



(51) Classification internationale des brevets :  
C07D 413/14 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)  
C07D 409/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 409/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2017/051227

(22) Date de dépôt international :  
20 janvier 2017 (20.01.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1650481 21 janvier 2016 (21.01.2016) FR

(71) Déposants : ECOLE POLYTECHNIQUE [FR/FR];  
Route de Saclay, 91128 Palaiseau (FR). CENTRE NA-  
TIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
[FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR).  
UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III  
[FR/FR]; 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex

9 (FR). COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
[FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment Le Ponant D, 75015  
Paris (FR).

(72) Inventeurs : GOSMINI, Corinne; 64, avenue Carnot,  
91600 Savigny-sur-Orge (FR). MARGHAD, Ikbāl; ENS-  
TA, Allée des Techniques Avancées bâtiment S302, 91120  
Palaiseau (FR). VAN DER BEEK, Cornelis, Jacominus;  
7, avenue du Général de Gaulle, 91120 Palaiseau (FR).  
ZISSIS, Georges; 28, avenue Camille Pujol, 31500 Tou-  
louse (FR).

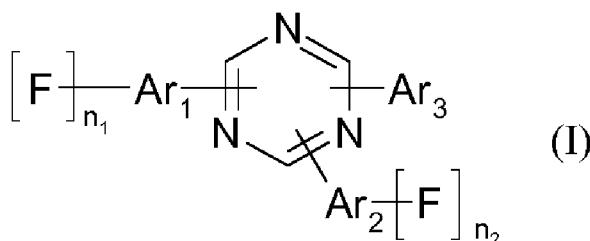
(74) Mandataire : CABINET NONY; 11, rue Saint-Georges,  
75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

[Suite sur la page suivante]

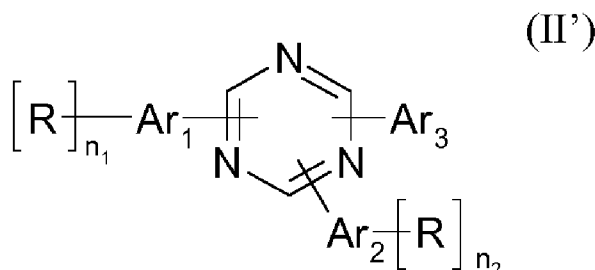
(54) Title : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MOLECULES

(54) Titre : MOLECULES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES



(57) Abstract : The subject of the present invention is com-  
pounds of formula (I): in which Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>2</sub>, which are iden-  
tical or different, denote a monocyclic or polycyclic, optio-  
nally substituted, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aromatic or C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>heteroaromatic  
group, Ar<sub>3</sub> denotes an optionally substituted 5-membered  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> heteroaromatic group, and also the use of these com-  
pounds in an organic electroluminescent device. It also tar-  
gets a process for preparing compounds of formula (II'), in  
which, especially, R denotes an acyclic, monocyclic or poly-  
cyclic C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> group comprising at least one nitrogen atom, in  
particular starting from an abovementioned compound of  
formula (I).

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet des compo-  
sés de formule (I) : dans laquelle Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, identiques ou  
différents, désignent un groupe aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou hé-  
téroaromatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, monocyclique ou polycyclique,  
éventuellement substitués, Ar<sub>3</sub> désigne un groupe hétéroaro-  
matique à 5 chaînons, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué,  
ainsi que l'utilisation de ces composés dans un dispositif  
électroluminescent organique. Elle vise encore un procédé  
de préparation de composés de formule (II') dans laquelle,  
notamment, R désigne un groupe en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, acyclique, mo-  
nocyclique ou polycyclique, comprenant au moins un atome  
d'azote, en particulier à partir d'un composé de formule (I)  
précitée.





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.

TJ, TM), européen (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).

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

## MOLECULES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES

La présente invention concerne des molécules électroluminescentes organiques et des dispositifs électroluminescents organiques, en particulier des diodes  
5 électroluminescentes organiques (OLEDs).

Un dispositif électroluminescent organique possède une structure multicouche comprenant (i) une couche luminescente comprenant un composé photo-émetteur, (ii) une couche de transport de charges positives (trous) et une couche de transport de charges  
10 négatives (électrons), prenant en sandwich la couche luminescente, et (iii) une anode et une cathode, prenant en sandwich la couche de transport de trous, la couche luminescente et la couche de transport d'électrons.

En appliquant une tension électrique appropriée, des charges positives (trous) et des charges négatives (électrons) sont respectivement injectés depuis l'anode et depuis la  
15 cathode dans la couche luminescente. Ces charges subissent une recombinaison pour former des excitons qui émettent ensuite de la lumière (par fluorescence ou phosphorescence) lors de leur désexcitation.

Les matériaux constituant les couches de transport de charges et la couche luminescente, ainsi que le choix des électrodes, sont des paramètres fondamentaux qui  
20 déterminent les performances et l'efficacité du dispositif électroluminescent organique.

Pour des raisons évidentes, il existe un besoin constant pour de nouveaux matériaux organiques, convenant à la fabrication de dispositifs électroluminescents organiques, et ayant des propriétés améliorées.

Récemment, les composés de type 1,3,5-triazine ont été utilisés comme couche  
25 luminescente (ou couche émissive) (US 6,352,791, EP 1 930 329, US 6,225,467, EP 2 141 158). Néanmoins, la fabrication de ces composés est longue et coûteuse et ne permet pas d'accéder à une grande variété de 1,3,5-triazines. En particulier, il est difficile d'accéder à des 1,3,5-triazines substituées de manière asymétrique, c'est-à-dire dans  
30 lesquelles les substituants en positions 2, 4 et 6 du noyau triazine ne sont pas identiques entre eux, en particulier dans lesquelles un substituant est différent des deux autres, qui sont identiques.

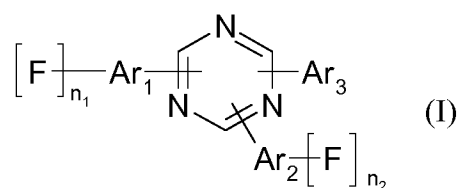
Il existe donc un besoin pour accéder à des 1,3,5-triazines asymétriques substituées, de manière plus simple, plus rapide, plus économique et plus flexible que les procédés conventionnels employés.

5 Selon un premier aspect, la présente invention concerne des précurseurs permettant d'accéder facilement à une grande variété de 1,3,5-triazines asymétriques triaryl-substituées utilisables dans des dispositifs électroluminescents organiques.

Lesdits précurseurs sont en outre eux-mêmes utilisables dans des dispositifs électroluminescents organiques, tels que des diodes électroluminescentes organiques  
10 (OLEDs), notamment dans la couche lumineuse.

#### Composés de formule (I)

Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un composé de formule (I) :



15 dans laquelle :

- Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent un groupe aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou hétéroaromatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes  
20 sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe -COOH, du groupe -NH<sub>2</sub>, du groupe -CF<sub>3</sub> et du groupe -CN,

- n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent respectivement le nombre d'atomes de fluor portés par les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, ledit nombre allant de 1 à 3, et

- Ar<sub>3</sub> désigne un groupe hétéroaromatique à 5 chaînons, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
25 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe -COOH et du groupe -CN.

De préférence, les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> sont identiques.

De préférence, les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> désignent un radical phénylène, au moins divalent.

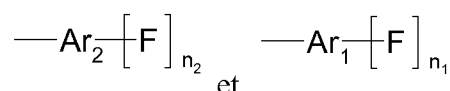
5

De préférence, n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> sont identiques.

De préférence, n<sub>1</sub> et/ou n<sub>2</sub> sont égaux à 1.

Selon un mode de réalisation préféré, les groupes :

10



désignent un groupe *p*-fluorophényle.

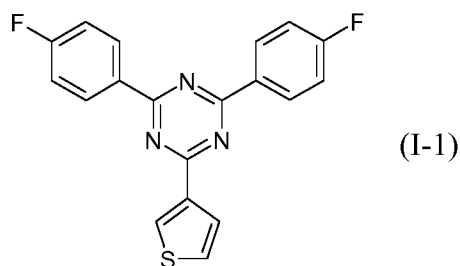
Selon un mode de réalisation, Ar<sub>3</sub> désigne un groupe furane, thiophène ou pyrrole, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe –COOH, du groupe –NH<sub>2</sub>, du groupe –CF<sub>3</sub> et du groupe –CN.

15

Selon un mode de réalisation préféré, Ar<sub>3</sub> désigne un groupe thiophène.

20

Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention a pour objet le composé de formule (I-1) suivante :



Le composé de formule (I-1) correspond à un composé de formule (I) dans laquelle Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> représentent tous deux un radical phénylène, n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> sont égaux à 1, et Ar<sub>3</sub> représente un groupe thiophényle.

25

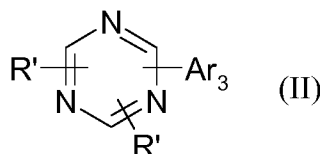
### Préparation des composés de formule (I)

Les composés de formule (I) de l'invention peuvent être obtenus par un procédé basé sur l'utilisation d'organozinciques aromatiques ou hétéroaromatiques, qui sont eux-mêmes facilement obtenus à partir des halogénures aromatiques ou hétéroaromatiques correspondants.

Pour des raisons de concision, les groupes  $-\text{Ar}_1-\left[\text{F}\right]_{n_1}$  et  $-\text{Ar}_2-\left[\text{F}\right]_{n_2}$

du composé de formule (I) sont respectivement notés  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  ci-après.

Les composés de formule (I) de l'invention peuvent ainsi être obtenus par la mise en contact, en présence d'au moins une espèce de  $\text{Co}^{2+}$ , d'au moins un substrat de formule (II) :



avec au moins un réactif de formule  $\text{R}_1\text{-Zn-Y}$ , et au moins un réactif de formule  $\text{R}_2\text{-Zn-Y}$  lorsque  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont différents, dans des conditions réactionnelles propices à leur couplage pour former ledit produit de formule (I),

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  étant tels que définis ci-dessus,

$\text{Ar}_3$  étant tel que défini dans la formule (I) ci-dessus,

$\text{Y}$  désignant un atome de brome, de chlore, ou d'iode,

le groupe  $\text{R}'$  désignant un atome de chlore ou un groupe  $-\text{S-alkyle}$  en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , et

ladite espèce de  $\text{Co}^{2+}$  étant présente selon une quantité catalytique par rapport à la quantité de substrat de formule (II).

Lorsque  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont identiques, le substrat de formule (II) est mis en contact, en présence d'au moins une espèce de  $\text{Co}^{2+}$ , du seul réactif de formule  $\text{R}_1\text{-Zn-Y}$ .

Ce procédé est basé sur l'utilisation d'organozinciques aromatiques ou hétéroaromatiques. Ces derniers sont formés très simplement à partir des halogénures aromatiques ou hétéroaromatiques correspondants en présence d'un catalyseur au cobalt. Cette chimie est notamment documentée dans WO 03/004504.

Ce procédé repose sur le principe de la chimie verte et est simple, rapide et peu onéreux. Par ailleurs, les conditions réactionnelles mises en œuvre détaillées ci-après sont douces et ne nécessitent pas de milieu inerte.

5 Ce procédé permet avantageusement de fonctionnaliser des 1,3,5-triazines par 2 groupements aromatiques ou hétéroaromatiques, identiques ou bien différents, et ce avec une grande souplesse dans le choix des substituants.

Ce procédé se base sur une réaction de couplage covalent entre le réactif de formule  $R_1-Zn-Y$ , et éventuellement le réactif de formule  $R_2-Zn-Y$  lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont différents, et le substrat de formule (II), pour fournir le produit de formule (I), cette  
10 réaction de couplage étant assistée par l'espèce de  $Co^{2+}$ , qui joue le rôle de catalyseur.

Lors de cette réaction, il se forme une liaison covalente entre un atome de carbone porteur d'un groupe  $R'$  du noyau aromatique azoté du substrat de formule (II) et un groupe  $Ar_1$  (ou  $Ar_2$  le cas échéant).

15 Il se forme en outre un composé de formule  $R'-Zn-Y$  comme sous-produit de la réaction de couplage.

La mise en contact du substrat de formule (II), du réactif de formule  $R_1-Zn-Y$  (et éventuellement du réactif de formule  $R_2-Zn-Y$ ), et de l'espèce de  $Co^{2+}$  est de préférence effectuée dans un solvant, de préférence un solvant aprotique polaire, comme par exemple l'acétonitrile.

20 L'ensemble du substrat de formule (II), du réactif de formule  $R_1-Zn-Y$  (et éventuellement du réactif de formule  $R_2-Zn-Y$  s'il est présent), de l'espèce de  $Co^{2+}$ , et de l'éventuel solvant représente le milieu réactionnel de la réaction.

La température du milieu réactionnel est typiquement comprise entre  $0^{\circ}C$  et  $50^{\circ}C$ , généralement comprise entre  $20^{\circ}C$  et  $30^{\circ}C$ .

25 Le substrat de formule (II) est de préférence présent en excès par rapport au réactif de formule  $R_1-Zn-Y$  (éventuellement additionné du réactif de formule  $R_2-Zn-Y$  s'il est présent).

La mise en contact est typiquement réalisée jusqu'à disparition d'un des réactifs, par exemple le réactif de formule  $R_1-Zn-Y$  (ou  $R_2-Zn-Y$ ) généralement en défaut  
30 par rapport à la quantité de substrat de formule (II). La réaction dure en général de 10 minutes à 2 heures.

Préparation des réactifs de formules  $R_1$ -Zn-Y et  $R_2$ -Zn-Y

La préparation du réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y va maintenant être décrite.

Le réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y est de préférence formé au préalable *in situ* par mise en contact d'un substrat de formule  $R_1$ -Y, dans laquelle  $R_1$  et Y sont tels que définis  
5 ci-dessus, d'une espèce active de zinc métallique, d'une espèce de  $Co^{2+}$  en quantité catalytique par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y, et éventuellement d'un halogénure d'allyle ou d'un halogénure de phényle en quantité catalytique par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y.

Le substrat de formule  $R_1$ -Y est de préférence solubilisé dans un solvant tel que décrit ci-dessus.

10 La concentration en substrat de formule  $R_1$ -Y est de préférence comprise de 0,1 M à 5 M et est typiquement de l'ordre de 1 M.

Dans le substrat de formule  $R_1$ -Y, Y désigne de préférence un atome de brome.

15 L'espèce de cobalt  $Co^{2+}$  joue le rôle de catalyseur de la réaction d'insertion d'un atome de zinc dans la liaison  $Ar_1$ -Y.

De préférence, l'espèce de  $Co^{2+}$  est un sel de cobalt (II), tel que  $CoBr_2$  ou  $CoCl_2$ .

20 L'espèce de  $Co^{2+}$  peut également être un complexe organométallique tel que décrit plus loin.

L'espèce de cobalt  $Co^{2+}$  est présente en quantité catalytique par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y, c'est-à-dire que l'espèce de  $Co^{2+}$  est présente selon une teneur comprise de 0,01 équivalent à 0,2 équivalent, de préférence entre 0,05 équivalent et 0,1 équivalent, par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y.

25 Lors de la préparation du réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y, la présence d'un halogénure d'allyle ou d'un halogénure de phényle dans le milieu réactionnel, en quantité catalytique par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y, est souhaitable pour améliorer la formation du réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y et limiter les produits secondaires de formule  $Ar_1$ -H.

30 L'halogénure d'allyle ou l'halogénure de phényle est typiquement un chlorure d'allyle ou un bromure de phényle. Il peut être présent selon une teneur comprise de 0,1 à 0,5 équivalent par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y.



Une espèce active de zinc métallique peut être obtenue en mettant en contact du zinc métallique, de préférence sous forme divisée, et un acide organique ou de l'iode, qui permettent de décaper chimiquement la couche d'oxyde de zinc généralement présente en surface de zinc métallique. A titre d'acide organique, on peut citer les acides organiques perfluorés tel que l'acide trifluoroacétique (TFA).

Un acide organique est avantageusement présent selon une teneur comprise de 0,01 à 0,2 équivalent par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y.

Le zinc métallique sous forme divisée peut être introduit sous forme de poudre, de tournures ou de grenailles.

Le zinc métallique est généralement en excès par rapport à la quantité de  $R_1$ -Y.

Pour la préparation du réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y, la température du mélange comprenant le substrat de formule  $R_1$ -Y, l'espèce de  $Co^{2+}$ , le zinc et l'éventuel solvant est de préférence comprise de 0°C à 50°C, avantageusement de 20°C à 30°C.

La préparation du réactif de formule  $R_2$ -Zn-Y est identique à celle du réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y, en remplaçant  $R_1$  par  $R_2$ .

Lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont différents, les réactifs de formules  $R_1$ -Zn-Y et  $R_2$ -Zn-Y peuvent être préparés séparément, à partir d'une part d'un substrat de formule  $R_1$ -Y et d'autre part d'un substrat de formule  $R_2$ -Y.

Alternativement, lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont différents, les réactifs de formules  $R_1$ -Zn-Y et  $R_2$ -Zn-Y peuvent être préparés simultanément, à partir d'un mélange de substrat de formule  $R_1$ -Y et de substrat de formule  $R_2$ -Y.

Dans le procédé de préparation des composés de formule (I), l'étape de mise en contact du substrat de formule (II) et du réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y (et éventuellement du réactif de formule  $R_2$ -Zn-Y) est de préférence effectuée en additionnant ledit substrat de formule (II) à un mélange comprenant le réactif de formule  $R_1$ -Zn-Y (et le cas échéant le réactif de formule  $R_2$ -Zn-Y) et l'espèce de  $Co^{2+}$ , et éventuellement un solvant tel que décrit ci-dessus.

Lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques, le mélange comprenant le réactif de formule  $R_1\text{-Zn-Y}$  et l'espèce de  $\text{Co}^{2+}$  est avantageusement le mélange obtenu à l'issue de la préparation dudit réactif de formule  $R_1\text{-Zn-Y}$  telle que décrite ci-dessus.

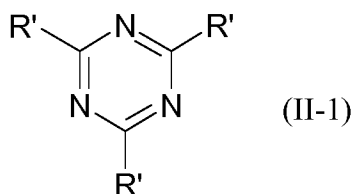
5 Lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont différents, le mélange comprenant le réactif de formule  $R_1\text{-Zn-Y}$ , le réactif de formule  $R_2\text{-Zn-Y}$ , et l'espèce de  $\text{Co}^{2+}$  peut être le mélange obtenu en additionnant le mélange obtenu à l'issue de la préparation dudit réactif de formule  $R_1\text{-Zn-Y}$  telle que décrite ci-dessus, au mélange obtenu à l'issue de la préparation dudit réactif de formule  $R_2\text{-Zn-Y}$  telle que décrite ci-dessus.

10 Alternativement, lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont différents, le mélange comprenant le réactif de formule  $R_1\text{-Zn-Y}$ , le réactif de formule  $R_2\text{-Zn-Y}$ , et l'espèce de  $\text{Co}^{2+}$  peut être le mélange obtenu à l'issue de la préparation simultanée desdits réactifs de formules  $R_1\text{-Zn-Y}$  et  $R_2\text{-Zn-Y}$ , telle que décrite ci-dessus.

#### Préparation du substrat de formule (II)

15 Le substrat de formule (II) peut quant à lui être préparé par un procédé basé sur l'utilisation d'organozinciques hétéroaromatiques, qui sont eux-mêmes facilement obtenus à partir des halogénures hétéroaromatiques correspondants.

Le substrat de formule (II) défini ci-dessus peut être obtenu par mise en contact, en présence d'au moins un complexe organométallique de  $\text{Co}^{2+}$  comprenant au  
20 moins un ligand polydenté, d'au moins un substrat de formule (II-1) :



avec au moins un réactif de formule  $\text{Ar}_3\text{-Zn-Y'}$  dans des conditions réactionnelles propices à leur couplage,

les groupes  $\text{Ar}_3$  et  $\text{R}'$  étant tels que définis dans la formule (I) ou (II) ci-dessus,

$\text{Y'}$  désignant un atome de brome, de chlore, ou d'iode, de préférence de brome,

25 et

ledit complexe organométallique de  $\text{Co}^{2+}$  étant présent selon une quantité catalytique par rapport à la quantité de substrat de formule (II-1).

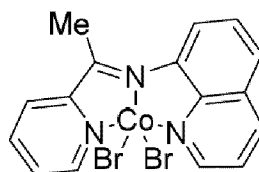
Cette réaction de couplage est identique à celle décrite ci-dessus pour la formation du composé de formule (I) décrite ci-dessus.

L'espèce de  $\text{Co}^{2+}$  mise en œuvre est un complexe organométallique de  $\text{Co}^{2+}$  comprenant au moins un ligand polydenté.

5 Sans vouloir être lié à une théorie particulière, la présence du ligand autour du cation  $\text{Co}^{2+}$  permet de fixer un seul groupe  $\text{Ar}_3$  sur le noyau aromatique azoté du substrat de formule (II-1), du fait de l'encombrement stérique, et ce même s'il comporte trois sites électrophiles.

10 De préférence, le ligand polydenté du complexe organométallique de  $\text{Co}^{2+}$  chélate l'atome de cobalt dudit complexe *via* au moins deux, de préférence trois, atomes d'azote.

15 A titre de complexe organométallique de  $\text{Co}^{2+}$  convenant à la préparation de substrat de formule (II), on peut citer le complexe de formule suivante :



appelé  $\text{CoBr}_2(\text{peqa})$ .

Le ligand représenté ci-dessus est appelé N-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)quinoline-8-amine (peqa) et est notamment décrit dans Organometallics  
20 2007, 26, 4781-90.

Selon un mode de réalisation préféré, le réactif de formule  $\text{Ar}_3\text{-Zn-Y'}$  est formé au préalable *in situ* par mise en contact d'un substrat de formule  $\text{Ar}_3\text{-Y'}$ , dans laquelle  $\text{Ar}_3$  est tel que défini dans la formule (I) ou (II) ci-dessus et  $\text{Y'}$  est tel que défini ci-dessus,  
25 d'une espèce active de zinc métallique, d'une espèce de  $\text{Co}^{2+}$  en quantité catalytique par rapport à la quantité de  $\text{Ar}_3\text{-Y'}$ , et éventuellement d'un halogénure d'allyle ou d'un halogénure de phényle en quantité catalytique par rapport à la quantité de  $\text{Ar}_3\text{-Y'}$ .

Cette préparation *in situ* est identique à celle décrite ci-dessus pour la formation du réactif de formule  $R_1-Zn-Y$  décrite ci-dessus.

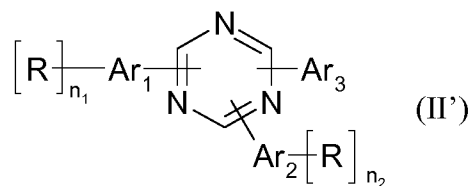
Lors de la préparation du réactif de formule  $Ar_3-Zn-Y'$ , l'espèce de  $Co^{2+}$  est  
5 avantageusement le complexe organométallique de  $Co^{2+}$  défini ci-dessus.

### Applications

Les composés de formule (I) peuvent être avantageusement utilisés comme précurseurs pour la préparation de 1,3,5-triazines asymétriques triaryl-substituées, par  
10 substitution nucléophile des atomes de fluor.

Selon une variante, lesdits atomes de fluor des précurseurs de formule (I) peuvent être remplacés par des atomes de chlore.

Ainsi, selon un autre aspect, la présente invention a pour objet un procédé de  
15 préparation d'un composé de formule (II') :



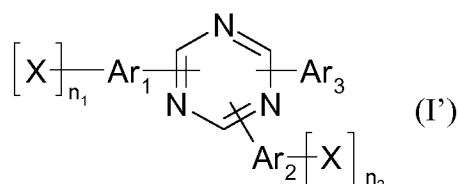
dans laquelle :

- $Ar_1$  et  $Ar_2$ , identiques ou différents, désignent un groupe aromatique en  $C_6-C_{14}$  ou hétéroaromatique en  $C_1-C_{10}$ , monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en  $C_1-C_{12}$ , des groupes alcoxy en  $C_1-C_{12}$ , des groupes acyles en  $C_2-C_{12}$ , des groupes sulfonyles en  $C_1-C_{12}$ , des groupes esters en  $C_2-C_{12}$ , du groupe  $-COOH$ , du groupe  $-NH_2$ , du groupe  $-CF_3$  et du groupe  $-CN$ ,
- $n_1$  et  $n_2$ , identiques ou différents, représentent respectivement le nombre de groupes R portés par les groupes  $Ar_1$  et  $Ar_2$ , ledit nombre allant de 1 à 3,
- $Ar_3$  désigne un groupe hétéroaromatique à 5 chaînons, en  $C_1-C_4$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en  $C_1-C_{12}$ , des groupes alcoxy en  $C_1-C_{12}$ , des groupes acyles en  $C_2-C_{12}$ , des

groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe –COOH, du groupe –NH<sub>2</sub>, du groupe –CF<sub>3</sub> et du groupe –CN, et

- R désigne un groupe en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, acyclique, monocyclique ou polycyclique, comprenant au moins un atome d'azote,

5 ledit procédé comprenant une étape de substitution nucléophile, par mise en présence dans un solvant aprotique polaire d'un composé de formule R-H, d'une base forte, et d'un composé de formule (I') :



Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, R, n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> étant tels que définis ci-dessus dans la formule (II'), et X désignant un atome de fluor ou de chlore.

10

Les composés de formule (I') peuvent être préparés de la même manière que les composés de formule (I) décrits ci-dessus, en utilisant un procédé basé sur l'utilisation d'organozinciques aromatiques ou hétéroaromatiques.

Selon un mode de réalisation préféré, X représente un atome de fluor.

15

Selon ce mode de réalisation, les composés de formule (I') correspondent aux composés de formule (I).

20

Le procédé de préparation des composés de formule (II') de l'invention permet d'accéder facilement à une grande variété de 1,3,5-triazines asymétriques triaryl-substituées utiles dans le domaine des dispositifs organiques électroluminescents.

Le composé de formule R-H est généralement mis en présence du composé de formule (I') en excès par rapport audit composé de formule (I').

25

Le solvant aprotique polaire utilisé est de préférence le diméthylformamide (DMF).

La base forte est de préférence un hydruure de métal alcalin, tel que l'hydruure de sodium.

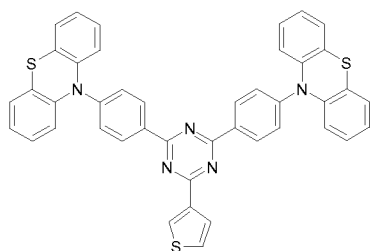
L'étape de substitution nucléophile est typiquement effectuée par chauffage à une température comprise de 50 °C à 150 °C, par exemple égale à 100 °C.

Selon une première variante, les groupes R désignent chacun un groupe  
5 hétéroaromatique identique en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, monocyclique ou polycyclique, comprenant au moins un atome d'azote cyclique, chacun des groupes R étant connecté au groupe Ar<sub>1</sub> ou Ar<sub>2</sub> *via* ledit atome d'azote.

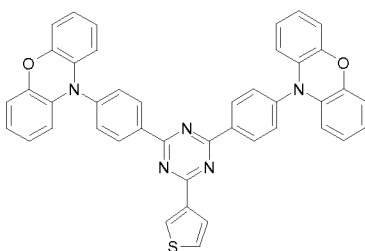
Selon un mode de réalisation préféré de cette variante, R est choisi dans le  
10 groupe constitué par les groupes pyrrole, imidazole, pyrazole, triazole, tétrazole, thiazine, oxazine, azépine, ainsi que les groupes correspondants issus de leur fusion avec un ou plusieurs noyaux phényle et/ou pyridine, tels que les groupes indole, carbazole, benzimidazole, azaindole, imidazopyridine, benzothiazine, phénothiazine, et phénoxazine.

15 De préférence, R est choisi parmi les groupes hétéroaromatiques carbazole, phénothiazine et phénoxazine.

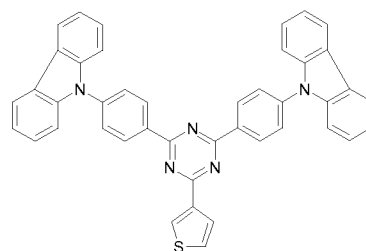
Les produits de formule (II') obtenus selon cette première variante du procédé de l'invention sont ainsi les composés de formules suivantes :



(II'-1)



(II'-2)

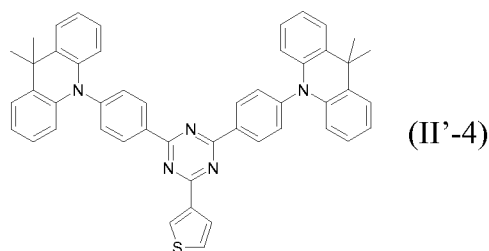


(II'-3)

20

Selon une autre variante, les groupes R désignent chacun un radical – N(R')(R''), où R' et R'', identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, lesdits groupes R' et R'' étant éventuellement reliés entre eux *via* un radical méthylène éventuellement  
25 substitué.

Un produit de formule (II') obtenu selon cette variante du procédé de l'invention est ainsi un composé de formule suivante :



Les composés de formule (I) et de formule (II') respectent les règles de design des molécules dites à fluorescence retardée, décrites dans Uoyama, H. et al. Nature, 492, 234 (2012).

Ces règles de design sont comme suit :

- composition de la molécule de deux parties, partie donneur d'électron et partie accepteur d'électron,

- localisation des niveaux énergétiques, HOMOs et LUMOs, dans les parties donneur et accepteur d'électrons respectivement, et

- séparation spatiale des deux parties par la technique d'encombrement stérique ou autre et localisation de ces deux parties dans deux plans différents.

Dans le cas des composés de formule (I) et de formule (II'), les conditions ci-dessus sont bien remplies, car :

- les molécules sont composées d'une partie accepteur d'électrons (noyau 1,3,5-triazine) et d'une partie donneur d'électrons (substituants du noyau triazine),

- les niveaux énergétiques, HOMOs et LUMOs, sont localisés dans les parties donneur et accepteur respectivement, et

- les deux parties donneur et accepteur d'électrons sont situées dans deux plans différents.

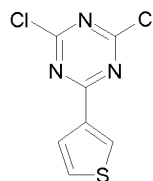
Ainsi, les composés de formule (I) et de formule (II') présentent des propriétés intéressantes de fluorescence retardée et peuvent être utilisées dans la couche de transport des électrons d'un dispositif électroluminescent, en particulier d'une diode électroluminescente organique (OLED).

L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'un composé de formule (I) précitée dans un dispositif électroluminescent organique, telle qu'une diode électroluminescente organique.

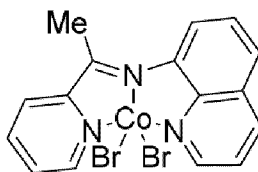
5

### Exemples

#### Exemple 1 – Synthèse de 2,4-dichloro-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine



10 A une suspension de  $\text{CoBr}_2(\text{peqa})$  (0,5 mmol) et de poudre de Zn (16,5 mmol, 1,08 g, 3,3 équiv.) dans de l'acétonitrile (4 mL), de l'acide trifluoroacétique a été ajouté (0,65 mmol, 0,05 mL, 0,13 équiv.) à température ambiante et le mélange obtenu a été agité jusqu'à ce que la couleur passe de bleu-vert à rose. Du chlorure d'allyle (1,5 mmol, 0,12 mL, 0,3 équiv.) a été ajouté ce qui a provoqué une augmentation de la température, un dégagement gazeux et un changement de couleur de rose à orange.



15

$\text{CoBr}_2(\text{peqa})$

Une fois la température redescendue à température ambiante, du 3-bromothiophène (5 mmol) a été ajouté et le mélange obtenu a été agité à température ambiante jusqu'à consommation totale du bromure d'aryle (détectée par analyse GC).

20

Une fois le 3-bromothiophène totalement consommé, le mélange a été porté à 0 °C et la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (1,20 g, 6,5 mmol, 1,3 équiv.) a été ajoutée. Le mélange a été agité en dessous de 5 °C pendant 8 h.

25

La réaction a été arrêtée par un ajout de 20 mL d'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Le mélange a été extrait au dichlorométhane (3 x 50 mL), les fractions organiques combinées ont été séchées au  $\text{MgSO}_4$ , et après filtration les solvants ont été évaporés sous vide.

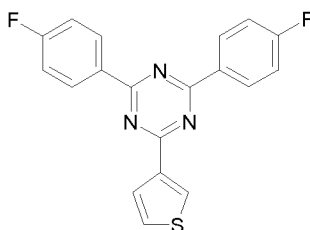


La triazine mono-arylsubstituée 2,4-dichloro-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine a été obtenue par chromatographie flash (gel de silice, éther de pétrole:acétate d'éthyle = 50:1) selon un rendement de 41% (475 mg, 2,05 mmol).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 8.57 – 8.59 (m, 1H), 7.84 – 7.86 (m, 1H), 7.41 – 7.44 (m, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 171.99, 170.49, 137.11, 135.22, 127.74, 127.73.

10 Exemple 2 – Synthèse de 2,4-bis(4-fluorophényl)-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine



15 A une suspension de CoBr<sub>2</sub> (0,5 mmol, 109 mg, 0,1 équiv.) et de poudre de Zn (16,5 mmol, 1,08 g, 3,3 équiv.) dans de l'acétonitrile (4 mL), de l'acide trifluoroacétique a été ajouté (0,65 mmol, 0,05 mL, 0,13 équiv.) à température ambiante et le mélange obtenu a été agité jusqu'à ce que la couleur passe de bleu-vert à rose. Du chlorure d'allyle (1,5 mmol, 0,12 mL, 0,3 équiv.) a été ajouté ce qui a provoqué une augmentation de la température, un dégagement gazeux et un changement de couleur de rose à orange.

20 Une fois la température redescendue à température ambiante, du 1-bromo-4-fluorobenzène (5 mmol) a été ajouté et le mélange obtenu a été agité à température ambiante jusqu'à consommation totale du bromure d'aryle (détectée par analyse GC).

Le réactif bromure de (4-fluorophényl)zinc ainsi formé a été mis à réagir à température ambiante avec la 2,4-dichloro-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine (376 mg, 1,62 mmol, 0,35 équiv. ; 1 h, température ambiante) préparée à l'exemple 1.

25 La réaction a été arrêtée par un ajout de 20 mL d'une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Le mélange a été extrait au dichlorométhane (3 x 50 mL), les fractions organiques combinées ont été séchées au MgSO<sub>4</sub>, et après filtration les solvants ont été évaporés sous vide.

La triazine tri-arylsubstituée a été obtenue par purification par chromatographie.

La 2,4-bis(4-fluorophényl)-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine a été obtenue par chromatographie flash (gel de silice, éther de pétrole:dichlorométhane = 20:1 → 10:1) selon un rendement de 79% (450 mg, 1,28 mmol).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 8.72 (dd, J = 8.1, 5.8 Hz, 4H), 8.65 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.55 – 7.39 (m, 1H), 7.34 – 7.11 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 170.88, 168.49, 166.02 (d, J = 251 Hz), 140.59, 132.43 (d, J = 2.3 Hz), 131.40, 131.39 (d, J = 9.0 Hz), 127.82, 126.50, 115.85 (d, J = 22 Hz)

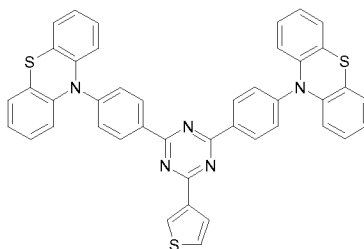
HRMS pour C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S : théorique : 351.0642 ; mesuré : 351.0636.

10

Exemple 3 – Utilisation de 2,4-bis(4-fluorophényl)-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine comme précurseur

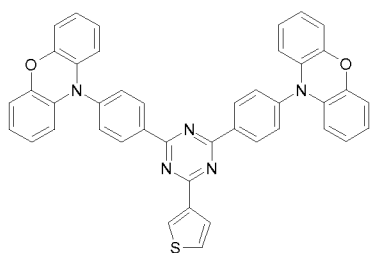
La 2,4-bis(4-fluorophényl)-6-(thiophén-3-yl)-1,3,5-triazine préparée à l'exemple 2 a été mise à réagir dans du DMF, en présence de NaH et de phénothiazine en excès, pendant 6 heures à 100°C, pour fournir le produit suivant :

15

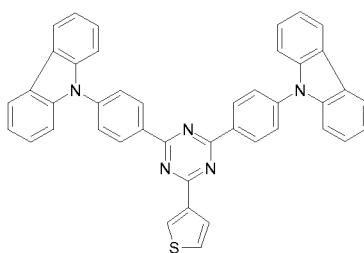


(II'-1)

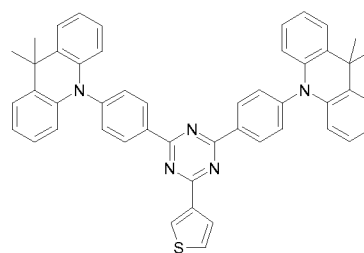
En remplaçant la phénothiazine par de la phénoxazine, du carbazole ou de la 9,10-dihydro-9,9-diméthylacridine, les produits suivants ont également été obtenus :



(II'-2)



(II'-3)

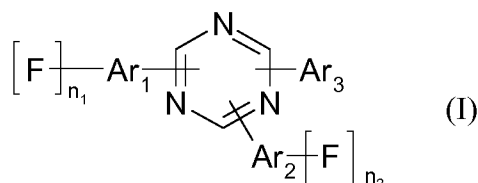


(II'-4)

20

**REVENDEICATIONS**

1. Composé de formule (I) :



dans laquelle :

- Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent un groupe aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou hétéroaromatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe -COOH, du groupe -NH<sub>2</sub>, du groupe -CF<sub>3</sub> et du groupe -CN,
- n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent respectivement le nombre d'atomes de fluor portés par les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, ledit nombre allant de 1 à 3, et
- Ar<sub>3</sub> désigne un groupe hétéroaromatique à 5 chaînons, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe -COOH et du groupe -CN.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> sont identiques.

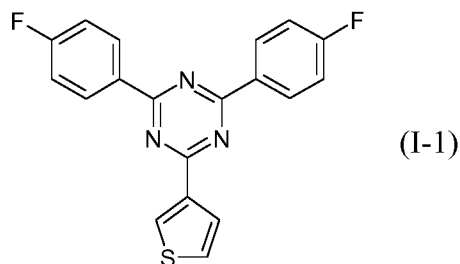
3. Composé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> désignent un radical phénylène.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel n<sub>1</sub> et/ou n<sub>2</sub> sont égaux à 1.

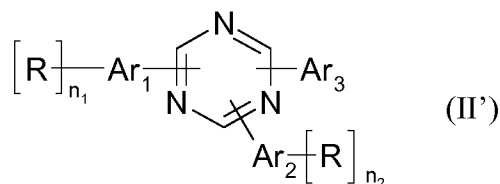
5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel Ar<sub>3</sub> désigne un groupe furane, thiophène ou pyrrole, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,

des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe –COOH, du groupe –NH<sub>2</sub>, du groupe –CF<sub>3</sub> et du groupe –CN.

6. Composé selon la revendication 1, répondant à la formule (I-1) :



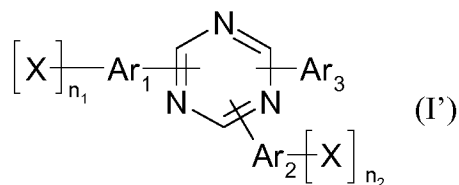
7. Procédé de préparation d'un composé de formule (II') :



5 dans laquelle :

- Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent un groupe aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou hétéroaromatique en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe –COOH, du groupe –NH<sub>2</sub>, du groupe –CF<sub>3</sub> et du groupe –CN,
- n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent respectivement le nombre de groupes R portés par les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>, ledit nombre allant de 1 à 3,
- Ar<sub>3</sub> désigne un groupe hétéroaromatique à 5 chaînons, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis dans le groupe constitué des groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes acyles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes sulfonyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, des groupes esters en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, du groupe –COOH, du groupe –NH<sub>2</sub>, du groupe –CF<sub>3</sub> et du groupe –CN, et
- R désigne un groupe en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, acyclique, monocyclique ou polycyclique, comprenant au moins un atome d'azote,

ledit procédé comprenant une étape de substitution nucléophile, par mise en présence dans un solvant aprotique polaire d'un composé de formule R-H, d'une base forte, et d'un composé de formule (I') :



Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, R, n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> étant tels que définis ci-dessus dans la formule (II'), et X désignant un atome de fluor ou de chlore.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel les groupes R désignent  
 5 chacun un groupe hétéroaromatique identique en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, monocyclique ou polycyclique, comprenant au moins un atome d'azote cyclique, chacun des groupes R étant connecté au groupe Ar<sub>1</sub> ou Ar<sub>2</sub> *via* ledit atome d'azote.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel R est choisi dans le  
 10 groupe constitué par les groupes pyrrole, imidazole, pyrazole, triazole, tétrazole, thiazine, oxazine, azépine, ainsi que les groupes correspondants issus de leur fusion avec un ou plusieurs noyaux phényle et/ou pyridine, tels que les groupes indole, carbazole, benzimidazole, azaindole, imidazopyridine, benzothiazine, phénothiazine, et phénoxazine.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel R est choisi parmi les groupes hétéroaromatiques carbazole, phénothiazine et phénoxazine.

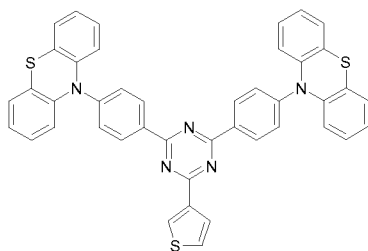
15 11. Procédé selon la revendication 7, dans lequel les groupes R désignent chacun un radical -N(R')(R''), où R' et R'', identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, lesdits groupes R' et R'' étant éventuellement reliés entre eux *via* un radical méthylène éventuellement substitué.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel le solvant aprotique polaire est le diméthylformamide.

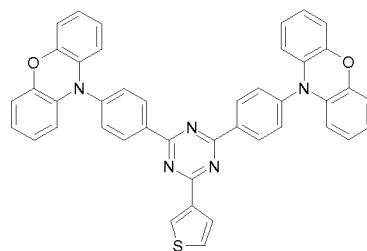
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans lequel la base forte est un hydrure de métal alcalin, tel que l'hydrure de sodium.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans  
 25 lequel l'étape de substitution nucléophile est effectuée par chauffage à une température comprise de 50 °C à 150 °C, par exemple égale à 100 °C.

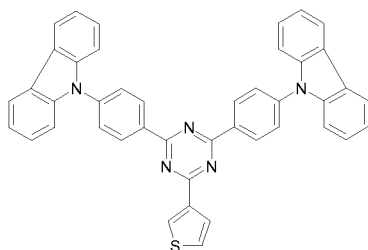
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14 dans lequel le composé de formule (II') répond à l'une des formules suivantes :



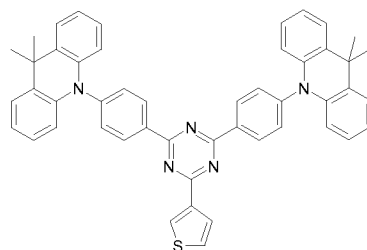
(II'-1)



(II'-2)



(II'-3)



(II'-4)

16. Utilisation d'un composé de formule (I) tel défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans un dispositif électroluminescent organique, en particulier dans une diode électroluminescente organique.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/051227

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D413/14 C07D409/04 C07D409/14 C07D417/14 C09K11/06  
H01L51/50

ADD.

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D C09K H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 103 897 688 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE) 2 July 2014 (2014-07-02)<br>compounds P1, P2<br>-----                                                                                                                                              | 1-16                  |
| A         | CN 103 539 751 A (UNIV NANJING)<br>29 January 2014 (2014-01-29)<br>compounds TAr1-3, TAr1-6, TAr1-7, TAr1-8,<br>TAr1-9<br>-----                                                                                                                    | 1-16                  |
| A         | JIAN LIU ET AL.: "Efficient blue emitters based on 1,3,4-triazine for nondoped organic light emitting diode applications",<br>ORGANIC ELECTRONICS,<br>vol. 13, 2012, pages 2177-2184,<br>XP002762335,<br>abstract; compounds TTT-2<br>-----<br>-/- | 1-16                  |



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

4 April 2017

Date of mailing of the international search report

12/04/2017

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

Rufet, Jacques

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/051227

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                             |                       |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                          | Relevant to claim No. |
| A                                                    | WO 2010/126270 A1 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS [KR]; EUM SUNG JIN [KR]; KIM CHI SIK [K] 4 November 2010 (2010-11-04)<br>claims 1-9; compound 18<br>----- | 1-6                   |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/051227

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| CN 103897688                              | A  | 02-07-2014          | NONE                       |                     |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| CN 103539751                              | A  | 29-01-2014          | NONE                       |                     |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| WO 2010126270                             | A1 | 04-11-2010          | KR 20100118690 A           | 08-11-2010          |
|                                           |    |                     | TW 201100522 A             | 01-01-2011          |
|                                           |    |                     | WO 2010126270 A1           | 04-11-2010          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/051227

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C07D413/14 C07D409/04 C07D409/14 C07D417/14 C09K11/06<br>H01L51/50<br>ADD.<br>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C07D C09K H01L<br>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche<br>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 103 897 688 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE) 2 juillet 2014 (2014-07-02)<br/>composés P1, P2<br/>-----</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103 539 751 A (UNIV NANJING)<br/>29 janvier 2014 (2014-01-29)<br/>composés TAr1-3, TAr1-6, TAr1-7, TAr1-8, TAr1-9<br/>-----</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JIAN LIU ET AL.: "Efficient blue emitters based on 1,3,4-triazine for nondoped organic light emitting diode applications", ORGANIC ELECTRONICS, vol. 13, 2012, pages 2177-2184, XP002762335, abrégé; composés TTT-2<br/>-----<br/>-/-</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                | Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées | A | CN 103 897 688 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE) 2 juillet 2014 (2014-07-02)<br>composés P1, P2<br>----- | 1-16 | A | CN 103 539 751 A (UNIV NANJING)<br>29 janvier 2014 (2014-01-29)<br>composés TAr1-3, TAr1-6, TAr1-7, TAr1-8, TAr1-9<br>----- | 1-16 | A | JIAN LIU ET AL.: "Efficient blue emitters based on 1,3,4-triazine for nondoped organic light emitting diode applications", ORGANIC ELECTRONICS, vol. 13, 2012, pages 2177-2184, XP002762335, abrégé; composés TTT-2<br>-----<br>-/- | 1-16 |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                      | no. des revendications visées                                                  |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | CN 103 897 688 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE) 2 juillet 2014 (2014-07-02)<br>composés P1, P2<br>-----                                                                                                                             | 1-16                                                                           |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | CN 103 539 751 A (UNIV NANJING)<br>29 janvier 2014 (2014-01-29)<br>composés TAr1-3, TAr1-6, TAr1-7, TAr1-8, TAr1-9<br>-----                                                                                                         | 1-16                                                                           |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JIAN LIU ET AL.: "Efficient blue emitters based on 1,3,4-triazine for nondoped organic light emitting diode applications", ORGANIC ELECTRONICS, vol. 13, 2012, pages 2177-2184, XP002762335, abrégé; composés TTT-2<br>-----<br>-/- | 1-16                                                                           |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br>4 avril 2017                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                     | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br>12/04/2017 |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                     | Fonctionnaire autorisé<br>Rufet, Jacques                                       |            |                                                                                                |                               |   |                                                                                                         |      |   |                                                                                                                             |      |   |                                                                                                                                                                                                                                     |      |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                    |                               |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                     | no. des revendications visées |
| A                                               | WO 2010/126270 A1 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS [KR]; EUM SUNG JIN [KR]; KIM CHI SIK [K] 4 novembre 2010 (2010-11-04)<br>revendications 1-9; composé 18<br>----- | 1-6                           |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/051227

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| CN 103897688                                    | A  | 02-07-2014             | AUCUN                                   |                        |
| CN 103539751                                    | A  | 29-01-2014             | AUCUN                                   |                        |
| WO 2010126270                                   | A1 | 04-11-2010             | KR 20100118690 A                        | 08-11-2010             |
|                                                 |    |                        | TW 201100522 A                          | 01-01-2011             |
|                                                 |    |                        | WO 2010126270 A1                        | 04-11-2010             |