## (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 16. August 2012 (16.08.2012)





(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2012/107163 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 13/62 (2006.01) **C07D 251/24** (2006.01) C07C 13/72 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000205

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Januar 2012 (18.01.2012)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2011 011 104.2

DE 12. Februar 2011 (12.02.2011)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBERLE, Thomas [DE/DE]; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE). ANEMIAN, Rémi, Manouk [FR/KR]; Copious 2-101, 1rst Floor, 657-169, Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 657-169 (KR). HOEGER, Sigurd [DE/DE]; Gerhard-Domagk-Strasse 1, 53121 Bonn (DE). BOBBE, Vanessa [DE/DE]; Schevastesstrasse 66, 53229 Bonn (DE). **JOCHEMICH**, Anna [DE/DE]; Dorotheenstrasse 37, 53111 Bonn (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz



(54) Title: SUBSTITUTED DIBENZONAPHTHACENE

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE DIBENZONAPHTACENE

- (57) Abstract: The invention relates to materials, to electroluminescence devices comprising said materials and to the use thereof.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffe, Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Stoffe sowie deren Verwendung.

## Substituierte Dibenzonaphtacene

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie Materialien für die Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5

10

15

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei neben fluoreszierenden Emittern zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz 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. Generell gibt es sowohl bei OLEDs, die Singulettemission zeigen, wie auch bei OLEDs, die Triplettemission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, also grün und insbesondere blau, emittieren.

20

25

Die Eigenschaften von OLEDs werden nicht nur durch die eingesetzten Emitter bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Host- und Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronenbzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

30

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680) oder Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Weitere Matrixmaterialien gemäß dem Stand der Technik repräsentieren Triazine (bspw. WO 2008/056746, EP 0906947, EP 0908787, EP 0906948).

10

20

25

30

35

Für fluoreszierende OLEDs werden gemäß dem Stand der Technik vor allem kondensierte Aromaten, insbesondere Anthracenderivate, als Host-Materialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenz-vorrichtungen verwendet, z. B. 9,10-Bis(2-naphthyl)anthracen (US 5935721). In WO 03/095445 und in CN 1362464 werden 9,10-Bis-(1-naphthyl)anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs offenbart. Weitere Anthracenderivate sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in WO 2004/013073, in WO 2004/018588, in WO 2003/087023 oder in WO 2004/018587 offenbart. Host-Materialien, basierend auf Arylsubstituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 2004/016575 offenbart. Host-Materialien basierend auf Benzanthracenderivaten werden in WO 2008/145239 offenbart. Es ist für hochwertige Anwendungen wünschenswert, verbesserte Host-Materialien zur Verfügung zu haben.

Allerdings besteht bei Verwendung dieser Host- und Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Host- und Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer der Vorrichtung.

Obwohl die auf kleinen Molekülen basierenden OLEDs (SMOLEDs) teilweise recht gute Effizienzen, Lebensdauern und/oder Betriebsspannung zeigen, sind thermische Aufdampfungsmethoden im Vakuum nötig, die auf eine bestimmte Device-Größe beschränkt sind. Für die Massenproduktion und für größere Displays ist es allerdings wünschenswert, die organischen Materialien aus Lösung aufzubringen, z.B. mittels Spin-coating- oder Inkjet-Verfahren, wodurch zusätzlich die Produktionskosten gesenkt werden können. Zumeist werden lichtemittierende Polymere. Oligomere und/oder Dendrimere verwendet, um elektrolumineszierende Vorrichtungen aus Lösung zu prozessieren. Diese Verbindungen zeigen oft eine gute Löslichkeit in organischen aromatischen Lösemitteln und weisen gute Filmbildungseigenschaften auf. Eine weitere Möglichkeit die Verarbeitbarkeit zu verbessern, besteht darin, lange Alkyl-Ketten als löslichkeitsvermittelnde Gruppen in ein Molekül einzubauen. Leider weisen die aus Lösung prozessierten Vorrichtungen unter Verwendung von Polymeren, Oligomeren und/oder Dendrimeren oder Molekülen mit Alkyl-

- 3 -

Ketten meist eine schlechtere Performance auf, als vergleichbare kleine Moleküle, was Effizienz, Lebensdauer und Betriebsspannung betrifft.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED eignen, beispielsweise als Host- und/oder Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial, und welche bei Verwendung in einer OLED zu guten Device-Eigenschaften führen, sowie die Bereitstellung der entsprechenden elektronischen Vorrichtung.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Moleküle bereitzustellen, die eine verbesserte Löslichkeit aufweisen und daher bei der Herstellung einer lichtemittierenden Vorrichtung aus Lösung prozessiert werden können Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von Molekülen, die sich besonders gut dazu eignen, lichtemittierende Vorrichtungen aus der Gasphase herzustellen, d.h. Moleküle bereitzustellen, die besonders gut aufgedampft werden können.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgaben lösen und zu guten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sowie die entsprechenden bevorzugten Verbindungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

5

10

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

T, U, V, W sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup>, N, P oder PR<sup>1</sup><sub>2</sub>;

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^2)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ , S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder 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 CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C.  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ , 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 ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO2 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-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen oder eine vernetzbare Gruppe Q;

35

30

5

15

20

25

 $R^1$ 

 $R^2$ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^3)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $B(OR^3)_2$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ , S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine 5 verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch  $R^3C=CR^3$ , C=C,  $Si(R^3)_2$ ,  $Ge(R^3)_2$ ,  $Sn(R^3)_2$ , C=O, C=S, C=Se, 10 C=NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, O, S oder CONR<sup>3</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, 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>3</sup> substi-15 tuiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch 20 einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R<sup>2</sup> miteinander ein monooder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; 25

 $R^3$ 

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>3</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

35

30

mit der Maßgabe, dass wenigstens drei der acht Gruppen T und U einen Substituenten R<sup>1</sup> enthalten, der jeweils wenigstens einen

WO 2012/107163

5

10

25

30

35

Aromaten und/oder Heteroaromaten mit 5 bis 60 Ringatomen enthält.

"Vernetzbare Gruppe" in Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet eine funktionelle Gruppe, die in der Lage ist, irreversibel zu reagieren. Dadurch wird ein vernetztes Material gebildet, das unlöslich ist. Die Vernetzung kann gewöhnlich durch Wärme oder durch UV-, Mikrowellen-, Röntgenoder Elektronenstrahlung unterstützt werden. Durch die hohe Stabilität des erfindungsgemäßen Polymers kommt es bei der Vernetzung zu weniger Nebenproduktbildung. Zudem vernetzen die vernetzbaren Gruppen im erfindungsgemäßen Polymer sehr leicht, so dass geringere Energiemengen für die Vernetzung erforderlich sind (z.B. < 200°C bei der thermischen Vernetzung).

Beispiele für vernetzbare Gruppen Q sind Einheiten, die eine Doppelbindung, eine Dreifachbindung, eine Vorstufe, die zu einer in situ Bildung einer Doppel- bzw. Dreifachbindung in der Lage ist, oder einen heterocyclischen additionspolymerisierbaren Rest enthalten. Bevorzugte Reste Q umfassen Vinyl, Alkenyl, vorzugsweise Ethenyl und Propenyl, C<sub>4-20</sub>-Cycloalkenyl, Azid, Oxiran, Oxetan, Di(hydrocarbyl)amino, Cyanatester,
 Hydroxy, Glycidylether, C<sub>1-10</sub>-Alkylacrylat, C<sub>1-10</sub>-Alkylmethacrylat, Alkenyloxy, vorzugsweise Ethenyloxy, Perfluoralkenyloxy, vorzugsweise Perfluorethenyloxy, Alkinyl, vorzugsweise Ethinyl, Maleimid, Tri(C<sub>1-4</sub>)-alkylsiloxy und Tri(C<sub>1-4</sub>)-alkylsilyl. Besonders bevorzugt ist Vinyl und Alkenyl.

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 39 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (annellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel

-7-

5

10

15

20

25

30

35

Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 59 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, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verknüpft sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen mehrere Aryl- und/oder Heteroarylgruppen durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin, als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkinylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, 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, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy,

10

15

20

25

30

35

n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C=C. Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>. Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R<sup>1</sup> oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, 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, Phenan-

- 9 -

thrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, 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, Benzocarbolin, 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-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.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1) mit der Maßgabe, dass entweder mindestens drei der vier Gruppen T für CR¹ stehen oder wenigstens drei der vier Gruppen U für CR¹ stehen und die entsprechenden Reste R¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Arylalkoxy-oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R² miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind entweder wenigstens drei der vier S in der Verbindung der Formel (1) gleich CR<sup>1</sup> oder wenigstens drei der vier T in der Verbindung der Formel (1) gleich CR<sup>1</sup>, wobei die Reste R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können und die oben angegebene Bedeutung haben.

5

10

15

20

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind entweder wenigstens drei der vier S in der Verbindung der Formel (1) gleich CR<sup>1</sup> oder wenigstens drei der vier T in der Verbindung der Formel (1) gleich CR<sup>1</sup>, wobei die Reste R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können und sechsgliedrige aromatische oder heteroaromatische Ringe sind, die selbst wieder einfach oder mehrfach mit voneinander unabhängigen Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können.

Weiterhin bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sind solche der Formel (2)

10

5

$$\begin{bmatrix} x = x \\ x - x \end{bmatrix}_{n}^{T} \begin{bmatrix} x = x \\ y = y \\ y = y \end{bmatrix}_{m}^{U} \begin{bmatrix} x = x \\ y = y \\ y = y \end{bmatrix}_{m}^{U}$$
Formel (2)

20

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes obige Definitionen gelten und wobei

25

gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>2</sup> und N sein kann mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X gleich CR<sup>2</sup> ist und wenigstens ein R<sup>2</sup> aus CR<sup>2</sup> gleich Z ist, wobei Z ein Substituent ist, der bei mehrfachem Auftreten unabhängig voneinander sein kann und einen oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Ringe und/oder Ringsysteme mit 5 bis 60 Ringatomen enthält;

und

Χ

30

n, m ganze Zahlen von 0, 1, 2, 3 bis 4 sind;

35

wobei bei n-fachem Auftreten eines sechsgliedrigen Rings n der Gruppen T gleich CR<sup>1</sup> sind und die n sechsgliedrigen Ringe die Reste R<sup>1</sup> von CR<sup>1</sup> ersetzen und bei m-fachem Auftreten eines sechsgliedrigen Rings m der

20

25

30

35

Gruppen U gleich CR<sup>1</sup> sind und die m sechsgliedrigen Ringe die Reste R<sup>1</sup> von CR<sup>1</sup> ersetzen

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (2), wobei entweder n wenigstens 3 oder m wenigstens 3 ist.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei die Verbindungen der Formeln (3) und (4),

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (2), wobei n = 3 und m = 1 ist. Ebenso bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen Formel (2), wobei m = 1 und n = 3 ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbindungen der Formel (2), wobei n = 3 und m = 2 ist. Ebenso bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind

- 12 -

Verbindungen Formel (2), wobei m = 3 und n = 2 ist. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei die Verbindungen der Formeln (5) und (6).

Formel (5)

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (2), wobei sowohl n als auch m wenigstens 3 sind. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Verbindungen der Formel (2) für die m = n = 3 gilt, ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (7) und (8).

Formel (6)

15

20

- 13 -

Formel (7)

5

10

15

20

25

30

35

Formel (8)

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbindungen der Formel (2), wobei n = 4 und m = 0 ist (Formel (9)). Ebenso bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen Formel (2), wobei m = 4 und n = 0 ist.

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (2), wobei n = 4 und m = 1 ist. Ebenso

- 14 -

bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen Formel (2), wobei m = 1 und n = 4 ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbindungen der Formel (2), wobei n = 4 und m = 2 ist. Ebenso bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen Formel (2), wobei m = 4 und n = 2 ist. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei die Verbindungen der Formeln (10) und (11).

10

5

15

Formel (10)

20

25

Formel (11)

30

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbindungen der Formel (2), wobei n = 4 und m = 3 ist. Ebenso bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen Formel (2), wobei n = 4 und m = 3 ist. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei die Verbindungen der Formeln (12) und (13).

- 15 -

Formel (12)

5

25

30

35

Formel (13)

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Verbindungen der Formel (2), wobei n = 4 und m = 4 ist (Formel (14)).

Formel (14)

Ganz bevorzugte Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die der Formeln (4), (5), (6), (7), (9), (10), (11), (12) und (14), ganz besonders bevorzugt die der Formeln (4), (7), (9), (12) und (14).

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind wenigstens 2 der V und/oder W in den Verbindungen der Formeln (1) bis (14) gleich N.

- Es ist weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass entweder alle V oder alle W in den Verbindungen der Formeln (1) bis (14) gleich CR<sup>1</sup> ist.
- Ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist, dass sowohl alle V als auch alle W in den Verbindungen der Formeln (1) bis (14) gleich CR<sup>1</sup> sind.
- Ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist, dass sowohl alle V als auch alle W in den Verbindungen der Formeln (1) bis (14) gleich CR<sup>1</sup> sind und R<sup>1</sup> Wasserstoff ist.

Insbesondere bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formeln (15) bis (19).

20

Formel (15)

30

35

- 17 -

5

10

15

20

25

Formel (16)

Formel (17)

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formeln (1) bis (18), wobei der T und U gleich CR<sup>1</sup> ist und R<sup>1</sup> Wasserstoff ist. Ganz besonders bevorzugt sind dabei neben der Verbindung der Formel (19) auch die Verbindungen mit den Formeln (20) bis (23).

5

20

Formel (23)

Weiterhin bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindung der allgemeinen Formel (1) sind die Verbindungen der Formeln (24) bis (28) wobei hier gilt, dass R¹ gleich R² ist.

5

15

Formel (24)

30 
$$R^{2} = R^{2} + R$$

- 20 -

10 Formel (26)

5

35

15 
$$R^{2} = R^{2} + R$$

Formel (27)

Formel (28)

wobei analog zu obiger Definition für X wenigstens ein R<sup>2</sup> gleich Z ist.

- 21 -

Weiterhin ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formeln (29) bis (33), wobei auch hier gilt, dass wenigstens ein R<sup>2</sup> gleich Z ist, wobei Z bei mehrfachem Auftreten unabhängig voneinander sein kann.

5

. \_

15

20

25

 $R^2$   $R^2$   $R^2$   $R^2$   $R^2$ 

Formel (29)

$$R^2$$
  $R^2$   $R^2$   $R^2$ 

R<sup>2</sup> Formel (30)

30

- 22 -

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

10 Formel (31)

Formel (32)

Formel (33)

35

5

15

Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen mit den Formeln (29) bis (33), wobei maximal nur einer der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z sein kann.

- Weiterhin ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen mit den Formeln (29) bis (33), wobei maximal nur einer der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring unabhängig voneinander Z sein kann und der Rest R<sup>2</sup> ansonsten gleich H ist.
- Demnach ist ganz besonders bevorzugt, dass die Anzahl der Substituenten R² die gleich Z sind
  - in der Verbindung mit der Formel (29) maximal gleich 3, bevorzugt kleiner gleich 2,
  - in der Verbindung mit der Formel (30) maximal gleich 6, bevorzugt kleiner gleich 4, ganz bevorzugt kleiner gleich 3 und ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 2,
  - in der Verbindung mit der Formel (31) maximal gleich 4, bevorzugt kleiner gleich 4, ganz bevorzugt kleiner gleich 3 und ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 2,
  - in der Verbindung mit der Formel (32) maximal gleich 7, bevorzugt kleiner gleich 4, ganz bevorzugt kleiner gleich 3 und ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 2 und
  - in der Verbindung mit der Formel (33) maximal gleich 8, bevorzugt kleiner gleich 4, ganz bevorzugt kleiner gleich 3 und ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 2

wobei die verbleibenden R<sup>2</sup> gleich H sind.

15

20

- Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (29) mit maximal einem der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z und dem anderen gleich H.
- Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (30) mit maximal einem der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z und dem anderen gleich H.

20

25

30

35

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (31) mit maximal einem der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z und dem anderen gleich H.

- Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (32) mit maximal einem der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z und dem anderen gleich H.
- Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (33) mit maximal einem der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z und dem anderen gleich H.
  - Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bis (33) als Matrixmaterial für eine phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet wird, ist Z bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin, Pyrrol, Thiophen, Furan, Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Indol, Benzothiophen oder Benzofuran, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugte Gruppen Z sind aufgebaut aus jeweils einer oder mehreren Gruppen Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin oder Triazin, welches ieweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, insbesondere Benzol, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann. Weitere bevorzugte Gruppen Z sind für die Verwendung als Triplettmatrixmaterial Triphenylen, Carbazol, Indenocarbazol, Indolocarbazol, welche jeweils mit einem oder mehreren resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann. Ebenso geeignet sind Kombinationen der als bevorzugt aufgeführten Aryl- und Heteroarylgruppen. Wird die Verbindung gemäß Formel (1) bis (33) in einer anderen Funktion verwendet, beispielsweise als Singulett Hostmaterial und/oder Elektronentransportmaterial, so können bevorzugte Gruppen Z auch größere kondensierte Aryl- oder Heteroarvlgruppen enthalten, beispielsweise Anthracen, Pyren oder Perylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.
  - Wenn die Verbindungen der Formel (1) bis (33) als Hostmaterialien für fluoreszierende Emitter eingesetzt werden, dann ist Z bevorzugt ein

Anthracen, Benzanthracen, Pyren, Perylen, Indenofluoren, Fluoren, Spirobifluoren, Phenanthren, Dehydrophenanthren, Thiophen, Imidazole, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Z ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Einheiten der folgenden Formeln (34) bis (48).

- 26 -

wobei Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>3</sup>, N, P oder PR<sup>3</sup><sub>2</sub> ist, bevorzugt CR<sup>3</sup> und N; und wobei die obige Definitionen für die Reste R<sup>3</sup> aelten.

5

10

15

20

25

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die ieweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ , 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 ein oder mehrere H-Atome durch D, 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-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen.

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist, wenn R<sup>1</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-,

10

35

PCT/EP2012/000205

- 27 -

Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², P(=O)(R²), SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, CI, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen ist.

15 Wenn die Verbindung der Formeln (1) bis (33) als Triplettmatrixmaterial, insbesondere für Emitter, die grünes oder blaues Licht emittieren, eingesetzt wird und der Rest R<sup>1</sup> für einen aromatischen bzw. heteroaromatischen Ring und/oder Ringsystem steht, so ist es bevorzugt, wenn dieser keine Arvlgruppen mit mehr als zwei kondensierten Arvlringen 20 enthält. Diese Bevorzugung erklärt sich aus dem niedrigen Triplett-Niveau von Arylgruppen mit mehr als zwei kondensierten Arylringen, wodurch sich derartige Verbindungen weniger als Triplettmatrixmaterial eignen. Besonders bevorzugt enthält das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem keine kondensierten Arylgruppen. Bevorzugte aromatische 25 bzw. heteroaromatische Ringsysteme R<sup>1</sup> sind für die Verwendung als Triplettmatrixmaterial daher aufgebaut aus jeweils einer oder mehreren der Gruppen Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin, Pyrrol, Thiophen, Furan, Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Indol, Benzothiophen oder Benzofuran, welches jeweils mit einem oder 30 mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugte Gruppen Z sind aufgebaut aus jeweils einer oder mehreren Gruppen Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin oder Triazin, welches jeweils

mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, insbesondere Benzol, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein

kann. Weitere bevorzugte Gruppen R<sup>1</sup> sind für die Verwendung als

Triplettmatrixmaterial Triphenylen und Carbazol. Ebenso bevorzugt sind Kombinationen der als bevorzugt aufgeführten Aryl- und Heteroaryl- gruppen. Wird die Verbindung gemäß Formel (1) in einer anderen Funktion verwendet, beispielsweise als Singulett Hostmaterial und/oder Elektronentransportmaterial, so können bevorzugte Gruppen R¹ auch größere kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppen enthalten, beispielsweise Anthracen, Pyren oder Perylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Rest Z ausgewählt aus den Formeln (49) bis (248), wobei die angegebenen Formeln ihrerseits mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können, die bei jedem Auftreten gleich oder verschieden sein können.

Formel (49)

Formel (50)

Formel (51)

Formel (51)

Formel (52)

Formel (53)

Formel (54)

Formel (55)

Formel (56)

Formel (57)

- 29 -Formel (58) Formel (59) Formel (60) 5 Formel (61) Formel (62) Formel (63) 10 15 Formel (64) Formel (65) Formel (66) 20 25 Formel (67) Formel (68) Formel (69) 30

Formel (71)

Formel (72)

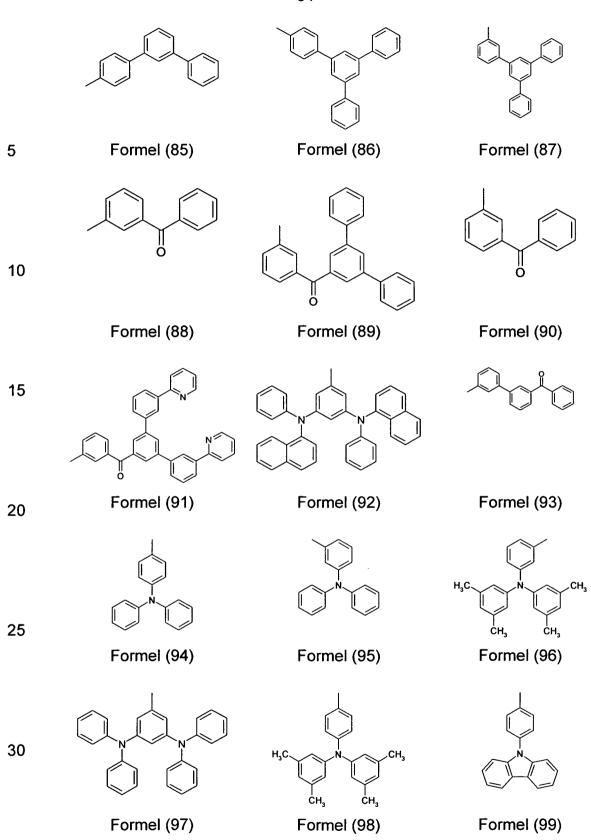
Formel (70)

WO 2012/107163

- 30 -

5 сн₃ Formel (73) Formel (74) Formel (75) 10 15 Formel (76) Formel (77) Formel (78) 20 25 Formel (79) Formel (81) Formel (80) 30 Formel (82) Formel (84) Formel (83)

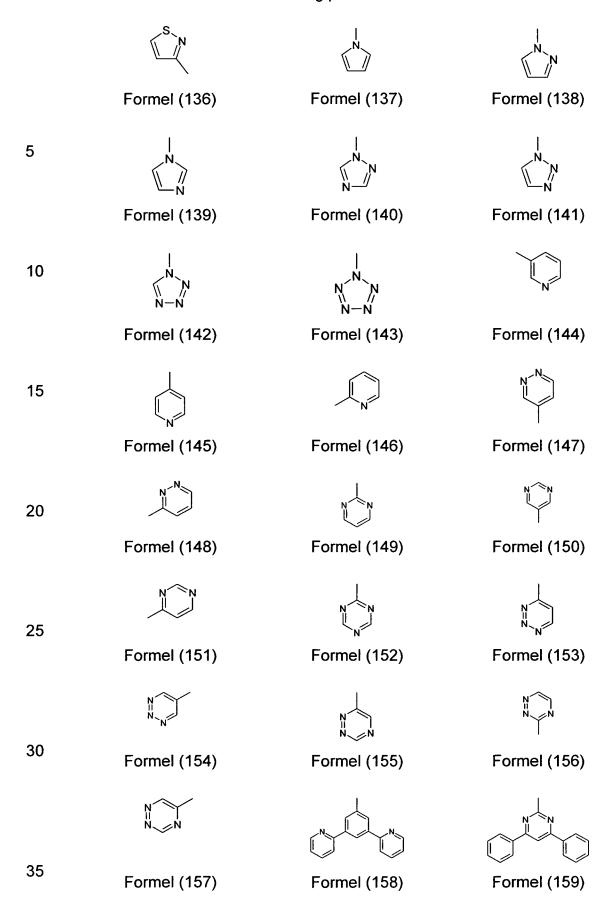
- 31 -



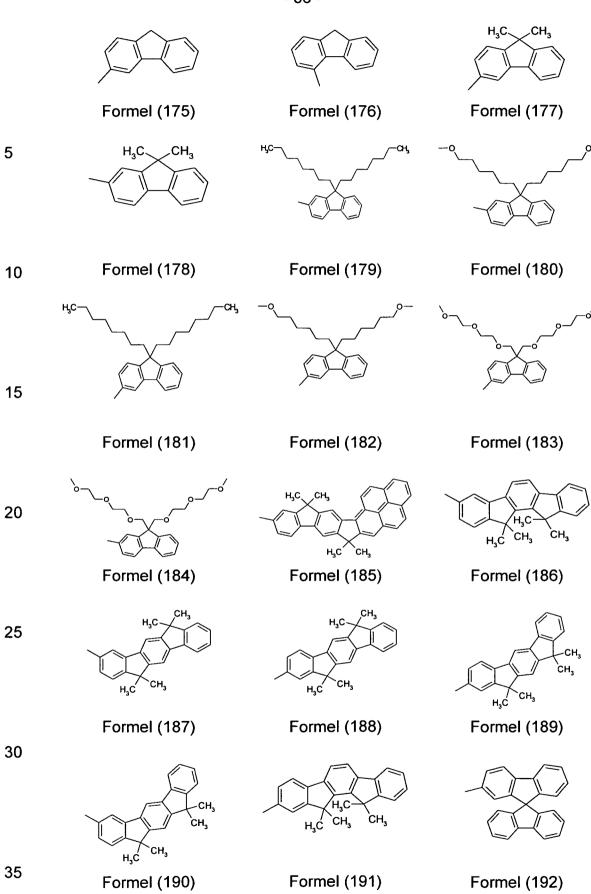
- 33 -

	s	S	S
5	Formel (115)	Formel (116)	Formel (117)
	s		S CH3
10	Formel (118)	Formel (119)	Formel (120)
	CH <sub>3</sub>	SH <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	
15	Formel (121)	Formel (122)	Formel (123)
		ON	N N
20	Formel (124)	Formel (125)	Formel (126)
	ON	O // N	N N
25	Formel (127)	Formel (128)	Formel (129)
	N N	S // N	S N
30	Formel (130)	Formel (131)	Formel (132)
	S <sub>N</sub>	SN	S <sub>N</sub>
	Formel (133)	Formel (134)	Formel (135)
35			

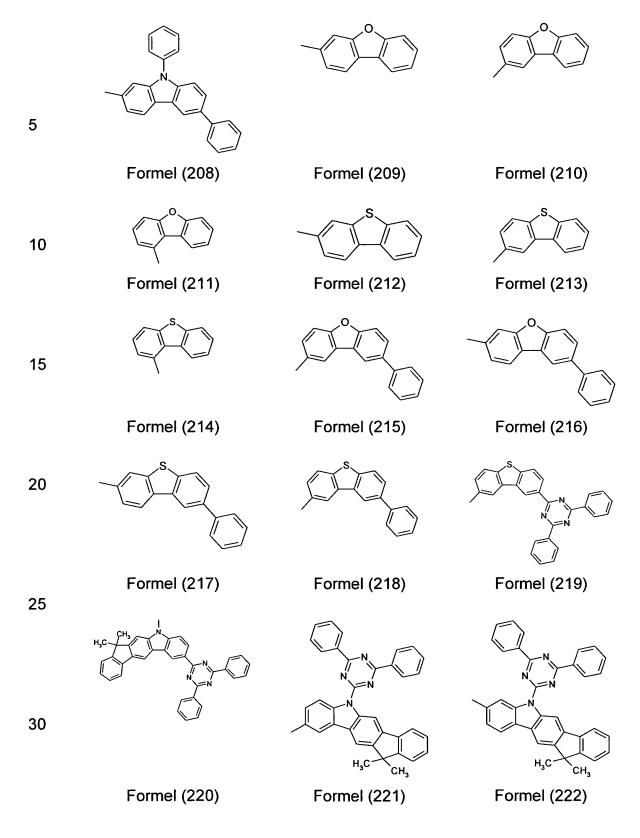
- 34 -



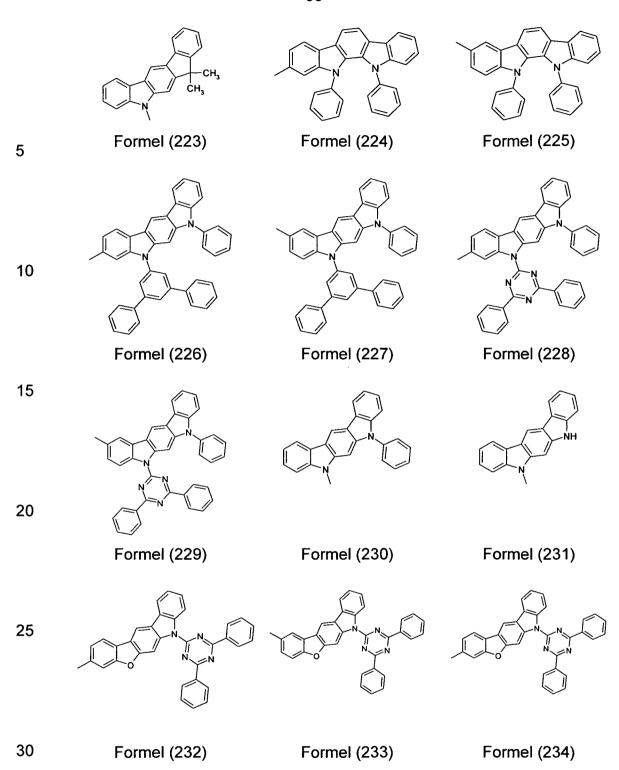
- 36 -



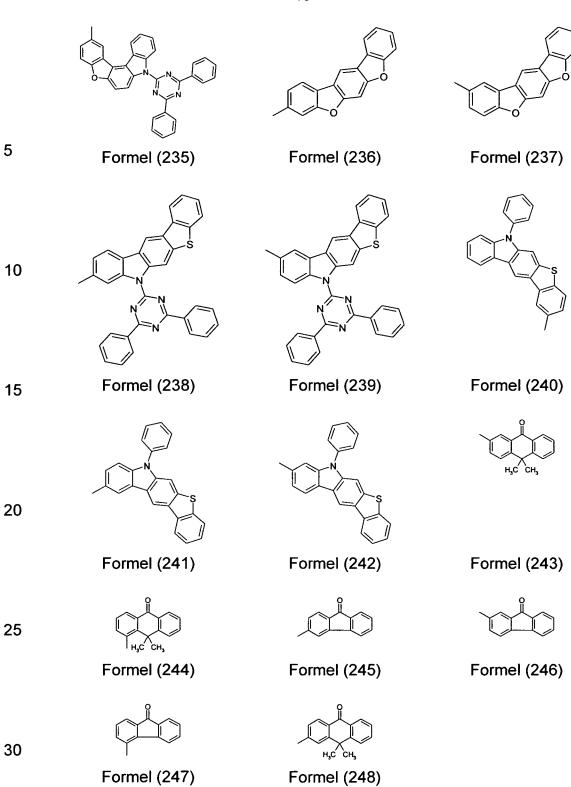
- 38 -



**-** 39 -



- 40 -



wobei der Bindungsstrich die Position der Verknüpfung des Restes Z kennzeichnet.

- 41 -

Die Verbindungen der Formel (1) können auch als Monomere der allgemeinen Formel (249) zur Herstellung von Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren verwendet werden. Dabei kann das Polymer enthaltend die Verbindung nach Formel (1) sowohl ein Homo- als auch ein Copolymer sein.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind folglich auch Monomere der allgemeinen Formel (249)

10

$$\begin{bmatrix} x = x \\ x - x' \end{bmatrix}_{n} \xrightarrow{T} \xrightarrow{T} \underbrace{V}_{W} \underbrace{V}$$

15

Formel (249)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes obige Definitionen (s. Formel (1)) gelten

20

und mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X gleich CR<sup>2</sup> ist und wenigstens ein R<sup>2</sup> aus CR<sup>2</sup> gleich Z ist, wobei Z, wie oben bereits definiert wurde ein Substituent ist, der bei mehrfachem Auftreten unabhängig voneinander sein kann und einen oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Ringe und/oder Ringsysteme mit 5 bis 60 Ringatomen enthält;

25

zwei oder mehr der Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden funktionelle Gruppen sind, die unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen polymerisieren.

30

Vorzugsweise sind die funktionellen Gruppen ausgewählt aus CI, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, besonders bevorzugt aus Br, I und B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, wobei R<sup>3</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest

- 42 -

mit 1 bis 20 C-Atomen ist, und wobei zwei oder mehrere Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

Die Monomere können weiterhin, wie oben beschrieben, vernetzbare Gruppen Q enthalten, so dass die Polymere enthaltend die Monomere der Formel (249) vernetzt werden können.

Die vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auch auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen nach einem der vorstehenden Verfahren.

10

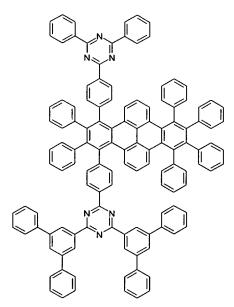
Beispiele für Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungs-

formen, wie sie bevorzugt in organischen elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden können, sind die Verbindungen der folgenden Strukturen (298) bis (402).

15

5

Formel (298)



Formel (299)

30

20

Formel (305)

Formel (304)

- 44 -

- 45 -

30

25

Formel (319)

Formel (318)

- 48 -

- 49 -

Formel (341)

Formel (340)

30

- 51 -

Formel (347)

Formel (346)

- 52 -

20

25 Formel (356)

Formel (357)

- 55 -

- 56 -

Formel (371)

Formel (370)

30

25

25

Formel (374)

Formel (375)

30

WO 2012/107163

- 59 -

30

WO 2012/107163

- 61 -

- 62 -

Formel (398)

Formel (399)

10 15

5

20

30

35

Formel (400)

Formel (401)

Formel (402) 25

> Die Verbindungen gemäß Formel (1) können in einer elektronischen Vorrichtung verwendet werden. Dabei wird unter einer elektronischen Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs),

- 63 -

organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser), "organic plasmon emitting devices" (D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4) und Elektrophotographie-Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

10

15

20

25

30

35

5

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise ieweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Ein möglicher Schichtaufbau ist bspw. der folgende: Kathode/ EML/Zwischeschicht/Pufferschicht/Anode, wobei EML die emittierende Schicht repräsentiert. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 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. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Weiterhin kann auf eine oder beide der Elektroden eine optische Auskopplungsschicht aufgebracht sein.

- 64 -

Die Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine der Verbindungen gemäß Formel (1) als Host- oder Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder in einer optischen Auskopplungsschicht. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Host- oder Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Host- oder Matrixmaterial enthält.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1, ganz bevorzugt aus einem angeregten Triplett- und/oder Quintettzustand und ganz besonders bevorzugt aus einem Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Metallen der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe, insbesondere alle Iridium- und Platinkomplexe, sowie alle lumineszierenden Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

5

10

15

20

25

WO 2012/107163

5

10

15

20

25

35

- 65 -

PCT/EP2012/000205

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol-bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß DE 102008056688, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß DE 102009022858, oder Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß DE 102009023155.2 und DE 102009031021.5.

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mischungen bestehend aus mehr als zwei Matrixmaterialien, wobei wenigstens eines der Matrixmaterialien eine der erfindungsgemäßen Verbindungen ist. Weitere Matrixmaterialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination eingesetzt werden können sind grundsätzlich alle Matrixmaterialien, wobei bevorzugte Matrixmaterialien die oben genannten sind.

Schließlich sind Mischungen enthaltend zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial ganz besonders bevorzugt.

Als phosphoreszierende Verbindungen (Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht bzw. Strahlung, bspw. im sichtbaren Bereich und/oder ultravioletten Bereich

5

25

und/oder im infraroten Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

Die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien bzw. die oben beschriebenen Mischungen enthaltend ein oder mehrere der erfindungsgemäßen Matrixmaterialien können dabei als Matrixmarial für einzelne Emitter oder für Mischungen von Emittern eingesetzt werden.

Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere fluoreszierende Verbindungen verwenden.

Phosphoreszierende Metallkomplexe enthalten bevorzugt Ir, Ru, Pd, Pt,
Os oder Re. Bevorzugte Liganden für phosphoreszierende Metallkomplexe
sind 2-Phenylpyridin-Derivate, 7,8-Benzochinolin-Derivate, 2-(2-Thienyl)pyridin-Derivate, 2-(1-Naphthyl)pyridin-Derivate oder 2-PhenylchinolinDerivate. Alle diese Verbindungen können substituiert sein, z.B. für blau
mit Fluor-, Cyano- und/oder Trifluormethylsubstituenten. Auxiliäre
Liganden sind bevorzugt Acetylacetonat oder Picolinsäure.

35

Insbesondere sind Komplexe von Pt oder Pd mit tetradentaten Liganden, (US 2007/0087219), Pt-Porphyrinkomplexe mit vergrößertem Ringsystem (US 2009/0061681 A1) und Ir-Komplexe geeignet, z.B. 2,3,7,8,12,13,17, 18-Octaethyl-21H, 23H-porphyrin-Pt(II), Tetraphenyl-Pt(II)-tetrabenzo-5 porphyrin (US 2009/0061681), Cis-Bis(2-phenylpyridinato-N,C2)Pt(II), Cis-Bis(2-(2'-thienyl)pyridinato-N,C3')Pt(II), Cis-Bis-(2-(2'-thienyl)chinolinato-N,C<sup>5</sup>,)Pt(II), (2-(4,6-Difluorophenyl)pyridinato-N,C<sup>2</sup>,)Pt(II)(acetylacetonat), oder Tris(2-phenylpyridinato-N,C2,)lr(III) (= lr(ppy)3, grün), Bis(2-phenylpyridinato-N,C2)lr(III)(acetylacetonat) (= lr(ppy)2acetylacetonat, grün, 10 US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et.al. Nature 403, (2000), 750-753), Bis(1-phenylisochinolinato-N,C<sup>2</sup>)(2-phenylpyridinato-N,C<sup>2</sup>)-Iridium(III), Bis(2-phenylpyridinato-N,C2,)(1-phenylisochinolinato-N,C2,)-Iridium(III), Bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C3")Iridium(III)(acetylacetonat), Bis(2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C2')Iridium(III)(piccolinat) 15 (FIrpic, blau), Bis(2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C2')Ir(III)(tetrakis(1pyrazolyl)borat), Tris(2-(biphenyl-3-yl)-4-tertbutylpyridin)iridium(III), (ppz)<sub>2</sub>lr(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), (45ooppz)<sub>2</sub>lr(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), Derivate von 2-Phenylpyridin-Ir-Komplexen, wie z.B. PQIr (= Iridium(III)bis(2-phenyl-quinolyl-N,C2)acetylacetonat), Tris(2-20 phenylisochinolinato-N,C)Ir(III) (rot), Bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C3)lr(acetylacetonat) ( [Btp2lr(acac)], rot, Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624).

Ebenfalls geeignet sind Kompexe von trivalenten Lanthaniden wie z.B:

Tb<sup>3+</sup> und Eu<sup>3+</sup> (J.Kido et al. *Appl.Phys.Lett.* 65 (1994), 2124, Kido et al.

Chem. Lett.657, 1990, US 2007-0252517 A1) oder phosphoreszente

Komplexe von Pt(II), Ir(I), Rh(I) mit Maleonitrildithiolat (Johnson et al., *JACS* 105, 1983, 1795), Re(I)-Tricarbonyl-diimin-Komplexe (Wrighton, *JACS* 96, 1974, 998 u.a.), Os(II)-Komplexe mit Cyanoliganden und

Bipyridyl- oder Phenanthrolin-Liganden (Ma et al., *Synth. Metals* 94, 1998, 245).

Weitere phosphoreszierende Emitter mit tridentaten Liganden werden beschrieben in US 6824895 und US 10/729238. Rot emittierende phosphoreszente Komplexe findet man in US 6835469 und US 6830828.

- 68 -

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Formel (1) als Hostmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht
eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder
mehreren fluoreszierenden Materialien (Singulettemitter) eingesetzt. Unter
Fluoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem
angeregten Zustand mit niedriger Spinmultiplizität verstanden, also aus
einem Spinzustand S = 1.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist 10 der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) als Hostmaterial für einen fluoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Hostmaterial. Besonders geeignete Hostmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) eingesetzt werden können, sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-15 Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen wie z.B. Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren (DE 102009005746.3, WO 2009/069566), Phenanthren, Tetracen, Coronen, Chrysen, Fluoren, Spirofluoren, Perylen, Phthaloperylen, Naph-20 thaloperylen, Decacyclen, Rubren, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi = 4,4'-Bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), insbesondere Metallkomplexe von 8-Hydroxychinolin, z.B. Alg<sub>3</sub> (= Aluminium(III)tris(8-hydroxychinolin)) oder Bis(2-methyl-8-25 chinolinolato)-4-(phenylphenolinolato)aluminium, auch mit Imidazol-Chelat (US 2007/0092753 A1) sowie der Chinolin-Metallkomplexe, Aminochinolin-Metallkomplexe, Benzochinolin-Metallkomplexe, der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. 30 gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurenderivate (z. B. gemäß

WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß

DE 102007024850, WO 2008/145239).

5

Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz Bbesonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

- Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mischungen bestehend aus mehr als zwei Hostmaterialien, wobei wenigstens eines der Hostmaterialien eine der erfindungsgemäßen Verbindungen ist. Weitere Hostmaterialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination eingesetzt werden können sind grundsätzlich alle Hostmaterialien, wobei bevorzugte Hostmaterialien die oben genannten sind.
  - Schließlich sind Mischungen enthaltend zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Verbindungen als Hostmaterial ganz besonders bevorzugt.
- Als fluoreszierende Verbindungen (Singulettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht bzw. Strahlung, bspw. im sichtbaren Bereich und/oder ultravioletten Bereich und/oder im infraroten Bereich emittieren.
- Bevorzugte Dotanden (Emitter) sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine.
- Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aroma-

5

10

15

20

tisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9 Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 2,6- oder 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind.

Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847.

Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Distyrylbenzolund Distyrylbiphenyl-Derivate sind beschrieben in US 5121029. Weitere Styrylamine sind in US 2007/0122656 zu finden.

Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Derivaten von Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Benzanthracen, Benzphenanthren (DE 102009 005746.3), Fluoren, Fluoranthen, Periflanthen, Indenoperylen, Phenanthren, Perylen (US 2007/0252517), Pyren, Chrysen, Decacyclen, Coronen, Tetraphenylcyclopentadien, Pentaphenylcyclopentadien, Fluoren, Spirofluoren, Rubren, Cumarin (US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517), Pyran, Oxazoln, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Pyrazin, Zimtsäureestern, Diketopyrrolopyrrol, Acridon und Chinacridon (US 2007/0252517).

10

5

Von den Anthracenverbindungen sind besonders bevorzugt in 9,10-Position substituierte Anthracene wie z.B. 9,10-Diphenylanthracen und 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen. Auch 1,4-Bis(9'-ethynylanthracenyl)benzol ist ein bevorzugter Dotand.

15

Ebenfalls bevorzugt sind Derivate von Rubren, Cumarin, Rhodamin, Chinacridon wie z.B. DMQA (= N,N'-dimethylchinacridon), Dicyanomethylenpyran wie z.B. DCM (= 4-(dicyanoethylen)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyran), Thiopyran, Polymethin, Pyrylium- und Thiapyrylium-salzen, Periflanthen und Indenoperylen.

25

20

Blaue Fluoreszenzemitter sind bevorzugt Polyaromaten wie z.B. 9,10-Di(2-naphthylanthracen) und andere Anthracen-Derivate, Derivate von Tetracen, Xanthen, Perylen wie z.B. 2,5,8,11-Tetra-t-butyl-perylen, Phenylen, z.B. 4,4'-(Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl, Fluoren, Fluoranthen, Arylpyrene (US 11/097352), Arylenvinylene (US 5121029, US 5130603), Derivate von Rubren, Cumarin, Rhodamin, Chinacridon wie z.B. DMQA, Dicyanomethylenpyran wie z.B. DCM, Thiopyrane, Polymethin, Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen, Periflanthen, Indenoperylen, Bis(azinyl)imin-Bor-Verbindungen (US 2007/0092753 A1), Bis(azinyl)-methenverbindungen und Carbostyryl-Verbindungen.

30

35

Weitere bevorzugte blaue Fluoreszenzemitter sind in C.H.Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials" Macromol. Symp. 125, (1997) 1-48 und "Recent progress of molecular organic

- 72 -

electroluminescent materials and devices" Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222 beschrieben.

Weitere bevorzugte blau fluoreszierende Emitter sind die in der Anmeldung DE 102008035413 offenbarten Kohlenwasserstoffe.

5

Die erfindungsgemäßen Hostmaterialien bzw. die oben beschriebenen Mischungen enthaltend ein oder mehrere der erfindungsgemäßen Hostmaterialien können dabei als Hostmaterial für einzelne Emitter oder für Mischungen von Emittern eingesetzt werden.

10

15

Die Mischung aus der erfindungsgemäßen Verbindung(en) und der emittierenden (fluoreszierende und/oder phosphoreszierende) Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrix- bzw. Hostmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrix- bzw.

20

25

Hostmaterial.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionschicht oder die Anode an, und/ oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

30

- 73 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat), oder mit Alkalimetallsalzen, wie z. B. LiF.

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

5

- In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen der Formel (1) in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht eingesetzt.
- Es ist weiterhin möglich, die Verbindungen gemäß Formel (1) sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht oder sowohl in einer Lochtransportschicht bzw. Exzitonenblockierschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden.
- In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie 
  üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der 
  Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische 
  Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination 
  mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) einsetzen.
  - Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auch auf Zusammensetzungen enthaltend wenigstens eine der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie ein weiteres organisch funktionelles Material ausgewählt aus der Gruppe der Emitter, Host Materialien, Matrix

- 74 -

Materialien, Elektronentransportmaterialien (ETM), Elektroneninjektionsmaterialien (EIM), Lochtransportmaterialien (HTM), Lochinjektionsmaterialien (HIM), Elektronenblockiermaterialien (EBM), Lochblockiermaterialien (HBM), Exzitonenblockiermaterialien (ExBM), besonders bevorzugt Emitter und ganz besonders bevorzugt fluoreszierende und/oder phosphoreszierende Emitter.

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

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<sup>-5</sup> mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

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

5

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf Formulierungen enthaltend eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie ein oder mehrere Lösungsmittel. Die Formulierung eignet sich hervorragend zum Erzeugen von Schichten aus Lösung.

- Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Trimethylbenzole, Tetralin, Veratrole, Tetrahydrofuran, Chlorbenzol oder Dichlorbenzole sowie Gemische derselben.
- Ebenso sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten im Vakuum aufgedampft werden.
- Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.
- Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann beispielsweise in Displays oder für Beleuchtungszwecke verwendet werden, aber auch für medizinische oder kosmetische Anwendungen.

25

30

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zum Einsatz in lichtemittierenden Vorrichtungen. Somit sind diese Verbindungen sehr vielseitig einsetzbar. Einige der Hauptanwendungsgebiete sind dabei Display- oder Beleuchtungs-Technologien. Weiterhin ist es besonders vorteilhaft, die Verbindungen sowie Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen im Bereich der Phototherapie einzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen zur Behandlung, Prophylaxe und

- 76 -

Diagnose von Erkrankungen. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung, der erfindungsgemäßen Verbindungen und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen zur Behandlung und Prophylaxe kosmetischen Umstände.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die erfindungsgemäßen Verbindungen zu Herstellung von Vorrichtungen zur Therapie, Prophylaxe und/oder Diagnose therapeutischer Erkrankungen.
- Dabei sind viele Erkrankungen mit kosmetischen Aspekten assoziiert. So leidet ein Patient mit schwerer Akne in der Gesichtspartie nicht nur an den medizinischen Ursachen und Folgen der Erkrankung, sondern auch an den kosmetischen Begleitumständen.
- Phototherapie oder Lichttherapie findet in vielen medizinischen und/oder 15 kosmetischen Bereichen Anwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen können daher zur Therapie und/oder Prophylaxe und/oder Diagnose von allen Erkrankungen und/oder in kosmetischen Anwendungen eingesetzt werden, für die der Fachmann die Anwendung von Phototherapie in 20 Betracht zieht. Der Begriff Phototherapie beinhaltet dabei neben der Bestrahlung auch die photodynamischen Therapie (PDT) sowie das Desinfizieren und Sterilisieren im Allgemeinen. Behandelt werden können mittels Phototherapie oder Lichttherapie nicht nur Menschen oder Tiere, sondern auch jegliche andere Art lebender oder unbelebter Materie. Hierzu 25 gehören, bspw., Pilze, Bakterien, Mikroben, Viren, Eukaryonten, Prokaryonten, Nahrungsmittel, Getränke, Wasser und Trinkwasser.
- Der Begriff Phototherapie beinhaltet auch jede Art der Kombination von Lichttherapie und anderen Therapiearten, wie bspw. die Behandlung mit Wirkstoffen. Viele Lichttherapien haben zum Ziel, äußere Partien eines Objektes zu bestrahlen oder zu behandeln, so wie die Haut von Menschen und Tieren, Wunden, Schleimhäute, Auge, Haare, Nägel, das Nagelbett, Zahnfleisch und die Zunge. Die erfindungsgemäße Behandlung oder Bestrahlung kann daneben auch innerhalb eines Objektes durchgeführt

- 77 -

werden, um bspw. innere Organe (Herz, Lunge etc.) oder Blutgefäße oder die Brust zu behandeln.

Die erfindungsgemäßen therapeutischen und/oder kosmetischen Anwendungsgebiete sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hauter-krankungen und Haut-assoziierten Erkrankungen oder Veränderungen bzw. Umstände wie bspw. Psoriasis, Hautalterung, Hautfaltenbildung, Hautverjüngung, vergrößerte Hautporen, Cellulite, ölige/fettige Haut, Follikulitis, aktinische Keratose, precancerose aktinische Keratose, Haut Läsionen, sonnengeschädigte und sonnengestresste Haut, Krähenfüße, Haut Ulkus, Akne, Akne rosacea, Narben durch Akne, Akne Bakterien, Photomodulierung fettiger/öliger Talgdrüsen sowie deren umgebende Gewebe, Ikterus, Neugeborenenikterus, Vitiligo, Hautkrebs, Hauttumore, Crigler Naijar, Dermatitis, atopische Dermatitis, diabetische Hautgeschwüre sowie Desensibilisierung der Haut.

15

10

5

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von Psoriasis, Akne, Cellulite, Hautfaltenbildung, Hautalterung, Ikterus und Vitiligo.

20

25

30

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Zusammensetzungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Entzündungserkrankungen, rheumatoide Arthritis, Schmerztherapie, Behandlung von Wunden, neurologische Erkrankungen und Umstände, Ödeme, Paget's Erkrankung, primäre und metastasierende Tumoren, Bindegewebserkrankungen bzw. –veränderungen, Veränderungen des Kollagens, Fibroblasten und von Fibroblasten stammende Zellspiegel in Geweben von Säugetieren, Bestrahlung der Retina, neovasculare und hypertrophe Erkrankungen, allergische Reaktionen, Bestrahlung der Atemwege, Schwitzen, okulare neovaskulare Erkrankungen, virale Infektionen besonders Infektionen durch Herpes Simplex oder HPV (Humane Papillomviren) zur Behandlung von Warzen und Genitalwarzen.

15

20

25

30

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von rheumatoider Arthritis, viraler Infektionen, und Schmerzen.

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Verbindungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind ausgewählt aus der Winterdepression, Schlafkrankheit, Bestrahlung zur Verbesserung der Stimmung, Linderung von Schmerzen besonders Muskelschmerzen durch bspw. Verspannungen oder Gelenkschmerzen, Beseitigung der Steifheit von Gelenken und das Aufhellen der Zähne (Bleaching).

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Verbindungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Desinfektionen. Mit den erfindungsgemäßen Vorrichtungen können jegliche Art von Objekten (unbelebte Materie) oder Subjekten (lebende Materie wie bspw. Mensch und Tier) zum Zweck der Desinfektion, Sterilisation oder Konservierung behandelt werden. Hierzu zählt, zum Beispiel, die Desinfektion von Wunden, die Reduktion von Bakterien, das Desinfizieren chirurgischer Instrumente oder anderer Gegenstände, das Desinfizieren oder Konservieren von Nahrungs- und Lebensmitteln, von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Trinkwasser und andere Getränke, das Desinfizieren von Schleimhäuten und Zahnfleisch und Zähnen. Unter Desinfektion wird hierbei die Reduktion lebender mikrobiologischer Verursacher unerwünschter Effekte, wie Bakterien und Keime, verstanden.

Zu dem Zweck der oben genannten Phototherapie emittieren Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt Licht der Wellenlänge zwischen 250 and 1250 nm, besonders bevorzugt zwischen 300 and 1000 nm und insbesondere bevorzugt zwischen 400 and 850 nm.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer

WO 2012/107163

5

10

15

20

25

- 79 -

PCT/EP2012/000205

organischen lichtemittierenden Diode (OLED) oder einer organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (OLEC) zum Zwecke der Phototherapie eingesetzt. Sowohl die OLED als auch die OLEC können dabei einen planaren oder Fiber- bzw. Faser-artigen Aufbau mit beliebigem Querschnitt (z.B. rund, oval, polygonal, quadratisch) mit einem einoder mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Diese OLECs und/oder OLEDs können in andere Vorrichtungen eingebaut werden, die weitere mechanische, adhäsive und/oder elektronische Bausteine (z.B. Batterie und/oder Steuerungseinheit zur Einstellung der Bestrahlungszeiten, -intensitäten und -wellenlängen) enthalten. Diese Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen OLECs und/order OLEDs sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Pflaster, Pads, Tapes, Bandagen, Manschetten, Decken, Hauben, Schlafsäcken, Textilien und Stents.

Die Verwendung von den genannten Vorrichtungen zu dem genannten therapeutischen und/oder kosmetischen Zweck ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtungen unter Verwendung der OLEDs und/oder OLECs homogene Bestrahlungen geringerer Bestrahlungsintensitäten an nahezu jedem Ort und zu jeder Tageszeit möglich sind. Die Bestrahlungen können stationär, ambulant und/oder selbst, d.h., ohne Einleitung durch medizinisches oder kosmetisches Fachpersonal durchgeführt werden. So können, bspw., Pflaster unter der Kleidung getragen werden, so dass eine Bestrahlung auch während der Arbeitszeit, in der Freizeit oder während des Schlafes möglich ist. Auf aufwendige stationäre/ambulante Behandlungen mit kann in vielen Fällen verzichtet bzw. deren Häufigkeit reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können zum Widergebrauch gedacht sein oder Wegwerfartikel darstellen, die nach ein-, zwei oder dreimaligem Gebrauch entsorgt werden können.

Weitere Vorteile gegenüber dem Stand der Technik sind bspw. eine geringere Wärmeentwicklung und emotionale Aspekte. So werden Neugeborene, die aufgrund einer Gelbsucht (Ikterus) therapiert werden müssen typischerweise mit verbundenen Augen in einem Brutkasten, ohne körperlichen Kontakt zur den Eltern bestrahlt, was eine emotionale Stresssituation für Eltern und Neugeborene darstellt. Mit Hilfe einer erfindungs-

gemäßen Decke enthaltend die erfindungsgemäßen OLEDs und/oder OLECs kann der emotionale Stress signifikant vermindert werden. Zudem ist eine bessere Temperierung des Kindes durch eine verringerte Wärmeproduktion der erfindungsgemäßen Vorrichtungen gegenüber herkömmlicher Bestrahlungsgeräte möglich.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß
Formel (1), eingesetzt als Host- bzw. Matrixmaterial für fluoreszierende
oder phosphoreszierende Emitter führen zu sehr hohen Effizienzen
sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die
Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden
Emitter eingesetzt werden.

15

2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) eignen sich nicht nur als Matrix für grün und rot phosphoreszierende Verbindungen, sondern auch für blau phosphoreszierende Verbindungen.

20

3. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) gute Eigenschaften.

25

4. Im Gegensatz zu vielen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.

30

5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.

- 81 -

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden
Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser
Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal
kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative
Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen
Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden
Erfindung offenbartes Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als
Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches
Merkmal zu betrachten.

Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

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

- 82 **-**

# **Beispiele**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte (I), (III), (V), (XVII) und (XX) sowie die Lösungsmittel können kommerziell bezogen werden (VWR, Sigma-Aldrich). Verbindung (XI) (CAS [3842-55-5]) kann analog zu H. Zhong et al., Organic Letters, 2008, Vol. 10, 709 - 712 dargestellt werden. Verbindung (XIII) (CAS [88590-00-5]) kann analog zu M. Tavasli et al.; Synthesis; 2005; 1619 – 1624 dargestellt werden. Verbindung (XV) kann analog zu dem in WO 2010/136109 beschriebenen Verfahren dargestellt werden. Verbindung (XXV) kann analog zu dem in DE 102009041414.2 beschriebenen Verfahren dargestellt werden. Verbindung (XXXII) kann analog zu Kim et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2008, 491, 133 - 144 dargestellt werden.

15

10

5

## Beispiel 1

Herstellung der Verbindungen (II) bis (XII)

20

25

- 83 -

# a) Synthese von Verbindung (II)

25

30

35

62,0 g (300 mmol) Pyren (I) werden in 1000 mL Dichlormethan und 1000 mL Acetonitril gelöst. 525 g (2,254 mol) Natriumperiodat, 1200 mL dest. Wasser und 7,6 g (36 mmol) Rutheniumtrichlorid werden hinzugegeben. Die dunkelbraune Lösung wird über Nacht bei 40°C gerührt, anschließend auf dest. Wasser (4000 mL) gegeben und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wird abgetrennt, die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen und der in Dichlormethan gelöste Niederschlag werden vereint und mit Natriumsulfitlösung (10%-ig) gewaschen. Das

- 84 -

Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 32,63 g (139,8 mmol), entsprechend 45% der Theorie.

# b) Synthese von Verbindung (IV)

5

32,63 g (139,8 mmol) von Verbindung (II) und 31,08 g (147,4 mmol) 1,3-Diphenylaceton (III) werden in 4500 mL Methanol gelöst. Die orange Suspension wird unter Rückfluss erhitzt und eine Kaliumhydroxid-Lösung (7,76 g) in Methanol (31 mL) wird langsam hinzugetropft. Eine sofortige Schwarzviolettfärbung tritt ein. Für 60 min wird unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird der Niederschlag mit kaltem Methanol gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Die Ausbeute beträgt 41,89 g (103,1 mmol), entsprechend 73% der Theorie.

15

10

## c) Synthese von Verbindung (V)

20

25

Unter Argonatmosphäre werden 41,89 g (103,1 mmol) von Verbindung (IV), 27,96 g (154,6 mmol) m-Bromphenylacetylen (V) und 533 mL Decahydro-2-naphthol in einen Kolben gegeben und für 2 Stunden bei 180°C erhitzt. Nach kurzem Abkühlen der Reaktionslösung erfolgt die Zugabe von 533 mL Chlorbenzol. Die Reaktionslösung wird gerührt bis sie wieder Raumtemperatur hat. Anschließend wird sie auf 5000 mL Methanol gegeben und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt. Die hellgrüne Lösung enthält einen schwachgelben Niederschlag, durch Zugabe von Dichlormethan wird der Niederschlag gelöst und die Lösung besitzt eine orangebraune Färbung. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und ein beiges Rohprodukt wird erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird. Die Ausbeute beträgt 50,72 g (91,0 mmol), entsprechend 88% der Theorie.

30

### d) Synthese von Verbindung (VII)

35

50,72 g (91,0 mmol) von Verbindung (**VI**), 91,03 g (422,1 mmol) Natriumperiodat und 1,92 g (9,0 mmol) wasserhaltiges Rutheniumtrichlorid

werden in einen Kolben gegeben. 3100 mL Dichlormethan und 3100 mL Acetonitril werden hinzugegeben, jedoch findet keine vollständige Lösung der Feststoffe statt. Die Suspension wird für 6.5 Stunden bei 30°C gerührt, anschließend liegt eine braunschwarze Lösung vor. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von 6000 mL dest. Wasser, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag zu beobachten ist. Der Reaktionsansatz wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird die wässrige Phase abdekantiert und der Niederschlag in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander zweimal mit dest. Wasser, einmal mit 10%-iger Natriumsulfitlösung und einmal mit Natriumchloridlösung (ges.) gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene filmartige Feststoff wird direkt weiter umgesetzt. Die Ausbeute beträgt 40,22 g (68,3 mmol), entsprechend 75% der Theorie.

e) Synthese von Verbindung (VIII)

5

10

15

20

25

30

35

40,22 g (68,3 mmol) von Verbindung (VII) und 16,21 g (71,6 mmol) 1,3-Diphenylaceton (III) werden in 768 mL Methanol gelöst. Die orange Suspension wird unter Rückfluss erhitzt und eine Kaliumhydroxidlösung (4,28 g) in Methanol (1922 mL) wird langsam hinzugetropft. Zeitverzögert tritt eine Verfärbung ein, die Lösung besitzt eine olivgrüne Färbung und brauner Niederschlag entsteht. Für 2 Stunden wird unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird der Reaktionsansatz über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Filtration wird der Niederschlag mit kaltem Methanol gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und direkt weiter umgesetzt. Die Ausbeute beträgt 24,97 g (32,7 mmol), entsprechend 48% der Theorie.

# f) Synthese von Verbindung (IX)

Unter Argonatmosphäre werden 24,97 g (32,7 mmol) von Verbindung (VIII), 8,87 g (49,1 mmol) m-Bromphenylacetylen (V) und 3360 mL Decahydro-2-naphthol in einen Kolben gegeben und für 2 Stunden bei 180°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck

- 86 -

entfernt. Das Rohprodukt wird durch eine Heissextraktion mit Toluol aufgereinigt. Die Ausbeute beträgt 16,14 g (17,6 mmol), entsprechend 54% der Theorie.

# g) Synthese von Verbindung (X)

5

16,14 g (17,6 mol) von Verbindung (**IX**), 9,84 g (38,74 mmol) Bis(pinacolato)diboran, 10,37 g (105,6 mmol) Kaliumacetat werden in 269 mL Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 718,90 mg (0,9 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II)\*DCM gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird aus Acetonitril/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 11,03 g (10,9 mmol), entsprechend 62% der Theorie.

15

10

# h) Synthese von Verbindung (XII)

20

11,03 g (10,9 mmol) Verbindung (X), 5,84 g (21,8 mmol) von Verbindung (XI) und 2,54 g (24,1 mmol) Natriumcarbonat werden in 716 mL Toluol, 716 mL Dioxan und 286 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 642,46 mg (0,56 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) gegeben und anschließend 22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 286 mL Wasser und einmal mit 286 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingeengt. Der erhaltene Feststoff wird zweimal aus Toluol. Die Ausbeute beträgt 10,53 g (8,62 mmol), entsprechned 79% der Theorie.

30

# Beispiel 2

## Herstellung der Verbindung (XIV)

16,05 (17,5 mmol) von Verbindung (IX) und 9,42 g (38,7 mmol) von Verbindung (XI) werden in 387 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 4,56 g (47,52 mmol) Na-tert.-butylat gegeben. Nach 15 min. nachrühren werden 93,61 mg (0,41 mmol) Palladium(II)acetat und 0,94 mL (0,94 mmol) Tri-tert.-butylphosphin zugegeben und anschließend 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wird aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 10,93 g (8,80 mmol), entsprechend 50 % der Theorie.

### Beispiel 3

### Herstellung der Verbindung (XVI)

Die Synthese wird analog zu der von Verbindung (XIV) mit 16,10 g (17,5 mmol) von Verbindung (IX) durchgeführt, wobei 2-Phenyl-9H-carbazole durch 10,98 g (38,7 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 11,29 g (8,5 mmol), entsprechend 48,5 % der Theorie

# Beispiel 4

# Herstellung der Verbindungen (XVIII) bis (XXIV)

Syntheseprozedur für die Darstellung von Verbindung (XXIV):

- 89 -

## a) Synthese von Verbindung (XVIII)

Die Synthese von Verbindung (**XVIII**) wird analog zu der von Verbindung (**VI**) mit 41,89 g (103,1 mmol) 9,11-Diphenyl-cyclopenta[e]pyren-10-one durchgeführt, wobei m-Bromophenylacetylene durch 15,80 g (154,6 mmol) Phenylacetylene ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 43,59 g (90,8 mmol), entsprechend 88% der Theorie.

# b) Synthese von Verbindung (XIX)

Die Synthese von Verbindung (XIX) wird analog zu der von Verbindung (VII) mit 43,59 g (90,8 mmol) 9,10,12-Triphenyl-benzo[e]pyrene durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 32,43 g (63,5 mmol), entsprechend 70% der Theorie.

15

5

# c) Synthese von Verbindung (XXI)

Die Synthese von Verbindung (**XXI**) wird analog zu der von Verbindung (**VIII**) mit 32,43 g (63,5 mmol) 9,10,12-Triphenyl-benzo[e]pyrene-4,5-dione durchgeführt, wobei 1,3-Diphenylactone durch 25,60 g (66,7 mmol) 1,3-Bis(3-bromo-phenyl)acetone ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 24,07 g (28,6 mmol), entsprechend 45% der Theorie.

# d) Synthese von Verbindung (XXII)

25

30

20

Die Synthese von Verbindung (XXII) wird analog zu der von Verbindung (IX) mit 24,07 g (28,6 mmol) Verbindung (XXI) durchgeführt, wobei m-Bromophenylacetylene durch 4,38 g (42,9 mmol) Phenylacetylene ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 11,51 g (12,6 mmol), entsprechend 44% der Theorie.

# e) Synthese von Verbindung (XXIII)

Die Synthese von Verbindung (**XXIII**) wird analog zu der von Verbindung (**X**) mit 11,51 g (12,6 mmol) von Verbindung (**XXII**) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 7,62 g (7,6 mmol), entsprechend 60% der Theorie.

## f) Synthese von Verbindung (XXIV)

Die Synthese von Verbindung (**XXIV**) wird analog zu der von Verbindung (**XII**) mit 7,62 g (7,6 mmol) von Verbindung (**XXIII**) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 7,23 g (5,9 mmol), entsprechend 78,5 % der Theorie.

# Beispiel 5

5

10

# Herstellung der Verbindung (XXVI)

Syntheseprozedur für die Darstellung von Verbindung (XXVI):

Die Synthese der Verbindung (XXVI) wird analog zu der von Verbindung (XII) mit 11,51 g(12,6 mmol) von Verbindung (XXII) durchgeführt, wobei 2-Chloro-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazine durch 12,75 g (27,6 mmol) [1,1';3,1"]Terphenyl-5'-yl-[3-,(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-methanone ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 13,79 g (9,7 mmol), entsprechend 77% der Theorie.

# Beispiel 6

# Herstellung der Verbindungen (XXVII) bis (XXXIII)

- 92 -

# a) Synthese von Verbindung (XVIII)

Die Synthese von Verbindung (**XVIII**) wird analog zu der von Verbindung (**IV**) mit 32,63 g (139,8 mmol) von Verbindung (**II**) durchgeführt, wobei 1,3-Diphenylactone durch 56,65 g (147,5 mmol) 1,3-Bis(3-bromophenyl)acetone ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 57,08 g (101,2 mmol), entsprechend 72% der Theorie.

## b) Synthese von Verbindung (XXVIII)

Die Synthese von Verbindung (XXVIII) wird analog zu der von Verbindung (VI) mit 57,08 g (101,2 mmol) Verbindung (XXVII) durchgeführt, wobei m-Bromophenylacetylene durch 25,32 g (171,5 mmol) Phenylacetylene ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 56,85 g (89,1 mmol), entsprechend 88 % der Theorie.

15

5

## c) Synthese von Verbindung (XXIX)

Die Synthese von Verbindung (**XXIX**) wird analog zu der von Verbindung (**VII**) mit 56,85 g (89,1 mmol) von Verbindung (**XXVIII**) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 38,72 g (57,9 mmol), entsprechend 65 % der Theorie.

#### d) Synthese von Verbindung (XXX)

Die Synthese von Verbindung (XXX) wird analog zu der von Verbindung (VIII) mit 38,72 g (57,9 mmol) von Verbindung (XXIX) durchgeführt, wobei 1,3-Diphenylactone durch 23,35 g (60,8 mmol) 1,3-Bis(3-bromophenyl)acetone ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 29,01 (29,0 mmol), entsprechend 50 % der Theorie

# e) Synthese von Verbindung (XXXI)

Die Synthese von Verbindung (XXXI) wird analog zu der von Verbindung (IX) mit 29,01 g (29,0 mmol) von Verbindung (XXX) durchgeführt, wobei mromophenylacetylene durch 4,44 g (43,5 mmol) Phenylacetylene ersetzt

wird. Die Ausbeute beträgt 16,89 g (15,7 mmol), entsprechend 54% der Theorie.

# f) Synthese von Verbindung (XXXIII)

Die Synthese von Verbindung (XXXIII) wird analog zu der von Verbindung (XII) mit 16,89 g (15,7 mmol) von Verbindung (XXXI) durchgeführt, wobei 2-Chloro-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazine durch 24,97 g (67,6 mmol) 9-Phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 9,49 g (5,5 mmol), entsprechend 35 % der Theorie.

# Beispiel 7

# Herstellung der Verbindungen (XXXIV) bis (XXXVIII)

- 94 -

## a) Synthese von Verbindung (XXXIV)

Die Synthese von Verbindung (XXXIV) wird analog zu der von Verbindung (X) mit 38,72 g (58,0 mmol) von Verbindung (XXIX) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 28,73 g (37,7 mmol), entsprechend 65 % der Theorie.

## b) Synthese von Verbindung (XXXV)

Die Synthese wird analog Verbindung (XII) mit 27,73 g (37,7 mmol)

Verbindung **34** durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 29,35 g (30,2 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

## c) Synthese von Verbindung (XXXVI)

Die Synthese von Verbindung (XXXVI) wird analog zu der von Verbindung (VIII) mit 29,35 g (30,2 mmol) von Verbindung (XXXV) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 18,39 g (16,0 mmol), entsprechend 53 % der Theorie.

## d) Synthese von Verbindung (XXXVII)

Die Synthese von Verbindung (XXXVII) wird analog zu der von Verbindung (IX) mit 18,39 g (16,0 mmol) von Verbindung (XXXVI) durchgeführt. Die Ausbeute beträgt 8,10 g (6,2 mmol), entsprechend 39 % der Theorie.

# e) Synthese von Verbindung (XXXVIII)

Die Synthese von Verbindung (XXXVIII) wird analog zu der von Verbindung (XIV) mit 8,10 g (6,2 mmol) von Verbindung (XXXVII) durchgeführt, wobei 2-Phenyl-9H-carbazole durch 3,88 g (13,7 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluorene ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 5,15 g (4,5 mmol), entsprechend 55 % der Theorie.

30

### Beispiel 8 bis 14

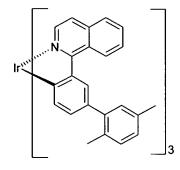
Herstellung und Charakterisierung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen

5

Die Struktur des Emitters TE-1 (synthetisiert nach WO 2004/085449) ist der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.

#### Struktur des Emitters TE-1

10



15

20

TE-1

Die erfindungsgemäßen Materialien können aus Lösung verwendet

25

werden und führen dort zu einfachen Vorrichtungen mit dennoch sehr guten Eigenschaften. Zur Herstellung der beschriebenen Vorrichtungen werden Techniken verwendet, die dem Fachmann auf dem Gebiet sehr gut bekannt sind. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Im vorliegenden Fall werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Toluol oder in Chlorbenzol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/l, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Der Aufbau der Vorrichtung ist wie folgt: Kathode (Ba/Al:3 nm/150 nm)/EML (80 nm)/ Zwischenschicht (20 nm)/Pufferschicht (PEDOT:PSS, 80 nm)/Anode, wobei EML die emittierende Schicht darstellt, die in dem hier vorliegenden Fall entweder 95 Gew.-% des Matrixmaterials sowie 5 Gew.-% des Emitters TE-1 enthält. Strukturierte ITO-Substrate (Technoprint) und das

35

- 96 -

Material für die sogenannte Pufferschicht (PEDOT:PSS) (als wässrige Dispersion Clevios Baytron P von H.C. Starck) sind käuflich erhältlich. Die verwendete Zwischenschicht (Interlayer) dient der Lochinjektion; in diesem Fall wird HIL-012 von Merck KGaA verwendet. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 140°C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium und Aluminium im Vakuum aufgedampft. Zwischen der emittierenden Schicht und der Kathode können auch eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht per Bedampfung aufgebracht werden, auch kann der Interlayer durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der Abscheidung der emittierenden Schicht aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden.

Die Devices werden standardmäßig mittels Methoden charakterisiert, die dem Fachmann gut bekannt sind. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert. Tabelle 1 fasst die erhaltenen Daten zusammen. Bei den prozessierten Devices zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Materialien den zuvor zur Verfügung stehenden in Effizienz und/oder Lebensdauer überlegen sind. So lassen sich unsubstituierte und andere Dibenzonaphtacen-Derivate gar nicht oder nur schlecht prozessieren und

liefern schlechtere Ergebnisse in elekrolumineszierenden Vorrichtungen.

25

5

10

Tabelle 1: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten erfindungsgemäßen Materialien in der beschriebenen phosphoreszierenden Devicekonfiguration (Ba/Al)/EML/Zwischenschicht/Pufferschicht/ITO.

_	Bsp.	EML	Max.	Spannung	CIE	Lebensdauer
5		80 nm	Eff.	[V] bei	(x, y)	[h], Anfangs-
			[cd/A]	1000		helligkeit
				cd/m2		1000 cd/m2
	8	(XII) : TE-1	12	4.7	0.63/0.33	8000
	9	(XIV) : TE-1	10	4.6	0.63/0.33	9000
10	10	( <b>XVI</b> ) : TE-1	12	4.6	0.63/0.33	10000
	11	( <b>XXIV</b> ) : TE-1	12	4.6	0.63/0.33	13000
	12	( <b>XXVI</b> ) : TE-1	11	4.7	0.63/0.33	12000
	13	(XXXIII) : TE-1	9	4.6	0.63/0.33	15000
45	14	(XXXVIII) : TE-1	10	4.6	0.63/0.33	12000
15	1				1	

20

25

## Patentansprüche

# 1. Verbindung gemäß Formel (1)

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

T, U, V, W sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup>,
N, P oder PR<sup>1</sup><sub>2</sub>;

 $R^1$ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^2)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder 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,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ , C = O, C = S, C = Se,  $C = NR^2$ , 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 ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO2 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-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aroma-

15

20

25

30

- 99 -

tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen oder eine vernetzbare Gruppe Q;

5

 $R^2$ 

10

15

20

25

30

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br. I,  $N(R^3)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $B(OR^3)_2$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ ,  $OSO_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>, C = C,  $Si(R^3)_2$ ,  $Ge(R^3)_2$ ,  $Sn(R^3)_2$ , C = O, C = S, C = Se,  $C = NR^3$ , P(=O)(R<sup>3</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup>, O, S oder CONR<sup>3</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, 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>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Arylalkoxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R<sup>2</sup> miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder

aromatisches Ringsystem bilden;

5

10

15

25

30

35

R<sup>3</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>3</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

mit der Maßgabe, dass wenigstens drei der acht Gruppen T und U einen Substituenten R<sup>1</sup> enthalten, der jeweils wenigstens einen Aromaten und/oder Heteroaromaten mit 5 bis 60 Ringatomen enthält.

2. Verbindung nach Anspruch 1,dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung durch Formel (2) gegeben ist

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
x = x \\
x - x
\end{bmatrix}$$

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes obige Definitionen gelten und wobei

X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>2</sup> und N sein kann mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X gleich CR<sup>2</sup> ist und wenigstens ein R<sup>2</sup> aus CR<sup>2</sup> gleich Z ist, wobei Z ein Substituent ist, der bei mehrfachem Auftreten unabhängig voneinander sein kann und einen oder mehrere aromatische und/oder heteroaromatische Ringe und/oder Ringsysteme mit 5 bis 60 Ringatomen enthält;

- 101 -

und

n, m ganze Zahlen von 0, 1, 2, 3 bis 4 sind;

wobei bei n-fachem Auftreten eines sechsgliedrigen Rings n der Gruppen T gleich CR¹ sind und die n sechsgliedrigen Ringe die Reste R¹ von CR¹ ersetzen und bei m-fachem Auftreten eines sechsgliedrigen Rings m der Gruppen U gleich CR¹ sind und die m sechsgliedrigen Ringe die Reste R¹ von CR¹ ersetzen.

- 10 3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass entweder n oder m gleich 3 (drei) oder größer ist.
  - 4. Verbindung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass n = 3 und m = 0, bevorzugt n = 4 und m = 0, ganz bevorzugt n = 3 und m = 4, ganz besonders bevorzugt n = m = 4 und insbesondere bevorzugt n = m = 3 ist.
- 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (15) bis (19)

Formel (15)

30

25

- 102 -

Formel (16)

Formel (17)

Formel (18)

Formel (19)

5

10

15

20

25

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (29) bis (33)

$$R^2$$
 $R^2$ 
 $R^2$ 
 $R^2$ 
 $R^2$ 
 $R^2$ 
 $R^2$ 

30

20

Formel (31)

- 104 -

Formel (32)

$$R^2$$
 $R^2$ 
 $R^2$ 

- 7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass maximal einer der beiden Reste R<sup>2</sup> pro Ring gleich Z sein kann und der andere gleich H ist.
- 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (30), (32) und (33), bevorzugt aus (30) und (33) und ganz bevorzugt aus den Verbindungen der Formel (30).
- 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Z aus gewählt ist aus der Gruppe der Reste mit den folgenden Formeln (34) bis (48)

35

5

10

15

20

25

wobei Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>3</sup>, N, P oder PR<sup>3</sup><sub>2</sub>, bevorzugt CR<sup>3</sup>, N ist.

- 106 -

- Formulierung enthaltend wenigstens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und wenigstens ein Lösungsmittel.
- Zusammensetzung enthaltend wenigstens eine der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und wenigstens ein weiteres organisch funktionelles Material ausgewählt aus der Gruppe der Emitter, Host Materialien, Matrix Materialien, Elektronentransportmaterialien (ETM), Elektroneninjektionsmaterialien (EIM), Lochtransportmaterialien (HTM), Lochinjektionsmaterialien (HIM), Elektronenblockiermaterialien (EBM), Lochblockiermaterialien (HBM), Exzitonenblockiermaterialien (ExBM), besonders bevorzugt Emitter und ganz besonders bevorzugt fluoreszierende und/oder phosphoreszierende Emitter.
- Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder einer Formulierung nach Ansprüch 10 oder einer Zusammensetzung nach Ansprüch 11 in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).
- 13. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eine Zusammensetzung nach Ansprüch 11, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen

- 107 -

(O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).

- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Host oder Matrix-Material in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird, bevorzugt in Kombination mit einem Emitter, wobei der Emitter bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der fluoreszierenden und phosphoreszierenden Emitter.
  - Vorrichtung, vorzugsweise eine OLED, PLED oder OLEC, nach Anspruch 13 oder 14 zur Verwendung zur Phototherapie in der Medizin.
    - 16. Methode zur kosmetischen Behandlung mittels Phototherapie unter Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, bevorzugt einer OLED, PLED oder OLEC.

25

20

15

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/000205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C13/62 C07C13/72

H01L51/00

C07C211/54

C07D251/24

H01L51/50

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### **B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C07D H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FOGEL ET AL: "Graphitic nanoribbons with dibenzo[e,1]pyrene repeat units: synthesis and self-assembly", MACROMOLECULES, vol. 42, no. 18, 28 August 2009 (2009-08-28), pages 6878-6884, XP002670330, American Chemical Society ISSN: 0024-9297 Scheme 2, Verbindung 7	1-5,9

Χ 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 Date of mailing of the international search report

### 24 February 2012

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016

06/03/2012 Authorized officer

O'Sullivan, Paul

# **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No
PCT/EP2012/000205

		PC1/EP2012/000203
C(Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	T
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WASSERFALLEN ET AL: "Suppressing aggregation in a large polycyclic aromtic hydrocarbon", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 128, no. 4, 5 January 2006 (2006-01-05), pages 1334-1339, XP002670331, XXXX ISSN: 0002-7863 Scheme 1, Verbindung 7	1-4,9
Х	JP 2005 082702 A (TOYO INK MFG CO) 31 March 2005 (2005-03-31) Seite 28 und 29, Verbindungen 36,37,38,40	1,2,9, 11-15
Α	US 5 989 737 A (XIE SHUANG [CA] ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) claims	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/000205

			PC1/EP2012/000205		2012/000205	
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 2005082702	Α	31-03-2005	NONE			
US 5989737	Α	23-11-1999	JP JP US	481849 1025598 598973	4 B2 5 A 7 A	16-11-2011 25-09-1998 23-11-1999
				596973 	7 A	25-11-1999

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/000205

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C13/62 C07C13/72

H01L51/00

C07C13/72 C07C211/54 C07D251/24

H01L51/50

ADD.

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

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C C07D H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FOGEL ET AL: "Graphitic nanoribbons with dibenzo[e,1]pyrene repeat units: synthesis and self-assembly", MACROMOLECULES, Bd. 42, Nr. 18, 28. August 2009 (2009-08-28), Seiten 6878-6884, XP002670330, American Chemical Society ISSN: 0024-9297 Scheme 2, Verbindung 7	1-5,9

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

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
- "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
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 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

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	a veroifentilichung, die Mitglied derseiben Patentiamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Februar 2012	06/03/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	O'Sullivan, Paul

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000205

	zung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<u> </u>
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.
X	WASSERFALLEN ET AL: "Suppressing aggregation in a large polycyclic aromtic hydrocarbon", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 128, Nr. 4, 5. Januar 2006 (2006-01-05), Seiten 1334-1339, XP002670331, XXXX ISSN: 0002-7863 Scheme 1, Verbindung 7	1-4,9
X	JP 2005 082702 A (TOYO INK MFG CO) 31. März 2005 (2005-03-31) Seite 28 und 29, Verbindungen 36,37,38,40	1,2,9, 11-15
A	US 5 989 737 A (XIE SHUANG [CA] ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Ansprüche	1-16

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000205

		PCT/EP2012/000		.012/000203
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) d Patentfamilie	er e	Datum der Veröffentlichung
JP 2005082702 A	31-03-2005	KEINE		
US 5989737 A	23-11-1999	JP 48184 JP 102559 US 59897	94 B2 85 A 37 A	25-09-1998 23-11-1999