

(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
29. Juni 2023 (29.06.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/117837 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07B 59/00 (2006.01) C07D 405/14 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) C07C 25/22 (2006.01)

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)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/086545

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2022 (19.12.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21216585.6 21. Dezember 2021 (21.12.2021) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frank-
furter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **STOESSEL, Philipp**; c/o Merck KGaA, Frank-
furter Strasse 250, 64293 DARMSTADT (DE). **WET-
ZEL, Christoph**; c/o Merck KGaA, Frankfurter Strasse
250, 64293 DARMSTADT (DE). **LEHMANN, Stefan**; c/
o Merck KGaA, Frankfurter Strasse 250, 64293 DARMS-
TADT (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, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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,
CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING DEUTERATED ORGANIC COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DEUTERIERTEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for preparing a deuterated organic compound, comprising the following steps: providing at least one heterogeneous metal catalyst, the provision comprising the drying of the metal catalyst; preparing a liquid composition comprising the organic compound, the at least one heterogeneous catalyst, at least one deuterium source, and at least one aliphatic hydrocarbon as solvent; heating the composition by deuterating the organic compound.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer deuterierten organischen Verbindung umfassend folgende Schritte: Bereitstellung mindestens eines heterogenen Metallkatalysators, wobei die Bereitstellung die Trocknung des Metallkatalysators umfasst; Herstellen einer flüssigen Zusammensetzung umfassend die organische Verbindung, der mindestens eine heterogene Katalysator, mindestens eine Deuteriumquelle, sowie mindestens ein aliphatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel; Erwärmen der Zusammensetzung unter Deuterierung der organischen Verbindung.



WO 2023/117837 A1

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von deuterierten organischen Verbindungen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von deuterierten organischen Verbindungen und deuterierte Verbindungen, welche mit diesem Verfahren hergestellt wurden.

10 Deuterium ist ein Isotop des Wasserstoffs und hat eine natürliches Vorkommen von 0,015%. Deuterierte Verbindungen mit hohem Anteil an Deuterium sind bekannt, wobei deuterierte aromatische Verbindungen häufig in Studien zum Ablauf von chemischen Reaktionen oder Umsetzungen im Metabolismus verwendet wurden.

15 Deuterierte aromatische Verbindungen werden als Ausgangsprodukt für pharmazeutische Verbindungen oder Marker eingesetzt.

20 Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, gewinnen zunehmend an Bedeutung, wobei diese aus Kostengründen und aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit in vielen kommerziellen Produkten eingesetzt werden. Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (z.B. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten, organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-
25 Transistoren (O-FET), organische Dünnschicht-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker und organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

30 Als elektronische Vorrichtungen im Sinne dieser Erfindung werden organische elektronische Vorrichtungen verstanden, welche organische Halbleitermaterialien als funktionelle Materialien enthalten. Insbesondere stehen die elektronischen Vorrichtungen für
35 Elektrolumineszenzvorrichtungen wie OLEDs.

- 2 -

5 Der Aufbau von OLEDs, in welchen organische Verbindungen als funktionelle Materialien verwendet werden, ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Im Allgemeinen werden unter OLEDs elektronische Vorrichtungen verstanden, welche eine oder mehrere Schichten haben, welche organische Verbindungen umfassen, und beim Anlegen einer Spannung Licht emittieren.

10 In elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, gibt es einen großen Bedarf, die Leistungsdaten, insbesondere Lebensdauer, Effizienz und Betriebsspannung zu verbessern. Für diese Aspekte konnte bisher keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

15 Elektronische Vorrichtungen umfassen üblicherweise Kathode, Anode und mindestens eine funktionale, bevorzugt emittierende Schicht. Außer diesen Schichten können sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransport-schichten, Lochblockier-schichten, Elektronen-transport-schichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungs-erzeugungsschichten (Charge-Generation Layers).

20

Einen großen Einfluss auf die Leistungsdaten von elektronischen Vorrichtungen haben die Lochtransport-schichten und Elektronentransportschichten.

25 Kürzlich wurde festgestellt, dass der Austausch eines Wasserstoffatoms in einer organischen elektronischen Vorrichtung, die Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung erhöht. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, dass die C-D-Bindung etwas stärker ist als eine C-H-Bindung und so bestimmte Zerfallsreaktionen unterdrückt werden.

30

Zur Herstellung von deuterierten Verbindungen ist es vorteilhaft, wenn die Deuterierung erst spät im Herstellungsprozess, insbesondere bei Verbindungen für elektronische Vorrichtungen, durchgeführt wird, da die Deuterierung in der Regel einen sehr kostspieligen Schritt darstellt.

35

- 3 -

Es können daher Vorstufen für Verbindungen für elektronische Vorrichtungen, Zwischenstufen solcher Verbindungen oder die Verbindungen für elektronische Vorrichtung selbst deuteriert werden.

5 Üblicherweise werden undeuterierte Verbindungen mit deuterierten Säuren wie D_2SO_4 oder D_3PO_4 für mehrere Stunden behandelt, um deuterierte Verbindungen zu erhalten.

10 Es ist auch möglich die undeuterierte Verbindung in einem deuterierten Lösungsmittel in Gegenwart eine Lewis-Säure wie Aluminiumtrichlorid umzusetzen.

Andere Verfahren verwenden hohe Temperaturen und elektrische Spannung oder Strahlung.

15 Wieder andere Verfahren verwenden D_2 -Gas, D_2O oder ein deuteriertes Lösungsmittel wie C_6D_6 und einen metallischen Katalysator.

20 Allerdings ist die Umsetzung oft sehr langsam und unzuverlässig. Auch sind die Deuteriumquellen wie C_6D_6 oder d8-Toluol sehr teuer und schlecht verfügbar.

25 JP2020070291 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von deuterierten Verbindungen in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel, einer Deuteriumquelle und einem Metallkatalysator. Allerdings wird zusätzlich noch ein Alkohol als Additiv eingesetzt. Das eingesetzte Decalin ist außerdem nur schlecht entfernbar. Die erhaltenen Verbindungen sind schwierig zu reinigen.

30 WO2016073425A2 beschreibt ein Verfahren von deuterierten Verbindungen bei hohem Druck und Temperatur in D_2O optional mit Lösungsmittel.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von deuterierten Verbindungen mit hoher

- 4 -

Konversionsrate und hoher Ausbeute und sparsamer Verwendung der Deuteriumquelle.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer deuterierten organischen Verbindung umfassend folgende Schritte:

5

a) Bereitstellung mindestens eines heterogenen Metallkatalysators, wobei die Bereitstellung die Trocknung des Metallkatalysators umfasst;

10

b) Herstellen einer flüssigen Zusammensetzung umfassend mindestens eine organische Verbindung, der mindestens eine heterogene Metallkatalysator, mindestens eine Deuteriumquelle, sowie mindestens ein aliphatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel.

c) Erwärmen der Zusammensetzung unter Deuterierung der organischen Verbindung.

15

In einem ersten Schritt wird mindestens ein heterogener Metallkatalysator bereitgestellt, wobei dies die Trocknung des Metallkatalysators umfasst.

20

Der heterogene Metallkatalysator ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Nickel, Kobalt, Oxiden davon und Kombinationen davon, bevorzugt Platin oder Palladium und/oder Oxiden davon.

25

Bevorzugt liegt das Metall mindestens eines Metallkatalysators in der Oxidationsstufe 0 bis 2, bevorzugt 0 vor. Bevorzugt liegt mindestens ein Metallkatalysator als elementares Metall und/oder Metalloxid vor, bevorzugt als elementares Metall.

30

Der Metallkatalysator umfasst bevorzugt mindestens einen heterogenen Metallkatalysator. Das Metall des Metallkatalysator liegt bevorzugt als Metall vor, bevorzugt aufgebracht auf einer festen Phase, welche in der Zusammensetzung nicht löslich ist. Die feste Phase kann ein geeignetes Material sein, beispielsweise Kohlenstoff wie Aktivkohle oder Ruß, Silikate, Molekularsieb, Polymere. Die feste Phase ist unter den Reaktionsbedingungen stabil, bevorzugt ist Kohlenstoff als feste Phase.

35

- 5 -

Solche Katalysatoren werden beispielsweise als Pd/C oder Pt/C bezeichnet.

5 Bevorzugte Metallkatalysatoren sind Platin, Palladium oder Mischungen von Platin und Palladium, insbesondere bevorzugt als Metall, besonders bevorzugt als heterogener Katalysator.

10 Bevorzugt ist der mindestens eine Metallkatalysator ausgewählt aus Platin auf Kohlenstoff (Pt/C), Palladium auf Kohlenstoff (Pd/C) oder einer Mischung aus Pt/C und Pd/C. Im Falle einer Mischung ist eine Mischung von 10:1 bis 1:2 von Pt/C zu Pd/C, bevorzugt 7:1 bis 1:1, insbesondere 5:1 bis 1:1, gemessen nach Gewicht, bevorzugt.

15 Bevorzugt liegt der Gehalt an Metall auf dem Kohlenstoff des Metallkatalysators bei 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere bei 3 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-%.

20 Das molare Verhältnis von Katalysator zur organischer Verbindung liegt bevorzugt bei 2:1 bis 100:1, insbesondere bei 2:1 bis 70:1, bevorzugt 2:1 bis 30:1. Bei einer höheren Menge an Katalysator werden in der Regel weniger Nebenprodukte gebildet.

25 In einer Ausführungsform der Erfindung ist der heterogene Metallkatalysator vor der Trocknung wasserfeucht, wobei der Wassergehalt mindestens 10 % (nach Karl-Fischer) beträgt.

30 Der heterogene Metallkatalysator wird getrocknet. Dies wird bevorzugt unter erhöhter Temperatur, insbesondere bei 20 °C bis 200 °C, bevorzugt bei 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt unter reduziertem Druck, insbesondere unter 100 mbar, vorgenommen. Die Trocknung wird bevorzugt so lange durchgeführt, bis der Wassergehalt unter 5 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% (nach Karl-Fischer), bevorzugt unter 1 % liegt.

35 Besonders bevorzugt ist eine Trocknung bei 50 °C bis 70 °C bei unter 50 mbar, insbesondere 50 bis 70 °C bei unter 30 mbar, ganz besonders bevorzugt bei 55 °C bis 75 °C bei 1 bis 30 mbar. Die Trocknung wird

- 6 -

bevorzugt für mindestens 24 Stunden, insbesondere mindestens 48 Stunden durchgeführt. Bevorzugt ist eine Trocknung zwischen 24 und 96 Stunden, insbesondere 48 bis 96 Stunden.

5 Die Bereitstellung wird bevorzugt unter Luft oder Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt. Es findet keine Aktivierung mit Wasserstoff oder Deuteriumgas statt.

10 Gerade die Metallkatalysatoren werden häufig wasserfeucht gelagert. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die vorherige Trocknung insbesondere bei Verwendung von D₂O als Deuteriumquelle, die Aktivität des Katalysators deutlich verbessert.

15 Der vorbehandelte Metallkatalysator kann ohne weitere Behandlung im nächsten Schritt eingesetzt werden.

20 Deuterierung im Sinne der Erfindung bedeutet, dass ein Teil oder alle Wasserstoffatome im Laufe der Umsetzung mit Deuterium (D) ausgetauscht werden. In einer deuterierten Verbindung liegt Deuterium mehr als 100 mal häufiger vor als gemäß der natürlichen Häufigkeit. Bei prozentualen Angaben bezieht sich die Angabe auf das Verhältnis an Deuterium zur Summe aus Protonen und Deuterium für eine bestimmte Verbindung.

25 Im nächsten Schritt wird eine flüssige Zusammensetzung umfassend die organische Verbindung, der heterogene Katalysator, mindestens eine Deuteriumquelle, sowie mindestens ein aliphatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel hergestellt.

30 Dazu werden die einzelnen Bestandteile gemischt. Dabei kann die organische Verbindung in der Zusammensetzung gelöst und/oder teilweise dispergiert vorliegen.

35 Die organische Verbindung ist bevorzugt gelöst in der Zusammensetzung, insbesondere gelöst unter den Bedingungen in Schritt c). Dies bedeutet,

- 7 -

dass die organische Verbindung nach dem Erwärmen in der Zusammensetzung gelöst ist.

Die organische Verbindung ist bevorzugt eine aromatische oder heteroaromatische Verbindung, insbesondere eine
5 Kohlenwasserstoffverbindung, oder eine metallorganische Verbindung. Dies ist bevorzugt eine Verbindung mit mindestens einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem. Besonders bevorzugt ist die Verbindung zum Einsatz in einer elektronischen Vorrichtung,
10 insbesondere einem OLED geeignet, oder eine Vorstufe einer solchen Verbindung.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome, bevorzugt 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome,
15 bevorzugt 1 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden,
20 das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder Carbonylgruppe, verbunden sein können. Ebenso sollen hierunter
25 Systeme verstanden werden, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw. Heteroarylgruppen direkt miteinander verknüpft sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Bipyridin oder Phenylpyridin. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder
30 mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Bevorzugte aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme sind einfache Aryl- bzw. Heteroarylgruppen sowie Gruppen, in denen zwei oder mehr Aryl- bzw. Heteroarylgruppen direkt miteinander verknüpft sind, beispielsweise
35

- 8 -

Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, sowie Fluoren oder Spirobifluoren. Bei den verbundenen heteroaromatischen Ringsystemen sind insbesondere Ringsysteme mit N-Atomen verbundene Aryl- oder Heteroarylgruppen bevorzugt.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Aryl-
10 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Zyklus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Zyklus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel
15 Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

20 Ein elektronenreiches heteroaromatisches Ringsystem ist dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein heteroaromatisches Ringsystem handelt, das keine elektronenarmen Heteroarylgruppen enthält. Eine elektronenarme Heteroarylgruppe ist eine Sechsring-Heteroarylgruppe mit mindestens einem Stickstoffatom oder eine Fünfring-Heteroarylgruppe mit mindestens zwei Heteroatomen, von denen eines ein Stickstoffatom und
25 das andere Sauerstoff, Schwefel oder ein substituiertes Stickstoffatom ist, wobei an diese Gruppen jeweils noch weitere Aryl- oder Heteroarylgruppen ankondensiert sein können. Dagegen sind elektronenreiche Heteroarylgruppen Fünfring-Heteroarylgruppen mit genau einem Heteroatom, ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel oder substituiertem Stickstoff,
30 an welche noch weitere Arylgruppen und/oder weitere elektronenreiche Fünfring-Heteroarylgruppen ankondensiert sein können. So sind Beispiele für elektronenreiche Heteroarylgruppen Pyrrol, Furan, Thiophen, Indol, Benzofuran, Benzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen oder Indenocarbazol. Eine elektronenreiche Heteroarylgruppe wird auch
35 als elektronenreicher heteroaromatischer Rest bezeichnet.

Ein elektronenarmes heteroaromatisches Ringsystem ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine elektronenarme Heteroarylgruppe enthält, und insbesondere bevorzugt keine elektronenreichen Heteroarylgruppen.

5

Die organische Verbindung kann eine oder mehrere aliphatische Kohlenwasserstoffreste, bzw. Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen umfassen. Sie kann außerdem mit weiteren Gruppen wie F, CN, Cl, Br, I Alkoxy- oder Thioalkylgruppen substituiert sein. Wichtig ist dabei, dass diese Gruppen unter den Reaktionsbedingungen nicht reagieren.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff Alkylgruppe als Oberbegriff sowohl für lineare oder verzweigte Alkylgruppen wie auch für zyklische Alkylgruppen verwendet. Analog werden die Begriffe Alkenylgruppe bzw. Alkynylgruppe als Oberbegriffe sowohl für lineare oder verzweigte Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen wie auch für zyklische Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen verwendet.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die 1 bis 40 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O, C=O, (C=O)O, substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl, 1,1-

20

25

30

35

- 10 -

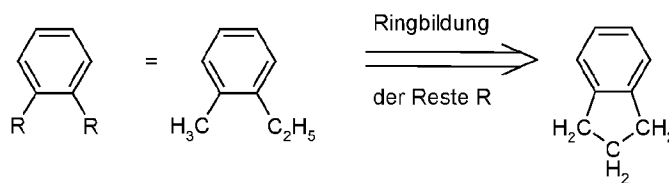
Diethyln-n-hexadec-1-yl, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Cyclooctadienyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, besonders bevorzugt F oder CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, vorzugsweise 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren,

- 11 -

Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-
 Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolo-
 carbazol, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-
 Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen,
 5 Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothio-
 phen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carba-
 zol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chino-
 lin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin,
 10 Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimi-
 dazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benz-
 oxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-
 Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzo-
 pyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-
 Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diaza-
 15 pyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Pheno-
 thiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenan-
 throlin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-
 Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thia-
 diazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin,
 20 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin,
 Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Gruppen, die abgeleitet
 sind von Kombinationen dieser Systeme, welche insbesondere über
 Einfachbindungen und/oder N-Atome miteinander verbunden sind.

25 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander ein Ring-
 system bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung
 unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander
 durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei
 Wasserstoffatomen verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema
 30 verdeutlicht:

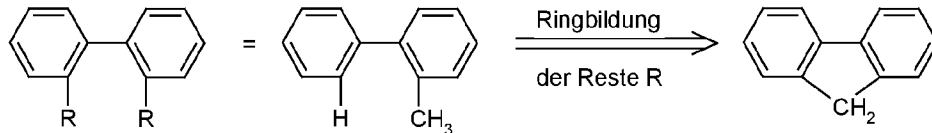


35

- 12 -

Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:

5



10

Im Falle einer metallorganischen Verbindung handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung umfassend Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium, insbesondere Verbindungen, wie Iridium oder Platin, besonders bevorzugt Platin, welche mindestens ein heteroaromatisches Ringsystem aufweisen. Bevorzugt sind Verbindungen, welche sich als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen. Beispiele für solche Verbindungen können den zitierten Anmeldungen für phosphoreszierende Verbindungen entnommen werden.

15

20

Bevorzugt sind dies Verbindungen Metallchelatkomplexe, insbesondere mit mindestens einem heteroaromatischen Ringsystem als Chelatligand für das Metall. Bevorzugt ist mindestens ein heteroaromatisches Ringsystem, welches über mindestens ein Stickstoffatom und über mindestens ein Kohlenstoffatom an das Metall bindet. Bevorzugt sind diese Atome jeweils Teil einer Arylgruppe oder Heteroarylgruppe, welche mindestens über eine Einfachbindung verbunden sind. Beispiele für eine solche Verbindung sind 2-Phenylpyridin oder analoge Verbindungen, bei denen vorstehend genannte Arylgruppen oder Heteroarylgruppen über eine Einfachbindung verknüpft sind.

25

30

Die Deuteriumquelle ist bevorzugt ausgewählt aus schwerem Wasser, D₂O, d₆-Benzol oder d₈-Toluol, bevorzugt schweres Wasser oder D₂O, besonders bevorzugt D₂O. Insbesondere schweres Wasser oder D₂O sind eine günstigere Deuteriumquelle als die anderen Verbindungen.

35

- 13 -

Unter schwerem Wasser wird Wasser verstanden, bei welchem 50 mol% aller Wasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht sind, bevorzugt mindestens 70 mol%, besonders bevorzugt mindestens 80 mol%, insbesondere mindestens 90% oder 99 %.

5 Das Lösungsmittel dient dabei insbesondere zur Erhöhung der Löslichkeit der organischen Verbindung in der Zusammensetzung.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Lösungsmittel, insbesondere Cycloalkane, die Deuterierung begünstigt.

15 Das aliphatische Lösungsmittel ist bevorzugt ein aliphatisches Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 75 °C, insbesondere über 80 °C (gemessen bei Normaldruck). Bevorzugt ist das Lösungsmittel ein Cycloalkan, bevorzugt ist ein Lösungsmittel mit mindestens einem Ring mit 6 aliphatischen Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt Cyclohexan, Methylcyclohexan oder fusionierte Cycloalkane wie Decalin. Bevorzugt ist Cyclohexan und Decalin, insbesondere Cyclohexan. Das Decalin kann dabei als cis- oder trans-isomer oder als Isomerengemisch vorliegen.

20 Das Lösungsmittel ist bevorzugt nicht deuteriert. Bevorzugt ist die Deuteriumquelle, insbesondere D₂O, die einzige deuterierte Verbindung der Zusammensetzung.

25 Die Zusammensetzung umfasst bevorzugt keine aliphatischen Alkohole, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt umfasst die Zusammensetzung keine aliphatischen Alkohole. Die Zusammensetzung umfasst bevorzugt keine organischen Verbindungen mit Hydroxylgruppen.

30 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass in Gegenwart von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen die Deuterierung begünstigt ist. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Umsetzung mit dem vorbehandelten Metallkatalysator in Gegenwart eines aliphatischen Alkohols zur Zunahme von Zersetzungsprodukten führt. In Abwesenheit eines aliphatischen Alkohols wird eine beschleunigte und
35 saubere Deuterierung erreicht.

- 14 -

5 In der Zusammensetzung liegt das Verhältnis von Wasserstoffatomen der organischen Verbindung zum Deuterium der Deuteriumquelle bei mindestens 1:1.5, bevorzugt bei 1:1.5 bis 1:1000, bevorzugt 1:2 bis 1:500, besonders bevorzugt 1:5 bis 1:200. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:5 bis 1:100.

10 Das aliphatische Lösungsmittel wird in einer solchen Menge eingesetzt, dass sich die organische Verbindung mindestens teilweise löst; gemessen in Volumen bevorzugt in einem Verhältnis Deuteriumquelle : Lösungsmittel von 2:1 bis 1:50, bevorzugt 1:1 bis 1:30, insbesondere 1:1.5 bis 1:30, ganz besonders bei 1:1.5 bis 1:10. Die ideale Menge hängt dabei von der Löslichkeit der Verbindung ab.

15 In Schritt c) wird die Zusammensetzung erwärmt, wobei es zur Deuterierung kommt.

20 Die Reaktion kann dabei mit Druckausgleich mit der Umgebung, d.h. im offenen, oder im geschlossenen Gefäß durchgeführt werden. Im letzteren Fall kann es durch den autogenen Druck zur Druckerhöhung durch das Erwärmen kommen. Eine Durchführung mit Druckausgleich kann auch Erwärmen unter Rückflussbedingungen bedeuten. Schritt c) wird daher bevorzugt bei einem Druck von 1 bar oder mehr durchgeführt. Bevorzugt bei unter 6 bar.

25 Die Reaktion wird bevorzugt nicht in Gegenwart von zusätzlichen reaktiven Gasen wie H₂ oder D₂ durchgeführt. Bevorzugt wird die Reaktion in inerter Atmosphäre wie Stickstoff oder Argon durchgeführt. Inert bedeutet dabei, dass das Gas oder die Gasmischung unter den Verfahrensbedingungen nicht reagiert.

30

Es kann erforderlich sein, die Zusammensetzung vor der Durchführung zu entgasen. Dies kann beispielsweise durch mehrfache Beaufschlagung mit der Reaktionsatmosphäre geschehen.

35

- 15 -

5 In Schritt c) wird die Reaktion unter Erwärmen durchgeführt. Das Erwärmen kann bei einer Temperatur von mindestens 40 °C, insbesondere mindestens 70 °C, insbesondere mindestens 100 °C, erfolgen. Bevorzugt liegt die Temperatur bei bis zu 250 °C, insbesondere bis zu 160 °C. Besonders bevorzugt bei 70 °C bis 200 °C, insbesondere bei 70 °C bis 160 °C. Die Reaktion wird bevorzugt nicht unter superkritischen Bedingungen durchgeführt.

10 Abhängig von der Reaktionsführung kann die Reaktion auch unter Rückfluss durchgeführt werden. Das Lösungsmittel kann dann entsprechend gewählt werden, so dass die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht wird.

15 Das erfinderische Verfahren wird bevorzugt so lange durchgeführt, bis eine Deuterierung von mindestens 20 %, insbesondere 30 % erreicht wird. Dabei bezieht sich diese Angabe auf den Deuterierungsgrad des höchsten Massepeaks der Produktmischung.

20 Neben der Deuterierung ist auch die Bildung von Nebenprodukten beim Verfahren von hoher Bedeutung. Gerade bei der Anwendung auf komplexe Verbindungen, kann eine geringere Bildung von Nebenprodukten vorteilhafter sein, als eine möglichst hohe Deuterierung. Dies ist auch darin begründet, dass nicht alle Protonen einer Verbindung gleich zugänglich sind.

25 Bevorzugt wird das Verfahren durchgeführt, bis eine Umsetzung von mindestens 90 % (gemessen mit HPLC) erreicht wird. Dies bedeutet, dass noch maximal 10 % Edukt vorhanden ist. Bevorzugt ist ein Umsatz von mindesten 95 %.

30 Die Reaktion wird bevorzugt für 1 bis 200 Stunden, insbesondere für 10 bis 100 Stunden durchgeführt.

35 Besonders bevorzugt wird die Reaktion so lange durchgeführt, bis ein Deuterierungsgrad von mindestens 20 % bei unter 15 % Nebenprodukte

- 16 -

erreicht wird, bevorzugt von mindestens 30 % bei unter 10 % Nebenprodukte, insbesondere mindestens 40 % bei unter 10 %.

5 Nach Abkühlung, sowie ggf. Druckausgleich, wird die deuterierte Verbindung mit bekannten Techniken bevorzugt isoliert. Dies kann Extraktion, Fällung, Filtrierung, Destillation, Chromatographie oder ähnliche Verfahren umfassen.

10 In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die Zusammensetzung mindestens ein Additiv zur Verbesserung der Deuterierung und/oder Reduzierung der Nebenprodukte. Bevorzugt ist das mindestens eine Additiv ausgewählt aus Alkylaminen, bevorzugt Alkylamine mit Alkylgruppen mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei einzelne nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O substituiert sein können und mindestens zwei Alkylgruppen miteinander einen Ring bilden können, Metallsalzen
15 und/oder Metalloxiden ausgewählt aus Salzen oder Oxiden von Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Silber, Gold, Kupfer, Nickel oder Kobalt, wobei Salze oder Oxide von Silber oder Palladium, insbesondere von Pd(II), bevorzugt sind. Im Falle der Salze können es beispielsweise die Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate, Karbonsäuresalze wie Acetate,
20 Propionate, Pivalate sein, wie beispielsweise Pd(OAc)₂, Ag(OAc) oder Pd(OPiv)₂. Besonders bevorzugt sind Karbonsäuresalze wie Pd(OAc)₂, Ag(OAc) oder Pd(OPiv)₂.

25 Bevorzugte Alkylamine sind Alkylamine mit mindestens zwei, bevorzugt drei Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei einzelne nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O substituiert sein können und mindestens zwei Alkylgruppen einen Ring bilden können. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl,
30 Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl. Bevorzugt sind Alkylamine mit drei Alkylgruppen (tertiäre Amine) mit 1 bis 5 C-Atomen,
35 sowie Alkylamine mit drei Alkylgruppen, wobei zwei Alkylgruppen einen Ring bilden, wobei der Ring ein O-Atom enthalten kann.

- 17 -

5 Beispiele für solche Amine sind Triethylamin, Dimethylethylamin, Diethylmethylamin, Diisopropylethylamin, wobei Triethylamin bevorzugt ist. Beispiele für cyclische Amine sind Morpholinderivate, insbesondere N-Alkyl-Morpholine wie N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Propylmorpholin.

Bevorzugt ist das eingesetzte Amin in der Zusammensetzung löslich.

10 Dabei sind die vorgenannten Metallsalze besonders bevorzugt.

15 Überraschenderweise wurde gefunden, dass insbesondere Alkylamine, Silbersalze und/oder Palladiumsalze die Deuterierung begünstigen und die Bildung von Nebenprodukten vermindern. Dadurch kann es möglich sein, die Reaktion länger oder bei höherer Temperatur durchzuführen. Der Einsatz der Additive kann abhängig von der zu deuterierenden Verbindung sein.

20 Die Additive können in unterschiedlichen Mengen abhängig von der Reaktionsführung und der organischen Verbindung eingesetzt werden. Bevorzugt wird das mindestens eine Additiv in einem molaren Verhältnis von Additiv zur organischen Verbindung von 1:2 bis 1:100, bevorzugt 1:2 bis 1:50, insbesondere 1:2 bis 1:30 eingesetzt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung mindestens eine aromatische oder heteroaromatische Verbindung, Platin auf Kohlenstoff und/oder Palladium auf Kohlenstoff, D₂O, sowie Cyclohexan und/oder Decalin, bevorzugt Cyclohexan, und optional mindestens ein Additiv, wobei das Additiv ausgewählt ist aus Alkylaminen, Metallsalzen und/oder Metalloxiden ausgewählt aus Salzen oder Oxiden
30 von Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Silber, Gold, Kupfer, Nickel oder Kobalt.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Zusammensetzung aus mindestens einer aromatische oder heteroaromatischen Verbindung, Platin auf Kohlenstoff und/oder Palladium auf Kohlenstoff, D₂O, sowie

- 18 -

- 5 Cyclohexan und/oder Decalin, bevorzugt Cyclohexan, und optional mindestens einem Additiv, wobei das Additiv ausgewählt ist aus Alkylaminen, Metallsalzen und/oder Metalloxiden ausgewählt aus Salzen oder Oxiden von Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Silber, Gold, Kupfer, Nickel oder Kobalt.
- 10 Die erfindungsgemäß deuterierten Verbindungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED). Abhängig von der Substituierung können die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten verwendet werden.
- 15 Eine elektronische Vorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.
- 20 Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (DSSCs),
25 organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“, bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
- 30 Die Vorrichtung ist besonders bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung umfassend Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht, wobei mindestens eine organische Schicht, welche eine emittierende Schicht, Lochtransportschicht, Elektronentransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronenblockierschicht
35 oder eine andere funktionelle Schicht sein kann, mindestens eine

- 19 -

erfindungsgemäß deuterierte Verbindung umfasst. Die Schicht ist abhängig von der Substitution der Verbindung.

5 Außer diesen Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Loch-
transportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-
10 Generation Layers) und/oder organische oder anorganische p/n Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden
15 sein muss.

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen
20 380 nm und 750 nm auf, sodass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote
25 Emission zeigen (Der prinzipielle Aufbau ist beispielsweise in WO 2005/011013 beschrieben). Es kann sich bei der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung auch um eine Tandem-OLED handeln, insbesondere für weiß emittierende OLEDs.

30 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann eine oder mehrere phosphoreszierende Emittier umfassen.

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten ent-
35 halten, wobei mindestens eine Schicht mindestens eine deuterierte

- 20 -

Verbindung enthält. Weiterhin kann die erfindungsgemäß deuterierte Verbindung auch in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt werden.

5 Der Ausdruck „phosphoreszierende Verbindung“ bezeichnet typischerweise Verbindungen, bei denen die Aussendung von Licht durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, z. B. einen Übergang von einem angeregten Triplett-Zustand oder einem Zustand mit einer höheren Spin-Quantenzahl, z. B. einem Quintett-Zustand.

10 Geeignete phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) sind insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer als 20, vorzugsweise größer als 38
15 und kleiner als 84, besonders bevorzugt größer als 56 und kleiner als 80 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende Verbindungen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen oder Lanthaniden angesehen, insbesondere wenn sie Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold
20 oder Europium enthalten, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende emittierende Verbindungen betrachtet.

25 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO
30 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, WO 2012/007086, WO 2014/008982, WO 2014/023377, WO 2014/094961, WO 2014/094960, WO
35 2015/036074, WO 2015/104045, WO 2015/117718, WO 2016/015815, WO 2016/124304, WO 2017/032439, WO 2018/011186, WO 2018/041769, WO 2019/020538, WO 2018/178001, WO 2019/115423 und

- 21 -

5 WO 2019/158453 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich solche Verbindungen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deuterieren lassen.

10 Wird die deuterierte Verbindung als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder einer Elektronenblockierschicht verwendet, so kann die Verbindung als reines Material, d.h. in einem Anteil von 100 %, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen verwendet werden. In einer bevorzugten
15 Ausführungsform enthält die organische Schicht, die die deuterierte Verbindung enthält, dann zusätzlich ein oder mehrere p-Dotiermittel. p-Dotiermittel, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind vorzugsweise solche organischen Elektronenakzeptorverbindungen, die in der Lage sind, eine oder mehrere der anderen Verbindungen in der
20 Mischung zu oxidieren.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen von p-Dotiermitteln sind die in
25 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600, WO 2012/095143 und DE 102012209523 offenbarten Verbindungen.

Besonders bevorzugte p-Dotiermittel sind Chinodimethanverbindungen, Azaindenofluorendione, Azaphenylene, Azatriphenylene, I₂,
30 Metallhalogenide, vorzugsweise Übergangsmetallhalogenide, Metalloxide, vorzugsweise Metalloxide, die mindestens ein Übergangsmetall oder ein Metall der 3. Hauptgruppe enthalten, und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise Komplexe von Cu, Co, Ni, Pd und Pt mit Liganden, die
35 mindestens ein Sauerstoffatom als Bindungsstelle enthalten. Bevorzugt werden ferner Übergangsmetalloxide als Dotiermittel, vorzugsweise Oxide

- 22 -

von Rhenium, Molybdän und Wolfram, besonders bevorzugt Re_2O_7 , MoO_3 , WO_3 und ReO_3 , verwendet.

5 Die p-Dotiermittel liegen vorzugsweise in einer im Wesentlichen homogenen Verteilung in den p-dotierten Schichten vor. Dies kann z. B. durch Coevaporation des p-Dotiermittels und der Lochtransportmaterialmatrix erreicht werden.

10 Die deuterierte Verbindung kann auch in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial in Kombination mit einer oder mehreren emittierenden Verbindungen, vorzugsweise phosphoreszierenden Verbindungen, eingesetzt werden.

15 Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht liegt in diesem Fall zwischen 50,0 und 99,9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80,0 und 99,5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 92,0 und 99,5 Vol.-% für fluoreszierende emittierende Schichten und zwischen 85,0 und 97,0 Vol.-% für phosphoreszierende emittierende Schichten.

20 Entsprechend liegt der Anteil der emittierenden Verbindung zwischen 0,1 und 50,0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 20,0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8,0 Vol.-% für fluoreszierende emittierende Schichten und zwischen 3,0 und 15,0 Vol.-% für phosphoreszierende emittierende Schichten.

25 Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassen, die eine Vielzahl von Matrixmaterialien (Mischmatrixsysteme) und/oder eine Vielzahl von emittierenden Verbindungen enthalten. Auch in diesem Fall sind in der Regel die emittierenden Verbindungen diejenigen, die den
30 kleineren Anteil im System haben und die Matrixmaterialien diejenigen, die den größeren Anteil im System haben. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System geringer sein als der Anteil einer einzelnen emittierenden Verbindung.

35

- 23 -

Bevorzugte fluoreszierende emittierende Verbindungen sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin oder einem aromatischen Amin wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthält, die direkt an den Stickstoff gebunden sind. Vorzugsweise ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrenediamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin versteht man eine Verbindung, bei der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe, vorzugsweise in Position 9, gebunden ist. Unter einem aromatischen Anthracendiamin ist eine Verbindung zu verstehen, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in den Positionen 9, 10. Analog sind aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine definiert, bei denen die Diarylaminogruppen vorzugsweise in 1-Position oder 1,6-Position an das Pyren gebunden sind. Weitere bevorzugte emittierende Verbindungen sind Indenofluorenamine oder Fluorendiamine, beispielsweise nach WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoindenofluorenamine oder -fluorendiamine, beispielsweise nach WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenamine oder -diamine, beispielsweise nach WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenso bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und in WO 2013/185871 offenbarten Pyrenearylamine. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2014/037077 offenbarten Benzoindenofluorenamine, die in WO 2014/106522 offenbarten Benzofluorenamine, die in WO 2014/111269 und in WO 2017/036574 offenbarten verlängerten Benzoindenofluorene, die in WO 2017/028940 und in WO 2017/028941 offenbarten Phenoxazine und die in WO 2016/150544 offenbarten an Furaneinheiten oder an Thiopheneinheiten gebundenen Fluorderivate.

35

- 24 -

Nützliche Matrixmaterialien, vorzugsweise für fluoreszierende Verbindungen, umfassen Materialien verschiedener Substanzklassen. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoaryle (z.B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren nach EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoaryle mit anellierten aromatischen Gruppen, der Oligoarylvinylene (z.B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z.B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z.B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide etc. (zum Beispiel nach WO 2005/084081 und WO 2005/084082), die Atropisomere (zum Beispiel nach WO 2006/048268), die Boronsäurederivate (zum Beispiel nach WO 2006/117052) oder die Benzanthracene (zum Beispiel nach WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene mit Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen, den Oligoarylvinylenen, den Ketonen, den Phosphinoxiden und den Sulfoxiden. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, die Anthracen, Benzanthracen, Benzophenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen umfassen. Unter einem Oligoarylen ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung zu verstehen, in der mindestens drei Aryl- oder Arylengruppen miteinander verbunden sind. Weiter bevorzugt sind die in WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442 und EP 1553154 offenbarten Anthracenderivate, die in EP 1749809, EP 1905754 und US 2012/0187826 offenbarten Pyrenverbindungen, die in WO 2015/158409 offenbarten Benzanthracenylanthracenverbindungen, die in WO 2017/025165 offenbarten Indenobenzofurane und die in WO 2017/036573 offenbarten Phenanthrylanthracene.

Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Verbindungen sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate,

- 25 -

z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder WO 2013/041176, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, WO 2011/000455, WO 2013/041176 oder WO 2013/056776, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754, WO 2008/056746, WO 2010/015306, WO 2011/057706, WO 2011/060859 oder WO 2011/060877, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, verbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 2011/042107, WO 2011/060867, WO 2011/088877 und WO 2012/143080, Triphenylenderivate, z. B. gemäß WO 2012/048781, Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951, oder Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2015/169412, WO 2016/015810, WO 2016/023608, WO 2017/148564 oder WO 2017/148565. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein oder eine Verbindung, die nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie beispielsweise in WO 2010/108579 beschrieben.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- oder Lochtransportschicht oder in der Elektronensperrschicht oder in der Elektronentransportschicht des elektronischen Bauelements verwendet werden können, sind neben den deuterierten Verbindungen zum Beispiel die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 genannten, oder andere Materialien, wie sie in diesen Schichten gemäß dem Stand der Technik verwendet werden.

Vorzugsweise umfasst die eine OLED zwei oder mehr verschiedene löchertransportierende Schichten. Die deuterierte Verbindung kann dabei in einer oder mehreren oder in allen löchertransportierenden Schichten

- 26 -

verwendet werden. Weitere Verbindungen, die vorzugsweise in
löchertransportierenden Schichten der OLEDs eingesetzt werden, sind
insbesondere Indenofluorenamin-Derivate (z.B. nach WO 06/122630 oder
WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate,
5 Hexaazatriphenylen-Derivate (z.B. nach WO 01/049806), Aminderivate mit
anellierten Aromaten (zum Beispiel nach US 5,061,569), die in WO
95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoidenofluorenamine (zum
Beispiel nach WO 08/006449), Dibenzoidenofluorenamine (zum Beispiel
nach WO 07/140847), Spirobifluorenamine (zum Beispiel nach WO
10 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluorenamine (zum Beispiel nach
WO 2014/015937, WO 2014/015938, WO 2014/015935 und WO
2015/082056), Spirodibenzopyranamine (zum Beispiel gemäß WO
2013/083216), Dihydroacridin-Derivate (zum Beispiel gemäß WO
2012/150001), Spirodibenzofurane und Spirodibenzothiophene (zum
15 Beispiel nach WO 2015/022051, WO 2016/102048 und WO
2016/131521), Phenanthrendiarylamine (zum Beispiel nach WO
2015/131976), Spirotribenzotropolone (zum Beispiel gemäß WO
2016/087017), Spirobifluorene mit meta-Phenyldiamingruppen (zum
Beispiel gemäß WO 2016/078738), Spirobisacridine (zum Beispiel gemäß
WO 2015/158411), Xanthendiarylamine (zum Beispiel gemäß WO
20 2014/072017), und 9,10-Dihydroanthracen-Spiroverbindungen mit
Diarylaminogruppen gemäß WO 2015/086108.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von durch
Diarylaminogruppen in 4-Position substituierten Spirobifluorenen als
25 löchertransportierende Verbindungen, insbesondere die Verwendung
derjenigen Verbindungen, die in WO 2013/120577 beansprucht und
offenbart sind, und die Verwendung von durch Diarylaminogruppen in 2-
Position substituierten Spirobifluorenen als löchertransportierende
Verbindungen, insbesondere die Verwendung derjenigen Verbindungen,
30 die in WO 2012/034627 beansprucht und offenbart sind.

Als Materialien für die Elektronentransportschicht können alle Materialien
verwendet werden, die nach dem Stand der Technik als
Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht
35 eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Aluminiumkomplexe, z.B.

- 27 -

Alq₃, Zirkoniumkomplexe, z.B. Zrq₄, Lithiumkomplexe, z.B. Liq,
Benzimidazol-Derivate, Triazin-Derivate, Pyrimidin-Derivate, Pyridin-
Derivate, Pyrazin-Derivate, Chinoxalin-Derivate, Chinolin-Derivate,
Oxadiazol-Derivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane,
Diazaphosphol-Derivate und Phosphinoxid-Derivate. Weitere geeignete
5 Materialien sind Derivate der vorgenannten Verbindungen, wie sie in JP
2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 und
WO 2010/072300 offenbart sind.

10 Bevorzugte Kathoden des elektronischen Bauelements sind Metalle mit
geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder Mehrschichtstrukturen aus
verschiedenen Metallen, z. B. Erdalkalimetallen, Alkalimetallen,
Hauptgruppenmetallen oder Lanthanoiden (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg,
Yb, Sm, etc.). Zusätzlich geeignet sind Legierungen aus einem Alkali-
15 oder Erdalkalimetall und Silber, z. B. eine Legierung aus Magnesium und
Silber. Bei Mehrschichtstrukturen können neben den genannten Metallen
auch weitere Metalle mit einer relativ hohen Austrittsarbeit verwendet
werden, z. B. Ag oder Al, wobei in der Regel Kombinationen der Metalle
wie z. B. Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag eingesetzt werden. Es kann auch
20 vorteilhaft sein, eine dünne Zwischenschicht aus einem Material mit einer
hohen Dielektrizitätskonstante zwischen einer metallischen Kathode und
dem organischen Halbleiter einzuführen. Beispiele für geeignete
Materialien sind Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die
entsprechenden Oxide oder Carbonate (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF,
25 CsF, Cs₂CO₃ usw.). Es ist auch möglich, Lithiumchinolinat (LiQ) zu diesem
Zweck zu verwenden. Die Schichtdicke dieser Schicht liegt vorzugsweise
zwischen 0,5 und 5 nm.

30 Bevorzugte Anoden sind Materialien mit einer hohen Austrittsarbeit.
Vorzugsweise hat die Anode eine Austrittsarbeit von mehr als 4,5 eV
gegen Vakuum. Dazu eignen sich erstens Metalle mit hohem
Redoxpotential, z. B. Ag, Pt oder Au. Zum anderen können auch
Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiOx, Al/PtOx) bevorzugt werden.
Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden
35 transparent oder teiltransparent sein, um die Bestrahlung des organischen
Materials (organische Solarzelle) oder die Emission von Licht (OLED, O-

- 28 -

5 Laser) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige Metallmischoxide. Besonders bevorzugt sind Indiumzinnoxid (ITO) oder Indiumzinkoxid (IZO). Weiter bevorzugt sind leitfähig dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähig dotierte Polymere. Darüber hinaus kann die Anode auch aus zwei oder mehr Schichten bestehen, zum Beispiel aus einer inneren Schicht aus ITO und einer äußeren Schicht aus einem Metalloxid, vorzugsweise Wolframoxid, Molybdänoxid oder Vanadiumoxid.

10 Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und abschließend versiegelt, um schädliche Einflüsse durch Wasser und Luft auszuschließen.

15 In den weiteren Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den deuterierten Verbindungen einsetzen. Auch können die vorgenannten Verbindungen, insbesondere die aromatischen oder
20 heteroaromatischen Verbindungen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deuteriert werden, insbesondere um ihre Lebensdauer zu verbessern.

25 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.
30

35 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall

- 29 -

dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden.

5 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder
10 Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine
15 oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfindarisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt
20 werden.

Insbesondere können die elektronischen Vorrichtungen, die eine oder mehrere deuterierte Verbindungen enthalten, in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen und als Lichtquellen in medizinischen
25 und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

Die deuterierten Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch einen oder mehrere
30 der folgenden Eigenschaften aus:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu langen Lebensdauern.

35

- 30 -

2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu hohen Effizienzen, insbesondere zu einer hohen EQE.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen führen zu geringen Betriebs-

5

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere deuterte Verbindungen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

10

Beispiele:

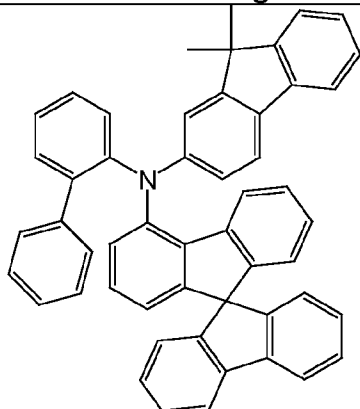
15

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

20

Verwendete Verbindungen:

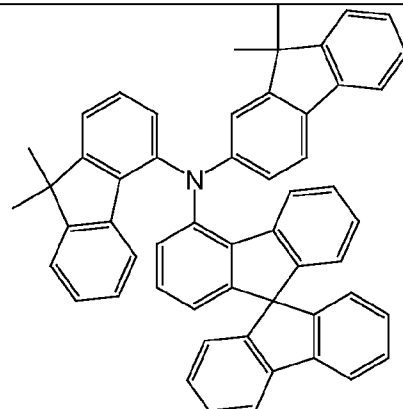
25



V1

[1450933-44-4]

30

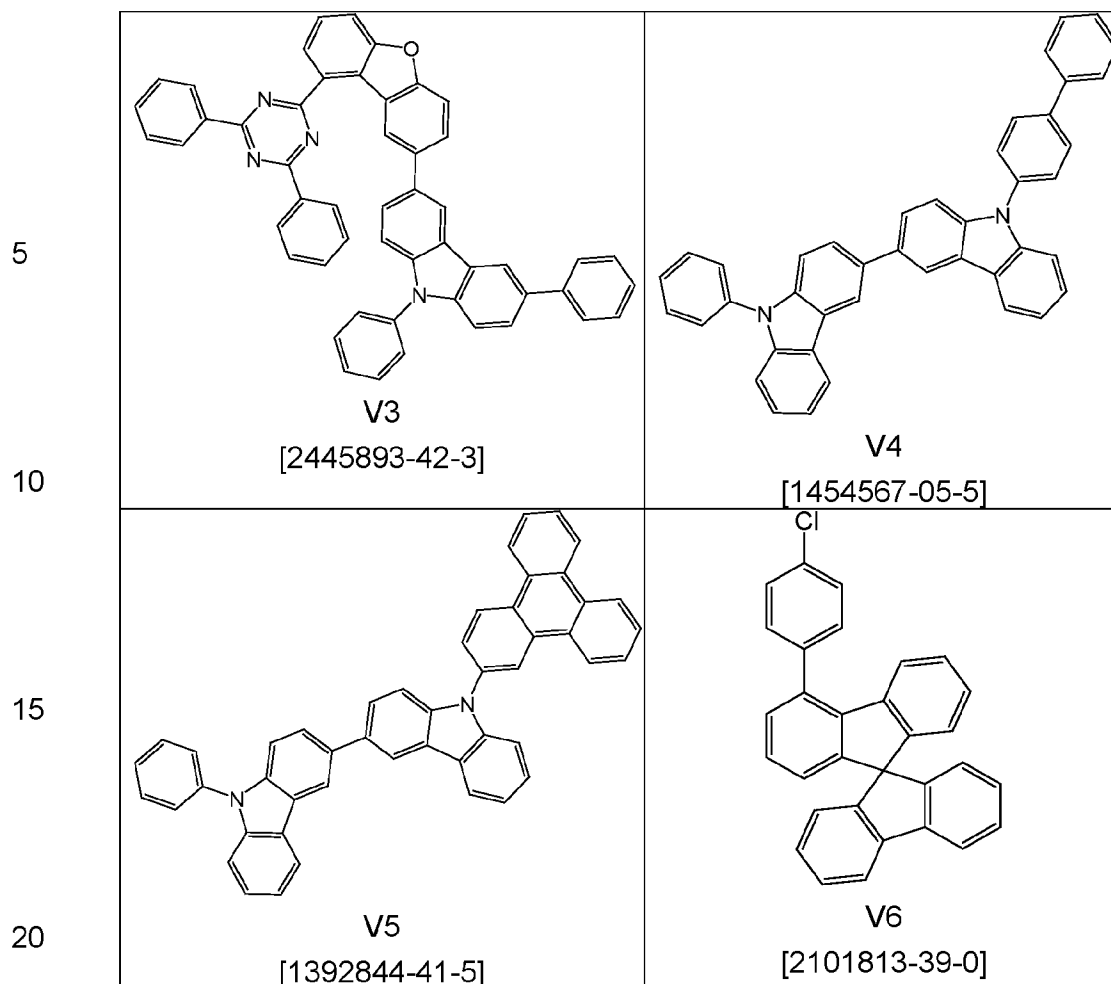


V2

[2647462-04-0]

35

- 31 -

**Verwendete Materialien:**

- Deuteriumoxid - D₂O: Sigma Aldrich (≥99.9 atom%D)
- 25 Cyclohexan - Cy: MerckMillipore (≥99.5%)
- Methylcyclopentan - Mcp: MerckMillipore (≥99.5%)
- Decalin - Dec: cis-/trans-Isomerengemisch MerckMillipore (≥99.0%)
- Palladium / Kohle - Pd/C; 5 Gew.-% Pd; Evonic Operations GmbH
- Platin / Kohle – Pt/C; 5 Gew.-% Pt; Evonic Operations GmbH
- 30 Triethylamin: MerckMillipore (≥99.0%)
- Iso-Propanol - i-PrOH: MerckMillipore (≥99.5%)
- 2-Pentanol – 2-P-OH: MerckMillipore (≥99.5%)
- Kaliumacetat - KOAc: Sigma Aldrich (≥99.9%)
- Palladium(II)acetat - Pd(OAc)₂: Sigma Aldrich (99.98% trace metals basis)
- 35 Palladium(II)pivalate – Pd(OPiv)₂: Sigma Aldrich (97% essay)
- Silber(I)acetat – Ag(OAc): Sigma Aldrich (99.99% trace metals basis)

- 32 -

Trocknung der Katalysatoren:

Die wasserfeuchten Katalysatoren (Pd/C und Pt/C) wurden für 3 d bei 60 °C und 20 mbar in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Wassergehalt nach Karl-Fischer ca. 1 %.

5

Allgemeine Durchführungsbeschreibung:

Methode 1: Reaktionsführung im Autoklaven unter Eigendruck

10

Ein Rührautoklav wird mit der Verbindung V, D₂O, einem Lösungsmittel (LM), einem Katalysator Kat.1, gegebenenfalls einem Katalysator Kat.2 und gegebenenfalls Additiven Add.1, Add.2, etc. beschickt, durch zweimaliges Aufpressen und Entspannen von 5 bar Stickstoff inertisiert oder durch einmaliges Aufpressen und Entspannen von 30 bar Stickstoff entgast und für die angegebene Reaktionszeit R bei der angegebenen Temperatur T mit einem Schrägblattrührer mit 1000 U/min. gerührt. Die genauen Ansatzmengen werden unten ausgewiesen. Man lässt den Rührautoklaven erkalten, entnimmt die Reaktionsmischung und filtriert den Katalysator ab und trennt die Cyclohexanphase ab. Der Katalysator wird mit THF nachgewaschen und anschließend mit heißem THF extrahiert, bis er kein Produkt mehr enthält. Die vereinigten organischen Phasen unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer (p ca. 20 mbar, T ca. 60 °C) zur Trockene eingeengt.

15

20

25

Wird, wie in den Vergleichsbeispielen beschrieben, cis-/trans-Decalin mit einem Siedepunkt von 189-191 °C verwendet, kann es nicht an einem Laborüblichen Rotationsverdampfer entfernt werden, es muss über eine Brücke im Ölpumpenvakuum (p ca. 10⁻² mbar, T ca. 80 °C) entfernt werden.

30

Methode 2: Reaktionsführung gegen Atmosphärendruck

Durchführung wie oben beschrieben, jedoch in einer Standard-Rührapparatur (z.B. 2 l oder 4 l Vierhalskolben, KPG-Rührer mit Lochrührblatt aus Teflon – 350-4500 U/Min., Innenthermometer,

35

- 33 -

Rückflusskühler, Schutzgasüberlagerung (Stickstoff oder Argon)) unter Schutzgas und Rückfluss RF (ca. 72 °C) gegen Atmosphärendruck. Der Eintrag RF in der Spalte der Reaktionstemperatur zeigt an, dass Methode 2 verwendet wird. Aufarbeitung wie oben beschrieben.

5

Bestimmung der Reinheit und des Deuterierungsgrades:

Der Umsatz (Flächen-% des deuterierten Produktes) und die Nebenprodukte (Summe der Flächen-% aller Nebenprodukte) wird mittels HPLC, Merck Hitachi D-7000, Detektionswellenlänge 254 nm, Säule: StarRP18e 250/4.5 5µm, THF/ACN/H₂O-Gemische bestimmt.

10

Der Deuterierungsgrad M_D wird mittels HPLC-MS, Agilent 1260 Infinity II, Ionisation: APCI, Säule: Agilent Zorbax-C18 600 bar, 2.1X50 mm, 1.8 µm, THF/ACN/H₂O-Gemische bestimmt. Dazu wird ein HPLC-MS Chromatogramm erstellt. Aus diesem wird die Masse $M+H^+$ der intensivsten Isotopenkombination ermittelt. Der ermittelte $M+H^+$ Wert wird um 1 erniedrigt $M_D = M+H^+ - 1$.

15

Der Deuterierungsgrad M_D wird mit der folgenden Formel berechnet:

20

$$\text{Deuterierungsgrad} = (M_D - M_H) / N_H$$

N_H : Anzahl der Protonen H

M_H : Rechnerische Molekülmasse (ChemDraw) des nicht deuterierten Edukts

25

M_D : Mittels HPLC-MS bestimmte und um 1 erniedrigte Masse der intensivsten Isotopenkombination

Umsetzung von V1:

Ansatz und Reaktionsbedingungen:

30

Bsp.	V1 [g] [mmol]	D ₂ O [ml] [mmol]	LM [ml]	Kat. 1 [g]	Kat. 2 [g]	Add. 1 [ml]	Add. 2 [ml]	T [°C]	R [h]
V1A1	1.0 1.5	20.0 1105.4	Dec 40.0	Pt/C 0.09	---	2-P- OH 4.0	---	140	20

35

- 34 -

5	V1A2	1.0	20.0	Dec	Pt/C	---	i-PrOH	---	140	20
		1.5	1105.4	40.0	0.09		4.0			
	V1A3	1.0	20.0	Cy	Pt/C	---	2-P-OH	---	140	20
		1.5	1105.4	40.0	0.09		4.0			
	V1A4	1.0	20.0	Cy	Pt/C	---	i-PrOH	---	140	20
		1.5	1105.4	40.0	0.09		4.0			
10	V1B1	1.0	20.0	Cy	Pt/C	---	---	---	140	20
		1.5	1105.4	40.0	0.09					
	V1B2	1.0	20.0	Cy	Pt/C	Pd/C	---	---	140	20
		1.5	1105.4	40.0	0.08	0.02				
	V1B3	1.0	20.0	Cy	Pt/C	Pd/C	---	---	140	20
		1.5	1105.4	40.0	0.40	0.10				
15	V1B4	1.0	20.0	Dec	Pt/C	---	---	---	180	20
		1.5	1105.4	20.0	0.40					

Ergebnis:

Bsp.	Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Deuterierungsgrad [%]	
20	V1A1	100.0	17.5	45
	V1A2	100.0	18.5	45
	V1A3	100.0	14.6	43
	V1A4	100.0	13.7	44
25	V1B1	100.0	6.1	43
	V1B2	100.0	2.0	43
	V1B3	100.0	3.3	57
	V1B4	100.0	2.3	60

Bei der Zugabe eines Alkohols nehmen die Nebenprodukte deutlich zu.
 Durch die Verwendung eines Katalysatormischungsverhältnisses wird die Menge an Nebenprodukten nochmals reduziert. Eine Erhöhung der Menge an Katalysator verbessert die Deuterierung.

35 **Umsetzung von V2:****Ansatz und Reaktionsbedingungen:**

- 35 -

Bsp.	V2 [g] [mmol]	D ₂ O [ml] [mmol]	LM [ml]	Kat. 1 [g]	Kat. 2 [g]	Add. 1 [ml]	Add. 2 [ml]	T [°C]	R [h]	
5	V2A1	1.2 1.7	6.0 331.6	Dec 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	i-PrOH 4.8	---	120	20
	V2B1	1.2 1.7	6.0 331.6	Cy 48	Pt/C 0.48	---	---	---	120	20
10	V2B2	1.2 1.7	6.0 331.6	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	---	120	20
	V2B3	1.2 1.7	6.0 331.6	Cy 48	Pt/C 0.24	Pd/C 0.24	---	---	120	20
	V2B4	1.2 1.7	12.0 663.3	Cy 48	Pt/C 0.24	Pd/C 0.24	---	---	120	20
15	V2B5	2.0 2.8	20.0 1105.4	Cy 40	Pt/C 0.80	Pd/C 0.20	---	---	120	20
	V2B6	50.0 70.0	500 27.6 mol	Cy 2000	Pt/C 25 g	Pd/C 25 g	---	---	RF	22
20	V2B7	50.0 70.0	500 27.6 mol	Cy 2000	Pt/C 25 g	Pd/C 25 g	---	---	RF	46
	V2B8	50.0 70.0	500 27.6 mol	Dec 1000	Pt/C 25 g	Pd/C 25 g	---	---	160	20

25

Ergebnis:

30

35

Bsp.	Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Deuterierungsgrad [%]
V2A1	100.0	5.9	30
V2B1	100.0	3.1	28
V2B2	100.0	0.4	30
V2B3	100.0	0.1	28
V2B4	100.0	0.2	30
V2B5	100.0	0.4	35
V2B6	100.0	0.1	32
V2B7	100.0	0.2	38

- 36 -

V2B8	100.0	0.3	44
------	-------	-----	----

Das erfindungsgemäße Verfahren führt auch unter Rückflussbedingungen zu guten Ergebnissen, insbesondere zu geringen Nebenprodukten. Die Zugabe eines Alkohols erhöht erneut die Menge an Nebenprodukten.

5

Umsetzung von V3:**Ansatz und Reaktionsbedingungen:**

Bsp.	V3 [g] [mmol]	D ₂ O [ml] [mmol]	LM [ml]	Kat.1 [g]	Kat.2 [g]	Add.1 [g]	Add.2 [ml]	T [°C]	R [h]
V3A1	1.0 1.6	20 1105.4	Dec 40	Pt/C 0.40	Pd/C 0.10	i-PrOH 4.0	---	120	20
V3B1	1.0 1.6	20 1105.4	Cy 40	Pt/C* 0.40	Pd/C* 0.10	---	---	120	20
V3B2	1.0 1.6	20 1105.4	Mcp 40	Pt/C 0.40	Pd/C 0.10	---	---	120	20
V3B3	1.0 1.6	20 1105.4	---	Pt/C 0.40	Pd/C 0.10	---	---	120	20
V3B4	1.0 1.6	20 1105.4	Cy 40	Pt/C 0.40	Pd/C 0.10	---	---	120	20
V3B5	1.0 1.6	20 1105.4	Cy 40	Pt/C 0.20	Pd/C 0.10	---	---	120	20
V3B6	1.0 1.6	20 1105.4	Cy 40	Pt/C 0.40	Pd/C 0.20	---	---	120	96
V3B7	1.0 1.6	20 1105.4	Dec 20	Pt/C 0.40	Pd/C 0.20	---	---	180	16

*: Katalysator wurde nicht getrocknet

30

Ergebnis:

Bsp.	Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Deuterierungsgrad [%]
V3A1	100	5.1	71
V3B1	0.0	0.1	0
V3B2	0.0	0.2	0

35

- 37 -

V3B3	0.0	0.0	0
V3B4	100.0	1.0	73
V3B5	100.0	0.2	59
V3B6	100.0	0.8	81
V3B7	100.0	1.1	85

5

Die Verwendung von nicht getrockneten Katalysator (V3B1) führt zu keiner Umsetzung. Auch die Verwendung von Methylcyclopropan führt zu keinem Produkt. Die Verlängerung der Reaktionsdauer erhöht Nebenprodukte aber auch den Grad der Deuterierung.

10

Umsetzung von V4:**Ansatz und Reaktionsbedingungen:**

Bsp.	V4 [g] [mmol]	D ₂ O [ml] [mmol]	LM [ml]	Kat.1 [g]	Kat.2 [g]	Add.1 [μl]	Add.2 [mg]	T [°C]	R [h]
V4A1	1.2 2.1	7 386.9	Dec 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	i-PrOH 4.0	---	120	20
V4B1	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	---	100	20
V4B2	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	---	120	20
V4B3	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	---	140	20
V4B4	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	NEt ₃ 15	---	120	20
V4B5	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	NEt ₃ 30	---	120	20
V4B6	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	NEt ₃ 59	---	120	20
V4B7	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	Pd(OAc) ₂ 40	120	20
V4B8	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	---	---	Pd(OAc) ₂ 80	120	20
V4B9	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	Ag(OAc) 36	120	20

15

20

25

30

35

- 38 -

5	V4B10	60 107	350 19.3 mol	Cy 3000	Pt/C 24.0	Pd/C 6.0	---	---	120	20
	V4B11	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	---	---	---	120	20
	V4B12	1.2 2.1	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	Pd(OPiv) ₂ 40	120	20
	V4B13	60 107	350 19.3 mol	Dec 1000	Pt/C 24.0	Pd/C 6.0	---	---	160	12

10

Ergebnis:

Bsp.	Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Deuterierungsgrad [%]
V4A1	100	27.6	70
V4B1	36.4	0.0	49
V4B2	94.0	5.7	60
V4B3	100.0	40.0	74
V4B4	84.9	4.6	56
V4B5	85.6	1.1	49
V4B6	77.3	1.4	45
V4B7	98.9	1.2	70
V4B8	78.3	0.9	77
V4B9	100.0	3.8	67
V4B10	99.6	8.7	67
V4B11	99.9	12.8	67
V4B12	79.8	0.5	74
V4B13	100.0	1.9	71

30

Die Zugabe der Additive senkt die Nebenprodukte und erhöht im Falle der Pd-Salze auch den Grad der Deuterierung. Dadurch kann der Umsatz erhöht werden.

35

Umsetzung von V5:

- 39 -

Ansatz und Reaktionsbedingungen:

Bsp.	V5 [g] [mmol]	D ₂ O [ml] [mmol]	LM [ml]	Kat. 1 [g]	Kat. 2 [g]	Add. 1 [μl]	Add. 2 [mg]	T [°C]	R [h]
5 V5A1	1.2 1.9	7 386.9	Dec 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	i- PrOH 4.0 ml	---	140	20
V5B1	1.2 1.9	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	---	120	20
10 V5B2	1.2 1.9	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	---	140	20
V5B3	1.2 1.9	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	---	Pd(OAc) ₂ 43	140	20
15 V5B4	1.2 1.9	7 386.9	Cy 48	Pt/C 0.48	Pd/C 0.12	NEt ₃ 26	---	140	20

Ergebnis:

Bsp.	Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Deuterierungsgrad [%]
20 V5A1	100.0	49.7	62
V5B1	46.4	0.6	48
V5B2	77.5	11.5	58
V5B3	96.9	8.1	88
V5B4	83.3	5.5	49

25

Die Additive führen erneut zur Erhöhung des Deuterierungsgrad und/oder zur Verminderung der Nebenprodukte.

Umsetzung von V6:

30

Ansatz und Reaktionsbedingungen:

Bsp.	V6 [g] [mmol]	D ₂ O [ml] [mmol]	LM [ml]	Kat. 1 [g]	Kat. 2 [g]	Add. 1 [ml]	Add. 2 [mg]	T [°C]	R [h]
35 V6B1	1.0 2.3	10.0 552.7	Cy 25	Pt/C 0.50	---	---	---	100	20

- 40 -

Ergebnis:

Bsp.	Umsatz [%]	Nebenprodukte [%]	Deuterierungsgrad [%]
V6B1	100.0	1.0	24

Das Beispiel zeigt, dass auch Chlorgruppen toleriert werden.

5

10

15

20

25

30

35

- 41 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer deuterierten organischen Verbindung umfassend folgende Schritte:
 - 5 a) Bereitstellung mindestens eines heterogenen Metallkatalysators, wobei die Bereitstellung die Trocknung des Metallkatalysators umfasst;
 - 10 b) Herstellen einer flüssigen Zusammensetzung umfassend mindestens eine organische Verbindung, der mindestens eine heterogene Metallkatalysator, mindestens eine Deuteriumquelle, sowie mindestens ein aliphatischer Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel.
 - 15 c) Erwärmen der Zusammensetzung unter Deuterierung der organischen Verbindung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der heterogene Metallkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Nickel, Kobalt, Oxiden davon und Kombinationen davon.
- 20 3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Trocknung bis zu einem Wassergehalt von unter 5 Gew.-% (nach Karl-Fischer) durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die organische Verbindung eine aromatische oder heteroaromatische Verbindung oder eine metallorganische Verbindung ist.
- 30 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Deuteriumquelle ausgewählt ist aus schwerem Wasser, D₂O, d₆-Benzol oder d₈-Toluol, bevorzugt schweres Wasser oder D₂O.
- 35 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Lösungsmittel ein aliphatische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 75 °C ist.

- 42 -

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Zusammensetzung keine aliphatischen Alkohole umfasst.
- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Verhältnis von Wasserstoffatomen der organischen Verbindung zu Deuterium der Deuteriumquelle bei mindestens 1:1.5 liegt.
- 10 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verhältnis von Deuteriumquelle zu Lösungsmittel gemessen in Volumen von 2:1 bis 1:50 liegt.
- 15 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei in Schritt c) auf eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 70 °C, erwärmt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei in Schritt c) auf eine Temperatur von bis zu 200 °C, bevorzugt bis zu 160 °C erwärmt wird.
- 25 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei in Schritt c) mit oder ohne Druckausgleich mit der Umgebung durchgeführt wird.
- 30 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Zusammensetzung mindestens ein Additiv ausgewählt aus Alkylaminen, Metallsalzen und/oder Metalloxiden ausgewählt aus Salzen oder Oxiden von Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Silber, Gold, Kupfer, Nickel oder Kobalt umfasst.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Lösungsmittel Cyclohexan ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/086545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07B 59/00</i> (2006.01)i; <i>C07D 403/04</i> (2006.01)i; <i>C07D 405/04</i> (2006.01)i; <i>C07D 405/14</i> (2006.01)i; <i>C07C 211/61</i> (2006.01)i; <i>C07C 25/22</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) C07B; C07D; C07C		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020070291 A (MAT SCIENCE CO LTD) 07 May 2020 (2020-05-07) A method for preparing deuterated organic compounds by reacting an organic compound with a metal catalyst in an aliphatic hydrocarbon while heating: see claim 1, synthesis examples 1-30. A deuteration method that uses Pt/C as the catalyst, heavy water as the deuteration source, and cycloalkanes or decahydronaphthalenes mixed with alcohols as the solvent: see examples 1-30. Preferred metal catalysts are Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co and oxides thereof: see [54] and claim 9. Preferred deuteration sources are D2O, D6-benzene, D8-toluene, D10-xylene, CDCl3, CD3OD: see [49] and claim 7. The reaction is performed at temperatures of 40°C or higher: see claim 5	1-14
A	JENS ATZRODT ET AL. "C-H Functionalisation for Hydrogen Isotope Exchange" <i>ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE, HOBOKEN, USA</i> , Vol. 57, No. 12, 02 February 2018 (2018-02-02), pages 3022-3047 DOI: 10.1002/ANIE.201708903 ISSN: 1433-7851, XP072100570 Chapter 3: heterogenous catalysis: pages 3028-3033	1-14
<input checked="" 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 30 March 2023		Date of mailing of the international search report 11 April 2023
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 Lange, Tim Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/086545

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JENS ATZRODT ET AL. "The Renaissance of H/D Exchange" <i>ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION</i> , Vol. 46, No. 41, 15 October 2007 (2007-10-15), pages 7744-7765 DOI: 10.1002/anie.200700039 ISSN: 1433-7851, XP055192405 Chapter 4: H/D exchange by heterogeneous metal catalysts: pages 7755-7761	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/086545

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020070291	A	07 May 2020	CN	111116281	A	08 May 2020
				JP	2020070291	A	07 May 2020
				KR	101978651	B1	15 May 2019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07B59/00	C07D403/04
	C07C25/22	C07D405/04
		C07D405/14
		C07C211/61
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07B C07D C07C		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>JP 2020 070291 A (MAT SCIENCE CO LTD) 7. Mai 2020 (2020-05-07) Verfahren zur Herstellung von deuterierten organischen Verbindungen durch Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Metalkatalysator in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff unter Erwärmung: siehe Anspruch 1, Synthesebeispiele 1-30 Deuterierungsverfahren, das als Katalysator Pt/C verwendet, als Deuterierungsquelle schweres Wasser und als Lösungsmittel Cycloalkane oder Decahydronaphthalen im Gemisch mit Alkoholen verwendet: siehe Beispiele 1-30 Bevorzugte Metalkatalysatoren sind Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co und Oxide davon: siehe [54] und Anspruch 9 Bevorzugte Deuterierungsquellen sind D2O, D6-Benzol, D8-Toluol, D10-Xylol, CDC13, -/--</p>	1-14
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"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
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"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)	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"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
		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
30. März 2023	11/04/2023	
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 Lange, Tim	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>CD3OD: siehe [49] und Anspruch 7 Die Umsetzung findet bei Temperaturen von 40°C oder höher statt: siehe Anspruch 5</p> <p>-----</p>	
A	<p>JENS ATZRODT ET AL: "C-H Functionalisation for Hydrogen Isotope Exchange", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE, HOBOKEN, USA, Bd. 57, Nr. 12, 2. Februar 2018 (2018-02-02), Seiten 3022-3047, XP072100570, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/ANIE.201708903 Kapitel 3: heterogene Katalyse: Seiten 3028-3033</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>JENS ATZRODT ET AL: "The Renaissance of H/D Exchange", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 46, Nr. 41, 15. Oktober 2007 (2007-10-15), Seiten 7744-7765, XP055192405, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200700039 Kapitel 4: H/D Austausch durch heterogene Metalkatalysatoren: Seiten 7755-7761</p> <p>-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/086545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2020070291 A	07-05-2020	CN 111116281 A	08-05-2020
		JP 2020070291 A	07-05-2020
		KR 101978651 B1	15-05-2019
