

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. Dezember 2021 (02.12.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/239191 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2021/100469

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2021 (31.05.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 114 469.5
29. Mai 2020 (29.05.2020) DE

(71) Anmelder: TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERG-
AKADEMIE FREIBERG [DE/DE]; Akademiestraße 6,
09596 Freiberg (DE).

(72) Erfinder: ZEIKA, Olaf; Bockwener Weg 18, 01662 Mei-
ßen (DE). BÖHME, Robert; Sanddornstraße 23, 01169
Dresden (DE).

(74) Anwalt: SPERLING, FISCHER & HEYNER; Tolkewit-
zer Str. 22, 01277 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

(54) Title: PERIMIDINE DERIVATIVES AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: PERIMIDIN-DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG

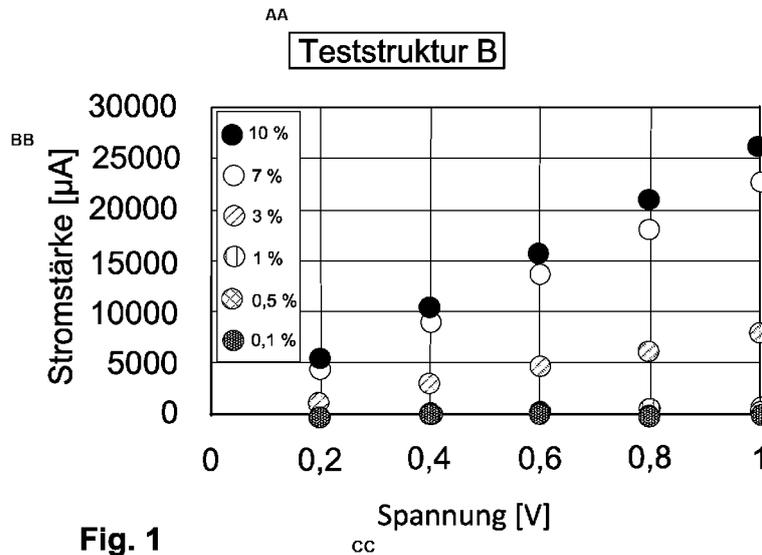


Fig. 1

AA Test structure B
BB Current intensity [μA]
CC Voltage [V]

(57) Abstract: The invention relates to a perimidine derivative for an application in organic electronics, selected from cations, zwitterions and their dimers, or dications and their dimers or oligomers. The invention also relates to the use of a corresponding perimidine derivative in organic electronics, more particularly for the n-doping of an organic electrically semiconducting material, more particularly of an electron transport layer (ETL), or as a charge carrier injection layer in electronic or optoelectronic components. The invention further relates to the use of the perimidine derivatives in accumulators, batteries, electrode material, capacitors, sensors, circuits and data stores.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Perimidin-Derivat für eine Anwendung in der Organischen Elektronik, ausgewählt



WO 2021/239191 A1

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

aus Kationen, Zwitterionen und deren Dimeren, oder Dikationen und deren Dimeren oder Oligomeren. Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung eines entsprechenden Perimidin-Derivats in der Organischen Elektronik, insbesondere zum n-Dotieren eines organischen elektrisch halbleitenden Materials, insbesondere einer Elektronentransportschicht (ETL), oder als Ladungsträgerinjektionsschicht in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen. Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Perimidin-Derivate in Akkumulatoren, Batterien, Elektrodenmaterial, Kondensatoren, Sensoren, Schaltkreisen und Datenspeichern.

Perimidin-Derivate und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Perimidin-Derivate und deren Verwendung unter anderem in der Organischen Elektronik, insbesondere zum n-Dotieren
5 eines organischen elektrisch halbleitenden Materials, zum Beispiel einer Elektronentransportschicht (ETL), oder als Ladungsträgerinjektionsschicht in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen.

Die Leistungsfähigkeit von organischen elektronischen Bauelementen, wie
10 Leuchtdioden, Solarzellen, Feldeffekttransistoren und optischen Sensoren, wird meist durch die geringe Leitfähigkeit beziehungsweise Ladungsträgermobilität der organischen Halbleitermaterialien begrenzt. Die strukturbedingte schlechte Leitfähigkeit der organischen Materialien kann teilweise durch sehr dünne Schichtdicken kompensiert werden, wobei die Kurzschlussgefahr bei unter 10 nm
15 Schichtdicke drastisch steigt. Die Leitfähigkeit von organischen Halbleitermaterialien kann aber auch mittels Dotanden um mehrere Größenordnungen verbessert werden. In der Organischen Elektronik werden für eine Dotierung zirka 1 bis 10 Massen- oder Volumen-% eines verdampfbaaren sehr starken Reduktionsmittels benötigt, das Elektronen in das Leitungsband
20 (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) der Elektronentransportschicht (ETL) gibt und somit freie Elektronen für den Ladungstransport generiert.

Aufgrund der energetischen Lage des LUMO-Niveaus in den industriell verwendeten Elektronentransportschichten (ETLs) sind n-Dotanden instabil
25 gegenüber Luftsauerstoff und Wasser. Die Industrie benötigt aber stabile Dotanden.

Eine Möglichkeit, diesen Widerspruch zu lösen, besteht darin, besondere Maßnahmen zur Verhinderung der Reaktion mit Luftsauerstoff und/oder Wasser
30 zu treffen, beispielsweise durch Schaffung einer Inertgas-Atmosphäre, was mit einem hohen Aufwand verbunden ist. Eine Alternative besteht darin, dass zunächst stabile n-Dotandenvorstufen dargestellt werden, die während eines

Verdampfungsprozesses oder erst auf der zu dotierenden Schicht in die eigentlichen Dotanden zerfallen.

Hierbei sind die folgenden drei Mechanismen denkbar:

- 5 ➤ Die Vorstufe selbst absorbiert elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge und wird hierbei in die dotierenden Radikale gespalten. Es wird ein Elektron aus dem einfach besetzten Molekülorbital (SOMO = Singly Occupied Molecular Orbital) des Radikals in das LUMO des ETLs beziehungsweise Matrixmaterials übertragen.
- 10 ➤ Das Elektronen-leitende Transportmaterial (ETM) beziehungsweise Matrixmaterial wird durch die elektromagnetische Bestrahlung angeregt, so dass nun in das einstige jetzt einfach besetzte höchste besetzte Molekülorbital (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) ein Elektron aus dem HOMO des Dotanden aufgenommen werden kann. Der Dotand wird
15 anschließend irreversibel thermodynamisch stabilisiert.
 - Der Dotand wird photochemisch angeregt, anschließend findet ein Elektronentransfer vom einfach besetzten LUMO des Dotanden in das LUMO des ETMs beziehungsweise Matrixmaterials statt.
- 20 Der Elektronentransfer kann auch durch verschiedene Mechanismen gleichzeitig realisiert werden. Außerdem kann der Elektronentransfer auch nach einem anderen, hier nicht genannten Mechanismus ablaufen.

In elektronischen Bauelementen unterliegen die n-Dotanden wegen ihrer Ladung
25 und ihrer geringen Molmasse oft einer Diffusion in benachbarte Schichten, was die Lebensdauer der Bauelemente deutlich vermindert. Als Ladungsträgerinjektionsschicht an Elektroden sorgen diese Dotanden für einen effektiven Ladungstransport zwischen den Schichten sowie für eine lange Lebensdauer der Bauelemente.

30

Die **EP 2 2009 014 A1** beschreibt die Verwendung von verschiedenen organischen Verbindungen jeweils als Precursor eines n-Dotanden zur Dotierung

eines organischen halbleitenden Materials.

In der **WO 2017/169972 A1** sind heterocyclische Verbindungen offenbart, die jeweils als Dotierungsmaterial in einer Elektronentransportschicht einer lichtemittierenden Vorrichtung enthalten sein können. Eine solche lichtemittierende Vorrichtung umfasst neben der Elektronentransportschicht eine Anode, eine lichtemittierende Schicht und eine Kathode. Die Elektronentransportschicht enthält außer der heterocyclischen Verbindung ein Elektrodentransportmaterial (ETL), dessen niedrigstes unbesetztes Molekülorbital-(LUMO)-Niveau $-3,0$ eV oder mehr ist, wobei das einfach besetzte Molekülorbital-(SOMO)-Niveau der heterocyclischen Verbindung $-2,2$ bis $-1,5$ eV ist.

Aus der **EP 1 837 926 B1** sind heterocyclische Radikale oder Diradikale sowie deren Dimere, Oligomere, Polymere, Dispiroverbindungen und Polycyclen bekannt, die als Dotanden zur Dotierung eines organischen halbleitenden Matrixmaterials verwendet werden. Damit kann ein organisches halbleitendes Material erhalten werden, das organisches halbleitendes Matrixmaterial und einen der genannten Dotanden enthält. Darüber hinaus beschreibt die **EP 1 837 926 B1** ein elektronisches oder optoelektronisches Bauelement mit einem elektronisch wirksamen Bereich, der zumindest eine der oben genannten Verbindungen enthält.

Bisher sind noch keine organischen n-Dotanden in der industriellen Anwendung. Sie sind nicht ausreichend stabil oder zu leicht flüchtig, was zur Kontamination der Verdampferanlagen führen würde. Gegenwärtig werden häufig Alkalimetallverbindungen, insbesondere thermisch labile Cäsiumsalze eingesetzt.

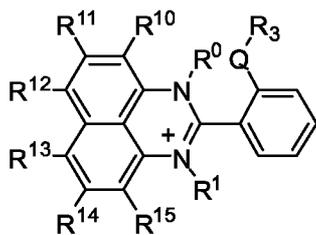
Der Markt der Organischen Elektronik entwickelt sich rasant. Im Bereich der druckbaren Elektronik werden immer mehr neue Anwendungen zur Marktreife geführt. Die Displayproduktion wird ständig ausgebaut. Mit einem exorbitant

wachsenden Materialbedarf wird auch durch den Markteintritt der Organischen Solarzellen gerechnet.

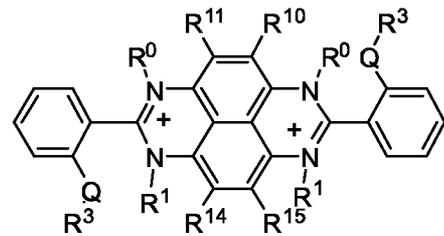
Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Materialien zur Dotierung von organischen Halbleitermaterialien bereitzustellen, die einerseits gegenüber Luftsauerstoff und Wasser eine ausreichende Stabilität aufweisen und auch in elektronischen Bauelementen keiner starken Diffusion unterliegen.

Die Aufgabe wird durch Perimidin-Derivate gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen und Ausgestaltungen sind in den abhängigen Patentansprüchen angegeben.

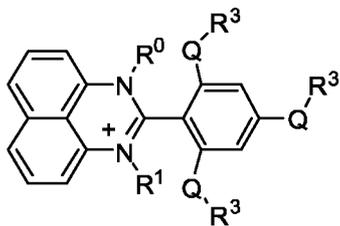
Ein erfindungsgemäßes Perimidin-Derivat ist für eine Anwendung in der organischen Elektronik geeignet und kann ausgewählt werden aus Kationen, Zwitterionen und deren Dimeren, oder Dikationen und deren Dimeren oder Oligomeren, mit Strukturen gemäß den Formeln:



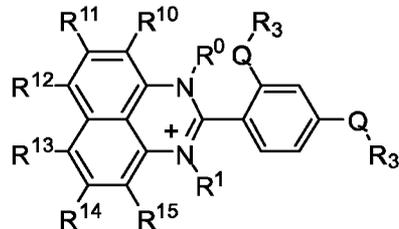
I



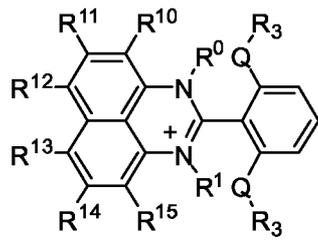
II



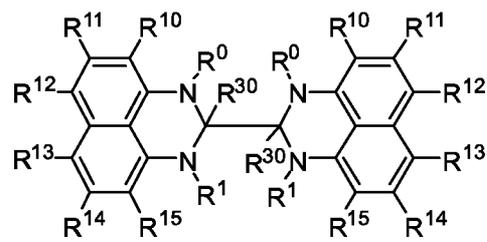
III



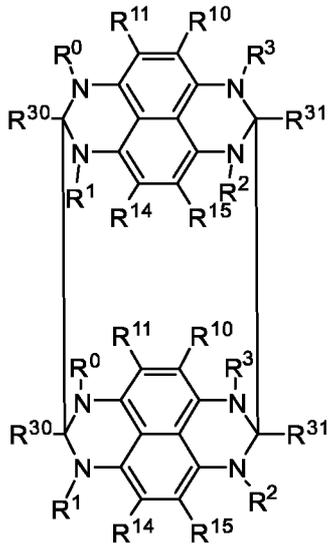
IV



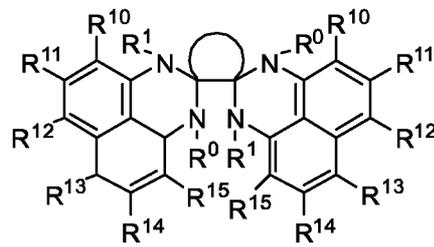
V



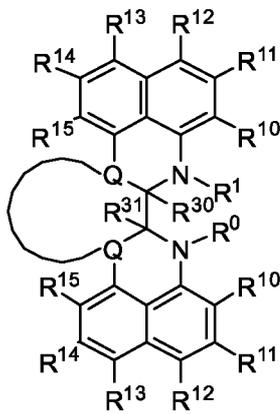
VI



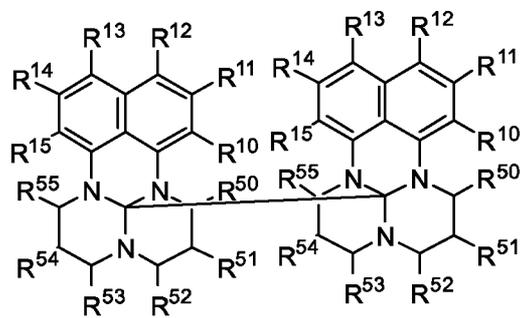
5 VII



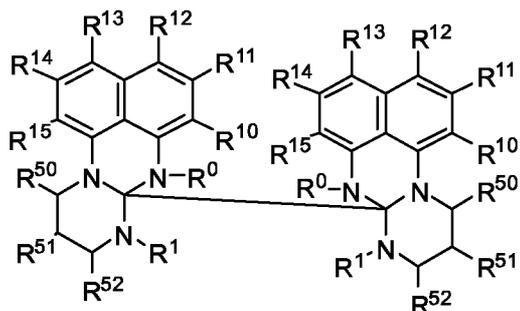
VIII



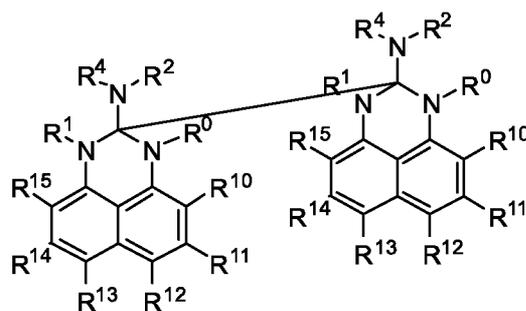
IX



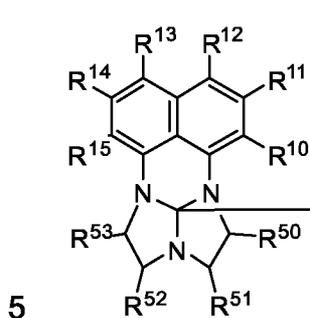
X



XI

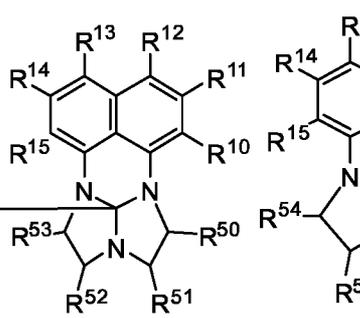


XII

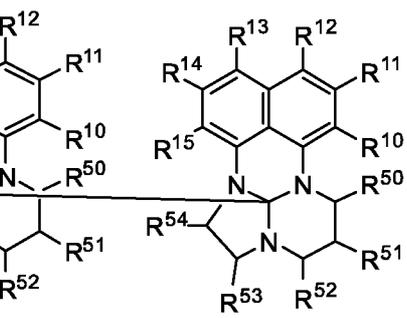


5

XIII

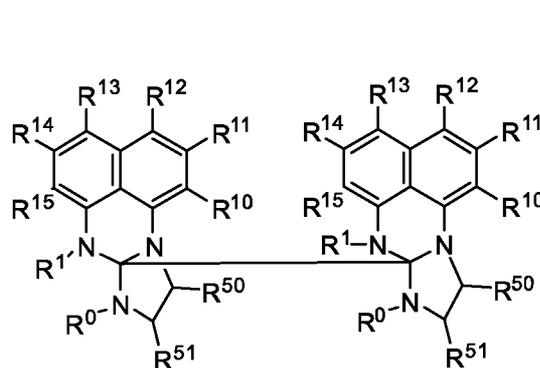


XIV

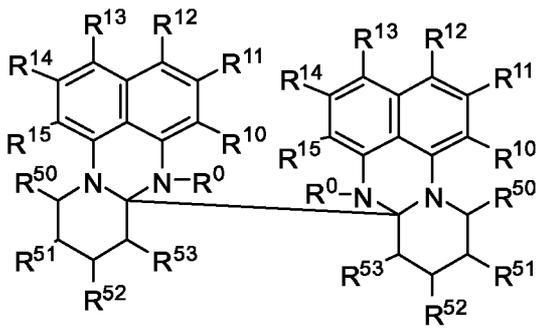


XV

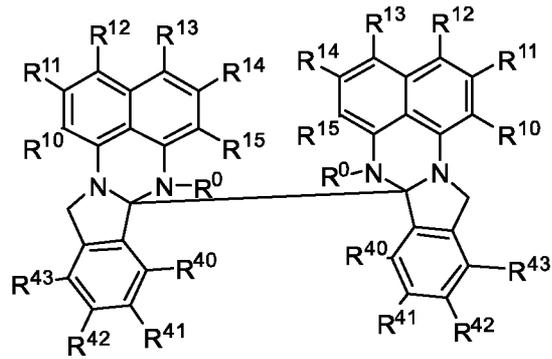
10



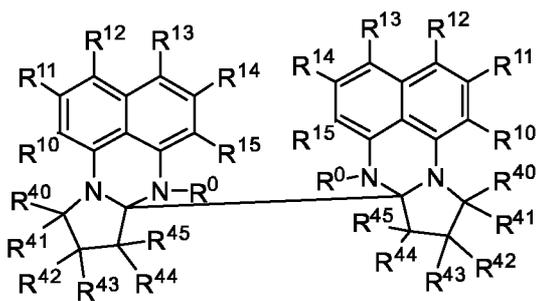
XVI



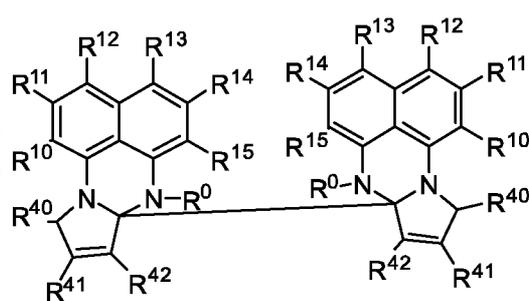
XVII



XVIII

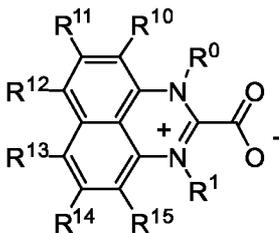


XIX



XX

5



XXI.

10

Eingeschlossen sind dabei auch Verbindungen, die anstelle der Dimere VII mit den gleichen Monomeren als Oligomere gebildet werden können. In der Struktur XVIII kann jeder einzelne Phenylring, dem R₄₀-R₄₃ als Wasserstoffatome oder Substituenten zugeordnet sind, durch einen Heteroaryling, der substituiert oder unsubstituiert vorliegen kann, ersetzt werden.

15

R⁰⁻⁴ entspricht jeweils einem Wasserstoffatom (H) oder einem Substituenten, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Trialkylsilyl-, Benzyl-, Alkoxy-, Alkoxyaryl-, Alkoxyhetaryl-, vollständig oder teilweise

gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen.

- R^{10-15} entspricht jeweils einem Wasserstoffatom (H) oder einem Substituenten, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkoxy-, Phenoxy-,
5 Dialkylamino-, Piperidyl-, Pyrrolidiny-, Morpholino-, Thiomorpholino- Gruppen, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen. Benachbarte Gruppen R können dabei auch als orthokondensierte Cyclen vorkommen.
- 10 R^{30-31} entspricht jeweils einem Wasserstoffatom (H) oder einem Substituenten, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Benzyl-, Trialkylsilyl-, Diarylboronyl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- und Hetaryl-Gruppen.
- 15 R^{40-43} entspricht jeweils einem Wasserstoffatom (H) oder einem Substituenten, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Benzyl-, Alkoxy-, Alkoxyaryl-, Alkoxyhetaryl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen.
- 20 R^{50-55} entspricht jeweils einem Wasserstoffatom (H) oder einem Substituenten, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Benzyl-, Alkoxy-, Alkoxyaryl-, Alkoxyhetaryl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen.
- 25 Der Buchstabe Q entspricht jeweils einem Sauerstoffatom oder einem Schwefelatom oder einer stickstoffhaltigen Gruppe, zum Beispiel einer NR^3 -Gruppe.

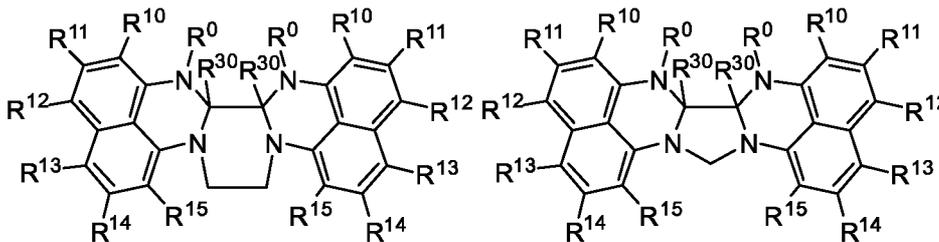
- Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist zumindest ein Teil der
30 Substituenten, die in den Formeln I bis XXI mit R^{0-55} bezeichnet sind, insbesondere R^0 und R^1 , untereinander verbrückt, wobei als Brücken gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffketten, heteroatomtragende gesättigte oder

ungesättigte Kohlenstoffketten, vollständig oder teilweise gesättigte und ungesättigte Aromaten und Heteroaromaten dienen können.

Die durch Kreisbögen dargestellten Verbrückungen in den Formeln VIII und IX
5 können gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Alkylene, Ether, Aromaten oder Heteroaromaten, ortho-substituierte Aromaten oder ortho-substituierte Heteroaromaten oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Strukturen sein.

10 Die Kationen der Formeln I bis V liegen innerhalb von Salzen vor, die sie zusammen mit Anionen bilden, wobei als Anionen vorzugsweise oxidierbare Anionen, insbesondere Carboxylat-, Oxalat-, Halogenid-, Azid- oder Sulfit-Ionen vorgesehen sind.

15 Strukturformeln für bevorzugte Ausführungsformen einer Verbindung der allgemeinen Strukturformel IX lassen sich mit den Formeln IXa und IXb beschreiben:



IXa

IXb.

20

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Perimidin-Derivat aus Verbindungen ausgewählt, die gegenüber Luftsauerstoff oder Wasser stabile n-Dotandenvorstufen bilden, und erst beim Dotieren, zum Beispiel bei einem Verdampfungsschritt oder auf der zu dotierenden Schicht, in die
25 eigentlichen n-Dotanden zerfallen. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei Perimidin-Derivate mit den oben genannten Strukturformeln I bis VII erwiesen.

Einzigartige Stabilität erreichen die Perimidindimere als bevorzugte

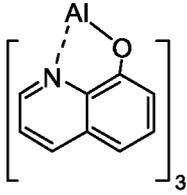
Dotandenvorstufen durch enge intramolekulare π - π -Wechselwirkungen der beiden konjugierten Perimidinreste, wie durch entsprechende Strukturanalysen gezeigt werden konnte. Außerdem haben diese Perimidinderivate eine sehr hohe Dotiereffizienz, da aus jedem Dimer zwei Dotanden entstehen. Es werden keine

5 Abgangsgruppen abgespalten und damit auch keine zusätzliche Kontamination verursacht, was zu einer Verkürzung der Lebensdauer und Verlusten im Wirkungsgrad der elektronischen beziehungsweise optoelektronischen Bauelemente führen kann.

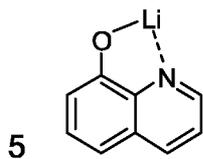
Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Perimidin-Derivate in der Organischen Elektronik, insbesondere in organischen Halbleitern (OSC), organischen Leuchtdioden (OLED), Farbstoffsolarzellen (DSSC), Organischen Feldeffekttransistoren (OFET) und/oder Thermoelektrischen Generatoren.

So kann das Perimidin-Derivat zum n-Dotieren eines organischen elektrisch halbleitenden Materials, insbesondere einer Elektronentransportschicht (ETL), oder als Ladungsträgerinjektionsschicht in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen verwendet werden. In Organischen Solarzellen, deren Akzeptor der aktiven Schicht Fullerene, insbesondere C₆₀-Fullerene sind, reicht ein LUMO-Energieniveau des n-Dotanden von -3,8 eV und höher aus, um einen Elektronentransfer zu realisieren. Bei der Verwendung anderer Akzeptorfarbstoffe muss das energetische Niveau der angrenzenden ETL und damit auch der n-Dotanden angepasst werden. Üblicherweise werden ETMs mit einer Konzentration von 0,1 - 10%, in Ausnahmefällen von 0,01 - 50 % dotiert. Als ETMs können hierbei alle bekannten Materialien zum Einsatz kommen, wie Fullerene sowie deren Derivate, Graphene, Benzimidazole, Oxadiazol-, Thiadiazol- und Triazolverbindungen, Phentanthroline insbesondere 1,10-Phenanthroline, Bipyridylverbindungen, vorzugsweise 2,2'-Bipyridyle, Pyrimidinverbindungen, Phosphonyle, Aryl- beziehungsweise Hetarylborane, Pyrimidin- und Triazinederivate, 8-Hydroxyquinolinmetallkomplexe, vorzugsweise der leichten Elemente der zweiten und dritten Haupt- sowie

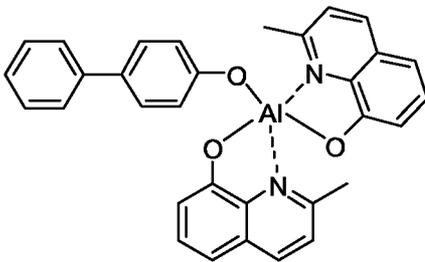
Nebengruppenelemente. Einige bekannte Vertreter dieser ETMs sind im Folgenden strukturell aufgeführt.



Tris(8-hydroxy-quinolato)-aluminium (AIQ3)

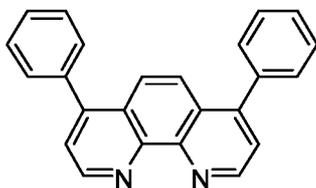


(8-Hydroxyquinolinato)lithium (LIQ)

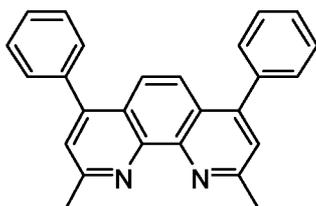


Bis(8-hydroxy-2-methylquinolin)-(4-phenylphenoxy)aluminum (BAIQ)

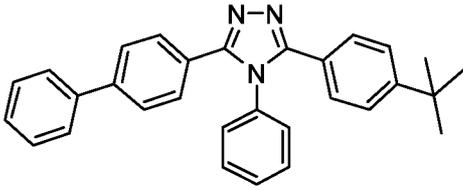
10



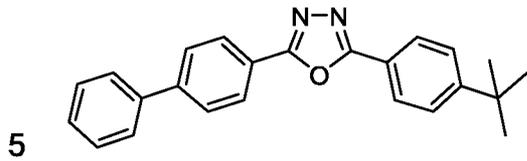
4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)



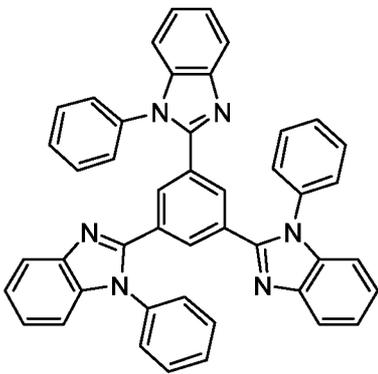
15 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathocuproin = BCP)



3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tertbutylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol (TAZ)

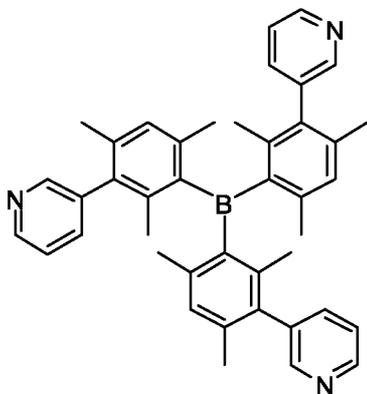


2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (BPD)

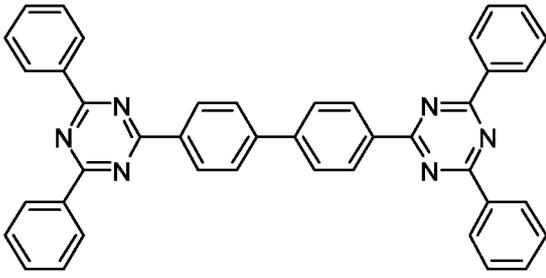


2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol) (TPBi)

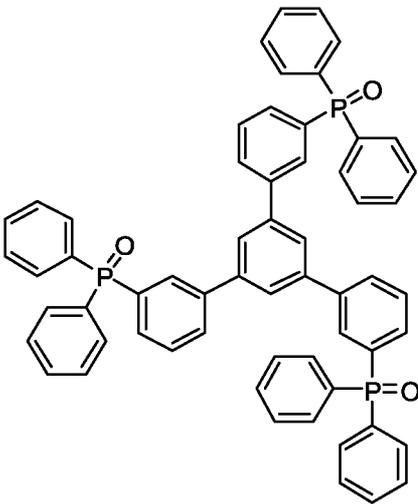
10



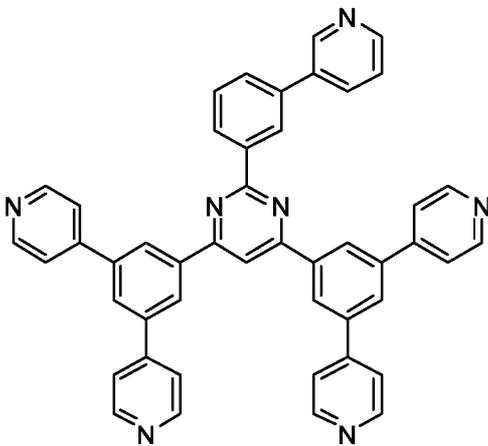
Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)boran (3TPYMB)



4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl (BTB)



5 1,3,5-Tri(diphenylphosphoryl-phen-3-yl)benzen (TP3PO)

4,6-Bis(3,5-di(pyridin-4-yl)phenyl)-2-(3-(pyridin-3-yl)phenyl)pyrimidin
(B4PYPPYPM)

10

Es können auch die Akzeptorfarbstoffe der aktiven Schicht selbst mit einer sehr geringen Konzentration von 0,01-0,1 %, besser 0,02 - 0,06 %, dotiert werden, um

die Effizienz der Solarzellen zu steigern. Als Akzeptorfarbstoffe in Organischen Solarzellen können Perylendicarboxydiimide, Subphthalocyanine, elektronenarme Phthalocyanine, C₆₀-Derivate, Pyrrolopyrrole, ITIC, NTCDI, INIC, INIC1-3, FBM, CBM, CDTBM, Y6, BtPt-4F und/ BTPPT-4F zum Einsatz kommen.

5

Als weiteres Anwendungsfeld für die erfindungsgemäßen Perimidin-Derivate sind auch thermoelektrische Generatoren zu nennen. So kann ein Perimidin-Derivat beispielsweise als n-Dotand, das heißt zum Dotieren eines elektrisch halbleitenden Materials in einem thermoelektrischen Generator verwendet

10

werden. Darüber hinaus können die Perimidin-Derivate auch als Elektrodenmaterial vorzugsweise in elektronischen, einschließlich optoelektronischen Bauelementen, in Akkumulatoren, in Batterien, in Kondensatoren, in Sensoren,

15

in Schaltkreisen, in Datenspeichern oder in Schaltern zum Einsatz kommen. Über die Verwendung als Elektrodenmaterial hinaus sind auch weitere Verwendungsmöglichkeiten in Akkumulatoren, in Batterien, in Kondensatoren, in Sensoren, in Schaltkreisen, in Datenspeichern oder in Schaltern gegeben.

20

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile von Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich den Figuren und aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen. Es zeigen:

25

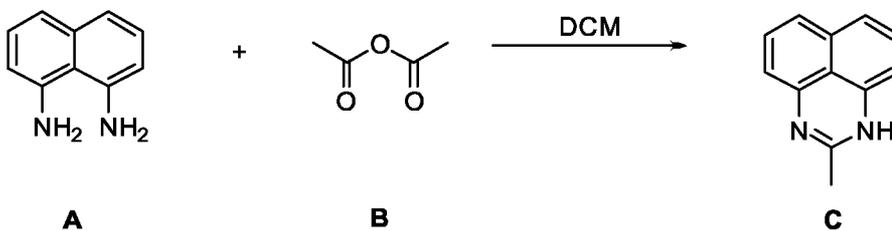
Fig. 1: die Diodenkennlinie einer aufgedampften Mischschicht mit einem Perimidin-Derivat bei verschiedenen Dotierkonzentrationen und

Fig. 2: die Querleitfähigkeit dieser Mischschicht in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration.

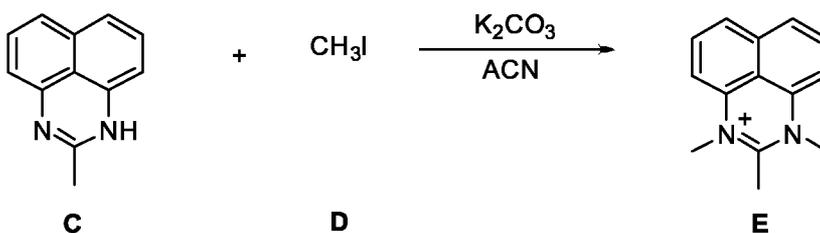
30

Perimidin-Verbindungen sind bereits Anfang des 20. Jahrhunderts intensiv untersucht worden. Nach den unter anderem aus den Druckschriften **N.M. Starschikov, A.F. Poscharsky, Khim. Geterozykl. Soedin., 1980, 1, 96; Yuan Lin et al., Chin. J. Appl. Chem., 2017, 36, 6, 685; und Meijun Feng et al.,**

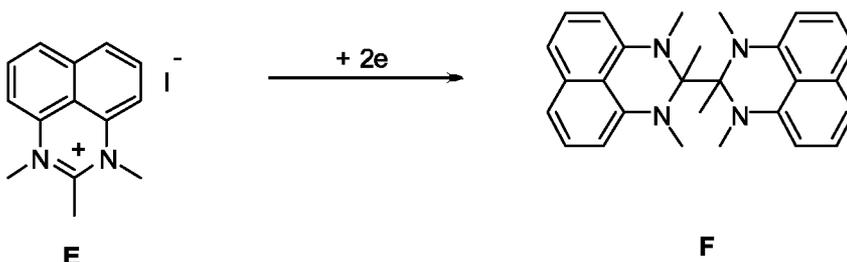
Tetrahedron Lett. **2012**, **53**, **6292**; bekannten, etwas modifizierten Synthesen wurden die Perimidiniumsalze **E** dargestellt, wie in den folgenden Gleichungen zu erkennen ist. Es wird von 1,8-Diaminonaphthalen **A** ausgegangen. Die Umsetzung dieses Diamins mit Carbonsäuren- bzw. Carbonsäurederivaten **B** oder Aldehyden führt zu Perimidinen **C**, deren Alkylierung mit Halogenalkanen **D**, Trialkyloxoniumsalzen, Dialkylsulfaten oder sonstigen Alkylierungsmitteln zu Perimidiniumsalzen **E** führt, was unter anderem durch **J.M. Herbert, P.D. Woodgate, W.A. Denny, J. Med. Chem.** **1987**, **30**, **2081**; sowie **M.M. Baradarani, R.C. Beddoes, O.S. Mills, J.A. Joule, Acta Cryst.** **1995** **C51** **1345**; bekannt ist.



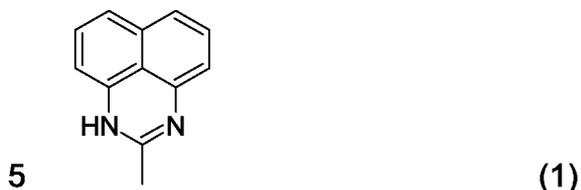
15



Diese Perimidiniumsalze **E** lassen sich reaktiv dimerisieren, wobei Radikale als Zwischenstufen gebildet werden.



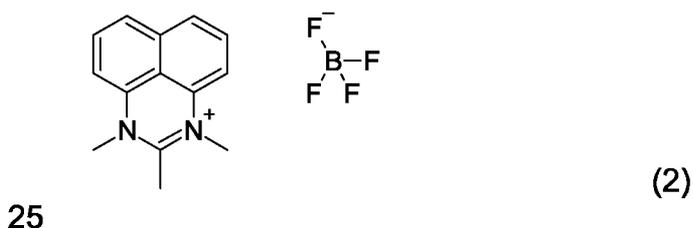
20

Synthesebeispiele:Verbindung 1 als Vorstufe: 2-Methylperimidin

Es werden 1,58 g (0,01 Mol) 1,8-Diaminonaphthalen unter Rühren und Argonatmosphäre in 25 ml Dichlormethan gelöst und anschließend im Eisbad gekühlt. Dann werden 1,02 g (0,01 Mol) Acetanhydrid in 5 ml Dichlormethan
10 langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht, das heißt mindestens 14 h, bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende wird die Reaktionslösung noch 1 Stunde lang am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter Vakuum eingedampft, danach im Kühlschrank gekühlt. Das ausgefallene kristallin braune Produkt wird schließlich in Methanol
15 umkristallisiert.

Auf diese Weise wurden 1,34 g 2-Methylperimidin erhalten, was einer Ausbeute von 74 % entspricht.

20

Verbindung 2: 1,2,3-Trimethyl-1H-perimidiniumtetrafluoroborat

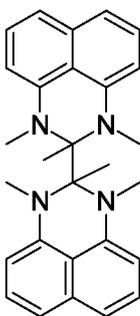
Es folgt eine N-Alkylierung in Form einer Methylierung. Dabei werden 1,82 g (0,01 Mol) Verbindung (1), 2-Methylperimidin, in 20 ml 1,2-Dichlorethan unter Rühren und Argonatmosphäre gelöst. Danach werden 1,3 g (0,01 Mol) Diisopropylethylamin bei Raumtemperatur zugetropft und die Lösung 30 Minuten

lang gerührt. Schließlich werden 3,4 g (0,023 Mol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat portionsweise zugegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde lang am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird 1 ml Methanol zugegeben und die
5 Reaktionslösung 30 Minuten lang gerührt, anschließend wird mit Ether das Produkt ausgefällt. Das gelbe Produkt wird abgesaugt und mit reichlich Ether gewaschen.

Es konnten 2,23 g 1,2,3-Trimethylperimidiniumtetrafluoroborat gewonnen
10 werden, was einer Ausbeute von 75% entspricht.

Verbindung 3: 1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-
biperimidin

15



(3)

Die Verbindung (3) wurde in einer Dreikammerzelle, deren Kammern über Fritten getrennt sind, chrono-amperimetrisch in Acetonitril und
20 Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz bei – 1,9 V über einen Zeitraum von 2 Stunden dargestellt. Als Elektroden wurden verwendet: eine Silberchloridelektrode als Referenzelektrode, eine Platinblechelektrode als Gegenelektrode, eine Quecksilberelektrode als Arbeitselektrode.

25 Es wurden 0,8 g Verbindung (2), 1,2,3-Trimethylperimidiniumtetrafluoroborat, und 6 g Leitsalz in 70 ml Acetonitril gelöst und in der Arbeitselektrodenkammer der Elektrosynthese unterworfen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

So konnten 0,48 g 1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biperimidin gewonnen werden, was einer Ausbeute von 85 % entspricht.

- 5 Für das Produkt wurde ein Schmelzpunkt (Mp.) von 235 °C mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC = Differential Scanning Calorimetry) ermittelt.

Das Produkt wurde mittels Massenspektrometrie (MS) in Kombination mit Elektrospray-Ionisation als Detektionsmethode (MS/ESI) untersucht, wobei

- 10 folgende Daten erhalten wurden:

MS/ESI: $M/2^+ = 211,25$.

Es konnte das zweifach geladene Ion ($M/2^+$) des Moleküls bei der Hälfte seiner eigentlichen Masse detektiert werden.

- 15

Die Verbindung wurde mittels Protonenkernelnresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) untersucht, wobei die folgenden Daten erhalten wurden:

$^1\text{H-NMR}$ (Deutero-Pyridin): 7,25 (2H, d), 7,2 (2H, t), 5,94 (2H, d), 2,6 (6H, s), 1,45 (1,5H, s).

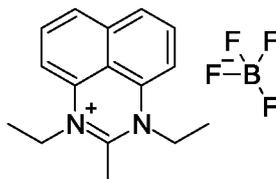
- 20

Als Lösungsmittel für die Protonenkernelnresonanzspektroskopie wurde Deutero-Pyridin verwendet. Die Zahlenwerte zeigen die (Tieffeld-)Verschiebung in ppm an, ebenfalls angegeben ist die Anzahl der durch das Signal angezeigten Protonen (H) pro Molekül sowie die Form der Signale im Spektrum entweder als

- 25 Singulett (s), Duplett (d), Triplett (t), Multipllett (m).

Die oben beschriebene reduktive Dimerisierung lässt sich auch in guten bis sehr gutes Ausbeuten rein chemisch bewerkstelligen, zum Beispiel mit Alkalimetallamalganen oder mit Alkalimetall-/Aromaten-Gemischen.

- 30

Verbindung 4: 1,3-Diethyl-2-methyl-1H-perimidiniumtetrafluoroborat

(4)

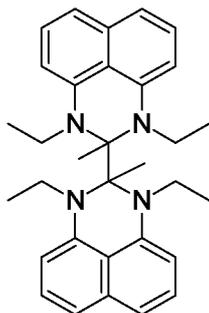
5

Ausgehend von Verbindung (1) erfolgt eine N-Alkylierung in Form einer Ethylierung. Dabei wurde Triethyloxoniumtetrafluoroborat als Alkylierungsmittel verwendet. Es werden 1,82 g (0,01 Mol) Verbindung (1), 2-Methylperimidin, in 20 ml 1,2-Dichlorethan unter Rühren und Argon-Atmosphäre gelöst. Danach werden

10 1,3 g (0,01 Mol) Diisopropylethylamin bei Raumtemperatur zugegeben und die Lösung 30 Minuten lang gerührt. Schließlich werden 3,4 g (0,023 Mol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat portionsweise zugegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde lang am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird 1 ml Methanol zugegeben und die

15 Reaktionslösung 30 Minuten lang gerührt, anschließend wird mit Ether das Produkt ausgefällt. Das gelbe Produkt wird abgesaugt und mit reichlich Ether gewaschen. Es konnten 2,23 g 1,2,3-Trimethylperimidiniumtetrafluoroborat gewonnen werden, was einer Ausbeute von 75 % entspricht.

20

Verbindung 5: 1,1',3,3'-Tetraethyl-2,2'-dimethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biperimidin

(5)

25

Die Synthese erfolgt wie bei Verbindung (3) durch reduktive Dimerisierung. Nur wurde anstelle von Verbindung (2) die Verbindung (4) verwendet.

Die Ausbeute betrug 78 %.

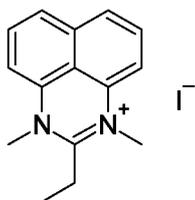
5

Das Produkt wurde mittels Massenspektrometrie (MS) in Kombination mit Elektrospray-Ionisation als Detektionsmethode (MS/ESI) untersucht, wobei folgende Daten erhalten wurden:

10 MS/ESI: $MH^+ = 479,43$ (3%), $M/2^+ = 239,33$ (100%);

Hierbei konnte auch das einfach geladene Ion des Moleküls (MH^+) mit einer relativen Häufigkeit von 3 % identifiziert werden.

15 Verbindung 6: 1,3-Dimethyl-2-ethylperimidiniumjodid

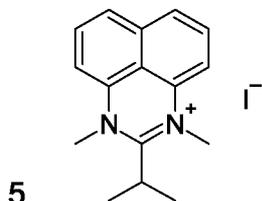


(6)

Es werden 4,65 g (0,0237 Mol) 2-Ethylperimidin, 3,27 g (0,0237 Mol) Pottasche,
20 13,4g (0.0946 Mol) Methyljodid langsam für 24 Stunden bei 90°C in 40 ml
Acetonitril im Druckrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eiswasser
gegossen, mit Dichlormethan extrahiert, 24 Stunden über Magnesiumsulfat
getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank
25 aufbewahrt. Es fällt 1,3-Dimethyl-2-ethylperimidiniumjodid als Produkt aus, wobei
das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit wenig Ether gewaschen wird.

Es konnte eine Ausbeute von 83% erreicht werden.

30 Diese Verbindung dient als Vorstufe für die Synthese einer weiteren Verbindung
mit der allgemeinen Formel VI.

Verbindung 7: 1,3-Dimethyl-2-isopropylperimidiniumjodid

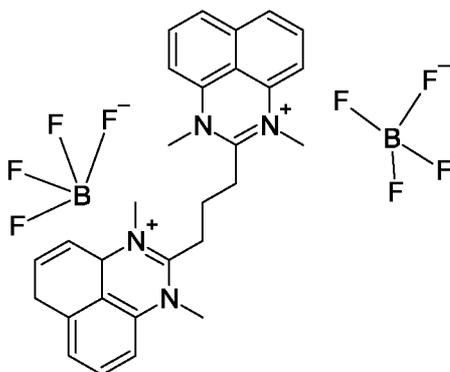
(7)

Es werden 2,1 g (0,01 Mol) 2-Isopropylperimidin, 1,4 g (0,01 Mol) Pottasche, 5,7g Methyljodid langsam für 24 Stunden auf 90°C in 15 ml Acetonitril im Druckrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eiswasser gegossen, mit Dichlormethan extrahiert, 24 Stunden lang über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit wenig Ether gewaschen.

10

Es konnte eine Ausbeute an 1,3-Dimethyl-2-isopropylperimidiniumjodid von 15 78 % erreicht werden.

Auch diese Verbindung dient als Vorstufe für die Synthese einer weiteren Verbindung mit der allgemeinen Formel VI.

20 Verbindung 8: Propan-1,3-bis-(1',3'-dimethylperimidinium-2'-yl-terfluoroborat)

(8)

Es werden 3,0 g (0,00793 Mol) Propan-1,3-bis-(perimidin) unter Schutzgas in 60

ml 1,2-Dichlorethan gelöst, mit 5,4 ml (0,0317 Mol) Diisopropylethylamin versetzt und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 7,04 g (0,0476 Mol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat portionsweise zugeführt, folgend 6 Stunden lang bei Raumtemperatur und 2 Stunden lang am Rückfluss gerührt.

- 5 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 ml Methanol addiert und 30 Minuten lang gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum und dem Ausfällen mit Ether wird das Produkt abfiltriert und mit Ether gewaschen.

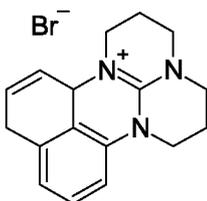
Es konnte eine Ausbeute von 66 % erreicht werden.

10

Diese Verbindung dient als Vorstufe zu einer verbrückten Verbindung mit der allgemeinen Formel VII.

Verbindung 9: Polyzyklische Guanidiniumsalze

15



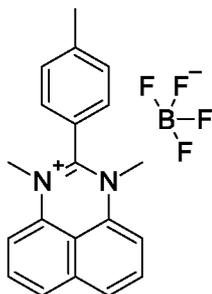
(9)

- Es werden 2,37 g (0,00897 Mol) 2-Aminoperimidiniumhydrobromid, 3,62 g (0,0179 Mol) 1,3-Dibrompropan und 3,72 g (0,0269 Mol) Pottasche 12 Stunden lang unter Argon auf 135°C erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, das Produkt mit Ether ausgefällt, abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen.
- 20

Es konnten 2,84 g Salz erhalten werden, was 91 % Ausbeute entspricht.

25

Diese Verbindung dient als Vorstufe zu einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel VIII.

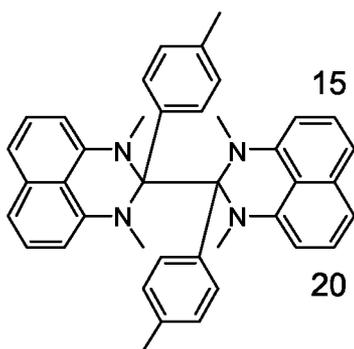
Beispiel 10: 2-(p-Tolyl)-1,3-dimethylperimidin

(10)

- 5 Die Verbindung 10, 2-(p-Tolyl)-1,3-dimethylperimidin, wird analog der Verbindung (2) gewonnen, dabei jedoch aus 2-(p-Tolyl)-perimidin, Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und Hünig-Base in 1,2-Dichlorethan.

Dabei konnte eine Ausbeute von 64 % erreicht werden.

10

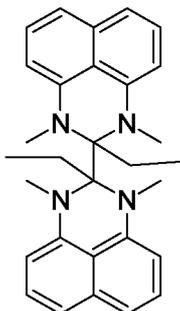
Verbindung 11: 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-di-4-tolyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biperimidin

(11)

Die Verbindung 11 wurde ebenfalls elektrochemisch bei -2,1V in Acetonitril reduktiv dimerisiert. Die Ausbeute lag bei 80%.

- 25 Das Produkt wurde massenspektrometrisch untersucht:
MS/ESI: $MH^+ = 519,36$ (6%), $M/2^+ = 259,34$ (100%)

Verbindung 12: 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-diethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biperimidin



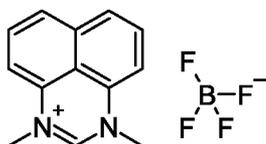
(12)

Die Verbindung 12 wurde analog der Verbindung 3 in einer Dreikammerzelle, deren Kammern über Fritten getrennt sind, chrono-amperimetrisch in Acetonitril und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz bei – 2,0 V dargestellt. Es wurden 1,26 g Verbindung (5), 1,3-Dimethyl-2-ethylperimidiniumjodid und 5 g Leitsalz in 70 ml Acetonitril gelöst und in der Arbeitselektrodenkammer der Elektrosynthese unterworfen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert. So konnte eine Ausbeute von 91% 2,2'-Bis-(1,3-dimethyl)-[2-ethyl]-dihydro-1H-perimidin), gewonnen werden.

Die Verbindung wurde mittels Protonenkernresonanzspektroskopie (¹HNMR) untersucht, wobei die folgenden Daten erhalten wurden:

¹H-NMR (Deutero-Pyridin): 7,18 (2H, m), 5,82 (2H, d), 4,92 (2H, s), 2,63 (6H, s), 2,12 (2H, q), 0,69 (1,5H, t)

Verbindung 13: 1,3-Dimethyl-1H-perimidiniumtetrafluoroborat



(13)

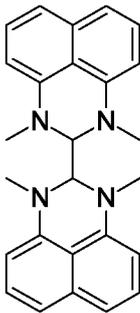
Verbindung 13 wurde ähnlich wie die Verbindung 2 gewonnen. 0,65 g Perimidin werden in 15 ml 1, 2-Dichlorethan (DCE) unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 0,66 ml *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) bei Raumtemperatur zugetropft und die Lösung 30 Minuten lang gerührt. Schließlich werden 1,71 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat langsam unter Eiskühlung

zugeben, die Lösung wird bei Raumtemperatur 3 Stunden lang gerührt und zuletzt am Rückfluss noch 10 min erhitzt. Nach dem Abkühlen über Nacht in den Kühlschrank wird ein erhaltener Feststoff abgesaugt und mit viel Ether gewaschen.

5

Es konnte eine Ausbeute von 81 % erhalten werden.

Verbindung 14: 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biperimidin



10

(14)

Die Verbindung 14 wurde analog der Verbindung 3 in einer Dreikammerzelle, deren Kammern über Fritten getrennt sind, chrono-amperimetrisch in Acetonitril und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz bei – 2,0 V dargestellt. Es wurden 1,12 g Verbindung 12, 1,3-Dimethyl-2H-perimidiniumtetrafluoroborat

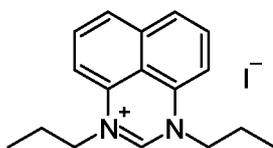
15

und 5 g Leitsalz in 70 ml Acetonitril gelöst und in der Arbeitselektrodenkammer der Elektrosynthese unterworfen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

So konnten 0,55 g Produkt gewonnen werden, was einer Ausbeute von 71% entspricht.

20

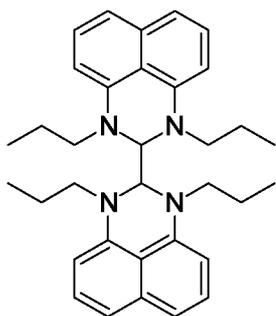
Verbindung 15: 1,3-Dipropyl-1H-perimidiniumiodid



(15)

Es wurden 0,5 g Perimidin bei Raumtemperatur unter Rühren und Argon als Schutzgas zu einer Suspension von 0,11 g NaH in 20 ml Dimethylformamid (DMF) gegeben und weiter 1 Stunde lang gerührt. Danach wurden 0,9 ml Propyljodid zugetropft und über Nacht am Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde die Mischung 5-mal mit 10 ml Chloroform extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum vollständig eingeeengt. Nach der chromatographischen Reinigung wurden 0,97g Produkt 14 (86%) erhalten.

Verbindung 16: 1,1',3,3'-Tetrapropyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biperimidin



10

(16)

Die Verbindung 16 wurde analog der Verbindung 3 in einer Dreikammerzelle, deren Kammern über Fritten getrennt sind, chrono-amperimetrisch in Acetonitril und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz bei – 2,0 V dargestellt. Dafür wurden 1,26 g Verbindung 14, 1,3-Dipropyl-1H-perimidiniumiodid und 5 g Leitsalz in 70 ml Acetonitril gelöst und in der Arbeitselektrodenkammer der Elektrosynthese unterworfen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

So konnten 0,56 g Produkt gewonnen werden, was einer Ausbeute von 67 % entspricht.

20

Der Schmelzpunkt (Mp) wurde mit DSC ermittelt und lag bei 259°C.

Das Produkt wurde mittels MS/ESI und mittels ¹HNMR untersucht, wobei die folgenden Daten erhalten wurden:

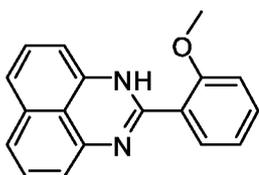
25

MS/ESI: MH⁺= 507,4 (18%); M/2⁺= 253,14 (100%);

Die Verbindung wurde mittels Protonenkernresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR}$) untersucht, wobei die folgenden Daten erhalten wurden:

$^1\text{H-NMR}$ (Deutero-Pyridin): 7,28 (2H, t), 7,26 (2H, d), 6,64 (2H, d), 4,44 (1H, s),
5 3,77 (2H, m), 2,97 (2H, m), 1,38 (4H, m), 0,63 (6H, m).

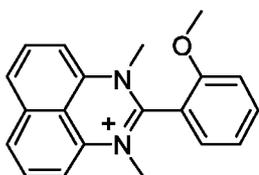
Verbindung 17: 2-(2-Methoxyphenyl)-1H-perimidin



(17)

1,8-Naphthalendiamin (0,0015 mol), 2-Methoxybenzaldehyd (0,0015) mol und
10 Natriumpyrosulfit (0,0015 mol) wurden in einem Gemisch aus 30 ml Ethanol und
10 ml Wasser unter Rühren am Rückfluss über Nacht erhitzt.
Chromatographische Reinigung ergab einen weißen Feststoff.

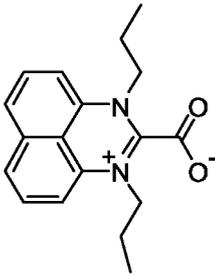
Verbindung 18: 2-(2-Methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1H-perimidin-3-ium



15

(18)

Die Verbindung 17 (1mmol), 4,5 mmol Jodmethan, 1 mmol Pottasche werden in
30 ml Acetonitril über Nacht im Druckrohr bei 120 °C unter Rühren erhitzt. Nach
dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt, in Dichlormethan (DCM)
aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit
20 MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird die organische Phase filtriert, eingeeengt
und in n-Propanol aufgenommen. Bei Zugabe von Eis fällt ein gelber Feststoff
aus, der mit Wasser/Ethanol umkristallisiert wird. Es konnte eine Ausbeute von
77% erhalten werden.

Verbindung 19: 2-Carboxy-1,3-dipropyl-1H-perimidin-3-ium

(19)

Eine Lösung aus 0,011 mol Verbindung 15 (1,3-Dipropyl-1H-perimidiniumiodid) in 50 ml trockenen Tetrahydrofuran wurde unter Argon mit 0,013 mol Kaliumbis(trimethylsilyl)amid behandelt. Die Mischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur (RT) gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde 16 Stunden in einer CO₂-Atmosphäre gerührt, der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen. Die Ausbeute betrug 85%.

10

Herstellung dotierter Schichten

Die niedrig molekularen Schichten werden üblicherweise durch ein Vakuumverfahren aufgedampft, wie zum Beispiel VTE (Vacuum Thermal Evaporation) oder OVPD (Organic Vapour Phase Deposition).

15

Dotierte Schichten werden im Vakuum typischerweise mittels Mischverdampfung zum Beispiel aus dem Matrixmaterial (C₆₀) und Dotand hergestellt. Über Schwingquarze und Masken kann das gewünschte Mischungsverhältnis eingestellt werden.

20

Eine alternative Variante ist die Rotationsbeschichtung (Spin Coating). Bei der Rotationsbeschichtung können lösliche Materialien mit entsprechender Stabilität in den entsprechenden Lösungsmitteln zur Fertigung homogener (Misch-)Schichten verwendet werden.

25

Leitfähigkeitsuntersuchungen

Leitfähigkeitsuntersuchungen, die eine Erhöhung um mehr als acht Zehnerpotenzen offenbarten, konnten eine vielversprechende Eignung dieser

Verbindungen als n-Dotanden in organischen Halbleitermaterialien zeigen. Bei der Dotierung einer aufgedampften Mischschicht aus einem C₆₀- Fulleren und der Verbindung 3 als Dotand konnte eine Querleitfähigkeit auf einem Glassubstrat von bis zu 0,7 S/cm erreicht werden, wobei Leitfähigkeiten von mindestens 0,001
5 S/cm in elektronischen Bauelementen erreicht werden sollten, je nach Schichtdicke. Der verwendete n-Dotand wurde vor der Leitfähigkeitsuntersuchung 12 Wochen an Luft gelagert.

Die **Fig. 1** zeigt Diodenkennlinie der aufgedampften Mischschicht aus C₆₀-
10 Fulleren und Verbindung 3 bei verschiedenen Dotierkonzentrationen von 0,1 bis 10 Volumen- %.

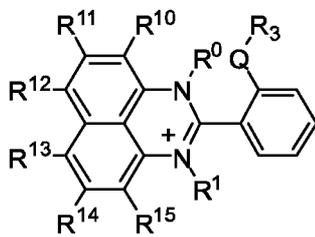
Die **Fig. 2** zeigt die Querleitfähigkeit der Mischschicht aus dem C₆₀-Fulleren und Verbindung 3 in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration.

Abkürzungen von n-dotierbaren Akzeptorfarbstoffen für Solarzellen

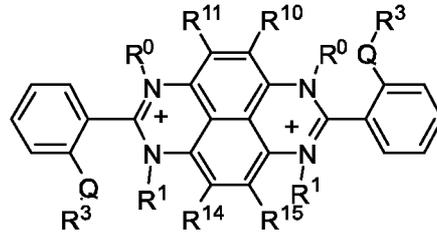
BTPTT-4F	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-Bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indol-2,10-diyl)bis(methanylyliden))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2,1-diyliden))dimalononitrile
CBM	2,2'-(7,7'-(9-(Heptadecan-9-yl)-9H-carbazol-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methan-1-yl-1-yliden)dimalononitril
CDTBM	2,2'-(4,4-Dioctyl-4H-cyclo-penta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methan-1-yl-1-ylidene)dimalononitril
FBM	2,2'-(7,7'-(9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7,4-diyl))bis(methan-1-yl-1-yliden)dimalononitril
INIC 1-3	Kondensationsprodukte aus der 6,6,12,12-Tetrakis(4-hexylphenyl)-indacenobis(dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophen)-Einheit und eines 0-2-fach fluorierten 1,1-Dicyanomethylen-3-indanon-Bausteins
ITIC	2,2'-[[6,6,12,12-Tetrakis(4-hexylphenyl)-6,12-dihydrodithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophen-2,8-diyl]bis[methylidyn(3-oxo-1H-inden-2,1(3H)-diyliden)]]bis[propandinitril]
NTCDI	Naphthalentetracarboxyldiimid

Patentansprüche

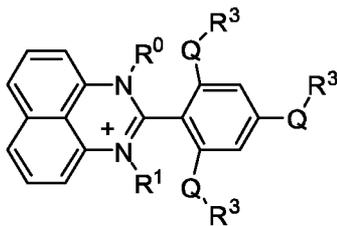
1. Perimidin-Derivate für eine Anwendung in der Organischen Elektronik, ausgewählt aus Kationen, Zwitterionen und deren Dimeren, oder Dikationen und deren Dimeren oder Oligomeren, mit Strukturen gemäß einer der Formeln:



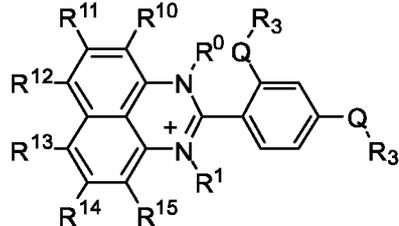
I



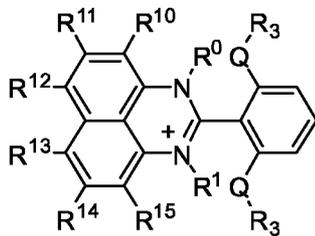
II



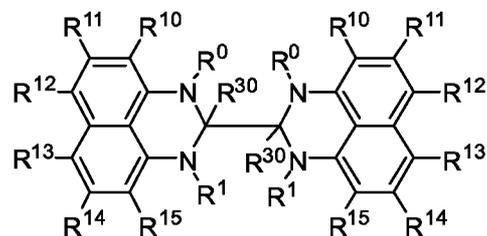
III



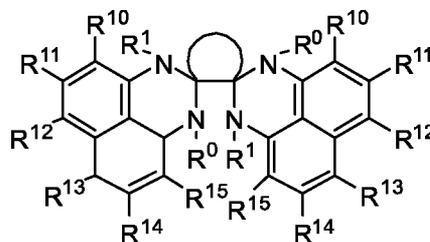
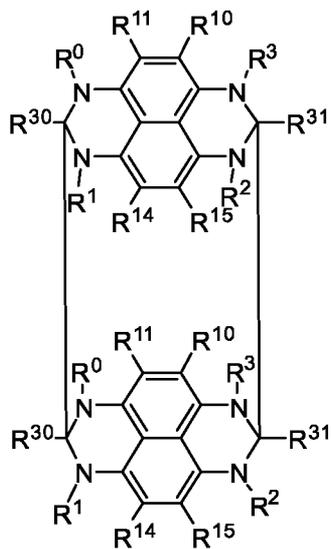
IV



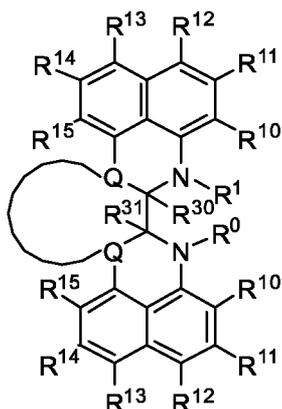
V



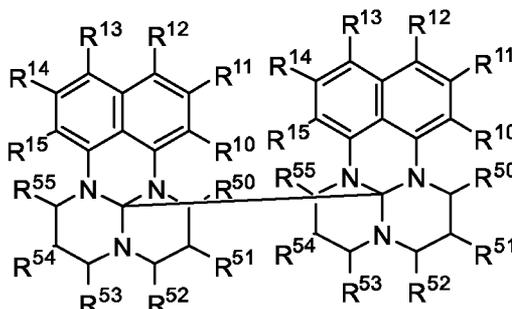
VI



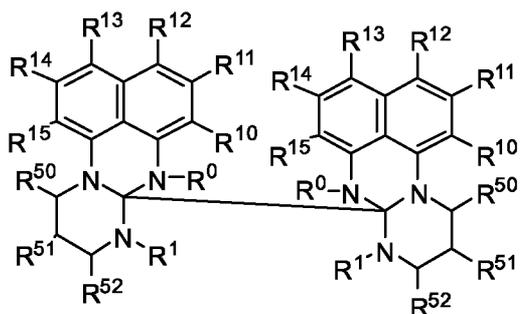
VII sowie auch entsprechende Oligomere, **VIII**



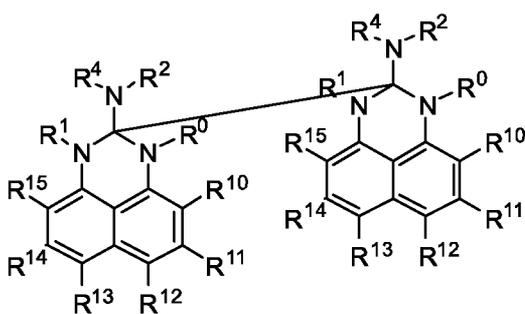
IX



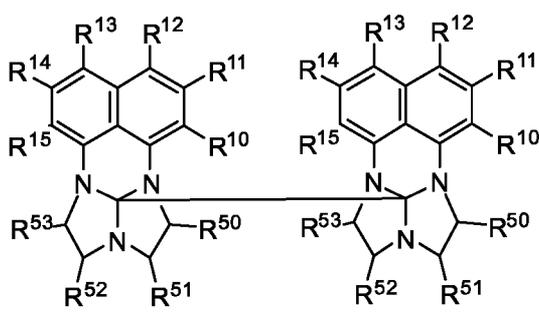
X



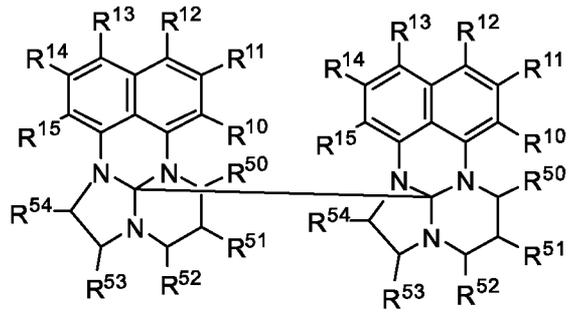
XI



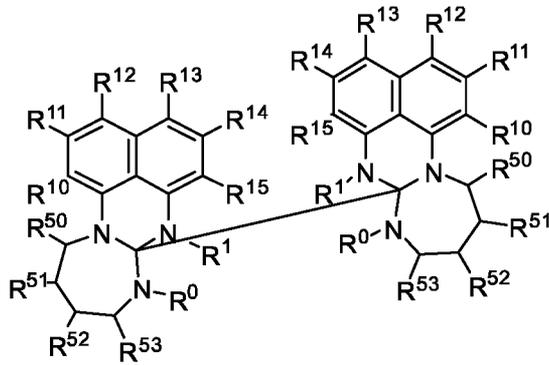
XII



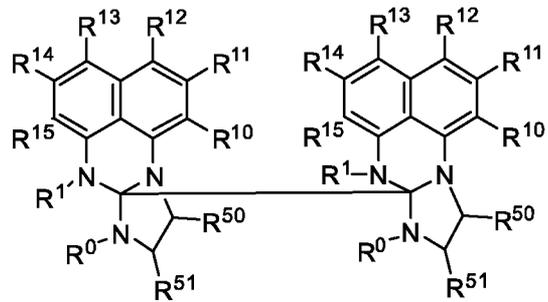
XIII



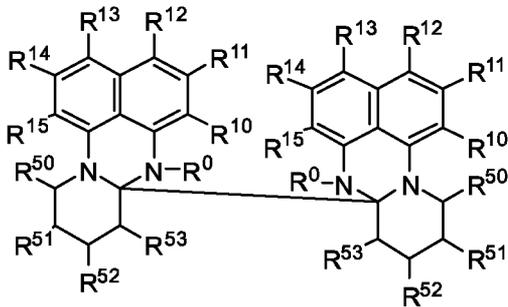
XIV



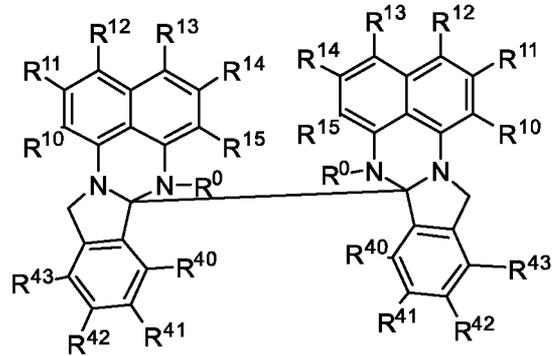
XV



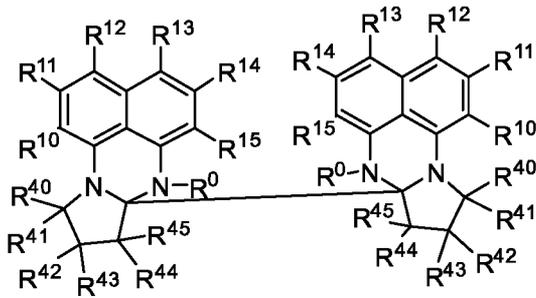
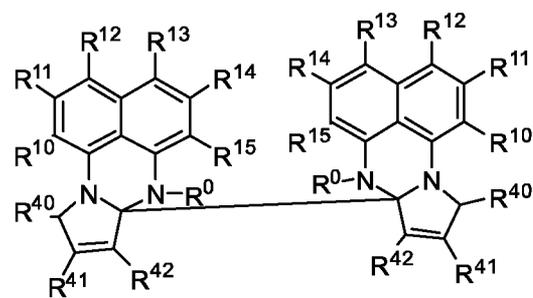
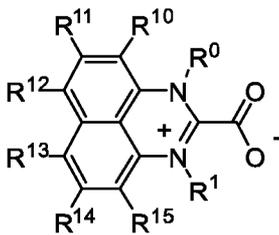
XVI



XVII



XVIII, wobei in XVIII jeder einzelne Phenylring mit R₄₀ bis R₄₃ durch einen substituierten oder unsubstituierten Heteroarylring ersetzt werden kann,

**XIX****XX****XXI,**

wobei

R^{0-4} jeweils ein Wasserstoffatom (H) oder ein Substituent, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Trialkylsilyl-, Benzyl-, Alkoxy-, Alkoxyaryl-, Alkoxyhetaryl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen,

R^{10-15} jeweils ein Wasserstoffatom (H) oder ein Substituent, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkoxy-, Phenoxy-, Dialkylamino-, Piperidyl-, Pyrrolidiny-, Morpholino- Thiomorpholino- Gruppen, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen, wobei benachbarte Gruppen R auch als orthokondensierte Cyclen vorkommen können,

R^{30-31} jeweils ein Substituent, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Benzyl-, Trialkylsilyl-, Diarylboronyl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- und Hetaryl-Gruppen,

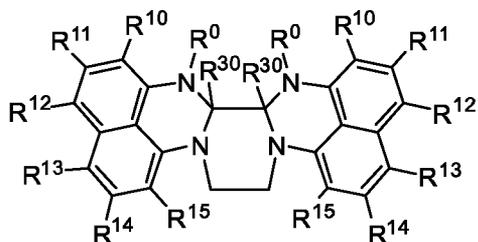
R^{40-43} jeweils ein Wasserstoffatom (H) oder ein Substituent, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Benzyl-, Alkoxy-, Alkoxyaryl-, Alkoxyhetaryl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen,

R^{50-55} jeweils ein Wasserstoffatom (H) oder ein Substituent, ausgewählt aus geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Benzyl-, Alkoxy-,

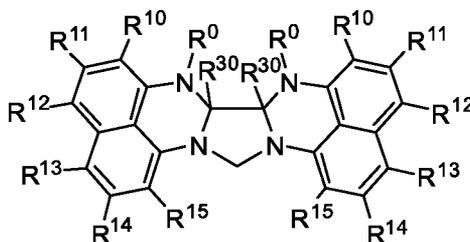
Alkoxyaryl-, Alkoxyhetaryl-, vollständig oder teilweise gesättigten und ungesättigten Aryl- oder Hetaryl-Gruppen, und

Q jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom oder eine stickstoffhaltige Gruppe, zum Beispiel eine NR^3 -Gruppe, ist.

2. Perimidin-Derivat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Teil der Substituenten, die in den Formeln I bis XXI mit R^{0-55} bezeichnet sind, insbesondere R_0 und R_1 , untereinander verbrückt, wobei als Brücken gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffketten, heteroatomtragende gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffketten, vollständig oder teilweise gesättigte und ungesättigte Aromaten und Heteroaromaten dienen.
3. Perimidin-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch Kreisbögen dargestellten Verbrückungen in den Formeln VIII und IX gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Alkylene, Ether, Aromaten oder Heteroaromaten, ortho-substituierte Aromaten oder ortho-substituierte Heteroaromaten oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Strukturen sind.
4. Perimidin-Derivat nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Perimidin-Derivat eine Verbindung der Strukturformel IX ist, die aus Verbindungen der Formeln IXa oder IXb ausgewählt ist:



IXa



IXb.

5. Perimidin-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kationen der Formeln I bis V innerhalb von Salzen vorliegen, die sie

zusammen mit Anionen bilden, wobei die Perimidinium-Kationen und Dikationen jeweils zusammen mit beliebigen anorganischen oder organischen Anionen als Gegenion vorkommen können.

6. Perimidin-Derivat nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anionen oxidierbare Anionen, insbesondere Carboxylat-, Oxalat-, Halogenid-, Azid- oder Sulfit-Ionen vorgesehen sind.
7. Verwendung eines Perimidin-Derivats nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in der Organischen Elektronik, insbesondere in organischen Halbleitern (OSC), organischen Leuchtdioden (OLED), Farbstoffsolarzellen (DSSC), Organischen Feldeffekttransistoren (OFET) und/oder Thermoelektrischen Generatoren.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Perimidin-Derivat zum n-Dotieren eines organischen elektrisch halbleitenden Materials, insbesondere einer Elektronentransportschicht (ETL), oder als Ladungsträgerinjektionsschicht in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen verwendet wird.
9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Perimidin-Derivat ausgewählt wird aus Verbindungen, die den Formeln I-VII entsprechen, wobei diese n-Dotandenvorstufen bilden und erst beim Dotieren, zum Beispiel bei einem Verdampfungsschritt oder auf der zu dotierenden Schicht, in die eigentlichen n-Dotanden zerfallen.
10. Verwendung von einem Perimidin-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Akkumulatoren, Batterien, Elektrodenmaterial, Kondensatoren, Sensoren, Schaltkreisen und Datenspeichern.

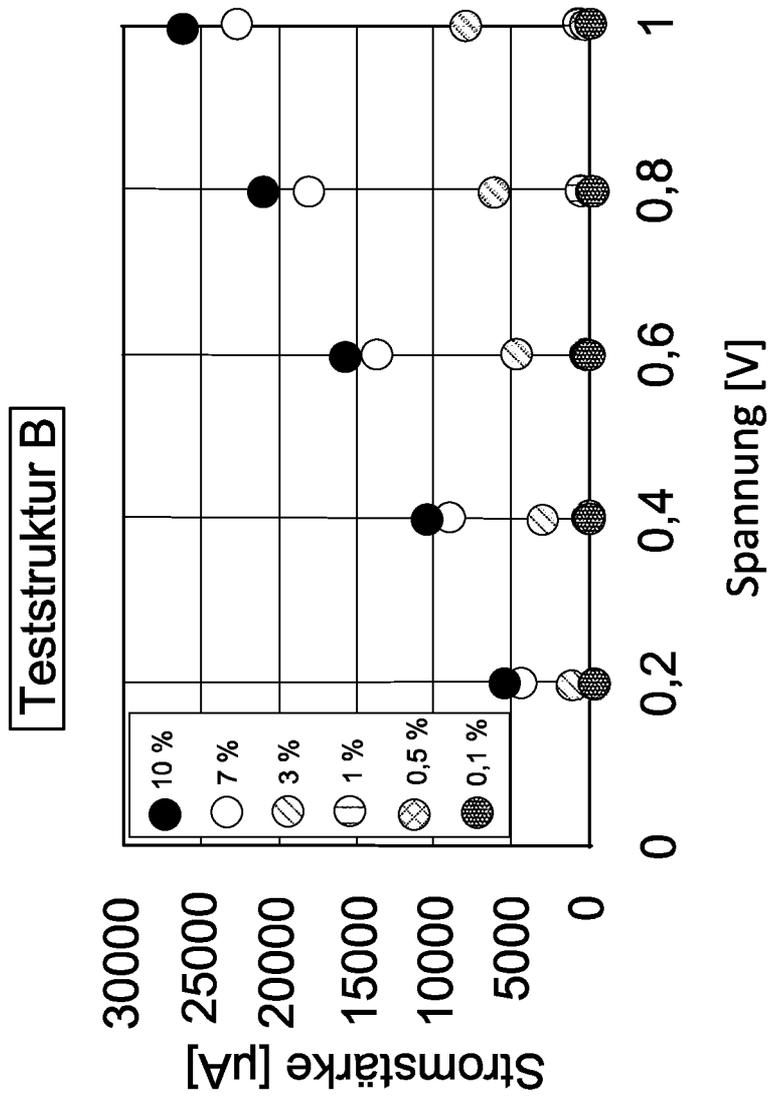


Fig. 1

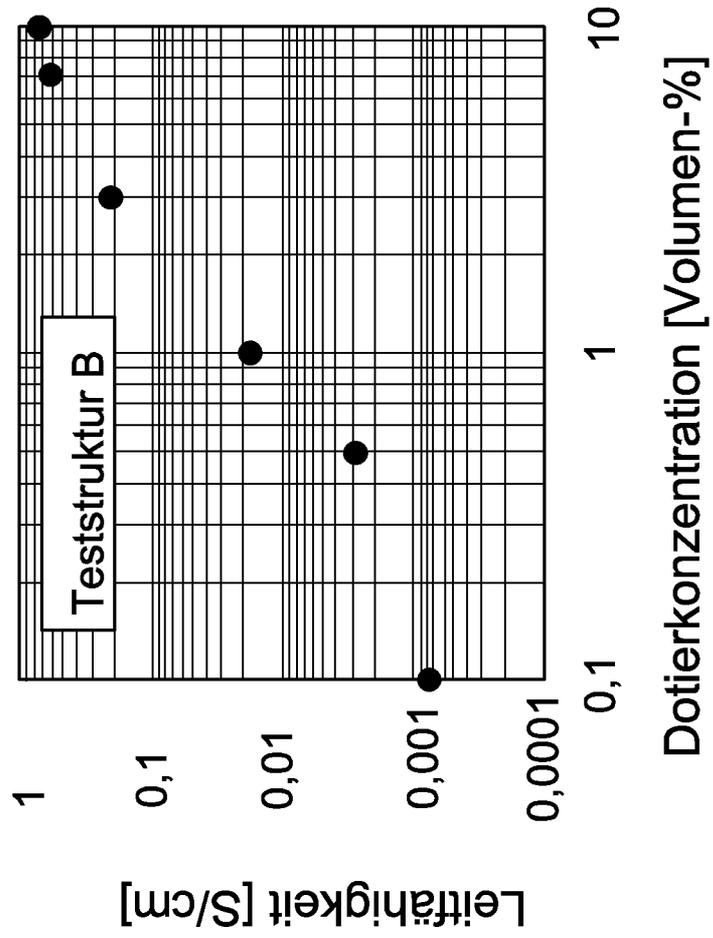


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2021/100469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01L 51/00</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4427802 A (MOULTON RICHARD J [US] ET AL) 24 January 1984 (1984-01-24) columns 11,12; compounds 7-9	1-10
A	CN 108822114 A (VALIANT CO LTD) 16 November 2018 (2018-11-16) paragraphs [0002] - [0008]	7-10
A	CN 106543231 A (SHANGHAI EVERDISPLAY OPTRONICS CO LTD) 29 March 2017 (2017-03-29) paragraph [0008]	1,7-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 September 2021		Date of mailing of the international search report 29 September 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Chin, Patrick Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/DE2021/100469

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	4427802	A	24 January 1984	AT 31303 T	15 December 1987
				EP 0071197 A1	09 February 1983
				JP H05423 B2	05 January 1993
				JP H0320366 A	29 January 1991
				JP H0427981 B2	13 May 1992
				JP S5865716 A	19 April 1983
				US 4427802 A	24 January 1984
<hr/>					
CN	108822114	A	16 November 2018	NONE	
<hr/>					
CN	106543231	A	29 March 2017	NONE	
<hr/>					

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 427 802 A (MOULTON RICHARD J [US] ET AL) 24. Januar 1984 (1984-01-24) Spalten 11,12; Verbindungen 7-9 -----	1-10
A	CN 108 822 114 A (VALIANT CO LTD) 16. November 2018 (2018-11-16) Absätze [0002] - [0008] -----	7-10
A	CN 106 543 231 A (SHANGHAI EVERDISPLAY Optronics Co Ltd) 29. März 2017 (2017-03-29) Absatz [0008] -----	1,7-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. September 2021		29/09/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Chin, Patrick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2021/100469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4427802	A	24-01-1984	AT 31303 T
			15-12-1987
			EP 0071197 A1
			09-02-1983
			JP H05423 B2
			05-01-1993
			JP H0320366 A
			29-01-1991
			JP H0427981 B2
			13-05-1992
			JP S5865716 A
			19-04-1983
			US 4427802 A
			24-01-1984

CN 108822114	A	16-11-2018	KEINE

CN 106543231	A	29-03-2017	KEINE
