

(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  
6. Dezember 2007 (06.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/137725 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09K 11/06* (2006.01)

(74) Anwalt: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse  
250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004499

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Mai 2007 (21.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 025 777.4 31. Mai 2006 (31.05.2006) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BACH, Ingrid [DE/DE]; Im Lorsbachtal 14, 65719 Hofheim (DE). BUESING, Arne [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65959 Frankfurt am Main (DE). HEUN, Suanne [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). STOESSEL, Philipp [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt/Main (DE). HOLBACH, Michael [DE/DE]; Suedliche Ringstrasse 50, 63225 Langen (DE). KROEBER, Jonas [DE/DE]; Fahrgasse 4, 60311 Frankfurt (DE). PARHAM, Amir Hossain [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NEW MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: NEUE MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to compounds according to formula (1) and/or according to formulae (4) to (10) and their use in organic electroluminescent devices, in particular as a matrix material in phosphorescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den Formeln (4) bis (10) und deren Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere als Matrixmaterial in phosphoreszierenden Vorrichtungen.

WO 2007/137725 A1

## Neue Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenz-  
5 vorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz  
10 metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen  
15 wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können.

Generell gibt es bei OLEDs, die Tripletmission zeigen, immer noch  
20 erhebliche Probleme. So ist die operative Lebensdauer allgemein noch zu gering, was bislang noch der Einführung von phosphoreszierenden OLEDs in hochwertigen und langlebigen Vorrichtungen entgegensteht. Weiterhin ist die Ladungsbalance in phosphoreszierenden Vorrichtungen mit den Matrixmaterialien gemäß dem Stand der Technik noch nicht ausgeglichen.  
25 Dies führt zu höheren Spannungen und in Folge zu geringerer Effizienz und Lebensdauer. Weiterhin weisen viele der Matrixmaterialien gemäß dem Stand der Technik keine ausreichend hohe Löslichkeit auf, so dass sich diese Materialien nicht zur Verarbeitung aus Lösung eignen.

In phosphoreszierenden OLEDs wird als Matrixmaterial häufig 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl (CBP) verwendet. Die Nachteile sind kurze Lebens-  
30 dauern der damit hergestellten Devices und hohe Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen. Außerdem weist CBP eine nicht ausreichend hohe Glasübergangstemperatur auf. Des Weiteren hat  
35 sich gezeigt, dass CBP für blau emittierende Elektrolumineszenz-

- 2 -

vorrichtungen ungeeignet ist, was in einer schlechten Effizienz resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices mit CBP komplex, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen.

5      Verbesserte Triplett-Matrixmaterialien, basierend auf Ketoverbindungen und Phosphinoxidverbindungen, sind in WO 04/093207 und in WO 05/003253 beschrieben. Jedoch ist mit den dort beschriebenen Matrixmaterialien die Ladungsbalance im Device noch nicht zufriedenstellend, da diese Verbindungen aufgrund ihres tiefen HOMOs  
10     ausschließlich Elektronen transportieren.

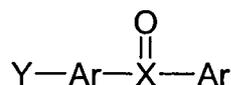
In JP 2005/154396 wird neben weiteren Carbazolderivaten auch 4,4'-Bis(N,N'-carbazolyl)benzophenon als Triplettmatrixmaterial aufgeführt. Diese Verbindungen zeigen Nachteile durch die direkte Konjugation  
15     zwischen der Carbazolgruppe und der Carbonyleinheit, was zu Charge-Transfer-Komplexen führt.

Überraschend wurde gefunden, dass bipolare Verbindungen, in denen mindestens ein aromatisches Carbonyl und/oder mindestens ein  
20     Phosphinoxid mit mindestens einem Carbazol und/oder mindestens einem substituierten Arylamin verknüpft ist, insbesondere dann Verbesserungen gegenüber dem oben genannten Stand der Technik aufweisen, wenn zwischen diesen Gruppen eine Konjugationsunterbrechung vorliegt. Diese Materialien weisen weiterhin den Vorteil auf, dass sie sehr gut in gängigen  
25     organischen Lösemitteln löslich sind. Daher eignen sie sich auch zur Herstellung organischer elektronischer Vorrichtungen aus Lösung. Zusätzlich zeigen die Materialien bei Verarbeitung aus Lösung sehr gute Filmbildungseigenschaften. Diese Materialien und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher der Gegenstand der  
30     vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1),

35

- 3 -



Formel (1)

5 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

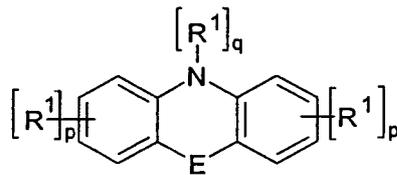
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, P(Ar) oder P(Ar-Y);
- 10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;
- 15 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar<sup>1</sup>, P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)Ar<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>1</sup>, -CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>(Ar<sup>1</sup>), Tosylat, Triflat, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder
- 20 Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei
- 25 ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen
- 30 Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

35

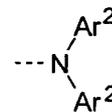
- 4 -

- Ar<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann;
- 5 R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>2</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches
- 10 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der Formel (2) oder Formel (3),

15



Formel (2)



Formel (3)

20

wobei die Einheit gemäß Formel (2) über eine beliebige Position mit Ar verknüpft ist, bevorzugt über N, und die Einheit gemäß Formel (3) über N mit Ar verknüpft ist, wobei R<sup>1</sup> die oben

25 aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

25

- E steht für O, S, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder für eine Einfachbindung;
- 30 Ar<sup>2</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass an mindestens einer Gruppe Ar<sup>2</sup>

35

- 5 -

mindestens ein Substituent  $R^1$  vorhanden ist, welcher für eine Alkyl- oder für eine Silylgruppe steht;

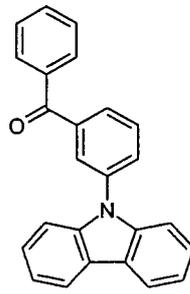
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

5 q ist 0 oder 1, wobei  $q = 0$  ist, wenn die Einheit gemäß Formel (2) über den Stickstoff an  $Ar^1$  gebunden ist, und  $q = 1$  ist, wenn die Einheit gemäß Formel (2) über ein anderes Atom als den Stickstoff an  $Ar^1$  gebunden ist;

10 mit der Maßgabe, dass die Gruppe Ar, welche an X und an Y bindet, nicht durchgängig konjugiert ist, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) genau eine Carbonylfunktion aufweist;

ausgenommen ist die folgende Verbindung:

15



20

25 Auch wenn dies aus der oben abgebildeten Struktur hervorgeht, sei hier explizit betont, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen auch mehrere Gruppen  $X=O$ , also mehrere Carbonyl- und/oder Phosphinoxidgruppen, bzw. auch mehrere Gruppen Y enthalten können.

30

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen, welche mindestens zwei Gruppen  $X=O$ , also mindestens zwei Carbonyl- und/oder Phosphinoxidgruppen, und/oder mindestens zwei Gruppen Y enthalten.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis von Gruppen  $X=O$  zu Gruppen Y zwischen 1 : 10 und 10 : 1, besonders bevorzugt zwischen 1 : 5 und 5 : 1, insbesondere zwischen 1 : 3 und 3 : 1.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer als 130 °C.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens 1 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 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

15 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 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, 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 %  
20 der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung  
25 verstanden werden, ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

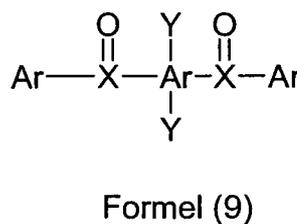
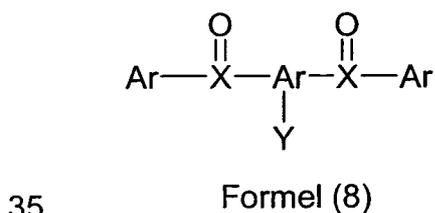
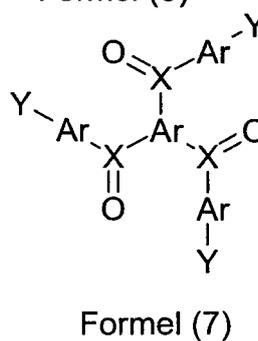
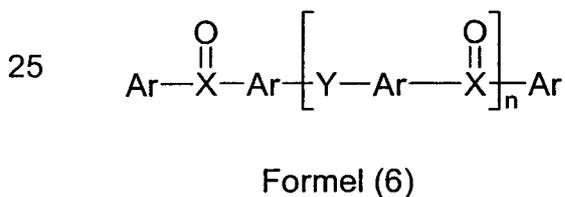
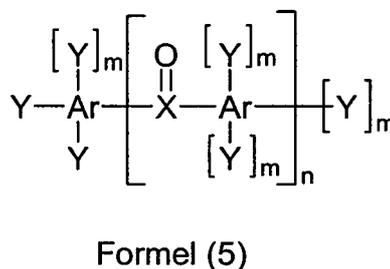
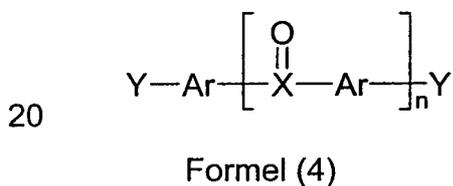
30 Unter einem nicht durchgängig konjugierten aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung wird ein aromatisches Ringsystem, wie oben  
35

beschrieben, verstanden, in dem mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-konjugierte Einheit, beispielsweise ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, unterbrochen sind. Unter einem nicht durchgängig konjugierten aromatischen Ringsystem wird weiterhin eine Aryl- oder Heteroarylgruppe verstanden, welche über eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen verknüpft ist, wie beispielsweise meta-Phenylen oder 2,6-verknüpftes Pyridin, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches mindestens eine derartige Aryl- oder Heteroarylgruppe enthält, da über derartige Positionen keine durchgängige Konjugation möglich ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R 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, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin,

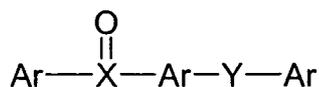
Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,  
 Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,  
 Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,  
 Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol,  
 5 Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-  
 Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-  
 Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,  
 Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-  
 carbolin, Phenanthrolin, 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-  
 10 Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-  
 Triazin, 1,2,4-Triazin, 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.

15 Bevorzugte Strukturen, welche mindestens ein Strukturelement gemäß  
 Formel (1) enthalten, sind Verbindungen gemäß den Formeln (4), (5), (6),  
 (7), (8), (9) und (10),



35

- 9 -



Formel (10)

5

wobei die Symbole und Indizes die oben aufgeführten Bedeutungen haben, und weiterhin gilt:

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

10

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5.

15

Bevorzugt sind Verbindungen, welche mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1) enthalten, bzw. Verbindungen gemäß den Formeln (4) bis (10), in denen die Gruppe Ar, welche gleichzeitig an X und an Y bindet, nicht durchgängig konjugiert ist, in denen also Ar eine Konjugationsunterbrechung aufgrund einer nicht-konjugierten Einheit oder einer nicht durchgängig konjugierten Aryleneinheit, beispielsweise einer meta-verknüpften Arylen-Einheit, aufweist, so dass X und Y nicht miteinander in Konjugation stehen.

20

25

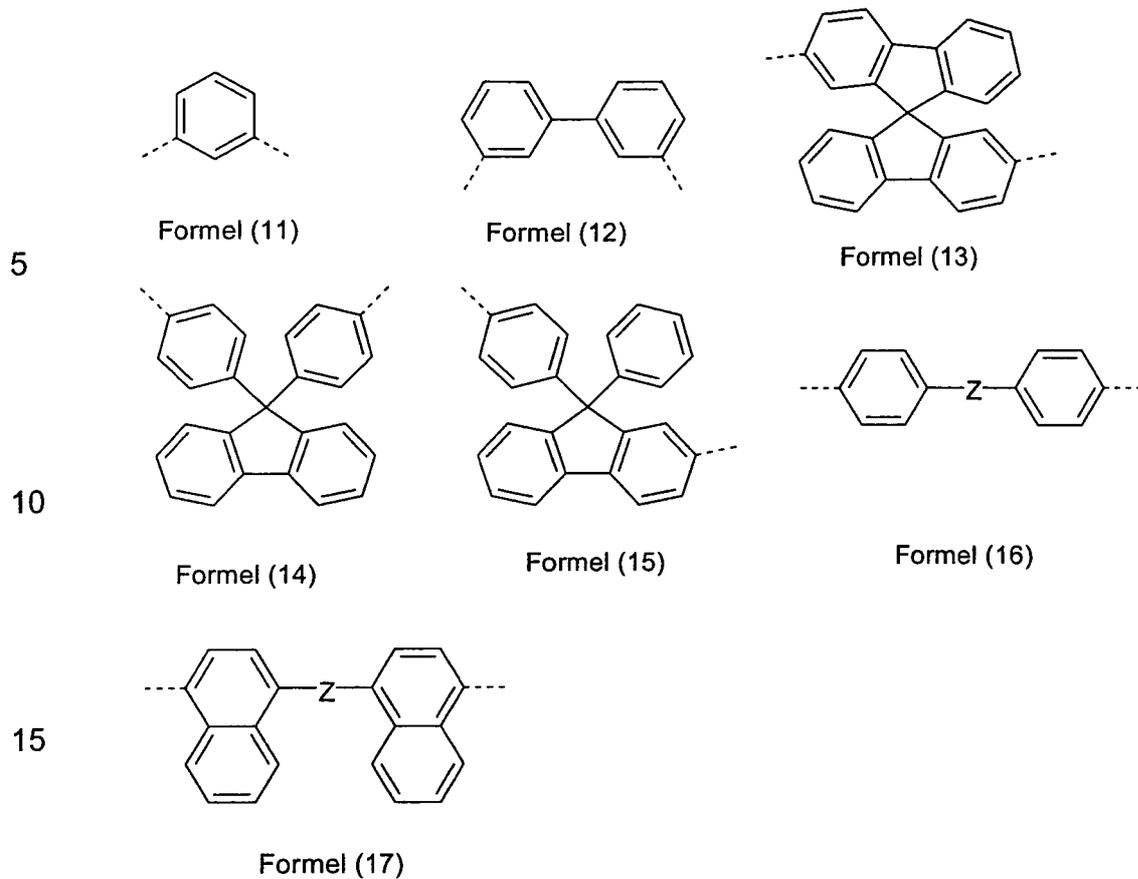
Bevorzugte Gruppen Ar in Formel (1) bzw. Formel (4) bis (10) enthalten nur Phenyl- und/oder Naphthylgruppen, jedoch keine größeren kondensierten aromatischen Systeme. Daher sind bevorzugte Gruppen Ar aromatische Ringsysteme, welche aufgebaut sind aus Phenyl- und/oder Naphthylgruppen oder Verknüpfungen dieser Systeme, wie beispielsweise Biphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, etc.

30

Besonders bevorzugte Gruppen Ar, welche an X und an Y gebunden sind, sind gewählt aus den Einheiten gemäß Formel (11) bis Formel (17),

35

- 10 -



20 wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Verknüpfung mit X und mit Y andeutet, wobei die Einheiten jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können und weiterhin gilt:

25 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-[C(R^1)_2]_{k-}$ ,  $Si(R^1)_2$ , O oder S;

k ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.

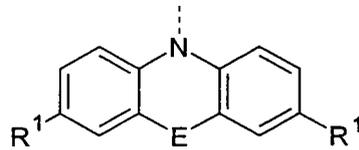
30 In den Formeln (11) bis (17) ist jeweils nur eine Bindung an X und an Y eingezeichnet. Wenn die erfindungsgemäße Verbindung mehrere Einheiten  $X=O$  bzw. mehrere Einheiten Y enthält, wie beispielsweise die Verbindungen gemäß der oben abgebildeten Formel (5), dann weisen die Einheiten gemäß den Formeln (11) bis (17) selbstverständlich auch

35 entsprechend mehr Bindungen zu X bzw. Y auf.

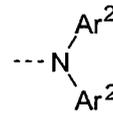
- 11 -

Bevorzugte Einheiten gemäß Formel (2) bzw. Formel (3) sind die folgenden Formeln (2a) bzw. (3a),

5



Formel (2a)



Formel (3a)

10

wobei die Einheiten über den Stickstoff mit Ar verknüpft sind, wobei R<sup>1</sup> die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

E steht für eine Einfachbindung, O, S oder N(R<sup>1</sup>);

15

Ar<sup>2</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 24 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass an mindestens einer Gruppe Ar<sup>2</sup> mindestens ein Substituent R<sup>1</sup> vorhanden ist, welcher für eine Alkyl- oder für eine Silylgruppe steht.

20

25

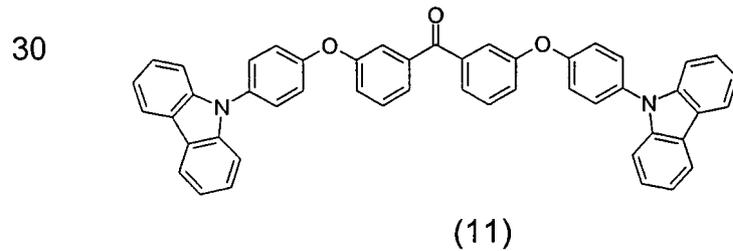
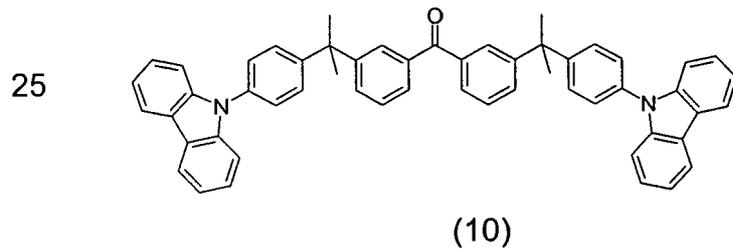
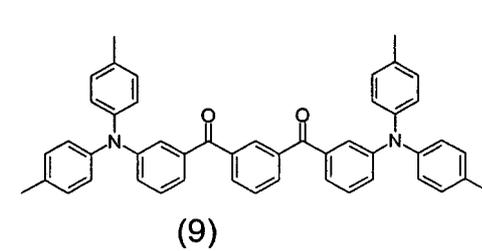
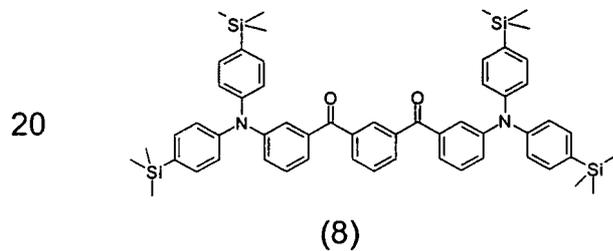
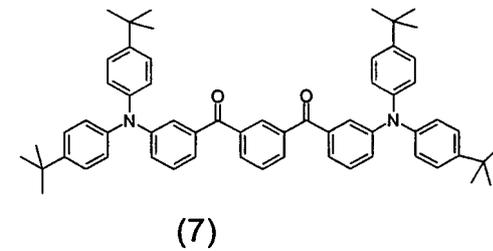
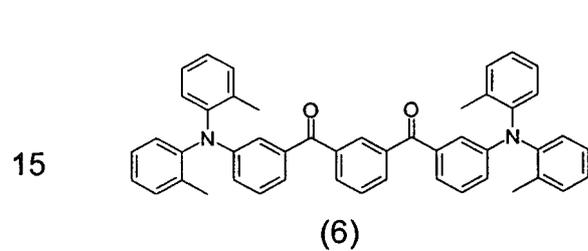
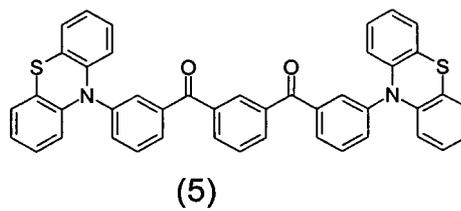
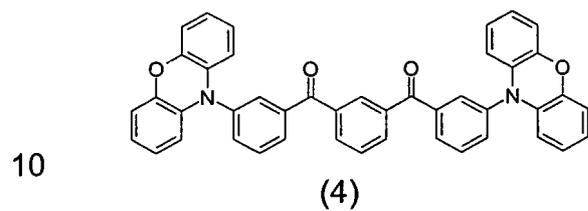
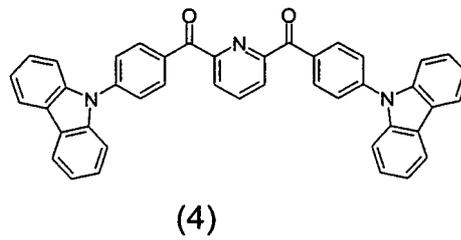
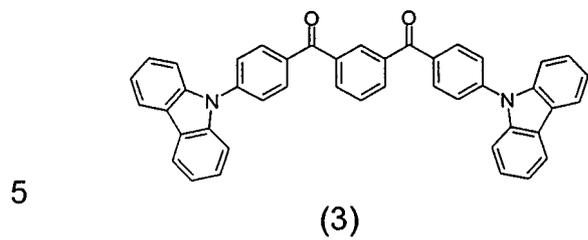
Besonders bevorzugt steht Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden für Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Triphenylamin, Naphthyldiphenylamin oder Dinaphthylphenylamin, wobei mindestens eine dieser Gruppen mit mindestens einer Methyl- oder tert-Butylgruppe oder mindestens einer Gruppe Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub> substituiert ist, worin R<sup>3</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt.

30

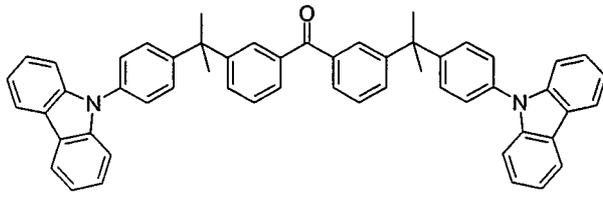
Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, enthaltend mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1), bzw. Verbindungen gemäß den Formeln (4) bis (10), in denen das Symbol R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, Br, N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar<sup>1</sup>, CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>Ar<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>- oder -O- ersetzt sein können

35



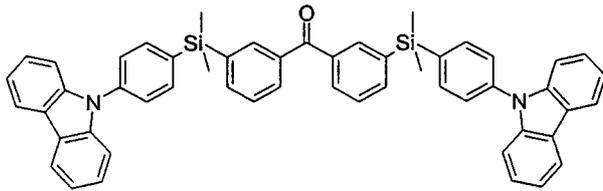


35



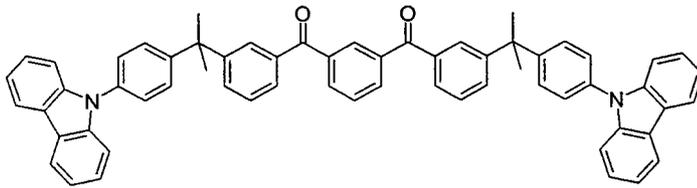
(12)

5



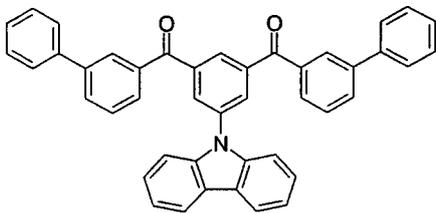
(13)

10



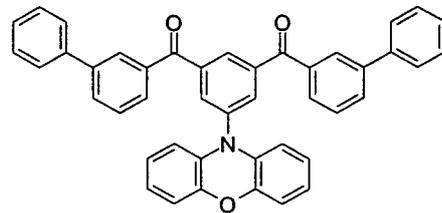
(14)

15



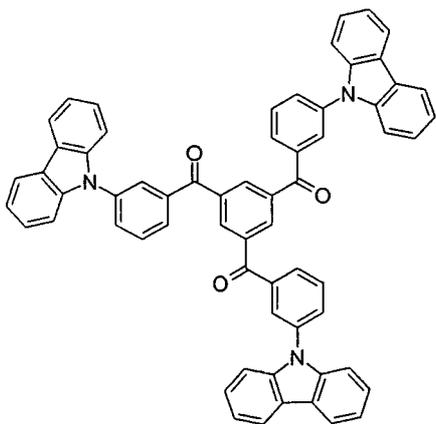
(15)

20



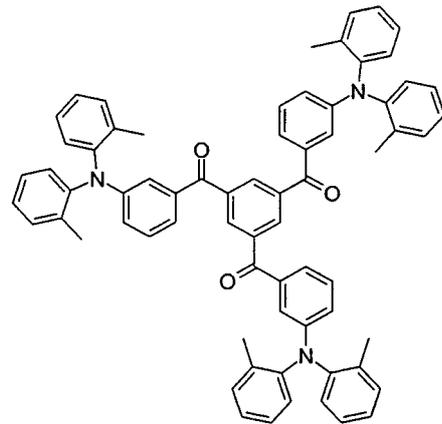
(16)

25



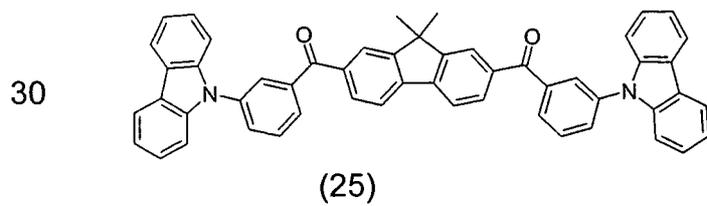
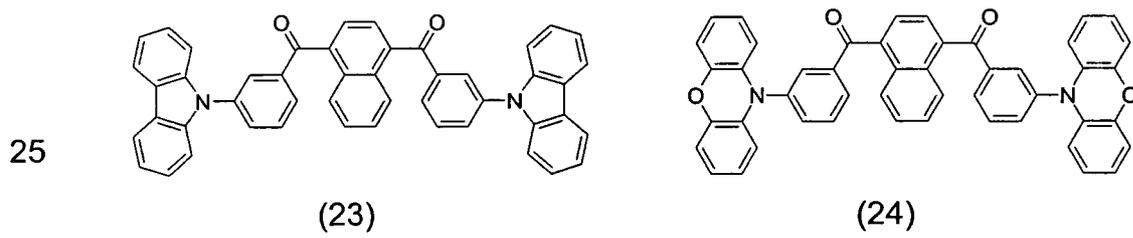
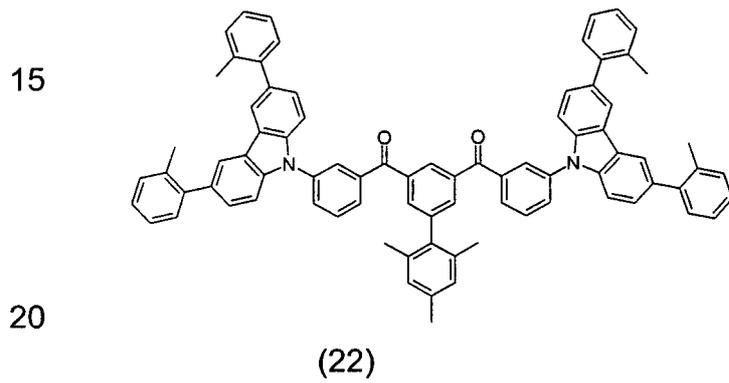
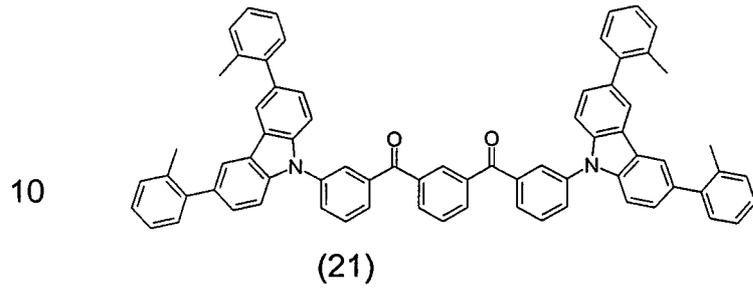
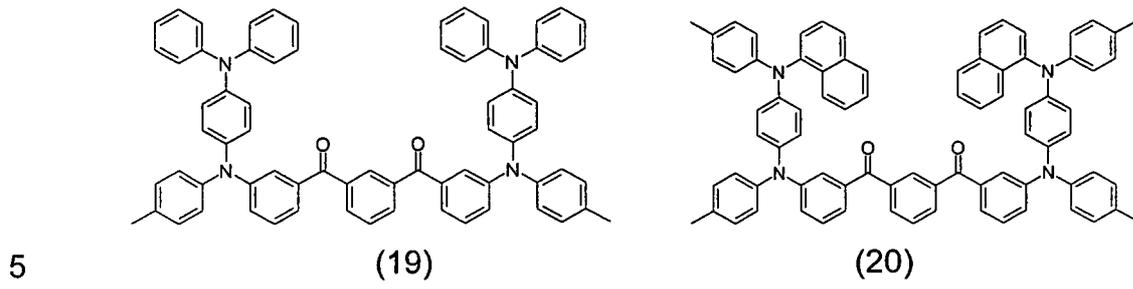
(17)

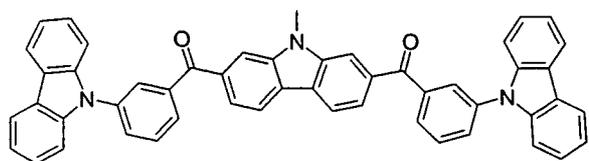
30



(18)

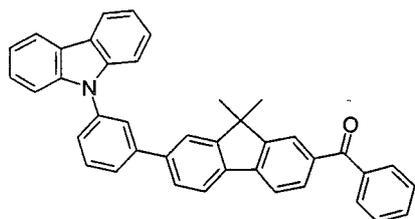
35





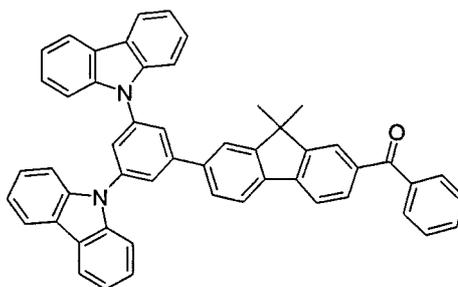
(26)

5



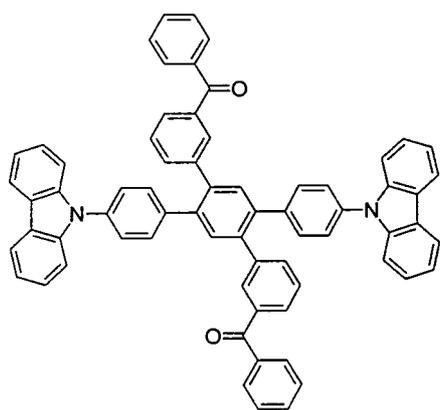
(27)

10



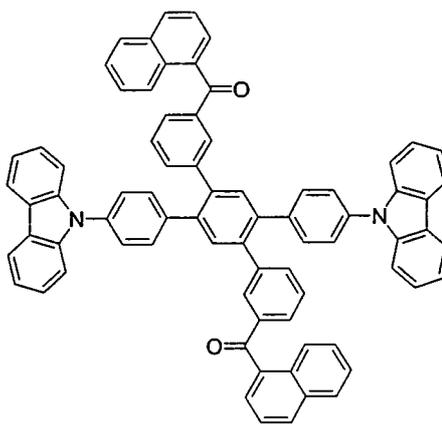
(28)

15



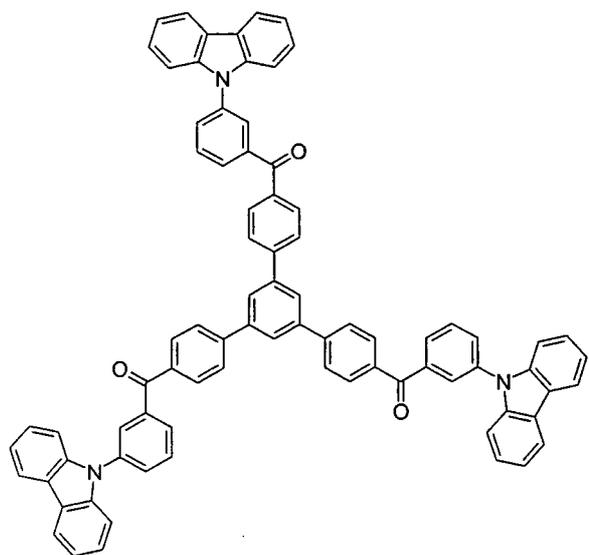
(29)

20



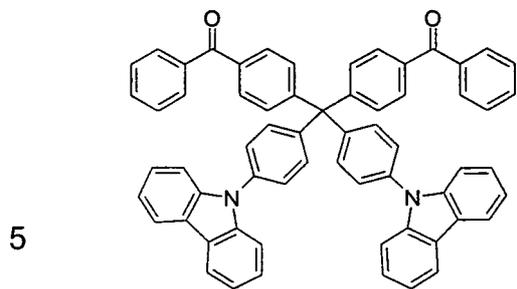
(30)

25

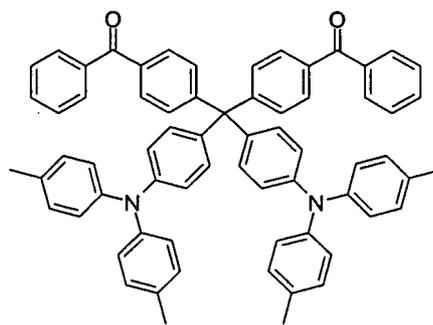


(31)

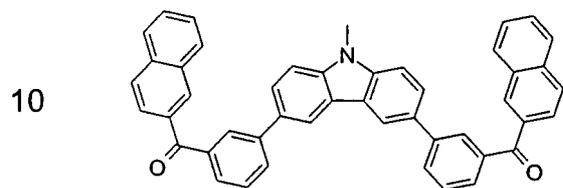
35



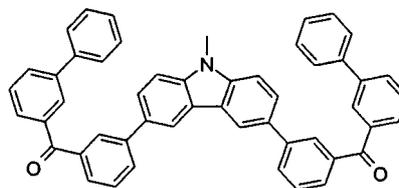
(32)



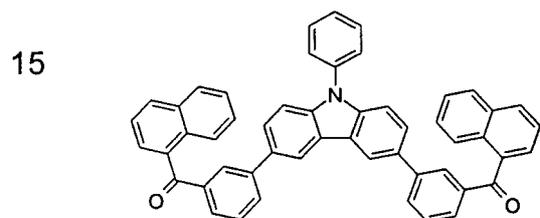
(33)



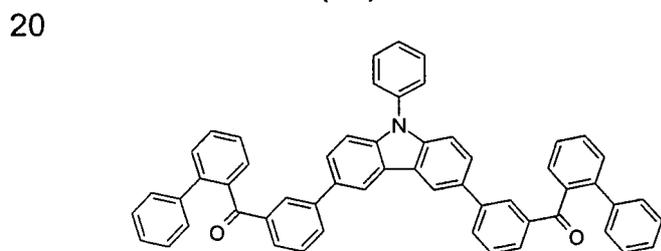
(34)



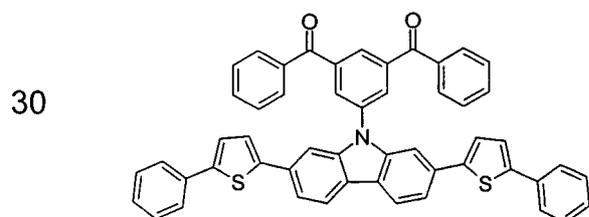
(35)



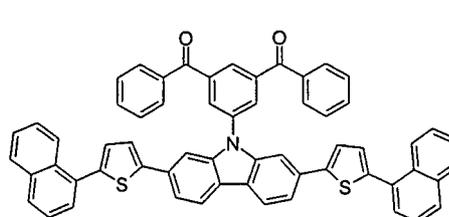
(36)



(37)

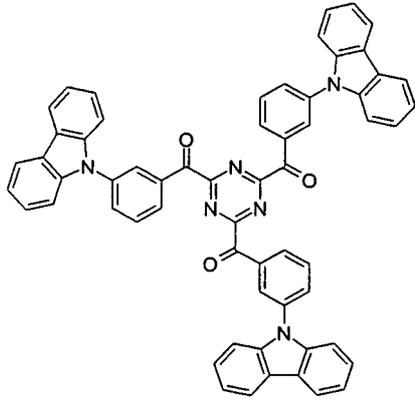


(38)

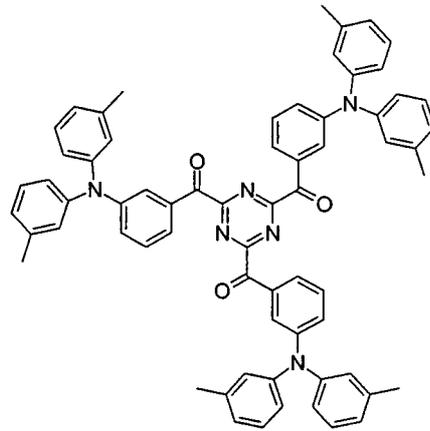


(39)

5

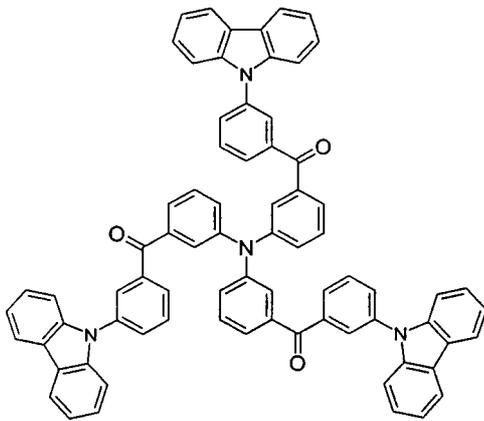


(40)

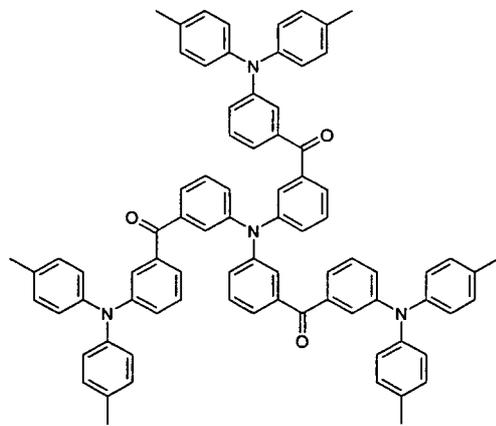


(41)

10



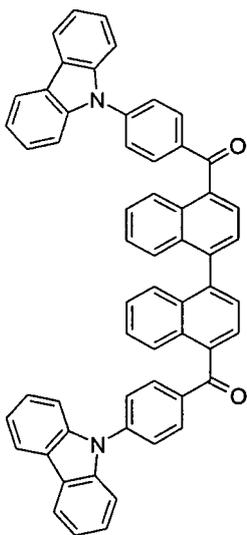
(42)



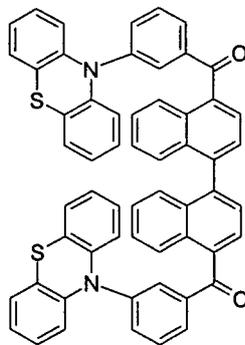
(43)

20

25



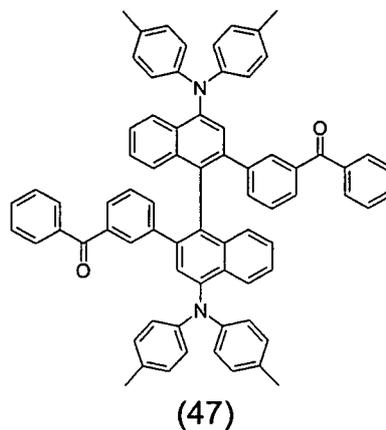
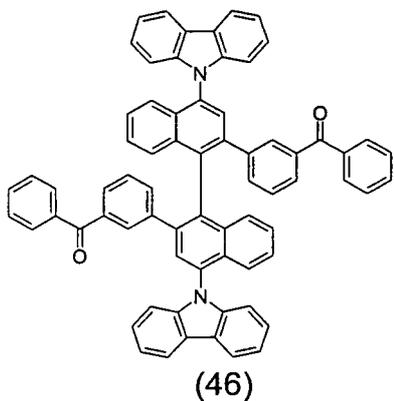
(44)



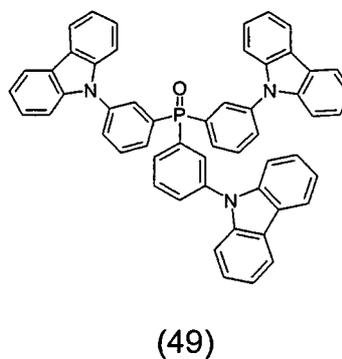
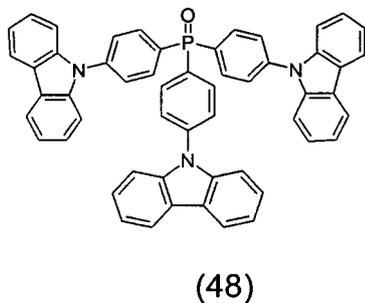
(45)

35

5

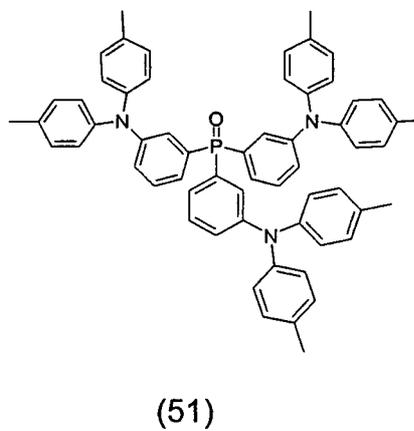
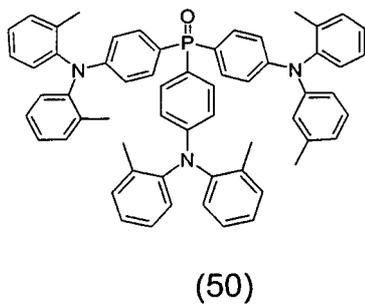


10



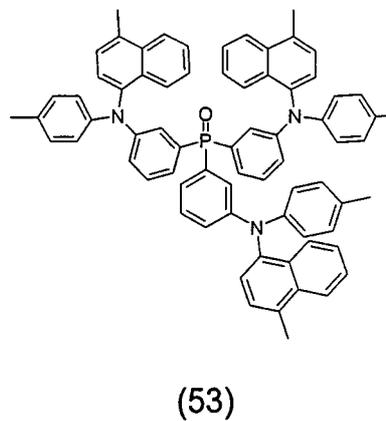
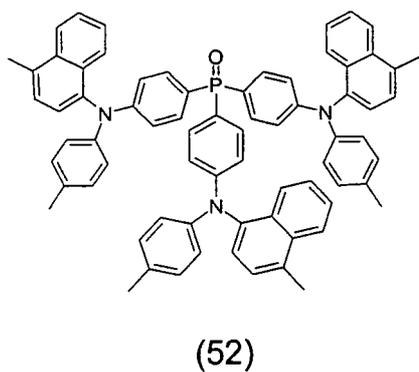
15

20



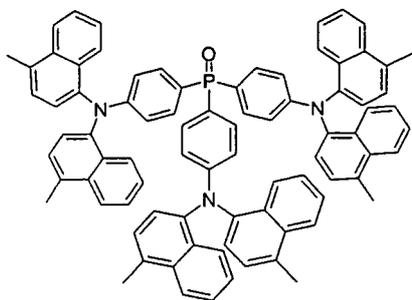
25

30

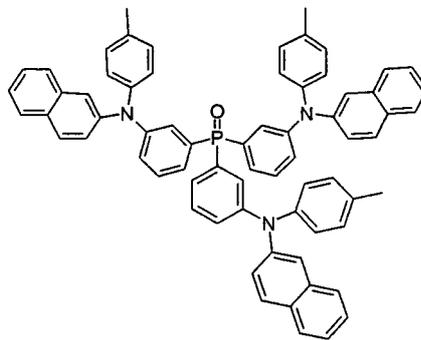


35

5

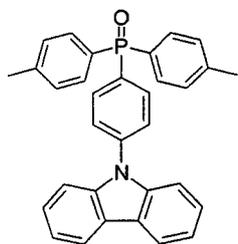


(54)

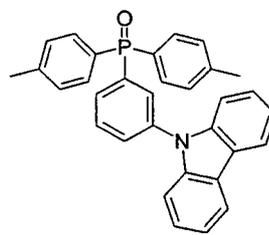


(55)

10



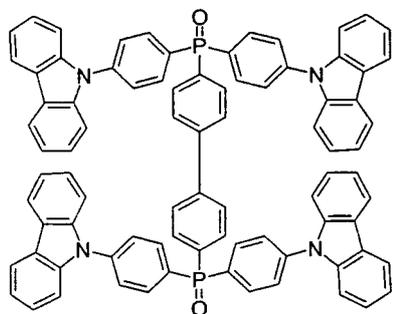
(56)



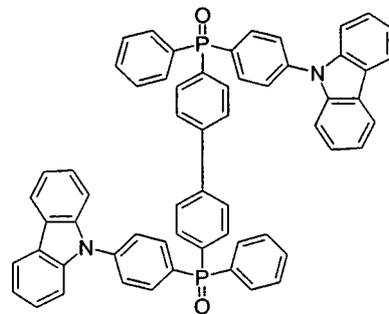
(57)

15

20



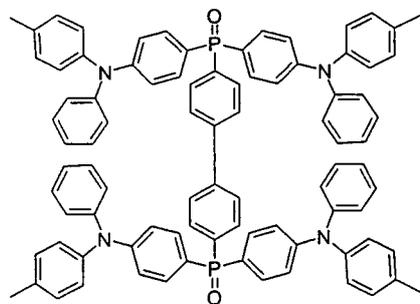
(58)



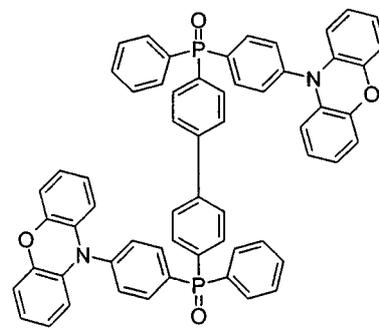
(59)

25

30



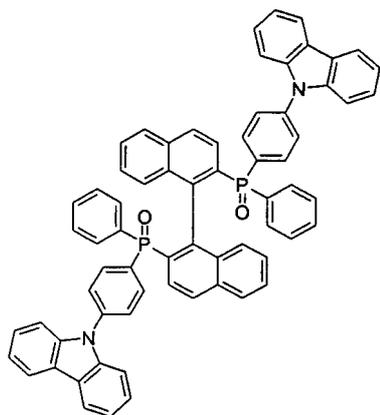
(60)



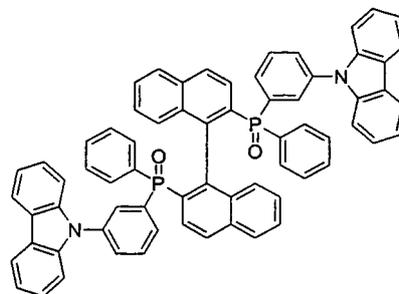
(61)

35

5

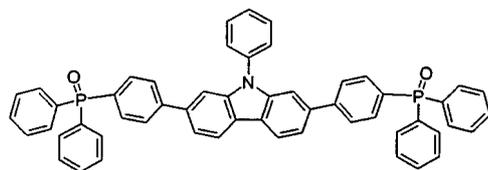


(62)

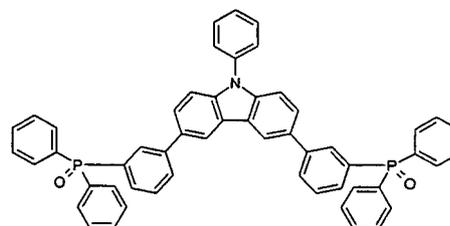


(63)

10



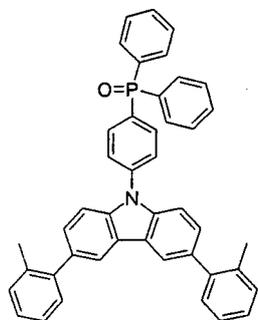
(64)



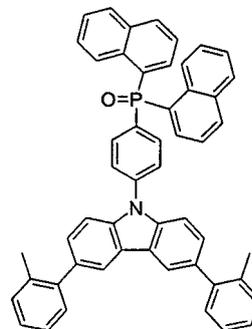
(65)

15

20



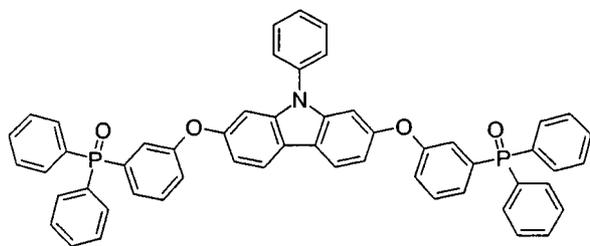
(66)



(67)

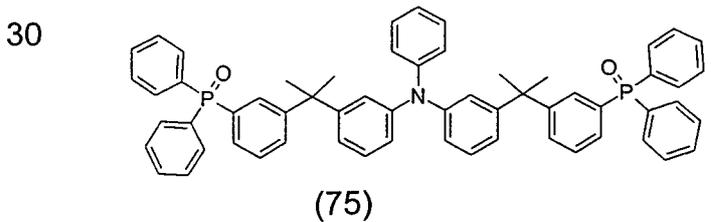
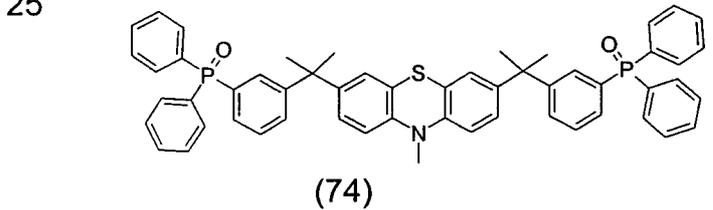
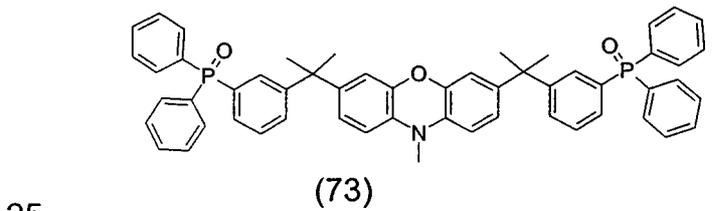
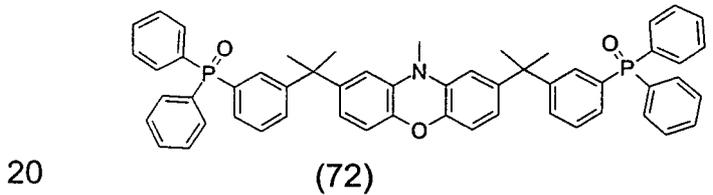
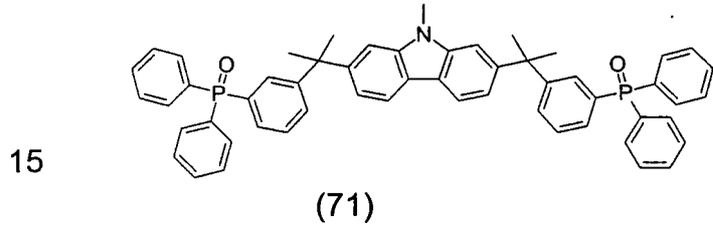
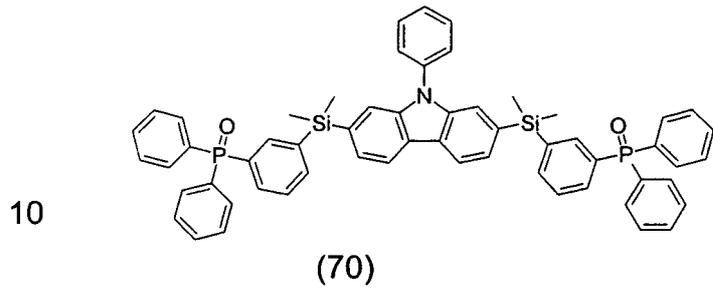
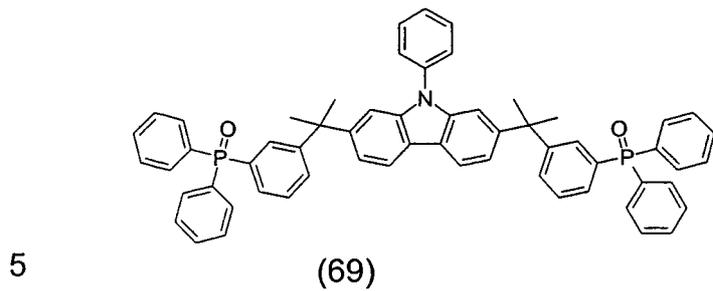
25

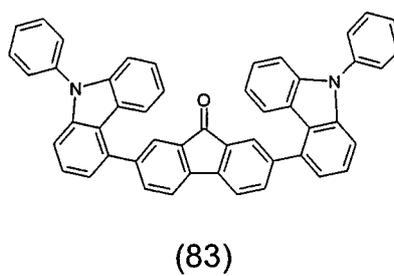
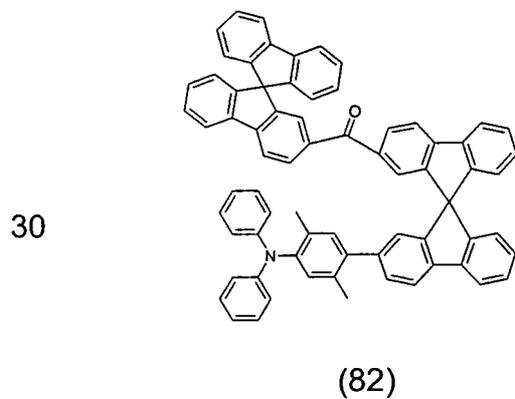
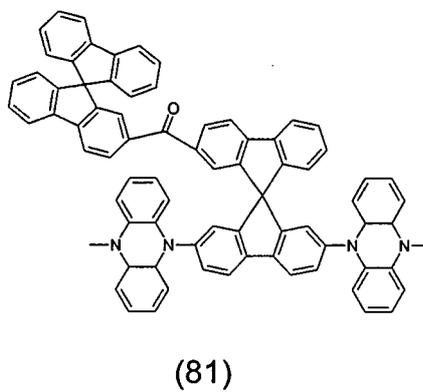
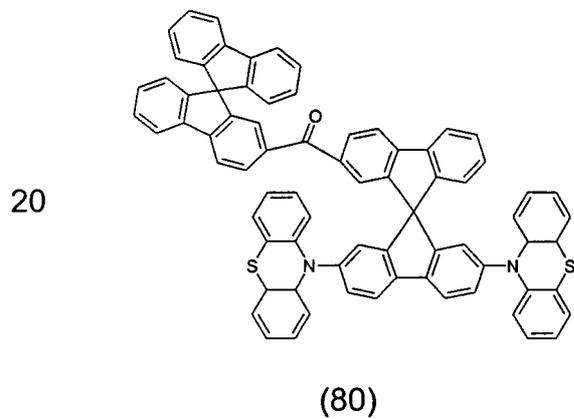
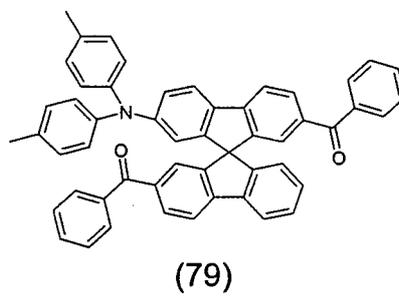
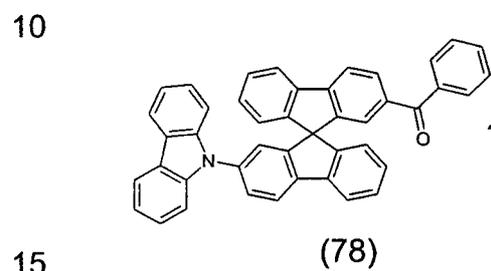
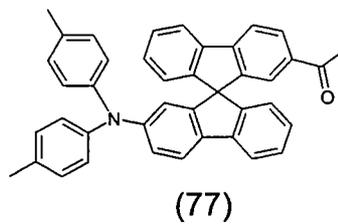
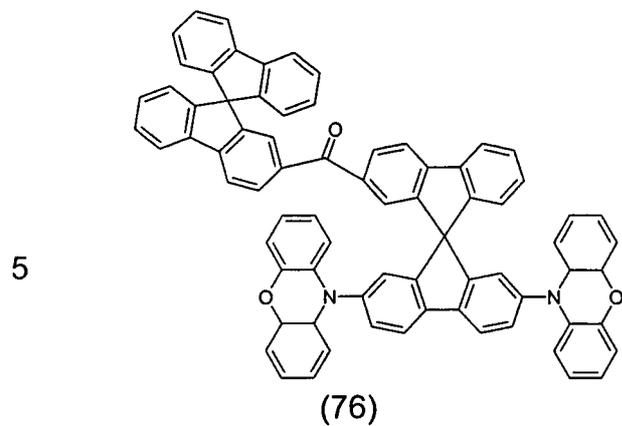
30



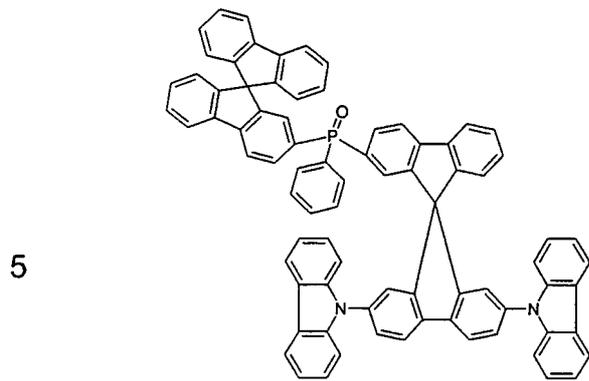
(68)

35

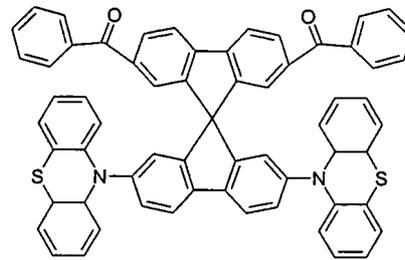




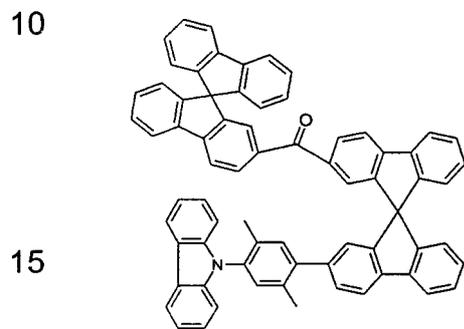
35



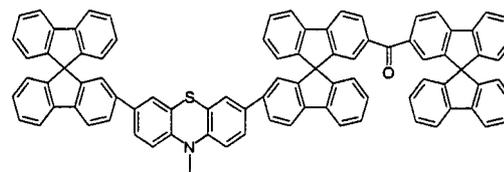
(84)



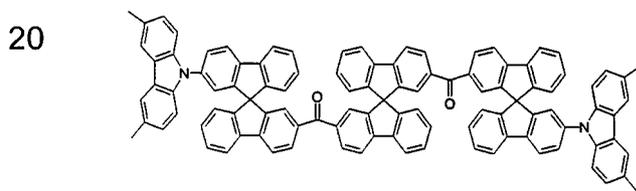
(85)



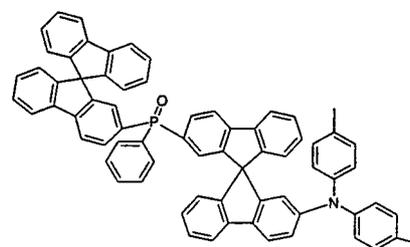
(86)



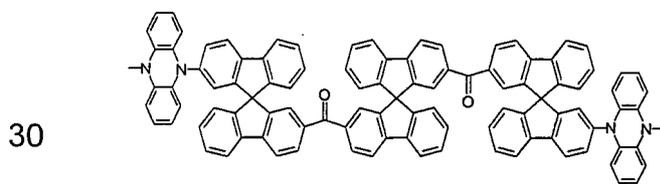
(87)



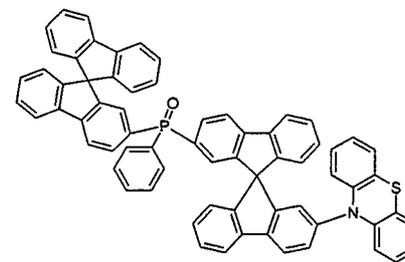
(88)



(89)

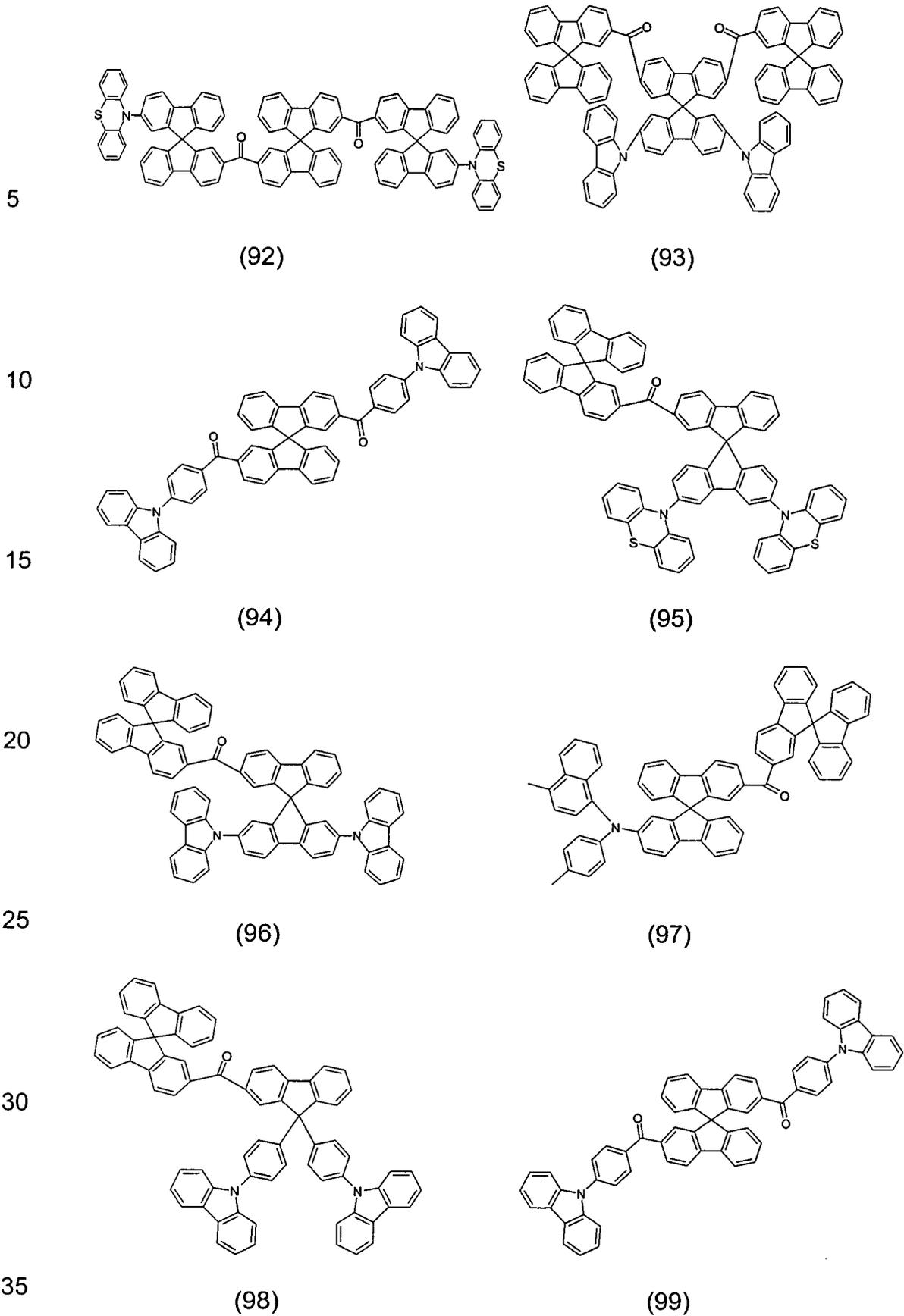


(90)

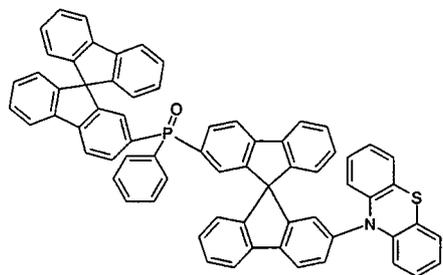


(91)

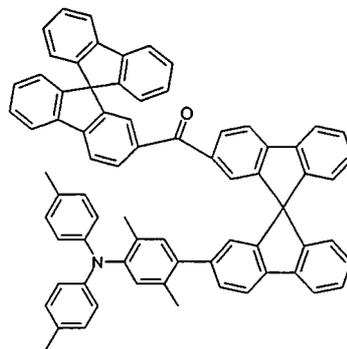
35



5

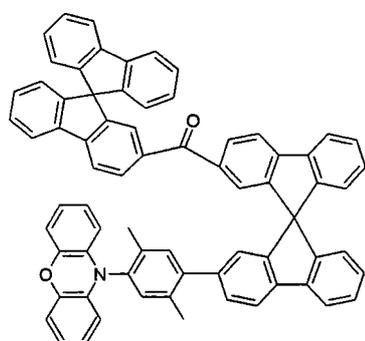


(100)

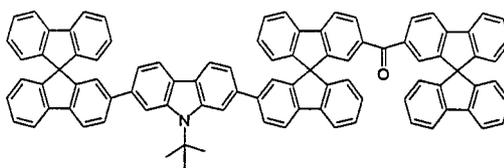


(101)

10



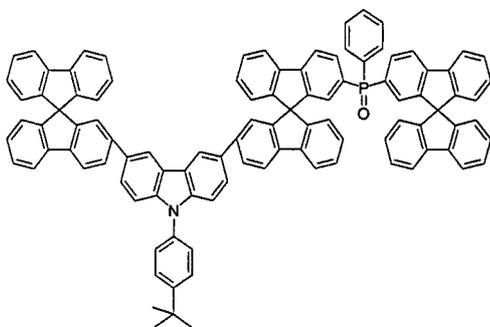
(102)



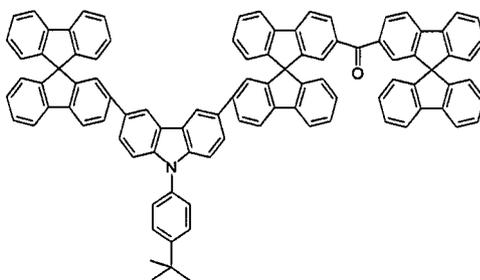
(103)

15

20



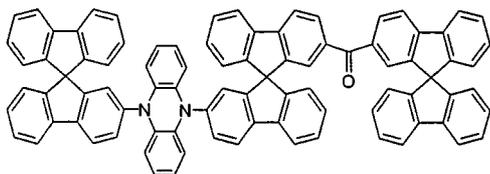
(104)



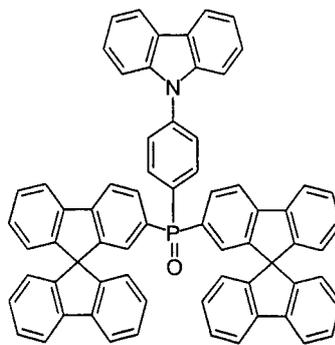
(105)

25

30

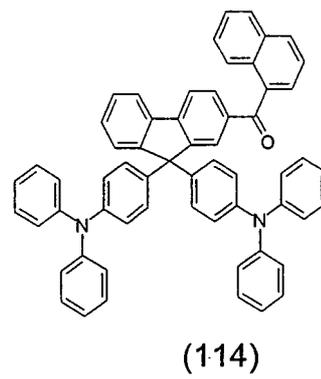
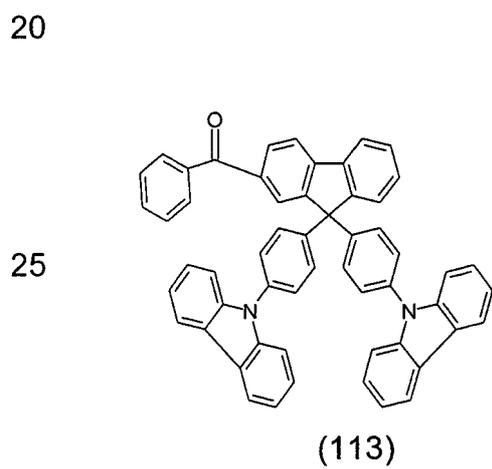
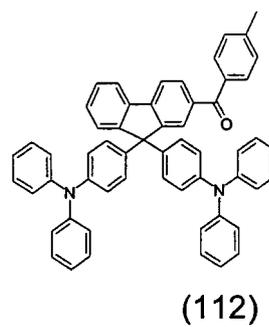
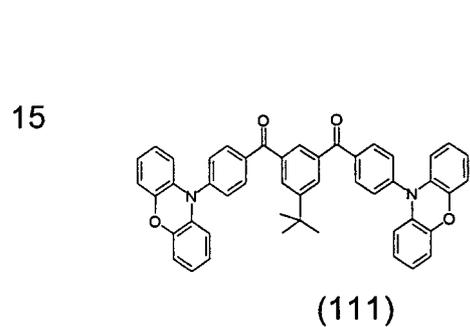
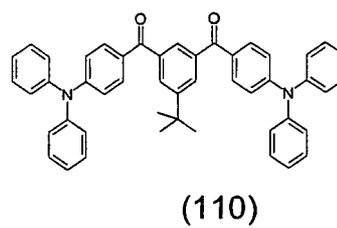
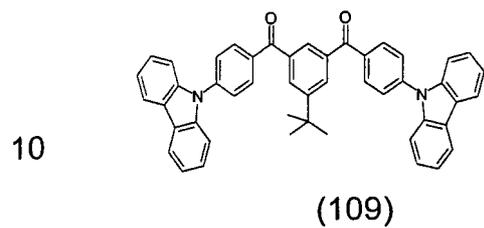
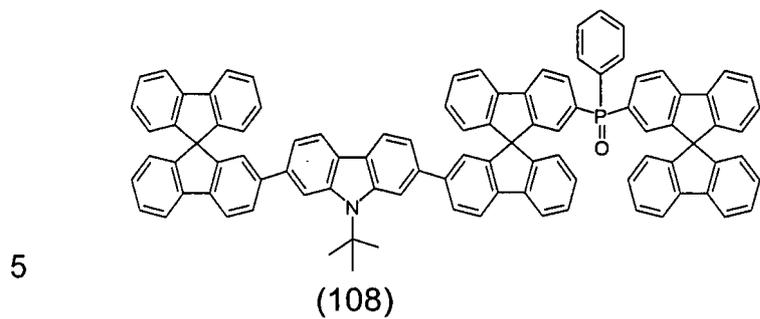


(106)



(107)

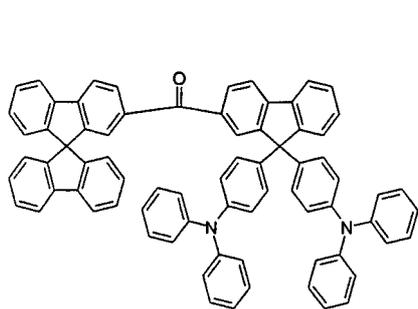
35



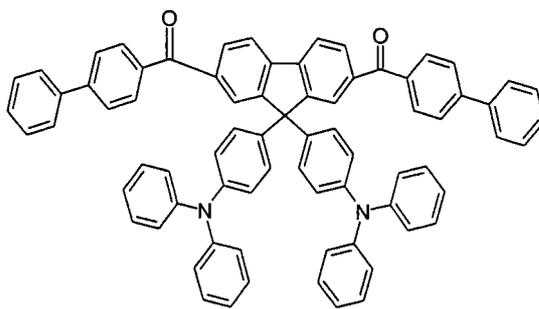
30

35

5

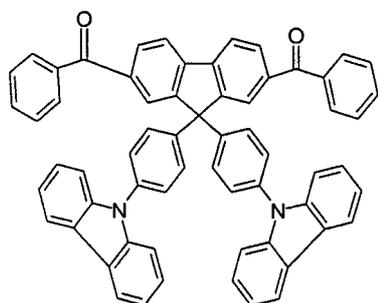


(115)

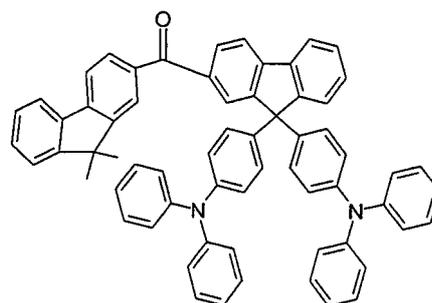


(116)

10

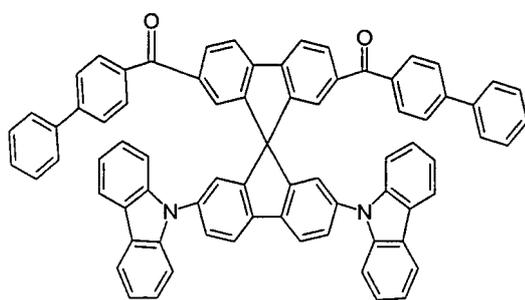


(117)

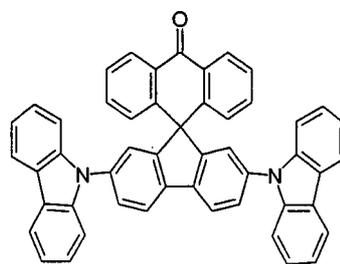


(118)

15



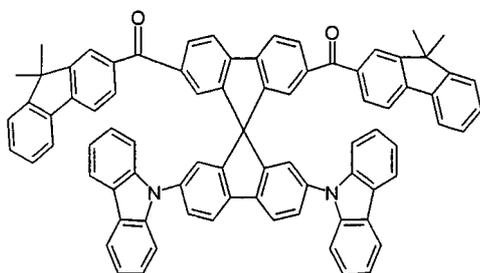
(119)



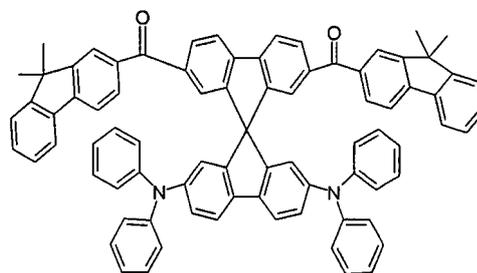
(120)

20

25



(121)

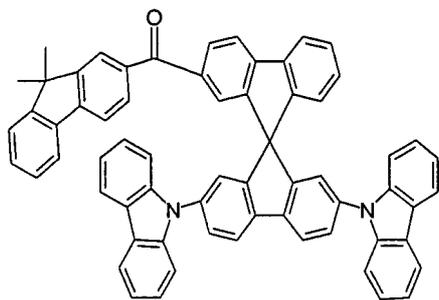


(122)

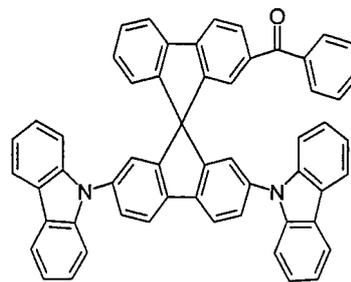
30

35

5

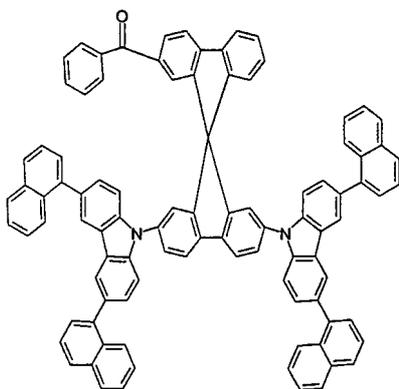


(123)

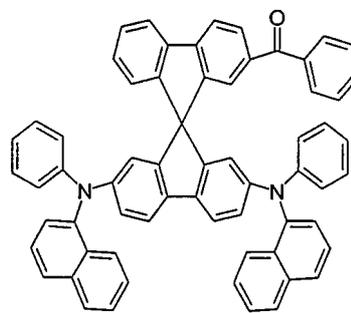


(124)

10

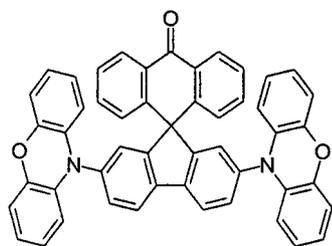


(125)

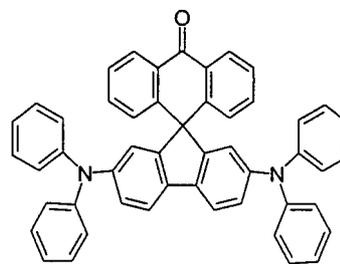


(126)

20

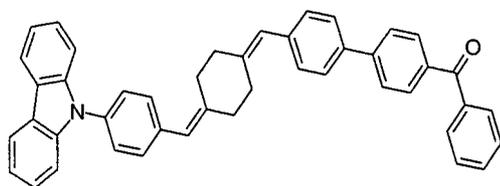


(127)

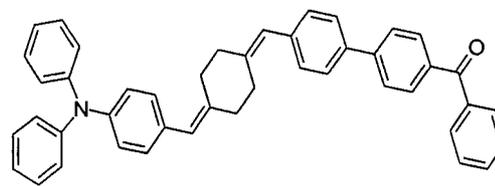


(128)

25

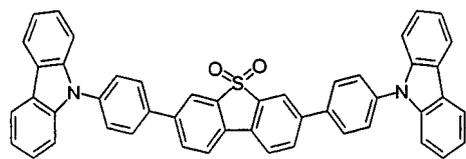


(129)

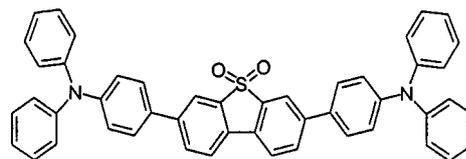


(130)

35

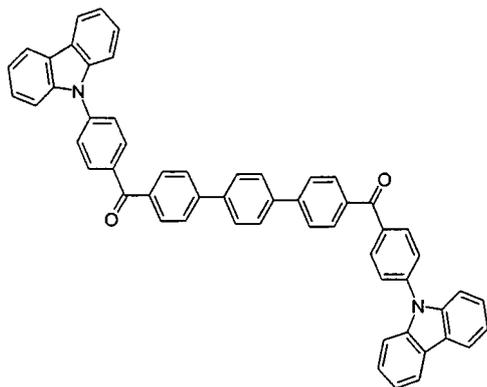


(131)

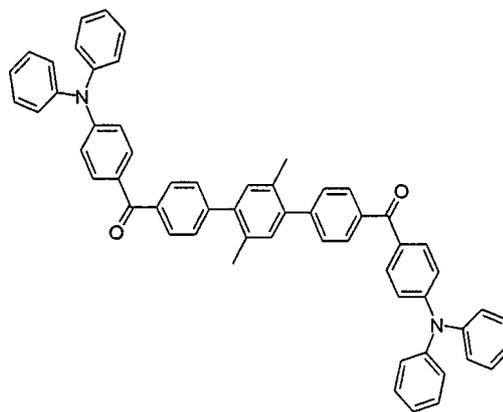


(132)

5



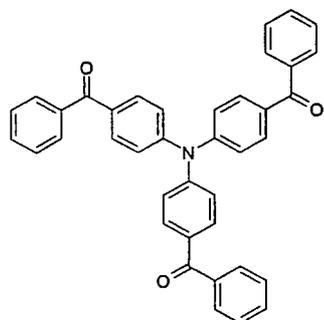
(133)



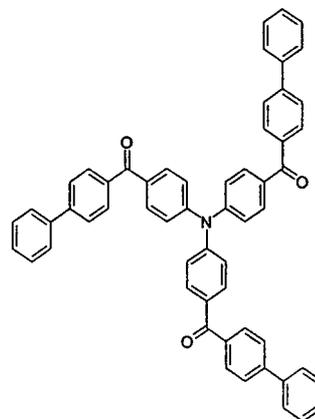
(134)

15

20



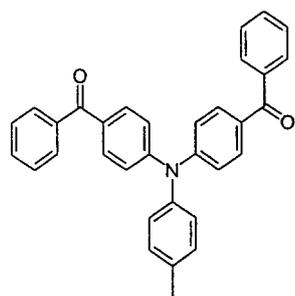
(135)



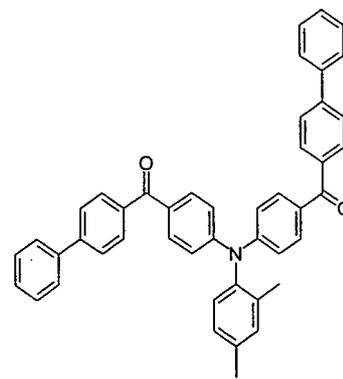
(136)

25

30



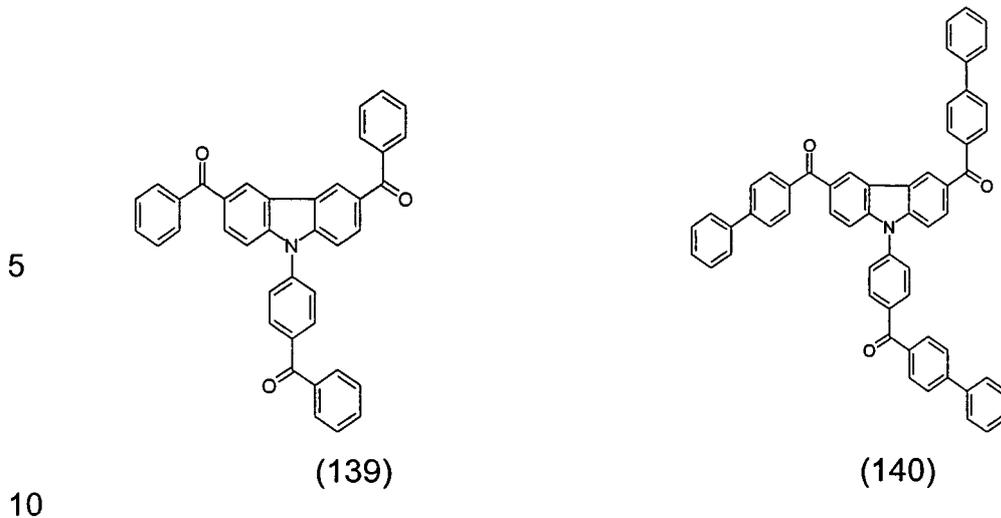
(137)



(138)

35

- 31 -



15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester substituiert sind, können auch als Monomere zur Erzeugung entsprechender Polymere, Oligomere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogen- oder die Boronsäurefunktionalität.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit Polymere, Oligomere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Strukturelemente gemäß Formel (1), wobei ein oder mehrere Reste  $R^1$  Bindungen des Strukturelements gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen.

25 Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) bzw. gemäß den Formeln (4) bis (10) gelten dieselben Bevorzugungen wie oben beschrieben.

30 Diese Verbindungen werden homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß  
35 WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß

- 32 -

WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102005037734.3) oder auch mehreren dieser Einheiten. Diese Polymere können auch noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise emittierende Einheiten, wie z. B. phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000),  
5 und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen. Die emittierenden Einheiten, beispielsweise die phosphoreszierenden Metallkomplexe, können auch zu dem Polymer zugemischt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach Standardmethoden der organischen Chemie synthetisiert werden. So ist der Aufbau aromatischer Ketone beispielsweise durch Friedel-Crafts-Acylierung möglich. Weiterhin können aromatische Ketone durch Umsetzung eines  
15 aromatischen Nitrils mit einer aromatischen Organometallverbindung, beispielsweise einer Aryllithiumverbindung oder einem aromatischen Grignard-Reagenz, gefolgt von Hydrolyse des intermediär gebildeten Imins, möglich. Diese Ketone können funktionalisiert, beispielsweise  
20 bromiert, werden und in einem weiteren Schritt mit einem aromatischen Amin, beispielsweise mit Carbazol oder einem Diarylamin, in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung zu den erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein  
25 Verfahren zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Hartwig-Buchwald-Kupplung eines aromatischen Ketons, welches mit einem oder mehreren Halogenen, vorzugsweise Brom oder Iod, oder einer Gruppe  $OSO_2R^2$ , vorzugsweise Triflat oder Tosylat, substituiert ist mit einer Diarylaminoverbindung, wobei die beiden Arylgruppen auch durch  
30 eine Gruppe E verbrückt sein können.

Weiterhin können die bromierten Verbindungen entweder direkt oder nach Überführung in ein Boronsäurederivat als Monomere zur Erzeugung von Polymeren, Oligomeren oder Dendrimeren eingesetzt werden.

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die entsprechenden Polymere, Oligomere und Dendrimere eignen sich für den Einsatz in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), insbesondere als Triplett-Matrixmaterialien.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1) bzw. Verbindungen gemäß den Formeln (4) bis (10) und  
entsprechender Polymere, Oligomere und Dendrimere in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektro-  
10 lumineszenzvorrichtungen.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1) bzw.  
15 Verbindungen gemäß den Formeln (4) bis (10) bzw. mindestens ein entsprechendes Polymer, Oligomer oder Dendrimer, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mindestens eine Verbindung enthält, welche  
20 mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1) enthält, bzw. mindestens eine Verbindung gemäß den Formeln (4) bis (10).

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten,  
25 beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionschichten und/oder Charge-Generation Layers (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having*  
30 *Charge Generation Layer*). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten  
vorhanden sein muss.

35

- 34 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung bzw. mindestens ein entsprechendes Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 5 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere 10 bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung bzw. mindestens ein entsprechendes Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). 15 Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

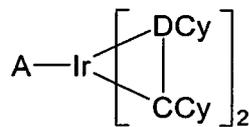
Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Verbindungen oder deren Mischungen oder Polymere oder 20 Dendrimere enthaltend Strukturelemente gemäß Formel (1) oder deren Mischungen, gegebenenfalls zusammen mit emittierenden Verbindungen und/oder auch weiteren Verbindungen, nach allgemein bekannten und dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder aus Lösung durch Spincoaten oder 25 mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Off-set-Drucken, LITI-Druck, etc.), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht. Dabei kann die Verwendung von Druckverfahren und anderen lösungsbasierten Prozessen Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, wie auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen 30 in verwendeten Blend-Schichten haben. Durch die gute Löslichkeit und die guten Filmbildungseigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gut auch zur Herstellung organischer elektronischer Vorrichtungen als Lösung.

35

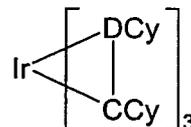
- 35 -

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die entsprechenden Polymere, Oligomere oder Dendrimere als Matrix für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. Diese phosphoreszierenden Emitter enthalten mindestens eine Verbindung, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium enthalten.

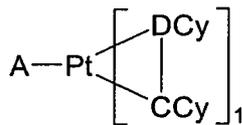
Besonders bevorzugte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten als phosphoreszierenden Emitter mindestens eine Verbindung der Formeln (18) bis (21),



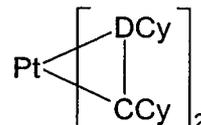
Formel (18)



Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)

wobei R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

- 36 -

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann;

5

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

10 Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R<sup>1</sup> auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 entnommen werden.

15

Generell eignen sich hier phosphoreszierende Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden. Wenn die OLED aus Lösung hergestellt werden soll, sollten die Emitter entsprechend substituiert sein, dass auch sie eine ausreichende Löslichkeit für die Verarbeitung aus Lösung aufweisen.

20

Die erfindungsgemäße Mischung enthält zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 7 und 20 Gew.-% des phosphoreszierenden Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die erfindungsgemäße Mischung zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 97 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 95 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 93 und 80 Gew.-% des erfindungsgemäßen Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

25

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Zwischenschicht (Interlayer) zwischen einer fluoreszierenden und einer phosphoreszierenden

35

- 37 -

emittierenden Schicht eingebracht, insbesondere zwischen einer blau fluoreszierenden und einer grün, gelb, orange oder rot phosphoreszierenden Schicht. Die Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen in einer solchen Interlayer führt zu Effizienzsteigerung der OLED. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (4) bis (10) in einer solchen Interlayer verwendet wird, wird sie bevorzugt als Reinsubstanz verwendet.

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 Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft.

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.

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 oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln und gute Filmbildungseigenschaften aufweisen, eignen sie sich auch besonders gut zur Verarbeitung aus Lösung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

35

- 38 -

1. Die Ladungsbalance der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten OLEDs ist besser ausgeglichen als mit OLEDs gemäß dem Stand der Technik. Dies führt zu verringerten Betriebsspannungen und damit höheren Effizienzen.
- 5 2. Auch die Lebensdauer der Vorrichtungen verbessert sich.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut in den gängigen organischen Lösemitteln löslich. Weiterhin weisen sie bei Verarbeitung aus Lösung sehr gute Filmbildungseigenschaften auf. Dadurch wird  
10 insbesondere eine lösungsbasierte Verarbeitung von Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen mit löslichen Triplett-Emittern ermöglicht.
4. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer  
15 Zwischenschicht (Interlayer) zwischen einer fluoreszierenden und einer phosphoreszierenden emittierenden Schicht führt zu einer Effizienzsteigerung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

20 Im vorliegenden Anmeldetext wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch für weitere  
25 Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. für organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), organische Laserdioden (O-Laser) oder  
30 organischen Photorezeptoren.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35

- 39 -

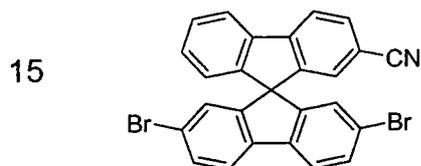
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

### Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte werden von ALDRICH [Kupfer(I)cyanid, Acetylchlorid, N-Methylpyrrolidinon (NMP)] bezogen. 2-Brom-9,9'-spiro-bifluoren (J. Pei *et al.*, *J. Org. Chem.* **2002**, 67(14), 4924-4936) wird nach Literaturmethode dargestellt. 2-Cyano-9,9'-spirobifluoren wird gemäß WO 04/093207 synthetisiert.

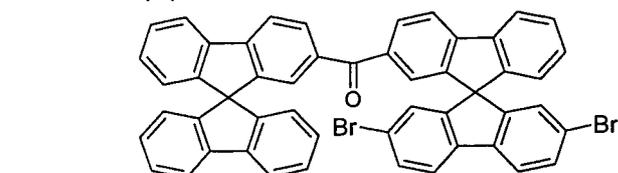
#### Beispiel 1: Synthese von Verbindung M1

##### a) 2,7-Dibrom-2'-cyano-9,9'-spirobifluoren



80.0 g (234 mmol) 2-Cyano-9,9'-spirobifluoren werden in 800 ml Dichlormethan gelöst. 69.0 g (5.62 mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 660 ml Wasser werden zugegeben. Es werden 80 ml (0.97 mol) Brom bei 50 °C zugetropft und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird bei 0 °C unter Rühren mit gesättigter Natriumsulfidlösung bis zur Entfärbung versetzt. Die organische Phase wird mit Dichlormethan verdünnt, mit gesättigter Natriumsulfidlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Nach Trocknen der Kristalle im Vakuum bei 50 °C werden 76.5 g 97%iger Reinheit, entsprechend 65.4 % d. Th., erhalten.

##### b) (2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2'-yl)(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton

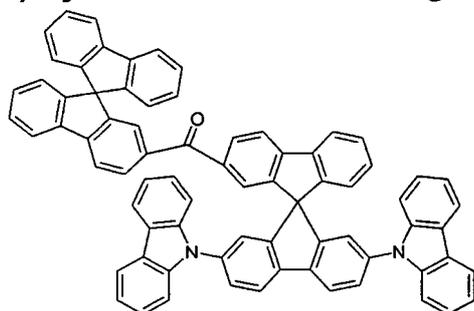


35

- 40 -

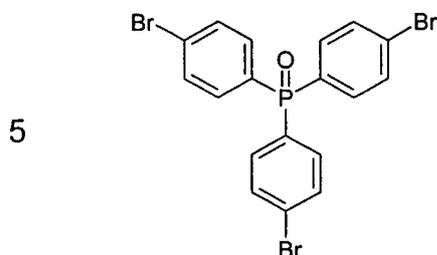
Aus einer Lösung von 40.0 g (101 mmol) 2-Brom-9,9'-spirobifluoren und 1 ml 1,2-Dichlorethan in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan und 300 ml THF und 2.8 g (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C eine Lösung von 50.6 g (101 mmol) 2,7-Dibrom-2'-cyano-9,9'-spirobifluoren in einer Mischung aus 130 ml THF und 130 ml Toluol während 15 min. zugetropft. Anschließend wird die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene eingengt. Der Feststoff wird in 1100 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 0.05 ml Eisessig 24 h unter Rückfluss erhitzt. Es werden eine Mischung aus 600 ml Methanol und 600 ml 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Feststoff durch Filtration abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Dioxan umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 97 % nach HPLC beträgt 41.5 g, entsprechend 50.2 % d. Th..

### c) Synthese von Verbindung M1

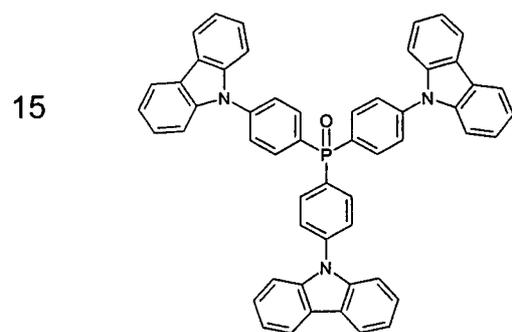


39.0 g (223 mmol) Carbazol, 75.5 g (92.5 mmol) (2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2'-yl)(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton und 128.0 g (0.555 mol) Rubidiumcarbonat werden in 2500 ml Xylol suspendiert. Anschließend wird Tri-tert-butylphosphin und Palladiumacetat zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 40 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen mit Wasser und 1N Salzsäure mehrmals gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 99.99 % nach HPLC beträgt 58.4 g, entsprechend 31.8 % d. Th.  $T_G = 213\text{ °C}$ ,  $T_m = 350\text{ °C}$ .

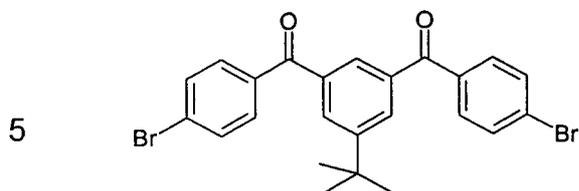
35

**Beispiel 2: Synthese von Verbindung M2****a) Synthese von Tris-p-bromphenylphosphinoxid**

Die Herstellung dieser Verbindung ist in *Journal of Fluorine Chemistry* **2003**, *124*, 45-54 beschrieben.

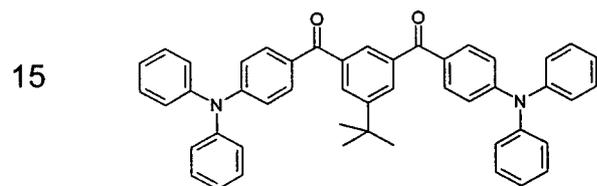
**b) Synthese von Tris-p-(9H-Carbazole)phenylphosphinoxid (M2)**

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 33.8 g (315 mmol) Tris-p-bromphenyl-phosphinoxid, 52.6 g (315 mmol) Carbazol und 140 g (1466 mmol)  $K_3PO_4$  in Xylol wird mit 4.6 ml (18.7 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und 5 min. später mit 0.84 g (3.7 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 96 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der so erhaltene gelbe Rückstand wird aus DMF umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 24.6 g, 48.4 % d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.  $T_G = 170\text{ °C}$ ,  $T_m = 322\text{ °C}$ .

**Beispiel 3: Synthese von M3****a) Synthese von 1,3-Bis(4-brombenzoyl)-5-tert-butylbenzol**

Die Herstellung dieser Verbindung ist in *Macromolecules* **2004**, 32, 8269-8277 beschrieben.

10

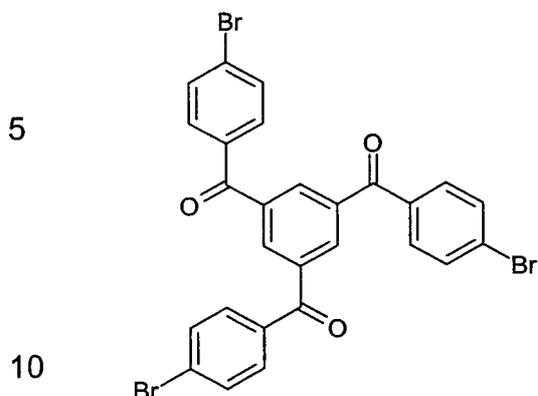
**b) Synthese von 1,3-Bis[4-(diphenylamino)benzoyl]-5-tert-butylbenzol (M3)**

20 Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 67 g (133 mmol) 1,3-Bis(4-brombenzoyl-5-tert-butyl)benzol, 56.2 g (332.5 mmol) Diphenylamin und 36 g (373.6 mmol) NaO<sup>t</sup>Bu in Toluol wird mit 3.5 ml (14.9 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 5 min. später mit 0.70 g (3.15 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit

25 300 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der so erhaltene gelbe Rückstand wird aus DMF umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH

30 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 43.1 g, 48 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. HPLC. T<sub>G</sub> = 96.1 °C, T<sub>m</sub> = 196.8 °C.

35

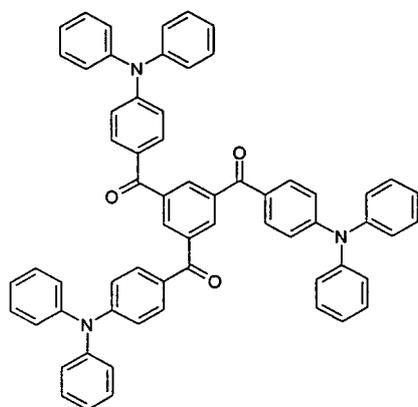
**Beispiel 4: Synthese von M4****a) Synthese von 1,3,5-Tris(4-brombenzoyl)benzol**

Die Herstellung dieser Verbindung ist in *Synthesis* **2003**, *15*, 2301-2303 beschrieben.

15

**b) 1,3,5-Tris[4-(diphenylamino)benzoyl]benzol (M4)**

20



30

35

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 67 g (106.8 mmol) 1,3,5-Tris(4-brombenzoyl)benzol, 68.7 g (405.9 mmol) Diphenylamin und 42.4 g (441.2 mmol) NaO<sup>t</sup>Bu in Toluol wird mit 1.3 ml (5.38 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin und 5 min. später mit 0.72 g (3.2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der so erhaltene

- 44 -

gelbe Rückstand wird aus DMF umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 35 g, 37.4 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. HPLC.  $T_G = 114\text{ °C}$ ,  $T_m = 207\text{ °C}$ .

5 **Beispiel 5: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten**

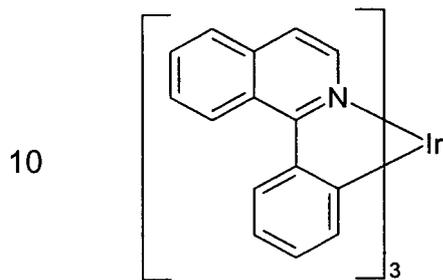
Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie  
 10 beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wird ausschließlich der Host in der Emissionsschicht variiert. Das erste  
 15 Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial BA1q und dem Gastmaterial (Dotanden)  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  besteht. Des Weiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus den Wirtsmaterialien **M1** bis **M4** und dem Gastmaterial (Dotand)  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  und beschrieben. Analog dem  
 20 o. g. allgemeinen Verfahren, werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

25	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolylamino)-spiro-9,9'-bifluoren.
30	Lochtransportschicht (HTL)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl).
35	Emissionsschicht (EML)	Host: BA1q (aufgedampft; bezogen von SynTec, Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(para-phenylphenolato)aluminium(III)) als Vergleich oder <b>M1</b> bis <b>M4</b> . Dotand: $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526).
35	Lochblockierschicht (HBL)	BA1q 10 nm (bezogen von SynTec, Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(para-phenylphenolato)aluminium(III)).

- 45 -

Elektronenleiter (ETL) 20 nm AlQ<sub>3</sub> (bezogen von SynTec,  
Tris(chinolinato)aluminium(III)).  
Kathode 1 nm LiF, darauf 150 nm Al.

Die Struktur von Ir(piq)<sub>3</sub> ist der Übersichtlichkeit halber im Folgenden  
5 abgebildet:



15 Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

20 Mit OLEDs hergestellt mit dem Standard-Host BAQ erhält man unter den oben beschriebenen Bedingungen typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 8.1 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE:  $x = 0.68$ ,  $y = 0.32$ . Für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> werden Spannungen von 7.2 V benötigt. Die Lebensdauer beträgt etwa 6300 h bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> (s. Tabelle 1). Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs  
25 hergestellt mit den erfindungsgemäßen Hosts **M1** bis **M4** bei ansonsten gleichem Aufbau maximale Effizienzen von bis zu 8.9 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE:  $x = 0.68$ ,  $y = 0.32$ , wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bei 5.6 V liegt (s. Tabelle 1). Die  
30 Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> ist mit 7900 h höher als mit dem Referenzmaterial BAQ (s. Tabelle 1).

35

- 46 -

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Hostmaterialien mit  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  als Dotand

Experiment	EML	Max. Effizienz [cd/A]	Spannung [V] bei 1000 $\text{cd}/\text{m}^2$	CIE (x, y)	Lebensdauer [h] Anfangshelligkeit 1000 $[\text{cd}/\text{m}^2]$
5 Beispiel 6 (Vergleich)	BAIq:10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	8.1	7.2	0.68 / 0.32	6300
Beispiel 7	<b>M1</b> : 10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	8.5	6.0	0.68 / 0.32	7500
10 Beispiel 8	<b>M2</b> : 10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	8.5	5.8	0.68 / 0.32	7900
Beispiel 9	<b>M3</b> : 10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	8.7	5.6	0.68 / 0.32	8200
Beispiel 10	<b>M4</b> : 10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	8.9	5.7	0.68 / 0.32	7800

15

20

25

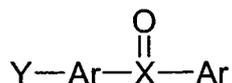
30

35

### Patentansprüche

1. Verbindungen enthaltend mindestens ein Strukturelement gemäß Formel (1),

5



Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, P(Ar) oder P(Ar-Y);

15

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

20

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, N(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)Ar<sup>1</sup>, P(=O)(Ar<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)Ar<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>1</sup>, CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>(Ar<sup>1</sup>), Tosylat, Triflat, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen

35

- 48 -

oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

5  $Ar^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann;

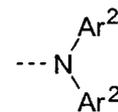
10  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten  $R^2$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches  
15 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der Formel (2) oder Formel (3),

20



Formel (2)



Formel (3)

25

wobei die Einheit gemäß Formel (2) über eine beliebige Position mit Ar verknüpft ist und die Einheit gemäß Formel (3) über N mit Ar verknüpft ist, wobei  $R^1$  die oben aufgeführte Bedeutung hat und  
30 weiterhin gilt:

30

E steht für O, S,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$ ,  $P(=O)R^1$ ,  $C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$  oder für eine Einfachbindung;

35

- 49 -

5  $Ar^2$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass an mindestens einer Gruppe  $Ar^2$  mindestens ein Substituent  $R^1$  vorhanden ist, welcher für eine Alkyl- oder für eine Silylgruppe steht;

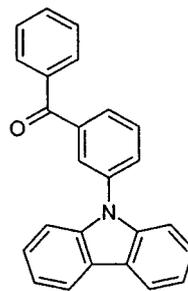
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

10 q ist 0 oder 1, wobei q = 0 ist, wenn die Einheit gemäß Formel (2) über den Stickstoff an  $Ar^1$  gebunden ist, und q = 1 ist, wenn die Einheit gemäß Formel (2) über ein anderes Atom als den Stickstoff an  $Ar^1$  gebunden ist;

15 mit der Maßgabe, dass die Gruppe Ar, welche an X und an Y bindet, nicht durchgängig konjugiert ist, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) genau eine Carbonylfunktion aufweist;

ausgenommen ist die folgende Verbindung:

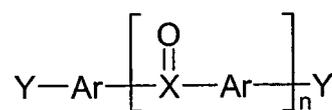
20



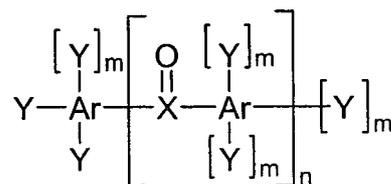
25

2. Verbindungen gemäß den Formeln (4), (5), (6), (7), (8), (9) und (10),

30

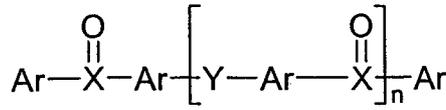


Formel (4)



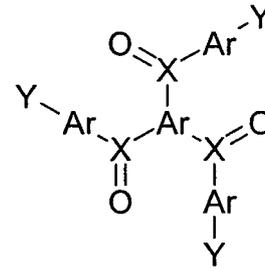
Formel (5)

35

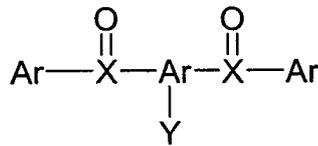


Formel (6)

5

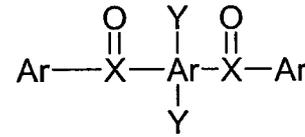


Formel (7)

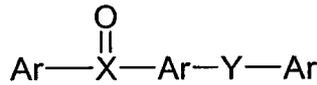


Formel (8)

10



Formel (9)



Formel (10)

15

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben, und weiterhin gilt:

20

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei m = 0 bedeutet, dass an Stelle von Y eine Gruppe R<sup>1</sup> gebunden ist;

25

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mindestens zwei Gruppen X=O und/oder mindestens zwei Gruppen Y enthält.

30

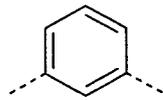
4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Gruppen X=O zu Gruppen Y zwischen 1 : 10 und 10 : 1 beträgt.

35

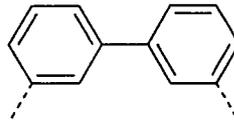
- 51 -

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar, welche gleichzeitig an X und an Y bindet, nicht durchgängig konjugiert ist.
6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar nur Phenyl- und/oder Naphthylgruppen, jedoch keine größeren kondensierten aromatischen Systeme, enthalten.
7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar, welche an X und an Y gebunden sind, gewählt sind aus den Einheiten gemäß Formel (11) bis Formel (17),

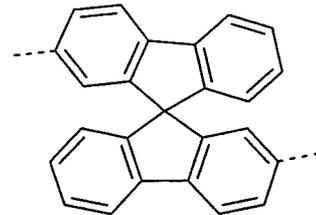
15



Formel (11)

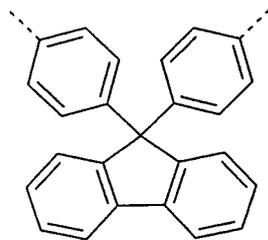


Formel (12)

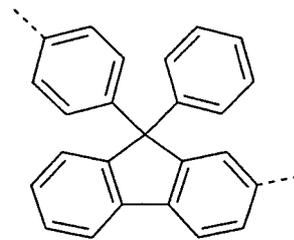


Formel (13)

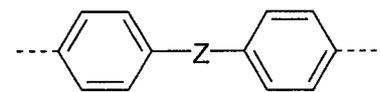
20



Formel (14)



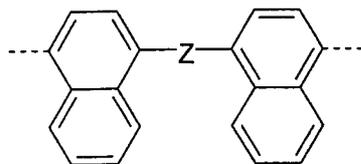
Formel (15)



Formel (16)

25

30



Formel (17)

35

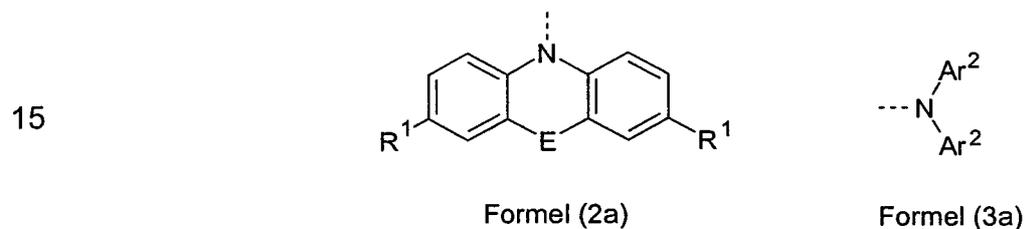
- 52 -

wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Verknüpfung mit X und mit Y andeutet, wobei die Einheiten jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können und weiterhin gilt:

5 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-[C(R^1)_2]_k-$ ,  $Si(R^1)_2$ , O oder S;

k ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der Formel (2a) bzw. (3a) sind,



20 wobei die Einheiten über den Stickstoff mit Ar verknüpft sind, wobei  $R^1$  die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

E steht für eine Einfachbindung, O, S oder  $N(R^1)$ ;

25  $Ar^2$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylaminogruppe mit 18 bis 24 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass an mindestens einer Gruppe  $Ar^2$  mindestens ein Substituent  $R^1$  vorhanden ist, welcher für eine

30 Alkyl- oder für eine Silylgruppe steht.

9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, F, Br,  $N(Ar^1)_2$ ,  $P(=O)(Ar^1)_2$ ,  $C(=O)Ar^1$ ,

35  $CR^2=CR^2Ar^1$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder

5 verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder  
mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>- oder -O-  
ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F  
ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen oder  
Heteroarylgruppe mit 2 bis 16 C-Atomen oder eine Spirobifluorenyl-  
gruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert  
sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme  
steht, oder dass das Symbol R<sup>1</sup> auch für eine geradkettige oder  
10 verzweigte Alkylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen steht, falls die Struktur-  
einheit gemäß Formel (1) in Polymeren verwendet oder aus Lösung  
15 verarbeitet wird.

10. Polymere, Oligomere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere  
Einheiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein  
oder mehrere Reste R<sup>1</sup> Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1)  
zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder  
mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Verbindung durch Hartwig-Buchwald-Kupplung eines aromatischen  
Ketons, welches mit einem oder mehreren Halogen bzw. einer oder  
mehreren Gruppen OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup> substituiert ist, mit einer Diarylamino-  
gruppe, wobei die beiden Arylgruppen auch durch eine Gruppe E  
verbrückt sein können, synthetisiert wird.

12. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 1 bis 10 in organischen elektronischen Vorrichtungen.

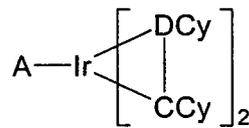
13. Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine  
organische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine  
Schicht mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 1 bis 10 enthält, bevorzugt eine organische Elektro-  
lumineszenzvorrichtung.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder

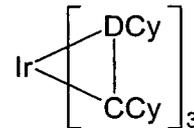
- 54 -

mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer emittierenden Schicht als Matrix für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt.

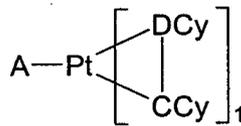
- 5 15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorezierenden Emitter ausgewählt sind aus Verbindungen der Formeln (18) bis (21),



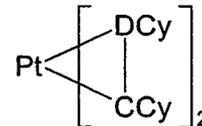
Formel (18)



Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)

wobei R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

20 DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind  
25 über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum  
30 einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein  
35 Diketonatligand.

- 55 -

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer Zwischenschicht zwischen einer fluoreszierenden und einer phosphoreszierenden emittierenden Schicht eingebracht wird.

5

10

15

20

25

30

35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/004499

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09K11/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; GERHARD ANJA [DE]; VESTWEBER HORST) 28 October 2004 (2004-10-28) examples 44-47	1-16
X	JP 2005 154396 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 16 June 2005 (2005-06-16) cited in the application paragraphs [0071] - [0075]	1-16
	----- -/-- -----	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *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 *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 *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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  16 July 2007		Date of mailing of the international search report  23/07/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lehnert, Andreas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/004499

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FIELD J E ET AL: "Bridged Triarylaminines: A New Class of Heterohelicenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 68, 2003, pages 6071-6078, XP002425435 ISSN: 0022-3263 the whole document -----	1-16
X	JP 2003 267976 A (KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU AKAD) 25 September 2003 (2003-09-25) paragraphs [0029] - [0031] -----	1-16
X	EP 1 489 154 A1 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB [JP]; TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]) 22 December 2004 (2004-12-22) claims 1-7 -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No <b>PCT/EP2007/004499</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004093207 A	28-10-2004	EP 1618170 A2	25-01-2006
		JP 2006523740 T	19-10-2006
		KR 20060003020 A	09-01-2006
		US 2006208221 A1	21-09-2006
JP 2005154396 A	16-06-2005	NONE	
JP 2003267976 A	25-09-2003	NONE	
EP 1489154 A1	22-12-2004	WO 03070856 A1	28-08-2003
		JP 2003249372 A	05-09-2003
		TW 574344 B	01-02-2004
		US 2005084707 A1	21-04-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/004499

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09K

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, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/093207 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; GERHARD ANJA [DE]; VESTWEBER HORST) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Beispiele 44-47	1-16
X	JP 2005 154396 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 16. Juni 2005 (2005-06-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0071] - [0075]	1-16
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, Andreas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FIELD J E ET AL: "Bridged Triarylaminines: A New Class of Heterohelicenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 68, 2003, Seiten 6071-6078, XP002425435 ISSN: 0022-3263 das ganze Dokument	1-16
X	JP 2003 267976 A (KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU AKAD) 25. September 2003 (2003-09-25) Absätze [0029] - [0031]	1-16
X	EP 1 489 154 A1 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB [JP]; TOYOTA JIDOSHOKKI KK [JP]) 22. Dezember 2004 (2004-12-22) Ansprüche 1-7	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/004499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004093207 A	28-10-2004	EP 1618170 A2	25-01-2006
		JP 2006523740 T	19-10-2006
		KR 20060003020 A	09-01-2006
		US 2006208221 A1	21-09-2006
-----			
JP 2005154396 A	16-06-2005	KEINE	
-----			
JP 2003267976 A	25-09-2003	KEINE	
-----			
EP 1489154 A1	22-12-2004	WO 03070856 A1	28-08-2003
		JP 2003249372 A	05-09-2003
		TW 574344 B	01-02-2004
		US 2005084707 A1	21-04-2005
-----			