

(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. Februar 2017 (16.02.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/025165 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/50 (2006.01) *C07D 405/00* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/001205

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2016 (13.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15180777.3 12. August 2015 (12.08.2015) EP

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

(72) Erfinder: **RODRIGUEZ, Lara-Isabel**; Paedagogstrasse 2,
64283 Darmstadt (DE). **LINGE, Rouven**; Lindenweg 45,
64291 Darmstadt (DE). **MEYER, Sebastian**; Muehlstrasse
7, 63741 Aschaffenburg (DE). **HEIL, Holger**; Hermesweg
8, 60316 Frankfurt am Main (DE). **BURKHART, Beate**;
Wilhelm-Leuschner-Strasse 13, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/025165 A1

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present application relates to compounds of a formula (I), to the use thereof in organic electroluminescent devices, and to methods for the preparation of these compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft Verbindungen einer Formel (I), deren Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft heteroaromatische Verbindungen einer unten näher definierten Formel (I), die sich zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eignen.

5

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung allgemein elektronische Vorrichtungen verstanden, welche organische Materialien enthalten. Bevorzugt werden darunter organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) verstanden.

10

Betreffend die Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtungen sind grundsätzlich weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Displays oder als Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau fluoreszierenden OLEDs besteht Verbesserungspotential bezüglich der Effizienz, der Lebensdauer der Vorrichtungen und den Farbwerten des emittierten Lichts.

20

Ein wichtiger Ansatzpunkt, um die genannten Verbesserungen zu erreichen, ist die Wahl der Verbindung, die als Matrix in der emittierenden Schicht der elektronischen Vorrichtung, bevorzugt in Kombination mit einer fluoreszierenden Emitterverbindung, eingesetzt wird. Dabei ist es von besonderem Interesse, dass die Verbindungen eine triplet-triplet annihilation (TTA) zulassen, da dadurch die Effizienz der Vorrichtung gesteigert wird.

25

Unter einer Matrix in der emittierenden Schicht werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung solche Verbindungen verstanden, die in der emittierenden Schicht der Vorrichtung vorhanden sind, jedoch keine Emitterverbindungen darstellen, d.h. nicht oder nur unwesentlich an der Lichtemission der emittierenden Schicht beteiligt sind.

30

35

- 2 -

Unter Emitterverbindungen werden entsprechend Verbindungen der emittierenden Schicht verstanden, welche beim Betrieb der Vorrichtung Licht emittieren. Vom Begriff fluoreszierende Emittierer sind gemäß der vorliegenden Anmeldung Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission aus einem Singulett-Zustand heraus erfolgt.

5

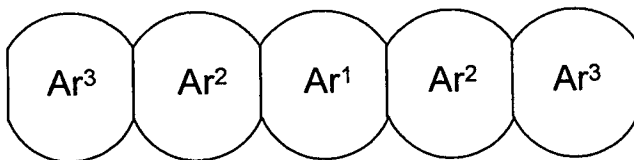
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass sich Verbindungen der unten definierten Formel (I) hervorragend als Funktionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen eignen, insbesondere eine hohe Quanteneffizienz, tiefblaue Farbkoordinaten, und eine lange Lebensdauer der Vorrichtungen bewirken. Weiterhin sind die Verbindungen hoch temperaturstabil. Nochmals weiterhin weisen die Verbindungen ein niedriges Triplet-Niveau auf, und eignen sich daher insbesondere für die Verwendung als Matrixverbindung in der emittierenden Schicht von OLEDs, in denen Triplet-Triplet-Annihilation stattfindet.

10

15

Gegenstand der Anmeldung ist daher eine Verbindung gemäß Formel (I)

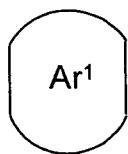
20



Formel (I),

25

wobei für die auftretenden Variablen gilt:



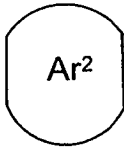
ist ein Benzolring, der jeweils mit Resten R¹ substituiert sein

30

kann;

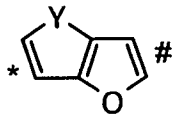
35

- 3 -



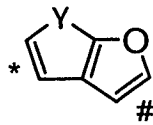
ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Einheiten der Formel (Ar²-1) oder (Ar²-2)

5



Formel (Ar²-1)

10



Formel (Ar²-2),

15

wobei die mit * markierte Bindung jeweils diejenige Bindung ist, über die die Einheit an die Gruppe Ar¹ ankondensiert ist, und die mit # markierte Bindung jeweils diejenige Bindung ist, über die die Einheit an die Gruppe Ar³ ankondensiert ist;

20

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R²)₂ oder Si(R²)₂;



25

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit Resten R³ substituiert sein können;

30

R¹, R², R³ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 20 C-

35

- 4 -

Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R¹, R² bzw. R³ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen durch -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, NR⁴, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können;

R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, N(R⁵)₂, P(=O)(R⁵)₂, OR⁵, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinygruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R⁴ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen durch -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, C=O, C=NR⁵, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁵-, NR⁵, P(=O)(R⁵), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können;

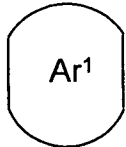
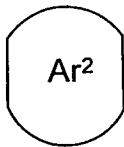
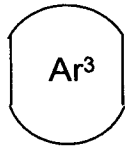
R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R⁵ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten

35

- 5 -

Alkylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit F oder CN substituiert sein können.

5

Im Folgenden werden die Gruppen ,  und  aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne ihr grafisches Symbol, d.h. nur als „Ar¹“, „Ar²“, bzw. „Ar³“ bezeichnet.

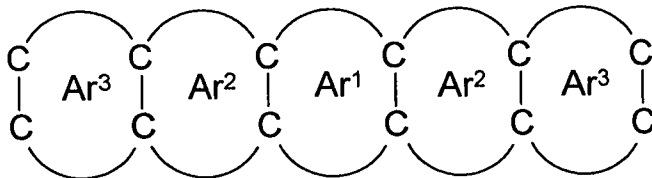
10

Zwei benachbarte Einheiten Ar¹, Ar² bzw. Ar³ sind dabei immer über eine gemeinsame Bindung miteinander kondensiert, in der Art, wie zwei Benzolringe über eine gemeinsame Bindung zu einer Naphthylgruppe kondensiert sind.

15

Bevorzugt sind die Bindungen, über die die Gruppen Ar¹, Ar² und Ar³ miteinander kondensiert sind, Bindungen zwischen zwei C-Atomen, bevorzugt zwischen zwei sp²-hybridisierten C-Atomen. Formel (I) entspricht damit folgender bevorzugter Formel (I-C)

20



Formel (I-C).

25

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 aromatische Ringatome, von denen keines ein Heteroatom darstellt. Unter einer Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, oder ein kondensierter aromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren oder Anthracen, verstanden. Ein kondensierter aromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen Cyclen. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen.

35

- 6 -

Eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome der Heteroarylgruppe sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Unter einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, 5 beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Chinolin oder Carbazol, verstanden. Ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen heteroaromatischen Cyclen. Unter Kondensation 10 zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen.

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen 15 am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Triphenylen, Fluoranthen, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, 20 Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, 25 Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 30 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.

35

- 7 -

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem und umfasst keine Heteroatome als aromatische Ringatome. Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält daher keine Heteroarylgruppen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Arylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Arylgruppen durch eine Einfachbindung oder durch eine nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise ein oder mehrere wahlweise substituierte C-, Si-, N-, O- oder S-Atome, verbunden sein können. Dabei umfasst die nicht-aromatische Einheit bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome, bezogen auf die Gesamtzahl der von H verschiedenen Atome des Systems. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether und Stilben als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehr Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Arylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl und Terphenyl.

Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome des heteroaromatischen Ringsystems sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Ein heteroaromatisches Ringsystem entspricht der oben genannten Definition eines aromatischen Ringsystems, weist jedoch mindestens ein Heteroatom als eines der aromatischen Ringatome auf. Es unterscheidet sich dadurch von einem aromatischen Ringsystem im Sinne der Definition der vorliegenden Anmeldung, welches gemäß dieser Definition kein Heteroatom als aromatisches Ringatom enthalten kann.

Unter einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen oder einem heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, werden insbesondere Gruppen verstanden, die

abgeleitet sind von den oben unter Arylgruppen und Heteroarylgruppen genannten Gruppen sowie von Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydroxyren, Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Indenocarbazol, oder von Kombinationen dieser Gruppen.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituier

10 substituier 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, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluor-

15 ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden.

20

Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituier sein können, werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methyl-

25 butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 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-

30 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

35 verstanden.

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Weiterhin soll unter der oben

5 genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet.

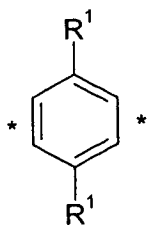
10 Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I) symmetrisch, bezogen auf eine Spiegelebene durch die Mitte und senkrechtstehend auf der Längsachse des langgestreckten Moleküls, insbesondere durch die Mitte der Gruppe Ar^1 . Dies bedeutet, dass die rechte Seite und die linke Seite des Moleküls, gesehen jeweils von der Mitte, d.h. von der Gruppe Ar^1 aus,

15 gleich sind. Besonders bevorzugt gilt dies nicht nur für das Grundgerüst, sondern auch für die gesamte Verbindung, d.h. unter Einbeziehung der Substituenten. Es sind jedoch von der allgemeinen Formel auch asymmetrische Verbindungen umfasst, insbesondere solche, die bezogen auf das Grundgerüst der Formel (I) symmetrisch sind, aufgrund ihrer

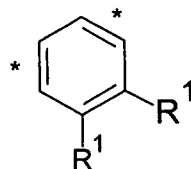
20 Substitution jedoch im Ganzen asymmetrisch sind.

Bevorzugt entspricht Ar^1 einer der unten gezeigten Formeln (Ar^1 -1) und (Ar^1 -2)

25



30

Formel (Ar^1 -1)Formel (Ar^1 -2)

wobei die mit * markierten Bindungen diejenigen Bindungen sind, über die die betreffende Gruppe Ar^1 an die beiden benachbarten Gruppen Ar^2 ankondensiert ist.

35

- 10 -

Besonders bevorzugt ist unter den Formeln (Ar¹-1) und (Ar¹-2) die Formel (Ar¹-1).

Bevorzugt sind in Formel (Ar¹-1) und (Ar¹-2) die Gruppen R¹ gleich H.

5 Bevorzugt ist Ar² gewählt aus Gruppen der Formel (Ar²-1).

Bevorzugt ist die Gruppe Y gleich C(R²)₂. Besonders bevorzugt ist die Wahl von Ar² entsprechend Formel (Ar²-1), und die gleichzeitige Wahl von Y als C(R²)₂.

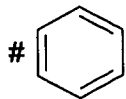
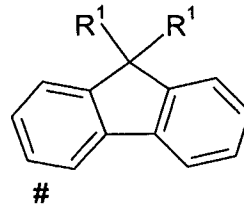
10

Bevorzugt ist Ar³ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Benzofuran, Benzothiophen, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Fluoren, Spirobifluoren, Indenofluoren, Naphthalin und Anthracen, die jeweils mit Resten R³ substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind darunter Benzol, Naphthalin, Fluoren und Spirobifluoren, die jeweils mit Resten R³ substituiert sein können.

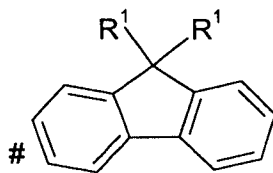
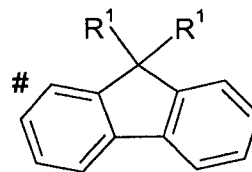
15

Bevorzugte Gruppen Ar³ sind gewählt aus den folgenden Gruppen:

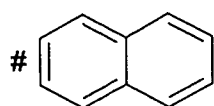
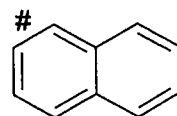
20

Formel (Ar³-1)Formel (Ar³-2)

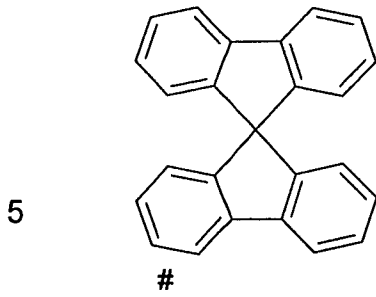
25

Formel (Ar³-3)Formel (Ar³-4)

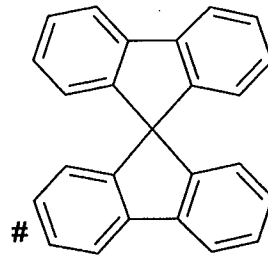
30

Formel (Ar³-5)Formel (Ar³-6)

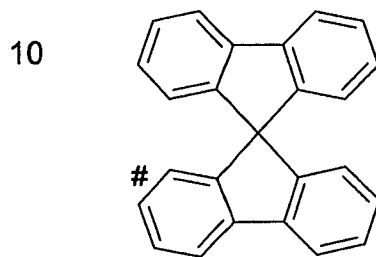
35



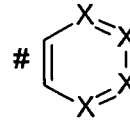
Formel (Ar³-7)



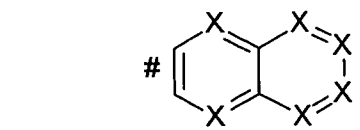
Formel (Ar³-8)



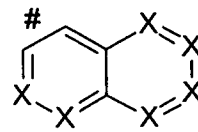
Formel (Ar³-9)



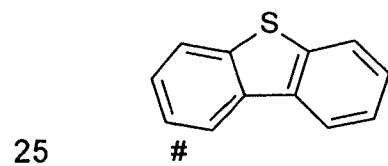
Formel (Ar³-10)



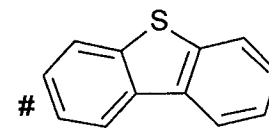
Formel (Ar³-11)



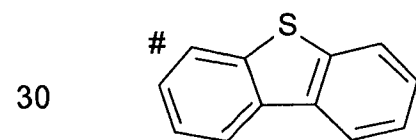
Formel (Ar³-12)



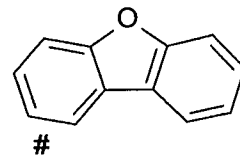
Formel (Ar³-13)



Formel (Ar³-14)

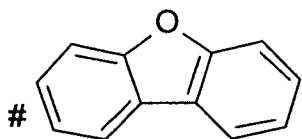
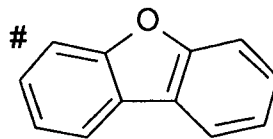


Formel (Ar³-15)



Formel (Ar³-16)

- 12 -

Formel (Ar³-17)Formel (Ar³-18)

5

wobei die mit # markierte Bindung diejenige Bindung ist, über die die betreffende Gruppe Ar¹ an die benachbarte Gruppe Ar² ankondensiert ist, wobei die Gruppen an den unsubstituiert gezeigten Positionen mit Resten R³ substituiert sein können, und wobei X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR³ ist.

10

Bevorzugt sind nicht mehr als drei Gruppen X in einem Sechsring gleich N. Weiterhin bevorzugt sind nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen C gleich N.

15

Bevorzugte Gruppen R¹ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, F, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit R⁴ substituiert sein können und bevorzugt mit F oder CN substituiert sein können.

20

25

Bevorzugte Gruppen R² sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Gruppen mit Resten R⁴ substituiert sein können. Besonders bevorzugte Gruppen R² sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, und Phenyl, die jeweils mit Resten R⁴ substituiert sein können und bevorzugt unsubstituiert sind.

30

35

- 13 -

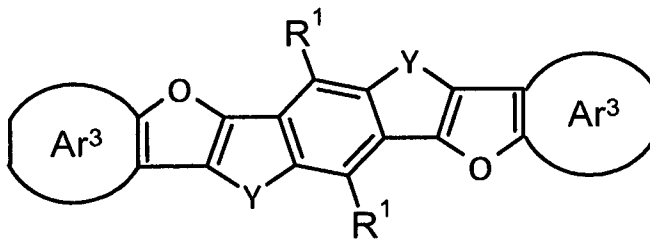
Bevorzugte Gruppen R^3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, F, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit R^4 substituiert sein können und bevorzugt mit F oder CN substituiert sein können.

5

10

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I) entsprechen der folgenden Formel

15



Formel (I-1),

20

wobei die auftretenden Symbole definiert sind wie obenstehend, und wobei die Gruppe Y bevorzugt gleich $C(R^2)_2$ ist, und wobei die Gruppen Ar^3 bevorzugt den oben angegebenen Gruppen der Formeln (Ar^3-1) bis (Ar^3-9) entsprechen.

25

Die Gruppe Ar^3 ist in der bevorzugten Formel (I-1), wie obenstehend für Formel (I) erläutert, über eine gemeinsame Bindung mit der Furan-Einheit kondensiert.

30

Bevorzugt gelten für Formel (I-1) die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der variablen Gruppen.

35

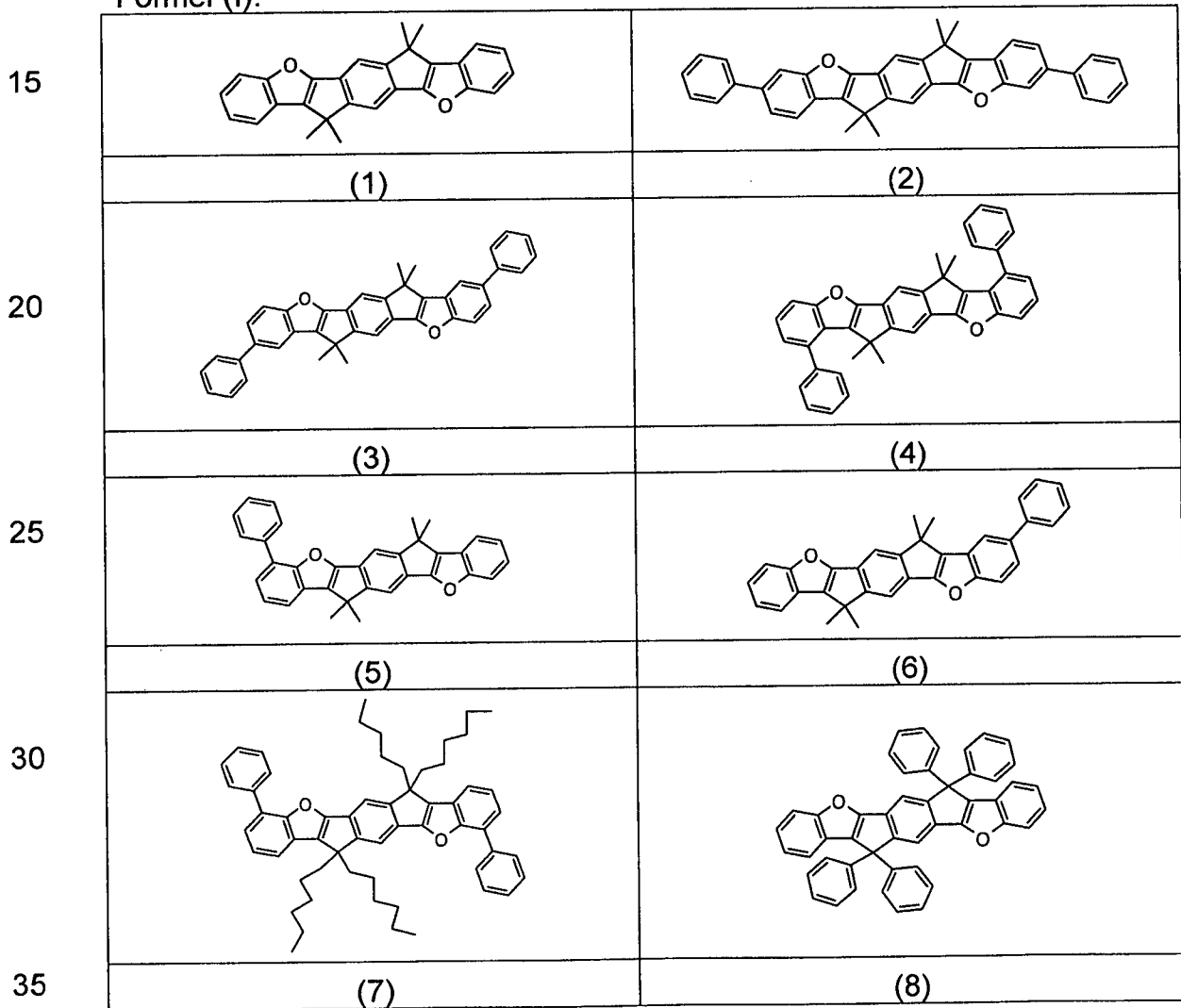
Als Ausführungsform der anmeldungsgemäßen Verbindungen ist besonders bevorzugt eine Ausführungsform, für die die folgenden kombinierten Bedingungen gelten:

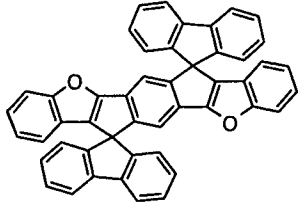
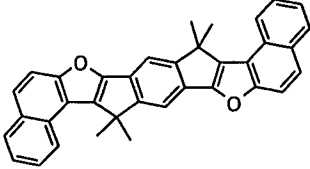
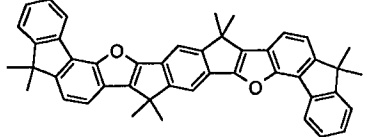
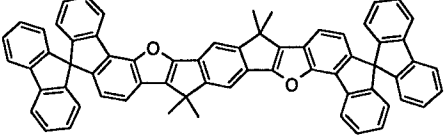
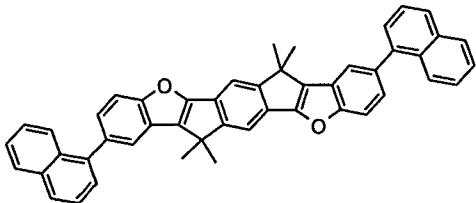
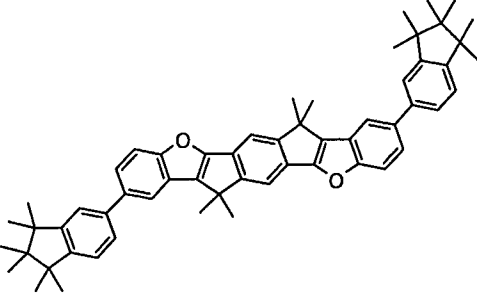
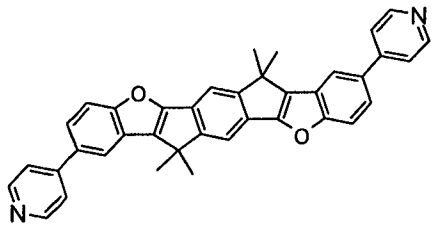
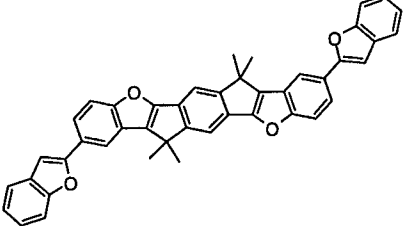
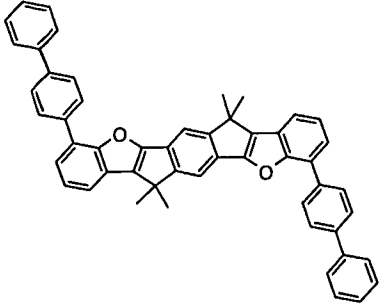
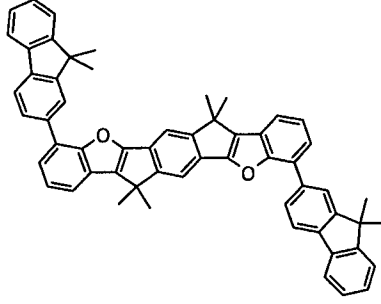
- 14 -

- Das Grundgerüst entspricht der Formel (I-1);
- Y ist gleich $C(R^2)_2$;
- Die Gruppen Ar^3 entsprechen einer Formel ausgewählt aus den Formeln (Ar³-1) bis (Ar³-9), bevorzugt der Formel (Ar³-1).

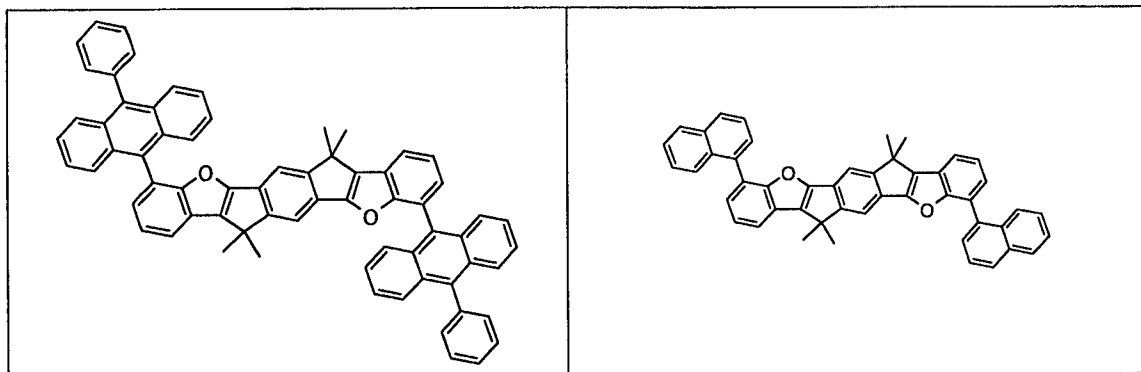
5 Die Verbindung der Formel (I) ist bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass der Wert für ihr Tripletniveau größer ist als der durch 2 geteilte Wert für ihr Singulett-Niveau. Die Werte für Singulett-Energieniveau und Triplet-Energieniveau werden dabei durch quantenmechanische Rechnung
10 bestimmt, wie in den Ausführungsbeispielen der WO 2015/036080, Abschnitt A), angegeben.

Folgende Verbindungen sind Beispiele für Verbindungen gemäß Formel (I):



	
<p>(9)</p>	<p>(10)</p>
<p>5</p>	
	
<p>(11)</p>	<p>(12)</p>
<p>10</p>	
	
<p>(13)</p>	<p>(14)</p>
<p>15</p>	
	
<p>(15)</p>	<p>(16)</p>
<p>20</p>	
	
<p>(17)</p>	<p>(18)</p>
<p>25</p>	
<p>30</p>	

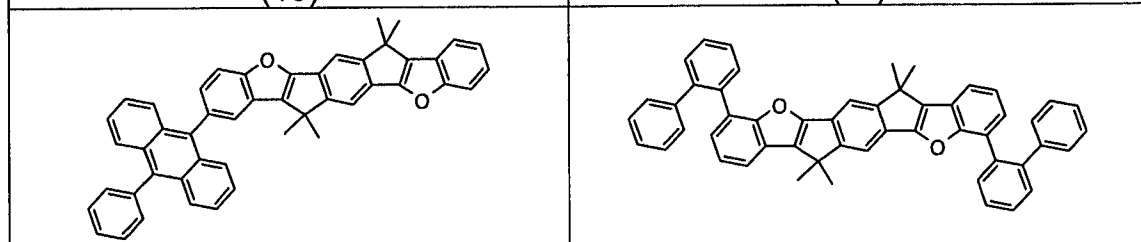
5



(19)

(20)

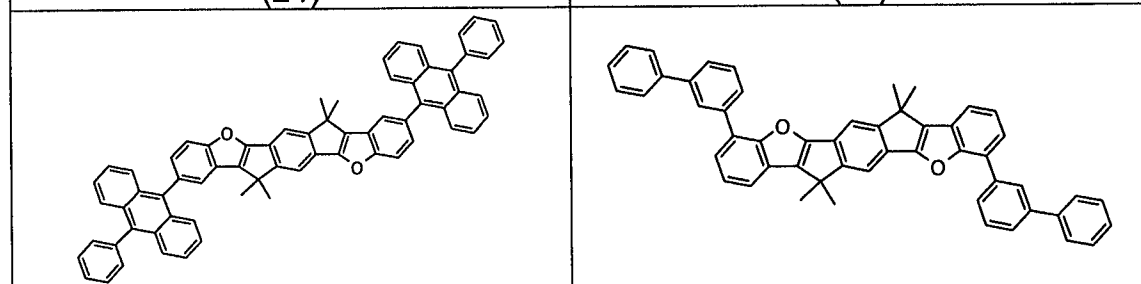
10



(21)

(22)

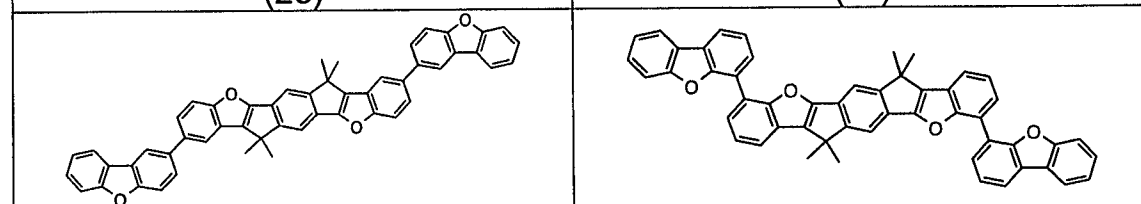
15



(23)

(24)

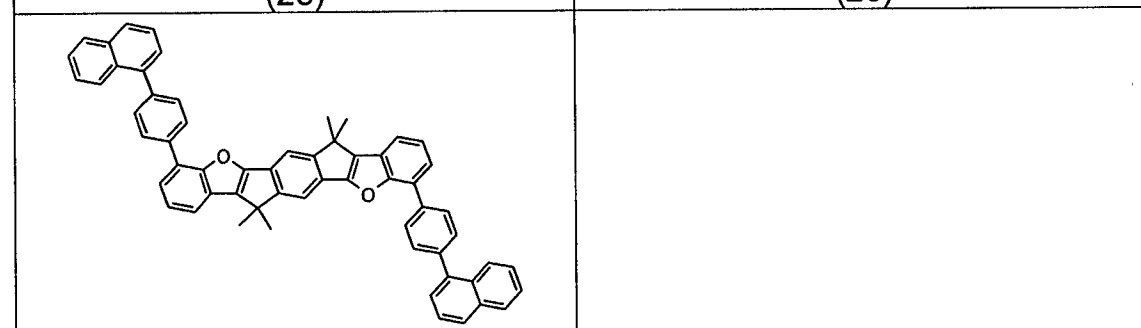
20



(25)

(26)

25



(27)

35

Die Verbindungen gemäß der vorliegenden Anmeldung können beispielsweise wie folgt hergestellt werden (vgl. allgemeines Schema der Ausführungsbeispiele unter A-1)):

5 Hierzu werden zunächst in einem ersten Schritt zwei Furan-enthaltende Gruppen I, die auch die Einheit Ar^3 umfassen, mit der zentralen Einheit Ar^1 über eine metallorganische Kupplungsreaktion verbunden. Die zentrale Einheit ist dabei difunktionell, so dass zwei Äquivalente der Furan-enthaltenden Verbindung mit einem Äquivalent der zentralen Einheit Ar^1 reagieren.

10

In einem zweiten Schritt wird die doppelt auftretende Ringschlussreaktion, die die Einheiten Ar^2 bildet, vorbereitet. Dies geschieht durch Reduktion zweier Estergruppen an der Einheit Ar^1 zu einer tertiären Alkoholgruppe, bevorzugt durch eine Alkylmagnesiumverbindung.

15

In einem dritten Schritt wird die doppelt auftretende Ringschlussreaktion vollzogen, durch Hinzufügen von Säure. Dadurch wird das Grundgerüst der Verbindung der Formel (I) erhalten. Dieses kann, wie im allgemeinen Schema unter A-2 gezeigt, weiter modifiziert werden, bevorzugt durch Bromierung und anschließende Einführung von aromatischen Gruppen durch metallorganische Kupplungsreaktion.

20

Die Synthese von Verbindungen der Formel (I), welche Silyl-Brücken enthalten ($Y = Si(R^2)_2$), kann beispielsweise gemäß den in Q.-W. Zhang et al., Synlett 2015, 26, 1145–1152 beschriebenen Verfahren erfolgen.

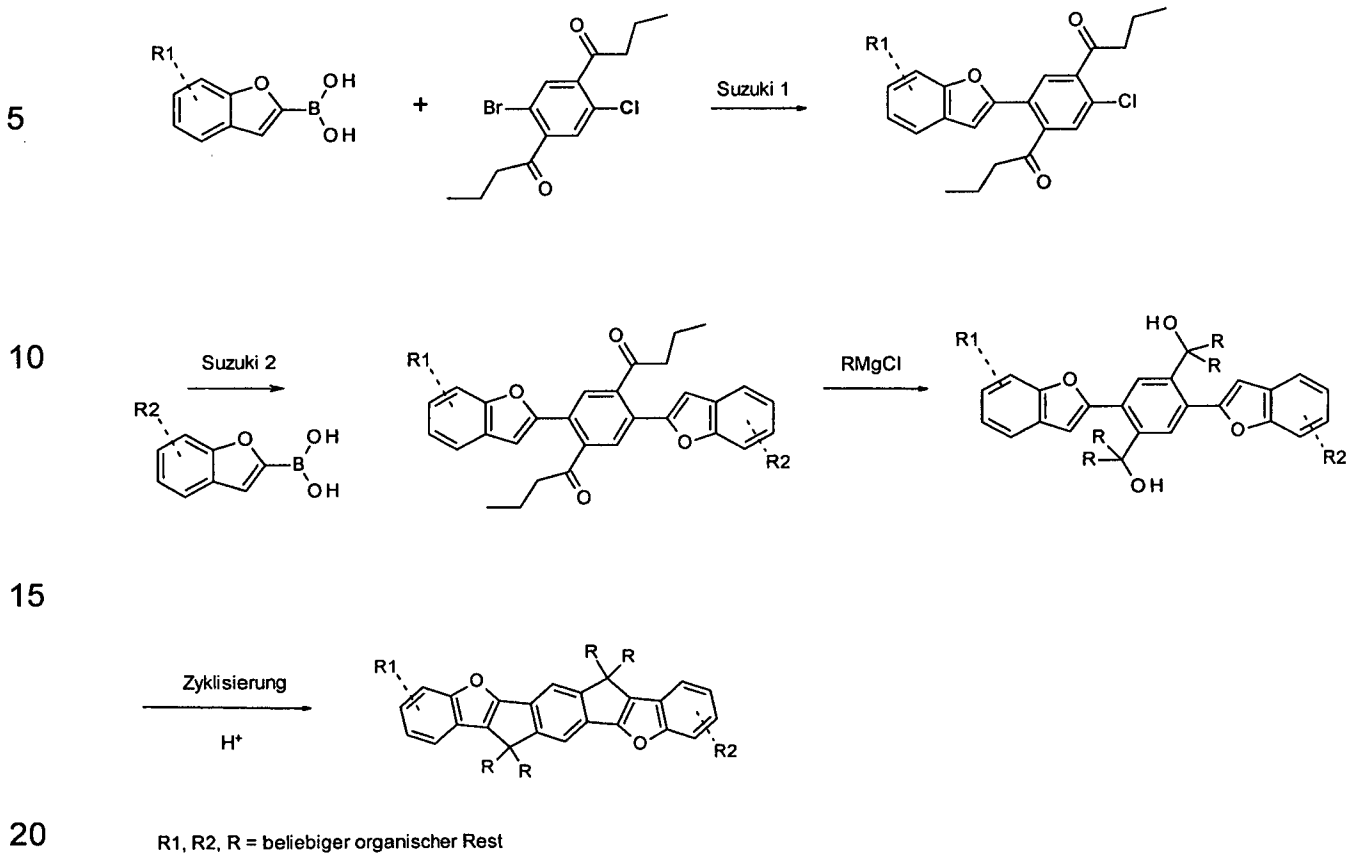
25

Für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Verbindungen (vgl. untenstehendes Schema) kann von einem mit zwei unterschiedlichen Halogengruppen substituierten Terephthalsäurederivat ausgegangen werden, welches sequenziell zunächst mit einer Benzofuran-Einheit, und dann mit einer zweiten Benzofuraneinheit verbunden wird. Die weiteren Schritte (Reduktion zum tertiären Alkohol und Ringschluss unter Säureeinwirkung) entsprechen denjenigen, die in dem Schema in A-1) für die symmetrischen Derivate gezeigt sind. Auf diese Weise können

30
35

- 18 -

Verbindungen erhalten werden, welche unterschiedliche Substituenten an den beiden endständigen Benzofurangruppen tragen.



Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung durch die folgenden, in der vorliegenden Reihenfolge durchgeführten Schritte gebildet wird:

- i) eine metallorganische Kupplungsreaktion zwischen zwei Verbindungen, die je eine Furangruppe enthalten, und einer Verbindung enthaltend die Einheit Ar¹,
- ii) die anschließende Reduktion einer in der Verbindung vorhandenen, an die Einheit Ar¹ gebundenen Estergruppe zu einer an ebendiese Einheit Ar¹ gebundenen tertiären Alkoholgruppe, und schließlich
- iii) eine Ringschlussreaktion dieser tertiären Alkoholgruppe unter Bildung einer Alkylenbrücke zwischen der Einheit Ar¹ und dem Furanring.

35

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind
5 beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie
10 beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer
15 an beliebigen, in Formel (I) mit R^1 , R^2 oder R^3 substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus
20 mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können
25 linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander
30 verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

35

- 20 -

Die entsprechenden Polymere enthaltend Einheiten der Formel (I) können beispielsweise als Triplet-Controll-Polymer für Triplet-Triplet-Annihilation verwendet werden. Die Gruppen der Formel (I) können dabei Anthracen-Gruppen gleichwertig ersetzen.

5 Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I) beschrieben.

10 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß 15 WO 04/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder 20 WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), 25 und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, 30 von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der Formel (I) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

35

- 21 -

- (A) SUZUKI-Polymerisation;
- (B) YAMAMOTO-Polymerisation;
- (C) STILLE-Polymerisation; und
- (D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

5 Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225, WO 2004/037887 und
10 WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

10 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen
15 oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-
20 Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol,
25 Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethyl-ether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-
30 Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

35 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend

- 22 -

mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in
5 WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden
10 die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in jeder Funktion in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden, beispielsweise als Matrixmaterial, als emittierendes Material, als Lochtransportierendes Material oder als elektronentransportierendes Material. Bevorzugt ist die Verwendung als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht, bevorzugt einer fluoreszierenden emittierenden
15 Schicht, die Verwendung als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportierenden Schicht einer OLED, und die Verwendung als emittierendes Material, bevorzugt als blau fluoreszierendes Material, in einer emittierenden Schicht.
20

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs),
30 organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt
35 organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I). Bevorzugt ist die elektronische Vorrichtung gewählt aus den oben angegebenen Vorrichtungen. Besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält. Ganz besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I).

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen.

Die Abfolge der Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist bevorzugt die folgende: Anode-Lochinjektionsschicht-Lochtransportschicht-emittierende Schicht-Elektronentransportschicht-Elektroneninjektionsschicht-Kathode. Dabei müssen nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein, und es können zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein, beispielsweise eine Elektronenblockierschicht anodenseitig an die emittierende Schicht angrenzend, oder eine Lochblockierschicht kathodenseitig an die emittierende Schicht angrenzend.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen

- 24 -

diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissions-
maxima 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 und die blaues oder grünes oder gelbes
5 oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt
sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten,
wobei bevorzugt mindestens eine dieser Schichten mindestens eine
Verbindung gemäß Formel (I) enthält und wobei die drei Schichten blaue,
grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau
10 siehe z. B. WO 2005/011013). Es soll angemerkt werden, dass sich für die
Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender
Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung
eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.
Alternativ und/oder zusätzlich können in einer derartigen organischen
15 Elektrolumineszenzvorrichtung die erfindungsgemäßen Verbindungen
auch in der Lochtransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden
sein.

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich insbesondere zur
20 Verwendung als Matrixverbindung für eine Emitterverbindung, bevorzugt
eine blau emittierende Emitterverbindung, besonders bevorzugt für eine
blau fluoreszierende Emitterverbindung.

Wird die Verbindung als Matrixverbindung in einer emittierenden Schicht
25 verwendet, ist es bevorzugt, dass sie Triplet-Triplet-Annihilation bzw.
Triplet-Triplet-Fusion erlaubt. Darunter versteht man einen Mechanismus,
bei dem je zwei Tripletzustände zu einem Singulett-Zustand kombinieren,
wodurch sich die Effizienz der Singulett-OLED erhöht. Bevorzugt ist daher,
wenn die Verbindung der Formel (I) als Matrixmaterial in der emittierenden
30 Schicht eingesetzt wird, dass die Triplett-Niveaus der Materialien der an
die emittierende Schicht angrenzenden Schichten größer sind als die der
Verbindung der Formel (I). Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Triplet-
Niveau der emittierenden Verbindung, die zusammen mit der Verbindung
der Formel (I) in der emittierenden Schicht vorliegt, höher liegt als das
35 Triplet-Niveau der Verbindung der Formel (I).

- 25 -

5 Wird die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial eingesetzt, kann sie in Kombination mit beliebigen, dem Fachmann bekannten emittierenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt wird sie in Kombination mit den unten angegebenen bevorzugten emittierenden Verbindungen eingesetzt, besonders den unten angegebenen bevorzugten fluoreszierenden Verbindungen.

10 Für den Fall, dass die emittierende Schicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine Mischung aus einer emittierenden Verbindung und einer Matrixverbindung enthält, gilt folgendes:
Der Anteil der emittierenden Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.1 und 50.0 %, besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 %, und ganz besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 %. Entsprechend beträgt der Anteil des
15 Matrixmaterials bzw. der Matrixmaterialien bevorzugt zwischen 50.0 und 99.9 %, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 %, und ganz besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 %.

20 Dabei wird unter den Angaben der Anteile in % im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Vol.-% verstanden, wenn die Verbindungen aus der Gasphase aufgebracht werden, und es wird darunter Gew.-% verstanden, wenn die Verbindungen aus Lösung aufgebracht werden.

25 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I) als Lochtransportmaterialien in einer lochtransportierenden Schicht eingesetzt. Dies kann eine beliebige zwischen Anode und emittierender Schicht angeordnete Schicht sein, beispielsweise eine Lochinjektionsschicht, eine Lochtransportschicht oder eine Elektronenblockierschicht. Bevorzugt ist es eine Lochtransportschicht,
30 d.h. eine Schicht, die sich zwischen der Lochinjektionsschicht und der Elektronenblockierschicht bzw. der emittierenden Schicht befindet.

35 Wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder einer Elektronenblockierschicht verwendet, so kann die Verbindung als

- 26 -

Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 %, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die organische Schicht enthaltend die Verbindung der Formel (I) dann zusätzlich einen oder mehrere p-Dotanden. Als p-Dotanden werden gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt solche organischen Elektronenakzeptorverbindungen eingesetzt, die eine oder mehrere der anderen Verbindungen der Mischung oxidieren können.

5

10

Wird die Verbindung der Formel (I) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt, so ist sie bevorzugt eine blau fluoreszierende emittierende Verbindung. Bevorzugt wird sie in diesem Fall in Kombination mit mindestens einer weiteren Verbindung (Matrixverbindung) in der emittierenden Schicht verwendet. Dabei gelten für die Anteile der emittierenden Verbindung der Formel (I) und der Matrixverbindung die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen. Bevorzugte Matrixverbindungen zur Kombination mit der Verbindung der Formel (I) in ihrer Funktion als emittierende Verbindung sind gewählt aus den im Folgenden genannten bevorzugten Klassen von Matrixverbindungen.

15

20

Im Folgenden sind allgemein bevorzugte Materialklassen zur Verwendung als entsprechende Funktionsmaterialien in den erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

25

Als phosphoreszierende emittierende Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren 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 phosphoreszierende emittierende Verbindungen Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

30

35

- 27 -

Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

5 Beispiele der oben beschriebenen phosphoreszierenden emittierenden Verbindungen können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und
10 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 Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphores-
15 zierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs einsetzen.

Bevorzugte fluoreszierende Emittierer sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem
20 Arylamin 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
25 Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders 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
30 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 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysen-
35 diamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am

- 28 -

Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Emittierender sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß
 5 WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und WO 2013/185871 offenbarten Pyren-Arylamine. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2014/037077 offenbarten Benzoindenofluoren-Amine, die in WO 2014/106522 offenbarten
 10 Benzofluoren-Amine und die in WO 2014/111269 offenbarten erweiterten Indenofluorene.

Bevorzugte fluoreszierende emittierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

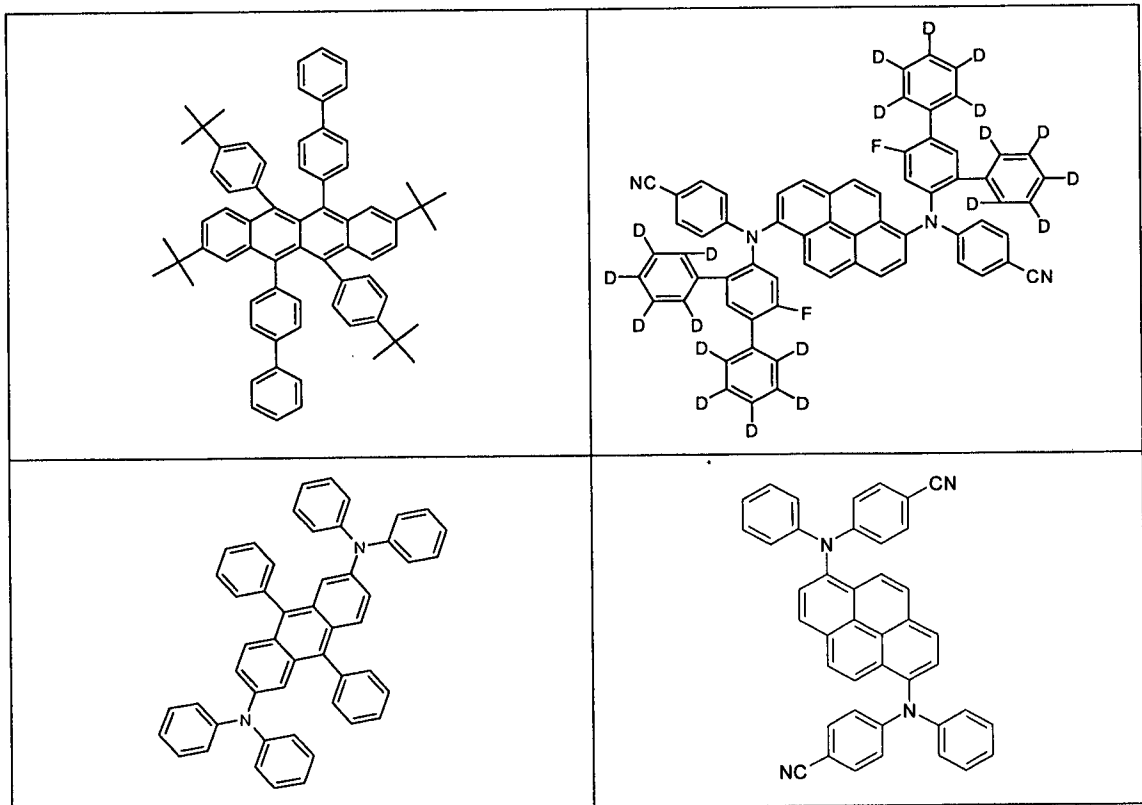
15

20

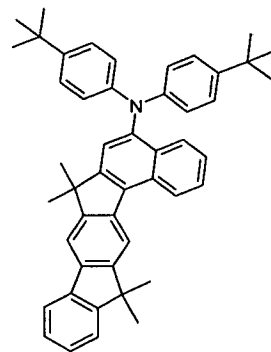
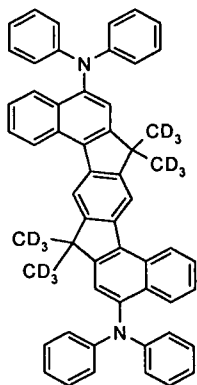
25

30

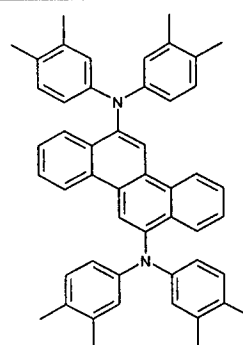
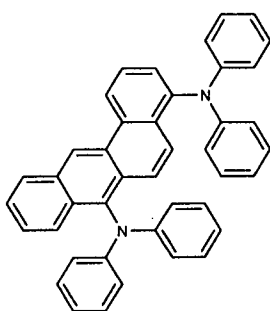
35



5

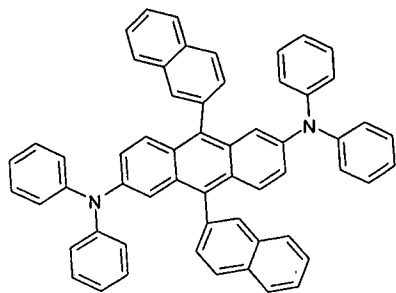


10

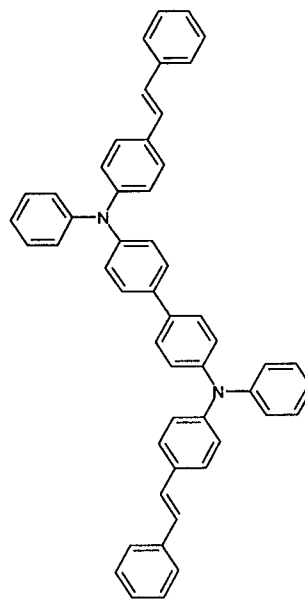


15

20



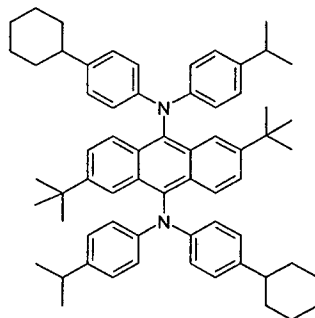
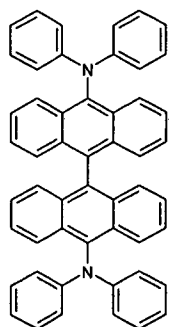
25



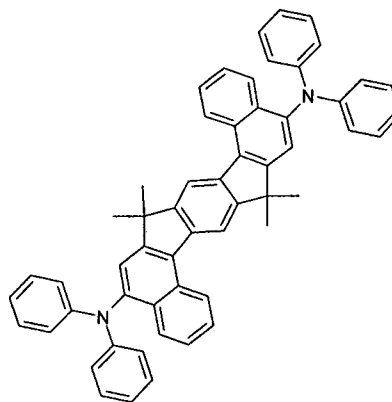
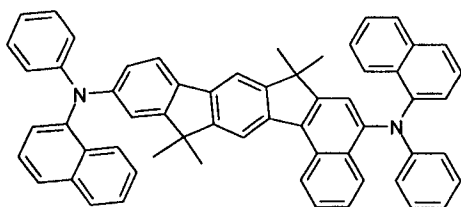
30

35

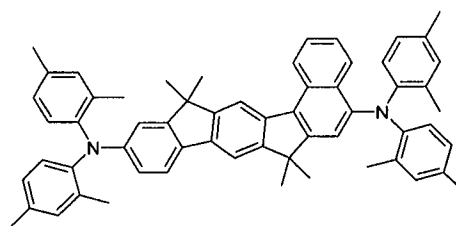
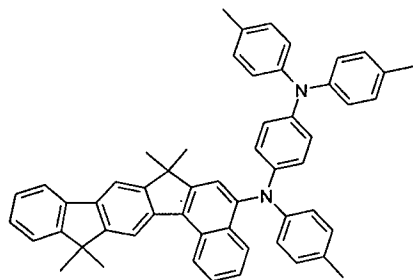
5



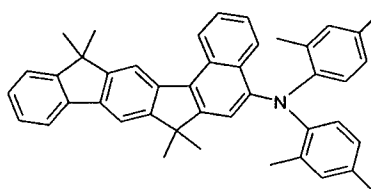
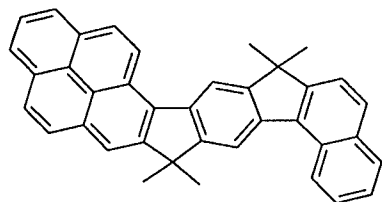
10



15

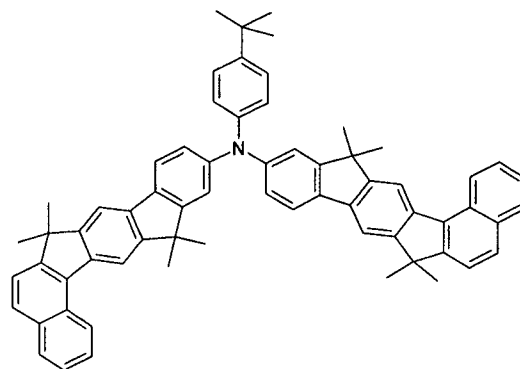
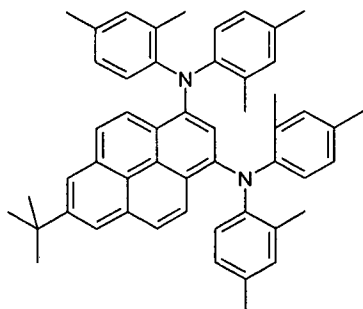


20



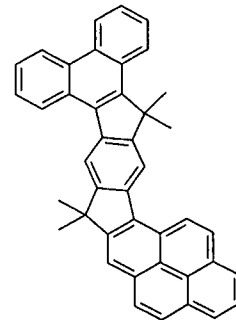
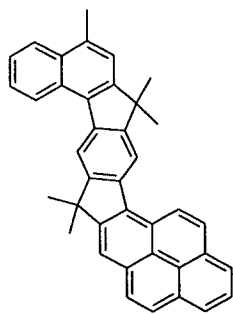
25

30

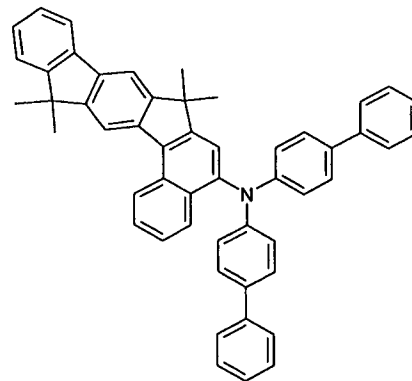
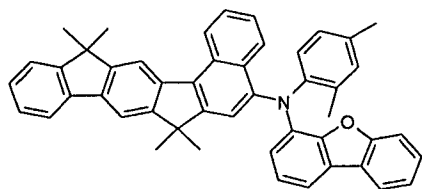


35

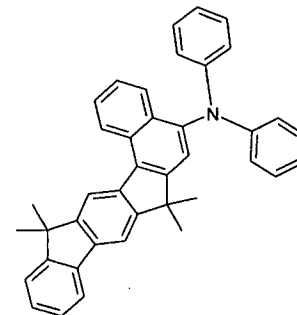
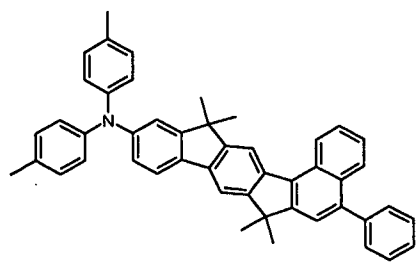
5



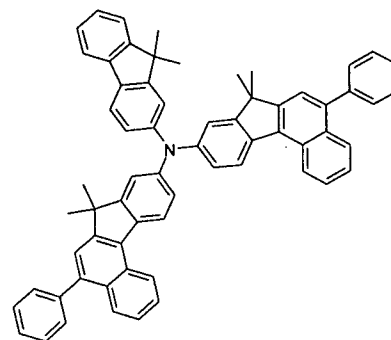
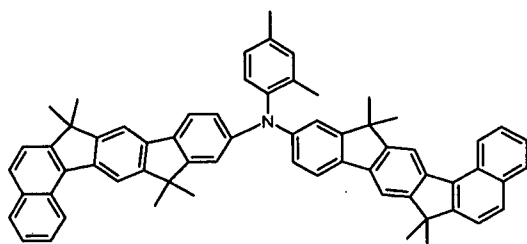
10



15



20

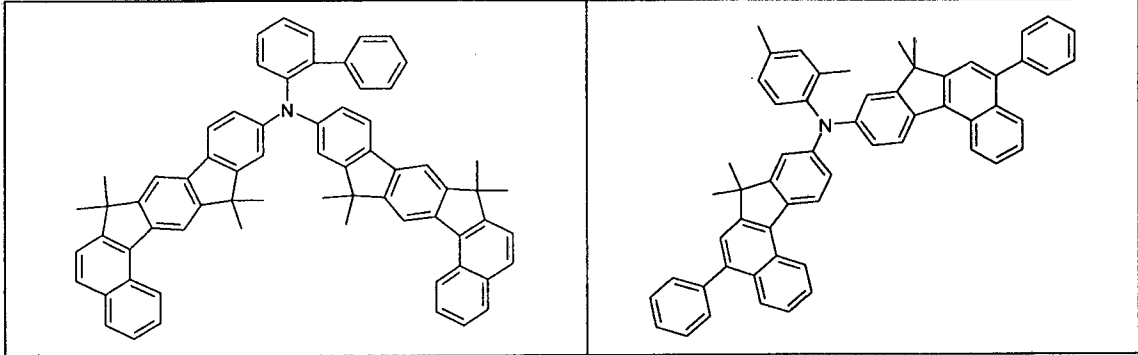


25

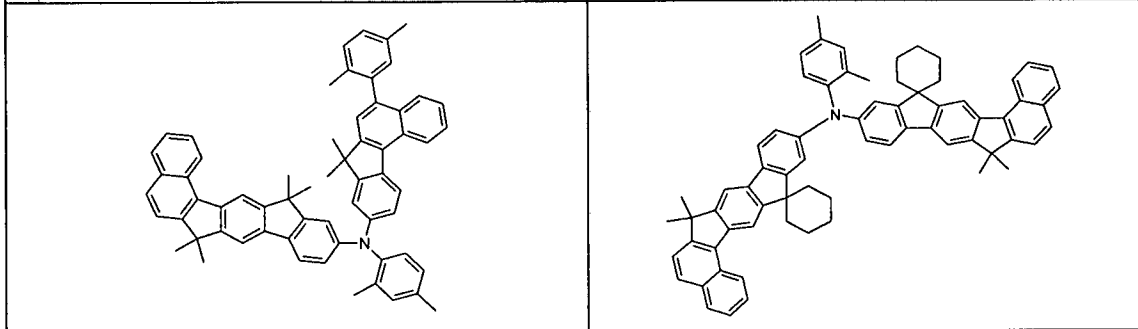
30

35

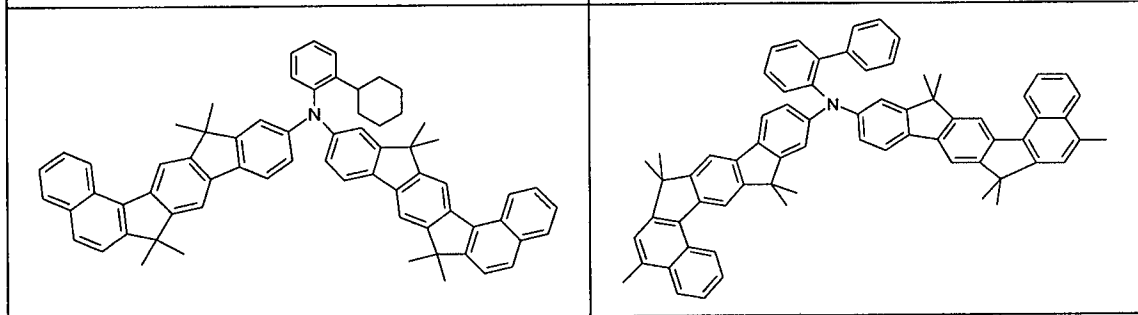
5



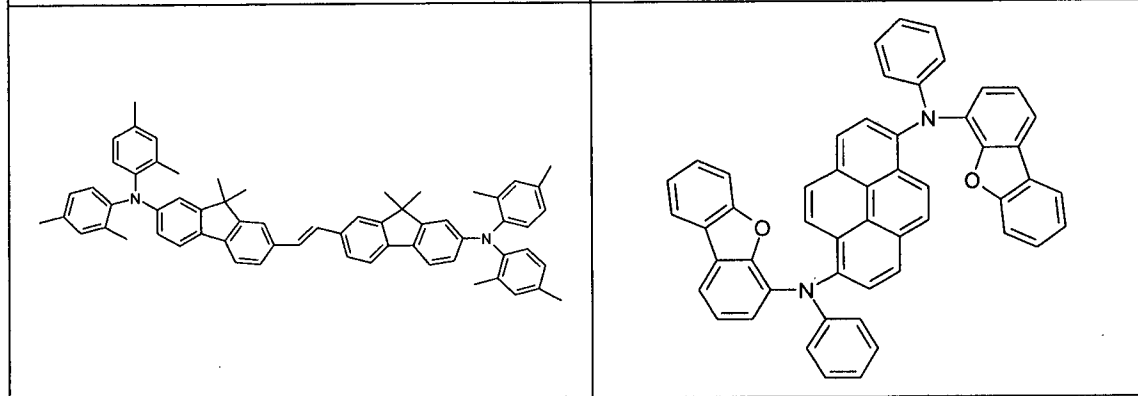
10



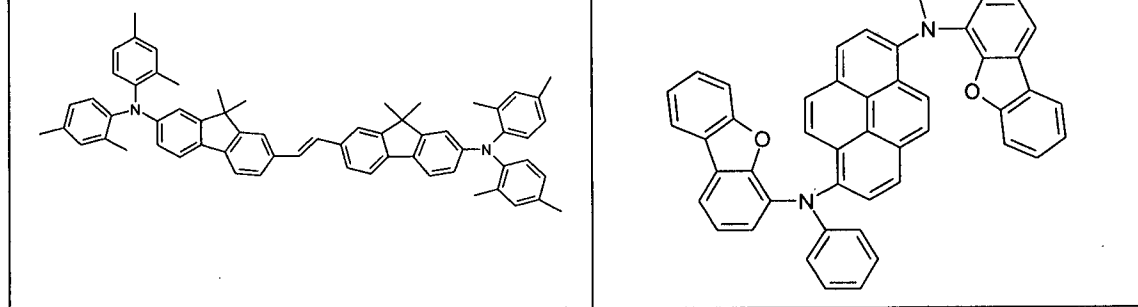
15



20



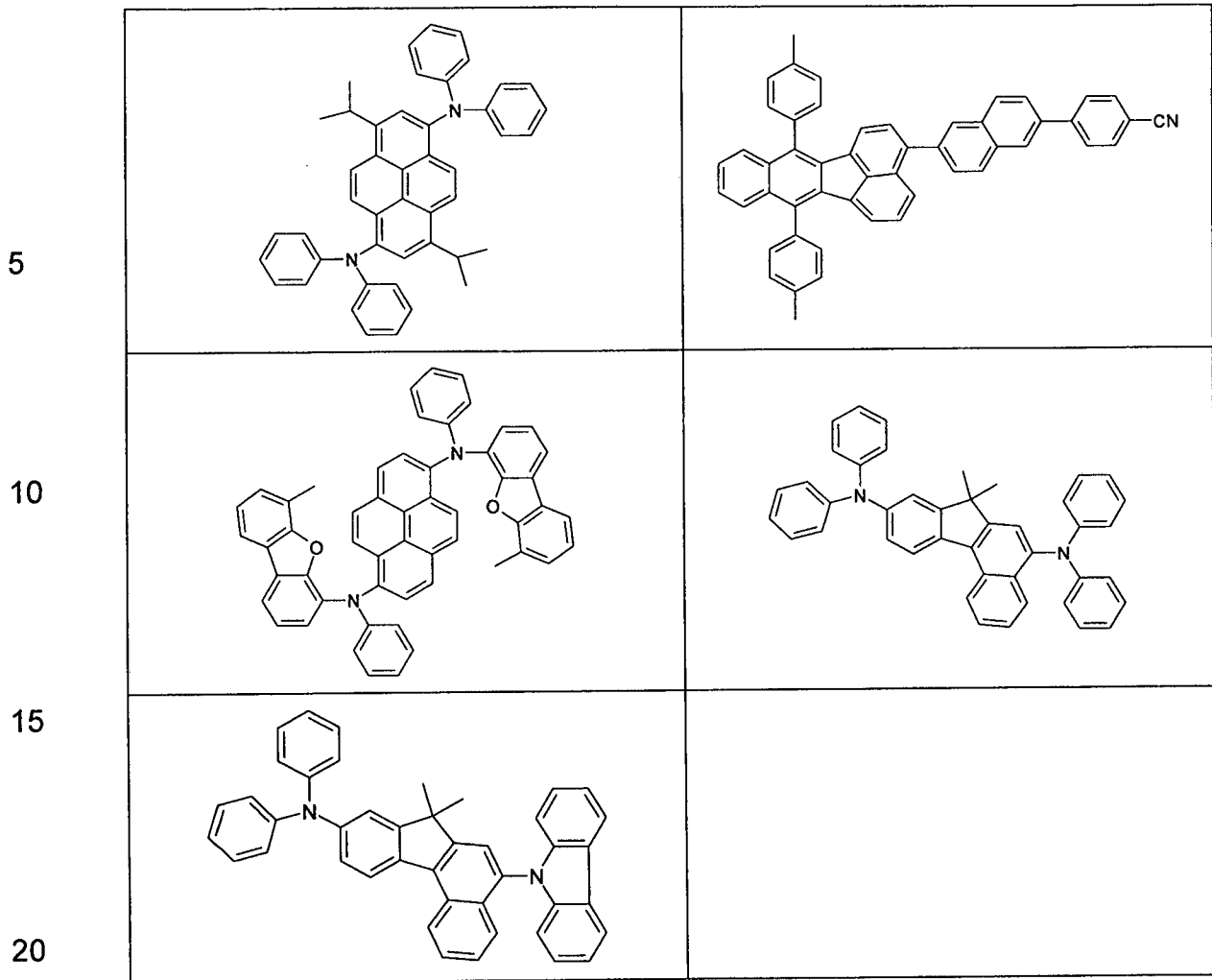
25



30

35

- 33 -



Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende emittierende Verbindungen sind aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052,

- 34 -

Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BA1q, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729 und Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730.

5

Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit fluoreszierenden emittierenden Verbindungen sind neben den Verbindungen der Formel (I) ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren 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.

10

15

20

25

30

35

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder

- 35 -

andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

5 Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben der Verbindungen der Formel (I) Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, 10 Monobenzoidenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoidenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2014/015937, WO 2014/015938 und 15 WO 2014/015935), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß WO 2013/083216) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

20 Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, 25 beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet 30 werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, 35 Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür

- 36 -

Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10⁻⁷ 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 10⁻⁵ mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren,

- 37 -

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).

5 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt
10 werden.

Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein
15 Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen gemäß Formel (I) ist es bevorzugt, dass die Schicht enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) aus Lösung aufgebracht wird. Bevorzugt ist dies die
20 emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

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

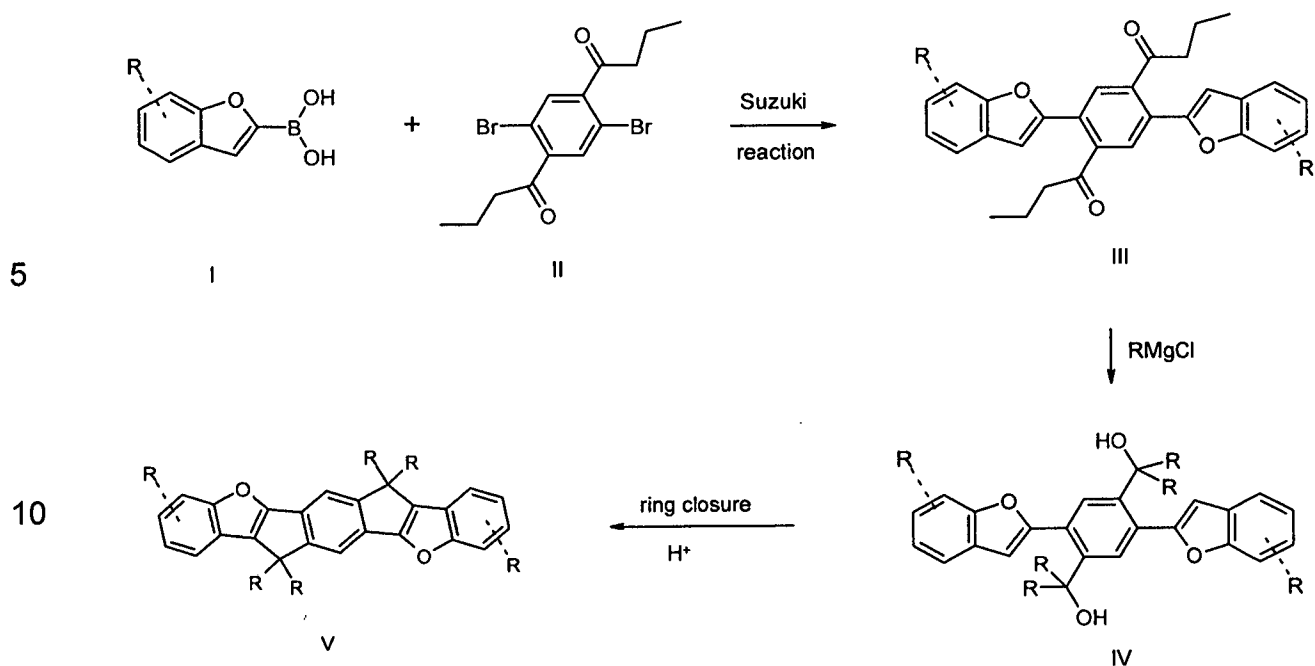
Ausführungsbeispiele

30 A) Synthesebeispiele

A-1) Synthese des Grundgerüsts der Verbindungen

35

- 38 -



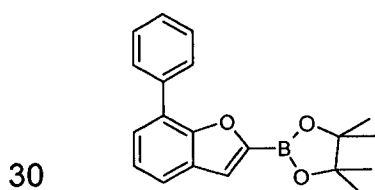
A-1-1) Synthese der Verbindung I:

Die Verbindung mit $R = H$ (Ia) ist kommerziell erhältlich. Analoge Verbindungen mit $R \neq H$ sind, sofern sie nicht kommerziell erhältlich sind, nach dem folgenden Verfahren oder nach Verfahren, die in

20 WO 2012/165612 A1, A. S. K. Hashmi, Tetrahedron, 65 (2009) 9021-9029, oder Org. Biomol. Chem. 2014, 12, 4747-4753 beschrieben sind, erhältlich:

Für $R \neq H$, z. B. unten gezeigte Verbindung Ib, wird die Synthese wie folgt

25 durchgeführt:

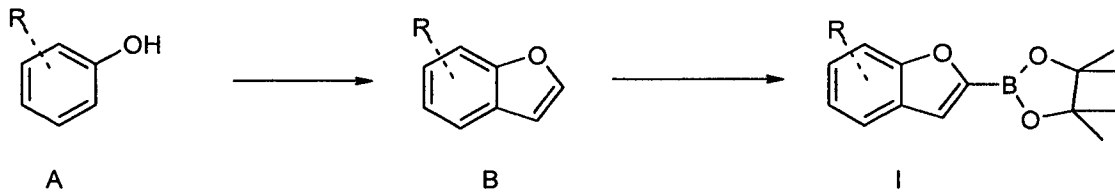


Ib

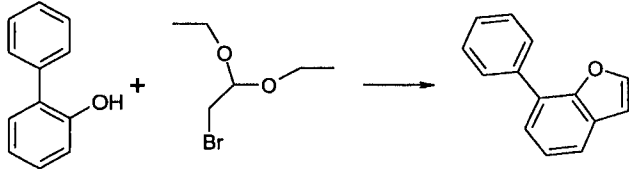
A-1-1-1) Allgemeines Schema für Synthese von Verbindungen des Typs I

35

- 39 -



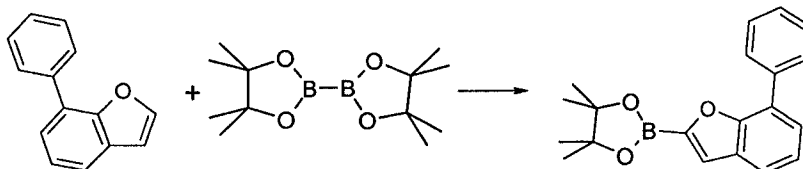
5 A-1-1-2) Konkretes Verfahren zur Herstellung der Verbindung Ib



10

In einem 500 mL Zweihalskoben werden 35 g (206 mmol) Biphenyl-2-ol, 85.3 g (617 mmol) Kaliumcarbonat und 47 mL (308 mmol) 2-Brom-1,1-diethoxy-ethan in 200 mL wasserfreiem DMF vorgelegt und 16 Stunden bis zum vollständigen Umsatz refluxiert. Anschließend wird die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 400 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wird mit 300 mL Toluol erweitert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit 200 mL Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden dreimal mit 20%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen, über Kieselgel filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 600 mL wasserfreiem Toluol gelöst und in einem 1 L Zweihalskolben mit Wasserabscheider vorgelegt, mit 5 g Amberlyst 15 versetzt und 15 Stunden bei 125 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Heptan/Toluol 9:1) werden 31 g (160 mmol; 78 % d. Th.) farbloses Öl erhalten.

30



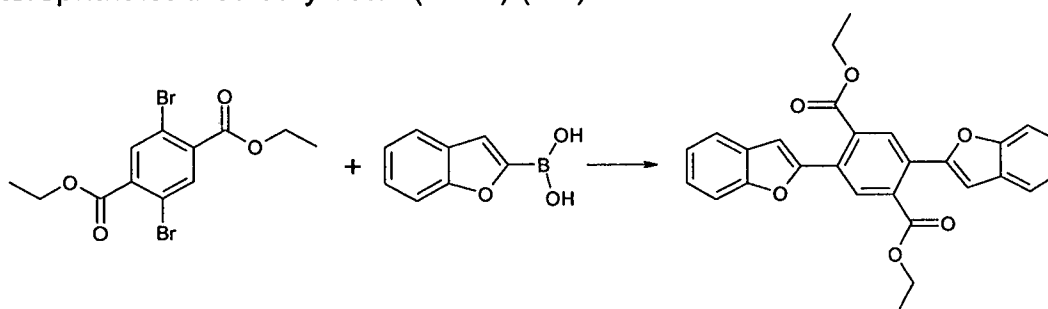
35

In einem 1 L Zweihalskolben werden 36 g (185 mmol) der oben erhaltenen Verbindung und 24.7 g (97 mmol) Bis-pinacolato-diboron in 400 mL

- 40 -

Heptan vorgelegt. Anschließend werden 123 mg (0.19 mmol) (1,5-Cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer und 99.5 mg (0.37 mmol) 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl zugegeben und über 16 h bei 35 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Heptan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 51 g (159 mmol; 86 % d. Th.) farbloser Feststoff.

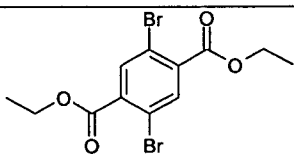
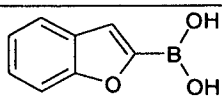
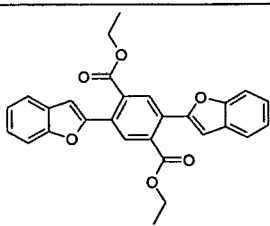
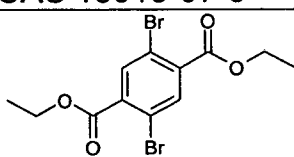
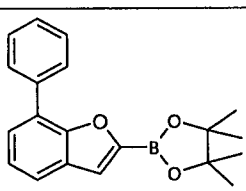
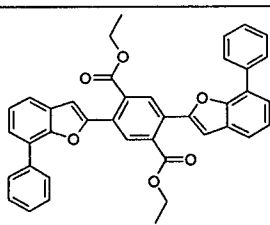
A-1-2) Synthese von III am Beispiel von 2,5-Bis-benzofuran-2-yl-terephthalsäurediethylester (Ar=H) (IIIa)



In einem 2 L Vierhalskolben werden 35 g (0.09 mol) 2,5-Dibrom-terephthalsäurediethylester, 33.5 g (0.2 mmol) Benzofuran-2-ylboronsäure und 46.9 g (0.19 mol) Trikaliumphosphat Monohydrat in 800 mL Toluol/Dioxan/Wasser (2:1:1) vorgelegt. Nach Zugabe von 413 mg (1.8 mmol) Palladiumacetat und 3.36 g (11 mmol) wird eine Stunde refluxiert. Anschließend wird die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und die organische Phase mit Ethylacetat erweitert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit 300 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit 400 mL Methanol versetzt und 20 Minuten bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 40.9 g (0.09 mol, 98 %) gelber Feststoff.

Analog können auch folgende Verbindungen hergestellt werden:

35

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	 CAS 18013-97-3			98 %
10				91 %

A-1-3) Synthese von IV am Beispiel von 2-[2,5-Bis-benzofuran-2-yl-4-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-phenyl]-propan-2-ol (Ar = H) (IVa)

15

In einem 4 L Vierhalskolben werden 46.6 g (0.2 mol) wasserfreies Ceriumchlorid in 300 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 40.9 g (0.09 mol) 2,5-Bis-benzofuran-2-yl-terephthalsäurediethylester, gelöst in 700 mL wasserfreiem THF, langsam hinzu getropft, sodass die Innentemperatur unter 5 °C bleibt. Nach vollständiger Zugabe wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

20 Nach vollständigem Umsatz werden 400 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung hinzu getropft, sodass die Temperatur unter 20°C bleibt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und der Feststoff mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wird gründlich mit Ethylacetat gewaschen und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Ethylacetat (200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach Zugabe von 400

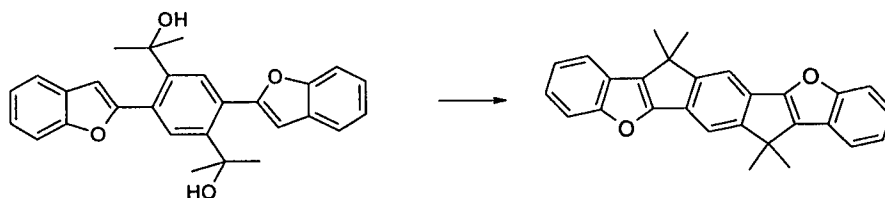
30 mL Heptan wird anschließend bei 60 °C für 30 Minuten gerührt. Das gewünschte Produkt fällt als hellgelber Feststoff aus. Ausbeute: 35 g (82 mmol, 92 %)

Analog können auch folgende Verbindungen hergestellt werden:

35

- 42 -

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5		MeMgCl		92 %
10		MeMgCl		79 %

A-1-4) Synthese von **V** am Beispiel von Ar=H (**Va**)

In einem 2 L Vierhalskolben werden 24 g (0.25 mol) Polyphosphorsäure in 200 mL Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 16 mL Methansulfonsäure zugetropft. Anschließend werden 35 g (0.08 mol) **IVa**, gelöst in 900 mL Dichlormethan, langsam bei 0 °C zugetropft und zwei Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktion mit 100 mL Ethanol versetzt und 30 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch werden weitere 700 mL Ethanol zugefügt und das Dichlormethan wird unter vermindertem Druck entfernt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert. Die weitere Aufreinigung erfolgt mittels Heißextraktion über Aluminiumoxid mit Toluol/Heptan 1:2 und mehrfacher Umkristallisation aus Heptan/Toluol. Nach zweimaliger Sublimation bei 10⁻⁵ bar und >250 °C wird das Produkt in einer HPLC-Reinheit >99.9 % erhalten. Ausbeute: 8.4 g (22 mmol; 27 %) hellgelber Feststoff

25

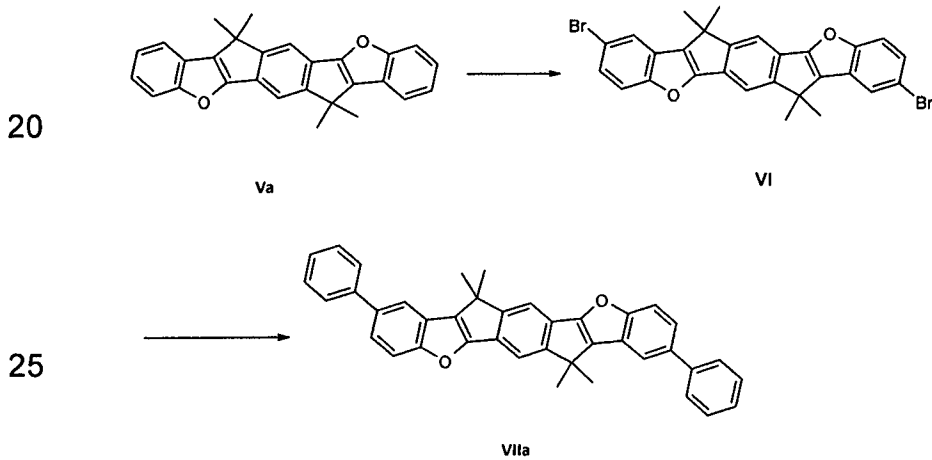
30

35

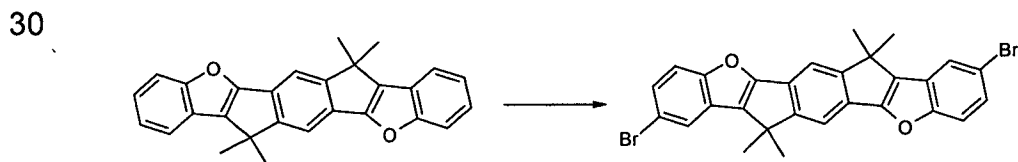
Analog können folgende Verbindungen hergestellt werden:

	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
5			27 %
10			52 %

15 A-2) Einführung von Substituenten am Grundgerüst der Verbindung durch Bromierung und Suzuki-Reaktion



A-2-1) Bromierung von Va am Beispiel von VI:



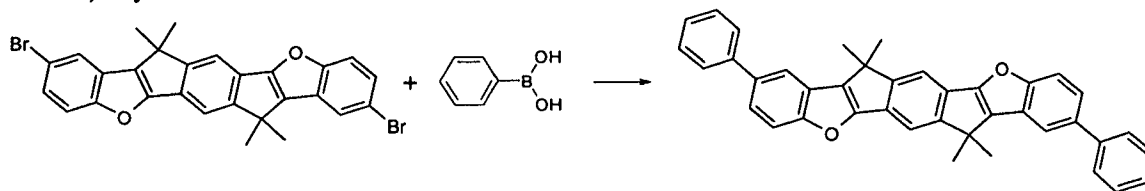
35

- 44 -

In einem 1 L Vierhalskolben werden 15 g (38.5 mmol) **Va** in 400 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 14 g (78.6 mmol) NBS und 568 mg (1.9 mmol) Eisen(III)bromid versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Feststoff mit Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit etwas Ethanol gewaschen. Beide Feststoffe werden vereint, in Toluol gelöst und über Aluminiumoxid filtriert. Nach weiterer Umkristallisation aus Heptan und Toluol wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.7 g (21 mmol; 56 %)

A-2-2) Synthese von **VIIa**:

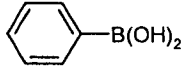
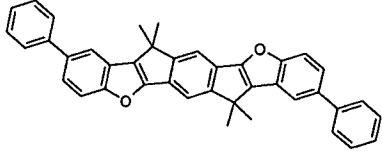
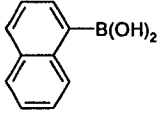
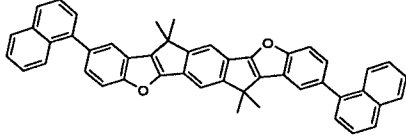
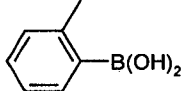
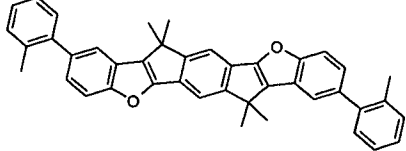
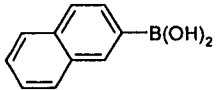
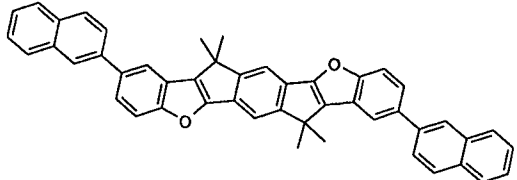
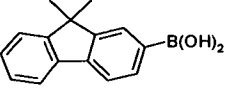
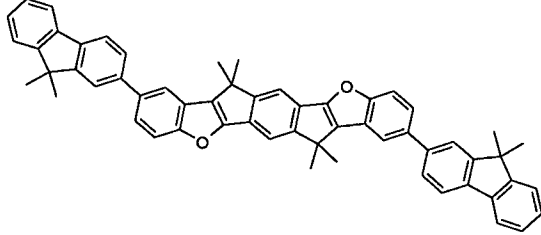
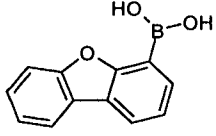
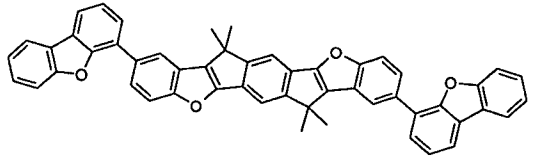


In einem 1 L Vierhalskolben werden 20 g (36 mmol) **VIIa**, 10 g (82 mmol) Phenylboronsäure und 18.6 g (81 mmol) Trikaliumphosphat Monohydrat in 600 mL Toluol/Dioxan/Wasser (1:1:1) vorgelegt. Anschließend werden 161 mg (0.72 mmol) Palladiumacetat und 1.3 g (4.32 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin zugegeben und 16 h bis zum vollständigen Umsatz refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase mit 300 mL Ethylacetat erweitert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff über Aluminiumoxid heiß extrahiert (Toluol/Heptan). Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und mehrmals aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Nach zweimaliger Sublimation (10^{-6} bar >300 °C) wird das Produkt als hellgelber Feststoff mit einer HPLC-Reinheit >99.9 % erhalten. Ausbeute: 9.3 g (17 mmol; 48 %).

Analog können folgende Verbindungen hergestellt werden:

35

- 45 -

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt VII	Aus- beute
5		VI		48 %
		VI		37 %
10		VI		46 %
15		VI		43 %
20		VI		49 %
25		VI		47 %

B) Device-Beispiele

30 Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

35

- 46 -

In den folgenden Beispielen (siehe Tabellen 1 bis 3) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Als Substrate werden Glassubstrate verwendet, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau:
5 Substrat / Buffer / Lochinjektionsschicht 1 (95% HTL1+ 5% HIL, 20 nm) /
Lochtransportschicht (HTL2, Dicke in Tabelle 1 angegeben) /
Emissionsschicht (EML, 20 nm) / Elektronentransportschicht (ETL, 20 nm)
/ Elektroneninjectionsschicht (EIL, 3 nm) und abschließend eine Kathode.
Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Als
10 Buffer wird eine 20 nm dicke Schicht Clevios P VP Al 4083 (bezogen von Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen) durch Spincoating aufgebracht. Alle restlichen Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Der Aufbau der OLEDs ist in Tabelle 1 gezeigt. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

15 Die Emissionsschicht (EML) besteht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Host=H) und einer emittierenden Verbindung (Dotand=D), die dem Matrixmaterial durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:D1 (95%:5%)
20 bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95% und D1 in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren aufgenommen, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in
25 Abhängigkeit der Leuchtdichte unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) berechnet. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² aufgenommen und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe EQE @ 1000 cd/m²
30 bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Die erhaltenen Daten für die verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

35 **Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrix in fluoreszierenden OLEDs**

Es werden die erfindungsgemäßen Verbindungen H1 und H2 einzeln als Matrix in der emittierenden Schicht von OLEDs eingesetzt (Struktur s. Tabelle 3). Als Emittiermaterial der emittierenden Schicht wird dabei die Verbindung D verwendet. Die erhaltenen OLEDs sind E1 und E2. Sie zeigen sehr gute externe Quanteneffizienten (EQE) bei tiefblauer Emission (Tabelle 2).

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterialien in OLEDs

Beispiel E3, in dem die erfindungsgemäße Verbindung H1 als Lochtransportmaterial in der Lochtransportschicht eingesetzt wird, zeigt ebenfalls eine gute externe Quanteneffizienz bei tiefblauer Emission (Tabelle 2). Dies belegt die gute Eignung der erfindungsgemäßen Verbindungen als lochtransportierende Verbindungen.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

<i>Bsp.</i>	<i>HTL (20 nm)</i>	<i>EML (Dicke / 20nm)</i>
E1	HTL2	H-1(95%):D(5%)
E2	HTL2	H-2(95%):D(5%)
E3	H-1	BH (95%):D(5%)

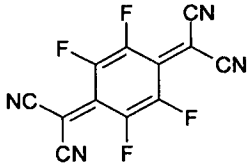
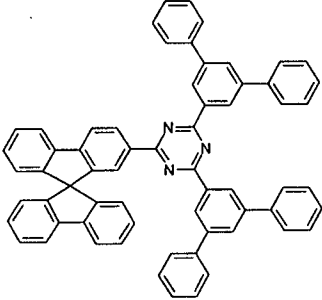
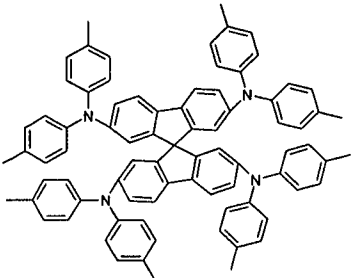
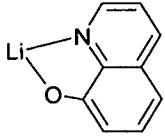
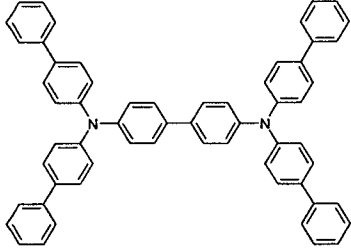
Tabelle 2: Daten der OLEDs

<i>Bsp.</i>	<i>EQE [%]</i> @ <i>1000 cd/m²</i>	<i>CIE x</i>	<i>CIE y</i>
E1	6.3	0.139	0.143
E2	6.5	0.142	0.135
E3	5.7	0.142	0.158

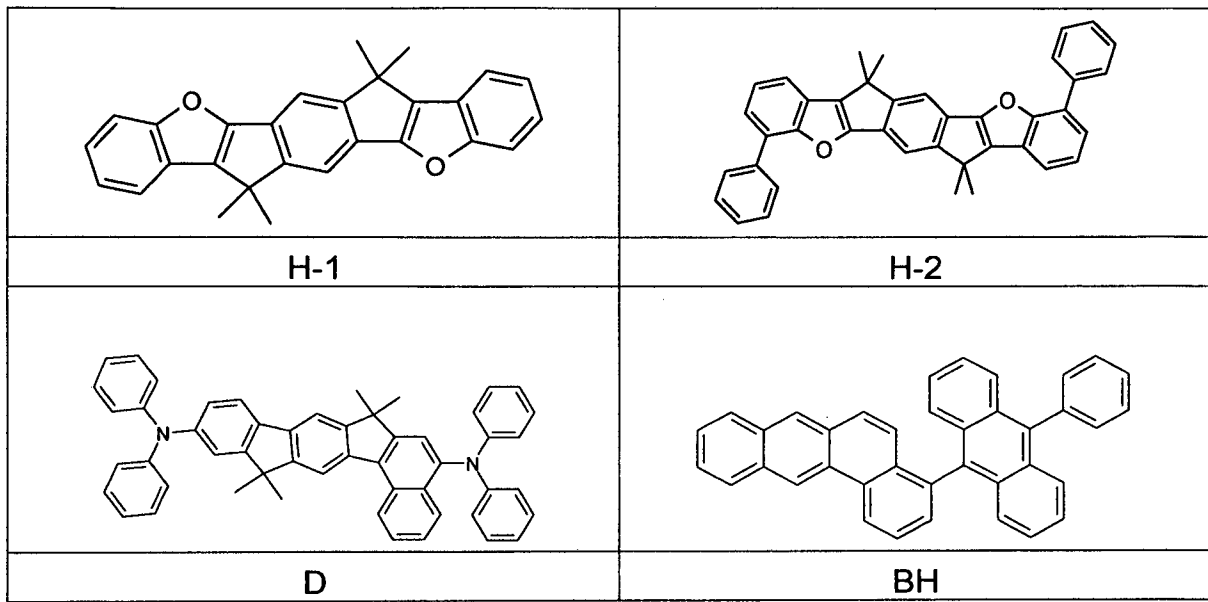
5

10

Tabelle 3: Strukturen der verwendeten Materialien

	
HIL	ETL
	
HTL1	EIL
	
HTL2	

35



15

20

25

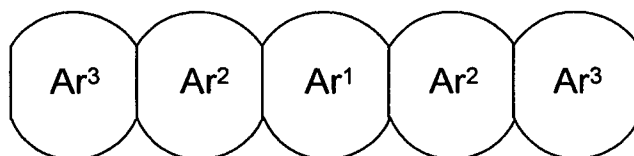
30

35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß einer Formel (I)

5



Formel (I),

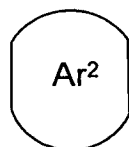
10

wobei für die auftretenden Variablen gilt:



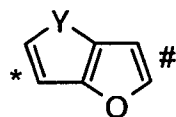
15

ist ein Benzolring, der jeweils mit Resten R¹ substituiert sein kann;



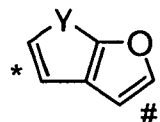
20

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Einheiten der Formel (Ar²-1) oder (Ar²-2)



25

Formel (Ar²-1)



30

Formel (Ar²-2),

wobei die mit * markierte Bindung jeweils diejenige Bindung ist, über die die Einheit an die Gruppe Ar¹ ankondensiert ist, und die mit #

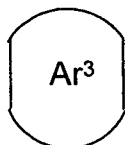
35

- 51 -

markierte Bindung jeweils diejenige Bindung ist, über die die Einheit an die Gruppe Ar^3 ankondensiert ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $\text{C}(\text{R}^2)_2$ oder $\text{Si}(\text{R}^2)_2$;

5



10

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit Resten R^3 substituiert sein können;

15

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus $\text{H}, \text{D}, \text{F}, \text{C}(=\text{O})\text{R}^4, \text{CN}, \text{Si}(\text{R}^4)_3, \text{N}(\text{R}^4)_2, \text{P}(=\text{O})(\text{R}^4)_2, \text{OR}^4, \text{S}(=\text{O})\text{R}^4, \text{S}(=\text{O})_2\text{R}^4$, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^1, R^2 bzw. R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkynylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkynylgruppen durch $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^4)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^4$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4-$, NR^4 , $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^4)$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

20

25

30

35

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus $\text{H}, \text{D}, \text{F}, \text{C}(=\text{O})\text{R}^5, \text{CN}, \text{Si}(\text{R}^5)_3, \text{N}(\text{R}^5)_2, \text{P}(=\text{O})(\text{R}^5)_2, \text{OR}^5$,

- 52 -

5 $S(=O)R^5$, $S(=O)_2R^5$, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinygruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^4 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und

10 heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinygruppen durch $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $C=O$, $C=NR^5$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^5-$, NR^5 , $P(=O)(R^5)$, $-O-$,

15 $-S-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können;

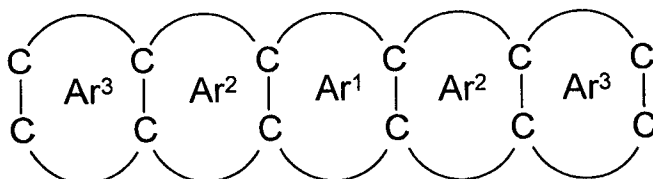
R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis

20 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste R^5 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen

25 Ringsysteme mit F oder CN substituiert sein können.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einer Formel (I-C)

30



35

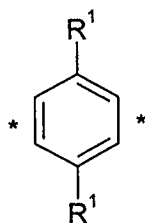
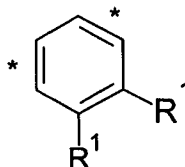
Formel (I-C)

entspricht, wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie in Anspruch 1.

- 5 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie bezogen auf eine Spiegelebene durch die Mitte und senkrechtstehend auf der Längsachse des langgestreckten Moleküls symmetrisch ist.

- 10 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 einer der Formeln (Ar^1-1) und (Ar^1-2) entspricht

15

Formel (Ar^1-1)Formel (Ar^1-2)

20

wobei die mit * markierten Bindungen diejenigen Bindungen sind, über die die betreffende Gruppe Ar^1 an die beiden benachbarten Gruppen Ar^2 ankondensiert ist, und wobei R^1 definiert ist wie in

25 Anspruch 1.

25

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^2 gewählt ist aus Gruppen der Formel (Ar^2-1), wie gezeigt in Anspruch 1.
- 30

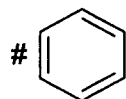
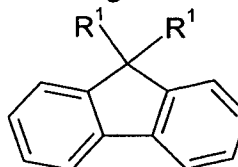
30

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Y gleich $C(R^2)_2$ ist.

35

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus den folgenden Gruppen:

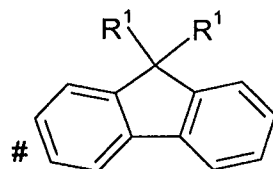
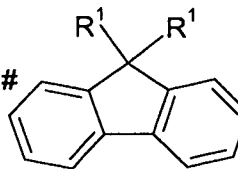
5

Formel (Ar^3 -1)

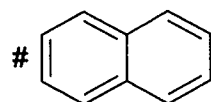
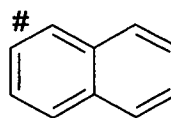
#

Formel (Ar^3 -2)

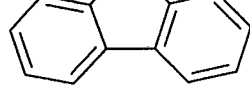
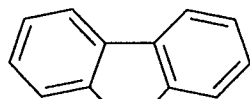
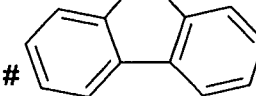
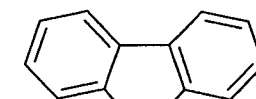
10

Formel (Ar^3 -3)Formel (Ar^3 -4)

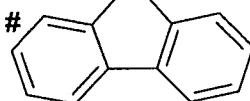
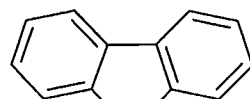
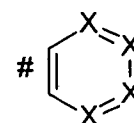
15

Formel (Ar^3 -5)Formel (Ar^3 -6)

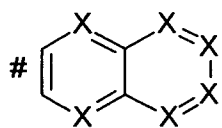
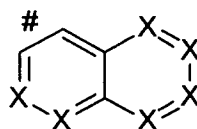
20

Formel (Ar^3 -7)Formel (Ar^3 -8)

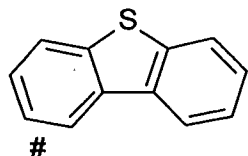
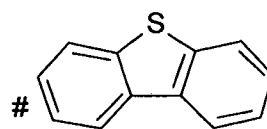
30

Formel (Ar^3 -9)Formel (Ar^3 -10)

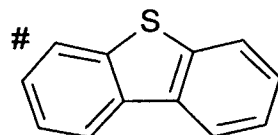
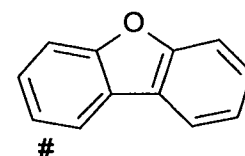
35

Formel (Ar³-11)Formel (Ar³-12)

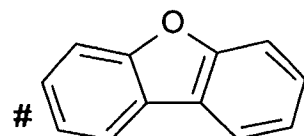
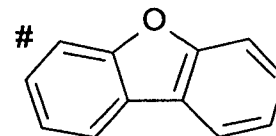
5

Formel (Ar³-13)Formel (Ar³-14)

10

Formel (Ar³-15)Formel (Ar³-16)

15

Formel (Ar³-17)Formel (Ar³-18)

20

wobei die mit # markierte Bindung diejenige Bindung ist, über die die betreffende Gruppe Ar¹ an die benachbarte Gruppe Ar² ankondensiert ist, wobei die Gruppen an den unsubstituiert gezeigten Positionen mit Resten R³ substituiert sein können, und wobei X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR³ ist.

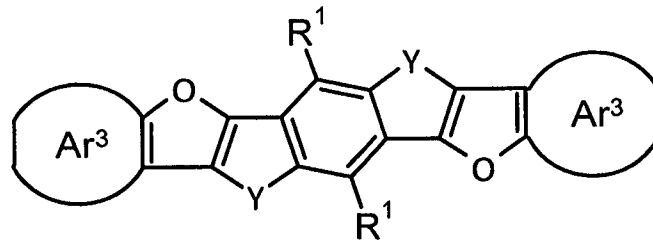
25

30

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (I-1)

35

- 56 -



5

Formel (I-1)

entspricht, wobei die auftretenden Symbole definiert sind wie in Anspruch 1.

10

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert für das Tripletniveau der Verbindung größer ist als der durch 2 geteilte Wert für das Singulett-Niveau der Verbindung.

15

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung durch die folgenden, in der vorliegenden Reihenfolge durchgeführten Schritte gebildet wird:

20

i) eine metallorganische Kupplungsreaktion zwischen zwei Verbindungen, die je eine Furangruppe enthalten, und einer Verbindung enthaltend die Einheit Ar¹,

25

ii) die anschließende Reduktion einer in der Verbindung vorhandenen, an die Einheit Ar¹ gebundenen Estergruppe zu einer an ebendiese Einheit Ar¹ gebundenen tertiären Alkoholgruppe, und schließlich

30

iii) eine Ringschlussreaktion dieser tertiären Alkoholgruppe unter Bildung einer Alkylenbrücke zwischen der Einheit Ar¹ und dem Furanring.

35

11. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an

- 57 -

beliebigen, in Formel (I) mit R¹, R² oder R³ substituierten Positionen lokalisiert sein können.

- 5 12. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11, sowie mindestens ein Lösungsmittel.
- 10 13. Elektronische Vorrichtung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, 15 organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 20 oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 11.
- 25 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode, emittierende Schicht und optional weitere organische Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung oder das mindestens eine Oligomer, Polymer oder Dendrimer als Matrixverbindung in Kombination mit einer oder 30 mehreren emittierenden Verbindungen in der emittierenden Schicht vorliegt, oder als emittierende Verbindung in Kombination mit einer oder mehreren Matrixverbindungen in der emittierenden Schicht vorliegt, oder als Lochtransportierende Verbindung in einer zwischen Anode und emittierender Schicht angeordneten Schicht vorliegt.
- 35

15. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/001205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50 C09K11/06 C07D405/00 H01L51/00
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)
H01L C09K C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/122630 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESS) 23 November 2006 (2006-11-23) cited in the application page 19; compounds 65,67 the whole document	1-15
A	DE 10 2009 052428 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 May 2011 (2011-05-12) compounds 10,38 the whole document	1-15
A	DE 10 2006 025846 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 6 December 2007 (2007-12-06) compound 84 the whole document	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent 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 8 September 2016	Date of mailing of the international search report 22/09/2016
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	Authorized officer Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/001205

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010 045281 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 25 February 2010 (2010-02-25) page 10 - page 11 the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/001205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006122630	A1	23-11-2006	
		AU 2006246743 A1	23-11-2006
		BR PI0610859 A2	03-08-2010
		CA 2608765 A1	23-11-2006
		CN 101228250 A	23-07-2008
		DE 102005023437 A1	30-11-2006
		EP 1883688 A1	06-02-2008
		JP 5237090 B2	17-07-2013
		JP 2008545630 A	18-12-2008
		KR 20080015865 A	20-02-2008
		TW I428424 B	01-03-2014
		US 2008220285 A1	11-09-2008
		US 2015031896 A1	29-01-2015
		WO 2006122630 A1	23-11-2006

DE 102009052428	A1	12-05-2011	
		DE 102009052428 A1	12-05-2011
		DE 112010004341 A5	23-08-2012
		JP 5718353 B2	13-05-2015
		JP 2013510184 A	21-03-2013
		TW 201129523 A	01-09-2011
		US 2013053558 A1	28-02-2013
		WO 2011057701 A1	19-05-2011

DE 102006025846	A1	06-12-2007	
		AT 549306 T	15-03-2012
		CN 101460434 A	17-06-2009
		DE 102006025846 A1	06-12-2007
		EP 2024310 A1	18-02-2009
		JP 5518472 B2	11-06-2014
		JP 2009538839 A	12-11-2009
		KR 20090024756 A	09-03-2009
		TW 200815313 A	01-04-2008
		US 2009184313 A1	23-07-2009
		WO 2007140847 A1	13-12-2007

JP 2010045281	A	25-02-2010	
		JP 5493309 B2	14-05-2014
		JP 2010045281 A	25-02-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/50 C09K11/06 C07D405/00 H01L51/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L C09K C07D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/122630 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESS) 23. November 2006 (2006-11-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 19; Verbindungen 65,67 das ganze Dokument	1-15
A	DE 10 2009 052428 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12. Mai 2011 (2011-05-12) Verbindungen 10,38 das ganze Dokument	1-15
A	DE 10 2006 025846 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 6. Dezember 2007 (2007-12-06) Verbindung 84 das ganze Dokument	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "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 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. September 2016		22/09/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 2010 045281 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 25. Februar 2010 (2010-02-25) Seite 10 - Seite 11 das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/001205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006122630 A1	23-11-2006	AU 2006246743 A1	23-11-2006
		BR PI0610859 A2	03-08-2010
		CA 2608765 A1	23-11-2006
		CN 101228250 A	23-07-2008
		DE 102005023437 A1	30-11-2006
		EP 1883688 A1	06-02-2008
		JP 5237090 B2	17-07-2013
		JP 2008545630 A	18-12-2008
		KR 20080015865 A	20-02-2008
		TW I428424 B	01-03-2014
		US 2008220285 A1	11-09-2008
		US 2015031896 A1	29-01-2015
		WO 2006122630 A1	23-11-2006
DE 102009052428 A1	12-05-2011	DE 102009052428 A1	12-05-2011
		DE 112010004341 A5	23-08-2012
		JP 5718353 B2	13-05-2015
		JP 2013510184 A	21-03-2013
		TW 201129523 A	01-09-2011
		US 2013053558 A1	28-02-2013
		WO 2011057701 A1	19-05-2011
DE 102006025846 A1	06-12-2007	AT 549306 T	15-03-2012
		CN 101460434 A	17-06-2009
		DE 102006025846 A1	06-12-2007
		EP 2024310 A1	18-02-2009
		JP 5518472 B2	11-06-2014
		JP 2009538839 A	12-11-2009
		KR 20090024756 A	09-03-2009
		TW 200815313 A	01-04-2008
		US 2009184313 A1	23-07-2009
		WO 2007140847 A1	13-12-2007
JP 2010045281 A	25-02-2010	JP 5493309 B2	14-05-2014
		JP 2010045281 A	25-02-2010