



(10) DE 10 2020 205 182 A1 2021.10.28

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: 10 2020 205 182.8

(22) Anmeldetag: 23.04.2020

(43) Offenlegungstag: 28.10.2021

(51) Int Cl.: **C07F 5/02** (2006.01)

**C09K 11/06** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Universität Bremen, 28359 Bremen, DE;**  
**Université de Rennes 1, Rennes, FR**

(74) Vertreter:  
**Maikowski & Ninnemann Patentanwälte**  
**Partnerschaft mbB, 10707 Berlin, DE**

(72) Erfinder:  
**Staubitz, Anne, Prof.Dr., 24229 Strande, DE;**  
**Hoffmann, Jonas, 22455 Hamburg, DE; Hissler,**  
**Muriel, Prof. Dr., Thorigné Foulliard, FR**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**LI, Gang [u.a.]: Synthesis, characterization, physical properties, and OLED application of single BN-fused perylene diimide. In: Journal of Organic Chemistry, The. 2014, Bd. 80, H. 1, S. 196-203. - ISSN 0022-3263 (p) ; 1520-6904 (e). DOI: 10.1021/jo502296z.**

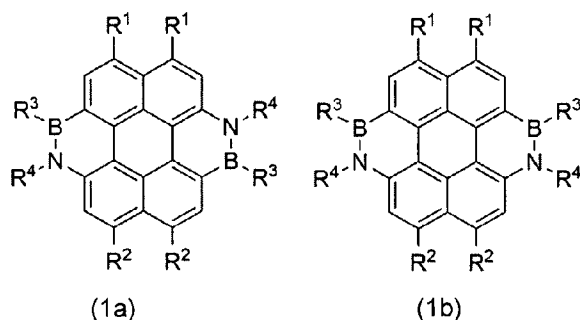
**XIAO, Pu [et al.]: Red-Light-Induced Cationic Photopolymerization: Perylene Derivatives as Efficient Photoinitiators. In: Macromol. Rapid Commun. 2013, 34, 1452 - 1458.**

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

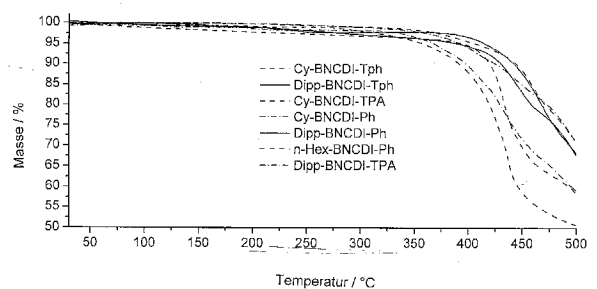
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Perylenderivate, ihre Synthese und ihre Verwendung in organischen Vorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Perylenderivat der allgemeinen Formeln (1a, 1b)



ein Verfahren zu dessen Synthese und eine organische Vorrichtung, die diese enthält.



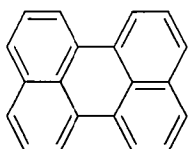
## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Perylenderivate, ein Syntheseverfahren zu deren Herstellung und organische Vorrichtungen, die diese Derivate enthalten.

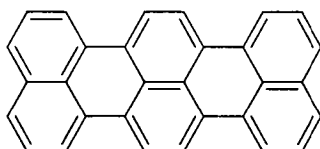
## Beschreibung

**[0002]** Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bilden eine große Klasse halbleitender kleiner Moleküle, darunter Pentacen, Anthracen, Ruben und die große Gruppe der Rylene.

**[0003]** Rylene basieren auf Naphthalin-Einheiten, die in Peri-Stellungen verknüpft sind. Mehrere Naphthalin-Einheiten können angefügt werden und bilden Verbindungen wie Perylen a oder Terrylen b (siehe unten).



a

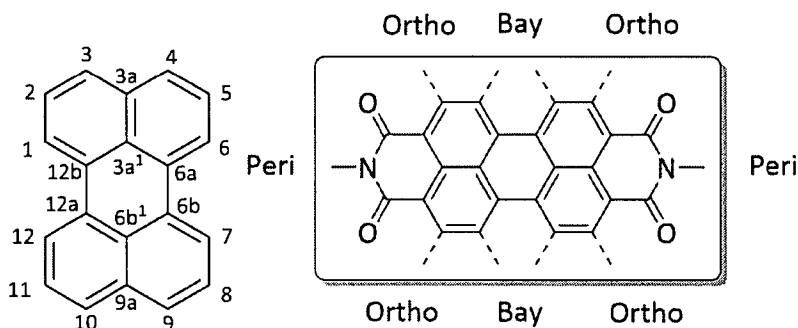


b

**[0004]** Insbesondere Perylen und seine Derivate sind für ihre intensive Absorption von sichtbarem Licht, ihre hohe Stabilität, ihre Fähigkeit zur Elektronenaufnahme und ihre einheitliche Lumineszenz-Quantenausbeute nützlich. Aufgrund ihrer Eigenschaften werden sie aktiv für optoelektronische und photovoltaische Geräte, thermografische Prozesse, Energieübertragungskaskaden, Leuchtdioden und Nah-Infrarot-absorbierende Systeme erforscht.

**[0005]** In den letzten Jahren sind Perylenderivate synthetisiert worden, die bessere Anwendungen und Leistungen ermöglichen. Unter ihnen haben Perylendiimide (PDIs) hervorragende physikalische und chemische Eigenschaften gezeigt. Der Hauptgrund für ihre hervorragenden optischen und elektronischen Eigenschaften ist ihre erweiterte  $\pi$ -Konjugation und ihr planares aromatisches System. Sie sind die vielversprechendsten Materialien für den Elektronentransport mit einer niedrigen Elektronenaffinität und einer hohen Elektronenbeweglichkeit. Außerdem sind PDIs kostengünstiger als andere n-Typ-Halbleiter wie z.B. Fullerene (C60, PCBM). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Acenaphylen als Vorstufe von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) aus dem Steinkohlenteer isoliert werden kann.

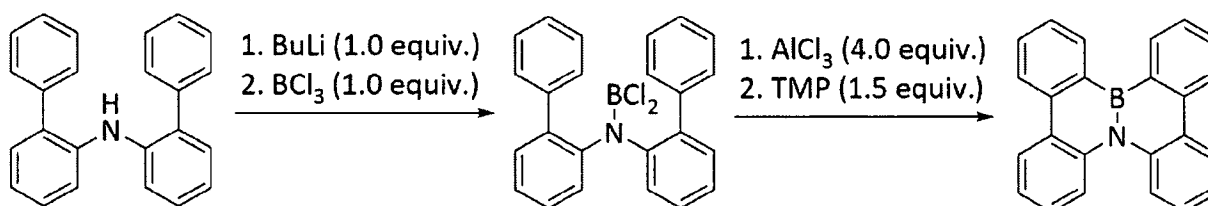
**[0006]** Substitutionen von PDIs können in verschiedenen Positionen durchgeführt werden, die in bay (1,6,7, 12), ortho (2,5,8,11) und peri-Position (3,4,9,10, siehe Schema unten) kategorisiert werden können. Eine einfache synthetische Strategie, um PDIs zu funktionalisieren oder mit größeren Systemen zu kombinieren, ist die Imidisierungsreaktion in peri-Position. Üblicherweise wird die Peri-Position mit Gruppen substituiert, die die Löslichkeit in Lösung unterstützen und / oder die Morphologie der PDIs im festen Zustand definieren.



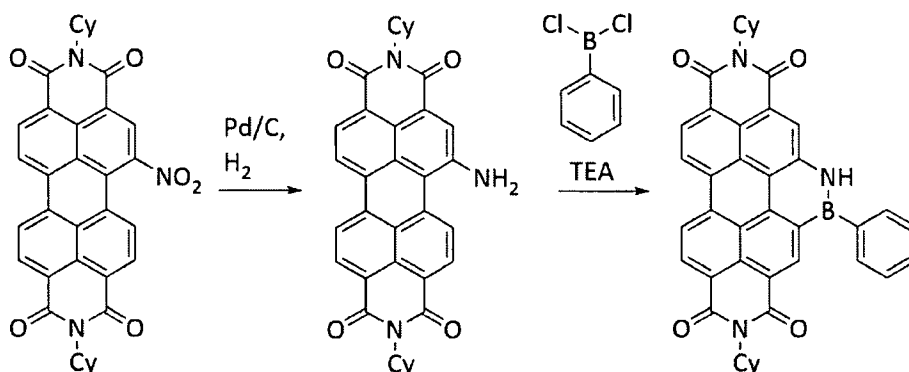
**[0007]** In jüngster Zeit hat die Azaborin-Chemie, die eine B=N-Bindung als isoelektronischen Ersatz für eine C=C-Bindung in Benzol einsetzt, an Interesse in der organischen Elektronik gewonnen. Der Versuch, BN-Einheiten in neuartige  $\pi$ -konjugierte Moleküle einzubauen, führt zu strukturell ähnlichen Systemen im Vergleich zu den Kohlenstoff-Analoga, aber mit veränderten elektronischen und optischen Eigenschaften.

**[0008]** Während verbesserte oder ergänzende optoelektronische Eigenschaften wünschenswert sind, ist es sehr anspruchsvoll, Azaborine selbst zu synthetisieren. Eine Methode zur Bildung von 1,2-Azaborinen ist der Einsatz von Annulationsreaktionen. Der Einbau in ein elektronenarmes Arensystem ist aufgrund einer intramolekularen elektrophilen Borylierungsreaktion, die immer am Anfang der Reaktionssequenz steht, ungünstig. Trotz solcher Schwierigkeiten ist die Implementierung von Bor-Stickstoff-Einheiten in polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe jedoch höchst wünschenswert, da hierdurch eine zehnfach höhere intrinsische Lochbeweglichkeit und hervorragende optische Eigenschaften als bei ihren Vollkohlenstoff-Analoga erreicht werden.

**[0009]** Hatakeyama et al. (JACS, 2011, 133, 18614-18617) berichteten über die erste BN-kondensierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffverbindung als 4b-aza-12b-Boradibenzo[*g,p*]chrysen. Die Synthese dieser Verbindung wurde über eine Tandem-Friedel-Crafts-Typ-Reaktion durchgeführt, die durch Aluminiumtrichlorid katalysiert wurde:



**[0010]** Li et al. (JOC, 2015, 80, 196-203) veröffentlichten kürzlich ein BN-kondensiertes Perylendiimid, was die erste berichtete BN-Annulationsreaktion für elektronenarme PAKs ist:

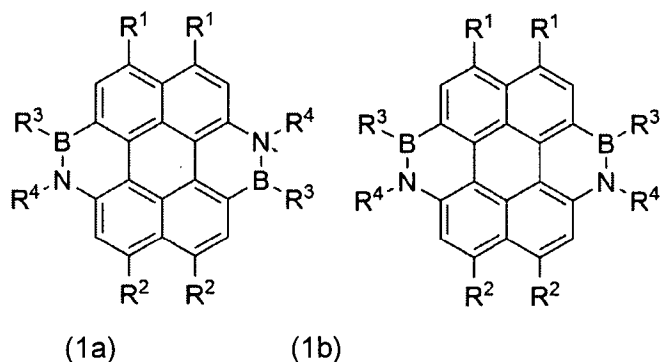


**[0011]** Diese Verbindung zeigte eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 468 nm auf 529 nm und eine höhere Quantenausbeute im Vergleich zu ihrem reinen Kohlenstoff-Analogen. Diese Eigenschaft konnte auf das starke Dipolmoment der BN-Einheit zurückgeführt werden. Sie ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der optischen Bandlücke um 0,30 eV auf 2,34 eV. Dieses PDI wurde als OLED-Bauelement hergestellt, das bei Wellenlängen von 616 nm bis 682 nm emittiert. Es wurde berichtet, dass das Molekül starke Aggregate bildet, was die externe Quanteneffizienz in der OLED löscht.

**[0012]** Es ist daher ein Ziel der Erfindung, pi-verlängerte Perylenderivate bereitzustellen, die interessante optische Eigenschaften aufweisen und gleichzeitig stabil und löslich sind, was weitere Anwendungen ermöglicht.

**[0013]** Dieser Zweck wurde erreicht, indem Perylenderivate gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren zu deren Synthese gemäß Anspruch 12 bereitgestellt wurden.

**[0014]** Dementsprechend wird ein Perylenderivat einer der allgemeinen Formeln (1a) und/oder (1b)

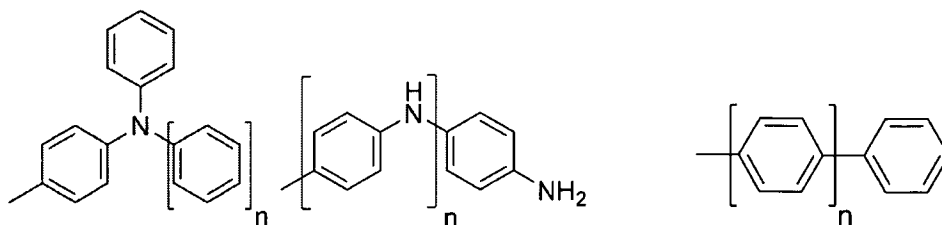


vorgesehen ist, wobei

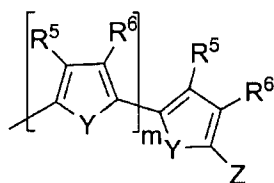
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ausgewählt sind aus einer Gruppe bestehend aus H, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, die jeweils unterbrochen sein können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome substituierte oder einfach substituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl, Carboxy, Amid unterbrochen sein kann;

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können;

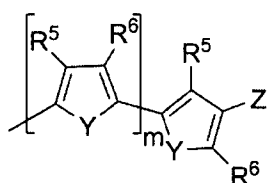
- R<sup>3</sup> ist ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus



wobei n = 0 -5, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 und 4, oder



oder



wobei

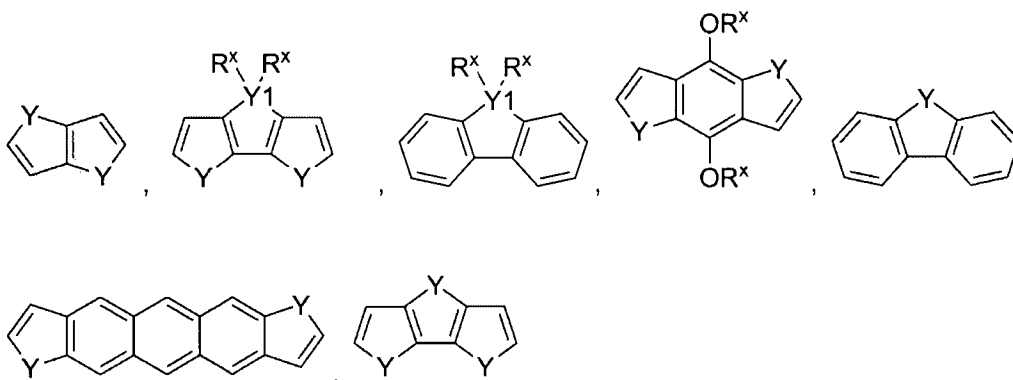
- Y ist N, S oder O,

- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl,

- Z ausgewählt ist aus einer Gruppe, die H, Halogenen, insbesondere Cl, Br, oder jede andere geeignete Abgangsgruppe umfasst, und

- m = 0 -5, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 und 4,

oder



wobei

- Y ist N, S oder O, vorzugsweise S oder O;

- Y1 Si, N oder C ist und Rx ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils unterbrochen sein können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome substituierte oder einfach substituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl und

- R<sup>4</sup> ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte oder monosubstituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl unterbrochen sein können.

**[0015]** Somit wird ein neues Perylenderivat, insbesondere eine Verbindung der Formel (1a), bereitgestellt, das hochstabile polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und BN-Einheiten kombiniert.

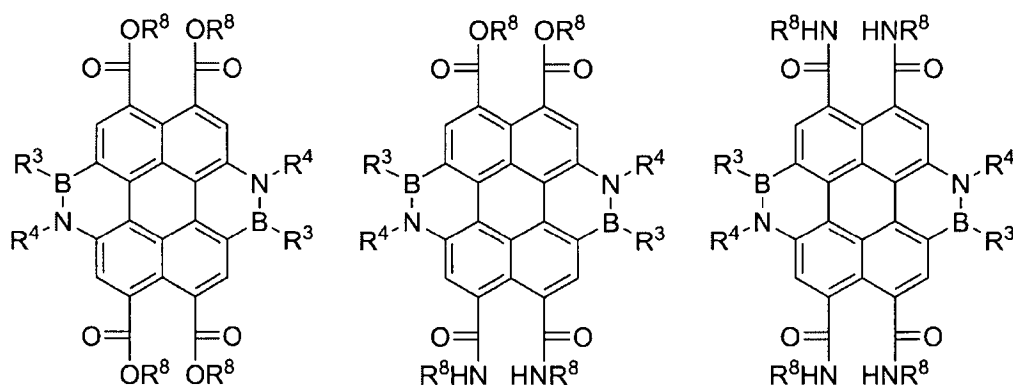
**[0016]** Die vorliegenden Perylenderivate (die auch als Coronendiimide bezeichnet werden können) sind Moleküle mit einzigartigen optoelektronischen Eigenschaften, die bei höheren Temperaturen stabil sind und Wechselwirkungen mit Lewis-Säuren und Lewis-Basen zeigen. Die hohe Stabilität und die angepasste Löslichkeit ermöglichen ihre Anwendung im Bereich der organischen Elektronik und Sensorik. Insbesondere überwinden die vorliegenden Systeme das Problem der unerwünschten hypochromen Verschiebungen in Absorption und Emission. Darüber hinaus können die vorliegenden Moleküle zum Nachweis von Halogeniden, wie z. B. Fluorid, oder Lewis-Säuren, wie z. B. Bortribromid, in einem organischen Medium verwendet werden.

**[0017]** In einer Ausführungsform des vorliegenden Perylenderivats sind die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> aus einer Gruppe ausgewählt, die C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl und C<sub>6</sub>-Aryl umfasst. Im Falle eines C<sub>6</sub>-Arylrings kann der Ring vorzugsweise mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppe substituiert sein.

**[0018]** In einer weiteren Ausführungsform können die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> -COOR<sup>8</sup> umfassen, das eine Anhydridbildung ermöglicht (so können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Teil eines Anhydridrings gemäß -CO-O-CO- oder -CONHR<sup>8</sup> sein, das eine Imidringbildung gemäß -CO-NR<sup>8</sup>-CO- ermöglicht).

**[0019]** R<sup>8</sup> ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte oder monosubstituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein können. R<sup>8</sup> kann vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Ethyl, Propyl sein.

[0020] Beispiele für solche Strukturen sind unten dargestellt:



[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es zu verstehen, dass die Alkyl- und Alkenylanteile lineare oder verzweigte Anteile sein können.

[0022] So beziehen sich die Begriffe „C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl“, „C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl“ und „C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl“ im Rahmen der Erfindung und im gesamten Text auf Einheiten wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, s-Butyl, t-Butyl, Amyl, t-Amyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, n-(2-Ethyl), n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Icosyl (C<sub>20</sub>), n-Docosyl (C<sub>22</sub>), n-Tetracosyl (C<sub>24</sub>), n-Hexacosyl (C<sub>26</sub>), n-Octacosyl (C<sub>28</sub>) und n-Triacontyl (C<sub>30</sub>). Beispiele für verzweigte Alkylreste sind Isopropyl, sec-Butyl, n-(1-Methyl)propyl, n-(1-Ethyl)propyl, n-(1-Methyl)butyl, n-(1-Ethyl)butyl, n-(1-Propyl)butyl, n-(1-Methyl)pentyl, n-(1-Ethyl)pentyl, n-(1-Propyl)pentyl, n-(1-Butyl)pentyl, n-(1-Butyl)hexyl, n-(1-Pentyl)hexyl, n-(1-Hexyl)heptyl, n-(1-Heptyl)octyl, n-(1-Octyl)nonyl, n-(1-Nonyl)decyl, n-(1-Decyl)undecyl, n-(1-Undecyl)dodecyl und n-(1-Dodecyl)tridecyl und dergleichen.

[0023] Die Begriffe „C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl“ und „C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl“ beziehen sich auf Reste wie Vinyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, 3-Butenyl, cis-2-Pentenyl, trans-2-Pentenyl, cis-3-Pentenyl, trans-3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 2-Methyl-3-butenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl und Docenyl, Linoleyl (C<sub>18</sub>), Linolenyl (C<sub>18</sub>), Oleyl (C<sub>18</sub>), Arachidonyl (C<sub>20</sub>) und Emcyl (C<sub>22</sub>).

[0024] Der Begriff „Alkoxy“ bezieht sich auf Einheiten wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, t-Butoxy, Hexyloxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy und dergleichen.

[0025] Die Begriffe „C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl“ und „C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl“ umfassen Gruppen wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

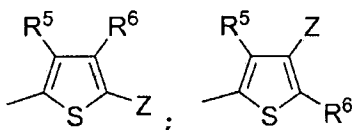
[0026] Der Begriff „Aryl“ bezieht sich auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6-14, vorzugsweise 6-10 Kohlenstoffatomen, die keine Heteroatome enthalten. Beispiele sind Phenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl.

[0027] Der Begriff „Heteroaryl“ bezieht sich auf aromatische Ringsysteme mit 5-14 Ringatomen, die neben C-Atomen 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome als Ringglieder enthalten, die aus O, S, N ausgewählt sind, wie Furyl, Thieryl, Pyrrolyl, Isoxazolyl und dergleichen.

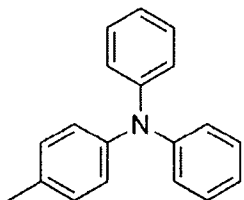
[0028] Es ist auch zu verstehen, dass die verschiedenen Einheiten substituierte oder nicht substituierte Einheiten sein können. Substitution bedeutet, dass die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Aryleinheiten einen oder mehrere Substituenten enthalten können.

[0029] Der Begriff „substituiert“ in Verbindung mit Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl bezieht sich auf die Substitution von einem oder mehreren Atomen, üblicherweise H-Atomen, durch einen oder mehrere der folgenden Substituenten: Halogen, Hydroxy, geschütztes Hydroxy, Oxo, geschütztes Oxo, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Amino, geschütztes Amino, primäres, sekundäres oder tertiäres Amino, heterocyclischer Ring, Heteroaryl, wie Imidazolyl, Indolyl, Pyrrolidinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Acyloxy, Nitro, Carboxy. Die substituierten Gruppen können ein- oder zweifach mit gleichen oder unterschiedlichen Substituenten substituiert sein.

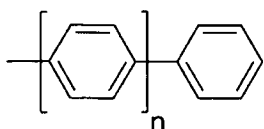
**[0030]** Es ist noch weiter bevorzugt, wenn der Rest  $R^3$



oder



oder



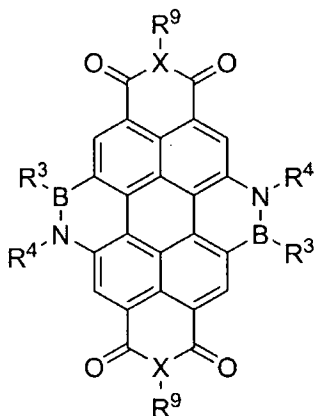
mit  $n=0, 1$

wobei die Reste  $R^5$  und  $R^6$  aus einer Gruppe ausgewählt sind, die H,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, besonders bevorzugt Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, oder Cyclohexyl umfasst.

**[0031]** In einer anderen Ausführungsform kann die Einheit  $R^3$  Thieno[3,2-b]thiophen (worin Y S ist), 4H-Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol (worin Y S ist und Y1 N ist und Rx H ist), Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']Dithiophen (worin Y S ist, Y1 C ist und Rx H ist), 9H-Carbazol (worin Y N ist), Fluorenyl (worin Y C ist), 4,8-Bis[(2-butyloctyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (worin Y S ist), Dibenzob[b,d]thiophen (worin Y S ist), Anthra[2,3-b:6,7-b']dithiophen (worin Y S ist) und Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen (worin Y S ist).

**[0032]** In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden Perylenderivats ist die Einheit  $R^4$  aus einer Gruppe ausgewählt, die H,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl, besonders bevorzugt Hexyl, wie n-Hexyl, oder Cyclohexyl umfasst.

**[0033]** In einer Variante wird ein Perylenderivat der allgemeinen Formel (2) bereitgestellt



(2)

wobei

- X = O oder N

- R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> haben die obige Bedeutung, und

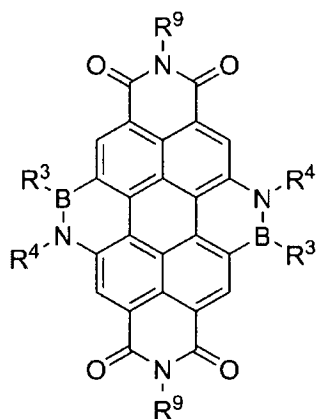
- R<sup>9</sup> abwesend ist oder ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils unterbrochen sein können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome Schwefelatome, substituierte oder einfach substituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl.

**[0034]** In einer Ausführungsform des vorliegenden Perylenderivats ist die Einheit R<sup>9</sup> aus einer Gruppe ausgewählt, die C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-Aryl umfasst. Im Falle eines C<sub>6</sub>-Arylrings kann der Ring vorzugsweise mit einer C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, substituiert sein.

**[0035]** In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden Perylenderivats ist der Anteil R<sup>9</sup> ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, Dodecyl, wie n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, Cyclohexyl, 3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl oder 2,6-Diiso-propylphenyl, C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>, C(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>2</sub>; 2,5-Di-t-butylbenzol, 3,5-Di-t-butylbenzol.

**[0036]** In einer Ausführungsform kann R<sup>9</sup> subst. C<sub>6</sub>-Aryl, Cyclohexyl, n-Hexyl sein; R<sup>4</sup> kann Hexyl sein, und R<sup>3</sup> kann Thiophen, C<sub>6</sub>-Aryl, 4-(Diphenylamino)phenyl sein.

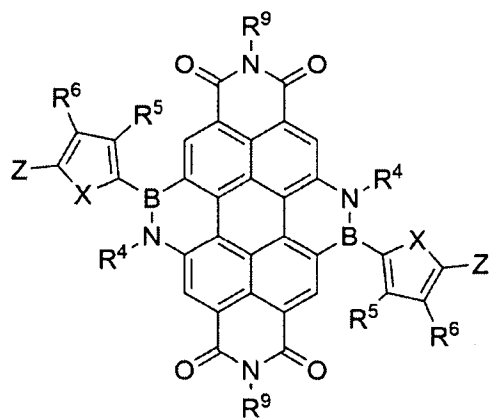
**[0037]** In einer weiteren Variante wird ein Perylenderivat der allgemeinen Formel (3) bereitgestellt



(3)

worin R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup> die obigen Bedeutungen haben.

**[0038]** In einer weiteren bevorzugten Variante wird ein Perylenderivat der allgemeinen Formel (4) bereitgestellt



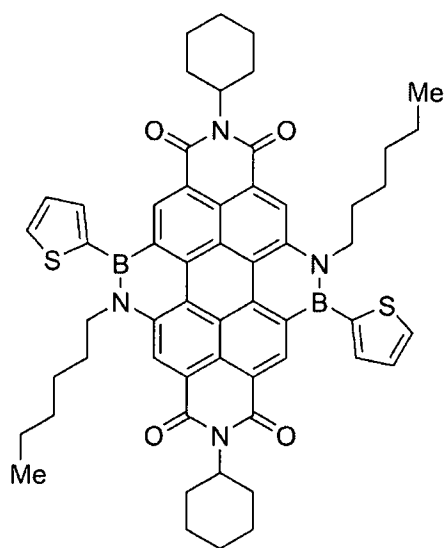
(4),

worin  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^9$ , Y und Z die obigen Bedeutungen haben.

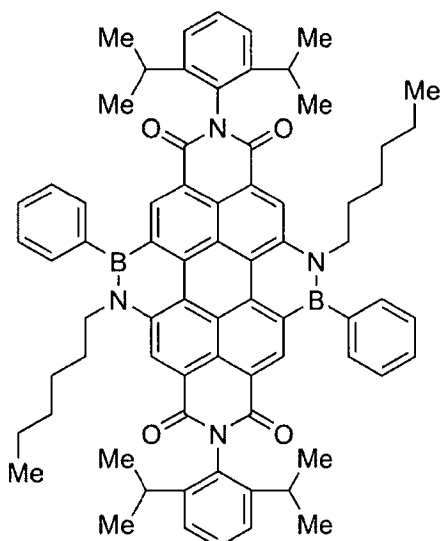
**[0039]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Verbindung der Formel (4), dass  $R^4$  und  $R^9$  n-Hexyl oder Cyclohexyl sind und  $R^5$  und  $R^6$  H, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder n-Hexyl sind.

**[0040]** Es ist auch bevorzugt, wenn Y O, N oder S ist, vorzugsweise S. Z kann H oder Br, I, Cl, OTs, ONos, OMes sein oder sogar als (Halb-)Metall wie B, Sn, Si, Ge enthalten. In diesem Fall ist  $Z = M = BR_2$   $B(OR)_2$ , B-MIDA-Ester,  $SnR_3$ ,  $SiR_3$ ,  $GeR_3$ .

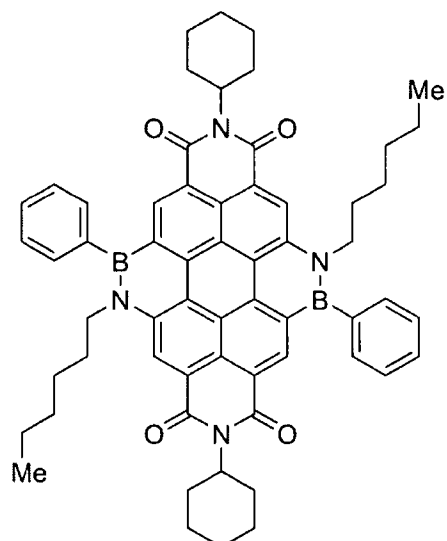
**[0041]** In einer spezifischen Variante hat die vorliegende Verbindung eine der folgenden Strukturen:



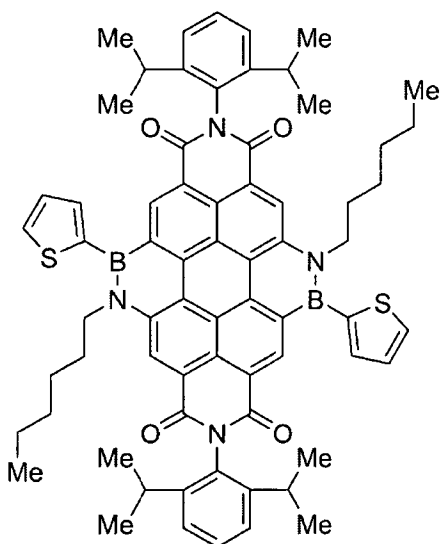
(5a)



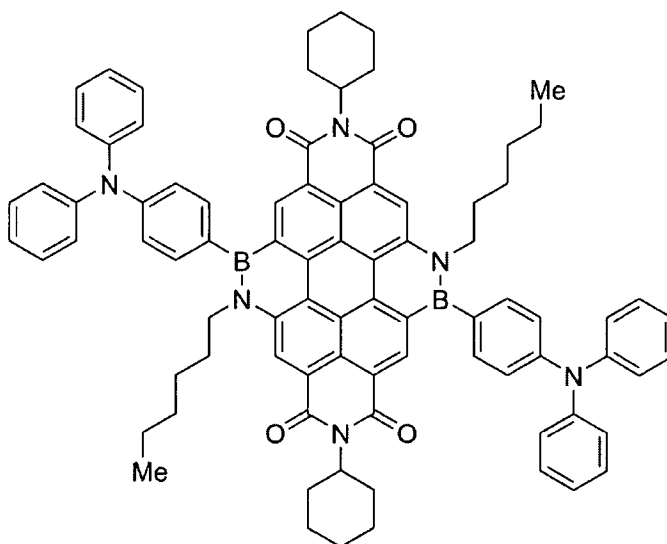
(5b)



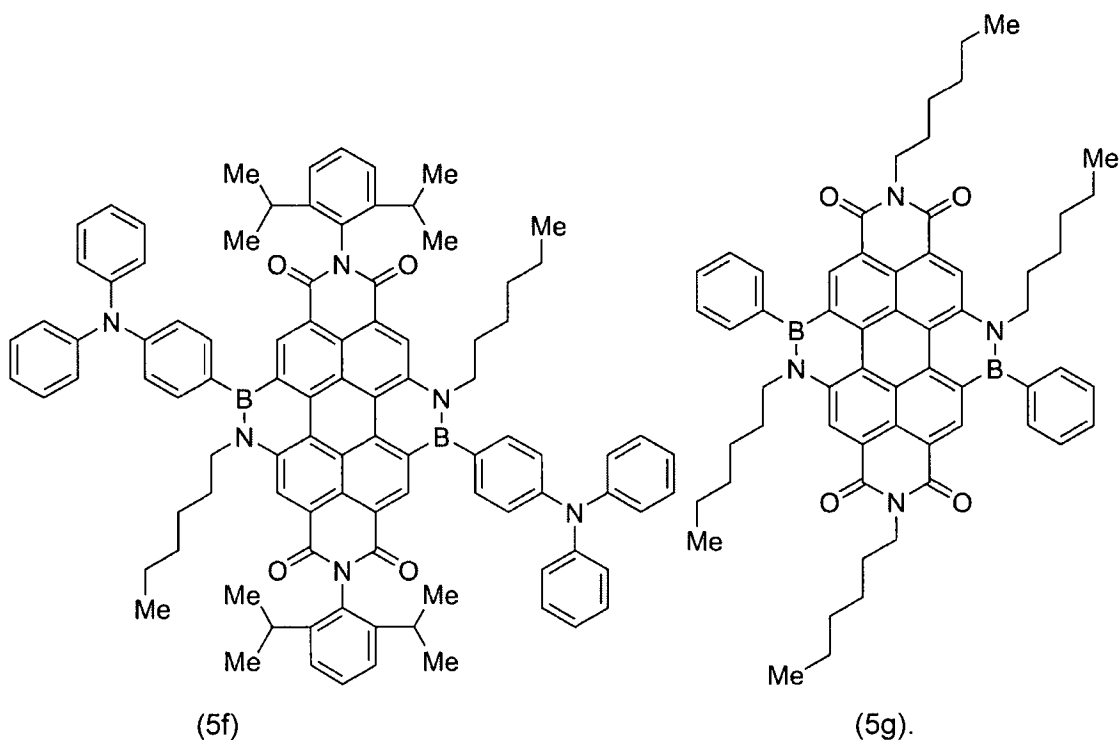
(5c)



(5d)



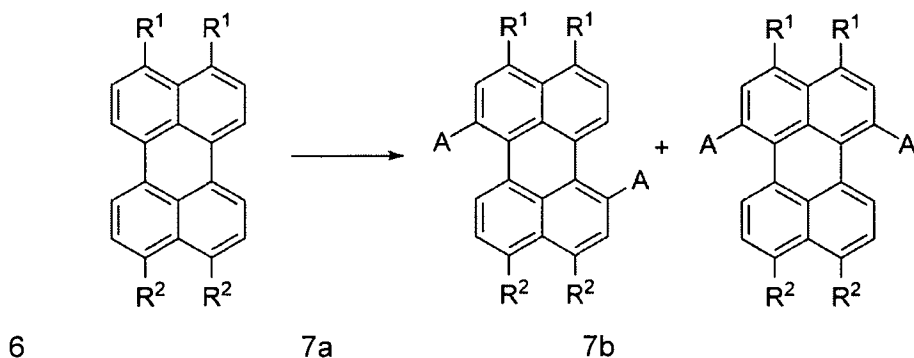
(5e)



**[0042]** Das vorliegende Perylenderivat kann in organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), photovoltaischen Geräten, fluoreszierenden Kollektoren und elektrographischen Geräten verwendet werden.

**[0043]** Das vorliegende Perylenderivat kann in einem Syntheseverfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst:

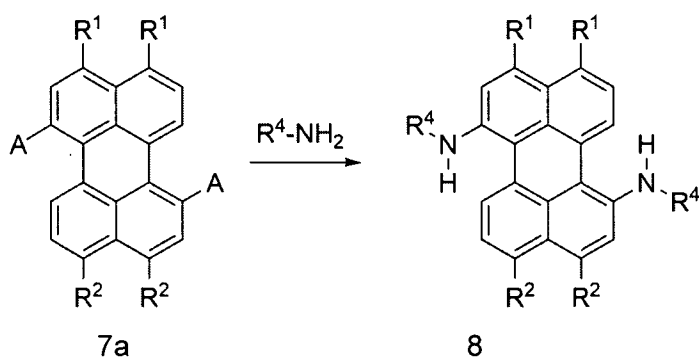
a) Umsetzen mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (6) zu mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (7a) und/oder (7b) durch Einführen mindestens eines Restes A gemäß dem allgemeinen Schema (I)



wobei

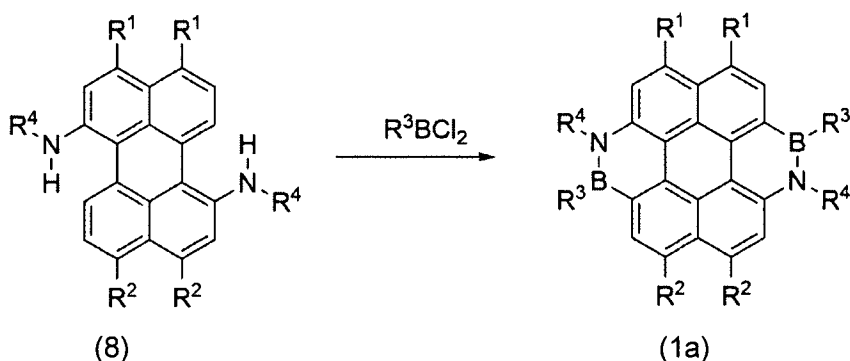
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben genannten Bedeutungen haben;
- Teil A eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe, die Halogene, insbesondere Br und Cl, vorzugsweise Br, umfasst;

b) Aminierung der mindestens einen Verbindung (7a, 7b), insbesondere der Verbindung (7a), mit mindestens einem Amin R<sup>4</sup>-NH<sub>2</sub> unter Bildung mindestens einer diamino-substituierten Verbindung (8) nach dem allgemeinen Schema (II)



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  und A die obige Bedeutung haben;

c) Umsetzen der mindestens einen diaminierten Verbindung (8) mit mindestens einer Boranverbindung  $\text{R}^3\text{BCl}_2$  zu mindestens einer Verbindung gemäß den allgemeinen Formel (1a) nach dem allgemeinen Reaktionsschema (III)

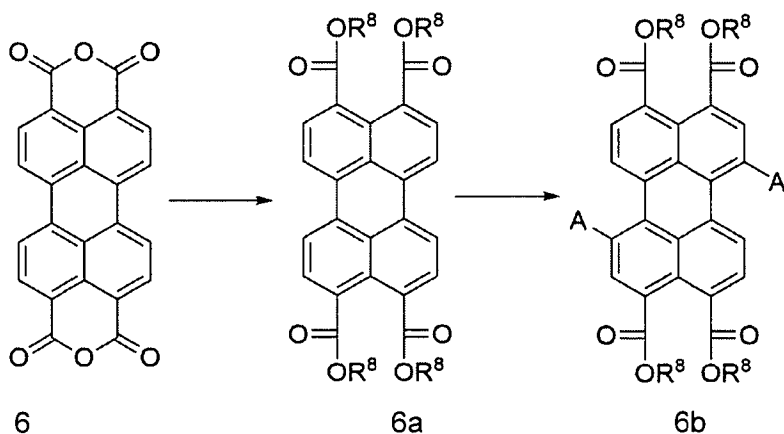


worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die obige Bedeutung haben.

**[0044]** Es versteht sich, dass die in Schritt a) erhaltenen Verbindungen (7a) und (7b) unterschiedliche Isomere sind und als Teil eines Isomerengemisches der genannten Verbindungen gebildet werden. Die reinen Isomere werden durch herkömmliche Reinigungstechniken wie Umkristallisation und dergleichen erhalten.

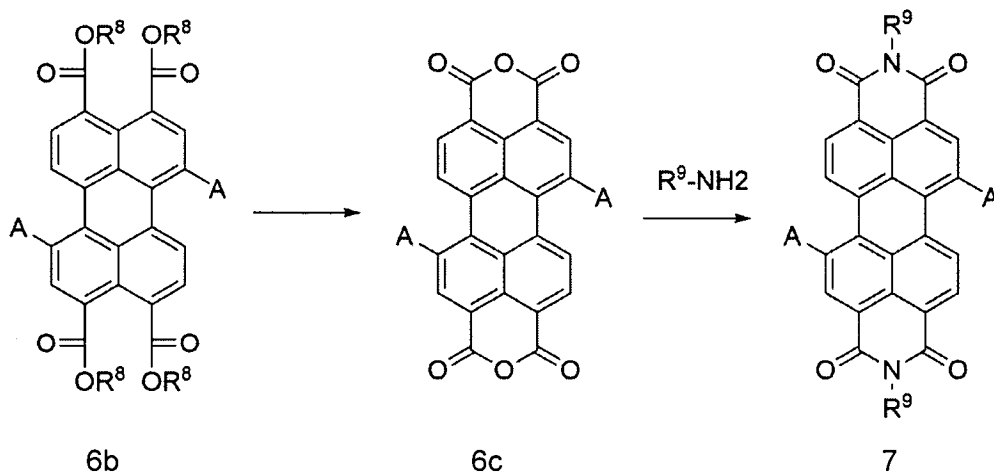
**[0045]** Es versteht sich auch, dass eine Aminierung von Verbindung (7b) gemäß Schritt b) und anschließende Borierung gemäß Schritt c) Verbindung (1b) liefert.

**[0046]** In einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird die Abgangsgruppe A in Schritt a) in einer Teilreaktion a1) ausgehend von Verbindung (6) mit  $\text{X} = \text{O}$  über die Bildung eines Perylentetracarbonsäureesters (6a) zu Verbindung (6b) gemäß dem folgenden Reaktionsschema eingeführt:



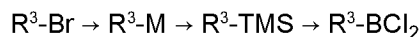
worin A und R<sup>8</sup> die obige Bedeutung haben. R<sup>8</sup> ist vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, insbesondere ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl. Die Abgangsgruppe A kann durch Zugabe eines A-haltigen Gases, wie z. B. Br<sub>2</sub>, in das Reaktionsgemisch eingeführt werden.

**[0047]** In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird in einer anschließenden Teilreaktion a2) Verbindung (6b) über Zwischenverbindung (6c) zu Verbindung (7), worin X N ist, gemäß dem folgenden Reaktionsschema umgesetzt:



worin R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und A die obige Bedeutung haben. Die Anhydridbildung von (6b) bis (6c) erfolgt unter sauren Bedingungen. Die Imidisierungsreaktion von Verbindung (6c) mit R<sup>9</sup>-NH<sub>2</sub> kann ebenfalls unter sauren Bedingungen durchgeführt werden.

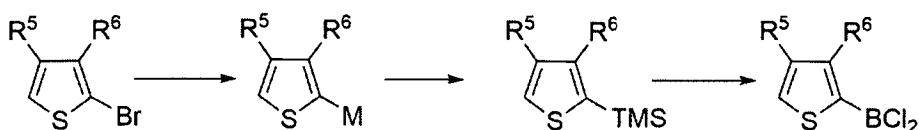
**[0048]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird die in Schritt c) verwendete Boranverbindung R<sup>3</sup>-BCl<sub>2</sub> durch die folgende Reaktionsfolge erhalten:



mit M = MgBr oder Li; wobei R<sup>3</sup> die obige Bedeutung hat.

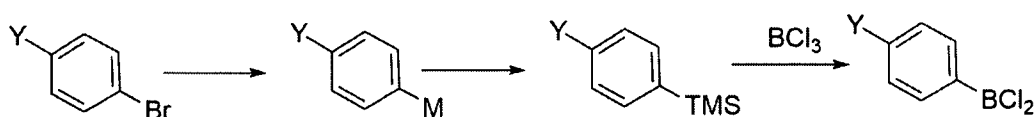
**[0049]** So können die Dichlorarylboranverbindungen durch die Reaktion einer metallorganischen Arylspezies und Bortrihalogeniden, wie Bortrichlorid, synthetisiert werden.

**[0050]** Zum Beispiel kann eine Borverbindung, die ein C<sub>5</sub>-Heteroaryl enthält, durch die folgende Reaktionsfolge erhalten werden:



worin R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y die obigen Bedeutungen haben.

**[0051]** Zum Beispiel kann eine Borverbindung, die ein C<sub>6</sub>-Aryl enthält, durch die folgende Reaktionsfolge erhalten werden:



worin Y NPh<sub>2</sub> oder H sein kann.

**[0052]** Die Borierung gemäß Schritt c) wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base, insbesondere eines tertiärenamins wie Triethylamin oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C, vorzugsweise zwischen 110 und 150°C, durchgeführt.

**[0053]** Wie bereits erwähnt, kann das vorliegende Perylenderivat in organischen Leuchtdioden (OLEDs), photovoltaischen Geräten, fluoreszierenden Kollektoren und elektrographischen Geräten verwendet werden.

**[0054]** Dementsprechend wird eine organische Vorrichtung, wie z. B. OLED, bereitgestellt, die mindestens eines der oben beschriebenen Perylenderivate umfasst.

**[0055]** Die organische Vorrichtung umfasst mindestens eine Anode, mindestens eine Kathode und mindestens eine organische Schicht, die zwischen der mindestens einen Anode und der mindestens einen Kathode angeordnet ist, wobei die organische Schicht mindestens eines der Perylenderivate wie oben beschrieben umfasst.

**[0056]** In einer Ausführungsform der organischen Vorrichtung ist die organische Schicht eine emittierende Schicht (EML), die das mindestens eine Perylenderivat als Dotierstoff enthält. Die Dotierstoffkonzentration des Perylenderivats im organischen Material der organischen Schicht kann zwischen 0,5 und 10 %, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 %, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 % liegen. Spezifische Dotierstoffkonzentrationen können 0,6 %, 1,1 % oder 1,5 % betragen.

**[0057]** Das organische Bauelement kann eine mehrschichtige Struktur umfassen, die die mindestens eine Kathode, die mindestens eine Anode und die mindestens eine dazwischen angeordnete organische Schicht als emittierende Schicht (EML) umfasst und darüber hinaus mindestens eine Lochinjektionsschicht (HIL), mindestens eine Lochtransportschicht (HTL) und mindestens eine Elektronentransportschicht (ETL) umfassen kann.

**[0058]** In einer bevorzugten Ausführungsform hat das organische Bauelement den folgenden Schichtaufbau: Anode, Lochinjektionsschicht (HIL), Lochtransportschicht (HTL), Emitterschicht (EML), Elektronentransportschicht (ETL) und Kathode.

**[0059]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die verschiedenen Schichten eine der folgenden Verbindungen umfassen:

- Anode: mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glas;
- Lochinjektionsschicht (HIL): Kupfer-Phtalocyanin (CuPc), Poly(3,4-ethylendioxythiophen)polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), 4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamin (m-MTDATA), Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl(amin) (TCTA);
- Lochtransportschicht (HTL): N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,10 -biphenyl-4,40 -diamin ( $\alpha$ -NPB) und Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin (TCTA), 1,3-Bis(N-carbazoyl)benzol (mCP), N,N'-bis(Phenanthren-9-yl)-N,N'-bis(Phenyl)-benzidin (PAPB), 4,4'-Cyclohexylenbis[N,N'-bis(4-methylphenyl)-benzidin] (TAPC);
- Elektronentransportschicht (ETL): Tris-(8-hydroxychinolin)-Aluminium (Alq<sub>3</sub>), Fulleren (C<sub>60</sub>), Bathophenanthrolin (BPhen), Bathocuproin (BCP), 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris-(1-phenyl-1H-benzimidazol) (TPBi);
- Kathode: Aluminium-, Aluminium- und Lithiumfluorid-Legierungen, Silber-, Silber- und Magnesium-Legierungen

**[0060]** Das organische Material der emittierenden Schicht (EML) kann 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris-(1-phenyl-1H-benzimidazol) (TPBi), 3,3'-di(9-H-carbazol-9-yl)-1,1'-Biphenyl (mCBP), 4,4'-Bis(N-carbazoyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (CDBP), 4,4'-Bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl (CBP) oder 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi). Diese sind blaue Emittierer und können als Wirtssystem definiert werden. Die oben beschriebenen Perylenderivate, die als Dotierstoffe verwendet werden, können als Gast mit der oben genannten Konzentration bezeichnet werden.

**[0061]** Weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Figuren deutlich. Sie zeigen:

- Fig. 1** ein thermogravimetrisches Diagramm für alle erfindungsgemäßen Verbindungen;
- Fig. 2** ein UV / VIS-Fluoreszenzspektrum von erfindungsgemäßen Verbindungen in DCM;
- Fig. 3** ein UV / VIS-Fluoreszenzspektrum von weiteren erfindungsgemäßen Verbindungen in Cyclohexan;
- Fig. 4** ein UV / VIS-Fluoreszenzspektrum einer erfindungsgemäßen Verbindung, die reversibel mit Fluoridanionen reagiert und als Fluoridsensor wirkt;
- Fig. 5** ein UV / VIS-Spektrum der Verbindung aus **Fig. 4**, die reversibel mit verschiedenen Verhältnissen von Fluoridanionen reagiert;
- Fig. 6** ein UV / VIS-Spektrum einer erfindungsgemäßen Verbindung, die reversibel mit verschiedenen Verhältnissen von  $\text{BBr}_3$  reagiert;
- Fig. 7** ein zyklisches Voltogramm einer erfindungsgemäßen Verbindung, das zwei Reduktionswellen zeigt;
- Fig. 8** eine schematische Darstellung einer mehrschichtigen Struktur einer erfindungsgemäßen organischen Vorrichtung (OLED);
- Fig. 9** ein Diagramm, das Elektrolumineszenzspektren von Verbindung 5a als Dotierstoff in CBP und DPVBi als Host-System und die Elektrolumineszenzspektren von Verbindung 5d in DPVBi als Host-System zeigt;

**[0062]** Das Diagramm der **Fig. 1** zeigt die in einer TGA-Messung ermittelte thermische Stabilität der oben beschriebenen Verbindungen. Die vorliegenden Verbindungen zeigen eine hohe thermische Stabilität, die für verdampfungsbasierte Produktionsprozesse notwendig ist.

**[0063]** Die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 5a-d und 5g zeigten kleine Stokes-Verschiebungen in Dichlormethan-Lösungen (**Fig. 2**). Für die Triphenylamin-substituierten Verbindungen 5e-f wurde Lumineszenz nur in Cyclohexan beobachtet (**Fig. 3**).

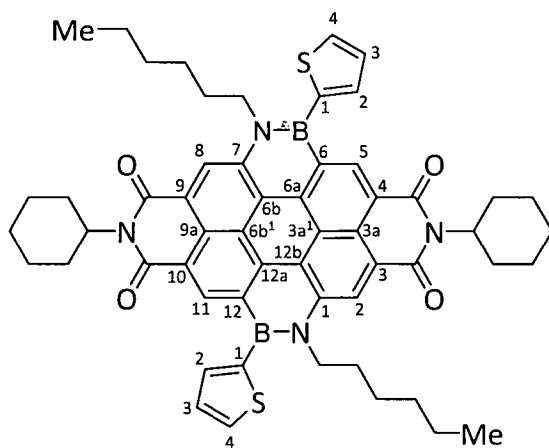
**[0064]** Dramatische Änderungen der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren wurden bei der Zugabe von Lewis-Säuren (Fluorid) oder Lewis-Basen ( $\text{BBr}_3$ ) beobachtet (**Fig. 4**, **Fig. 5**, **Fig. 6**). Dieser Effekt ist nützlich für die Erkennung von Lewis-Säuren oder -Basen in organischen Lösungen. Insbesondere die Komplexe, die von den Verbindungen mit einer Fluoridquelle gebildet werden, absorbieren und emittieren im NIR-Bereich des Lichts, was eine einfache Analysetechnik zum Nachweis dieser Spezies ermöglicht.

**[0065]** **Fig. 7** zeigt die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie-Messung von 5a aufgenommen in Dichlormethan mit  $\text{PF}_6\text{nBu}_4$  als Leitsalz. Das Ergebnis zeigt, dass der Reduktionsprozess vollständig reversibel ist und bei bevorzugten Potentialen für organische Geräte stattfindet.

**[0066]** **Fig. 8** veranschaulicht die Architektur der organischen lichtemittierenden Bauelemente, die die neuartigen Verbindungen in der lochemittierenden Schicht **13** enthalten. Diese Vorrichtung kann ein Substrat **10**, eine Lochinjektionsschicht **11**, eine Lochtransportschicht **12**, die emittierende Schicht **13**, die Elektronentransportschicht/Lochsperrschicht **14** und eine Kathode **15** enthalten.

**[0067]** **Fig. 9** zeigt, dass eine sehr geringe Menge der Verbindung 5a in Kombination mit DPVBi in einem organischen Bauelement zu einer doppelten Emission der resultierenden Bauelemente führte, die fast weißes Licht emittieren.

**[0068]** Beispiel 1: 1,7-Di(n-hexyl)-6,12-di(thiophen-2-yl)-1,12,6,7-di([1,2]azaborinin)-N,N-di(cyclohexyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (5a)



**[0069]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Fläschchen mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N'di(cyclohexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (19 mg, 25,2  $\mu$ mol), Toluol (5,0 mL), Triethylamin (0,5 mL) und Dichlor-2-thienylboran (175 mg, 403  $\mu$ mol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das rote Produkt wurde getrocknet (9,7 x 10<sup>-2</sup> mbar, 70 °C, 2 h). Der Rückstand wurde in DCM (30 mL) gelöst, mit Salzlösung (3 x 50 mL), 1 M NaOH (3 x 50 mL) und Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt (x, 23 mg, 24,5  $\mu$ mol, 97%) als rot/violetter Feststoff isoliert. Für eine höhere Reinheit wurde das Produkt einer Säulenchromatographie (Siliciumdioxid, Eluent: Gradient Petrolether zu DCM, R<sub>f</sub> = 0,65) unterzogen, um das Produkt (5a, 26 mg, 27,8  $\mu$ mol, 42%) als violetten Feststoff zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.56 (s, 2H, H-2,8), 9.54 (s, 2H, H-5,11), 7.87 (dd, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 22H, Tph-H-3), 7.61 (dd, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 2H, Tph-H-5), 6.60 (dd, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 2H, Tph-H-4), 5.23 (tt, <sup>3</sup>J = 12.0, 3.8 Hz, 2H, CH), 4.79 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2.70 (qd, <sup>3</sup>J = 12.0, 3.0 Hz, 4H, CH-CHax), 2.12 (quin., <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 4H, N-(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>), 1,98 (d, <sup>3</sup>J = 13,5 Hz, 4H, CH-CH<sub>2</sub>-CHax), 1,91 (d, <sup>3</sup>J = 12,0 Hz, 4H, CH-CHeq), 1,79 (d, <sup>3</sup>J = 13.0 Hz, 2H, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHax), 1,59 - 1,26 (m, 18H, CH-CH<sub>2</sub>-CHeq, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHeq und N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0,90 (t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

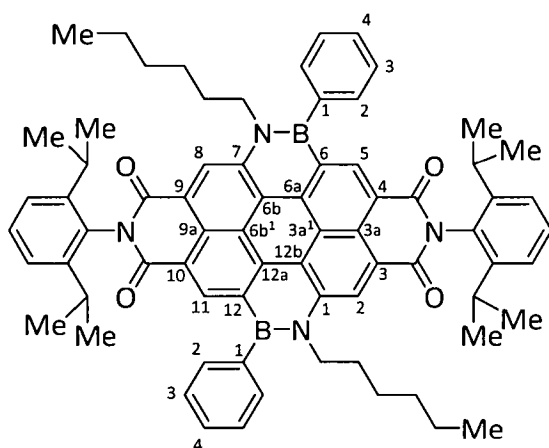
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.06 (COO-4,10), 165.04 (COO-3,9), 138.79 (C-1,7), 137.33 (C-5, 11), 136.68 (Tph-C-2, nur HMBC), 134.22 (Tph-C-5), 133.85 (C-6a,12a), 132.51 (C-6,12, nur HMBC), 130.03 (Tph-C-3), 128.55 (Tph-C-4), 123.70 (C-3,9 oder C-4,10), 123.54 (C-3,9 oder C-4,10), 123.15 (C-3a,1,6b1), 122.67 (C-3a,9a), 120.89 (C-2,8), 120.46 (C-6b,12b), 54.56 (CH), 50.70 (N-CH<sub>2</sub>), 31.81 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.48 (CH-CH<sub>2</sub>), 29.53 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 26.85 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 26.85 (CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.70 (CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.74 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.13 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38,70 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2921 (m), 2852 (m), 1698 (s), 1654 (s), 1599 (s), 1566 (m), 1450 (s), 1416 (m), 1404 (m), 1343 (w), 1302(s), 1280 (m), 1245 (s), 1202 (m), 1087 (w), 1020 (w), 897 (w), 847 (w), 812 (m), 706 (m), 651 (m), 599 (w) cm<sup>-1</sup>.

HRMS (EI): m/z [M]<sup>+</sup> Calcd. für C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 936.41460; gefunden 936.41893.

**[0070]** Beispiel 2: 1,7 -Di(n-hexyl)-6, 12-di(phenyl)-1 ,12,6,7 -di([1 ,2]azaborinin)-N,N -bis(2,6-di(isopropyl)phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (5b)



**[0071]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Karussellgefäß mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N'-bis(2,6-di(isopropyl)phenyl)perylene-3,4,9, 10-tetracarboxylsäurediimid (18 mg, 19,8 µmol), Toluol (5,0 mL), Triethylamin (0,5 mL) und Dichlorphenylboran (x, 16 mg, 106 µmol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 14 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in DCM (30 mL) gelöst, mit Salzlösung (3 × 50 mL), 1 M NaOH (3 × 50 mL) und Wasser (3 × 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt einer Säulenchromatographie (Siliciumdioxid, Elutionsmittel: DCM, R<sub>f</sub> = 0,80) unterzogen, um das Produkt (5b, 18 mg, 19,4 µmol, 98%) als violetten Feststoff zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.73 (s, 2H, H-2.8), 9.52 (s, 2H, H-5.11), 7.84 - 7.77 (dd, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz 4H, Ph-H-2.6), 7.64 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4H, Ph-H-3.5), 7.60 - 7.54 (m, 2H, Ph-H-4), 7.51 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, N-(Ph-H-4)), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H, N-(Ph-H-3,5)), 4.79 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2.89 (sept. 3J = 6,8 Hz, 4H, Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.13 - 2.04 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.47 - 1.38 (m, 4H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.30 - 1.15 (m, 32H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.82 (t, 3J = 7,0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

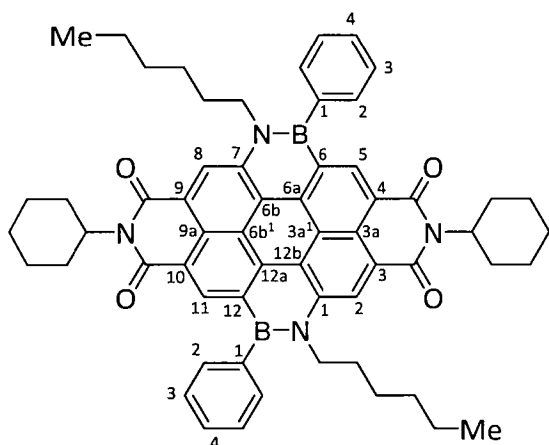
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.78 (COO-4,10), 164.50 (COO-3,9), 145.87 (N-(Ph-C-2,6)), 139.11 (C-1,7), 138.94 (Ph-C-1, nur HMBC) 138.04 (C-5,11), 134.77 (C-6a,12a), 132.69 (Ph-C-2,6), 131.15 (N-(Ph-C-1)), 129.68 (N-(Ph-C-4)), 128.63 (Ph-C-3,5), 128.43 (Ph-C-4), 124.45 (C-3a,9a), 124.18 (C-3,9 oder C-4, 10), 124.07 (N-(Ph-C-3,5)), 123.19 (C-3,9 oder C-4,10), 121.53 (C-2,8), 121.12 (C-6b,12b), 120.55 (C-3a1, 6b1), 50.60 (N-CH<sub>2</sub>), 31.35 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.30 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.41 (Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.74 (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.27 und 24.22 (Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.50 (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.02 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41,01 ppm.

HRMS (APCI, positiver Modus): m/z [M+H]<sup>+</sup> Calcd. für C<sub>72</sub>H<sub>75</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 1081.59903; gefunden 1081. 59890.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (w), 2924 (w), 2866 (w), 1708 (m), 1670 (s), 1599 (m), 1563 (m), 1446 (m), 1436 (m), 1312 (s), 1280 (m), 1247 (s), 1208 (m), 1109 (m), 1063 (m), 846 (m), 814 (m), 791 (m), 774 (m), 760 (m), 736 (s), 703 (m), 681 (m) cm<sup>-1</sup>.

**[0072]** Beispiel 3: 1,7-Di(n-hexyl)-6,12-di(phenyl)-1,12,6,7-di([1,2]azaborinin)-N,N'-di(cyclohexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (5c)



**[0073]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Karussellgefäß mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N-di(cyclohexyl)perylene-3,4,9, 10-tetracarboxylsäurediimid (20 mg, 26,7 µmol), Toluol (5,0 mL), Triethylamin (0,5 mL) und Dichlorphenylboran (16 mg, 106 µmol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und die Reaktionsmischung wurde 14 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand wurde in DCM (30 mL) gelöst, mit Salzlösung (3 x 50 mL), 1 M NaOH (3 x 50 mL) und Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt einer Säulenchromatographie (Siliciumdioxid, Elutionsmittel: DCM, R<sub>f</sub> = 0,80) unterzogen, um das Produkt (5c, 18 mg, 19,4 µmol, 98%) als roten Feststoff zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.53 (s, 2H, H-2,8), 9.34 (s, 2H, H-5,11), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 4H, Ph-H-3,5), 7.69 - 7.55 (m, 6H, Ph-H-2,4,6), 5.22 (t, <sup>3</sup>J = 12,1 Hz, <sup>4</sup>J = 3,7 Hz, 2H, CH), 4.70 (t, <sup>3</sup>J = 12, 1 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2.69 (qd, <sup>3</sup>J = 12,5 Hz, <sup>4</sup>J = 3,3 Hz, 4H, CH-CHax), 2.09 - 1.93 (m, 8H, N-(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub> und CH-(CH<sub>2</sub>)CHax), 1.90 (d, <sup>3</sup>J = 10,9 Hz, 4H, CH-CHeq), 1.75 (d, <sup>3</sup>J = 14,2 Hz, 2H, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHax), 1.59 - 1.45 (m, 4H, N-(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>), 1.46 - 1.33 (m, 6H, N-(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub> und CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHeq), 1.32-1,18 (m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und CH-(CH<sub>2</sub>)CHeq), 0,86 (t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

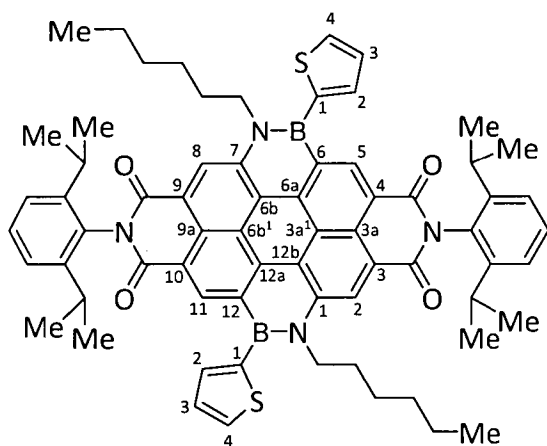
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.12/165.09 (COO-3,9/COO-4,10), 138.88 (Ph-C-1, nur HMBC), 138.69 (C-1,7), 137.34 (C-5,11), 134.01 (C-6a,12a), 132.68 (Ph-C-2,6), 132.21 (C-6,12), 128.50 (Ph-C-4), 128.37 (Ph-C-2,5), 123.54/123.39 (C-3,9 oder C-4,10), 123.26 (C-3a,9a), 120.77 (C-3a1,6b1), 120.71 (C-2, 8), 120.39 (C-6b,12b), 54.48 (CH), 50.37 (N-CH<sub>2</sub>), 31.33 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.24 (CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.52 (CH-CH<sub>2</sub>), 26.83 (N-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 25.68 (CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.63 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.08 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 39,63 ppm.

HRMS (EI): m/z [M]<sup>+</sup> Calcd. für C<sub>84</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 924.49517; gefunden 924.49473; [M]<sup>+</sup> Calcd. für C<sub>84</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 922.50243; gefunden 922.48756.

IR (ATR): ν̄ = 2922 (m), 2851 (m), 1697 (s), 1654 (s), 1596 (s), 1565 (m), 1449 (m), 1437 (s), 1413 (m), 1338 (m), 1299 (s), 1244 (s), 1197 (m), 1102 (m), 1058 (m), 958 (m), 895 (m), 812 (m), 758 (m), 738 (m), 703 (s), 656 (s) cm<sup>-1</sup>.

**[0074]** Beispiel 4: 1,7-Di(n-hexyl)-6,12-di(thiophen-2-yl)-1,12,6,7-di([1,2]azaborinin)-N,N-bis(2,6-di(isopropyl)phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (5d)



**[0075]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Druckrohr (50 mL) mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N'-dicyclohexylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (120 mg, 132 µmol), Toluol (4,8 mL), Triethylamin (200 µL) und Dichlor-2-thienylboran (100 mg, 607 µmol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 10 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit DCM (30 mL) gelöst, mit Salzlösung (3 x 50 mL), 1 m NaOH (3 x 50 mL) und Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Siliciumdioxid, Eluent: DCM R<sub>f</sub> = 0,81) gereinigt, um das rot/violette Produkt (5d, 120 mg, 110 µmol, 83%) zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.75 (s, 2H, H-5,11), 9.74 (s, 2H, H-2,8), 7.86 (dd, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 2H, Tph-H-3), 7.67 (dd, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz, <sup>4</sup>J = 0,8 Hz, 2H, Tph-H-5), 7.53 (t, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, 2H, Ph-H-4), 7.50 (dd, <sup>3</sup>J = 4,8 Hz, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz, 2H, Tph-H-4), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, 4H, Ph-H-3,5), 4.79 (mc, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2.91 (mc, 4H, Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.20 (mc, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 1.54 (mc, 4H, N-(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>), 1.51-1,21 (m, 8H, NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1,22 (t, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz, 24 H, Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,87 (t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.69 (COO-4,10), 164.49 (COO-3,9), 145.84 (Ph-C-2,6), 139.16 (C-1,7), 138.02 (C-2,8), 136.60 (Tph-C-2), 134.59 (C-6a, 12a), 134.42 (Tph-C-5), 132.71 (C-6,12, nur HMBC),

131.06 (Ph-C-1), 130.13 (Tph-C-3), 129.71 (Ph-C-4), 128.62 (Tph-C-4), 124.20 (Ph-C-3,5), 123.92 (C-3a1, 6b1), 123.24 (C-3,4/9,10), 121.63 (C-3a,9a), 121.14 (C-5,11), 120.61 (C-6b,12b), 50.92 (NH-CH<sub>2</sub>), 31.90 (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.42 (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.42 (Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.75 (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.25 und 24.23 (Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.58 (NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.08 (CH<sub>3</sub>) ppm.

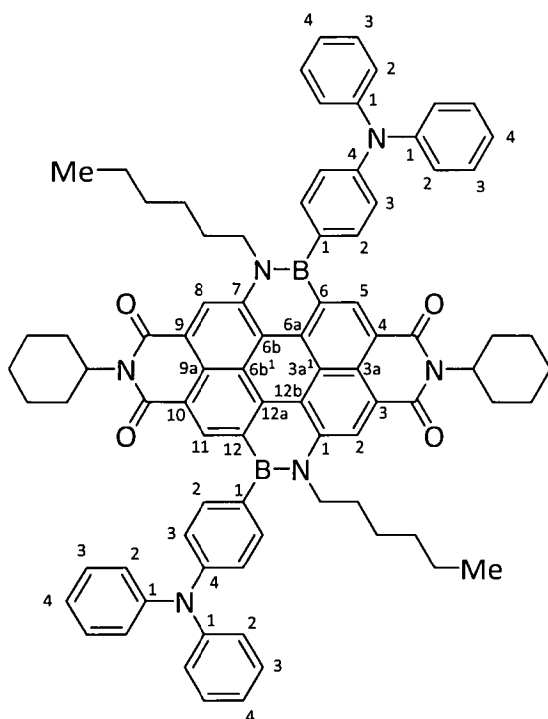
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 38,21 ppm.

HRMS (APCI, MeOH/Toluol, positiv): m/z [M+H]<sup>+</sup> Calcd. Für C<sub>68</sub>H<sub>71</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 1093.51179; gefunden 1093.51256.

HRMS (APCI, MeOH/Toluol, negativ): m/z [M]<sup>-</sup> Calcd. for C<sub>68</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 1092.50507; gefunden 1092.50602.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1707 (m), 1669 (m), 1600 (m), 1562 (m), 1436 (m), 1311 (s), 1280 (m), 1245 (s) 1207 (m), 1192 (m), 1053 (m), 847 (m), 813 (m), 792 (m), 759 (m), 753 (m), 720 (m), 700 (s) cm<sup>-1</sup>.

**[0076]** Beispiel 5: 1,7-Di(n-hexyl)-6,12-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-1,12,6,7-di([1,2]azaborinin)-N,N-di(cyclo-hexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (5e)



**[0077]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Karussellgefäß mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N'-di(cyclohexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (111 mg, 147  $\mu$ mol), Toluol (10,0 mL), Triethylamin (1,0 mL) und 4-(Dichlorboranyl)-N,N-diphenylanilin (1,02 g, 3,15 mmol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 4 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in DCM (50 mL) gelöst, mit Salzlösung (3 x 50 mL), 1 M NaOH (3 x 50 mL) und Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Material mit n-Pentan (200 mL, 2x) versetzt und auf 50°C erhitzt. Der Überstand wurde verworfen. Der verbleibende blau/violette Feststoff wurde einer Säulenchromatographie unterzogen. (Kieselgel, Eluent: Gradient n-Pentan zu DCM, R<sub>f</sub> = 0,75), um das Produkt (5e, 134 mg, 106  $\mu$ mol, 72%) als violetten Feststoff zu erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.59 (s, 2H, H-2,8), 9.54 (s, 2H, H-5,11), 7.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4H, B-Ph-H-2,6), 7.39 - 7.30 (m, 20H, B-Ph-H-3,5 und TPA-Ph-H-2,3,5,6), 7.10 (t, <sup>3</sup>J = 8,4 Hz, 4H, TPA-Ph-H-4), 5,24 (tt, <sup>3</sup>J = 12,1 Hz, <sup>4</sup>J = 3,6 Hz, 2H, CH), 4,77 (t, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2,71 (qd, <sup>3</sup>J = 12.6 Hz, <sup>4</sup>J = 3.3 Hz, 4H, CH-CHax), 2.07 (mc, 4H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.98 (d, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, 4H, CH-(CH<sub>2</sub>)CHax), 1.90 (d, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, 4H, CH-CHeq), 1.79 (d, <sup>3</sup>J = 12.8 Hz, 2H, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHax), 1.62 - 1.40 (m, 10H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHeq), 1.37-1.15 (m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und CH-(CH<sub>2</sub>)CHeq), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

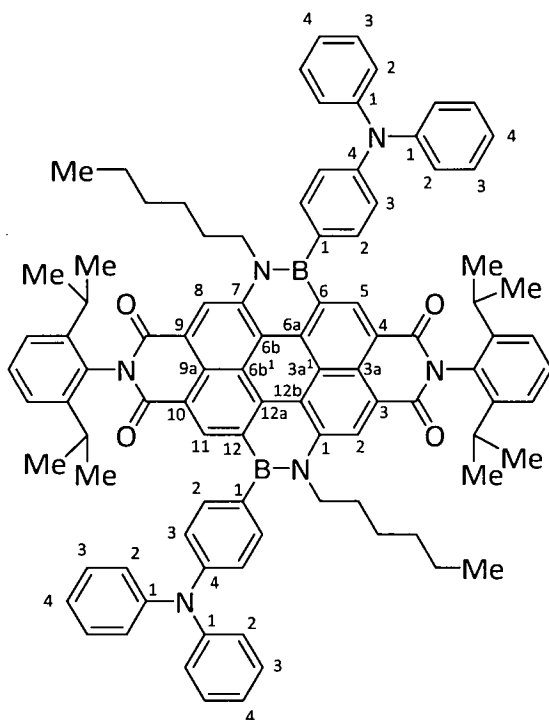
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.83 (COO-4,10), 164.66 (COO-3,9), 148.08 (B-Ph-C-4), 147.87 (TPA-Ph-C-1), 138.97 (C-1,7), 137.49 (C-5,11), 134.26 (C-6a,12a), 134.01 (B-Ph-C-2,6), 132.61 (C-6,12 nur HMBC), 131.94 (B-Ph-C-1 nur HMBC), 129.55 (TPA-Ph-C-3,5), 125.18 (TPA-Ph-C-2,6), 123.65/123.48 (C-3,9/4,10), 123.38 (C-3a,9a) 123.36 (TPA-Ph-C-4), 122.63 (B-Ph-C-3,5), 120.86 (C-6b,12b), 120.70 (C-3a1,6b1), 120.54 (C-2,8), 54.47 (CH), 50.37 (N-CH<sub>2</sub>), 31.35 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> und N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2/3</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.55 (CH-CH<sub>2</sub>), 26.83 (CH-(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>), 25.68 (CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.73 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.14 (CH<sub>3</sub>).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40,57$  ppm.

HRMS (ESI):  $m/z$   $[\text{M}-\text{B}_2]^{2+}$  Calcd. für  $\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_4$  618.3115; gefunden 618.31106.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2924$  (w), 2856 (w), 1693 (m), 1654 (m), 1593 (s), 1566 (m), 1508 (m), 1486 (m), 1449 (m), 1436 (m), 1412 (m), 1362 (m), 1324 (m), 1299 (m), 1268 (s), 1256 (m), 1245 (m), 1194 (m), 1181 (m), 1102 (m), 813 (s), 755(s), 696 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**[0078]** Beispiel 6: 1,7-Di(n-Hexyl)-6,12-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-1,12,6,7-di([1,2]azaborinin)-N,N-bis(2,6-di(isopropyl)phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (5f)



**[0079]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Karussellgefäß mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N-bis(2,6-di(isopropyl)phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (98 mg, 108  $\mu\text{mol}$ ), Toluol (5,0 mL), Triethylamin (0,5 mL) und 4-(Dichlorboranyl)-N,N-diphenylanilin (326 mg, 1,00 mmol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 12 h bei 110 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 25 °C abgekühlt war, wurde es in DCM (30 mL) gelöst, mit Salzlösung (3  $\times$  50 mL), 1 M NaOH (3  $\times$  50 mL) und Wasser (3  $\times$  50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Material mit n-Pentan (200 mL, 2x) versetzt und auf 50 °C erhitzt. Der Überstand wurde verworfen. Das Produkt wurde einer Säulenchromatographie (Siliciumdioxid, Eluent: Gradient n-Pentan zu DCM,  $R_f = 0,72$ ) unterzogen, um das Produkt (5f, 71 mg, 50,2  $\mu\text{mol}$ , 46%) als violetten Feststoff zu erhalten.

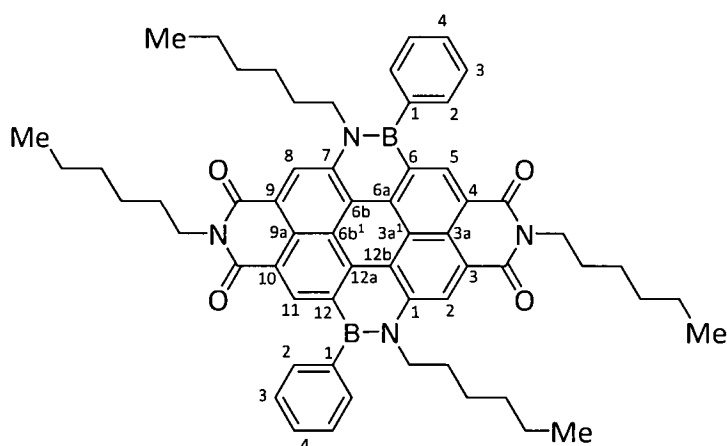
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.72$  (s, 2H, H-2,8), 9.66 (s, 2H, H-5,11), 7.66 (d,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz, 4H, B-Ph-H-2,6), 7.53 (t,  $^3\text{J} = 7.9$  Hz, 2H, imide-Ph-H-4), 7.39 (d,  $^3\text{J} = 8.3$  Hz, 4H, Imid-Ph-H-3,5), 7.37 - 7.24 (m, 12H, B-Ph-H-3,5 und TPA-Ph-H-3,5), 7.29 - 7.27 (m, 8H, und TPA-Ph-H-2,6), 7.08 (tt,  $^3\text{J} = 7.2$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz, 4H, TPA-Ph-H-4), 4,84 (t,  $^3\text{J} = 8,0$  Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 2,92 (sept,  $^3\text{J} = 6,7$  Hz, 4 H, Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,23-2,17 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,52 - 1.44 (m, 4H, NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,33- 1.27 (m, 8H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 - 1.18 (t,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz, 24H, Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.87 (t,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.83$  (COO-3,9), 164.66 (COO-4,10), 148.24 (B-Ph-C-4), 147.82 (TPA-Ph-C-1), 145.88 (imide-Ph-C-2,6), 139.23 (C-1,7), 138.13 (C-5,11), 134.80 (C-6a,12a), 133.90 (B-Ph-C-2,6), 132.77 (C-6,12, nur HMBC), 131.78 (B-Ph-C-1, nur HMBC), 131.19 (imide-Ph-C-1), 129.75 (imide-Ph-C-4), 129.55 (TPA-Ph-C-3,5), 125.21 (TPA-Ph-C-2,6), 124.39 (C-3a,9a), 124.26/124.10 (Imid-Ph-C-3,5), , 123.40 (TPA-Ph-C-4), 123.10/123.00 (C-3,9/4,10), 122.54 (B-Ph-C-3,5), 121.51 (C-2,8), 121.10 (C-6b,12b), 120.45 (C-3a1,6b1), 50.50 (N-CH<sub>2</sub>), 31.36 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.29 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.42 (Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.81 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.30 und 24.24 (Ph-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.60 (N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.07 (CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39,10$  ppm.

HRMS (ESI):  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Calcd. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{Na}$  1437.72849; gefunden 1437.72860. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2960$  (w), 2927 (w), 2868 (w), 1706 (m), 1670 (m), 1601 (m), 1589 (m), 1566 (m), 1508 (m), 1488 (m), 1448 (m), 1438 (m), 1314 (m), 1249 (s), 1211 (m), 1195 (m), 1107 (w), 1056 (w), 988 (w), 847 (m), 815 (m), 793 (m), 739 (m), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**[0080]** Beispiel 7: 1,7-Di(n-hexyl)-6,12-di(phenyl)-1,12,6,7-di([1,2]azaborinin)-N,N-di(n-hexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (5g)



**[0081]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurde ein Carousel-Gefäß mit 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N-di(n-hexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (50 mg, 66.0 µmol), Toluol (10.0 mL), Triethylamin (0.5 mL) und Dichlorphenylboran (42 mg, 264 µmol) gefüllt. Das Fläschchen wurde verschlossen und die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und der Rückstand wurde in DCM (30 mL) gelöst, mit Salzlösung (1 × 50 mL), 1 M NaOH (1 × 50 mL) und Wasser (1 × 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels (60 mg) wurde das Rohprodukt über eine Säule (Siliciumdioxid, Eluent: DCM, R<sub>f</sub> = 0,83) gereinigt, um das Produkt als rot/violetten Feststoff zu erhalten (5g, 29 mg, 31,2 µmol, 47%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9,55 (s, 2H, H-2,8), 9,38 (s, 2H, H-5,11), 7,76 (dd, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J = 1,4 Hz, 4H, Ph-C-2,6), 7,62 (m, 6H, Ph-C-3,4,5), 4,71 (t, <sup>3</sup>J = 7,8, 4H, BN-CH<sub>2</sub>), 4,31 (t, <sup>3</sup>J = 7,6, 4H, Imid-N-CH<sub>2</sub>), 2,04 (quin., <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 4H, BN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,85 (quin., <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 4H, Imid-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,50 (quin., <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 4H, BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,38 (m, 14H, BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>, (CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> und BN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,23 (m, 20H, (CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> und (CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> und Restfett), 0,91 (t, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0,86 (t, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.55 (COO-4,10), 164.53 (COO-3,9), 139.20 (Ph-C-1, nur HMBC), 138.72 (C-1,7), 137.48 (C-5,11), 134.22 (C-6a,12a), 132.66 (Ph-C-2,6), 132.41 (br, C-6,12), 128.56 (Ph-C-4), 128.39 (Ph-C-3,5), 123.52 (C-3a), 123.43 (C-9a), 122.92 (C-3,9/4,10), 120.78 (C-3a,1,6b1), 120.57 (C-6b,12b), 120.18 (C-2,8), 50.43 (BN-CH<sub>2</sub>), 41.13 ((CO)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>), 31.75 ((BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.34 (CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.28 (BN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.85 ((CO)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 28.38 (BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) und (CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 27.09 (BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 26.82 ((CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.76 (BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.63 ((CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.24 (BN-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.08 ((CO)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 40,42 ppm.

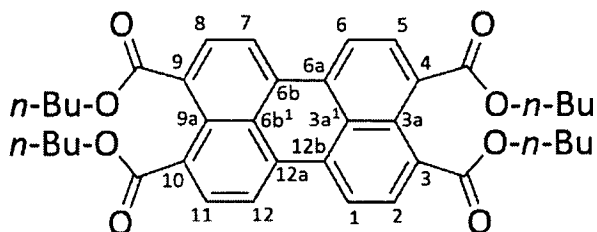
HRMS (APCI): m/z [M+H]<sup>+</sup> Calcd. für C<sub>60</sub>H<sub>67</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 929.53602; gefunden 929.53628.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (w), 2923 (w), 2865 (w), 1706 (m), 1667 (m), 1600 (m), 1562 (m), 1448 (m), 1436 (m), 1327 (m), 1281 (m), 1247 (s), 1208 (m), 1105 (m), 1029 (m), 1062 (m), 958 (m), 844 (m), 775 (s), 760 (m), 736 (m), 700 (m) cm<sup>-1</sup>.

**[0082]** Vorstufe 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N'-di(n-hexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen.

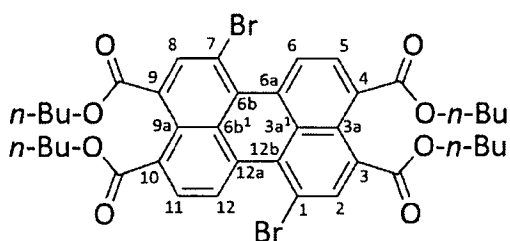
**[0083]** Die folgenden Zwischenprodukte wurden synthetisiert:

## Perylen-3,4,9,10-tetra-n-Butyleste



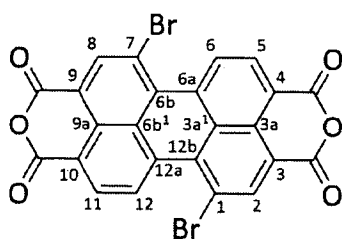
**[0084]** Ein Gemisch aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (2,400 g, 10,2 mmol), DBU (6,40 mL, 40,8 mmol), n-Butanol (25,6 mL, 81,6 mmol) in MeCN (150 mL) wurde 0,5 h bei 25 °C gerührt. 1-Brombutan (8,73 mL, 81,6 mmol) wurde zu dem leicht orangefarbenen Gemisch gegeben, gefolgt von MeCN (30 mL). Das Gemisch wurde für 24 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C und weiterem Rühren für 21 h wurde die beginnende Fällung durch Zugabe von Methanol (250 mL) abgeschlossen. Das Produkt wurde filtriert, um den Ester als orangefarbenen Feststoff ohne weitere Aufreinigung zu erhalten (6,10 g, 9,40 mmol, 92 %).

## 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetra-n-Butylester



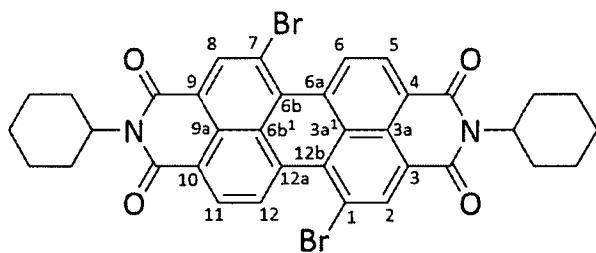
**[0085]** Eine Mischung aus Perylen-3,4,9,10-tetra-n-butylester (7,500 g, 7,66 mmol) und  $K_2CO_3$  (2,50 g, 18,1 mmol) in DCM (60 mL) wurde bei 25 °C gerührt. Zu dieser Mischung wurde Brom (5,12 mL, 100 mmol) tropfenweise über einen Zeitraum von 2 h 5 min zugegeben und die Mischung wurde 24 h bei 25 °C gerührt. Dann wurde eine gesättigte wässrige Lösung von  $NaHSO_3$  (35 mL, 40 Gew.-%) über einen Zeitraum von 4 h zugegeben. Die organische Schicht wurde mit Wasser (100 mL) gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels wurde die verbleibende orangefarbene Verbindung getrocknet ( $3,4 \times 10^{-4}$  mbar, 60 °C, 24 h). Man erhielt ein Isomerengemisch aus 1,6- und 1,7-Isomeren im Verhältnis 1:4, bestimmt durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (5,90 g, 7,28 mmol). Das Isomerengemisch (5,90 g) wurde in DCM (60 mL) gelöst und die Lösung weiter mit MeCN (540 mL) versetzt. Der Kolben wurde für 3 Tage offen im Abzug belassen und es wurden Kristalle isoliert (3,47 g). Die zweite Umkristallisation mit DCM (40 mL) und MeCN (370 mL) ergab das reine Isomer 8 (2,81 g, 3,47 mmol, 45 %).

## 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-Dianhydrid



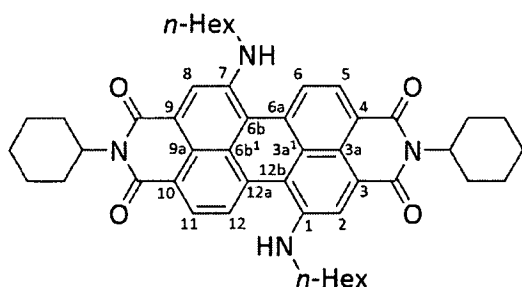
**[0086]** Ein Gemisch aus 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetra-n-butylester (3,250 g, 3,08 mmol) und p-TsOH  $H_2O$  (2,50 g, 15,4 mmol) in Toluol (90 mL) wurde 30 h lang bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit Methanol (250 mL) und Wasser (150 mL) gewaschen. Anschließend wurde der getrocknete Niederschlag mit Chloroform (200 mL) bei 71 °C für 2 h gerührt. Nach Abkühlung auf 23 °C wurde der Niederschlag filtriert und erneut mit Chloroform (400 mL) gewaschen. Durch Trocknung ( $60$  °C,  $10$  h,  $1,6 \times 10^{-3}$  mbar) wurde 3 als roter Feststoff erhalten (1,29 g, 2,34 mmol, 76 %).

## 1,7-Dibrom-N,N'-dicyclohexylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid



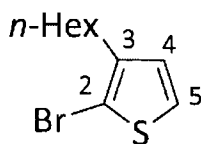
**[0087]** Ein Gemisch aus 1,7-Dibromperylen-3,4,9,10-tetracarboxylsäuredianhydrid (1,00 g, 1,82 mmol) und NMP (30 mL) wurde für 1 h in ein Ultraschallbad gegeben. Anschließend wurden Cyclohexylamin (0,63 mL, 5,45 mmol) und Essigsäure (0,676 mL, 11,8 mmol) zugegeben und die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre für 7 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf 25 °C wurde das Reaktionsgemisch in Methanol (150 mL) gegossen und für 12 h auf -10 °C gekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol (250 mL) gewaschen, getrocknet (6,2 x 10<sup>-2</sup> mbar, 22 °C, 2 h) und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Chloroform/Petrolether 3:1, R<sub>f</sub> = 0,75). Das Dibromdiimid wurde als dunkelroter Feststoff (670 mg, 52 %) erhalten.

## 1,7-Di(n-hexylamino)-N,N'-dicyclohexylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid



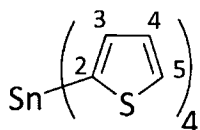
**[0088]** In einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox wurden 1,7-Dibrom-N,N'-dicyclohexylperylen-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid (5,369 mg, 0,520 mmol) und n-Hexylamin (20,0 ml, 15,5 mmol) gemischt. Das Gemisch wurde für 6 h auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die heiße Lösung in MeOH/HCl (180 mL/20 mL, 2 M) gegossen. Das Rohprodukt wurde durch Filtration gesammelt und mit Methanol (3 x 100 mL) gewaschen. Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/MeOH 98:2, R<sub>f</sub> = 0,92) ergab das hexylierte Diamin als grünen Feststoff (30,1 mg, 0,04 mmol, 8%).

## 2-Brom-3-n-hexylthiophen



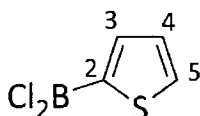
**[0089]** Eine Mischung aus 3-n-Hexylthiophen (2,50 g, 14,9 mmol), Chloroform (10 mL) und Eisessig (10 mL) wurde bei 20 °C gerührt. N-Bromsuccinimid (2,69 g, 15,1 mmol) wurde in einer Portion zugegeben, während die Reaktion durch ein Wasserbad (16 °C) gekühlt wurde. Nach 1 h wurde eine gesättigte Lösung von KOH (20 mL) zugegeben. Die Lösung wurde mit Diethylether (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration und Verdampfung des Lösungsmittels wurde das Produkt durch einen Kieselgelpfropfen (3 x 4 cm) mit Hexan als Elutionsmittel filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, um 56 als farbloses Öl zu erhalten (3,35 g, 13,7 mmol, 92 %).

## Tetra(2-thienyl)zinn(IV)



**[0090]** Unter Stickstoffatmosphäre wurde Magnesiumpulver (0,78 g, 32,0 mmol) in Diethylether (20 mL) suspendiert. Dann wurde 2-Bromthiophen (2,97 mL, 30,7 mmol), gelöst in Diethylether (25 mL), über einen Zeitraum von 17 min tropfenweise zugegeben. Nach 45 min Rühren bei 19 °C wurde Zinntetrachlorid (790 µL, 6,75 mmol) in Toluol (5 mL) zugegeben und 2 h weiter auf 60 °C erhitzt. Um das Rühren zu erleichtern, wurde nach 30 min weiterer Diethylether (15 mL) zugegeben. Nach Abkühlen auf 21 °C wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit HCl (100 mL, 2 M) hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser (100 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten weiße nadelförmige Kristalle von 53 erhalten werden (1,29 g, 2,85 mmol, 42 %).

## Dichlor-2-thienylboran



**[0091]** Unter Stickstoffatmosphäre wurde Tetra(2-thienyl)zinn (6,10 g, 13,5 mmol) zu Bortrichlorid (62,8 mL, 62,8 mmol, 1 M in n-Hexan) portionsweise über einen Zeitraum von 20 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 22 °C, für 3 h bei 80 °C und anschließend für 12 h bei 22 °C gerührt.

**[0092]** Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Rohprodukt durch Destillation (60 °C, 10 mbar) gereinigt, um 54 als farbloses Öl (5,61 g, 34,0 mmol, 63 %) zu erhalten.

**[0093]** Die optischen Eigenschaften der oben genannten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Verb	R	Ar	$\lambda_{\text{max}}$ , abs	$\lg(\epsilon)$	$\lambda_{\text{onset}}$	$\lambda_{\text{maxe m}}$	stokes	$\Phi_f$
5a	Cy	Tph	535 nm	4.74	553 nm 2,15 eV	544 nm	310 cm <sup>-1</sup>	0.95
5b	Dipp	Ph	539 nm	4.91	556 nm* 2,23 eV	543 nm	137 cm <sup>-1</sup>	0.88
5c	Cy	Ph	536 nm	4.80	540 nm 2,30 eV	544 nm	285 cm <sup>-1</sup>	0.95
5d	Dipp	Tph	538 nm	4.85	556 nm 2,23 eV	546 nm	272 cm <sup>-1</sup>	0.94
5e	Cy, in DCM Cy, in Cy	TPA	540 nm 534 nm	4.68 4.64	566 nm, 2,19 eV 569 nm, 2,18 eV	581 nm 545 nm	1307 cm <sup>-1</sup> 378 cm <sup>-1</sup>	<0.0 0 0.81
5f	Dipp, in DCM Dipp, in Cy	TPA	541 nm 535 nm	4.66 4.51	574 nm, 2,16 eV 578 nm, 2,15 eV	574 nm 560 nm	1158 cm <sup>-1</sup> 835cm <sup>-1</sup>	<0.0 0 0.39
5g	nHex	Ph	536 nm	4.75	552 nm 2,25 eV	546 nm	342 cm <sup>-1</sup>	0.91

**[0094]** Die elektronischen und thermischen Eigenschaften der oben genannten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

	R	Ar	E <sub>ox</sub>	E <sub>red</sub>	E <sub>LUMO</sub>	E <sub>HOMO</sub>	Δel	T95
5a	Cy	Tph	0,74 eV	-1,10 eV	-3,69 eV	-5,54 eV	1,85 eV	396 °C
5b	Dipp	Ph	0,83 eV	-1,05 eV	-3,75 eV	-5,63 eV	1,88 eV	411 °C
5c	Cy	Ph	0,77 eV	-1,09 eV	-3,71 eV	-5,57 eV	1,86 eV	389 °C
5d	Dipp	Tph	0,82 eV	-1,05 eV	-3,75 eV	-5,62 eV	1,87 eV	391 °C
5e	Cy	TPA	0,36 eV	-1,15 eV	-3,66 eV	-5,15 eV	1,51 eV	359 °C
5f	Dipp	TPA	0,41 eV	-1,09 eV	-3,71 eV	-5,21 eV	1,5 eV	364 °C
5g	nHex	Ph	0,72 eV	-1,07 eV	-3,73 eV	-5,52 eV	1,79 eV	403 °C

**[0095]** LUMO-Werte von -3,7 eV sind insbesondere für den Einsatz des Systems als Akzeptormaterial in der organischen Elektronik wertvoll. Im Falle von 5e und 5f ist der HOMO-Pegel stark abgesenkt. Dadurch wird die Bandbreite auf 1,5 eV gesenkt und diese Systeme können in OFET-Materialien wertvoll sein, da Akzeptorsystem und Donorsystem gleichzeitig vorhanden sind. Eine hohe thermische Stabilität, angegeben durch die Temperatur, bei der noch 95 % der Verbindung vorhanden sind (T95), war bei allen Verbindungen vorhanden und ist notwendig für Prozesse, die thermische Verdampfung zur Herstellung von Bauelementen beinhalten.

#### Beispiel 8: Mehrschichtige Elektrolumineszenzvorrichtung

**[0096]** Der mehrschichtige Aufbau eines Elektrolumineszenz-Bauelements ist in **Fig. 8** beispielhaft dargestellt. Mehrschichtige elektrolumineszente (EL) Bauelemente wurden auf strukturierten ITO-beschichteten Glassubstraten von Xin Yang Technology (90 nm dick und Schichtwiderstand unter 20 Ω/sq) hergestellt. Vor der Abscheidung der organischen Schichten wurden die ITO-Substrate mit üblichen Techniken sorgfältig gereinigt. Die organischen Materialien (von Aldrich und Syntec) werden durch Sublimation im Hochvakuum () auf die ITO-Anode abgeschieden (mit einer Rate von 0,2-0,3 nm/s. Alle Geräte haben die folgende Grundstruktur: Kupfer-Phtalocyanin (CuPc) wird als Lochinjektionsschicht (HIL) verwendet, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,10-biphenyl-4,40-Diamin (α-NPB) und Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amin (TcTa) als Lochtransporterschicht (HTL) und 1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol (TPBi) als Elektronentransportschicht (ETL). Speziell die Geräte (X-X) sind wie folgt aufgebaut: 10 nm CuPc/40 nm α-NPB/ 10 nm TcTa/ 20 nm emittierende Schicht/50 nm TPBi/1,2 nm LiF und 100 nm Aluminium als Kathode. Die emittierende Schicht ist ein Gast/Wirt-System mit den BNCIDs als Dotierstoff in 4,4'-Bis(N-carbozyl)-1,1'biphenyl (CBP) (Gerät A) oder 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'biphenyl (DPVBi) Matrix (Geräte B-C). Die Gast-/Wirtsschicht wird durch thermische Co-Verdampfung der beiden Materialien erhalten und die Dotierungsrate wird durch Abstimmung der Verdampfungsrate jedes Materials gesteuert. Die aktive Fläche der Geräte, definiert durch die Überlappung zwischen der ITO-Anode und der metallischen Kathode, betrug 0,3 cm<sup>2</sup>. Die Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Charakteristik (I-V-L) der Bauelemente wurde mit einer geregelten Stromversorgung (Labor-Netzteil EA-PS 3032-10B) in Kombination mit einem Multimeter und einer kalibrierten Silizium-Photodiode (Hamamatsu) mit 1 cm<sup>2</sup> Fläche gemessen. Die spektrale Emission wurde mit einem Spektralphotometer SpectraScan PR650 aufgenommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und bei Umgebungsatmosphäre durchgeführt, ohne weitere Verkapselung der Geräte.

#### Organische Vorrichtungen (OLED)

**[0097]** Zwei vielversprechende Verbindungen (5a, 5d) mit unterschiedlichen Imd-Substituenten wurden in organischen lichtemittierenden Bauelementen (OLEDs) mit einem Gast/Wirt-Setup mit entweder 4,4'-Bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl (CBP) oder 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) als Wirt und der jeweiligen neuen Verbindung als Gast verwendet. Diese Technik könnte von größerem Interesse sein, da die Wahl eines blau-emittierenden Wirts im Vergleich zu einem grün-emittierenden Gast zu einer weißemittierenden OLED (WOLED) führen könnte. Der allgemeine Aufbau für die OLEDs war ITO/CuPc (10 nm)/α-NPB (40 nm)/ TcTa (10 nm)/EML (20 nm)/ TPBi (50 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm). Wie oben erwähnt, haben wir die Verbindungen mit zwei verschiedenen Blau-Matrizen kosublimiert, wobei das Gewichtsverhältnis durch die Einstellung des Partialdrucks der jeweiligen Substrate definiert wurde.

## a) Cy-BNCDI OLED (5a)

**[0098]** Die ersten OLED-Vorrichtungen (A) wurden mit CBP als Gast mit einem Dotierungsverhältnis von 1,5 % von 5a aufgebaut. Die beobachteten Elektrolumineszenzspektren zeigten zwei Hauptemissionsbanden bei 400 nm, die vom Gast stammen, und eine breitere Emission bei 550 nm von 5a (**Fig. 9**). Dieses Bauelement weist eine niedrige Einschaltspannung auf, mit zufriedenstellender Leistungseffizienz und Lumineszenz. Die Geräte emittierten gelblich-grünes Licht (0,309, 0,415) mit einer EQE von 0,7 %, einer Helligkeit von 442 cd m<sup>-2</sup> und einer Leistungseffizienz von 0,5 Lm W<sup>-1</sup>.

**[0099]** Ein weiterer blauer Emmitter (DPVBi) wurde als Host mit einer niedrigen Dotierungsrate von 1,1 % von 5a getestet (Bauelement B). Die beobachtete Elektrolumineszenz (siehe **Fig. 9**) zeigte für Bauelement B zwei signifikante Banden bei 450 nm, vom Host, und 540 nm, was zu einem türkisfarbenen Licht führte (x = 0,374, y = 0,431). Dieses Bauelement wies eine EQE von 1,4 %, eine Helligkeit von 1001 cd m<sup>-2</sup> und eine Leistungseffizienz von 1,3 Lm W<sup>-1</sup> auf.

## b) Dipp-BNCDI OLED (5d)

**[0100]** Vorrichtung C, unter Verwendung von 5d, wurden mit derselben Matrix DPVBi hergestellt. Da der einzige Unterschied zwischen 5a und 5d in der supramolekularen Anordnung und nicht in den optoelektronischen Eigenschaften bestand, konnte ein direkter Schluss auf den Effekt des Imid-Substituenten gezogen werden. Wie in **Fig. 9** zu sehen ist, weist Vorrichtung C zwei Hauptemissionsbanden auf, die bei 460 nm und mit etwas höherer Intensität bei 560 nm liegen und von der Matrix und 5d herrühren. Die CIE-Koordinaten (Vorrichtung C: x = 0,317; y = 0,346) zeigen, dass das emittierende Licht im weißen Licht (x = 0,33; y = 0,33) zu finden ist. Gerät C weist eine EQE von 1,5 %, eine Helligkeit von 800 cd m<sup>-2</sup> und eine Leistungseffizienz von 1,3 Lm W<sup>-1</sup> auf. Durch die Kombination eines blauen und eines orangenen Emitters ist die Erzeugung einer WOLED gelungen. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Host	Dotierungsrate (%)	EQE <sup>a</sup> (%)	cd/A <sup>a</sup>	lm/W <sup>a</sup>	Leuchtdichte <sup>b</sup> (cd/m <sup>2</sup> )	CIE-Chromatizität <sup>b</sup> x; y
CBP:5a (A)	1.5	0.7	1.5	0.5	442	0.309; 0.415
DPVBi:5a (B)	1.1	1.4	3.3	1.3	1001	0.374, 0.431
DPVBi:5d (C)	0.6	1.5	2.7	1.3	800	0.317; 0.346

<sup>a</sup> aufgenommen bei 10 mA/cm<sup>2</sup> <sup>b</sup> aufgenommen bei 30 mA/cm<sup>2</sup>

**[0101]** Tabelle 3: Detailinformationen der Vorrichtungen A-C mit Verbindung 5a und 5d.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

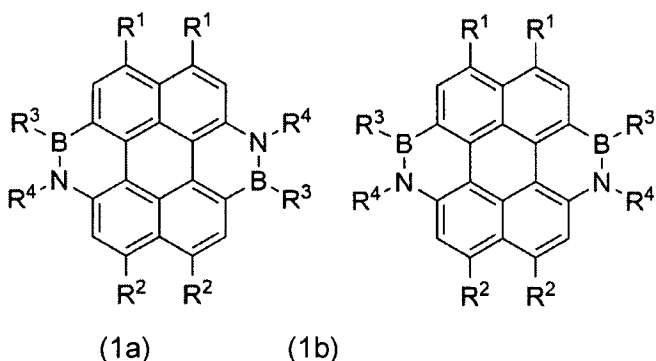
*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Hatakeyama et al. (JACS, 2011, 133, 18614-18617) [0009]
- Li et al. (JOC, 2015, 80, 196-203) [0010]

## Patentansprüche

## 1. Perylenderivate der allgemeinen Formeln (1a, 1b)

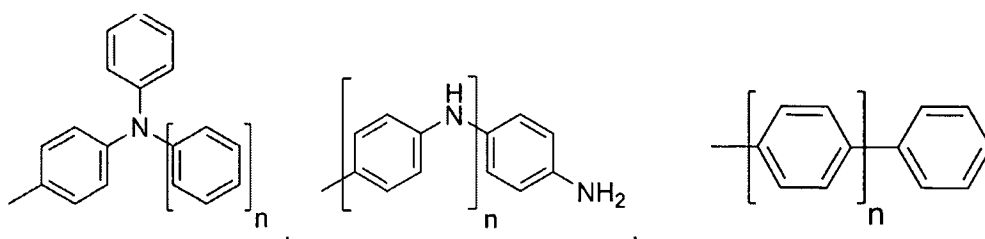


wobei

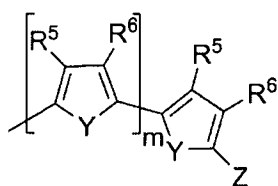
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ausgewählt sind aus einer Gruppe bestehend aus H, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, die jeweils unterbrochen sein können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome substituierte oder einfach substituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl, Carboxy, Amid unterbrochen sein kann;

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können

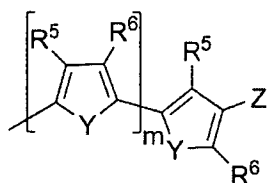
- R<sup>3</sup> ist ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus



wobei n = 0-5, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 und 4, und



oder

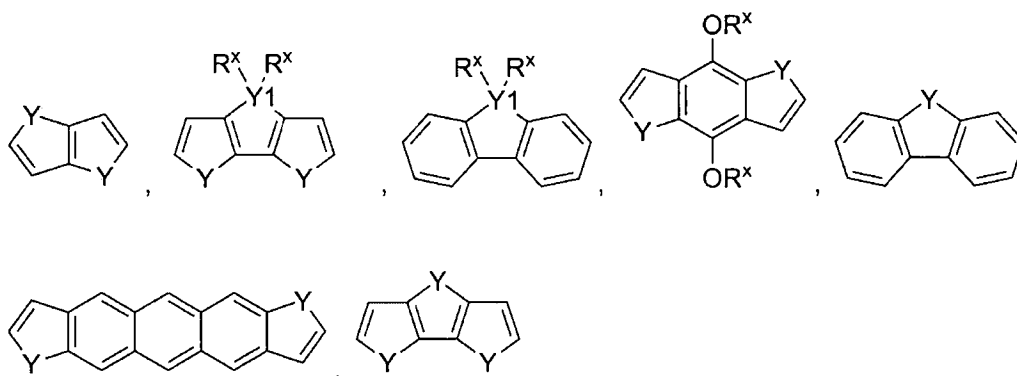


wobei

- Y ist N, S oder O,

- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl,

- Z ausgewählt ist aus einer Gruppe, die H, Halogen, insbesondere Cl, Br, oder jede andere geeignete Abgangsgruppe umfasst, und
- m = 0 -5, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 und 4, und

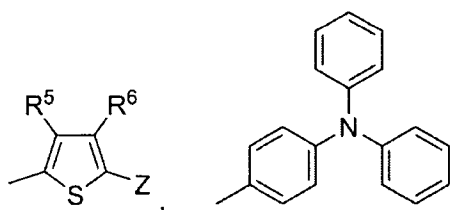


wobei

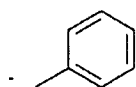
- Y ist N, S oder O, vorzugsweise S oder O;
- Y1 Si, N oder C ist und Rx ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils unterbrochen sein können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome substituierte oder einfach substituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl und
- R<sup>4</sup> ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte oder monosubstituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Heteroaryl unterbrochen sein können.

2. Perylenderivat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ausgewählt sind aus einer Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-Aryl, -COOR<sup>8</sup> und CONHR<sup>8</sup>, wobei R<sup>8</sup> ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, die jeweils durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Schwefelatome, substituierte oder monosubstituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -CONH- und/oder -OC(O)O- unterbrochen sein können.

3. Perylenderivat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rest R<sup>3</sup>



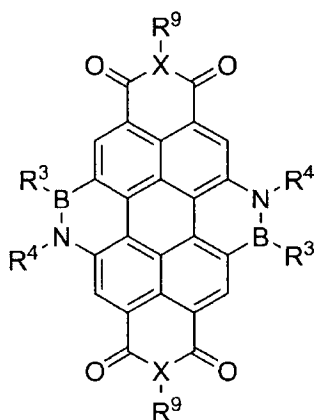
oder



Ist, wobei die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> aus einer Gruppe ausgewählt sind, die H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, besonders bevorzugt Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, oder Cyclohexyl umfasst.

4. Perylenderivat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rest  $R^4$  aus einer Gruppe ausgewählt ist, die  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl und Phenyl umfaßt.

5. Perylenderivat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die allgemeinen Formel (2)



(2)

wobei

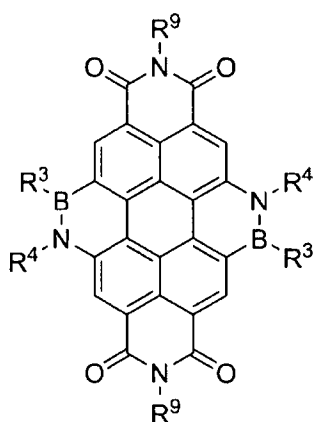
- X = O oder N

-  $R^3$  und  $R^4$  haben die obige Bedeutung, und

-  $R^9$  abwesend ist oder ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus H,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenyl, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkenyl, die jeweils unterbrochen sein können durch ein oder mehrere Sauerstoffatome Schwefelatome, substituierte oder einfach substituierte Stickstoffatome, Doppelbindungen und/oder durch eine oder mehrere Gruppen vom Typ  $-C(O)O-$ ,  $-OC(O)-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NHC(O)O-$ ,  $-OC(O)NH-$  und/oder  $-OC(O)O-$  unterbrochen sein kann,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{14}$ -Heteroaryl.

6. Perylenderivat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Teil  $R^9$  ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus  $C_3$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ -Aryl, insbesondere n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, s-Butyl, t-Butyl, Isopentyl, n-Hexyl, Dodecyl, wie n- $C_{12}H_{25}$ , Cyclohexyl, 3,4,5-Tris(dodecyloxy)phenyl oder 2,6-Diisopropylphenyl,  $C(C_2H_5)_2$ ,  $C(C_6H_{13})_2$ ,  $C(C_7H_{15})_2$ .

7. Perylenderivat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die allgemeinen Formel (3)



(3),

worin  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^9$  die obigen Bedeutungen haben.

8. Perylenderivat nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Formel (3) umfasst, dass  $R^4$  n-Hexyl oder Cyclohexyl ist und  $R^3$  Thiophen,  $C_6$ -Aryl oder Triphenylamino ist.

9. Perylenderivat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Formel (3) umfasst, dass  $R^9$  n-Hexyl, Cyclohexyl oder 2,6-Diisopropylphenyl ist.

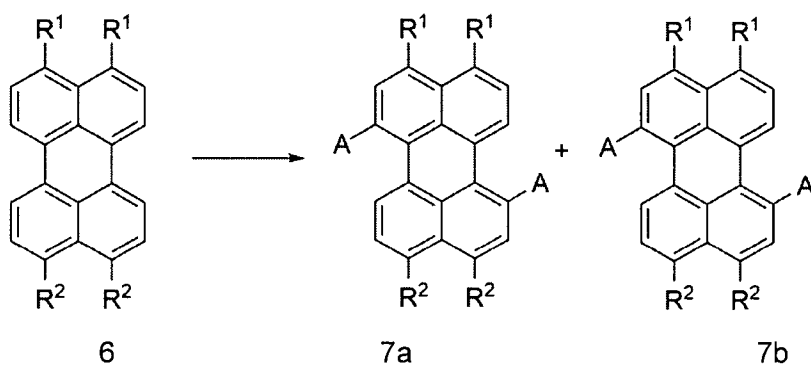
10. Perylenderivat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß Y O, N oder S, vorzugsweise S ist und Z H oder Br, I, Cl, OTs, ONos, OMe ist oder als (Halb-)Metall wie B, Sn, Si, Ge umfaßt.

11. Verwendung eines Perylenderivats nach einem der vorhergehenden Ansprüche in organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen photovoltaischen Vorrichtungen (OPVs), fluoreszierenden Kollektoren und in elektrophotographischen Vorrichtungen.

12. Verwendung eines Perylenderivats nach einem der Ansprüche 1-10 zum Nachweis von Lewis-Säuren und Lewis-Basen, insbesondere mittels Absorptionsspektroskopie und/oder Emissionsspektroskopie.

13. Verfahren zur Gewinnung eines Perylenderivats nach einem der Ansprüche 1-10, umfassend die folgenden Schritte:

a) Umsetzen mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (6) zu mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (7a) oder (7b) durch Einführen mindestens eines Restes A gemäß dem allgemeinen Schema (I)

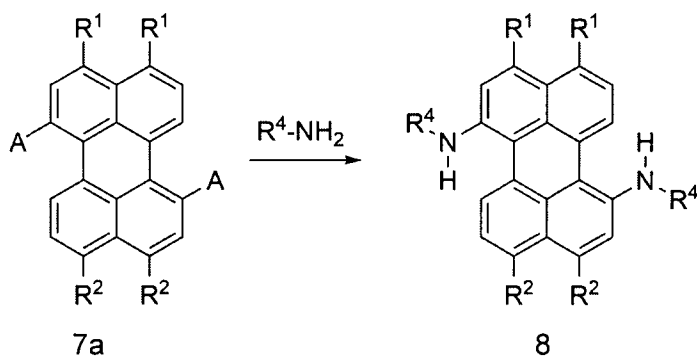


wobei

-  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannten Bedeutungen haben;

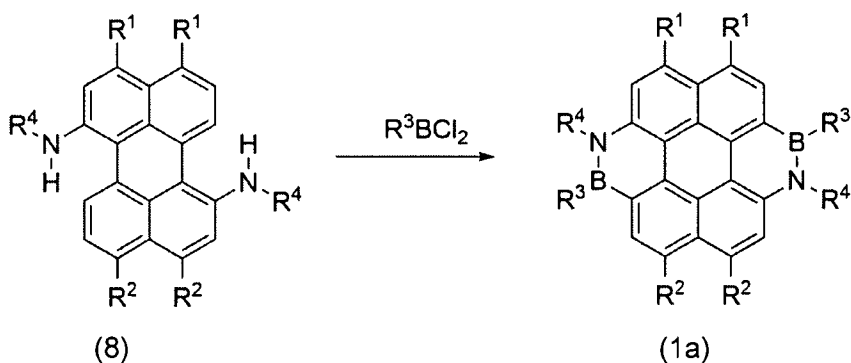
- Rest A eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe, die Halogene, insbesondere Br und Cl, vorzugsweise Br, umfasst;

b) Aminierung der mindestens einen Verbindung (7a, 7b), insbesondere der Verbindung (7a), mit mindestens einem Amin  $R^4-NH_2$  unter Bildung mindestens einer diamino-substituierten Verbindung (8) nach dem allgemeinen Schema (II)



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und A die obige Bedeutung haben;

c) Umsetzen der mindestens einen diaminierten Verbindung (8) mit mindestens einer Boranverbindung  $R_3BCl_2$  zu mindestens einer Verbindung gemäß den allgemeinen Formel (1a) nach dem allgemeinen Reaktionsschema (III)



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die obige Bedeutung haben.

14. Organische Vorrichtung, insbesondere OLED, umfassend mindestens eines der Perylenderivate nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

15. Organische Vorrichtung nach Anspruch 14, **gekennzeichnet durch** mindestens eine Anode, mindestens eine Kathode und mindestens eine zwischen der mindestens einen Anode und der mindestens einen Kathode angeordnete organische Schicht, wobei die organische Schicht mindestens eines der Perylenderivate nach einem der Ansprüche 1-8 umfasst.

16. Organische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Schicht eine emittierende Schicht (EML) ist, die das mindestens eine Perylenderivat als Dotierstoff enthält.

17. Organische Vorrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dotierstoffkonzentration des Perylenderivats im organischen Material der organischen Schicht zwischen 0,5 und 10 %, vorzugsweise zwischen 1 und 8 %, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 % liegt.

18. Organische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15-17, **dadurch gekennzeichnet**, dass es die mindestens eine Kathode, die mindestens eine Anode und die dazwischen angeordnete mindestens eine organische Schicht als emittierende Schicht (EML) umfasst und weiterhin mindestens eine Lochinjektionsschicht (HIL), mindestens eine Lochtransportschicht (HTL) und mindestens eine Elektronentransportschicht (ETL) umfasst.

Es folgen 9 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

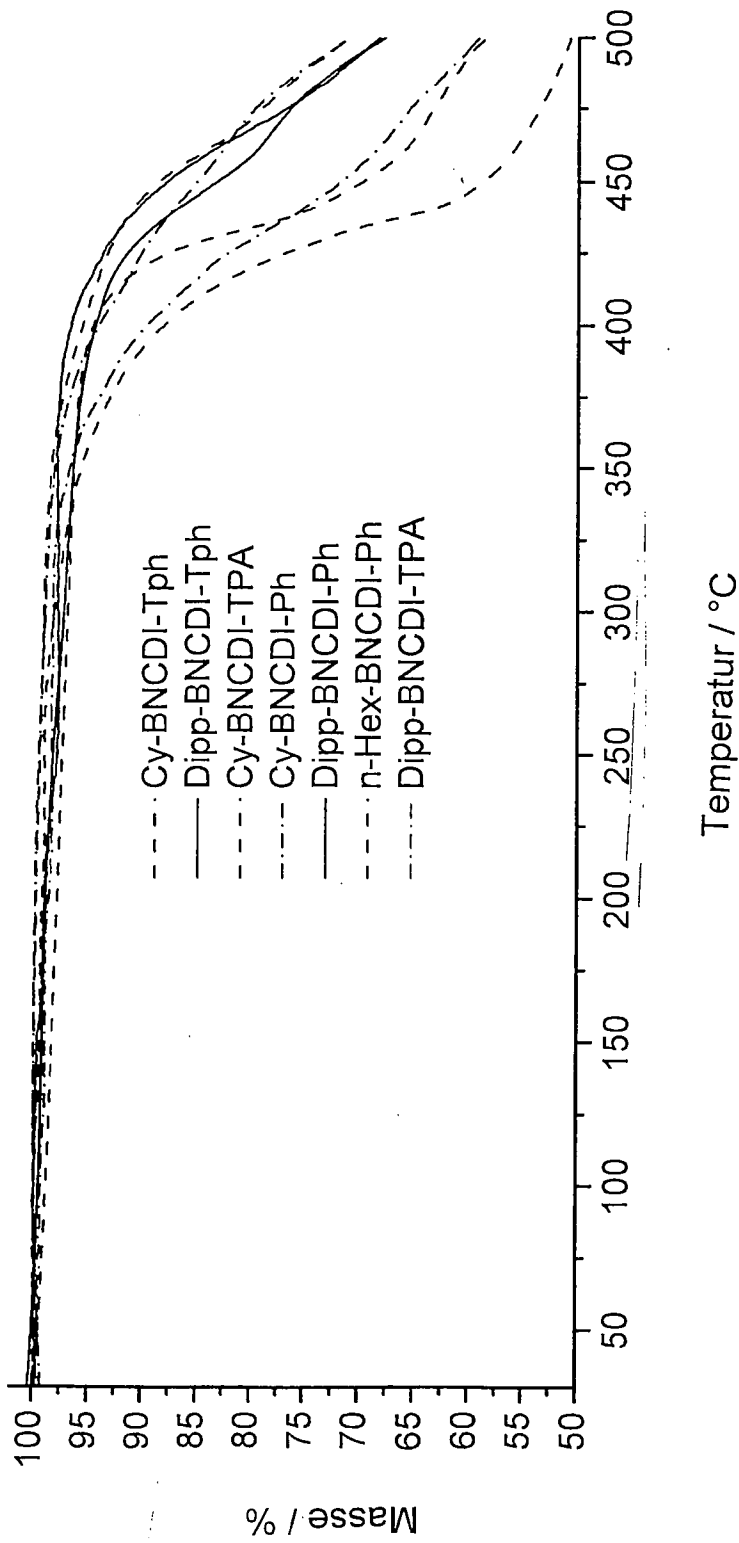


FIG 1

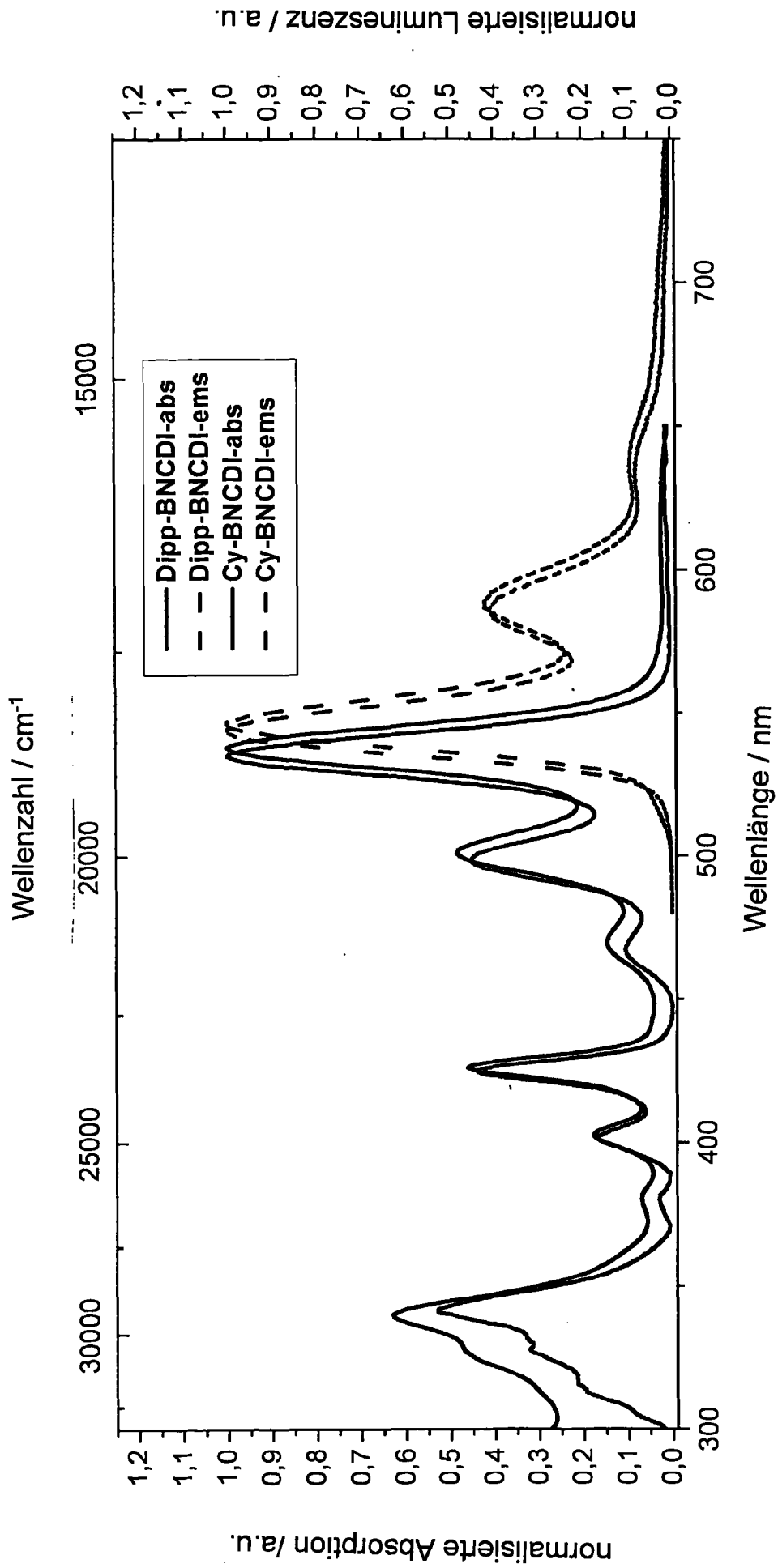


FIG 2

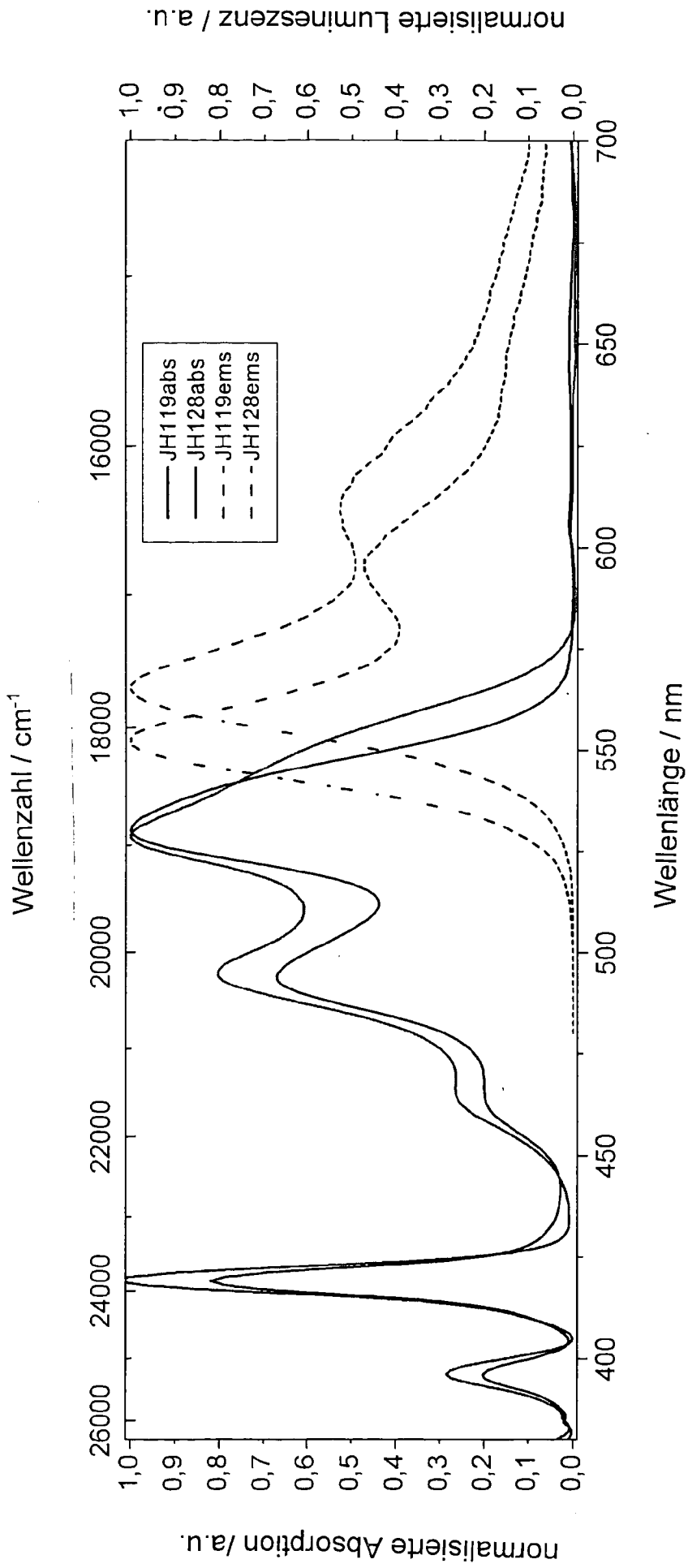


FIG 3

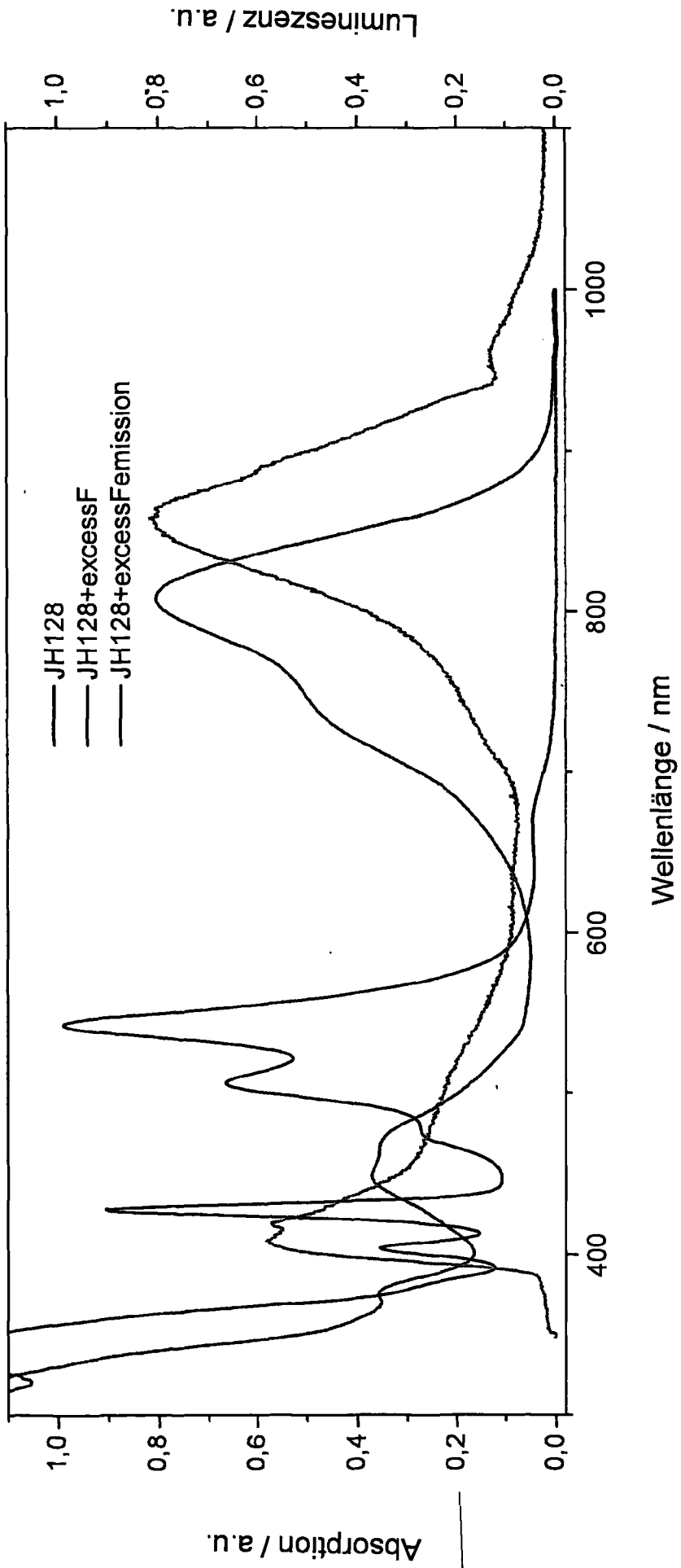


FIG 4

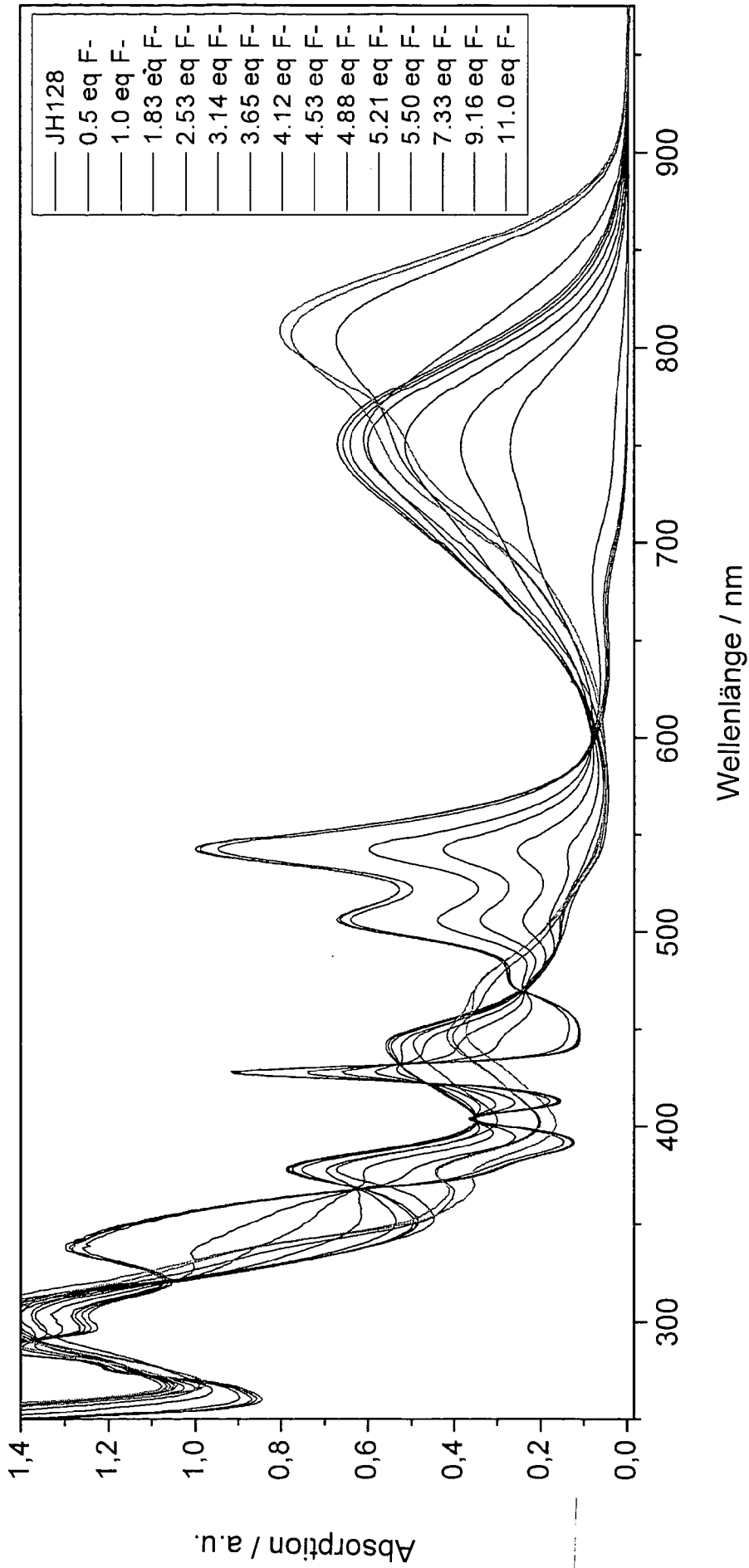


FIG 5

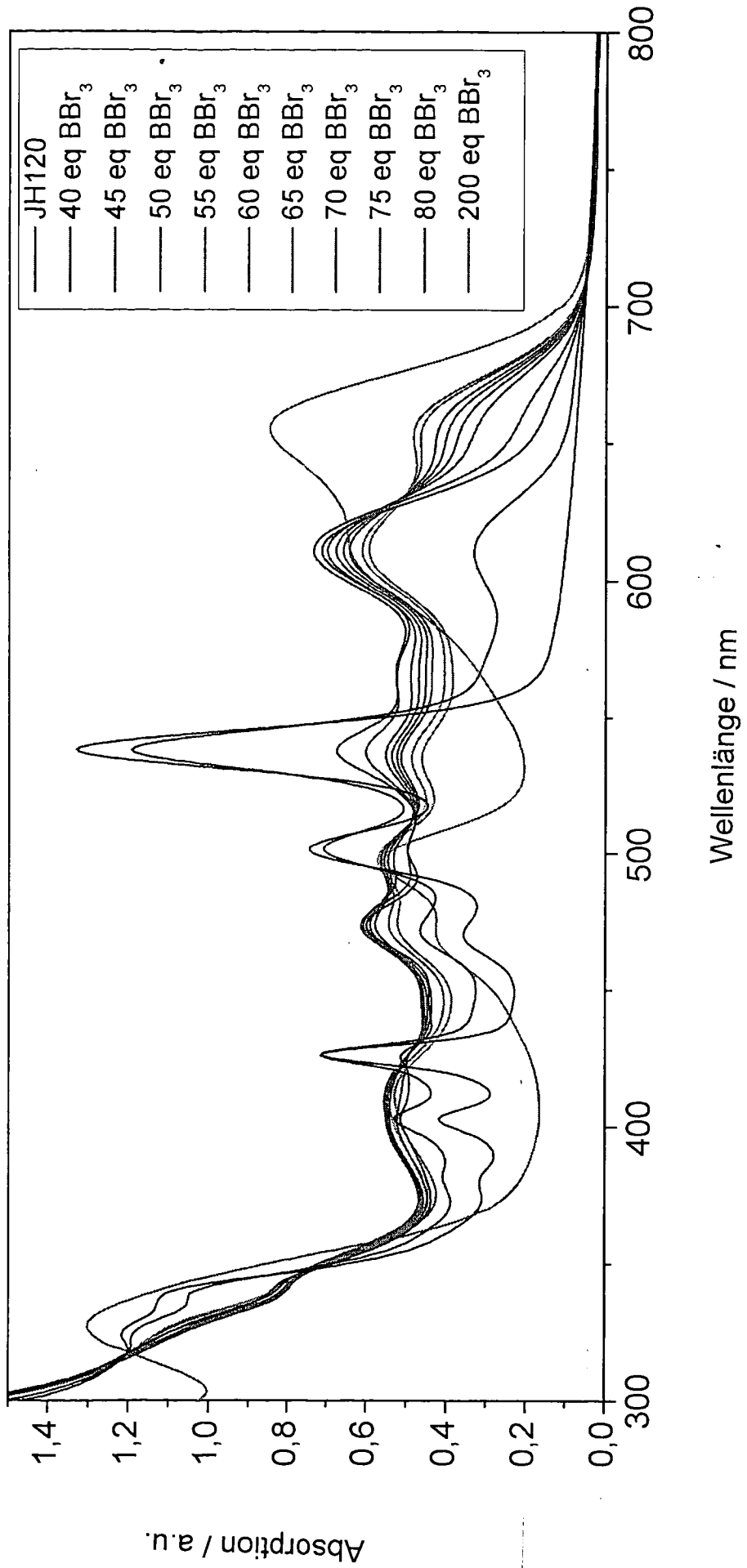


FIG 6

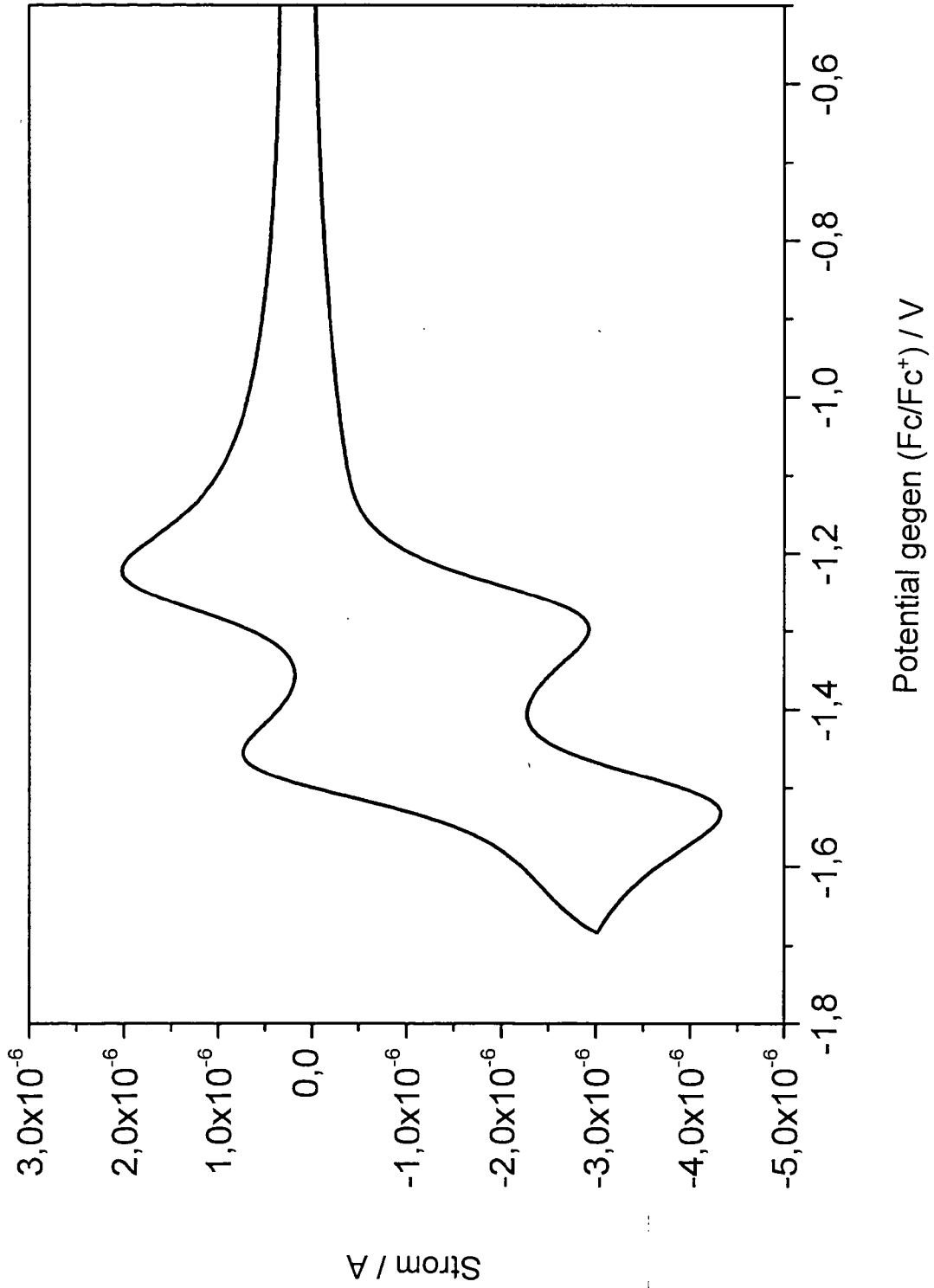


FIG 7

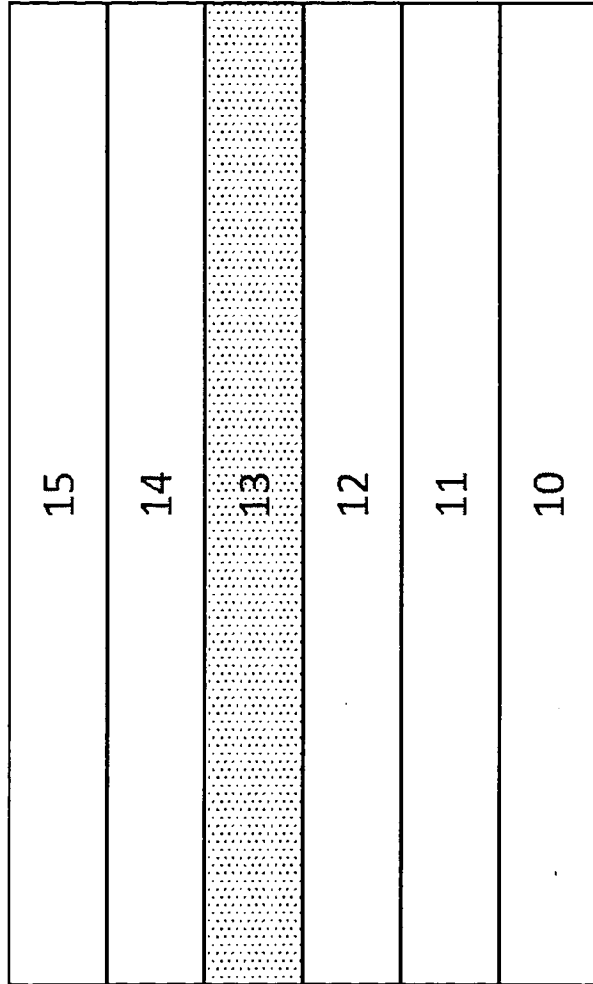


FIG 8

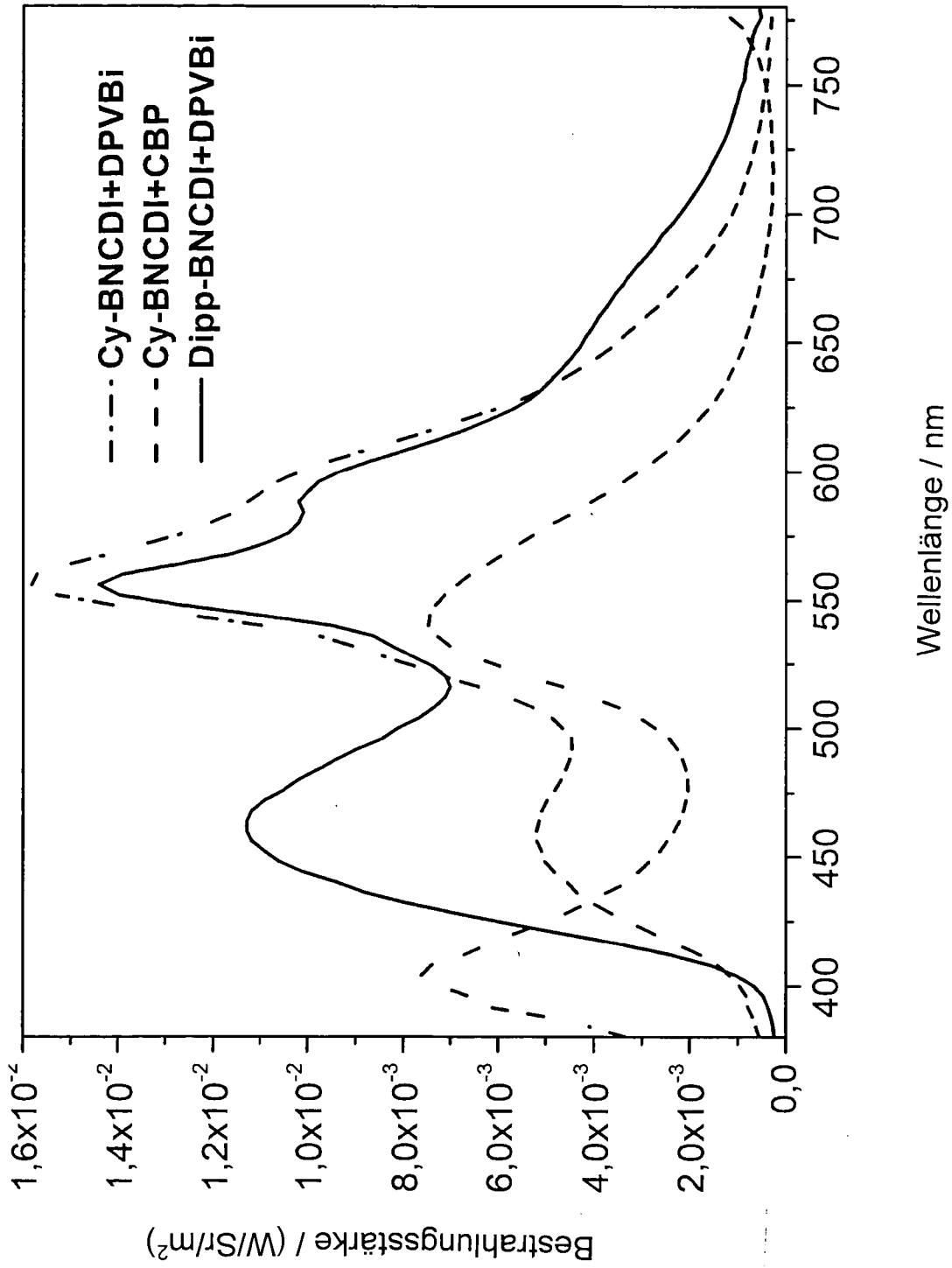


FIG 9