

(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  
14. Dezember 2006 (14.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/131192 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C09K 11/06* (2006.01)      *C07D 241/38* (2006.01)  
*C07C 15/28* (2006.01)      *H05B 33/20* (2006.01)  
*C07D 487/08* (2006.01)      *C07C 23/18* (2006.01)  
*H05B 33/14* (2006.01)      *C07C 13/62* (2006.01)  
*C07C 15/58* (2006.01)      *H01L 51/00* (2006.01)  
*C07D 407/10* (2006.01)      *C07D 493/08* (2006.01)  
*H05B 33/18* (2006.01)      *C07D 403/10* (2006.01)  
*C07C 15/60* (2006.01)

VESTWEBER, Horst [DE/DE]; Denkmalstrasse 6,  
34630 Gilersberg-Winterscheid (DE).

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

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004609

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Mai 2006 (16.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 026 651.7      9. Juni 2005 (09.06.2005)      DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HEIL, Holger [DE/DE]; Weinbergstrasse 49, 64285 Darmstadt (DE). BUESING, Arne [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65959 Frankfurt/Main (DE). STOESEL, Philipp [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: NEW MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) Bezeichnung: NEUE MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to new materials which can be used in organic electronic devices, in particular electroluminescence devices, and which are specific derivatives of condensed aromatic systems.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Materialien, die in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere Elektrolumineszenz-vorrichtungen, verwendet werden können und die bestimmte Derivate kondensierter aromatischer Systeme sind.



WO 2006/131192 A1

## Neue Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Organische Halbleiter werden als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen verwendet, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Der allgemeine Aufbau  
5 organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist beispielsweise US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

Allerdings zeigen diese Vorrichtungen immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen: So ist die operative Lebens-  
10 dauer insbesondere bei blauer Emission immer noch gering, so dass bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten. Weiterhin sind die für blaue Emitter verwendeten Host-Materialien gemäß dem Stand der Technik, die häufig kondensierte aromatische Systeme enthalten, oft nur schwer in gängigen organischen Lösemitteln löslich, was  
15 ihre Reinigung bei der Synthese, aber auch die Reinigung der Anlagen bei der Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtungen erschwert.

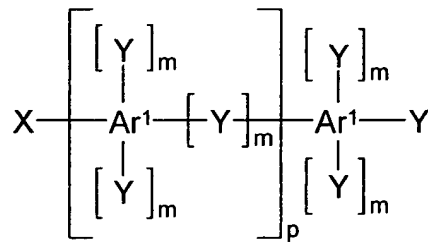
Als nächstliegender Stand der Technik kann die Verwendung verschiedener kondensierter Aromaten, insbesondere Anthracen- oder Pyren-  
20 derivate, als Host-Materialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen genannt werden. Als Host-Material gemäß dem Stand der Technik ist 9,10-Bis(2-naphthyl)anthracen (US 5935721) bekannt. Weitere Anthracen-Derivate, die sich als Host-Materialien eignen, sind beispielsweise in WO 01/076323, in WO 01/021729, in  
25 WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in WO 04/018587 beschrieben. Host-Materialien, basierend auf aryl-substituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 04/016575 beschrieben, wobei hier prinzipiell auch entsprechende Anthracen- und Phenanthren-Derivate mit umfasst sind. In WO 03/095445 und in  
30 CN 1362464 werden 9,10-Bis(1-naphthyl)anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs beschrieben. Für hochwertige Anwendungen ist es jedoch notwendig, verbesserte Host-Materialien zur Verfügung zu haben. Insbesondere problematisch ist die schlechte Löslichkeit vieler der genannten Systeme gemäß dem Stand der Technik, was die Herstellung,  
35 Reinigung und Verarbeitung der Verbindungen erschwert.

Der oben aufgeführte Stand der Technik belegt, dass das Host-Material eine entscheidende Rolle bei der Funktion organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen spielt. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an verbesserten Materialien, insbesondere Host-Materialien für blau emittierende OLEDs, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen und die eine gute Löslichkeit aufweisen. Überraschend wurde gefunden, dass organische elektronische Vorrichtungen, die bestimmte kondensierte Aromaten enthalten, die mit Arylgruppen mit kondensierten Cycloalkylgruppen substituiert sind, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist eine Steigerung der Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich. Im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten rein aromatischen Verbindungen oder solchen, die höchstens mit kurzen offenkettigen Alkylgruppen, beispielsweise Methylgruppen, substituiert sind, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Löslichkeit in den üblicherweise verwendeten organischen Lösemitteln auf. Im Gegensatz zu Verbindungen, die mit offenkettigen langen Alkylgruppen substituiert sind, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen auch problemlos sublimieren. Diese Materialien und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In JP 2005/008600 sind 9,10-Bis(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)anthracen-Derivate als Host oder als Lochtransportverbindung in organischen elektronischen Vorrichtungen beschrieben. Diese Verbindungen sind jedoch nicht für die Herstellung tiefblau emittierender Vorrichtungen geeignet.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (1),

- 3 -



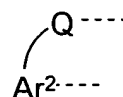
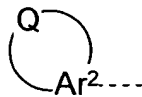
5

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

10  $\text{Ar}^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

15 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe gemäß Formel (2) oder Formel (3),



20

Formel (2)

Formel (3)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung von  $\text{Ar}^2$  bzw. von Q mit  $\text{Ar}^1$  bedeutet;

25

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden X, eine Gruppe  $\text{Ar}^3$  oder eine Gruppe  $\text{N}(\text{Ar}^3)_2$ , wobei die beiden Reste  $\text{Ar}^3$  auch durch eine Einfachbindung oder eine Gruppe O, S, N(R) oder  $\text{C}(\text{R})_2$  miteinander verbunden sein können;

30

$\text{Ar}^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und an welche die Gruppe Q

35

- 4 -

gebunden ist, mit der Maßgabe, dass entweder die Gruppe Q oder ein Rest R ungleich H in ortho-Position zur Ar<sup>2</sup>-Ar<sup>1</sup>-Bindung gebunden ist;

- 5 Ar<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;
- 10 Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylidengruppe, welche zwei Bindungen zu Ar<sup>2</sup> oder eine Bindung zum benachbarten Ar<sup>1</sup> und eine Bindung zu Ar<sup>2</sup> bildet und dadurch ein weiteres Ringsystem ausbildet; dabei enthält Q 1 bis 20 C-Atome und kann durch R<sup>1</sup> substituiert sein, und es können auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- oder -C≡C- ersetzt sein, und ein oder mehrere H-Atome können durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils durch R<sup>1</sup> substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- oder -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 20
- 25
- 30
- 35

- 5 -

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der aliphatisch oder aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann und in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

5

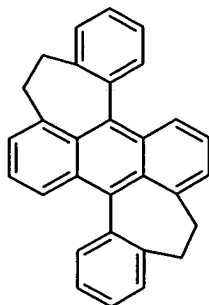
m ist bei jedem Auftreten 0 oder 1;

p ist bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2;

10

ausgenommen ist dabei die folgende Verbindung:

15



20

Bevorzugt weist die Verbindung gemäß Formel (1) eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer als 130 °C.

25

Unter der ortho-Position im Sinne dieser Erfindung wird die 1,2-Position an Benzol oder anderen Aromaten verstanden, also Positionen an zwei direkt benachbarten C-Atomen am Aromaten.

30

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 30 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 30 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte

35

- 6 -

Aryl- oder Heteroarylgruppe im Sinne der unten folgenden Definition verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome, bevorzugt weniger als 5 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Dabei kann ein Teil des aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems auch eine kondensierte Gruppe im Sinne der folgenden Definition sein.

Unter einer kondensierten Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird ein Ringsystem mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen verstanden, in dem mindestens zwei aromatische Ringe miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung einander ankondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und ein gemeinsames aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem aufweisen. Unter einer kondensierten Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird ein Ringsystem mit 8 bis 40 aromatischen Ringatomen verstanden, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe, von denen mindestens einer heteroaromatisch ist, einander ankondensiert sind. Diese Ringsysteme können durch R substituiert oder unsubstituiert sein. Beispiele für kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme sind Naphthalin, Chinolin, Benzothiophen, Anthracen, Phenanthren, Phenanthrolin, Pyren, Perylen, Chrysen, Acridin, etc., während beispielsweise Biphenyl keine

kondensierte Arylgruppe darstellt, da dort keine gemeinsame Kante zwischen den beiden Ringsystemen vorliegt. Auch Fluoren stellt beispielsweise kein kondensiertes aromatisches Ringsystem dar, da die beiden Phenyl-Einheiten dort kein gemeinsames aromatisches Ringsystem ausbilden.

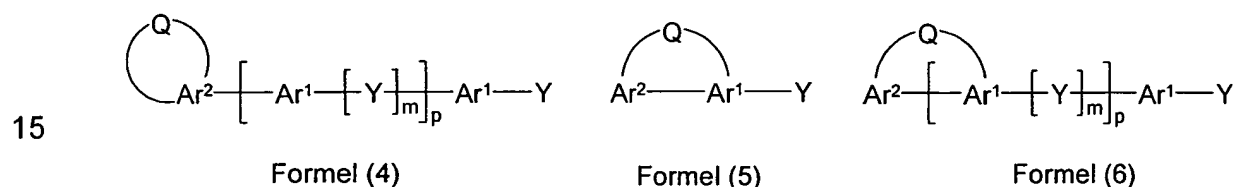
5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 30 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diaza-

35

pyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetra-  
 azaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin,  
 Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol,  
 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxa-  
 diazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thia-  
 diazol, 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.

Je nachdem, ob Q ein Ringsystem mit  $Ar^1$  oder mit  $Ar^2$  bildet, ergeben sich  
 also die Strukturen gemäß Formel (4) oder Formel (5) für  $p = 0$  oder  
 Formel (6) für  $p$  größer oder gleich 1:

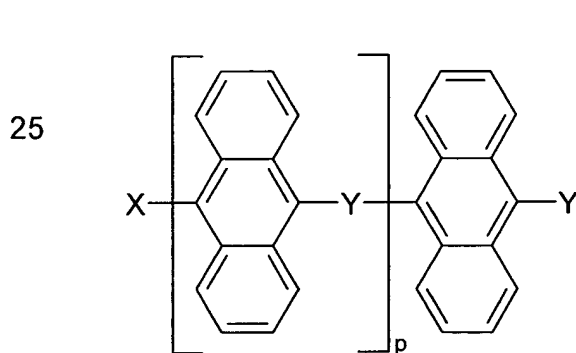


Bevorzugt enthält die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe  $Ar^1$  drei,  
 vier, fünf oder sechs aromatische oder heteroaromatische Einheiten, die  
 jeweils über eine oder mehrere gemeinsame Kanten einander ankonden-  
 siert sind und dadurch ein gemeinsames aromatisches System ausbilden  
 und die durch R substituiert oder unsubstituiert sein können. Besonders  
 bevorzugt enthält die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe  $Ar^1$  drei,  
 vier oder fünf aromatische oder heteroaromatische Einheiten,  
 insbesondere drei oder vier aromatische oder heteroaromatische  
 Einheiten, die jeweils über eine oder mehrere gemeinsame Kanten  
 einander ankondensiert sind und dadurch ein gemeinsames aromatisches  
 System ausbilden und die durch R substituiert oder unsubstituiert sein  
 können. Ganz besonders bevorzugt sind die einander ankondensierten  
 aromatischen und heteroaromatischen Einheiten ausgewählt aus Benzol,  
 Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und Pyridazin, die durch R substituiert oder  
 unsubstituiert sein können, insbesondere Benzol.

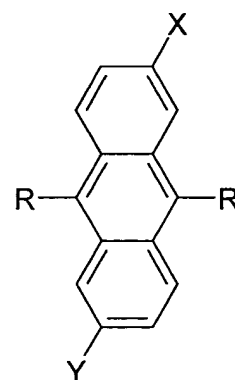
Die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen  $Ar^1$  sind besonders  
 bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Acridin,

Phenanthren, Phenanthrolin, Pyren, Naphthacen, Chrysen, Pentacen, Phenanthrolin und Perylen, die gegebenenfalls durch R substituiert sein können. Die Substitution mit R kann sinnvoll sein, um besser lösliche Verbindungen zu erhalten oder um die elektronischen Eigenschaften einzustellen. Besonders bevorzugt sind die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen Ar<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Phenanthren, Pyren oder Perylen, insbesondere Anthracen oder Pyren, die gegebenenfalls durch R substituiert sein können. Dabei erfolgt die Verknüpfung der Einheiten X und Y am Anthracen bevorzugt über die 2,6-Position oder über die 9,10-Position, besonders bevorzugt über die 9,10-Position. Die Verknüpfung am Pyren erfolgt bevorzugt über die 1,6-, die 1,8-, die 1,3- oder die 2,7-Position, besonders bevorzugt über die 1,6- oder über die 2,7-Position. Die Verknüpfung am Phenanthren erfolgt bevorzugt über die 2,7-, die 3,6-, die 2,9- oder die 2,10-Position, besonders bevorzugt über die 2,7- oder über die 3,6-Position. Die Verknüpfung am Perylen erfolgt bevorzugt über die 3,9-, die 3,10-, die 3,8- oder die 2,8-Position, besonders bevorzugt über die 3,9- oder über die 3,10-Position. Die Verknüpfung am Phenanthrolin erfolgt bevorzugt über die 2,9- oder über die 3,8-Position.

Besonders bevorzugt sind die folgenden Strukturen gemäß Formel (7) bis (12),

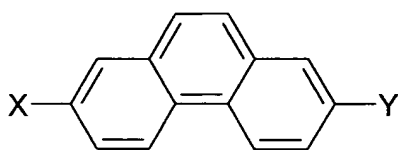


Formel (7)



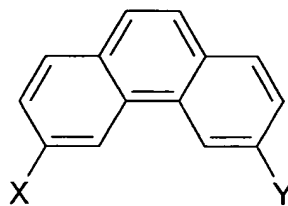
Formel (8)

- 10 -

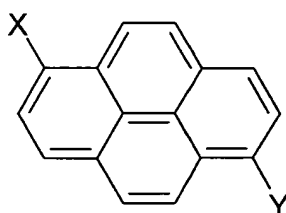


Formel (9)

5

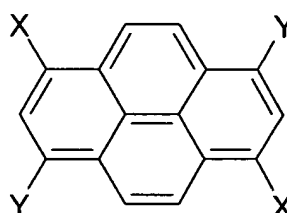


Formel (10)



Formel (11)

10



Formel (12)

15

wobei X und Y dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und wobei die Anthracen- bzw. Phenanthren- bzw. Pyreneinheiten durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

20

Wenn Y eine Gruppe  $Ar^3$  darstellt, sind bevorzugte Gruppen  $Ar^3$ , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen. Dabei können die Gruppen  $Ar^3$  jeweils durch R substituiert oder unsubstituiert sein. Insbesondere bevorzugt sind aromatische Ringsysteme, die keine aromatischen Heteroatome enthalten. Beispiele für besonders bevorzugte Gruppen  $Ar^3$  sind Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Phenanthrenyl, 3-Phenanthrenyl, 9-Anthryl, ortho-Biphenyl, meta-Biphenyl oder para-Biphenyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

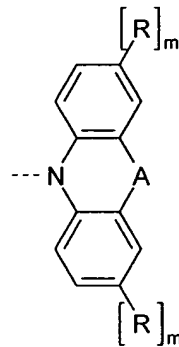
25

30

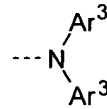
Wenn Y eine Gruppe  $N(Ar^3)_2$  darstellt, dann steht Y bevorzugt für eine Gruppe der Formel (13) oder Formel (14)

35

- 11 -



Formel (13)



Formel (14)

5

10 wobei R und m die oben aufgeführte Bedeutung haben und weiterhin gilt:

A steht für eine Einfachbindung, O, S, N(R) oder C(R)<sub>2</sub>;

15

Ar<sup>3</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, besonders bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

20

Dabei sind die Reste R bevorzugt H, F oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

25

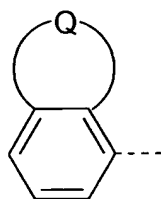
Bevorzugte Gruppen Ar<sup>2</sup> sind, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, Aryl- bzw. Heteroarylgruppen mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Anthryl, ganz besonders bevorzugt Phenyl.

30

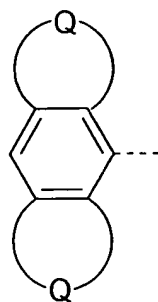
Besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (2) sind die folgenden Strukturen gemäß den Formeln (15) bis (20),

35

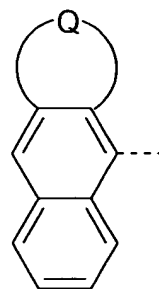
- 12 -



Formel (15)



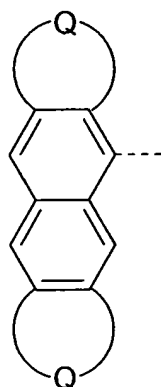
Formel (16)



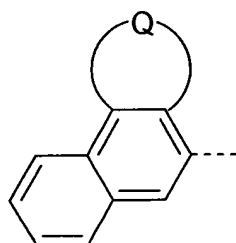
Formel (17)

5

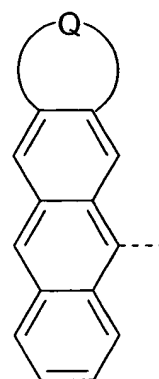
10



Formel (18)



Formel (19)



Formel (20)

15

20

wobei Q dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und wobei die Phenyl- bzw. Naphthyl- bzw. Anthryleinheit jeweils auch durch R substituiert sein kann; dabei bedeutet die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Einheit  $Ar^1$ .

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen X und Y gleich gewählt.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen X und Y unterschiedlich gewählt und Y steht für eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 9 bis 20 aromatischen Ringatomen oder für eine Gruppe  $N(Ar^3)_2$ .

35

Bevorzugt ist Q eine lineare Alkylkette mit 2 bis 15 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 15 C-Atomen, die durch

- 13 -

$R^1$  substituiert sein kann und in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- $R^1$ , O oder S ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können. Besonders bevorzugt ist Q eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die durch  $R^1$  substituiert sein kann und in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- $R^1$  oder O ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

Bevorzugt ist Q an die ortho-Position von  $Ar^2$  gebunden, wobei sich die ortho-Position auf die Verknüpfung von  $Ar^2$  an  $Ar^1$  bezieht.

Die bevorzugte Ringgröße, die durch Q gebildet wird, hängt davon ab, ob das weitere Ringsystem mit  $Ar^1$  oder mit  $Ar^2$  gebildet wird. Bildet Q ein Ringsystem mit  $Ar^1$ , so ist die Ringgröße des durch  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  und Q gebildeten Ringsystems bevorzugt ein 6-Ring, ein 7-Ring oder ein 8-Ring, besonders bevorzugt ein 7-Ring oder ein 8-Ring. Diese größeren Ringsysteme sind deshalb bevorzugt, weil dadurch die Gruppe  $Ar^2$  gegen  $Ar^1$  verdreht ist und so zu tiefer blauer Absorption und Emission führt. Bildet Q ein Ringsystem mit  $Ar^2$ , so enthält das durch  $Ar^2$  und Q gebildete Ringsystem bevorzugt 3 bis 8 Ringatome; besonders bevorzugt enthält es 4, 5, 6 oder 7 Ringatome, ganz besonders bevorzugt enthält es 5, 6 oder 7 Ringatome.

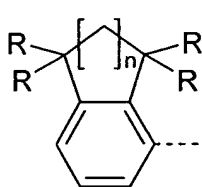
Bevorzugt bildet Q ein Ringsystem mit  $Ar^2$ . Dabei können die beiden Verknüpfungen von Q mit  $Ar^2$  in verschiedenen Positionen von  $Ar^2$  erfolgen, beispielsweise in 1,2-Position (ortho), in 1,3-Position (meta) oder in 1,4-Position (para). Bevorzugt erfolgen die beiden Verknüpfungen von Q mit  $Ar^2$  in ortho-Position zueinander.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Q derart gewählt, dass es entweder keine benzylichen Protonen enthält, also keine Protonen an dem C-Atom, welches direkt mit  $Ar^2$  verknüpft ist, oder dass ein Brückenkopf-C-Atom direkt mit  $Ar^2$  verknüpft ist. Diese Bevorzugung ist mit der höheren Reaktivität von benzylichen Protonen zu begründen, die zu unerwünschten Nebenreaktionen in der OLED führen kann. Benzyliche Protonen lassen sich vermeiden, indem in die entspre-

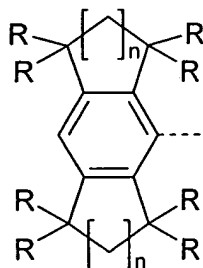
- 14 -

chenden Positionen Substituenten eingeführt werden bzw. indem verzweigte Alkylketten für Q verwendet werden. Weiterhin lassen sich benzyliche Protonen vermeiden, indem nicht direkt ein Kohlenstoffatom, sondern beispielsweise ein Sauerstoffatom an  $Ar^2$  bindet. Die  
 5 Bevorzugung von Brückenkopf-C-Atomen in der direkten Verknüpfung mit  $Ar^2$  ist dadurch zu begründen, dass gegebenenfalls am Brückenkopf gebundene Protonen eine sehr geringe Reaktivität und daher nicht die oben genannten Nachteile aufweisen.

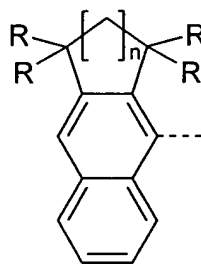
Ganz besonders bevorzugte Gruppen der Formel (2) sind die im  
 10 Folgenden abgebildeten Gruppen gemäß den Formeln (21) bis (24),



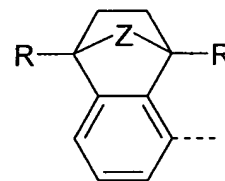
Formel (21)



Formel (22)



Formel (23)



Formel (24)

wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

Z ist  $CR_2$ , O, S, NR, PR,  $P(=O)R$ ,  $SiR_2$  oder  $CR_2-CR_2$ ;

n ist 1, 2 oder 3, bevorzugt 2;

dabei bedeutet die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Einheit  $Ar^1$ .

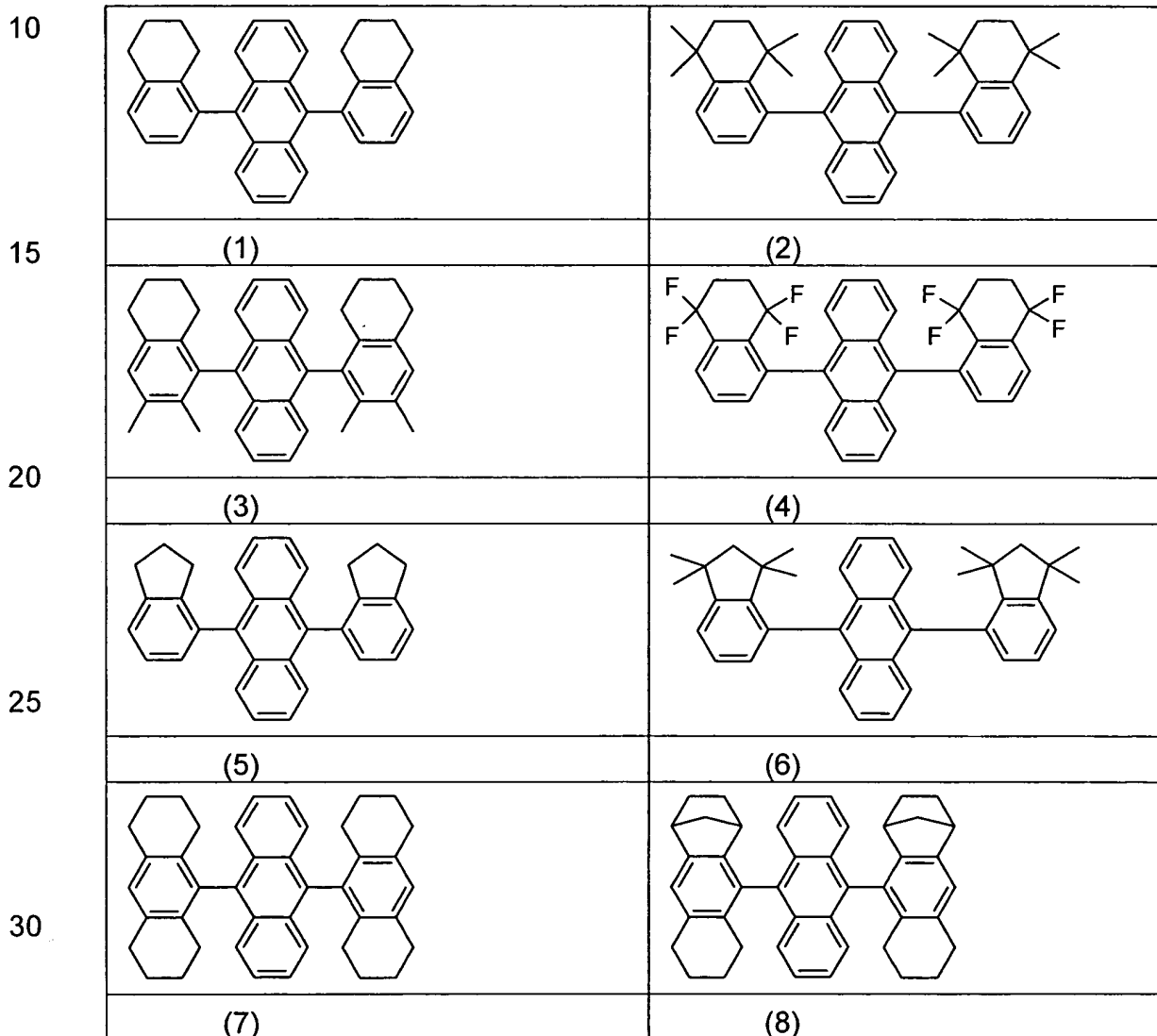
Bevorzugte Strukturen gemäß Formel (21) bis (23) sind solche, in denen der Rest R für eine Gruppe ungleich H oder D steht.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), in denen der Index p gleich 0 oder 1 ist; besonders bevorzugt ist der Index p gleich 0.

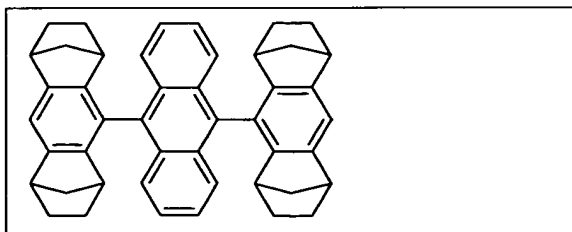
35

Manche Verbindungen gemäß Formel (1) können Atropisomere bilden, also Isomere, die durch eine gehinderte Rotation um die X-Ar<sup>1</sup>- und um die Ar<sup>1</sup>-Y-Bindung zustande kommen. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) Atropisomere bilden, so umfasst die Erfindung ebenso Mischungen der beiden (oder gegebenenfalls auch mehr) unterschiedlichen Atropisomere wie auch die angereicherten oder reinen Atropisomere der Verbindung.

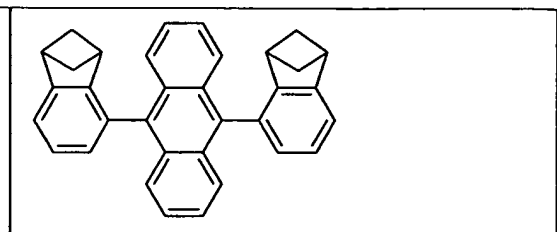
Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (98).



5

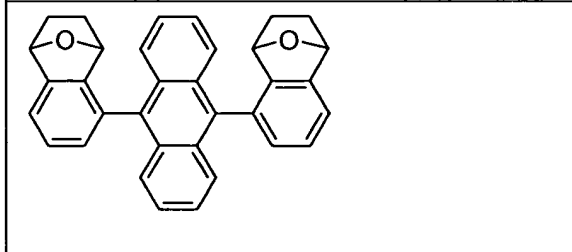


(9)

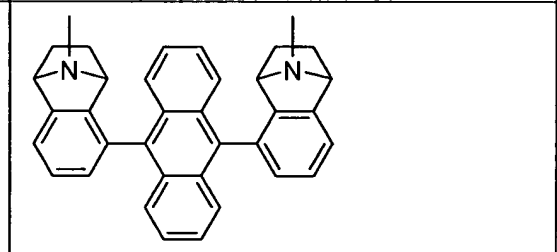


(10)

10

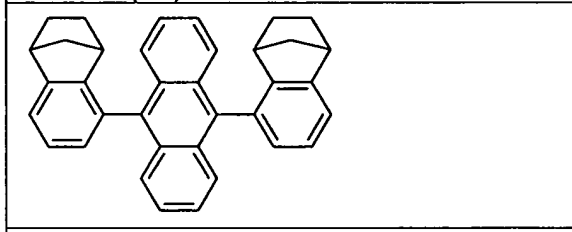


(11)

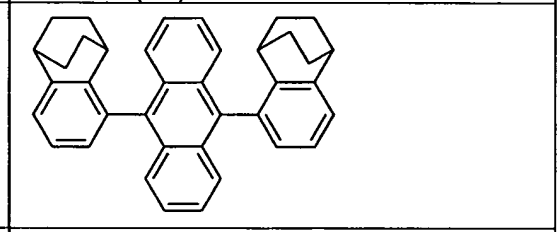


(12)

15

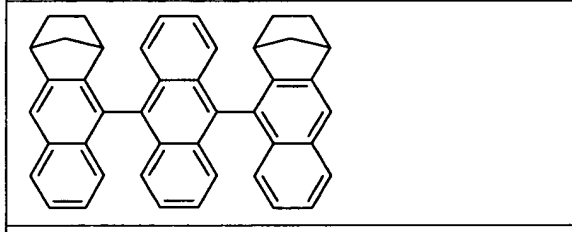


(13)

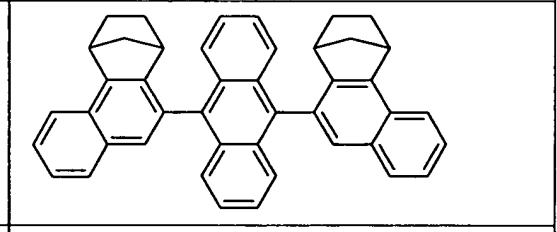


(14)

20

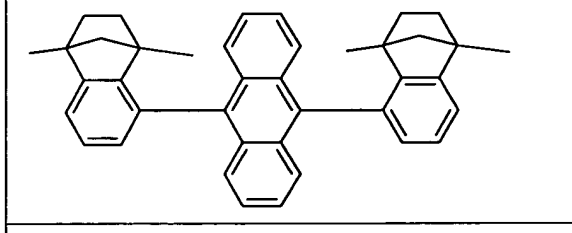


(15)

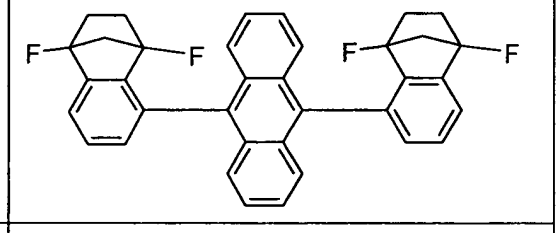


(16)

25

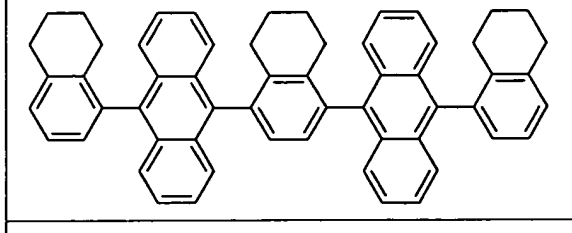


(17)

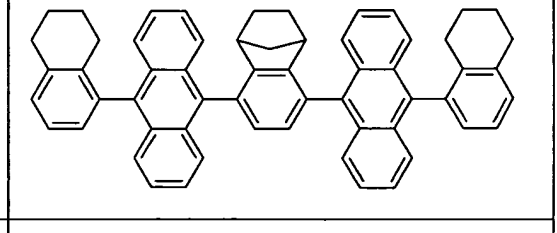


(18)

30



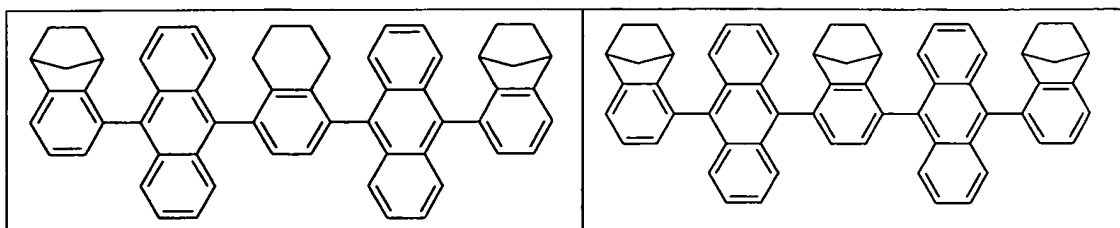
(19)



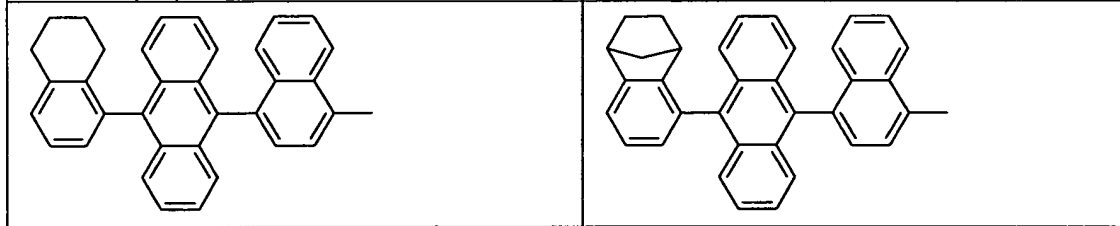
(20)

35

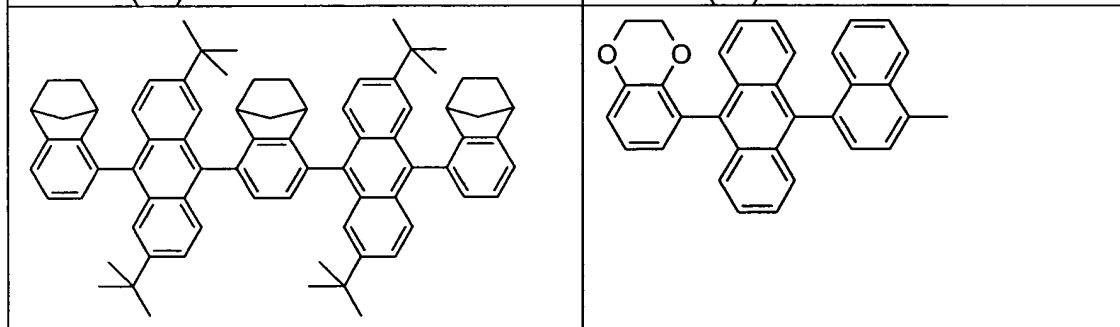
5



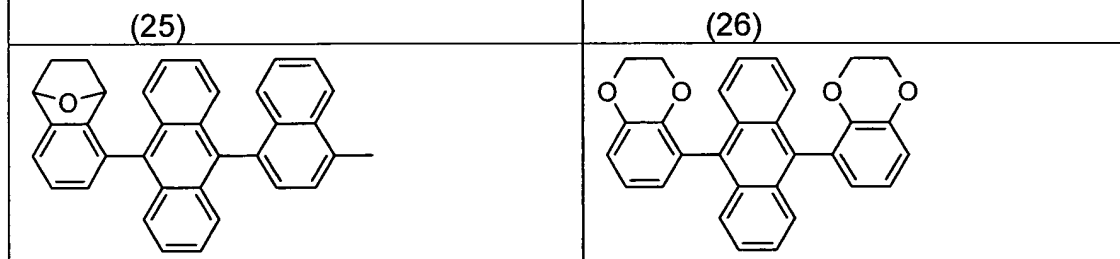
10



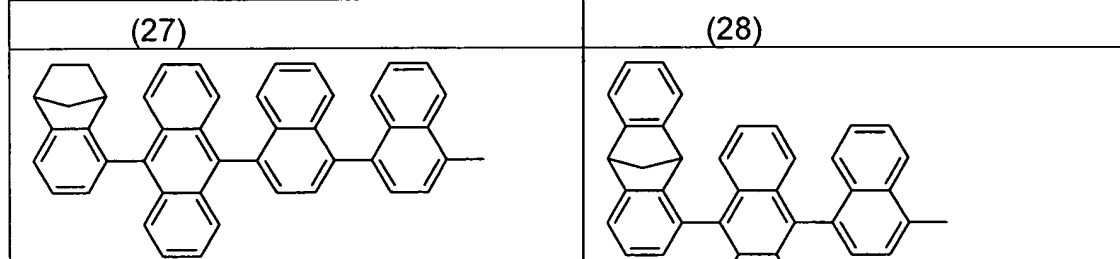
15



20

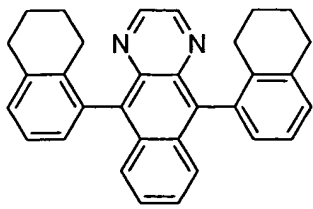
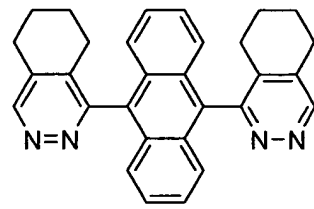
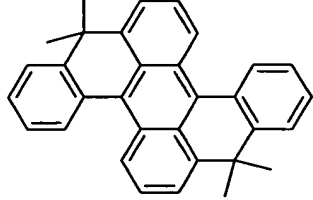
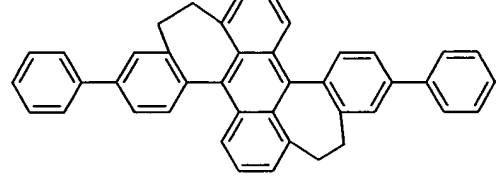
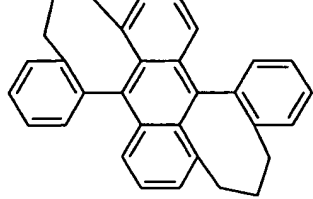
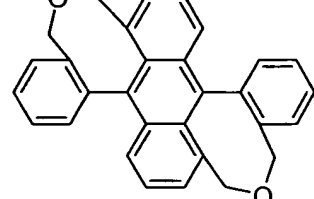
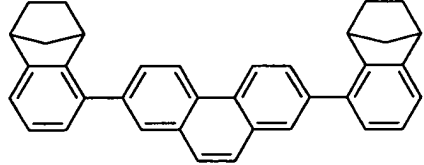
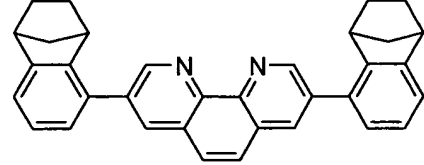
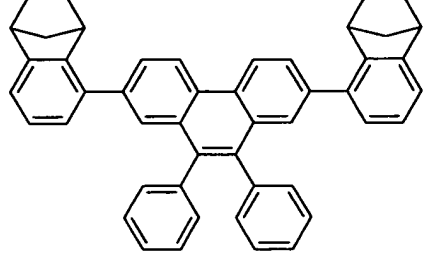
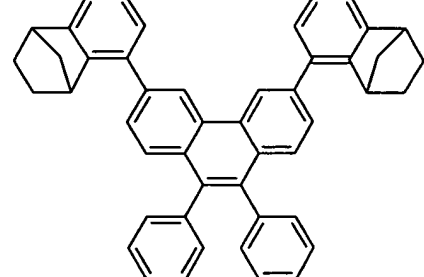


25

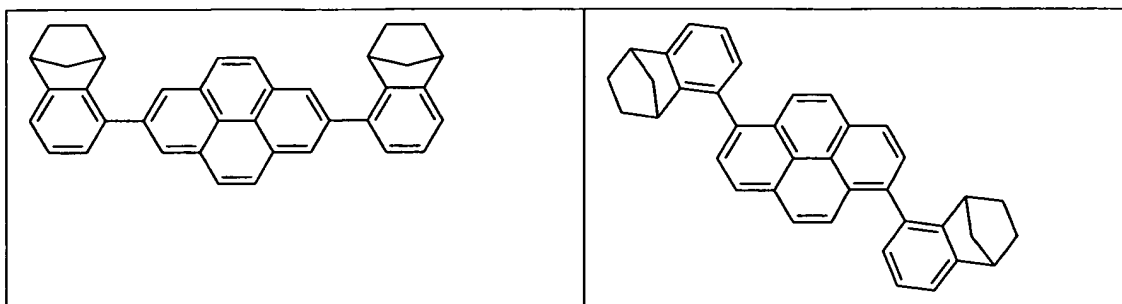


30

35

		
5	(31)	(32)
		
10	(33)	(34)
		
15	(35)	(36)
		
20	(37)	(38)
		
30	(39)	(40)

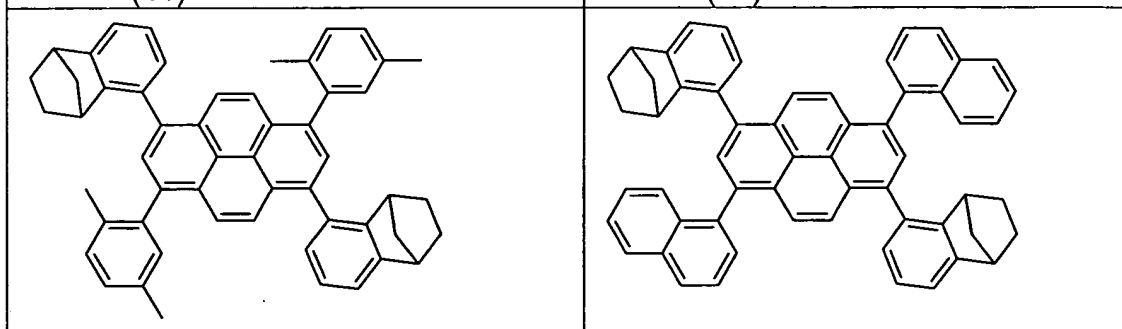
5



(41)

(42)

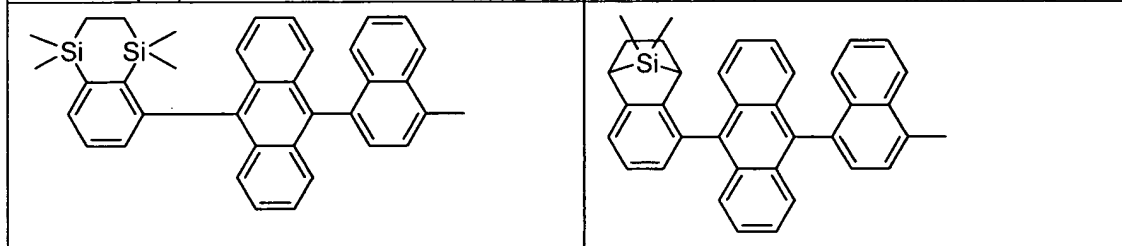
10



(43)

(44)

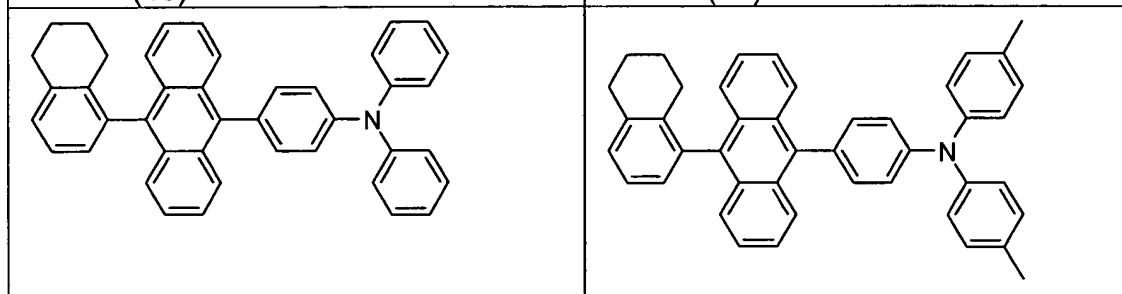
15



(45)

(46)

20

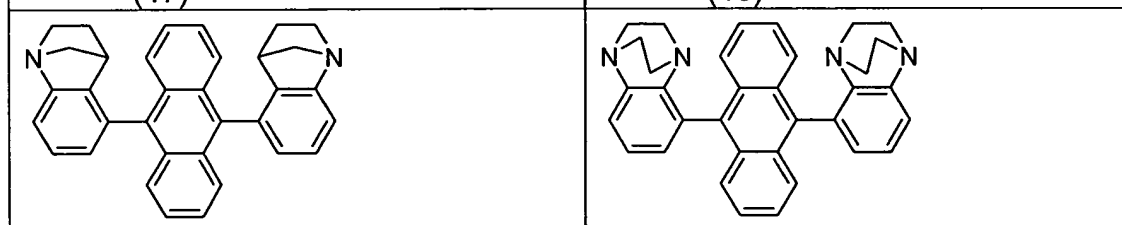


(47)

(48)

25

30

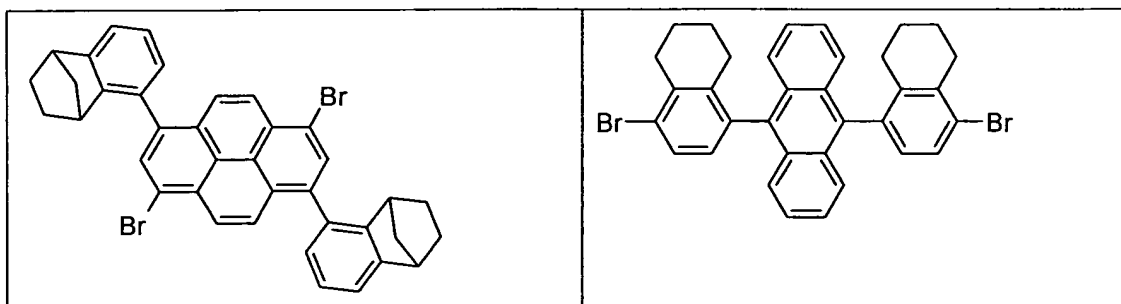


(49)

(50)

35

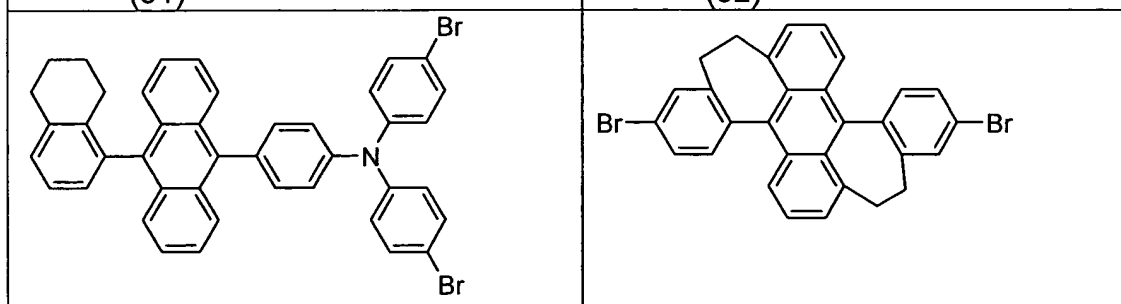
5



(51)

(52)

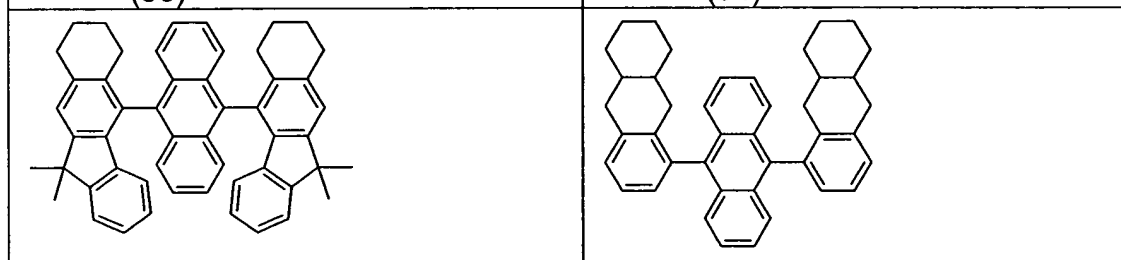
10



(53)

(54)

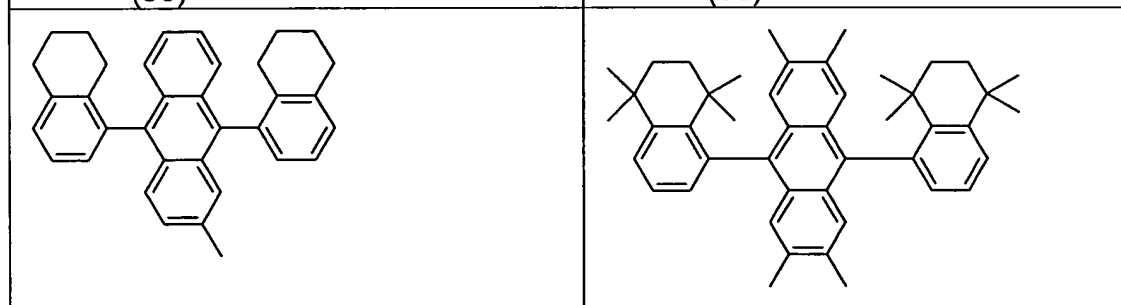
15



(55)

(56)

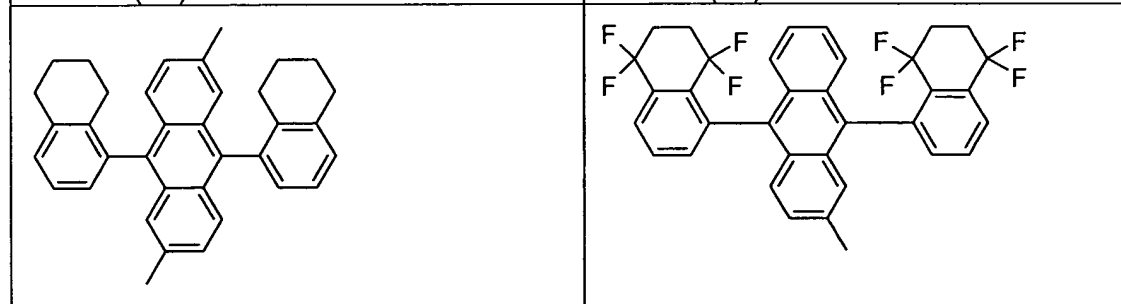
20



(57)

(58)

25

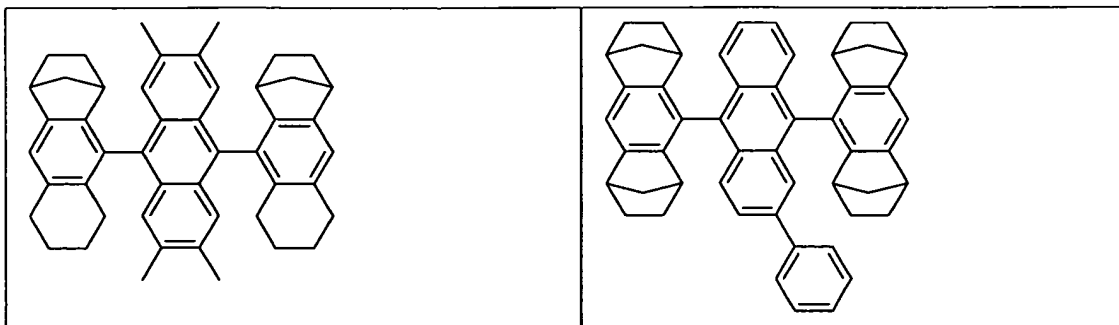


(59)

(60)

35

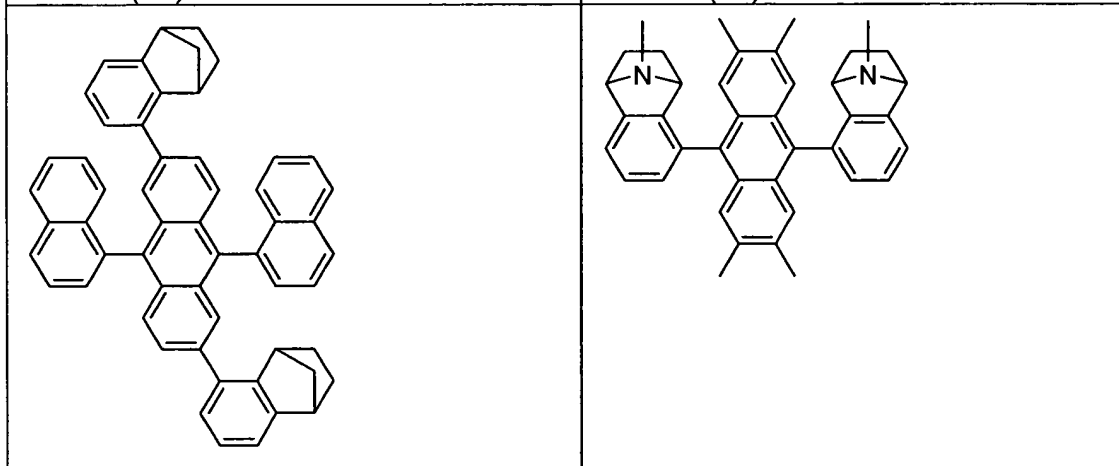
5



(61)

(62)

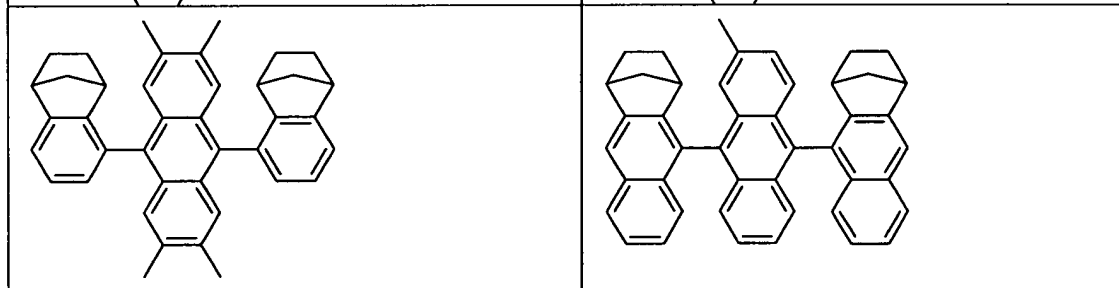
10



(63)

(64)

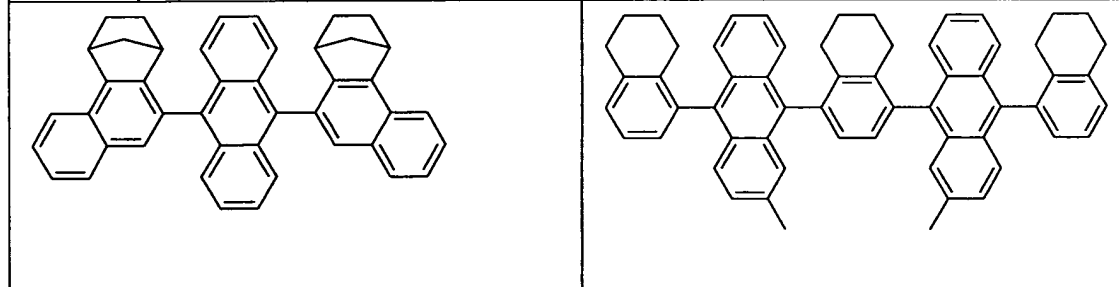
20



(65)

(66)

30

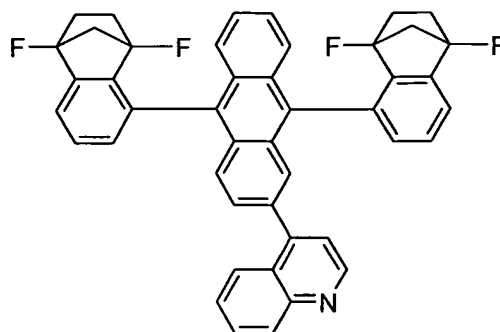
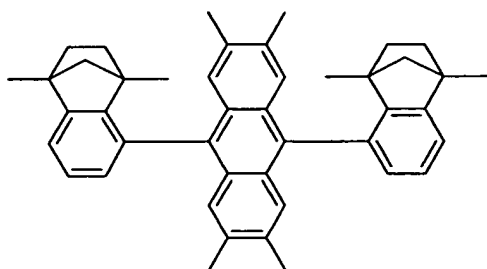


(67)

(68)

35

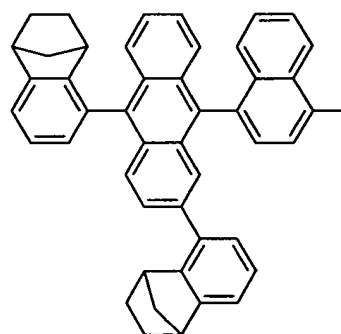
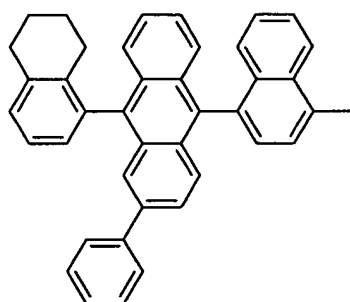
5



(69)

(70)

10

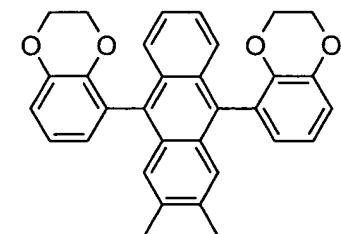
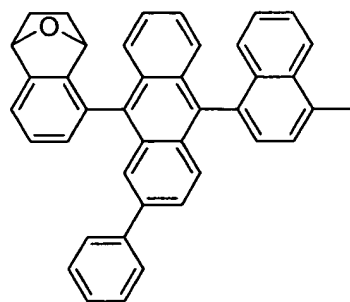


15

(71)

(72)

20

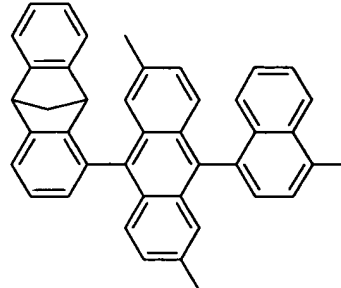
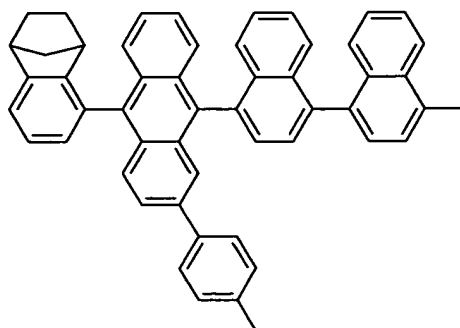


25

(73)

(74)

30

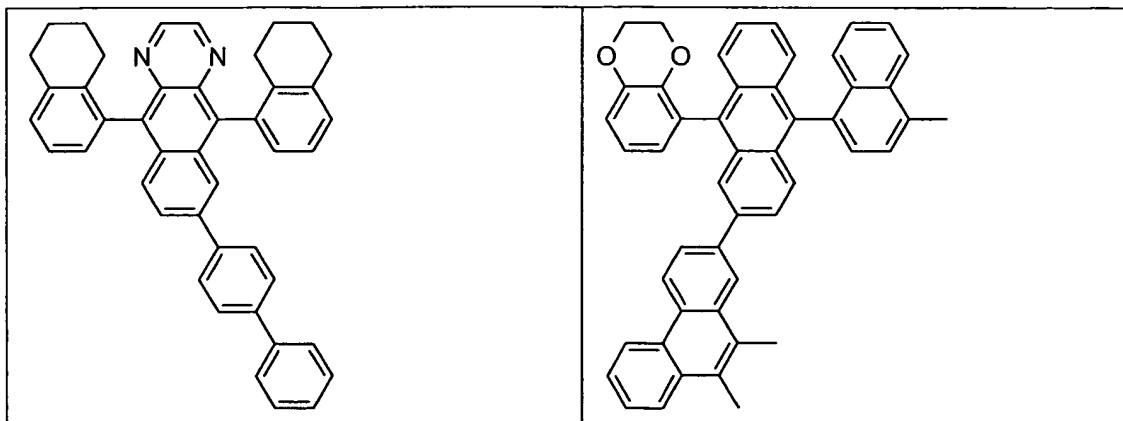


(75)

(76)

35

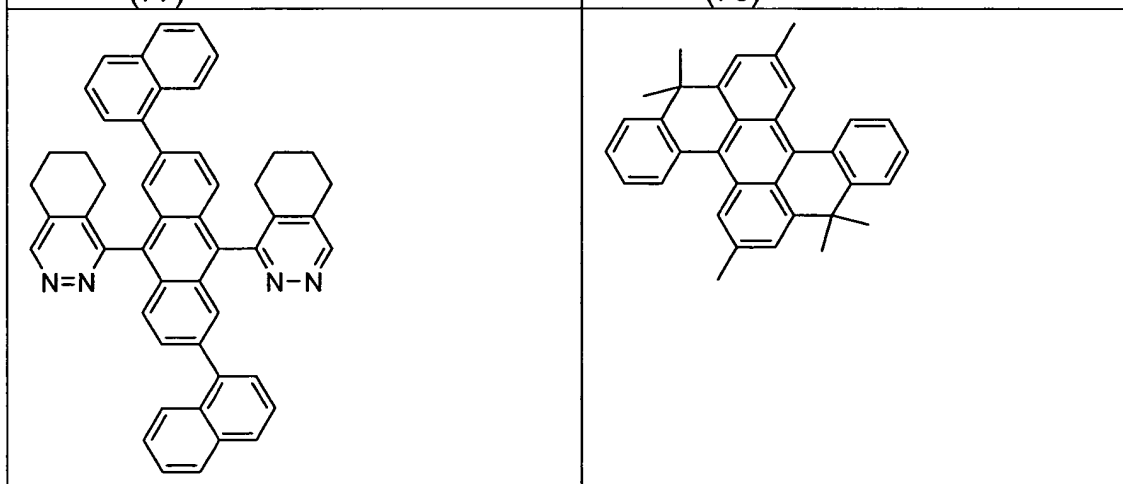
5



(77)

(78)

10



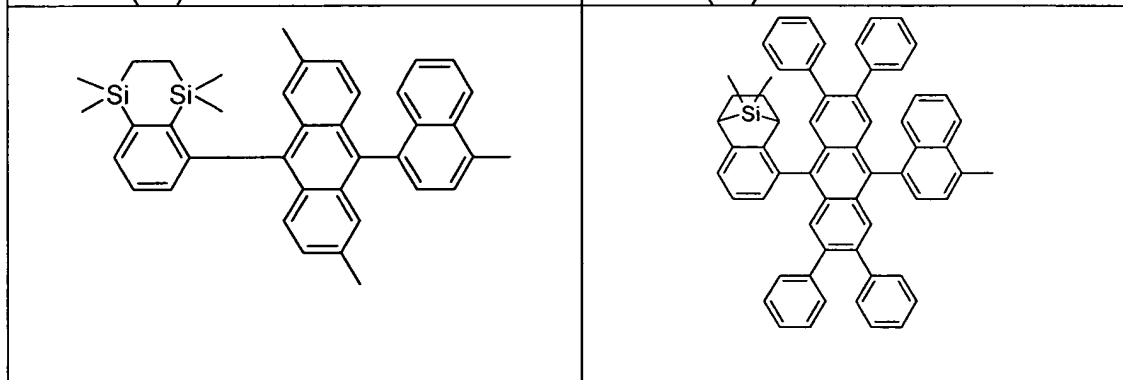
15

20

(79)

(80)

25



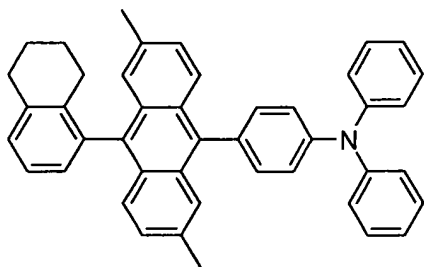
(81)

(82)

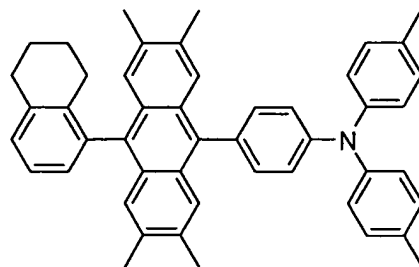
30

35

5

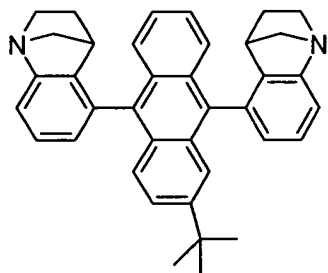


(83)

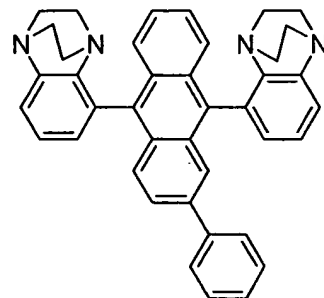


(84)

10



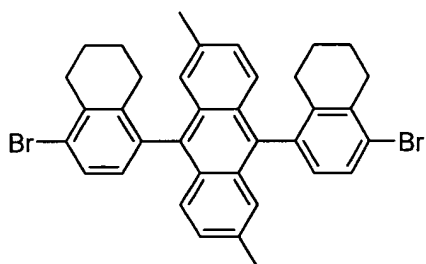
(85)



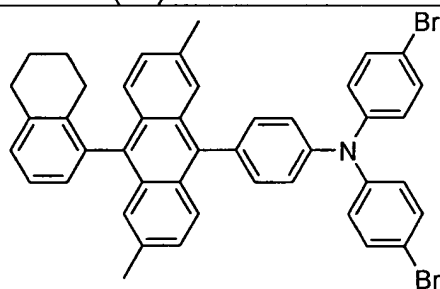
(86)

15

20

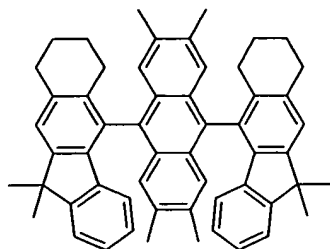


(87)

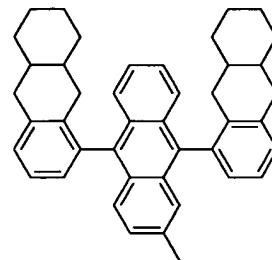


(88)

25



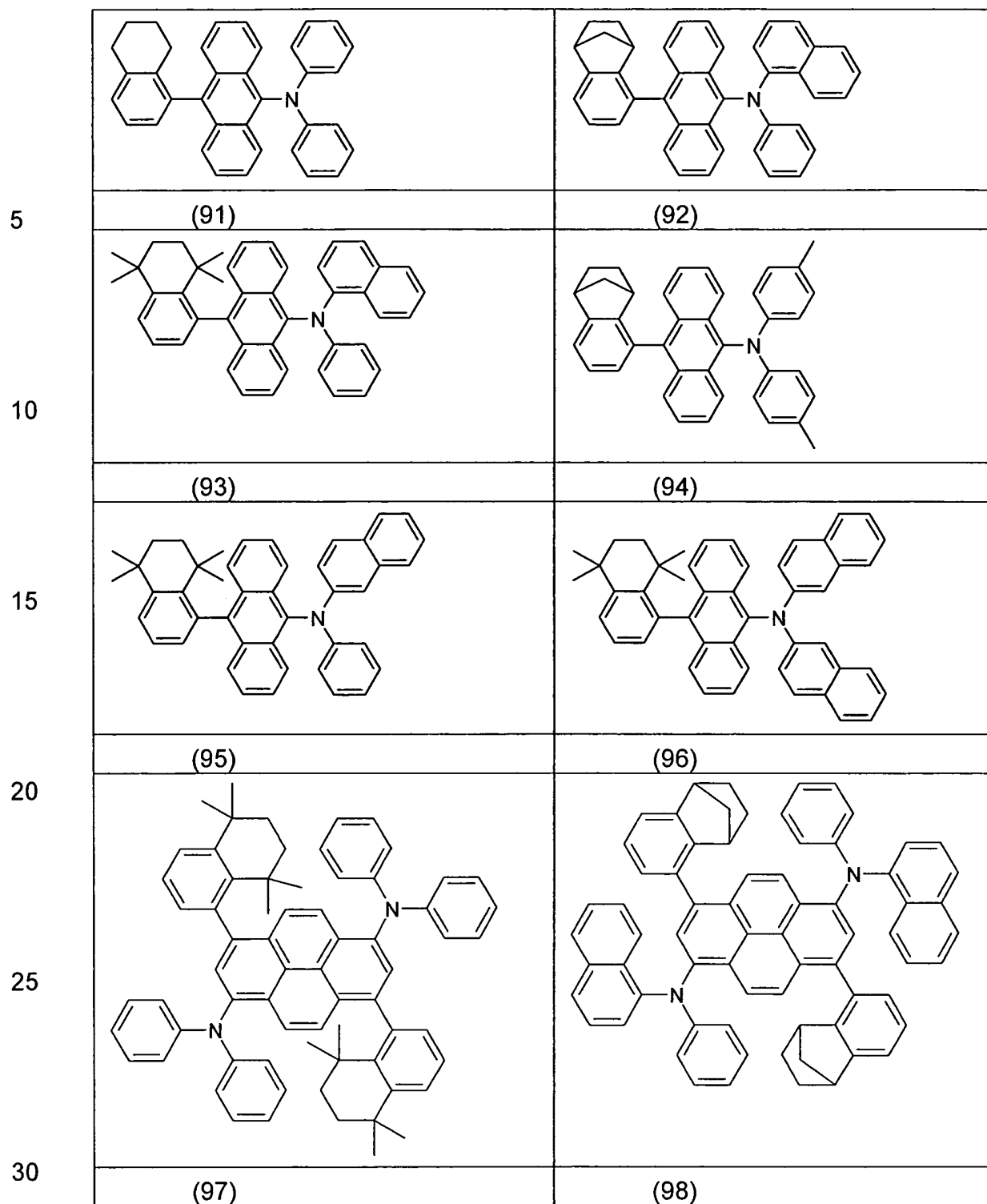
(89)



(90)

30

35



Die Synthese von Verbindungen gemäß Formel (1) kann nach Standard-  
 methoden der organischen Chemie erfolgen. Ein Standardverfahren, das  
 zur Herstellung ähnlicher Systeme gemäß dem Stand der Technik  
 verwendet wird und das auch zur Synthese der erfindungsgemäßen

Verbindungen verwendet werden kann, ist die Suzuki-Kupplung zwischen einem aromatischen Halogenid und einem aromatischen Boronsäure-Derivat. So ergibt beispielsweise die Suzuki-Kupplung eines Boronsäure-Derivats der Gruppe X mit einem Dihalogenid eines kondensierten Aromaten Ar<sup>1</sup> symmetrisch substituierte Verbindungen gemäß Formel (1).

5 Unsymmetrisch substituierte Verbindungen gemäß Formel (1) können synthetisiert werden, indem beispielsweise zunächst die Kupplung zwischen X und Ar<sup>1</sup> durchgeführt wird, dann Ar<sup>1</sup> halogeniert wird und mit einem Boronsäure-Derivat von Y gekuppelt wird. Ebenso kann zunächst die Kupplung zwischen Ar<sup>1</sup> und Y durchgeführt werden, dann Ar<sup>1</sup>

10 halogeniert und mit einem Boronsäure-Derivat von X gekuppelt werden. Andere Kupplungsreaktionen sind ebenfalls möglich, beispielsweise Stille-, Negishi-, Sonogashira-, Heck-Kupplung, Grignard-Kreuzkupplung, etc. Die Ausgangsverbindung X in Form des Halogenids lässt sich unter anderem durch direkte Bromierung der entsprechenden Cycloalkylaromaten wie

15 z. B. des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins zum 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (Ranu *et al.*, *Synthetic Communications* **1992**, 22(8), 1095) oder des Indans zum 4-Brom-2,3-dihydro-1H-indan (Kostermans *et al.*, *J. Org. Chem.* **1988**, 53(19), 4531) darstellen oder auch durch Cycloadditionen aus intermediär erzeugten Arinen wie z. B. im Fall des 5-Brom-

20 1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalins, das aus 1,3-Dibrom-2-fluorbenzol und Cyclopentadien gewonnen werden kann (Tanida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 87(21), 4794). Das Arin lässt sich *in situ* nach Methoden herstellen, die dem Fachmann für organische Synthese bekannt sind. Eine weitere Methode zur Herstellung des Arins *in situ* besteht in der

25 Umsetzung eines entsprechenden ortho-Halogenphenols zum entsprechenden Triflat, welches denn mit Magnesium zum Arin umgesetzt und mit einem Dien abgefangen werden kann.

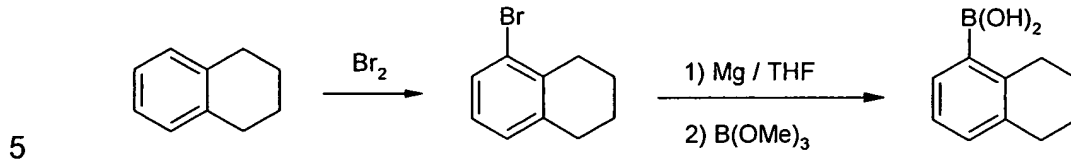
Einige allgemeine Zugangsrouten zu den erfindungsgemäßen

30 Verbindungsklassen sind in den nachfolgenden Schemata dargestellt:

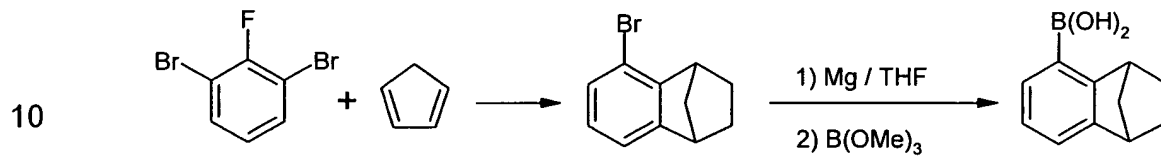
- 27 -

**Darstellung der Substituenten X:**

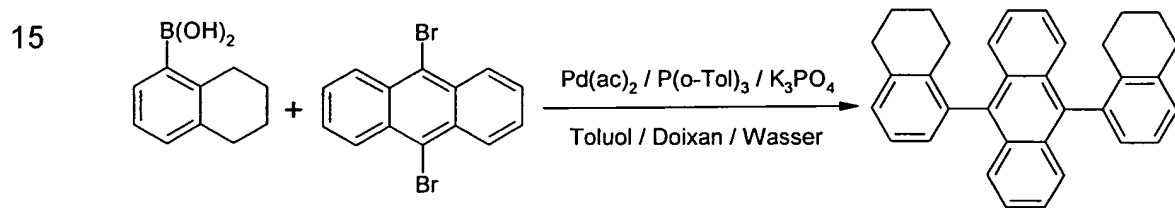
Tetrahydronaphth-1-yle:



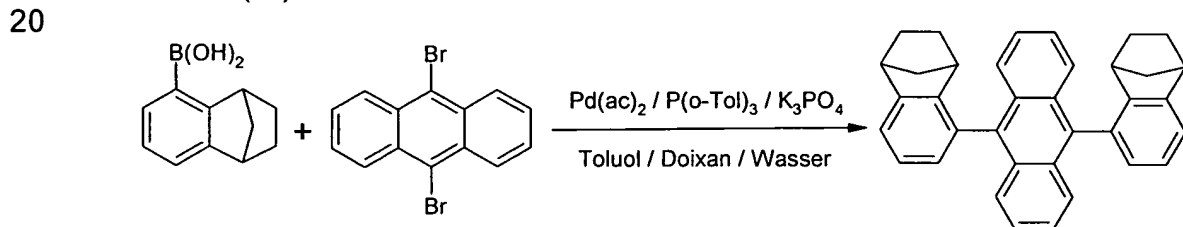
1,4-Methano-1,2,3,4-tetrahydronaphth-1-yle

**Kupplung zu den oben abgebildeten Strukturen (1), (13) und (42):**

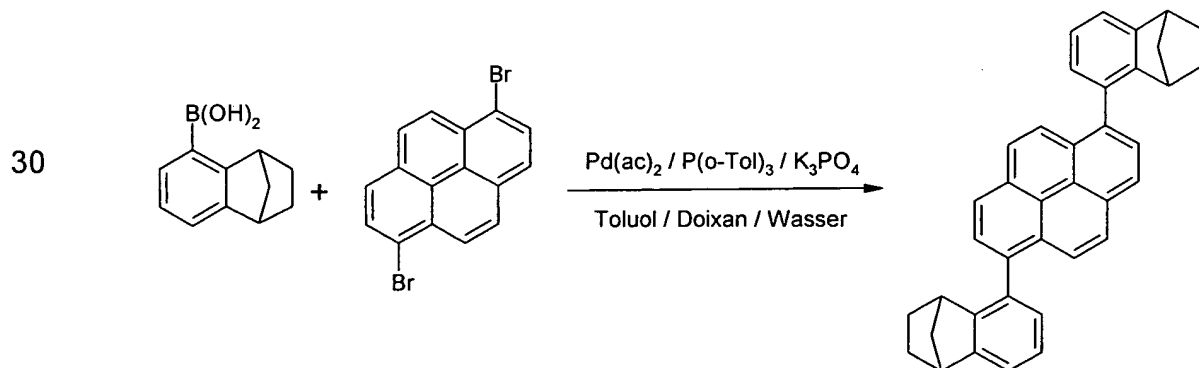
Struktur (1):



Struktur (13):



Struktur (42):



35

Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) Atropisomere bilden können, kann es sinnvoll sein, die Atropisomere zu separieren, um reine Verbindungen für die Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen zur Verfügung zu haben. Wie Atropisomere getrennt werden können, ist beispielsweise ausführlich in der nicht offen gelegten  
5 Anmeldung EP 04026402.0 beschrieben. Hierfür eignen sich beispielsweise Umkristallisation, Chromatographie oder fraktionierte Sublimation.

Geeignet funktionalisierte Verbindungen gemäß Formel (1), insbesondere bromierte Verbindungen, wie beispielsweise die oben abgebildeten  
10 Strukturen (51) bis (56), (87) und (88), können auch zum Einbau in Polymere verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere oder Dendrimere, enthaltend  
15 Wiederholeinheiten gemäß Formel (1). Dabei stellt mindestens ein Rest R an Einheiten gemäß Formel (1) eine Bindung zum Polymer dar. Die Polymere enthalten beispielsweise als weitere Wiederholeinheiten Fluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107, WO 03/020790 oder  
20 EP 04028865.6), Para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Dihydrophenanthrene (z. B. gemäß WO 05/014689), Phenanthrene (z. B. gemäß WO 05/104264), Indenofluorene (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Carbazole (z. B. gemäß WO 04/070772 oder  
25 WO 04/113468), Anthracene, Naphthaline (z. B. gemäß EP 04030093.1), Triarylamine, Metallkomplexe oder Thiophene (z. B. gemäß EP 1028136) oder auch mehrere dieser Einheiten. Auch Homopolymere der Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) sind möglich.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Mischungen enthaltend  
30 mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und einen oder mehrere Dotanden. Die Dotanden sind bevorzugt ausgewählt aus der Klasse der aromatischen Anthracenamine, der aromatischen Anthracendiamine, der aromatischen Pyrenamine, der aromatischen Pyrendiamine, der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine,  
35 der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem

aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position.

5 Aromatische Pyrenamine und Pyrendiamine sind analog dazu definiert. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält.

10 Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen

15 definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Bevorzugte Dotanden sind gewählt

20 aus den Klassen der Tristilbenamine, der aromatischen Stilbendiamine, der Anthracendiamine und der Pyrendiamine. Besonders bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Tristyrylamine und der Stilbendiamine. Beispiele für derartige Dotanden sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 06/000388

25 und in den nicht offen gelegten Patentanmeldungen EP 04028407.7 und EP 05001891.0 beschrieben sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) oder entsprechender Polymere in organischen

30 elektronischen Vorrichtungen.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht, welche mindestens eine Verbindung

35 gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Polymer enthält.

Die organische elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe elektronischer Vorrichtungen, bestehend aus organischen und polymeren Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs),  
5 organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Photorezeptoren und organischen Laserdioden (O-Laser). Bevorzugt sind organische und polymere Leuchtdioden.  
10

Die organische elektronische Vorrichtung enthält eine oder mehrere organische Schichten, von denen mindestens eine Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält. Wenn es sich um eine  
15 organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, ist mindestens eine organische Schicht eine Emissionsschicht. Bei organischen Transistoren ist mindestens eine organische Schicht eine Ladungstransportschicht. In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen können außer der emittierenden Schicht noch weitere Schichten vorhanden sein. Diese  
20 können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Ladungsblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

Die Verbindungen gemäß Formel (1) können als Host-Material für Dotanden, die aus dem Singulettzustand oder aus einem Zustand höherer Spinmultiplizität (z. B. dem Triplett-Zustand) Licht emittieren, als Dotand, als Lochtransportmaterial, als Elektronentransportmaterial oder als  
25 Lochblockiermaterial verwendet werden. Dabei hängt die bevorzugte Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (1) von den vorhandenen Substituenten ab, insbesondere von der Gruppe Y.  
30

Wenn die Gruppe Y für eine Gruppe X oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere für eine kondensierte Arylgruppe, steht, wird die Verbindung gemäß Formel (1) bevorzugt als  
35

- Host-Material zusammen mit einem Dotanden, der aus dem Singulett-Zustand Licht emittiert, verwendet. Diese Verbindungen eignen sich auch für die Verwendung in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer Lochblockierschicht. Bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Anthracenamine, der aromatischen Anthracendiamine, der aromatischen Pyrenamine, der aromatischen Pyrendiamine, der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetra-  
5 styrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine, wobei diese Verbindungsklassen wie oben definiert sind.
- 10 Wenn die Gruppe Y für eine Gruppe  $N(Ar^3)_2$  steht, wird die Verbindung gemäß Formel (1) bevorzugt als emittierende Verbindung (emittierender Dotand) eingesetzt. Sie wird dann bevorzugt in Verbindung mit einem Host-Material eingesetzt. Als Hostmaterial eignen sich beispielsweise die oben genannten erfindungsgemäßen Verbindungen, aber auch andere  
15 Hostmaterialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik üblicherweise verwendet werden. Dies sind insbesondere Oligo-arylene (z. B. 2,2',7,7'-tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere Oligo-arylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, Oligo-arylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP  
20 676461), polypodale Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), lochleitende Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), elektronenleitende Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 oder WO 05/084082), Atropisomere (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04026402.0) oder  
25 Boronsäurederivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 05009643.7). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen, der Oligo-arylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz  
30 besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen, der Phosphinoxide und der Sulfoxide.
- 35 In der Mischung der emittierenden Schicht beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 99.0 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50.0 Gew.%,

besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 20.0 Gew.%, insbesondere zwischen 1.0 und 10.0 Gew.%. Entsprechend beträgt der Anteil des Host-materials in der emittierenden Schicht zwischen 1.0 und 99.9 Gew.%, bevorzugt zwischen 50.0 und 99.5 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.0 Gew.%, insbesondere zwischen 90.0 und 99.0 Gew.%.

5

Wenn die Gruppe Y für eine Gruppe  $N(\text{Ar}^3)_2$  steht, kann die Verbindung gemäß Formel (1) auch als Lochtransportverbindung eingesetzt werden. Sie wird dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer Lochinjektionsschicht oder auch einer anderen Lochtransportschicht und einer emittierenden Schicht liegt.

10

15

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft.

20

25

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische elektronische Vorrichtung, 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 in der Regel bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht.

30

Weiterhin bevorzugt ist eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder InkJet Druck (Tintenstrahl-Druck), hergestellt werden.

35

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 5 1. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen ist größer im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer längeren Lebensdauer zeigt.
- 10 2. Im Gegensatz zu bisher verwendeten Verbindungen, die durch ihre schlechte Löslichkeit teilweise sehr schwierig zu reinigen waren, sind die Verbindungen gemäß Formel (1) gut löslich und daher einfacher zu reinigen bzw. auch leichter aus Lösung zu verarbeiten.
- 15 3. Im Gegensatz zu bisher verwendeten Verbindungen, die keine Substituenten an X in ortho-Position zur Verknüpfung zu Ar<sup>1</sup> aufweisen, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) als Hostmaterialien auch für tiefblaue Emitter einsetzen, während ähnliche Materialien gemäß dem Stand der Technik, wie z. B. gemäß JP 2005/008600, nur für hellblaue Emitter geeignet sind.
- 20 4. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs führt zu einer höheren Effizienz der Lichtemission.

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

#### 25 **Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von der Firma ALDRICH bzw. ABCR (Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxybiphenyl, 9,10-Dibromanthracen, 30 1,6-Dibrompyren, 1,3,6,8-Tetrabrom-pyren, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin wird nach Tanida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87(21), 4794, 5-Brom-1,1,4,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-8-methylnaphthalin wird in Analogie zu 6-Brom-1,1,4,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin nach Garipova *et al.*, *Tetrahedron* 2005, 61(20), 4755 dargestellt. 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-

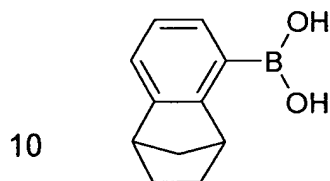
35

- 34 -

naphthalin wird gemäß *Synthetic Communications* **1992**, 22(8), 1095-1099 synthetisiert. (5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)-boronsäure wird gemäß US 2002/019527 synthetisiert.

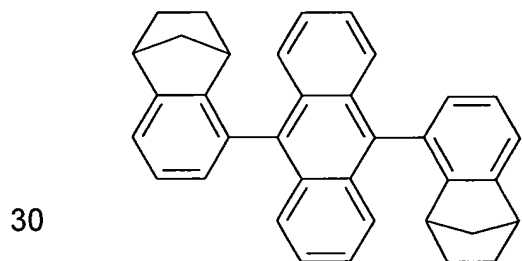
5 **Beispiel 1: 9,10-Bis-(1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methano-naphth-5-yl)-anthracen**

a) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-methano-naphthalin-5-boronsäure



Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 44.6 g (200 mmol) 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin in 500 ml THF wird tropfenweise mit 100 ml (250 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei -78 °C gerührt und dann schnell mit einer Mischung von 33.5 ml (300 mmol) Trimethylborat in 50 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf -10 °C wird mit 10 ml 2.5 M Salzsäure hydrolysiert, dann mit 500 ml Methyl-tert-butylether versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 200 ml n-Heptan aufgenommen, der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit n-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 24.1 g (128 mmol), 64.1 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. <sup>1</sup>H-NMR.

25 **b) 9,10-Bis-(1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methano-naphth-5-yl)anthracen**



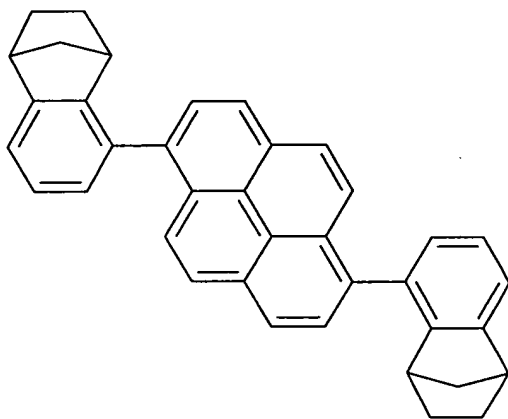
Eine Suspension von 16.8 g (50 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 21.6 g (115 mol) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-methano-naphthalin-5-boronsäure und 66.9 g (315 mmol) Trikaliumphosphat in 400 ml wasserfreiem Toluol wird mit 915 mg (1 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)-di-palladium(0) und 821 mg

35

- 35 -

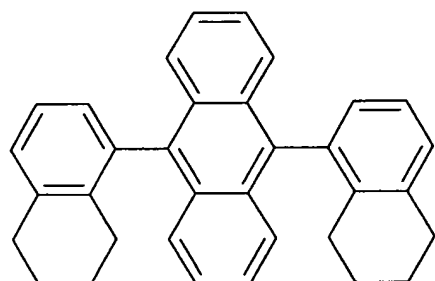
(2 mmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxybiphenyl versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung werden 400 ml Wasser zugesetzt, der Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, dreimal mit je 200 ml Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Heptan / Toluol 8:2, v:v, Säulentemperatur 50 °C). Sublimation:  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar, 300 °C. Ausbeute: 13.1 g (28 mmol), 56.6 % d. Th.; Reinheit: 99.5 % n.  $^1\text{H-NMR}$  (alle Isomere umfassend).

10 **Beispiel 2: 1,6-Bis-(1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methano-naphth-5-yl)pyren**



15  
20 Darstellung analog Beispiel 1. Anstelle von 9,10-Dibromanthracen werden 18.0 g (50 mmol) 1,6-Dibrompyren verwendet. Reinigung durch Umkristallisation aus NMP. Ausbeute: 16.8 g (34.5 mmol), 69.0 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n.  $^1\text{H-NMR}$ .

25 **Beispiel 3: 9,10-Bis-(5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl)anthracen**



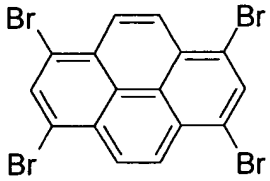
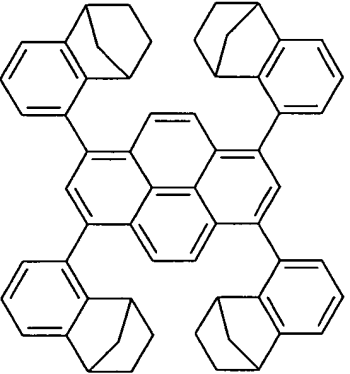
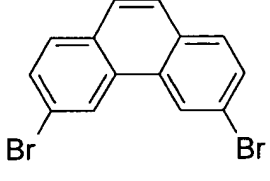
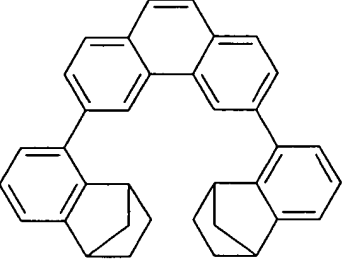
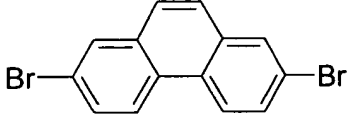
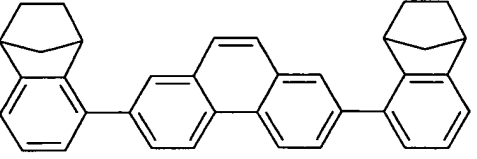
30  
35 Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 12.7 g (37.7 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 17.2 g (97.7 mmol) (5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)-

- 36 -

boronsäure und 26.6 g (126 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 230 ml Toluol, 115 ml Dioxan und 170 ml Wasser wird mit 688 mg (2.26 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 84 mg (0.37 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt und 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingengt. Der so erhaltene graue Rückstand wird aus Dioxan umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit 50 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 7.5 g, 45% mit einer Reinheit von 99.8 % nach HPLC.

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 werden folgende Verbindungen dargestellt.

15

Beispiel	Arylbromid	Produkt
4		
5		
6		

35

5

10

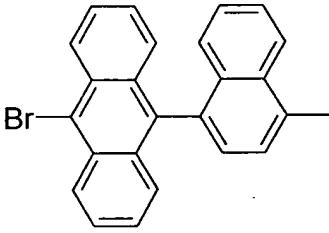
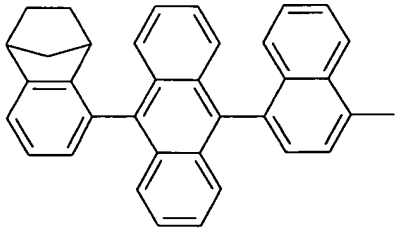
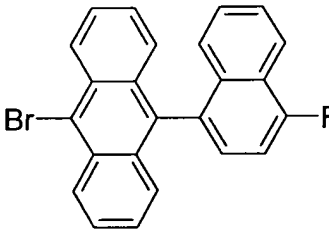
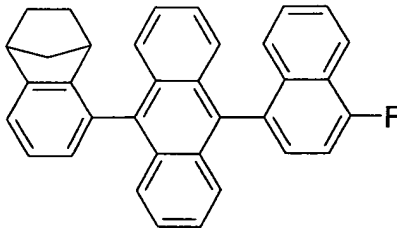
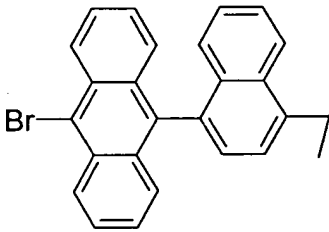
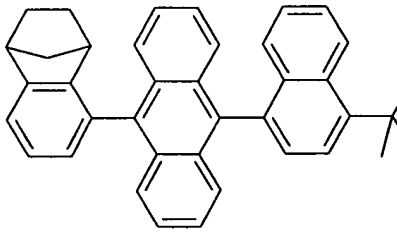
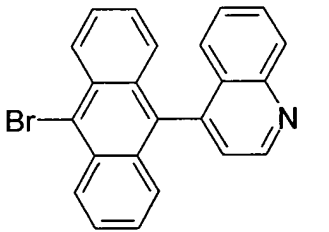
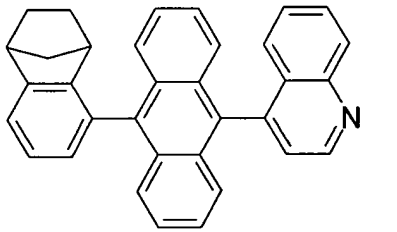
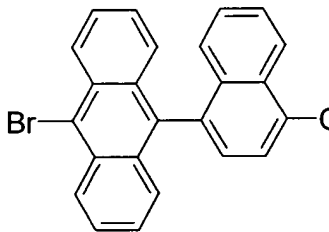
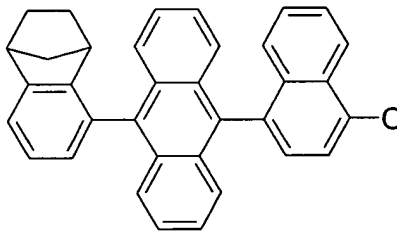
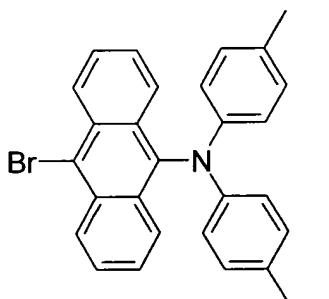
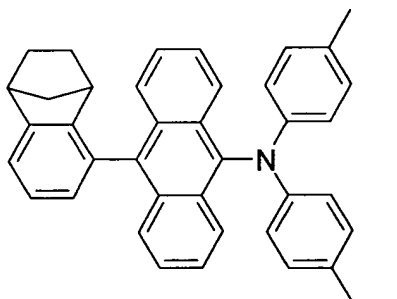
15

20

25

30

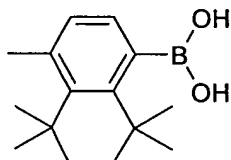
35

7		
8		
9		
10		
11		
12		

**Beispiel 13: 9,10-Bis-(1,1,4,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-8-methyl-naphth-5-yl)anthracen**

**a) 1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-8-methyl-naphthalin-5-boronsäure**

5



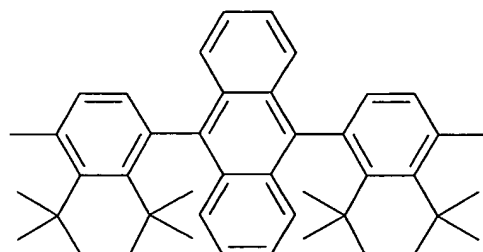
10

Darstellung analog zu Beispiel 1a. Anstelle von 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin werden 56.2 g (200 mmol) 5-Brom-1,1,4,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-8-methyl-naphthalin eingesetzt. Ausbeute: 36.5 g (148 mmol), 74.1 % d. Th.; Reinheit: 98 % n.  $^1\text{H-NMR}$ .

15

**b) 9,10-Bis-(1,1,4,4-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-8-methyl-naphthalin-5-yl)anthracen**

20

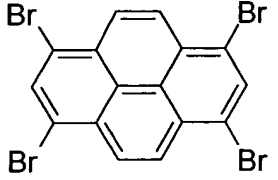
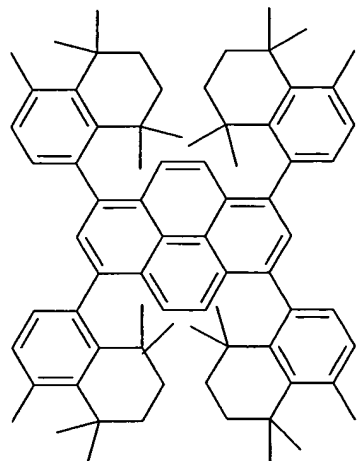
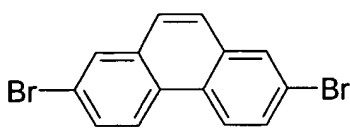
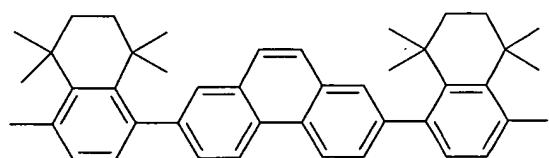
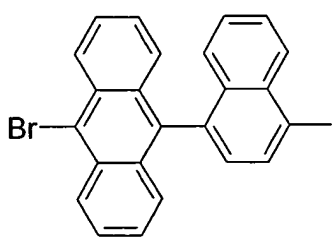
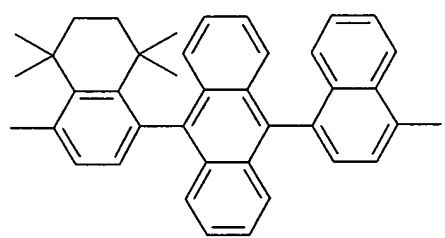
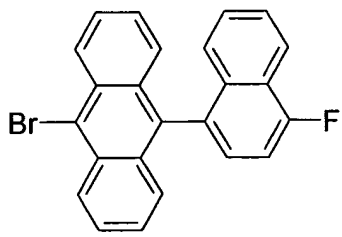
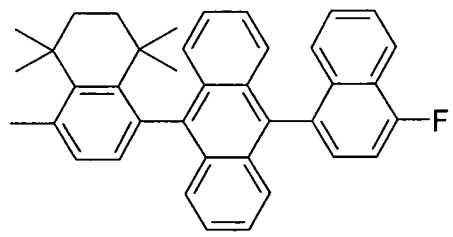
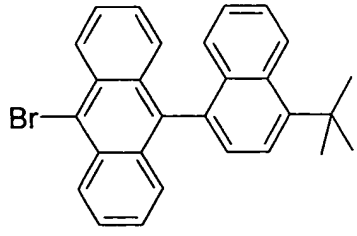
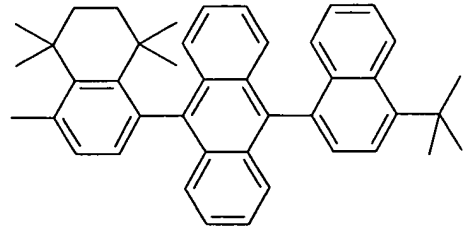


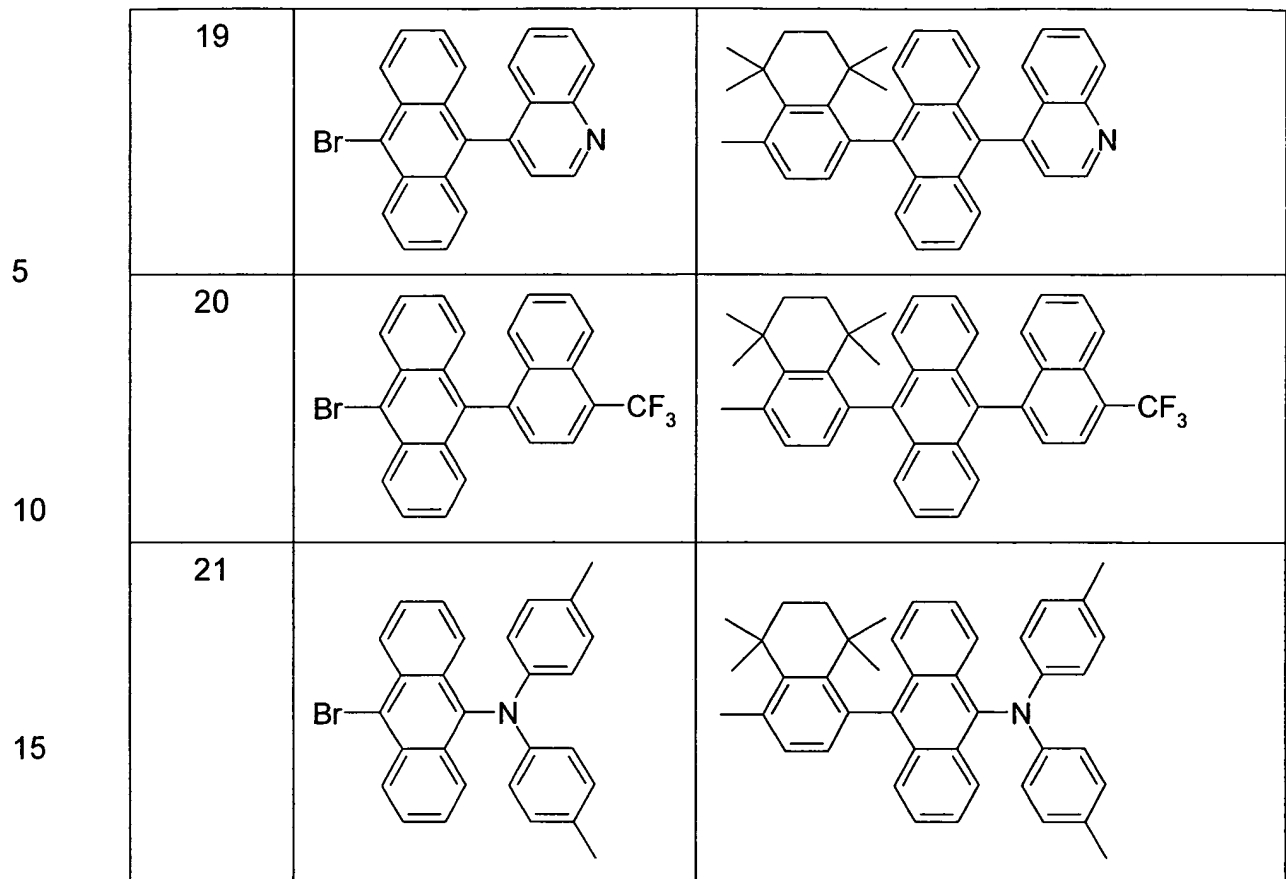
Darstellung analog zu Beispiel 1b. Anstelle von 21.6 g (115 mmol) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-methanonaphthalin-5-boronsäure werden 36.9 g (150 mmol) 1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-8-methyl-naphthalin-5-boronsäure verwendet. Sublimation:  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar, 310 °C. Ausbeute: 15.9 g (27.5 mmol), 54.9 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n.  $^1\text{H-NMR}$ , atropisomerenrein.

30

35

Analog zu Beispiel 13 werden folgende Verbindungen dargestellt:

Beispiel	Arylbromid	Produkt
5 14		
15		
20 16		
25 17		
30 18		



20 **Beispiel 22: Herstellung von fluoreszierenden OLEDs mit erfindungsgemäßen Hostmaterialien H1- H6 für blau elektrolumineszierende OLEDs**

Die Herstellung von OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen 23 bis 42 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der emittierenden Schicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

- 41 -

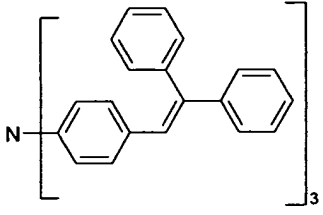
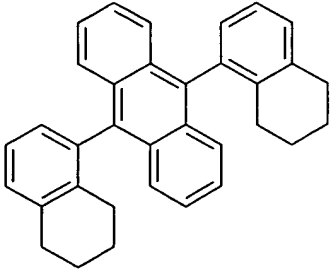
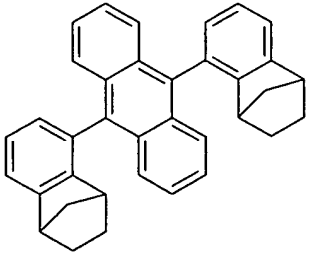
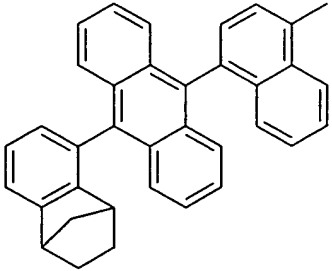
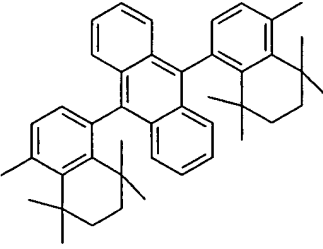
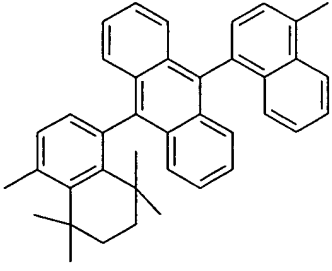
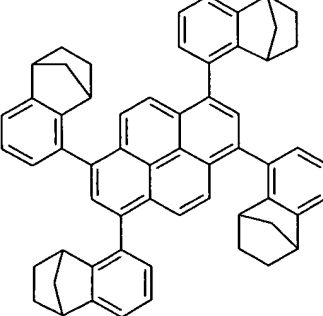
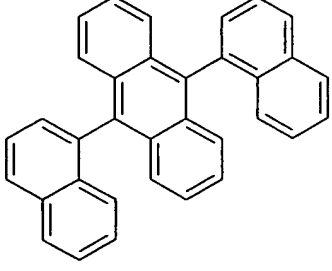
	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
5	Lochtransportschicht (HTM1)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-paratolylamino)spiro-9,9'-bifluoren (aufgedampft);
	Lochtransportschicht (HTM2)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
10	Emissionsschicht (EML)	30 nm, Schicht aus H1 bis H7 als Hostmaterial dotiert mit x % (s. Tabelle) Dotand <b>E1</b> (aufgedampft, synthetisiert nach WO 06/000388)
	Elektronenleiter (ETL)	20 nm (aufgedampft; AlQ <sub>3</sub> bezogen von SynTec; Tris(chinolinolato)-aluminium(III))
15	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al.

Die OLEDs können auch ohne PEDOT als Lochinjektionsschicht hergestellt werden. In diesem Fall dient dann das HTM1 als Lochinjektionsschicht. Mit diesen OLEDs werden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Diese OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) und die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien).

Im Folgenden sind die verwendeten Hostmaterialien (**H1** bis **H7**) und das verwendete Emittiermaterial (**E1**) aufgelistet. Dabei dient der Host **H7** als Vergleichsmaterial gemäß dem Stand der Technik.

35

5	<b>Emitter E1</b>		<b>Host H1</b>	
10	<b>Host H2</b>		<b>Host H3</b>	
15	<b>Host H4</b>		<b>Host H5</b>	
25	<b>Host H6</b>		<b>Host H7</b>	

30 In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 23 bis 42)  
aufgeführt. Wie man den Beispielen in der Tabelle 1 entnehmen kann,  
zeigen OLEDs enthaltend den erfindungsgemäßen Hostmaterialen (**H1** bis  
**H6**) in Kombination mit dem Emitter **E1** eine effiziente blaue Emission.  
Dabei erhält man eine höhere Effizienz und eine tiefer blaue Farbe als mit  
35 Di-1-naphthylanthracen gemäß dem Stand der Technik.

Tabelle 1

	Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000cd/m <sup>2</sup>	CIE
5	23	H1 5 % E1	7.7	6.3	x=0.16; y=0.25
	24	H1 3 % E1	6.9	6.5	x=0.16; y=0.21
	25	H2 3 % E1	7.2	6.2	x=0.16; y=0.21
10	26	H2 5 % E1	8.1	6.1	x=0.16; y=0.25
	27	H2 7 % E1	7.8	6.0	x=0.16; y=0.27
15	28	H3 3 % E1	7.7	6.2	x=0.16; y=0.22
	29	H3 5 % E1	8.2	6.0	x=0.16; y=0.25
	30	H3 7 % E1	7.5	6.3	x=0.16; y=0.26
20	31	H4 3 % E1	7.1	6.4	x=0.16; y=0.22
	32	H4 5 % E1	8.1	6.0	x=0.16; y=0.25
25	33	H4 7 % E1	7.2	6.2	x=0.16; y=0.29
	34	H5 3 % E1	7.5	6.2	x=0.16; y=0.22
	35	H5 5 % E1	8.3	6.1	x=0.16; y=0.25
30	36	H5 7 % E1	7.5	6.1	x=0.16; y=0.28
	37	H6 3 % E1	7.7	6.6	x=0.16; y=0.29
35	38	H6 5 % E1	8.5	6.5	x=0.16; y=0.32

5

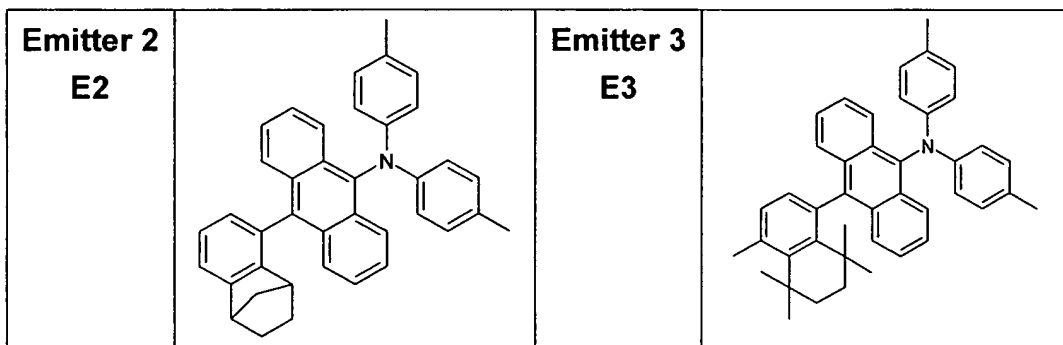
39	<b>H6</b> 7 % <b>E1</b>	7.0	6.1	x=0.16; y=0.33
40 (Vergleich)	<b>H7</b> 3 % <b>E1</b>	6.3	6.9	x=0.16; y=0.23
41 (Vergleich)	<b>H7</b> 5 % <b>E1</b>	7.8	6.1	x=0.16; y=0.28
42 (Vergleich)	<b>H7</b> 7 % <b>E1</b>	6.5	6.0	x=0.16; y=0.30

**Beispiel 43:**

10

Im Folgenden werden Beispiele für OLEDs aufgeführt, die erfindungsgemäße Emmitter enthalten. Im Folgenden sind die verwendeten erfindungsgemäßen Emmitter **E2** und **E3** aufgelistet:

15



20

25

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 44 bis 50) Wie man den Beispielen in der Tabelle 2 entnehmen kann, zeigen OLEDs enthaltend den erfindungsgemäßen Emmitter **E2** oder **E3** gute Effizienzen und gute blaue Farbkoordinaten. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Emmitter **E2** und **E3** eine höhere thermische Stabilität auf als der Emmitter **E1** gemäß dem Stand der Technik.

30

**Tabelle 2**

35

Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000cd/m <sup>2</sup>	CIE
44	<b>H7</b> 5 % <b>E2</b>	6.5	6.5	x=0.16; y=0.20

5

45	<b>H7</b> 5 % <b>E3</b>	6.6	6.4	x=0.16; y=0.18
46	<b>H7</b> 7 % <b>E3</b>	6.8	6.3	x=0.16; y=0.21
47	<b>H2</b> 5 % <b>E2</b>	6.8	6.4	x=0.15; y=0.20
48	<b>H2</b> 5 % <b>E3</b>	6.9	6.5	x=0.16; y=0.20
49	<b>H5</b> 5 % <b>E2</b>	6.7	6.4	x=0.16; y=0.21
50	<b>H5</b> 5 % <b>E3</b>	6.8	6.3	x=0.16; y=0.20

10

15

20

25

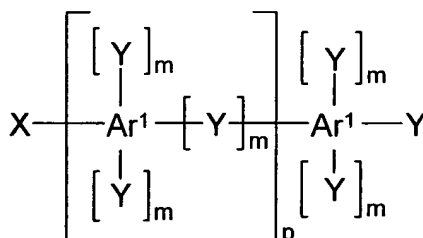
30

35

### Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),

5



10

Formel (1)

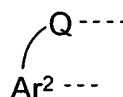
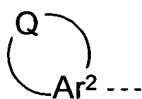
wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

$Ar^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

20

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe gemäß Formel (2) oder Formel (3),



25

Formel (2)

Formel (3)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung von  $Ar^2$  bzw. von Q mit  $Ar^1$  bedeutet;

30

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden X, eine Gruppe  $Ar^3$  oder eine Gruppe  $N(Ar^3)_2$ , wobei die beiden Reste  $Ar^3$  auch durch eine Einfachbindung oder eine Gruppe O, S, N(R) oder  $C(R)_2$  miteinander verbunden sein können;

35

- 47 -

- 5             $Ar^2$     ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und an welche die Gruppe Q gebunden ist, mit der Maßgabe, dass entweder die Gruppe Q oder ein Rest R ungleich H in ortho-Position zur  $Ar^1$ - $Ar^2$ - Bindung gebunden ist;
- 10            $Ar^3$     ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;
- 15           Q        ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylidengruppe, welche zwei Bindungen zu  $Ar^2$  oder eine Bindung zu  $Ar^1$  und eine Bindung zu  $Ar^2$  bildet und dadurch ein weiteres Ringsystem ausbildet; dabei enthält Q 1 bis 20 C-Atome und kann durch  $R^1$  substituiert sein, und es können auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $N-R^1$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^1=CR^1-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein, und ein oder mehrere H-Atome können durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein;
- 20
- 25           R        ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils durch  $R^1$  substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $N-R^1$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^1=CR^1-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R
- 30
- 35

- 48 -

miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

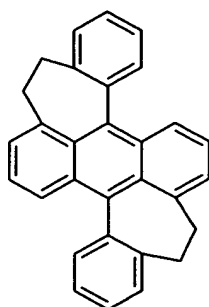
5  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der aliphatisch oder aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann und in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

10 m ist bei jedem Auftreten 0 oder 1;

p ist bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2;

ausgenommen ist dabei die folgende Verbindung:

15



20

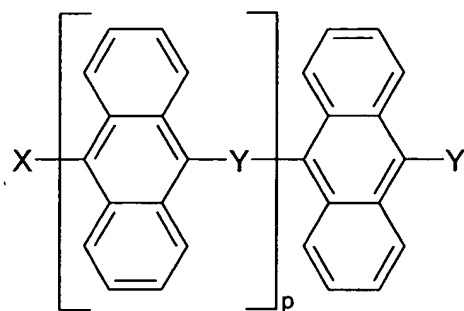
25 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe  $Ar^1$  drei, vier, fünf oder sechs aromatische oder heteroaromatische Einheiten, die jeweils über eine oder mehrere gemeinsame Kanten einander ankondensiert sind und die durch R substituiert oder unsubstituiert sein können, enthält.

30 3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Acridin, Phenanthren, Phenanthrolin, Pyren, Naphthacen, Chrysen, Pentacen, Phenanthrolin und Perylen, die gegebenenfalls durch R substituiert sein können.

35

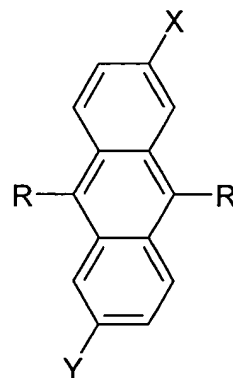
4. Strukturen gemäß Formel (7) bis (12) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,

5



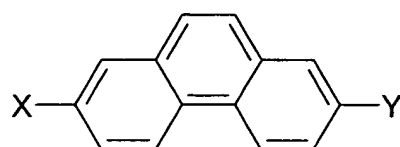
Formel (7)

10

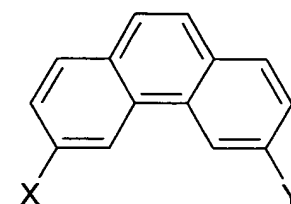


Formel (8)

15

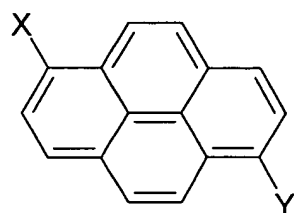


Formel (9)



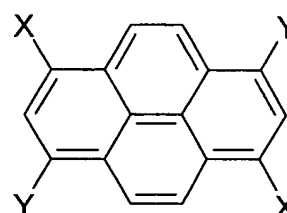
Formel (10)

20



Formel (11)

25



Formel (12)

30

wobei X und Y dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und wobei die Anthracen- bzw. Phenanthren- bzw. Pyreneinheiten durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

35

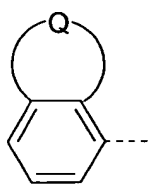
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $Ar^3$ , gleich oder verschieden bei

- 50 -

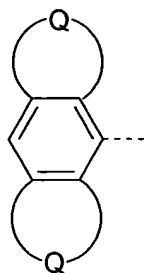
jedem Auftreten, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen steht, das durch R substituiert oder unsubstituiert sein kann.

- 5 6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $Ar^2$ , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine Aryl- bzw. Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen steht, die durch R substituiert oder unsubstituiert sein kann.
- 10 7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Q für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 2 bis 15 C-Atomen steht, die durch  $R^1$  substituiert sein kann und in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- $R^1$ , O oder S ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können.
- 15 8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Q an die ortho-Position von  $Ar^2$  gebunden ist, wobei sich die ortho-Position auf die Verknüpfung von  $Ar^2$  an  $Ar^1$  bezieht.
- 20 9. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Q, wenn es ein Ringsystem mit  $Ar^1$  bildet, zusammen mit  $Ar^1$  und  $Ar^2$  einen 6-Ring, einen 7-Ring oder einen 8-Ring aufspannt oder dass Q, wenn es ein Ringsystem mit  $Ar^2$  bildet, zusammen mit  $Ar^2$  einen 3- bis 8-Ring aufspannt.
- 25 10. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (2) ausgewählt sind aus den Strukturen gemäß den Formeln (15) bis (20),
- 30
- 35

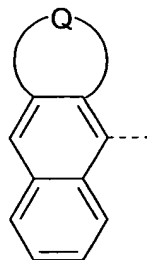
5



Formel (15)

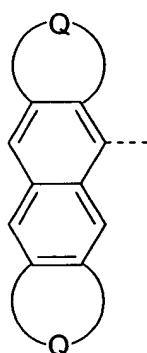


Formel (16)

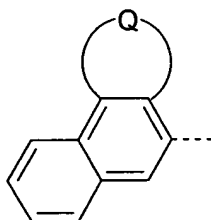


Formel (17)

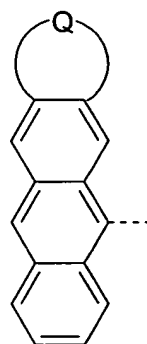
10



Formel (18)



Formel (19)



Formel (20)

15

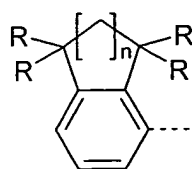
20

wobei Q dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben, und wobei die Phenyl- bzw. Naphthyl- bzw. Anthryleinheit jeweils auch durch R substituiert sein kann; dabei bedeutet die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Einheit Ar<sup>1</sup>.

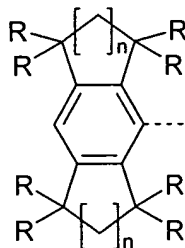
25

11. Verbindungen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (2) ausgewählt sind aus den Strukturen gemäß den Formeln (21) bis (24),

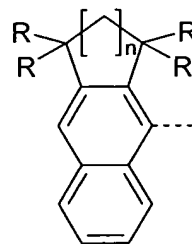
30



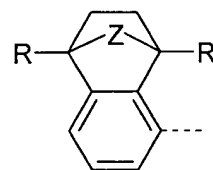
Formel (21)



Formel (22)



Formel (23)



Formel (24)

35

- 52 -

wobei R dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben, und weiterhin gilt:

Z ist  $CR_2$ , O, S, NR, PR,  $P(=O)R$ ,  $SiR_2$  oder  $CR_2-CR_2$ ;

5 n ist 1, 2 oder 3, bevorzugt 2;

dabei bedeutet die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Einheit  $Ar^1$ .

10 12. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Q ein Ringsystem mit  $Ar^2$  bildet.

13. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Q derart gewählt wird, dass es  
15 entweder keine benzyllischen Protonen enthält oder dass ein Brückenkopf-C-Atom direkt mit  $Ar^2$  verknüpft ist.

14. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Index p gleich 0 oder 1 ist.  
20

15. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen ausgewählt sind aus den Strukturen (1) bis (98).

25 16. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere oder Dendrimere, enthaltend Wiederholeinheiten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, wobei mindestens ein Rest R eine Bindung zum Polymer darstellt.

30 17. Polymere gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere weitere Wiederholeinheiten enthalten, ausgewählt aus den Klassen der Fluorene, Spirobifluorene, Para-phenylene, Dihydrophenanthrene, Phenanthrene, Indenofluorene, Carbazole, Anthracene, Naphthaline, Triarylamine, Metallkomplexe oder  
35 Thiophene oder auch mehrere dieser Einheiten oder dass die

- 53 -

Polymere Homopolymere aus Wiederholeinheiten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 sind.

- 5
18. Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 und einen oder mehrere Dotanden.
- 10
19. Mischungen gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotanden ausgewählt sind aus der Klasse der aromatischen Anthracenamine, der aromatischen Anthracendiamine, der aromatischen Pyrenamine, der aromatischen Pyrendiamine, der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetra-
- 15
20. Verwendung von Verbindungen oder Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 in organischen elektronischen Vorrichtungen.
- 20
21. Organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht, welche mindestens eine Verbindung oder Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 enthält.
- 25
22. Organische elektronische Vorrichtungen gemäß Anspruch 21, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen und polymeren Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden
- 30
- elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Photorezeptoren und organischen Laserdioden (O-Laser).
- 35
23. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass außer der emittierenden Schicht noch eine oder mehrere weitere Schichten vorhanden sind,

- 54 -

ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Ladungsblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht.

- 5 24. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 als Host-Material für Dotanden, die aus dem Singulettzustand oder aus einem Zustand höherer Spinmultiplizität Licht emittieren, als Dotand, als Lochtransportmaterial, als Elektronentransportmaterial  
10 oder als Lochblockiermaterial verwendet werden.

15

20

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004609

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06	H05B33/14	H05B33/18	H05B33/20	H01L51/00
C07C15/28	C07C15/58	C07C15/60	C07C23/18	C07D493/08
C07D487/08	C07D407/10	C07D241/38	C07C13/62	C07D403/10

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)

C09K H05B H01L C07C 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 1 182 183 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD) 27 February 2002 (2002-02-27)</p> <p>abstract paragraphs [0007], [0026], [0027], [0037] - [0042] compound E41 claims 5-12</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	<p>1-3, 5-14, 16-24</p>

 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 document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2006

Date of mailing of the international search report

13/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heer, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/004609

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 053676 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 22 February 2000 (2000-02-22) abstract paragraph [0016] Formel /Verbindungen 5 paragraph [0018] Formel /Verbindungen 7 -----	1-10, 12-14, 16-24
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) -& JP 2005 314239 A (MITSUI CHEMICALS INC), 10 November 2005 (2005-11-10) abstract viele der Verbindungen (insbesondere Verbindung 153) -----	1-10, 12-14, 16-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2005 008600 A (SONY CORP), 13 January 2005 (2005-01-13) cited in the application abstract the whole document -----	1-24
A	ISRAEL AGRANAT, SHMUEL COHEN, ROLAND ISAKSSON, JAN SANDSTROEM, M. RACHEL SUISSA: JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 55, 1990, pages 4943-4950, XP009071673 the whole document insbesondere compound 6 -----	1-10, 12-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/004609

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1182183	A	27-02-2002	CN 1365347 A	21-08-2002
			WO 0172673 A1	04-10-2001
			TW 574342 B	01-02-2004
			US 2002048687 A1	25-04-2002
JP 2000053676	A	22-02-2000	NONE	
JP 2005314239	A	10-11-2005	NONE	
JP 2005008600	A	13-01-2005	NONE	



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 053676 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 22. Februar 2000 (2000-02-22) Zusammenfassung Absatz [0016] Formel /Verbindungen 5 Absatz [0018] Formel /Verbindungen 7 -----	1-10, 12-14, 16-24
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) -& JP 2005 314239 A (MITSUI CHEMICALS INC), 10. November 2005 (2005-11-10) Zusammenfassung viele der Verbindungen (insbesondere Verbindung 153) -----	1-10, 12-14, 16-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2005 008600 A (SONY CORP), 13. Januar 2005 (2005-01-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung das ganze Dokument -----	1-24
A	ISRAEL AGRANAT, SHMUEL COHEN, ROLAND ISAKSSON, JAN SANDSTROEM, M. RACHEL SUISSA: JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 55, 1990, Seiten 4943-4950, XP009071673 das ganze Dokument insbesondere compound 6 -----	1-10, 12-15

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1182183      A	27-02-2002	CN      1365347 A WO      0172673 A1 TW      574342 B US      2002048687 A1	21-08-2002 04-10-2001 01-02-2004 25-04-2002
JP 2000053676      A	22-02-2000	KEINE	
JP 2005314239      A	10-11-2005	KEINE	
JP 2005008600      A	13-01-2005	KEINE	

专利名称(译)	有机电致发光器件的新材料		
公开(公告)号	<a href="#">EP1888707A1</a>	公开(公告)日	2008-02-20
申请号	EP2006753643	申请日	2006-05-16
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	HEIL HOLGER BUESING ARNE STOESSEL PHILIPP VESTWEBER HORST		
发明人	HEIL, HOLGER BUESING, ARNE STOESSEL, PHILIPP VESTWEBER, HORST		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/28 C07D487/08 H05B33/14 C07C15/58 C07D407/10 H05B33/18 C07C15/60 C07D241/38 H05B33/20 C07C23/18 C07C13/62 H01L51/00 C07D493/08 C07D403/10		
CPC分类号	H01L51/006 C07C13/465 C07C13/48 C07C13/58 C07C13/605 C07C23/18 C07C25/22 C07C211/54 C07C211/56 C07C2602/10 C07C2603/24 C07D237/08 C07D237/26 C07D241/38 C07D319/18 C07D471/04 C07D471/08 C07D487/04 C07D487/08 C07D493/06 C07D493/08 C07F7/0807 C09K11 /06 C09K2211/1011 C09K2211/1022 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51 /0072 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5096 H05B33/14 Y02E10/549		
优先权	102005026651 2005-06-09 DE		
其他公开文献	EP1888707B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及可用于有机电子器件，特别是电致发光器件的新材料，它们是稠合芳族体系的特定衍生物。