se alcanza por medio de las pirido[3,2-h]quinazolininas de la siguiente estructura 8:



Estructura 8

y/o sus derivados 5,6-dihidro, en la que:

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, son arilo, heteroarilo, alquilo de la fórmula CHR<sub>2</sub>, donde R es alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o alquilo, sustituidos o no sustituidos, de la fórmula CR<sub>3</sub>, donde R es alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;

R<sup>3</sup> se ha seleccionado de H, alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo y heteroarilo, sustituido o no sustituido;

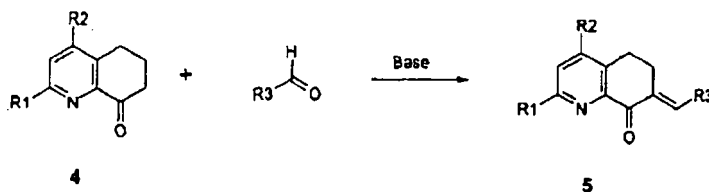
R<sup>4</sup> se ha seleccionado de H, alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, heteroarilo, sustituido o no sustituido, NH<sub>2</sub>, NHR, donde R es alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, NR<sub>2</sub>, donde R es alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, N-alquilarilo, N-arilo<sub>2</sub>, carbazolilo, dibenzazepinilo y CN.

En las pirido[3,2-h]quinazolininas de la estructura 8, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no deberían ser preferentemente H, CN, halógeno, NH<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, OH, SH, OR, SR, COOR, CHO, así como alquilo de la fórmula CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>R, siendo R alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

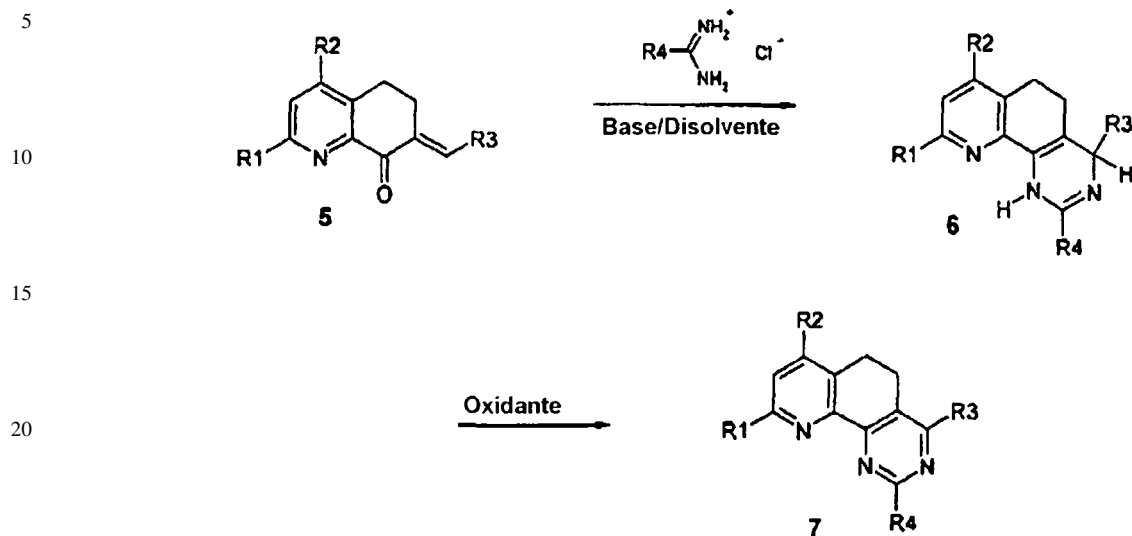
Dichas pirido[3,2-h]quinazolininas y/o sus derivados 5,6-dihidro pueden utilizarse como materiales de matriz en materiales semiconductores orgánicos dopados y entonces darán lugar a mejores resultados para la conductividad.

Las pirido[3,2-h]quinazolininas y/o sus derivados 5,6-dihidro pueden prepararse según un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

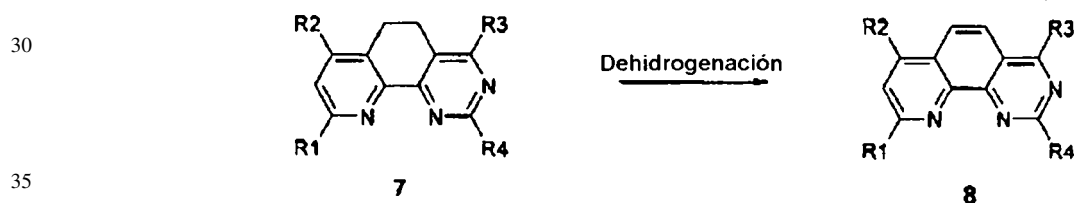
- (i) hacer reaccionar una quinolinona 2,4-disustituída de la fórmula 4 con un aldehído en presencia de una base para dar una benzilidenohidroquinolinona 5 según el siguiente esquema de reacción:



- (ii) hacer reaccionar la benzilidenohidroquinolinona 5 con hidrocloreto de benzamidinio en condiciones básicas para dar una 1,4,5,6-tetrahidropirido[3,2-h]quinazolina 6, seguido de oxidación para dar una 5,6-dihidropirido[3,2-h]quinazolina 7 según el siguiente esquema de reacción:



- (iii) opcionalmente, aromatizar la 5,6-dihidropirido[3,2-h]quinazolina 7 para dar pirido[3,2-h]quinazolina 8 según el siguiente esquema de reacción:



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> están definidos tal como anteriormente en la reivindicación 1.

Se prefiere que la base utilizada sea hidróxido potásico y/o terc.-butilato potásico.

Se prefiere también que se utilice cloranil para oxidar la 1,4,5,6-tetrahidropirido[3,2-h]quinazolina 6.

También se propone preferentemente realizar la aromatización por medio de dehidrogenación catalizada por Pd con Pd/C.

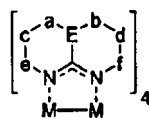
Otro material según la invención es un material semiconductor orgánico dopado que comprende por lo menos un material de matriz dopado con por lo menos un dopante, siendo el material de matriz una pirido[3,2-h]quinazolina y/o su derivado 5,6-dihidro.

Se prefiere que el material de matriz sea reducible reversiblemente.

Una propuesta alternativa es que el material de matriz se descomponga en componentes estables redox-inactivos al ser reducido por el dopante.

El dopante puede ser un complejo metálico.

Preferentemente, el complejo metálico presenta una estructura I conocida por la solicitud de patente DE102004010954 (que corresponde a WO 05/086251):



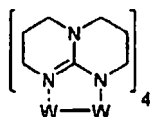
Estructura I

## ES 2 350 409 T3

en la que M es un metal de transición, preferentemente Mo o W; y en la que

- 5 - los elementos estructurales a-f pueden presentar los siguientes significados: a =  $-\text{CR}_9\text{R}_{10^-}$ , b =  $-\text{CR}_{11}\text{R}_{12^-}$ , c =  $-\text{CR}_{13}\text{R}_{14^-}$ , d =  $-\text{CR}_{15}\text{R}_{16^-}$ , e =  $-\text{CR}_{17}\text{R}_{18^-}$  y f =  $-\text{CR}_{19}\text{R}_{20^-}$ , en los que  $\text{R}_9\text{-R}_{20}$ , el uno independientemente de los otros, son hidrógeno, alquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alqueno con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alquino con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , arilo, heteroarilo, -NRR o -OR, donde R es alquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alqueno con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alquino con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , arilo o heteroarilo, siendo  $\text{R}_9, \text{R}_{11}, \text{R}_{13}, \text{R}_{15}, \text{R}_{17}, \text{R}_{19}$  preferentemente H y  $\text{R}_{10}, \text{R}_{12}, \text{R}_{14}, \text{R}_{16}, \text{R}_{18}, \text{R}_{20}$  alquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alqueno con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alquino con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , arilo, heteroarilo, -NRR o -OR, o
- 10 - en los elementos estructurales c y/o d, C puede ser reemplazado con Si, o
- opcionalmente, a o b o e o f es NR, donde R es alquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alqueno con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alquino con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , arilo, heteroarilo, o
- 15 - los enlaces a y f o b y e son NR, donde R es alquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , cicloalquilo con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alqueno con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , alquino con  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , arilo, heteroarilo,
- 20 - opcionalmente, a-c, b-d, c-e y d-f, pero no simultáneamente a-c y c-e y no simultáneamente b-d y d-f pueden estar insaturados,
- los enlaces a-c, b-d, c-e y d-f pueden formar parte de un sistema cíclico saturado o insaturado, que puede contener también los heteroelementos O, S, Se, N, P, Ge, Sn, o
- 25 - los enlaces a-c, b-d, c-e y d-f forman parte de un sistema cíclico aromático o aromático condensado, que puede contener también los heteroelementos O, S, Si, N,
- siendo el átomo E un elemento de un grupo principal, preferentemente seleccionado del grupo constituido por C, N, P, As, Sb,
- 30 - formando el elemento estructural a-e-b opcionalmente parte de un sistema cíclico saturado o insaturado, que puede contener también los heteroelementos O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn, o
- 35 - formando el elemento estructural a-E-b opcionalmente parte de un sistema aromático, que puede contener también los heteroelementos O, S, Se, N.

Se prefiere, en particular, que el dopante tipo presente la siguiente estructura Ia:



Estructura Ia =  $\text{W}_2(\text{hpp})_4$

50 Alternativamente, se prefiere también que el dopante sea un compuesto orgánico con un potencial de oxidación lo suficientemente alto (HOMO).

Alternativamente, se prefiere también que el dopante sea un metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente cesio.

55 Se propone también que el material semiconductor orgánico según la invención presente un nivel de energía para el orbital molecular más bajo sin ocupar (LUMO) que se diferencia del potencial de ionización (HOMO) del dopante preferentemente en 0 a 0,5 V, de forma particularmente preferida en 0 a 0,15 V.

60 Una forma de realización está caracterizada porque el material de matriz presenta un nivel de energía LUMO que ésta situado más bajo que el HOMO del dopante. “Más bajo” significa en este caso que el nivel de energía LUMO presenta un valor numérico más pequeño que el nivel de energía HOMO. Puesto que ambas cantidades se indican con un valor negativo, desde el nivel a vacío, esto significa que la magnitud absoluta del nivel de energía HOMO es más pequeña que la magnitud absoluta del valor de energía LUMO.

65 Se prefiere también que la concentración del dopante esté comprendida entre 0,5 y 25 por ciento en peso, preferentemente entre 1 y 15 por ciento en peso, de forma particularmente preferida entre 2,5 y 5 por ciento en peso.

## ES 2 350 409 T3

Otro objeto según la invención es un diodo electroluminiscente orgánico que comprende un material semiconductor según la invención, así como las benzilidenohidroquinolinonas de la estructura 5.

5 Sorprendentemente, se ha hallado que las pirido[3,2-*h*]quinazolinonas y/o sus derivados 5,6-dihidro pueden utilizarse como materiales de matriz redoxdopables, que pueden doparse con dopantes constituidos por complejos metálicos, en particular, con los de la estructura I.

La utilización de capas dopadas de este modo aumenta la eficacia de potencia de un OLED según la invención.

10 Además, los materiales de matriz utilizados para el material semiconductor presentan una mejor estabilidad térmica frente al estado de la técnica, debido en particular a temperaturas de transición vítrea elevadas y a temperaturas de sublimación y de descomposición elevadas.

15 Se prefiere que la temperatura de transición vítrea  $T_g$  del material de matriz sea más alta que la de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina ( $T_g = 63^\circ\text{C}$ ).

Preferentemente, el material de matriz presenta una temperatura de evaporación de por lo menos  $200^\circ\text{C}$ .

Preferentemente, el material de matriz presenta una temperatura de descomposición de por lo menos  $300^\circ\text{C}$ .

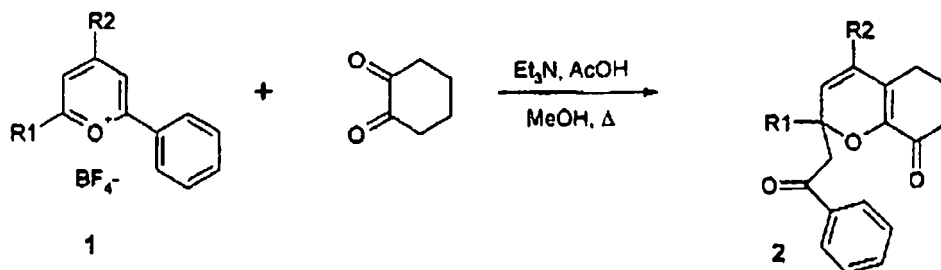
20 4,6,7-triazafenantrenos, o sistemáticamente: pirido[3,2-*h*]quinazolinonas, tal como se han descrito anteriormente, no son conocidos de la literatura hasta la actualidad.

25 Las quinolinonas 2,4-disustituidas de la estructura 4 pueden prepararse en una síntesis de tres etapas, a partir de sales de 2,4,6-trifenilpirilio 1 y ciclohexanodiona a través del intermedio de sales de 8-oxo-1-benzopirilio 3 (ver la esquema 1). El perclorato de 8-oxo-1-benzopirilio ya fue descrito por Zimmermann *et al.* (T. Zimmermann, G.W. Fischer, B. Olk, M. Findeisen: J. Prakt. Chem. 331, 306-318 [1989]). Puesto que la utilización de percloratos a gran escala es problemática por razones de seguridad, en la presente invención fue desarrollada una nueva síntesis a través del tetrafluoroborato 3.

30

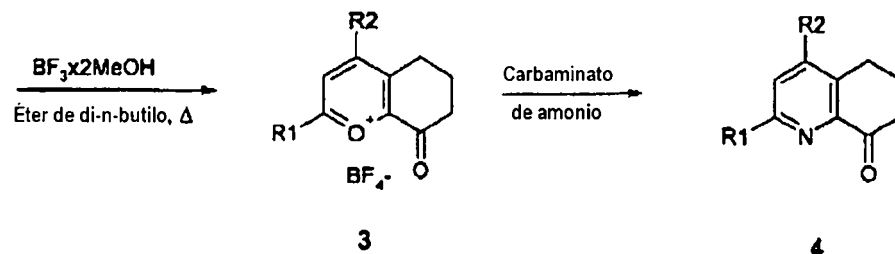
Esquema 1

35



45

50



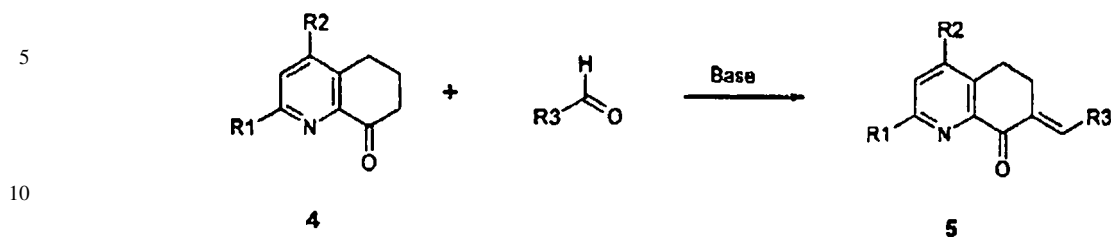
55

60 Las quinolinonas 2,4-disustituidas de la estructura 4 han demostrado ser elementos constituyentes particularmente valiosos para la síntesis de N-heterociclos. Es conocido que la condensación de quinolinonas y aldehídos puede utilizarse para la formación de derivados de benzilideno. La aplicación de dicha reacción a las quinolinonas 2,4-disustituidas según el esquema 2 da lugar a nuevas benzilidenohidroquinolinonas 5.

65

# ES 2 350 409 T3

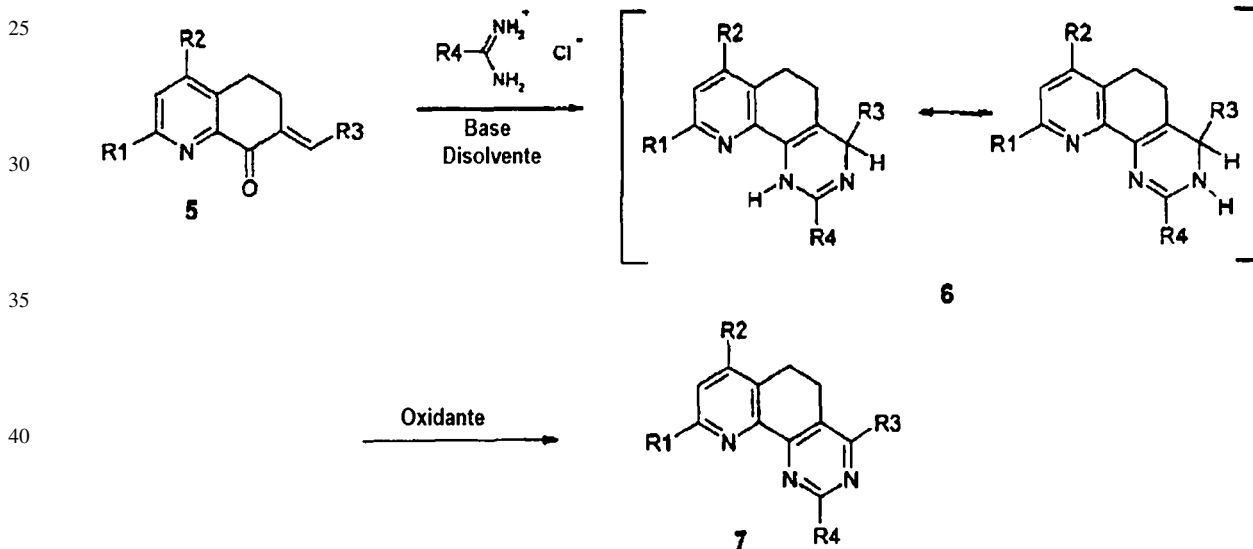
Esquema 2



15 Resulta que dicha clase de sustancias es el compuesto clave para la preparación de nuevas pirido[3,2-*h*]quinazolinonas 8, que son el objeto principal de la presente invención. Sorprendentemente, se ha hallado que la reacción de las benzilidenohidroquinolinonas 5 con hidrocloreto de benzamidino en condiciones básicas da lugar a la formación de los intermedios 6, que, a continuación, pueden transformarse por oxidación, por ejemplo, con cloranil, en nuevas 5,6-dihidropirido[3,2-*h*]quinazolinonas 7 según el esquema 3.

20

Esquema 3

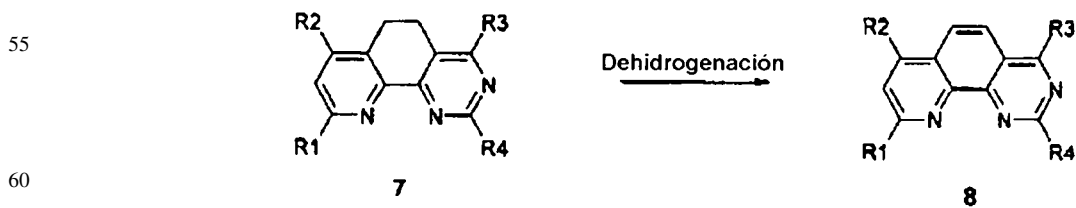


50

La aromatización realizada a continuación para dar las nuevas pirido[3,2-*h*]quinazolinonas 8 puede llevarse a cabo, por ejemplo, por dehidrogenación de los compuestos dihidro 7 catalizada por Pd según el esquema 4.

55

Esquema 4



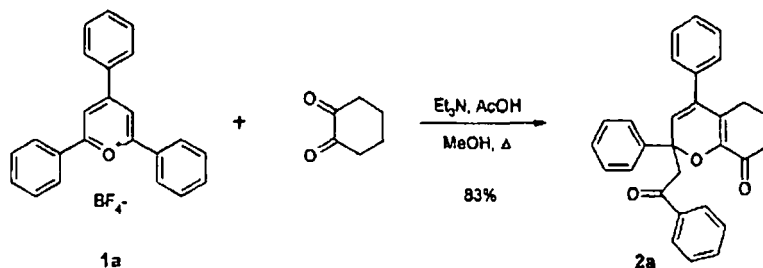
Otras características y ventajas de la invención resultarán de la siguiente descripción detallada de formas de realización ejemplificativas preferidas.

65

## Ejemplo 1

A continuación, se describirá la síntesis completa de un derivado 8a de la nueva clase de sustancias de pirido[3,2-*h*]quinazolinas 2,4,7,9-tetrasustituidas 8.

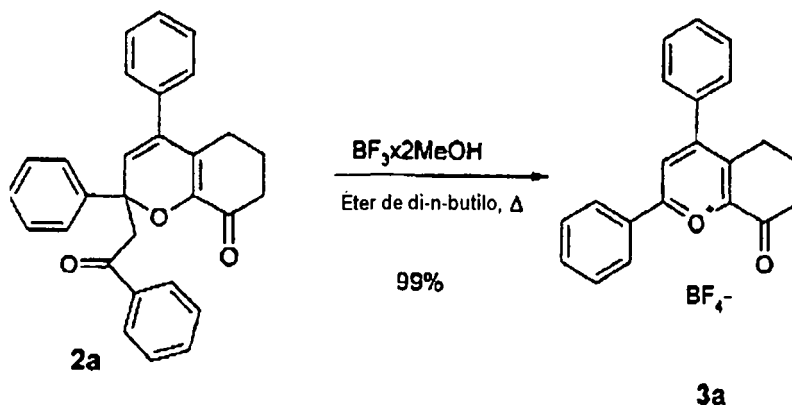
## Etapa 1

*Síntesis de 2-fenacil-2,4-difenil-5,6-dihidro-2H,7H-1-benzopiran-8-ona 2a*

Lit.: T. Zimmermann, G.W. Fischer, B. Olk, M. Findeisen: J. Prakt. Chemie 331, 306-318 [1989].

Una suspensión de 13,51 g de tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenilpirilio (34,1 mmol) y 4,78 g de ciclohexano-1,2-diona (42,6 mmol) se calentó en metanol hasta la ebullición y, a continuación, se adicionó por goteo una solución de 4,56 g de ácido acético (75,9 mmol) y 7,68 g de trietilamina (75,9 mmol) en una pequeña cantidad de metanol. Después de calentar la mezcla a reflujo durante 7 horas, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado amarillo claro se separó por filtración por succión, se lavó con 100 ml de metanol enfriado con hielo en porciones y se secó hasta obtener un peso constante. Se obtuvieron 11,37 g de un polvo amarillo claro (79,3%) con un punto de fusión de 178-179°C (lit.: 182-184°C).

## Etapa 2

*Síntesis de tetrafluoroborato de 2,4-difenil-5,6,7,8-tetrahidro-8-oxo-1-benzopirilio 3a*

A la suspensión de 32,7 g de 2-fenacil-2,4-difenil-5,6-dihidro-2H,7H-1-benzopiran-8-ona (77,8 mmol) en 500 ml de éter de di-n-butilo, se adicionó 25 ml del complejo  $\text{BF}_3/\text{dimetanol}$  (50% de  $\text{BF}_3$ ), lo cual coloró la suspensión de color naranja. La agitación de la suspensión a temperatura ambiente se continuó durante 2 horas, y, a continuación, la suspensión se calentó a ebullición y se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el precipitado se separó por filtración por succión sobre un embudo Buchner con filtro de papel, y se lavó con éter dietílico. Después de secarlo a alto vacío, se obtuvieron 29,9 g (99%) de un polvo de color de terracota con un punto de fusión de 213-214°C (descomposición). IR: La banda de la vibración de valencia de CO aparece a  $1718\text{ cm}^{-1}$ .

## ES 2 350 409 T3

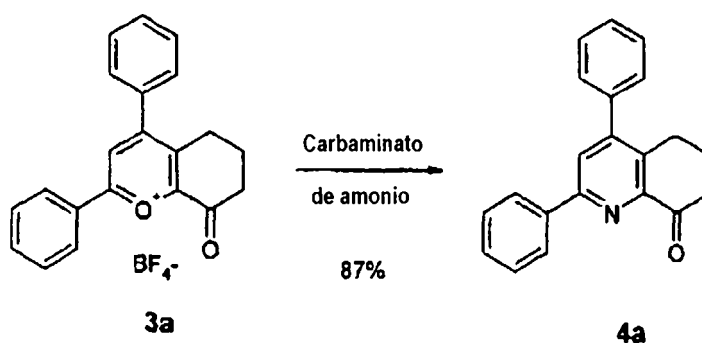
### Etapa 3

#### Síntesis de 2,4-difenil-6,7-pihidro-8-oxoquinolin-8(5H)-ona 4a

5

10

15



20 Se suspendieron 12,44 g de tetrafluoroborato de 2,4-difenil-5,6,7,8-tetrahidro-8-oxo-1-benzopirilio (32 mmol) en 80 ml de agua destilada, y a la mezcla resultante se adicionó una solución de 25 g de carbaminato de amonio (320 mmol) en 200 ml de agua destilada. Después de agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas, el precipitado se separó por filtración por succión sobre un embudo Buchner, se lavó con agua destilada y se secó por succión hasta quedar seco. El polvo de color crema se lavó en porciones con éter dietílico y se secó a 50°C en un armario de secado a vacío hasta obtener un peso constante: 8,39 g de un producto de color ébano (87,5%) con un punto de fusión de 177-178°C (descomposición). IR (ATR): La banda de vibración de valencia de CO puede apreciarse a 1700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,09 (d, 2H, o-H de 2-fenilo), 7,79 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7,56-7,33 (m, 8H, H arom.), 2,92 (t, 2H, J = 5,75 Hz), 2,83 (t, 2H, J = 6,56 Hz), 2,10 (p, 2H, J = 5,75 Hz, J = 6,56 Hz).

30

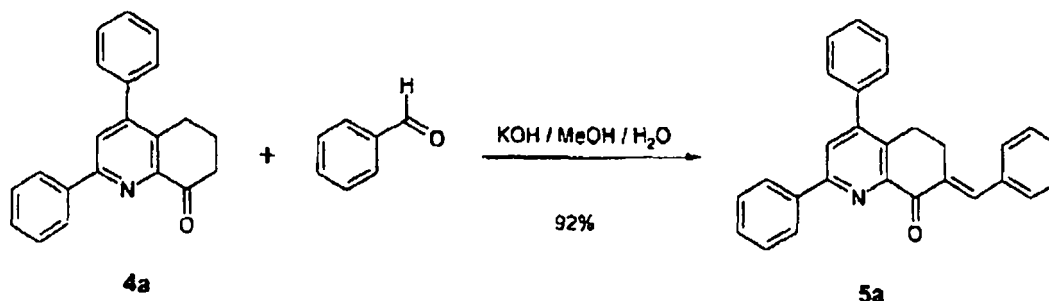
### Etapa 4

#### Síntesis de 7-benzilideno-2,4-difenil-6,7-dihidroquinolin-8(5H)-ona 5a

35

40

45



50 A la suspensión de 13,8 g de 2,4-difenil-6,7-dihidro-8-quinolin-8(5H)-ona (46 mmol) y 5,9 g de benzaldehído (55 mmol) en 200 ml de metanol, se adicionó una solución de 5,6 g de hidróxido potásico (100 mmol) en 40 ml de agua destilada, agitando la mezcla fuertemente. La suspensión de color crema se neutralizó con 8 ml de ácido acético glacial, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 min más. El producto de color ébano se separó por filtración por succión, se lavó con 100 ml de agua destilada, se secó por succión hasta quedar completamente seco y se secó al aire. El polvo de color ébano se suspendió en 80 ml de metanol y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min más. El precipitado se separó por filtración por succión, se lavó con una pequeña cantidad de metanol así como éter dietílico, se secó por succión hasta quedar seco y se secó en un armario de secado a vacío a 60°C hasta obtener un peso constante. Se obtuvieron 16,38 g de un polvo de color ébano (91,9%) con un punto de fusión de 185-187°C (descomposición). En el espectro IR, el producto muestra la banda de vibración de valencia de CO característica para chalconas a 1675 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ= 8,13 (d, 2H, o-H de 2-fenilo), 7,93 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7,87 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7,56-7,32 (m, 13 H arom.), 3,09 (dt, 2H), 2,95 (t, 2H).

65

## Etapa 5

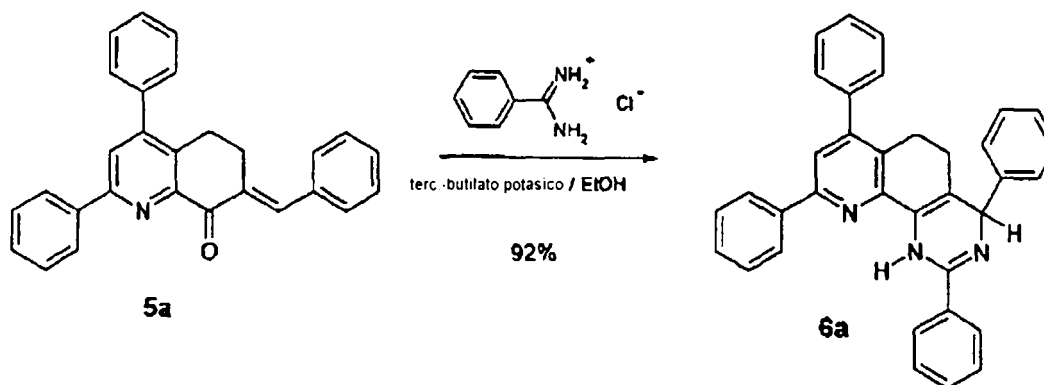
Síntesis de 2,4,7,9-tetrafenil-1,4,5,6-tetrahidropirido[3,2-*h*]quinazolina 6a

5

10

15

20



25

30

35

Se suspendieron 1,71 g de 7-benzilideno-2,4-difenil-6,7-dihidroquinolin-8(5*H*)-ona (4,4 mmol) y 0,79 g de monohidrato de cloruro de benzamidinio (4 mmol) en 30 ml de etanol, y la mezcla resultante se calentó a ebullición. A dicha suspensión, se adicionó por goteo una solución de 0,56 g de *tert*-butilato potásico (5 mmol) en 20 ml de etanol, lo cual hizo disolver el precipitado poco a poco. Después de calentar la mezcla a reflujo durante 1,5 horas, se produjo un precipitado incoloro de cristales finos. Después de calentar la mezcla a reflujo durante otras 16 horas, la suspensión se enfrió al aire a temperatura ambiente. El precipitado de color ébano se separó por filtración por succión, se lavó con agua destilada y con 30 ml de etanol. Después de secarlo a alto vacío, se obtuvieron 2 g (92,8%) de un polvo casi blanco, similar a algodón con un punto de fusión de 142-144°C (no se obtuvo una masa fundida clara). Mediante TGA, se obtuvo un punto de fusión de 139°C y mediante DSC una  $T_g$  de 74°C. En el espectro IR (ATR), el producto muestra una banda de NH ampliada a 3385  $\text{cm}^{-1}$  así como una banda de menor intensidad a 1687  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede atribuirse a una banda aislada de C=N. La banda de un poco más intensidad a 1630  $\text{cm}^{-1}$  puede atribuirse al anillo de dihidroquinolina.  $^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 8,46 (s, amplio, NH), 8,12-8,04 (m, 2H, *o*-H de 9-fenilo), 7,95-7,88 (m, 2H, *o*-H de 2-fenilo), 7,60 (s, 1H,  $\text{H}_8$ ), 7,56-7,22 (m, 16H, H arom.), 5,40 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 2,99-2,80 (m, 2H), 2,30-2,18 (m, 1H), 2,18-2,06 (m, 1H).

40

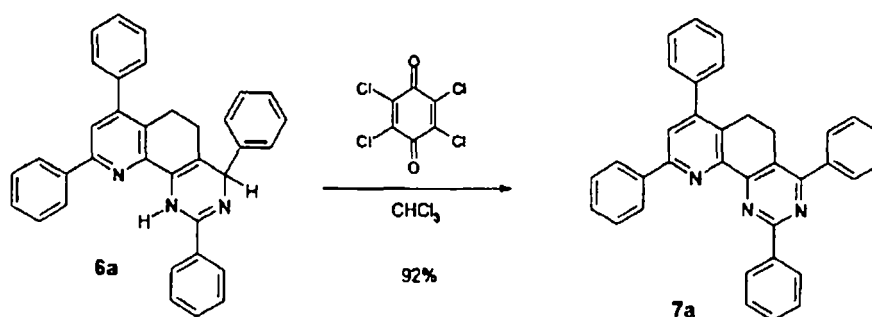
## Etapa 6

Síntesis de 2,4,7,9-tetrafenil-5,6-dihidropirido[3,2-*h*]quinazolina 7a

45

50

55



60

65

Se disolvieron 3,43 g de 2,4,7,9-tetrafenil-1,4,5,6-tetrahidropirido[3,2-*h*]quinazolina (7 mmol) en 50 ml de cloroformo, y 1,97 g de cloranil (8 mmol) se adicionaron en una porción. La suspensión pardusca resultante se continuó a agitar a temperatura ambiente. El control por CCF de la solución sobrenadante (alúmina; eluyente: cloruro de metileno) ya demostró después de 30 min que el punto correspondiente al educto había sustancialmente desaparecido. La suspensión se continuó a agitar a temperatura ambiente durante 2 horas, el precipitado se separó por filtración por succión y se secó al aire. El polvo de color crema (1,35 g) se lavó con 50 ml de cloroformo en porciones. A la solución de cloroformo, se adicionó 100 ml de una solución de carbonato potásico al 6%, y la mezcla resultante se agitó fuertemente. La fase acuosa se separó en un embudo de separación, se extrajo dos veces con 25 ml de cloroformo cada vez y se descartó. Las fases de cloroformo combinadas se lavaron con agua destilada y, después de separar la fase acuosa, la



## ES 2 350 409 T3

### Ejemplo 2

A continuación, se describirá parte de la síntesis de un derivado 8b a partir de 4a.

#### 5 Etapa 4

##### *Síntesis de 2,4-difenil-6,7-dihidro-7-toluidenoquinolin-8(5H)-ona 5b*

10 A una suspensión de 5 g de 2,4-difenil-6,7-dihidroquinolin-8(5H)-ona (16,7 mmol) y 2,41 g (~2,4 ml) de p-metilbenzaldehído (20,04 mmol) en 40 ml de metanol, se adicionó, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, una solución de 1,5 de hidróxido potásico (36,7 mmol) en 15 ml de agua destilada. La suspensión resultante se agitó en un frasco redondo cerrado a temperatura ambiente durante 1 día, se neutralizó con ácido acético glacial, y la mezcla resultante se continuó a agitar a temperatura ambiente durante 30 min. El precipitado se separó por filtración por succión, se lavó con agua destilada y se secó. El polvo de color ébano se suspendió en 80 ml de metanol, y la suspensión resultante se continuó a agitar a temperatura ambiente durante 30 min. El precipitado se separó por filtración por succión, se lavó con metanol así como éter dietílico, y se secó a alto vacío, dando: 3,2 g de un polvo de color ébano (47%) con un punto de fusión de 173-185°C (descomposición). El producto muestra la banda de vibración de valencia de CO característica para chalconas a 1675 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ= 8,13 (d, 2H, o-H de 2-fenilo), 7,96 (s, 1H, H<sub>9</sub>), 7,81 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7,56-7,32 (m, 11 H arom.), 7,21 (d, 2H de fenilo), 3,08 (dt, 2H), 2,94 (t, 20 2H), 2,37 (s, 3H).

#### Etapa 5

##### 25 *Síntesis de 2,7,9-trifenil-1,4,5,6-tetrahidro-4-p-toluilpirido [3,2-h]quinazolina 6b*

Se suspendieron 3 g de 2,4-difenil-6,7-dihidro-7-toluidenoquinolin-8(5H)-ona (7,5 mmol) y 1,6 g de monohidrato de cloruro de benzamidinio (8,2 mmol) en 50 ml de etanol, y la mezcla resultante se calentó a ebullición. A dicha suspensión, se adicionó por goteo una solución de 1,2 g de *tert.*-butilato potásico (10 mmol) en 20 ml de etanol, lo cual hizo disolver el precipitado poco a poco. Después de calentar la mezcla a reflujo durante 24 horas, la suspensión se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado se separó por filtración por succión, se lavó con agua destilada y etanol, y se secó a alto vacío hasta obtener un peso constante. Se obtuvieron 2,6 g de producto (57%) con un punto de fusión de 128-133°C.

35 En el espectro IR (ATR), el producto presentó una banda de NH ampliada a 3418 cm<sup>-1</sup> así como una banda de menor intensidad a 1625 cm<sup>-1</sup>, la cual puede atribuirse a una banda aislada de C=N. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ= 8,43 (s, amplio, NH), 8,09 (d, 2H, o-H de 9-fenilo), 7,93-7,91 (m, 2H, o-H de 2-fenilo), 7,59 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 7,54-7,43 (m, 10H, H arom.), 7,38 (d, 2H), 7,35 (d, 2H), 7,15 (d, 2H), 5,35 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 2,95-2,82 (m, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,26-2,20 (m, 1H), 2,15-2,08 (m, 1H).

40

#### Etapa 6b

##### 45 *Síntesis de 2,7,9-trifenil-5,6-dihidro-4-p-toluilpirido[3,2-h]quinazolina 7b*

Se disolvieron 2,5 g de 2,4,7,9-tetrafenil-1,4,5,6-tetrahidropirido[3,2-h]quinazolina (4,96 mmol) en 70 ml de cloroformo, y 1,46 g de cloranil (5,95 mmol) se adicionaron en una porción. La suspensión pardusca resultante se continuó a agitar a temperatura ambiente. El control por CCF de la solución sobrenadante (alúmina; eluyente: cloruro de metileno) ya demostró después de 30 min que la reacción era completa. La suspensión se filtró por un crisol de filtrado de vidrio D4. A la solución de cloroformo, se adicionaron 100 ml de una solución de carbonato potásico al 6%, y la mezcla resultante se agitó fuertemente. La fase acuosa se extrajo dos veces con 25 ml de cloroformo cada vez y después se descartó. Las fases de cloroformo combinadas se lavaron con agua destilada, se secaron sobre carbonato potásico anhidro, se filtraron, y a la misma se adicionaron 50 ml de ciclohexano. La mayor parte de cloroformo se eliminó por destilación a presión reducida. El polvo obtenido se separó por filtración por succión, se lavó con una pequeña cantidad de ciclohexano y se secó a alto vacío, dando 2,1 g (85%) de un producto microcristalino de color ébano con un punto de fusión de 261°C y una Tg de 109°C. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,77 (d, 2H, o-H de 2-fenilo), 8,29 (d, 2H, o-H de 9-fenilo), 7,81 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 7,67 (d, 2H, o-H de 4-fenilo), 7,56-7,44 (m, 10H, H arom.), 7,42 (d, 2H, fenilo), 7,32 (d, 2H, fenilo), 3,07 (m, 2H), 2,93 (m, 2H), 2,44 (s, 3H).

60 En THF, 2,7,9-trifenil-5,6-dihidro-4-p-toluilpirido[3,2-h]quinazolina 7b presenta un potencial de reducción de media onda E<sub>1/2</sub><sup>1,red</sup> de -2,29 V (ΔE<sub>p</sub><sup>1,red</sup> = 70 mV) vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. La reducción es reversible. Dentro de la ventana disponible en THF, no se puede medir un potencial de oxidación.

65

## ES 2 350 409 T3

### Etapa 7

#### *Síntesis de 2,7,9-trifenil-4-p-toluilpirido[3,2-h]quinazolina 8b*

5 Se suspendieron 2,5 g de 2,7,9-trifenil-5,6-dihidro-4-p-toluilpirido[3,2-h]quinazolina (3,98 mmol) en 100 ml de dietilenglicol y se disolvieron calentándolos y, a continuación, se adicionaron 500 mg de Pd/C (al 10%) en porciones. La suspensión se calentó a ebullición y se calentó a reflujo hasta que el material de partida ya no era detectable por CCF. Se adicionaron 50 ml de agua destilada, la mezcla se continuó a agitar a temperatura ambiente durante 30 min y se filtró. El residuo se lavó con 300 ml de agua destilada en porciones y se secó por succión hasta quedar completamente  
10 seco. A continuación, el residuo se lavó con 600 ml de cloroformo en porciones. El filtrado se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró. La solución se evaporó hasta quedar seca. El residuo de color crema se disolvió en 50 ml de cloroformo calentándolo ligeramente, la solución se filtró y el filtrado se introdujo en 100 ml de ciclohexano. La solución de color amarillo claro se concentró a la mitad del volumen, lo cual llevó a la deposición de un precipitado de color ébano similar a algodón. El precipitado se separó por filtración por succión, se lavó con ciclohexano así como  
15 éter dietílico y se secó a alto vacío, dando 1,5 g (75%) de un polvo blanco microcristalino similar a algodón con un punto de fusión de 261°C. No se podía detectar una Tg por DSC.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub> sólo contiene las señales de 2,4,7,9-tetrafenil-5,6-dihidro-pirido[3,2-h]quinazolina. Las señales de los protones de metileno del educto a 3,07 (dd, 2H) y 2,95 (dd, 2H) han desaparecido, es decir,  
20 la dehidrogenación ha discurrido completamente.

En THF, 2,7,9-trifenil-4-p-toluilpirido[3,2-h]quinazolina 8b presenta un potencial de reducción de media onda  $E_{1/2}^{I,red}$  de -2,29 V ( $\Delta E_p^{I,red} = 70$  mV) vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. La reducción es reversible. Dentro de la ventana disponible en THF,  
25 no se puede medir un potencial de oxidación.

No se ha podido observar una temperatura de descomposición de 8b (DSC) en nitrógeno hasta 500°C. Por tanto, esta clase compuestos puede someterse a una alta carga térmica. La temperatura de sublimación de 8b es de 272°C y por tanto se encuentra sustancialmente por encima de la marca de 200°C.

30 Una comparación de las temperaturas de transición vítrea de 7b y 8b con BPhen demostró que la estabilidad morfológica de BPhen es muy baja, pero la de 7a y 8a es mucho más alta.

#### Ejemplo 3

35 Un sustrato de vidrio se proveyó de contactos constituidos por óxido de indio-estaño. A continuación, sobre el sustrato se produjo una capa de 7a dopada con un dopante de la estructura Ia. La concentración de dopante Ia es de un 5% en moles. La conductividad de la capa es de  $4,13 \cdot 10^{-6}$  S/cm a temperatura ambiente.

#### 40 Ejemplo 4

Un sustrato de vidrio se proveyó de contactos constituidos por óxido de indio-estaño. A continuación, sobre el sustrato se produjo una capa de 8a dopada con un dopante de la estructura Ia. La concentración de dopante Ia es de un  
45 5% en moles. La conductividad de la capa es de  $1,84 \cdot 10^{-5}$  S/cm a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 5

50 Un sustrato de vidrio se proveyó de contactos constituidos por óxido de indio-estaño. A continuación, sobre el sustrato se produjo una capa de 7b dopada con un dopante de la estructura Ia. La concentración de dopante Ia es de un 5% en moles. La conductividad de la capa es de  $2,05 \cdot 10^{-5}$  S/cm a temperatura ambiente.

#### 55 Ejemplo 6

Un sustrato de vidrio se proveyó de contactos constituidos por óxido de indio-estaño. A continuación, sobre el sustrato se produjo una capa de 8b dopada con un dopante de la estructura Ia. La concentración de dopante Ia es de un  
60 5% en moles. La conductividad de la capa es de  $2,76 \cdot 10^{-5}$  S/cm a temperatura ambiente.

#### Ejemplo comparativo 7

65 En el Ejemplo Comparativo 7, se repitió el procedimiento según los Ejemplos 3 a 6, pero utilizando, en lugar de los materiales de matriz 7a, 8a o 7b, 8b, el material BPhen conocido de la literatura. La conductividad obtenida de la capa era de  $4 \cdot 10^{-9}$  S/cm.

## ES 2 350 409 T3

Una comparación de las conductividades de los Ejemplos 3 a 6 con los valores de conductividad para los materiales de matriz conocidos del estado de la técnica Alq3, BPhen o BAlq3 (Tabla 1 y Ejemplo Comparativo 7) demostró para la clase de sustancias 8 una conductividad claramente mejor en 3-4 ordenes de magnitud.

5

### Ejemplo 8

10 Un sustrato de vidrio se proveyó de contactos constituidos por óxido de indio-estaño. En el mismo, se depositaron consecutivamente las siguientes capas: espiro-TTB dopado con el dopante tipo p 2-(6-dicianmetilen-1,3,4,5,7,8-hexafluoro-6H-naftalen-2-iliden)-malonitrilo (50 nm, 1,5% en peso)/N,N'-di(naftalen-2-il)-N,N'-difenilbenzidina (10 nm), N,N'-di(naftalen-2-il)-N,N'-difenilbenzidina dopada con el emisor (emitter) bis(2-metildibenzo-[f,h]quinoxalin)(acetilacetionato) de iridio(III) (20 nm, 10% en peso)/2,4,7,9-tetrafenilfenantrolina (10 nm)/8a dopado con Ia (60 nm, 8% en peso)/Al (100 nm). El diodo electroluminiscente así preparado emite luz de color naranja-rojo y presenta los siguientes parámetros de funcionamiento a 1.000 cd/m<sup>2</sup>: 3,2 V y 20 cd/A.

15

### Ejemplo comparativo 9

(Estado de la técnica)

20

Se preparó una estructura OLED tal como la del Ejemplo 6. En lugar de la capa de transporte de electrones 8a dopada tipo n con Ia, se utilizó la capa de transporte de electrones 8a sin dopar. Dicha OLED presenta los siguientes parámetros de funcionamiento a 100 cd/m<sup>2</sup>: 18,2 V y 7,4 cd/A.

25

Por tanto, la utilización de 8a dopada con Ia como capa de transporte de electrones produce una estructura OLED que presenta una tensión de funcionamiento más baja y/o una eficiencia de corriente más alta. Por tanto, la eficiencia de potencia del componente es también más alta.

30

Las características expuestas en la descripción y las reivindicaciones pueden ser esenciales tanto individualmente como en cualquier combinación para llevar a cabo la invención en sus distintas formas de realización.

35

40

45

50

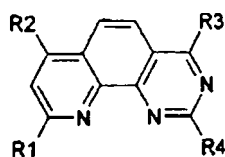
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Pirido[3,2-h]quinazolinas de la estructura 8 siguiente:



Estructura 8

y/o sus derivados 5,6-dihidro,

en la que

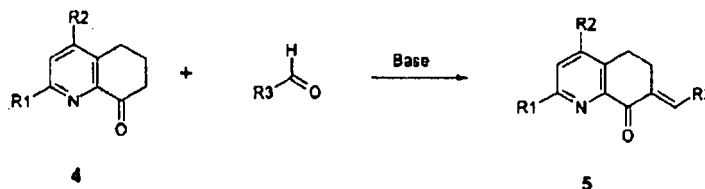
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son arilo, heteroarilo, alquilo de la fórmula CHR<sub>2</sub>, siendo R = alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o alquilo de la fórmula CR<sub>3</sub>, sustituidos o no sustituidos, siendo R = alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;

R<sup>3</sup> se ha seleccionado de entre H, alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo y heteroarilo, sustituidos o no sustituidos;

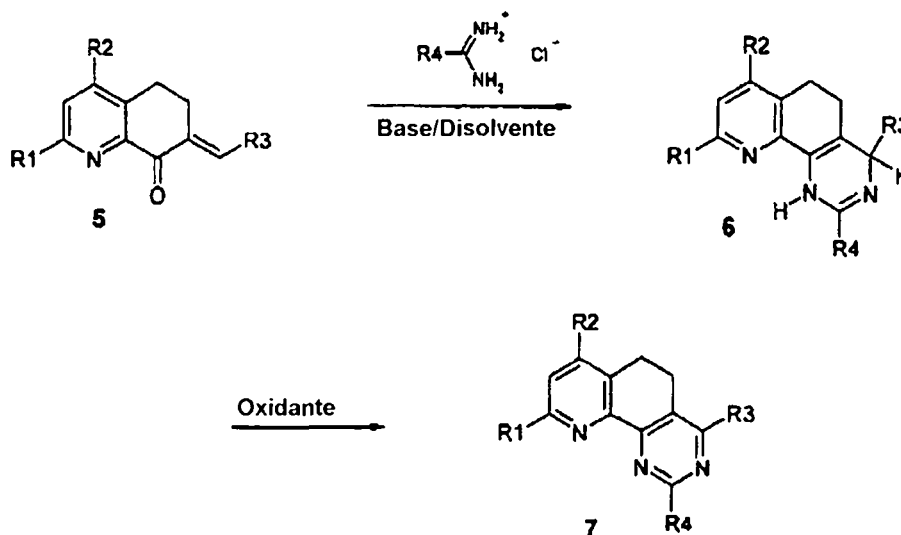
R<sup>4</sup> se ha seleccionado de entre H, alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, heteroarilo, sustituidos o no sustituidos, NH<sub>2</sub>, NHR, siendo R alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, NR<sub>2</sub>, siendo R alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, N-alquilarilo, N-arilo<sub>2</sub>, carbazolilo, dibenzazepinilo y CN.

2. Procedimiento para la preparación de pirido[3,2-h]quinazolinas y/o de sus derivados 5,6-dihidro, que comprende las siguientes etapas:

(i) hacer reaccionar una quinolinona 2,4-disustituída de la fórmula 4 con un aldehído en presencia de una base para dar una benzilidenohidroquinolinona 5 según el siguiente esquema de reacción:



(ii) hacer reaccionar la benzilidenohidroquinolinona 5 con hidrocloreuro de benzamidinio en condiciones básicas para dar una 1,4,5,6-tetrahidropirido[3,2-h]quinazolina 6, seguido de oxidación para dar una 5,6-dihidropirido[3,2-h]quinazolina 7 según el siguiente esquema de reacción:





## ES 2 350 409 T3

- los enlaces a-c, b-d, c-e y d-f, pero no simultáneamente a-c y c-e y no simultáneamente b-d y d-f pueden estar insaturados,
- 5 - los enlaces a-c, b-d, c-e y d-f pueden formar parte de un sistema cíclico saturado o insaturado, que puede contener también los heteroelementos O, S, Se, N, P, Ge, Sn, o
- los enlaces a-c, b-d, c-e y d-f forman parte de un sistema cíclico aromático o aromático condensado, que puede contener también los heteroelementos O, S, Si, N,
- 10 - siendo el átomo E un elemento de un grupo principal
- formando el elemento estructural a-E-b opcionalmente parte de un sistema cíclico saturado o insaturado, que puede contener también los heteroelementos O, S, Se, N, P, Si, Ge, Sn, o
- 15 - formando el elemento estructural a-E-b opcionalmente parte de un sistema cíclico aromático, que puede contener también los heteroelementos O, S, Se, N.

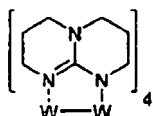
20 11. Material semiconductor según la reivindicación 10, **caracterizado** porque M es Mo o W.

12. Material semiconductor según la reivindicación 10, **caracterizado** porque R<sub>9</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> son H y R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>20</sub> son alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alqueniilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, heteroarilo, -NRR o -OR.

25 13. Material semiconductor según la reivindicación 10, **caracterizado** porque E es seleccionado de entre el grupo constituido por C, N, P, As, Sb.

14. Material semiconductor según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el dopante presenta la siguiente estructura Ia:

30



Estructura Ia = W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub>

40 15. Material semiconductor según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque el dopante es un metal alcalino y/o alcalinotérreo.

16. Material semiconductor según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el dopante es el cesio.

45 17. Material semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material de matriz presenta un nivel de energía para el orbital molecular más bajo sin ocupar (LUMO) que se diferencia del potencial de ionización (HOMO) del dopante en 0-0,5 V.

50 18. Material semiconductor según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el nivel de energía del material de matriz se diferencia del potencial de ionización del dopante en 0-0,3 V.

19. Material semiconductor según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el nivel de energía del material de matriz se diferencia del potencial de ionización del dopante en 0-0,15 V.

55 20. Material semiconductor según una de las reivindicaciones 6 a 19, **caracterizado** porque el material de matriz presenta un nivel de energía LUMO que es inferior al potencial de ionización (HOMO) del dopante.

21. Material semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores 6 a 20, **caracterizado** porque la concentración del dopante está es de 0,5 a 25 por ciento en peso.

60

22. Material semiconductor según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la concentración del dopante es de 1 a 10 por ciento en peso.

65 23. Material semiconductor según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la concentración del dopante es de 2,5 a 5 por ciento en peso.

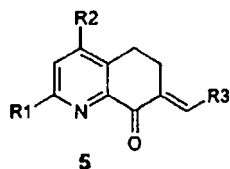
## ES 2 350 409 T3

24. Material semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores 6 a 23, **caracterizado** porque la temperatura de transición vítrea Tg del material de matriz es superior a la de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina.

5 25. Material semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores 6 a 24, **caracterizado** porque el material de matriz presenta una temperatura de evaporación de por lo menos 200°C.

26. Diodo electroluminiscente orgánico, que comprende un material semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores 6 a 25.

10 27. Benzilidenohidroquinolinona de la fórmula 5



20 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> están definidos tal como en la reivindicación 1.

25

30

35

40

45

50

55

60

65