

(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  
21. September 2006 (21.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/097208 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001991
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
3. März 2006 (03.03.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
05005709.0 16. März 2005 (16.03.2005) EP
- (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): **STOESSEL, Philipp**  
[DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt/Main (DE).  
**BREUNING, Esther** [DE/DE]; Rembrandtstrasse 10,  
65527 Niedernhausen (DE). **PARHAM, Amir** [DE/DE];  
Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt/Main (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.
- (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 Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.



**WO 2006/097208 A1**

(54) Title: NOVEL MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: NEUE MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel materials which are used in organic electronic devices, in particular electroluminescent devices, and are derived from condensed aromatic systems.

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

- 1 -

## Neue Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Materialien, die in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere Elektrolumineszenz-  
5 vorrichtungen, verwendet werden können und die Derivate kondensierter aromatischer Systeme sind.

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz  
10 organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet, beispielsweise bei den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Allerdings zeigen diese Vorrichtungen immer noch erhebliche Probleme,  
15 die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die operative Lebensdauer ist insbesondere bei blauer Emission immer noch gering, so dass bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.  
20
2. Es werden teilweise Mischungen isomerer Verbindungen verwendet, die unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Glasübergangstemperatur, Glasbildungseigenschaften, Absorption, Photolumineszenz) aufweisen können. Da diese Stereoisomeren teilweise  
25 auch bei der Verarbeitungstemperatur unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen, ist keine einheitliche, reproduzierbare Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtung möglich. Dieses Problem wird beispielsweise in der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04026402.0 ausführlich beschrieben.
3. Die verwendeten Verbindungen sind teilweise nur schwer in gängigen organischen Lösemitteln löslich, was ihre Reinigung bei der  
30 Synthese, aber auch die Reinigung der Anlagen bei der Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtungen erschwert.

35

- 2 -

Als nächstliegender Stand der Technik kann die Verwendung verschiedener kondensierter Aromaten, insbesondere Anthracen- oder Pyrenderivate, 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 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 CN 1362464 werden 9,10-Bis(1-naphthyl)anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs beschrieben. Auch wenn mit diesen Verbindungen bereits gute Ergebnisse erzielt werden, wäre es wünschenswert, verbesserte Host-Materialien zur Verfügung zu haben. Insbesondere problematisch sind die oben genannten Verbindungen, wenn diese Atropisomere bilden und dadurch bei der Device-Herstellung zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führen.

Der oben aufgeführte Stand der Technik belegt, dass das Host-Material eine entscheidende Rolle bei der Funktion organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen spielt. Daher sollte es möglich sein, durch Optimierung der Materialien die Eigenschaften der organischen elektronischen Vorrichtungen weiter zu verbessern. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an Materialien, insbesondere Host-Materialien für blau emittierende OLEDs, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen und die bei der Herstellung und beim Betrieb der Vorrichtungen zu reproduzierbaren Ergebnissen führen. Überraschend wurde gefunden, dass organische elektronische Vorrichtungen, die Makrocyclen mit bestimmten kondensierten Aromaten enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist eine Steigerung der Effizienz und der Lebensdauer in der organischen elektronischen Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich. Da diese Materialien keine Atropisomerie zeigen

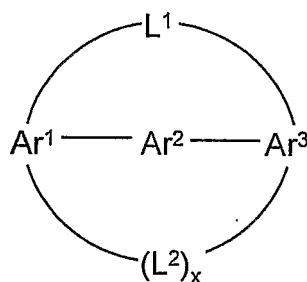
- 3 -

können, ist damit weiterhin die reproduzierbare Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtungen möglich. Diese Materialien und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 In JP 05140145 sind bestimmte Makrocyclen für die Verwendung in OLEDs beschrieben. Diese Verbindungen sind als lumineszierende Materialien oder als Lochtransportverbindungen beschrieben. Die Eignung derartiger Makrocyclen als Host-Materialien geht aus dieser Anmeldung nicht hervor.

10

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (1),



15

Formel (1)

20

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

25  $Ar^1, Ar^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 50 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

30  $Ar^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 14 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die Verknüpfung der beiden Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  nicht über benachbarte Positionen oder peri-Positionen an  $Ar^2$  erfolgt;

35

- 4 -

- $L^1, L^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente organische Brücke enthaltend 1 bis 60 C-Atome, die mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;
- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, COOR<sup>1</sup>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, 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>,  
10 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 durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup>  
15 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 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden;
- 25 x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei x = 0 bedeutet, dass die Brücke L<sup>2</sup> nicht anwesend ist.
- 30 Bevorzugt weist die Verbindung gemäß Formel (1) eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> von größer 70 °C auf, besonders bevorzugt größer 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer 130 °C.
- 35 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

- 5 -

im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe der C-Atome und Heteroatome 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 Aryl- oder Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird ein Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Ringatomen verstanden, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung aneinander kondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und ein gemeinsames aromatisches  $\pi$ -Elektronensystem aufweisen. Diese Ringsysteme können durch R substituiert oder unsubstituiert sein. Beispiele für kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme sind Naphthalin, Chinolin, Anthracen, Phenanthren, 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.

Unter benachbarten Positionen im Sinne dieser Erfindung, die für die Verknüpfung von  $Ar^2$  ausgenommen sind, werden Positionen an zwei direkt benachbarten C-Atomen am Aromaten verstanden. Unter der peri-Position im Sinne dieser Erfindung wird die 1,8-Position an Naphthalin

bzw. vergleichbare Positionen an anderen kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen verstanden.

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  
5 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,  
10 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.  
15 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,  
20 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,  
25 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,  
30 Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin,  
35 Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin,

- 7 -

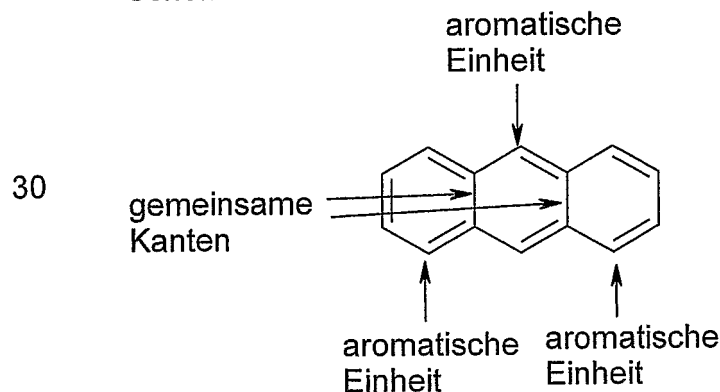
1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol,  
1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol,  
1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin,  
1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin,  
Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

5

Bevorzugt enthält die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe  $Ar^2$  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  $\pi$ -Elektronen-  
system ausbilden und die durch R substituiert oder unsubstituiert sein  
10 können. Besonders bevorzugt enthält die kondensierte Aryl- oder  
Heteroarylgruppe  $Ar^2$  drei, vier oder fünf aromatische oder hetero-  
aromatische Einheiten, insbesondere drei oder vier aromatische oder  
heteroaromatische Einheiten, die jeweils über eine oder mehrere  
15 gemeinsame Kanten einander ankondensiert sind und dadurch ein  
gemeinsames aromatisches System ausbilden und die durch R substituiert  
oder unsubstituiert sein können. Bevorzugt sind die einander ankonden-  
sierten aromatischen und heteroaromatischen Einheiten ausgewählt aus  
Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und Pyridazin, die durch R substituiert  
20 oder unsubstituiert sein können, besonders bevorzugt Benzol und Pyridin,  
ganz besonders bevorzugt ist Benzol. Im folgenden Schema 1 wird  
schematisch am Beispiel des Anthracens dargestellt, was unter  
aromatischen Einheiten und gemeinsamen Kanten in einer kondensierten  
Arylgruppe verstanden wird.

25

Schema 1



35

- 8 -

Dabei erfolgt die Verknüpfung der beiden Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  nicht über benachbarte Positionen und nicht über peri-Positionen an  $Ar^2$ . Bevorzugt erfolgt die Verknüpfung derart, dass mindestens vier aromatische Ringatome der Einheit  $Ar^2$  zwischen der Verknüpfung von  $Ar^1$  und  $Ar^3$  liegen.

5

Die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen  $Ar^2$  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. Besonders bevorzugt sind die kondensierten aromatischen Ringsysteme 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  $Ar^1$  und  $Ar^3$  am Anthracen bevorzugt über die 1,5-Position, die 9,10-Position, die 2,6-Position oder über die 1,4-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. Die Positionen an diesen kondensierten Arylgruppen sind im folgenden Schema 2 abgebildet.

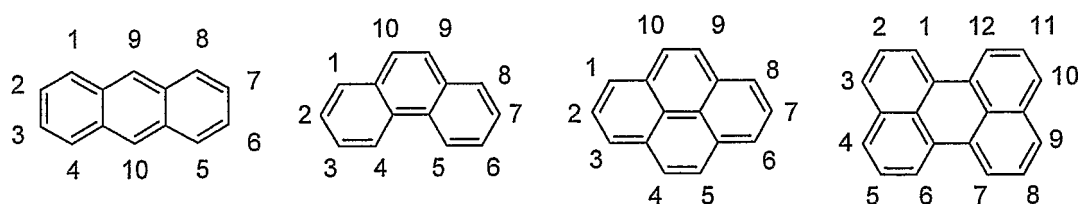
10

15

20

25

Schema 2



30

35

Bevorzugte Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  sind, 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. Diese können jeweils durch R substituiert oder unsubstituiert  
5 sein. Insbesondere bevorzugt sind aromatische Ringsysteme, die keine aromatischen Heteroatome enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Verknüpfung der Brücke  $L^1$  und gegebenenfalls der Brücke  $L^2$  an  $Ar^1$  bzw.  $Ar^3$  in ortho-Position zur Verknüpfung mit  $Ar^2$ . Dabei wird unter der ortho-Position, analog zum Benzol,  
10 die Position an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen verstanden.

Bevorzugt sind die Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  gleich gewählt. Diese Bevorzugung ist durch die leichtere synthetische Zugänglichkeit der Verbindungen zu begründen.  
15

Bevorzugte bivalente Brücken  $L^1$  und  $L^2$  sind Systeme enthaltend 1 bis 60 C-Atome, ausgewählt aus den Gruppen der Alkylene, Alkene, Aromaten enthaltend 6 bis 40 C-Atome, Heteroaromaten enthaltend 2 bis 40 C-Atome, Imine, Alkoxygruppen, Thioalkoxygruppen, Aryloxygruppen,  
20 Thioarylgruppen, Amine, Arylamine und Arylborane oder Kombinationen aus einem oder mehreren dieser Systeme. Besonders bevorzugt ist die Kombination aus Alkenen und Aromaten bzw. Heteroaromaten. Weiterhin bevorzugt sind Arylamine, Aryloxygruppen oder Alkoxygruppen. Dabei können die Brücken jeweils auch durch die oben genannten Reste R  
25 substituiert sein.

Die Brücken  $L^1$  und  $L^2$  sind besonders bevorzugt ausgewählt aus bivalenten geradkettigen Alkylengruppen, enthaltend 1 bis 10 C-Atome, oder verzweigten oder cyclischen Alkylengruppen, enthaltend 3 bis 10  
30 C-Atome, bivalenten Alkoxy- bzw. Bialkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, bivalenten Alkengruppen, bivalenten aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 20 C-Atomen, bivalenten heteroaromatischen Ringsystemen mit 2 bis 20 C-Atomen oder einer Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme. Dabei können diese Gruppen auch durch die oben genannten Reste R  
35 substituiert sein. Ganz besonders bevorzugt sind die Brücken  $L^1$  und  $L^2$

ausgewählt aus bivalenten geradkettigen Alkylengruppen, enthaltend 1 bis 8 C-Atome, oder verzweigten oder cyclischen Alkylengruppen, enthaltend 3 bis 10 C-Atome, bivalenten Alkoxy- bzw. Bialkoxygruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, bivalenten Alkengruppen, bivalenten aromatischen Ring-systemen mit 6 bis 18 C-Atomen, bivalenten heteroaromatischen Ring-systemen mit 3 bis 18 C-Atomen oder einer Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme.

Dabei wird die Länge der Brücke bevorzugt so gewählt, dass weitgehend spannungsfreie Systeme entstehen. Je nach Länge der Brücke können dabei Systeme entstehen, in denen eine freie Rotation der Gruppe  $Ar^2$  um die Bindung zu  $Ar^1$  und  $Ar^3$  möglich ist oder in denen eine freie Rotation der Gruppe  $Ar^2$  nicht möglich ist.

Dabei wird die Brückenlänge bevorzugt so gewählt, dass die Brücke in der direkten Verbindung 4 bis 20 Brückenatome enthält. Unter der Brückenlänge bzw. der direkten Verbindung wird der kürzeste Pfad entlang den Brückenatomen zwischen den Verknüpfungsstellen verstanden. Dabei ist zu beachten, dass die Anzahl der Brückenatome größer ist als die Brückenlänge, da bei der Brückenlänge nur die Atome der direkten Verbindungen betrachtet werden. Ist  $Ar^2$  eine 9,10- oder 1,4-verknüpfte Anthracen-Einheit, so enthält die Brücke bevorzugt 4 bis 14 Brückenatome, besonders bevorzugt 5 bis 8 Brückenatome. Ist  $Ar^2$  eine Pyren-Einheit oder eine 2,7-verknüpfte Phenanthren-Einheit, so enthält die Brücke bevorzugt 5 bis 16 Brückenatome, besonders bevorzugt 7 bis 14 Brückenatome. Ist  $Ar^2$  eine 3,6-verknüpfte Phenanthren-Einheit, so enthält die Brücke bevorzugt 4 bis 12 Brückenatome, besonders bevorzugt 4 bis 10 Brückenatome.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index  $x = 0$ , d. h. es ist nur eine Brücke  $L^1$  vorhanden. Dies kann bevorzugt sein, da dadurch Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht entstehen, die leichter verdampft werden können bzw. besser löslich sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index  $x = 1$ , d. h. es sind zwei Brücken  $L^1$  und  $L^2$  in der Struktur vorhanden. Dies

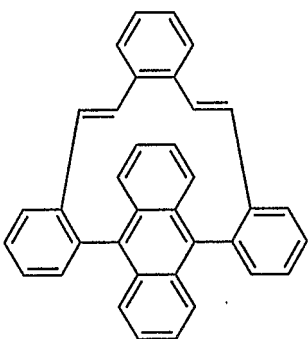
kann bevorzugt sein, da sich derartige Verbindungen in manchen Fällen leichter synthetisieren lassen.

Die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die Brücke(n) können dabei auch geladen sein.

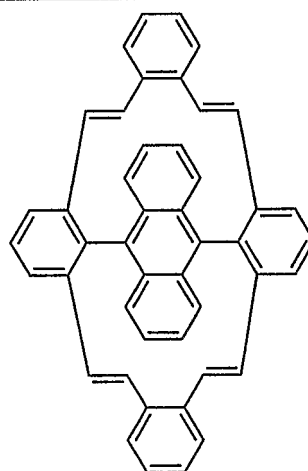
5

Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (82).

10



15

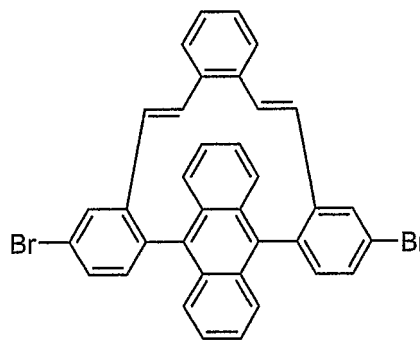
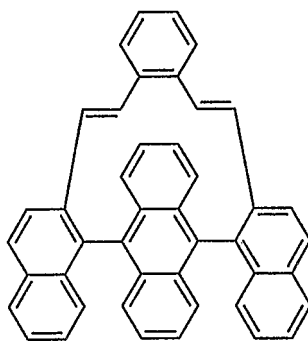


20

(1)

(2)

25



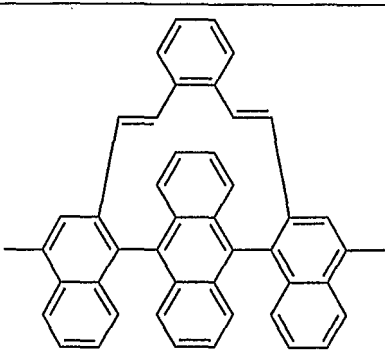
(3)

(4)

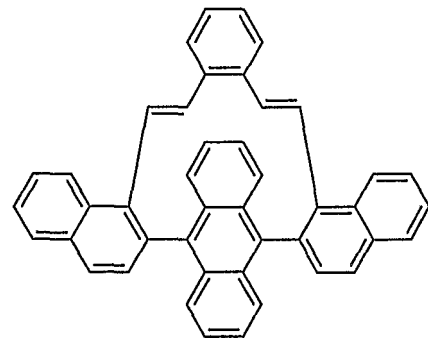
30

35

5

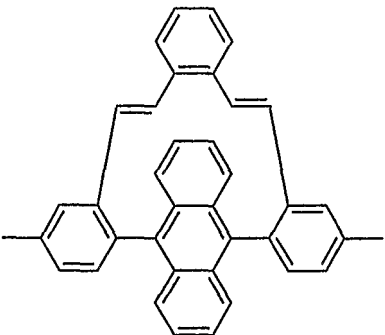


(5)



(6)

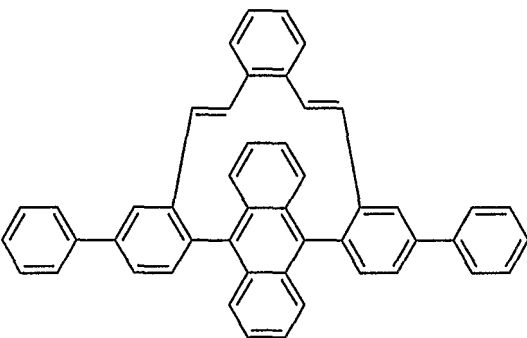
10



15

(7)

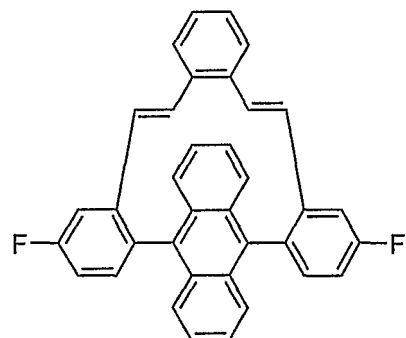
20



25

(8)

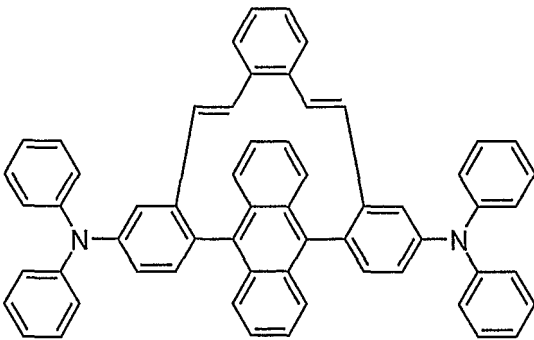
30



(9)

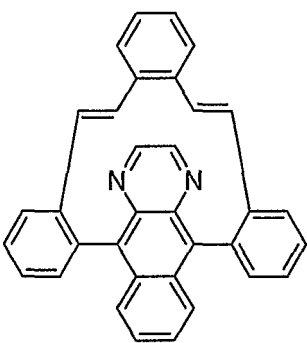
35

5

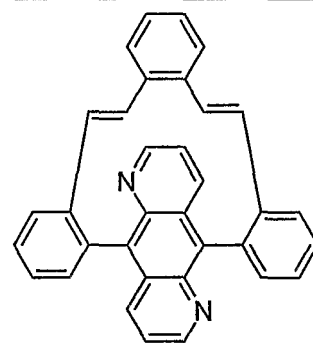


(10)

10



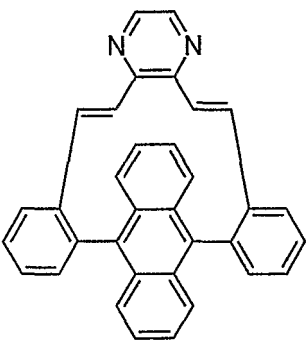
(11)



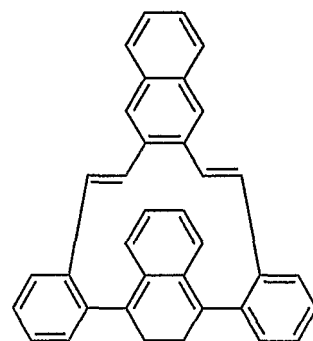
(12)

15

20



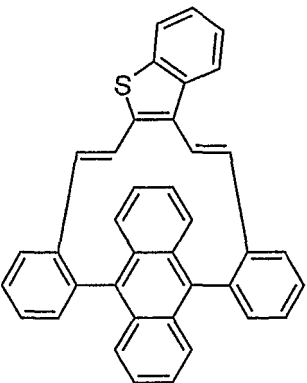
(13)



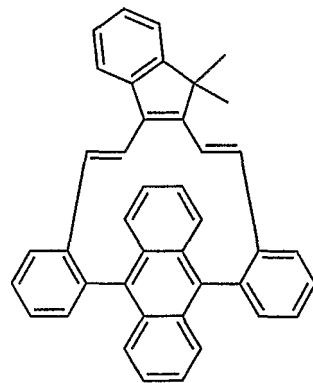
(14)

25

30



(15)



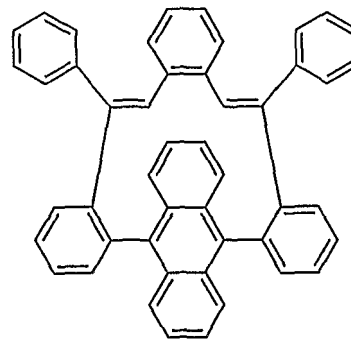
(16)

35

5

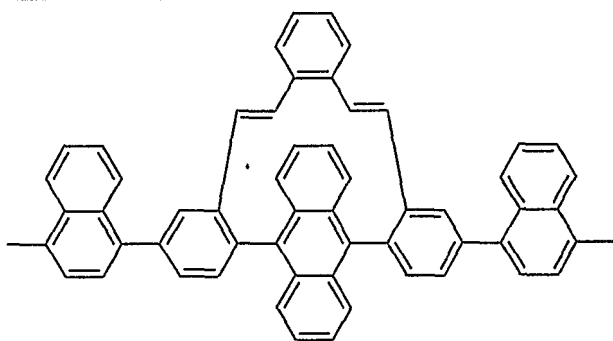


(17)



(18)

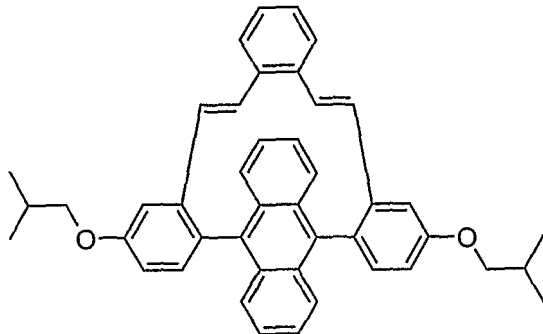
10



15

(19)

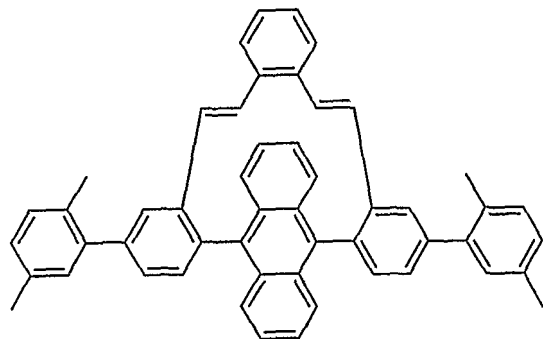
20



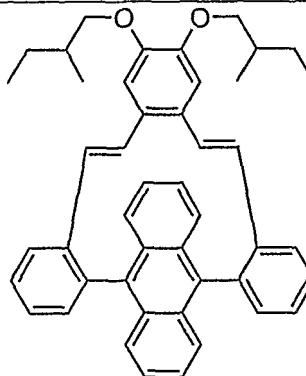
25

(20)

30



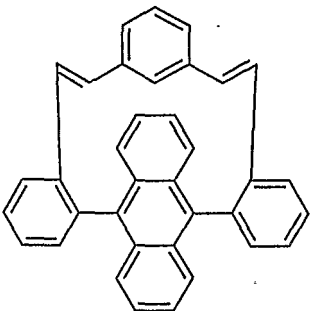
(21)



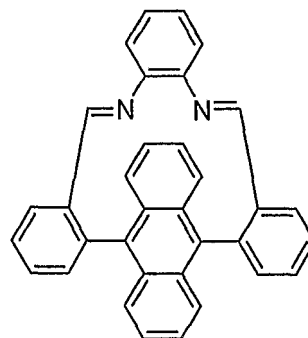
(22)

35

5

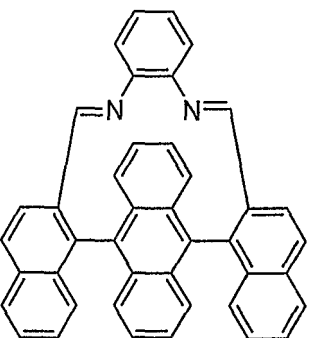


(23)

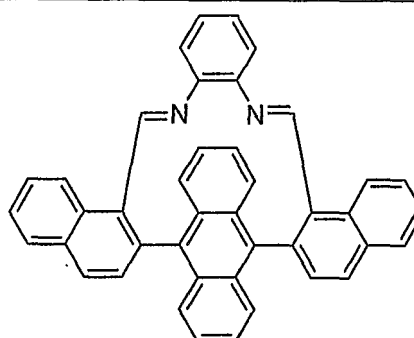


(24)

10



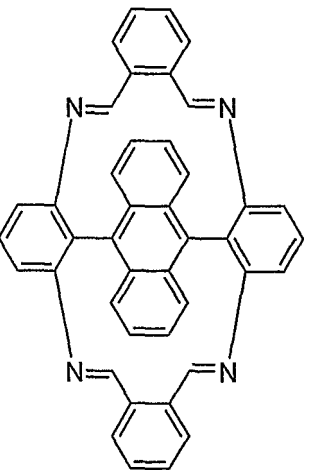
(25)



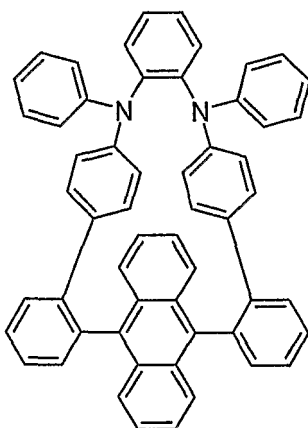
(26)

15

20



(27)

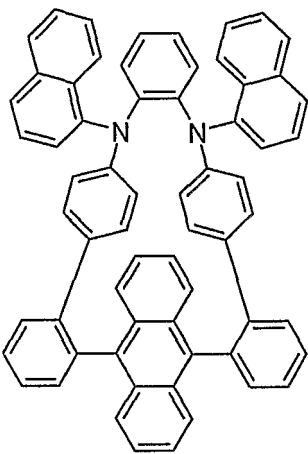


(28)

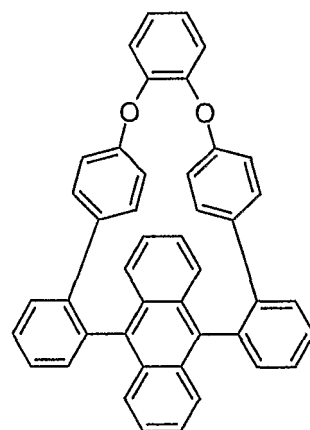
30

35

5

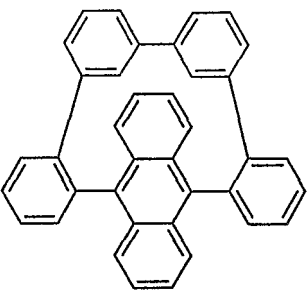


(29)

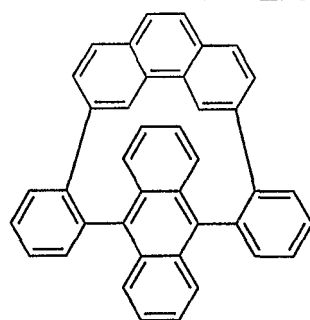


(30)

10



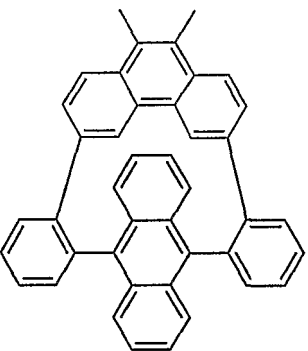
(31)



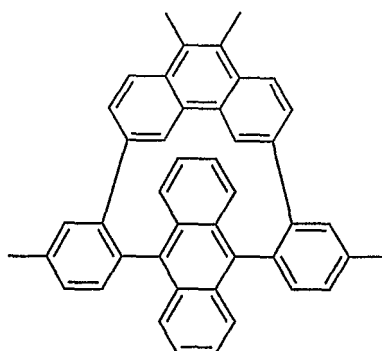
(32)

15

20



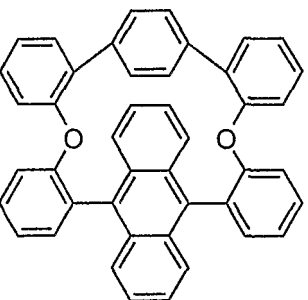
(33)



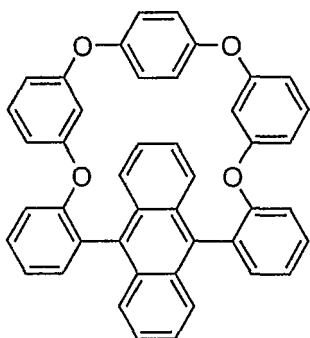
(34)

25

30



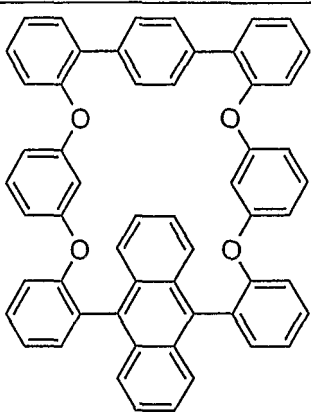
(35)



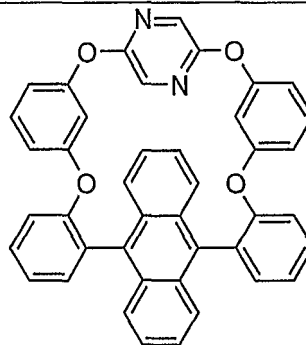
(36)

35

5

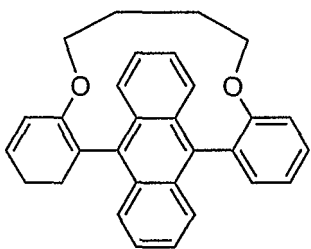


(37)

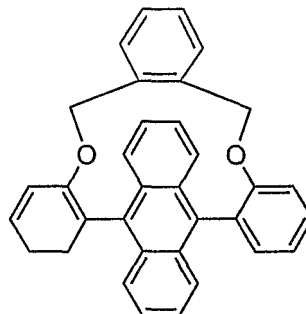


(38)

10



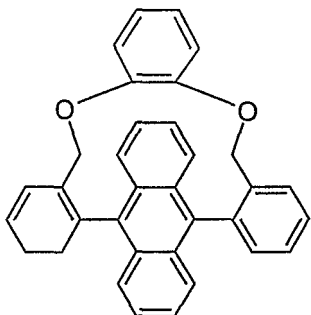
(39)



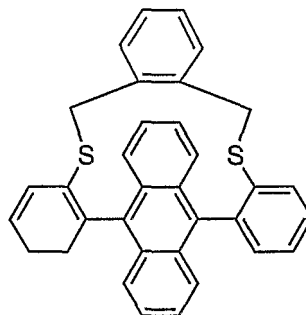
(40)

15

20



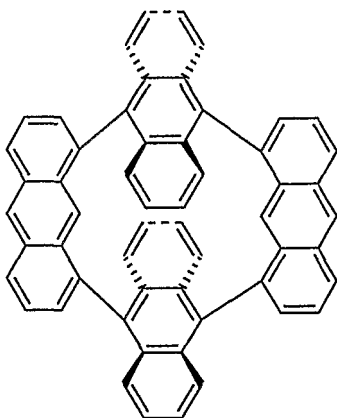
(41)



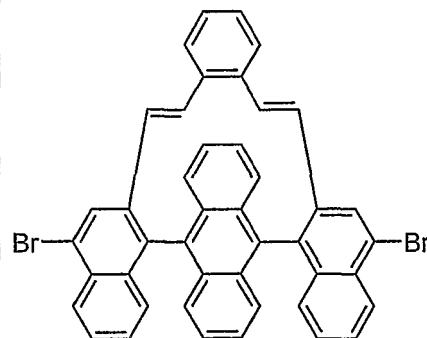
(42)

25

30



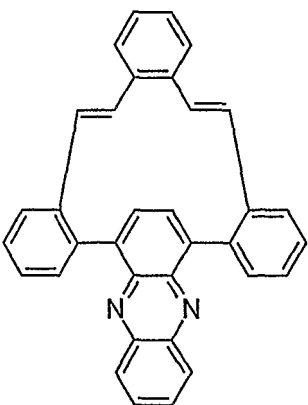
(43)



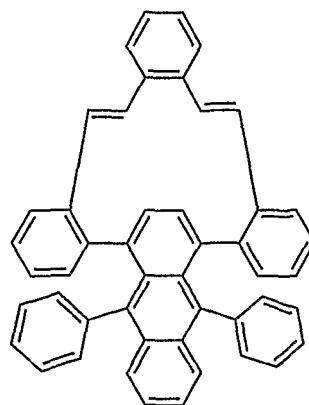
(44)

35

5

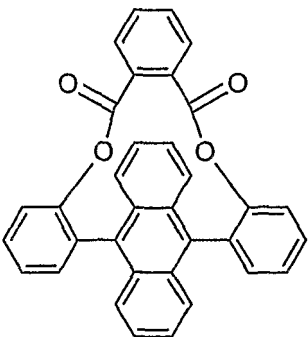


(45)

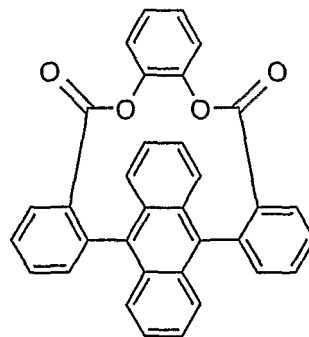


(46)

10

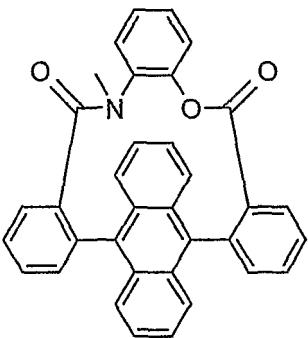


(47)

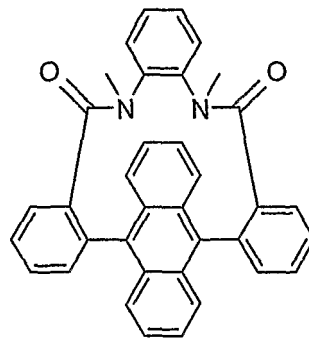


(48)

20



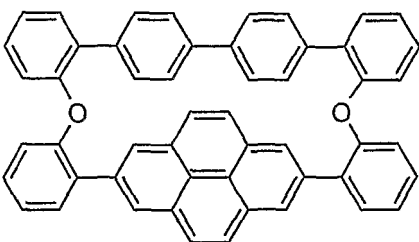
(49)



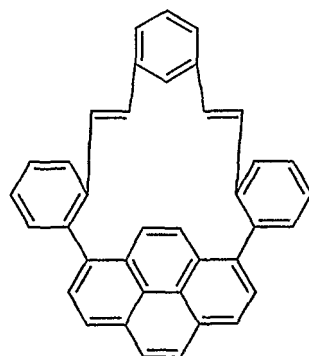
(50)

25

30



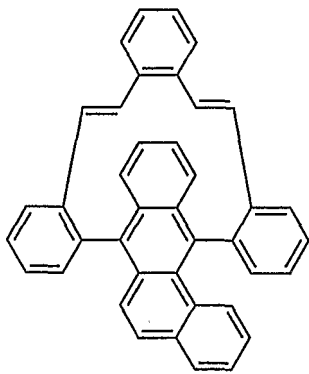
(51)



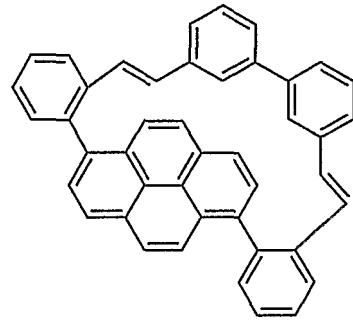
(52)

35

5

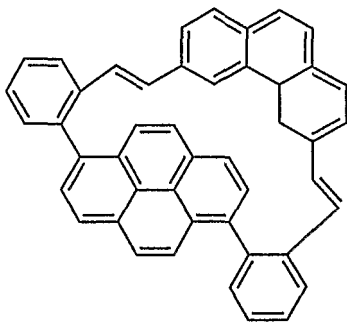


(53)

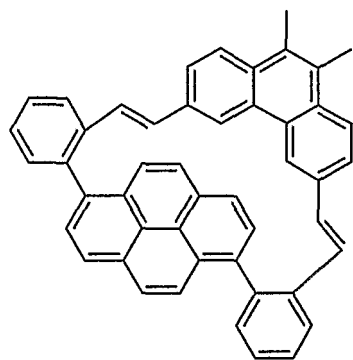


(54)

10



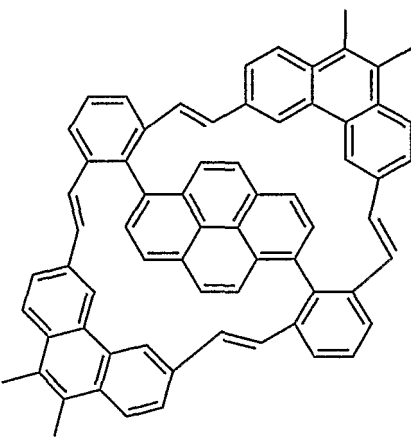
(55)



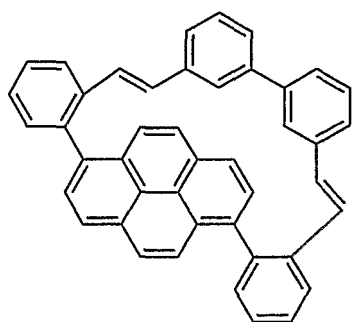
(56)

15

20



(57)



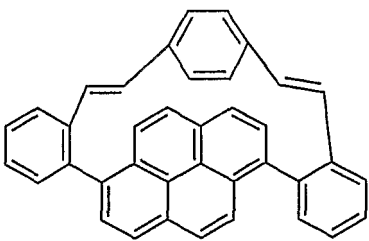
(58)

25

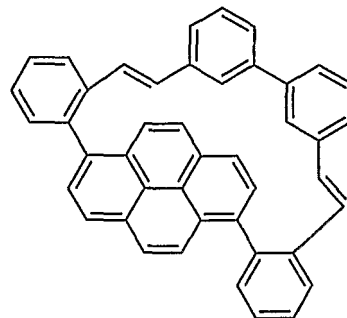
30

35

5

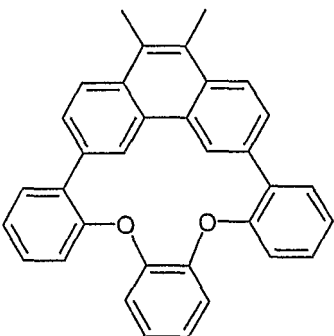


(59)

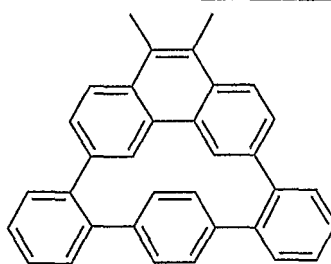


(60)

10

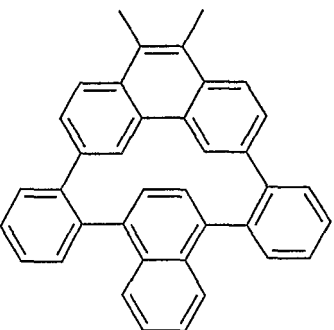


(61)

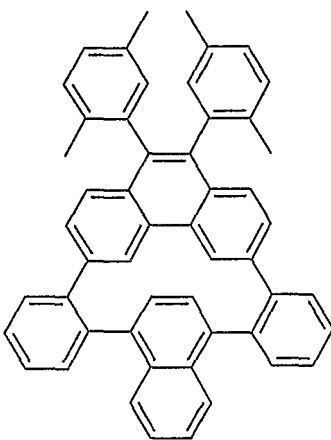


(62)

15



(63)

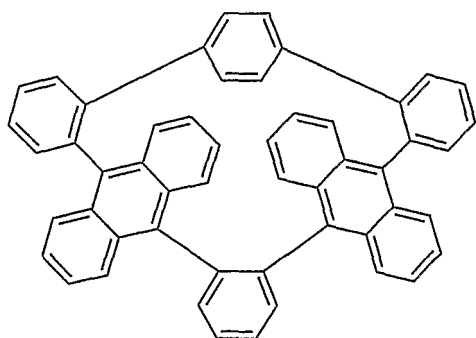


(64)

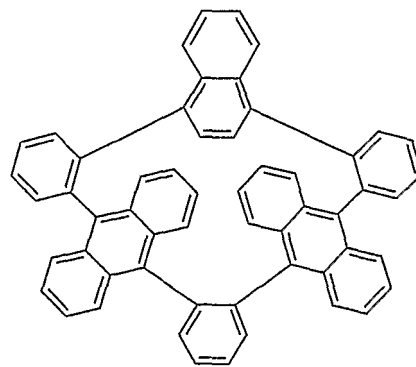
20

25

30



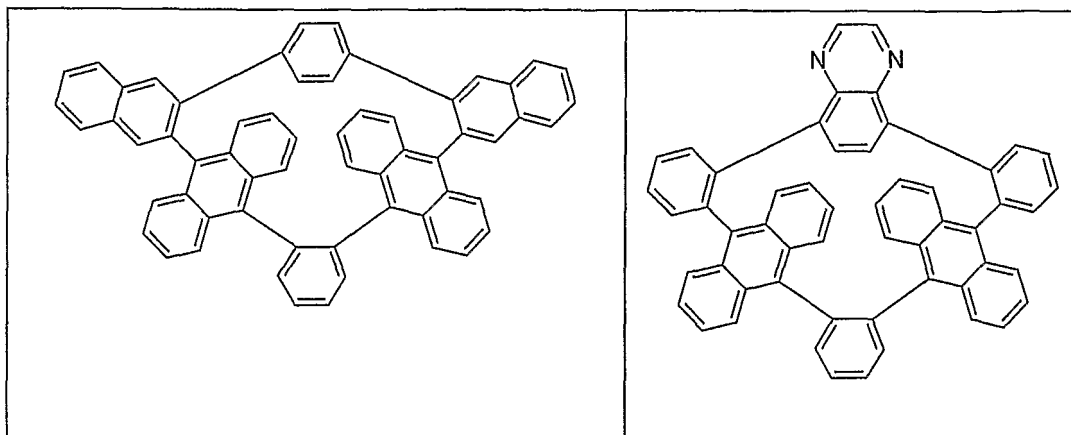
(65)



(66)

35

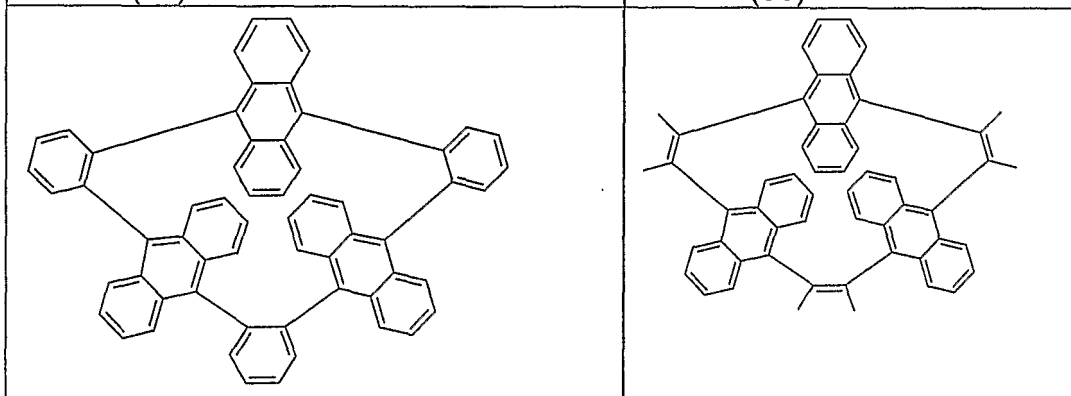
5



(67)

(68)

10

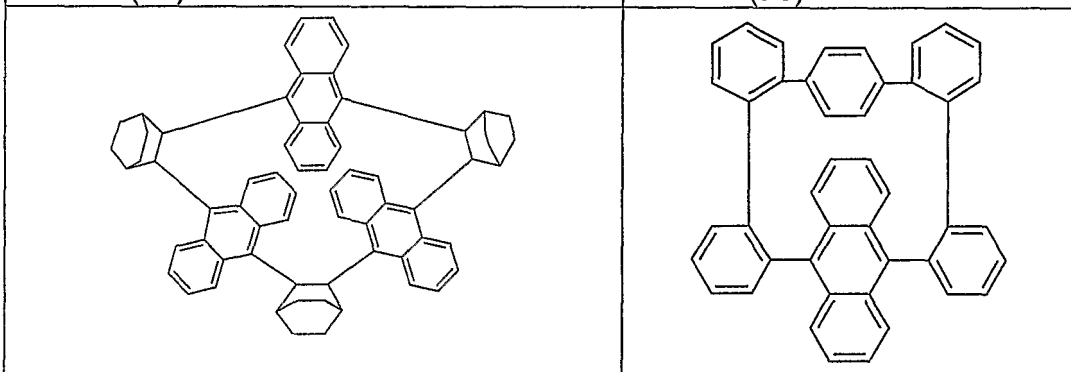


(69)

(70)

15

20

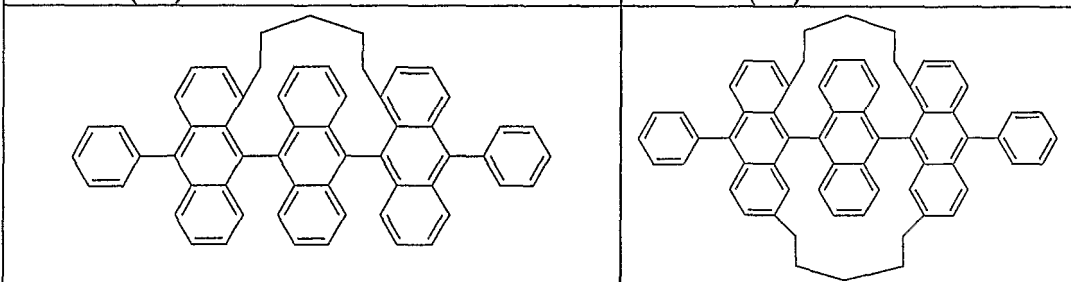


(71)

(72)

25

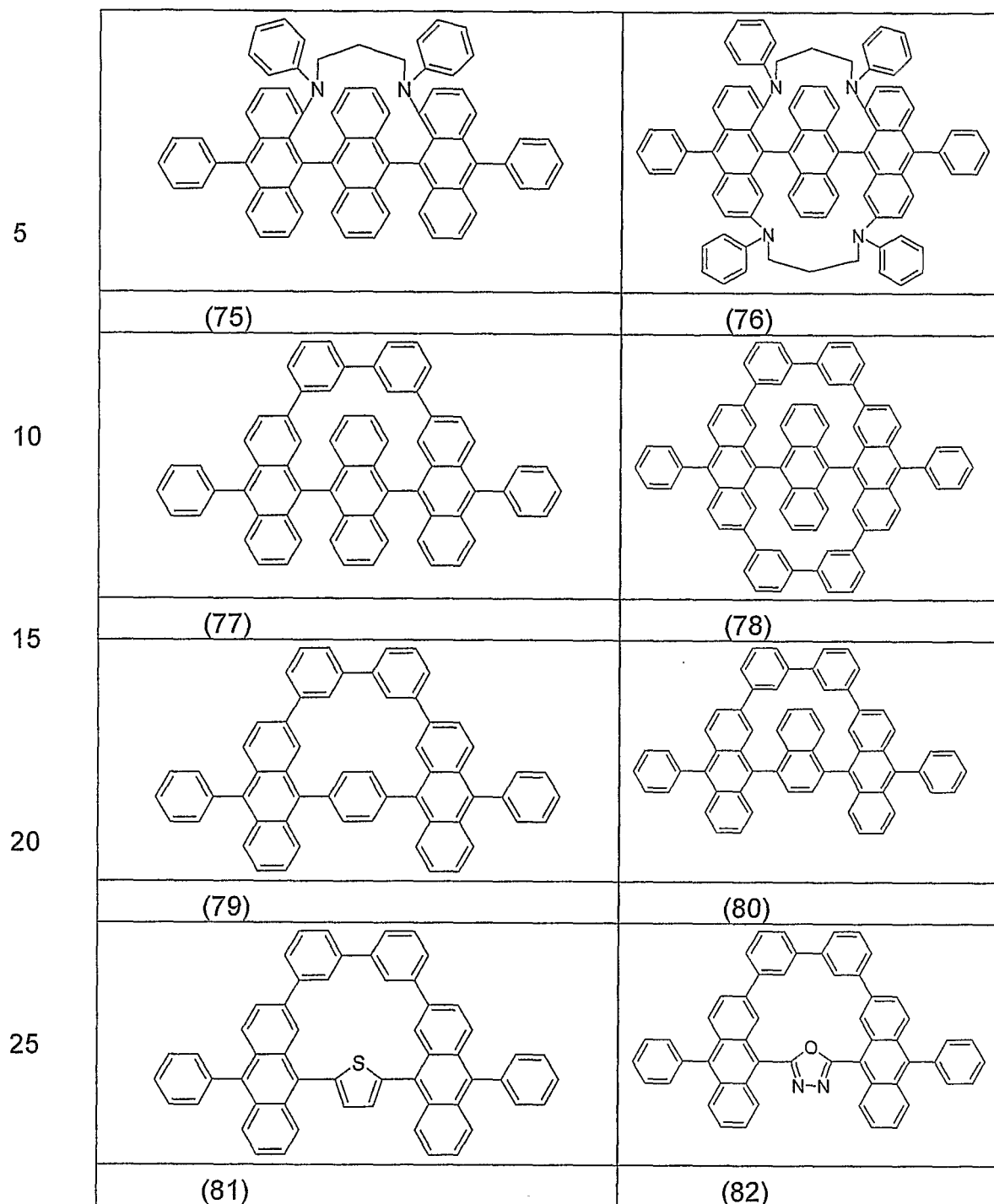
30



(73)

(74)

35



30

35

Für die allgemeinen Synthesen von Verbindungen gemäß Formel (1) wird auf B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn (*Macrocyclic Chemistry*, 1992, VCH) verwiesen. Die Synthese von Verbindungen gemäß Formel (1) kann beispielsweise erfolgen, indem zunächst ein System  $Ar^1$ - $Ar^2$ - $Ar^3$  aufgebaut wird, welches an den aromatischen Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  geeignete Funktionalitäten trägt, die eine Bildung der Brücke  $L^1$  bzw.  $L^2$  ermöglichen.

In einem weiteren Reaktionsschritt kann dann die Brücke  $L^1$  oder auch beide Brücken  $L^1$  und  $L^2$  eingeführt werden. Falls die Struktur derart ist, dass die Rotation um die  $Ar^1$ - $Ar^2$ -Bindung und um die  $Ar^2$ - $Ar^3$ -Bindung gehindert ist (Vorliegen von Atropisomeren), kann es sinnvoll sein, zunächst dasjenige Atropisomer zu isolieren, in dem die beiden  
5 funktionellen Gruppen auf derselben Seite von  $Ar^2$  liegen (syn-Isomer). Dies kann beispielsweise durch Umkristallisation oder durch chromatographische Trennung erreicht werden (s. z. B. EP 04026402.0). Dadurch kann die Bildung der Brücke  $L^1$  und der Ringschluss vereinfacht erfolgen. Für die Einführung der Brücke kann es sinnvoll sein, die Reaktion unter  
10 Verdünnung durchzuführen, um den Ringschluss zu erleichtern und die Bildung von Oligomeren oder Polymeren zu verhindern. Verschiedene Reaktionstypen, die sich zur Bildung der Brücke  $L^1$  und gegebenenfalls  $L^2$  eignen, sind beispielsweise die Wittig-Horner-Reaktion, Imin-Bildung, Ether-Bildung, beispielsweise nach Williamson oder Palladium-katalysiert nach Buchwald, Ester-Kondensation nach Claisen, Nitril-Kondensation  
15 nach Ziegler, Acyloin-Kondensation, Kondensation von Carbonsäuresalzen des Cers oder des Thoriums nach Ruzicka, Ester-Bildung, Amid-Bildung, 4+2-Cycloaddition, beispielsweise Diels-Alder-Reaktion, Buchwald-Aminierung, Suzuki-Kupplung oder Olefin-Metathese.

20 Geeignet funktionalisierte Verbindungen gemäß Formel (1), insbesondere bromierte Verbindungen, wie beispielsweise die oben abgebildeten Strukturen (4) und (44), können auch zum Einbau in Polymere verwendet werden.

25 Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere oder Dendrimere, enthaltend Wiederholeinheiten gemäß Formel (1). Diese Wiederholeinheiten können beispielsweise in Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder  
30 WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder EP 04028865.6), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß WO 014689), Poly-phenanthrene (z. B. gemäß WO 05/104264), Poly-indenofluorene (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Poly-carbazole (z. B. gemäß  
35 WO 04/070772), Poly-anthracene, Poly-naphthaline oder Polythiophene

- 24 -

(z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden. Auch Polymere mit mehreren dieser Einheiten oder Homopolymere der Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) sind möglich.

5 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Mischungen enthaltend  
mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und eine oder mehrere  
Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der  
Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine.  
Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine  
Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält.  
10 Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei  
Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält.  
Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei Styryl-  
gruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter  
einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier Styryl-  
15 gruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter  
einem Arylamin bzw. einem aromatisches Amin im Sinne dieser Erfindung  
wird eine Verbindung verstanden, die drei aromatische oder hetero-  
aromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Die  
Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter  
20 substituiert sein können. Besonders bevorzugte Dotanden sind ausgewählt  
aus der Klasse der Tristyrylamine. Beispiele für derartige Dotanden sind  
substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in  
den nicht offen gelegten Patentanmeldungen DE 102004031000.9,  
EP 04028407.7 und EP 05001891.0 beschrieben sind.

25 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Verbindungen  
gemäß Formel (1) oder entsprechender Polymere in organischen elektroni-  
schen Vorrichtungen.

30 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind  
organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und  
mindestens eine organische Schicht, welche mindestens eine Verbindung  
gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Polymer enthält.

35

Die organischen elektronischen Vorrichtungen sind 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), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), Photorezeptoren, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) und organischen Laserdioden (O-Laser). Bevorzugt sind organische und polymere Leuchtdioden.

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 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 können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Ladungsblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht, die jeweils dotiert oder undotiert sein können. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

Je nach genauer Struktur der Verbindung gemäß Formel (1) kann diese in verschiedenen Funktionen in der organischen elektronischen Vorrichtung verwendet werden, so 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 Lochblockiermaterial. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung als Host-Material verwendet. Bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Gruppe der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine, wie vorne beschrieben.

5 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.

10 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.

15 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.

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

- 25 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.
2. Die Sublimationsstabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen ist höher als von Verbindungen gemäß dem Stand der Technik.
- 30 3. Im Gegensatz zu bisher verwendeten Verbindungen, die durch ihre schlechte Löslichkeit schwierig zu reinigen waren, sind die Verbindungen gemäß Formel (1) gut löslich und daher einfacher zu reinigen bzw. auch leichter aus Lösung zu verarbeiten.

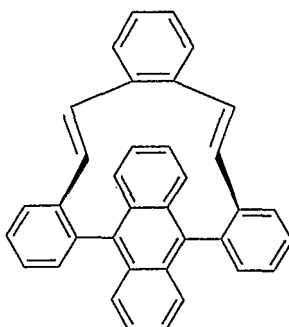
35

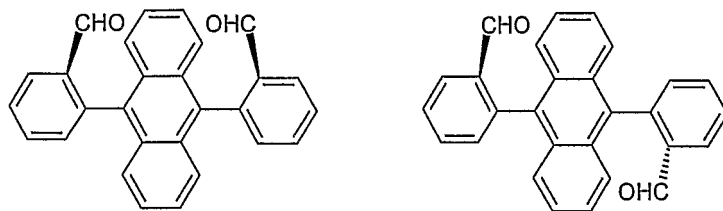
- 27 -

4. Materialien gemäß dem Stand der Technik bilden teilweise Atropisomere, die zu Problemen mit der Reproduzierbarkeit führen, wie oben bereits erläutert. Durch die Einführung mindestens einer Brücke L<sup>1</sup> wird erfindungsgemäß nur ein Atropisomer verwendet, so dass keine Isomere vorliegen und dadurch die reproduzierbare Herstellung der Vorrichtung möglich ist. Insbesondere ist durch die Einführung dieser Brücke auch keine Reisolierung in Lösung bei der Herstellung und Reinigung der Materialien oder im Feststoff oder in der Gasphase bei der Sublimation möglich, so dass hier keine Probleme durch das Vorliegen unterschiedlicher Isomere auftreten können.

**Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (9,10-Dibromanthracen, 2-Formylbenzolboronsäure, Methoxyphenylboronsäure, 2-Bromphenol, N-Bromsuccinimid (NBS), Tetrakis-tri-phenylphosphino-palladium(0), Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. *o*-Xylylendiphosphonsäure-tetraethylester kann nach DE 19600304 dargestellt werden. 9,10-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)anthracen kann nach Zweig *et al.* (*J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1322) dargestellt werden. Anthracen-9-boronsäure und Anthracen-9,10-bisboronsäure können nach Suzuki *et al.* (*Syn. Met.* **2004**, 143, 89) dargestellt und anschließend mit Ethylenglycol am Wasserabscheider (Schleppmittel Toluol) verestert werden (Ausbeute: Anthracen-9-boronsäureethylenglycol-ester 83.0 %, Anthracen-9,10-bisboronsäure-bisethylenglycolester 33.7 %).

**Beispiel 1: Synthese von Ansaverbindung 1 (A1)**

**a) 9,10-Bis(2-formylphenyl)anthracen (Atropisomerengemisch)**

5

Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 33.6 g (100 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 45.0 g (300 mmol) 2-Formylbenzolboronsäure und 55.1 g (520 mmol) Natriumcarbonat in einem Gemisch aus 500 ml Toluol, 150 ml Ethanol und 400 ml Wasser wird mit 2.3 g (2 mmol) Tetrakis-triphenylphosphinopalladium(0) versetzt und 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 500 ml Wasser und einmal mit 500 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der so erhaltene ölige Rückstand wird in 300 ml Chloroform gelöst und über eine Kieselgelfritte abgesaugt. Nach Einengen der Chloroformphase im Vakuum wird der breiige Rückstand in 200 ml Ethanol aufgenommen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit 50 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 24.5 g, 63.4 % d. Th., 98 % ig nach  $^1\text{H-NMR}$ . Nach  $^1\text{H-NMR}$  enthält diese Fraktion zwei Atropisomere, erkennbar an den zwei spektroskopisch aufgelösten Signalen der Formylprotonen, im Verhältnis 1.0 ( $\delta = 9.43$  ppm) : 1.5 ( $\delta = 9.40$  ppm). Die Ethanolmutterlauge wird im Vakuum zu einem Öl aufkonzentriert; Ausbeute: 12.8 g, 33.1 % d. Th., 97 % ig nach  $^1\text{H-NMR}$ . Nach  $^1\text{H-NMR}$  enthält diese Fraktion zwei Atropisomere im Verhältnis 1.0 ( $\delta = 9.43$  ppm) : 2.9 ( $\delta = 9.40$  ppm).

10

15

20

25

**b) Ansaverbindung 1 (A1)**

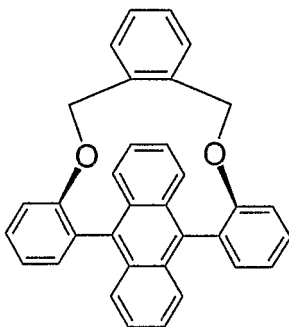
Eine Lösung von 2.08 g (5.5 mmol) o-Xylylendiphosphonsäure-tetraethylester in 500 ml DMF wird bei 0 °C mit 2.11 g (22 mmol) Natrium-tert-butylat versetzt und anschließend 45 min. bei 0 °C gerührt. Die Lösung wird tropfenweise während 1.5 h unter gutem Rühren mit einer Lösung von 1.93 g (5 mmol) 9,10-(2-Formylphenyl)anthracen (Atropisomerengemisch aus a)) in 500 ml DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 12 h

35

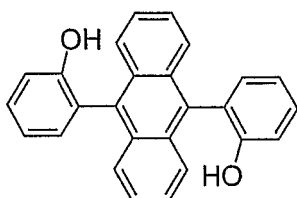
- 29 -

bei Raumtemperatur gerührt und dann tropfenweise mit einer Mischung aus 1000 ml Wasser, 50 ml 1 N HCl und 500 ml Ethanol versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Wasser / Ethanol (1:1, v,v), dann dreimal mit je 50 ml Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird in 3 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit 15 ml n-Hexan versetzt und 30 min. gerührt. Nach Abfiltrieren von oligo- und polymeren Anteilen wird die Mutterlauge mit n-Hexan / Essigsäureethylester (10:1, v,v) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 371 mg, 16.2 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC. Sublimation:  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 340$  °C.

### Beispiel 2: Synthese von Ansaverbindung 2 (A2)



#### a) 9,10-Bis(2-hydroxyphenyl)anthracen



Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 33.6 g (100 mmol) 9,10-Dibromanthracen, 45.6 g (300 mmol) 2-Methoxybenzolboronsäure und 55.1 g (520 mmol) Natriumcarbonat in einem Gemisch aus 500 ml 1,2-Dimethoxyethan, 150 ml Ethanol und 400 ml Wasser wird mit 2.3 g (2 mmol) Tetrakis-tri-phenylphosphinopalladium(0) versetzt und 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 500 ml Wasser und einmal mit 500 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene eingengt. Der so erhaltene ölige Rückstand wird in 300 ml Chloroform gelöst und über eine Kieselgelfritte

- 30 -

abgesaugt. Nach Einengen der Chloroformphase im Vakuum wird der breiige Rückstand in 500 ml NMP aufgenommen, mit 107.1 g (800 mmol) Lithiumiodid (wasserfrei) versetzt und 24 h bei 190 °C gerührt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung unter Rühren in 2000 ml 1H HCl eingetragen. Es wird vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und dieser dreimal mit je 200 ml Wasser und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen. Abschließend wird je einmal aus DMSO (10 ml / g) und Dioxan (20 ml / g) umkristallisiert und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 24.8 g, 68.4 % d. Th., Reinheit: 98.0 % nach HPLC. Die Verbindung zeigt kein Auftreten von Atropisomeren, erkennbar am temperaturunabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit Singulett für die OH-Gruppen, einem AA'BB'-Anteil der Anthracenprotonen und einem ABCD-Anteil der o-Phenylengruppen.

**b) Ansaverbindung 2 (A2)**

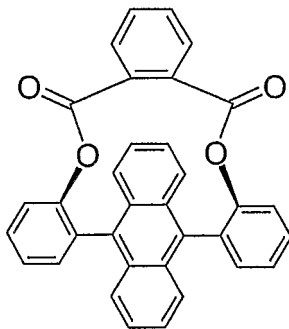
Ein Gemisch aus 3.62 g (10 mmol) 9,10-Bis(2-hydroxyphenyl)anthracen, 19.74 g (10 mmol) Bariumcarbonat und 500 ml DMSO wird 30 min. auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung 1.75 g (10 mmol) 1,2-Bischlormethylbenzol in 200 ml DMSO während 2 h zugetropft und abschließend wird 30 min. bei 100 °C nachgerührt. Nach Erkalten wird mit einer Mischung von 1000 ml Wasser und 50 ml 1 N HCl versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Wasser / Ethanol (1:1, v,v), dann dreimal mit je 20 ml Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird in 5 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit 20 ml n-Hexan versetzt und 30 min. gerührt. Nach Abfiltrieren von oligo- und polymeren Anteilen wird die Mutterlauge mit n-Hexan / Essigsäureethylester (10:1, v,v) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute n. Trocknen im Vakuum: 1.11 g, 23.9 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC. Sublimation:  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 340$  °C.

30

35

**Beispiel 3: Synthese von Ansaverbindung 3 (A3)**

5



10

Ein Gemisch aus 3.62 g (10 mmol) 9,10-Bis(2-hydroxyphenyl)anthracen, 3.30 ml (30 mmol) 4-Methylmorpholin, 50 mg 4-Dimethylaminopyridin und 300 ml Dioxan wird auf 70 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung 1.45 ml (10 mmol) Phthaloylchlorid in 200 ml Dioxan während 2 h

15

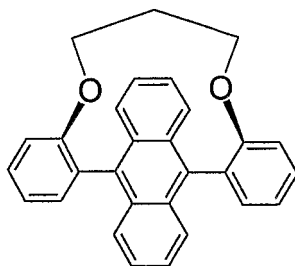
zugetroppt, und abschließend wird noch 30 min. bei 70 °C nachgerührt. Nach Erkalten wird mit einer Mischung aus 1000 ml Wasser und 50 ml 1N HCl versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Wasser / Ethanol (1:1, v,v), dann dreimal mit je 30 ml Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird in 5 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit 35 ml n-Hexan versetzt und 30 min. gerührt.

20

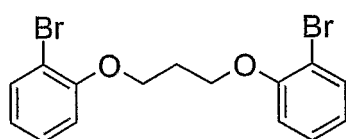
Nach Abfiltrieren von oligo- und polymeren Anteilen wird die Mutterlauge mit n-Hexan / Essigsäureethylester (7:1, v,v) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 1.30 g, 26.4 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC. Sublimation:  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 350$  °C.

**Beispiel 4: Synthese von Ansaverbindung 4 (A4)**

25



30

**a) 1,3-Bis(2-bromophenoxy)propan**

35

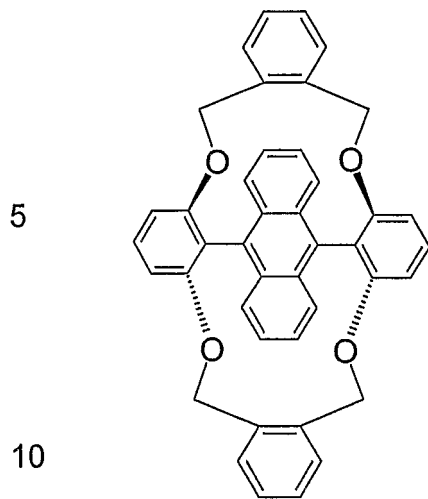
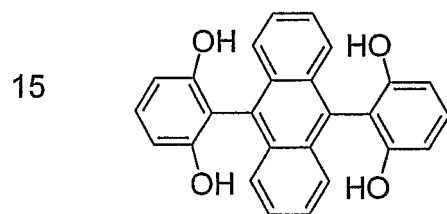
- 32 -

Eine Lösung von 18.2 g (105 mmol) 2-Bromphenol in 200 ml DMF wird unter gutem Rühren portionsweise mit 2.6 g (110) mmol Natriumhydrid versetzt. Nach 15 min. Nachrühren werden 1.5 g (10 mmol) Natriumiodid zugegeben. Dieses Gemisch wird tropfenweise mit einem Gemisch aus 4.8 ml (50 mmol) 1,3-Dibrompropan in 50 ml DMF versetzt und  
5 anschließend 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird tropfenweise mit 5 ml Ethanol versetzt, dann in 1000 ml Wasser eingegossen und dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit 500 ml Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der  
10 verbliebene Schaum wird mit 200 ml n-Heptan ausgerührt, abgesaugt, mit n-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 15.0 g, 77.7 % d. Th., Reinheit: 98.0 % nach <sup>1</sup>H-NMR.

**b) Ansaverbindung 4 (A4)**

15 Eine Lösung von 3.86 g (10 mmol) 1,3-Bis(2-bromphenyloxy)propan in 1000 ml Diethylether wird unter Rühren tropfenweise mit 8.4 ml n-BuLi (2.5 M in n-Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT nachgerührt, dann auf -78 °C gekühlt und anschließend tropfenweise mit einer  
20 Lösung von 2.10 g (10 mmol) Anthrachinon in 200 ml THF versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 200 ml Eisessig aufgenommen, mit 15.0 g (10 mmol) Natriumiodid und 17.6 g (20mmol) Natriumhypophosphit-Hydrat versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten  
25 wird die Reaktionsmischung in 2 l Wasser eingegossen und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 500 ml Wasser gewaschen, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der  
30 Rückstand wird in 3 ml Essigsäureethylester aufgenommen, mit 30 ml n-Hexan versetzt und 30 min. gerührt. Nach Abfiltrieren von oligo- und polymeren Anteilen wird die Mutterlauge mit n-Hexan / Essigsäureethylester (10:1, v,v) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 601 mg, 14.9 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC.

35

**Beispiel 5: Synthese von Ansaverbindung 5 (A5)****a) 9,10-Bis(2,6-bishydroxyphenyl)anthracen**

22.5 g (50 mmol) 9,10-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)anthracen werden in 500 ml NMP gelöst, mit 107.1 g (800 mmol) Lithiumiodid (wasserfrei) versetzt und 48 h bei 190 °C gerührt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung unter Rühren in 2000 ml 1N HCl eingetragen. Es wird vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und dieser dreimal mit je 200 ml Wasser und dann dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen. Abschließend wird aus DMSO (15 ml / g) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 16.9 g, 85.7 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC.

**b) Synthese von Ansaverbindung 5 (A5)**

Ein Gemisch von 3.94 g (10 mmol) 9,10-Bis(2,6-bishydroxyphenyl)-anthracen, 39.5 g (20 mmol) Bariumcarbonat und 500 ml DMSO wird 30 min. auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung 3.85 g (22 mmol) 1,2-Bischlormethylbenzol in 200 ml DMSO während 2 h zugetropft, und abschließend wird 30 min. bei 100 °C nachgerührt. Nach Erkalten wird mit einer Mischung von 1000 ml Wasser und 50 ml 1N HCl versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Wasser / Ethanol (1:1, v,v), dann dreimal mit je 50 ml Ethanol gewaschen

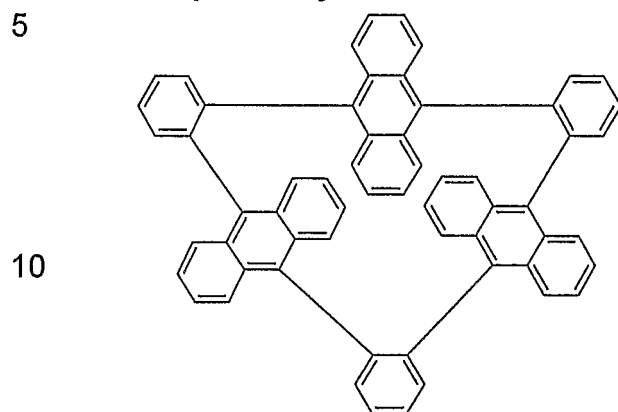
30

35

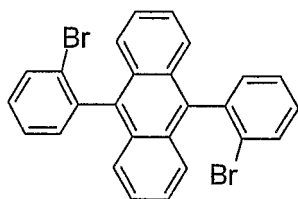
- 34 -

und getrocknet. Der Rückstand wird mit n-Hexan / Essigsäureethylester (7:1, v,v) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute n. Trocknen im Vakuum: 2.9 g, 48.4 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC.

### Beispiel 6: Synthese von Ansaverbindung 6 (A6)



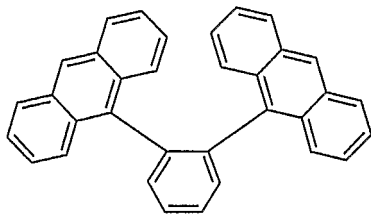
#### 15 a) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen



25 Eine entgaste Suspension von 121 ml (1.0 mol) 1,2-Dibrombenzol, 79.5 g (250 mmol) 9,10-Anthracenbisboronsäurebisethylenglycolester und 157 g Kaliumfluorid (2.7 mol) in einem Gemisch von 1300 ml Dioxan, 350 ml Ethanol und 950 ml Wasser wird mit 2.9 g (2.5 mmol) Tetrakis-triphenylphosphinopalladium(0) versetzt und dann 100 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der kristalline Feststoff abgesaugt, dreimal mit je 200 ml Wasser / Ethanol (1:1, v:v), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus o-Dichlorbenzol (5 ml / g) umkristallisiert. Ausbeute: 38.8 g, 31.8 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC.

30

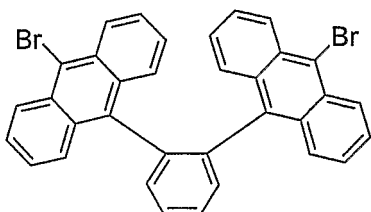
35

**b) 1,2-Bis(anthracen-9-yl)benzol**

5

Eine entgaste Suspension von 12.1 ml (100 mmol) 1,2-Dibrombenzol, 74.4 g (300 mmol) 9-Anthracenboronsäureethylenglycolester, 58.1 g Kaliumfluorid (1 mol) in einem Gemisch von 550 ml Dioxan, 150 ml Ethanol, 400 ml Wasser wird mit 1.6 g (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphinopalladium(0) versetzt und 100 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der Feststoff abgesaugt, dreimal mit je 200 ml Wasser / Ethanol (1:1, v:v), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird in 1000 ml Essigsäure suspendiert und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt die Suspension auf 90 °C erkalten und saugt schnell über eine Glasfilternutsche (P3) ab. Das Filtrat wird erneut in 700 ml Essigsäure suspendiert, 1 h unter Rückfluss erhitzt und erneut heiß abgesaugt. Der so erhaltene Feststoff wird in 1000 ml Ethanol heiß ausgerührt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 33.8 g, 78.5 % d. Th., Reinheit: 97 % nach <sup>1</sup>H-NMR.

20

**c) 1,2-Bis(10-brom-anthracen-9-yl)benzol**

25

Eine Suspension aus 21.5 (50 mmol) 1,2-Bis(anthracen-9-yl)benzol und 300 g Glasperlen (4 mm Durchmesser) in 500 ml THF wird unter gutem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss mit 35.6 g (200 mmol) NBS versetzt. Nach 24 h Rühren wird erneut mit 17.8 g (100 mmol) NBS versetzt und weitere 24 h gerührt. Man saugt über eine Schlitzfritte ab, um die Glasperlen zu entfernen und wäscht diese mit 500 ml EtOH nach. Der Feststoff in der Mutterlauge wird abfiltriert, fünfmal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 22.9 g, 77.8 % d. Th., Reinheit: 97.0 % nach <sup>1</sup>H-NMR (TCE-d<sub>2</sub>, 90 °C).

35

- 36 -

**d) Synthese von Ansaverbindung 6 (A6)**

Eine auf -78 °C gekühlte Suspension aus 4.88 g (10 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen und 5.88 g 1,2-Bis(10-bromanthracen-9-yl)benzol in 1000 ml THF wird tropfenweise mit 16.8 ml (42 mmol) n-BuLi (2.5 M in n-Hexan) versetzt und 3 h bei -78 °C nachgerührt. Dann gibt man 6.1 g (45 mmol) wasserfreies Kupfer(II)chlorid zu, rührt 1 h bei -78 °C nach, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 16 h bei 50 °C nach. Nach Erkalten und Zugabe von 1000 ml Dichlormethan wird über Kieselgel filtriert, die organische Phase wird fünfmal mit 10 %iger Ammoniaklösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 6 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 30 ml n-Hexan versetzt und 30 min. gerührt. Nach Abfiltrieren von oligo- und polymeren Anteilen wird die Mutterlauge mit n-Hexan / Dichlormethan (5:1, v,v) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 730 mg, 9.6 % d. Th., Reinheit: 99.0 % nach HPLC. Sublimation:  $p = 1 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 300$  °C.

15

**Beispiel 7: Herstellung der 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.

20

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

25

Lochinjektionsschicht (HIL) 60 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen))

30

Lochtransportschicht (HTM) 20 nm NaphDATA (aufgedampft; bezogen von SynTec, Wolfen, Deutschland; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin)

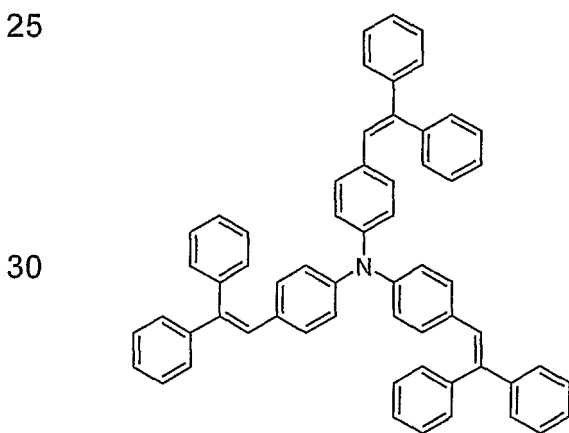
35

- 37 -

	Lochtransportschicht (HTM)	20 nm S-TAD (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamino)-spiro-9,9'-bifluoren)
	Emissionschicht (EML)	siehe Tabelle 1 für Materialien, Konzentration und Schichtdicken
5	Elektronentransportschicht	AlQ <sub>3</sub> 10 nm (aufgedampft: AlQ <sub>3</sub> bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminim(III))
	Ba-Al (Kathode)	3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

10 Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannung-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der  
 15 OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> auf die Hälfte gesunken ist.

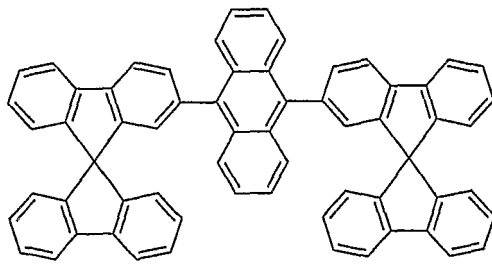
20 In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger OLEDs zusammengefasst, wobei jeweils die Zusammensetzung der EML inklusive der Schichtdicken mit aufgeführt ist. Die EMLs enthalten als emittierende Materialien den Dotanden **D1**. Als Hostmaterialien dienen die im Folgenden abgebildeten Verbindungen **V1** und **V2** (Vergleichsmaterialien gemäß dem Stand der Technik) sowie die Ansaverbindungen **A1** bis **A6** (Beispiel 1 bis 6).

Dotand **D1**

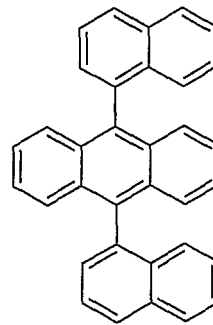
35

- 38 -

5



Host V1



Host V2

10

Wie man aus der Tabelle erkennen kann, erhält man mit den erfindungsgemäßen Ansaverbindungen bessere Lebensdauern als mit Hostmaterialien gemäß dem Stand der Technik. Weiterhin ist insbesondere die Ansaverbindung **A6** in Verbindung mit einem blauen Dotanden in der Lage, hocheffiziente weiße Emission aus nur einer Emissionsschicht und bei sehr guter Lebensdauer zu erzeugen.

15

20

25

30

35

**Tabelle 1**

Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100cd/m <sup>2</sup>	CIE	Lebensdauer (h)
Beispiel 7a (Vergleich)	V1 : D1 (5 %) (30 nm)	4.8	5.3	x=0.18; y=0.30	3800
Beispiel 7b (Vergleich)	V2 : D1 (5 %) (30 nm)	7.9	5.3	x=0.17; y=0.31	15000
Beispiel 7c	A1 : D1 (5 %) (30 nm)	8.3	5.1	x=0.18; y=0.29	17000
Beispiel 7d	A2: D1 (5 %) (30 nm)	7.7	5.2	x=0.18; y=0.30	16500
Beispiel 7e	A3: D1 (5 %) (30 nm)	8.2	5.4	x=0.18; y=0.29	15000
Beispiel 7f	A4 : D1 (5 %) (30 nm)	8.6	5.2	x=0.18; y=0.30	19000
Beispiel 7g	A5 : D1 (5 %) (30 nm)	8.5	4.9	x=0.17; y=0.29	22500
Beispiel 7h	A6 : D1 (5 %) (30 nm)	12.4	4.6	x=0.35; y=0.37	21000

5

10

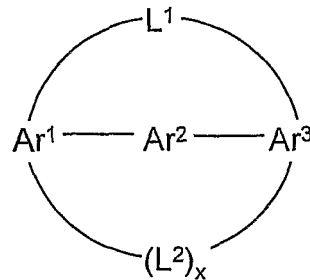
15

20

### Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),

5



10

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

$Ar^1, Ar^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

20

$Ar^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 14 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die Verknüpfung der beiden Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  nicht über benachbarte Positionen oder peri-Positionen an  $Ar^2$  erfolgt;

25

$L^1, L^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente organische Brücke enthaltend 1 bis 60 C Atome, die mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

30

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, COOR<sup>1</sup>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-

35

- 5 oder Alkoxykette 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
- 10 durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches 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 miteinander auch ein weiteres mono- oder poly-
- 15  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Reste  $R^1$  auch miteinander ein Ringsystem bilden;
- 20  $x$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei  $x = 0$  bedeutet, dass die Brücke  $L^2$  nicht anwesend ist.
- 25 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen  $Ar^2$  drei, vier, fünf oder sechs aromatische oder heteroaromatische Einheiten enthalten, die jeweils über eine oder mehrere gemeinsame Kanten einander ankondensiert sind und dadurch ein gemeinsames aromatisches
- 30 System ausbilden und die durch R substituiert oder unsubstituiert sein können.
- 35 3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einander ankondensierten aromatischen und heteroaromatischen Einheiten  $Ar^2$  ausgewählt sind aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin

- 42 -

und Pyridazin, die durch R substituiert oder unsubstituiert sein können.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen  $Ar^2$  ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Acridin, Phenanthren, Pyren, Naphthacen, Chrysen, Pentacen, Phenanthrolin und Perylen, die durch R substituiert oder unsubstituiert sein können.
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verknüpfung der beiden Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  derart erfolgt, dass mindestens vier aromatische Ringatome der Einheit  $Ar^2$  zwischen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  liegen.
6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aromatische Ringsysteme mit 6 bis 40 C-Atomen oder heteroaromatische Ringsysteme mit 2 bis 40 C-Atomen und mindestens einem Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt, darstellen, die jeweils durch R substituiert oder unsubstituiert sein können.
7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verknüpfung der Brücke  $L^1$  und gegebenenfalls der Brücke  $L^2$  an  $Ar^1$  bzw.  $Ar^3$  in ortho-Position zur Verknüpfung mit  $Ar^2$  erfolgt.
8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^3$  gleich gewählt sind.
9. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die bivalenten Brücken  $L^1$  und  $L^2$  ausgewählt sind aus den Gruppen der Alkene, Aromaten enthaltend 6 bis 40 C-Atome, Heteroaromaten enthaltend 2 bis 40 C-Atome,

- 43 -

Imine, Alkoxygruppen, Thioalkoxygruppen, Aryloxygruppen, Thioarylgruppen, Amine, Arylamine, Alkylene und Arylborane oder Kombinationen aus einem oder mehreren dieser Systeme.

- 5 10. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Brücke  $L^1$  und  $L^2$  so gewählt wird, dass weitgehend spannungsfreie Systeme entstehen.
- 10 11. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere oder Dendrimere, enthaltend Wiederholeinheiten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
- 15 12. Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine.
- 20 13. Verwendung von Verbindungen und Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 in organischen elektronischen Vorrichtungen.
- 25 14. Organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht, welche mindestens eine Verbindung oder eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 enthält.
- 30 15. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 14, ausgewählt aus der Gruppe elektronischer Vorrichtungen, bestehend aus organischen und polymeren Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs) und organischen Laserdioden (O-Laser).

35

- 44 -

16. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 14 und/oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Host-Material in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet wird.
- 5 17. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotanden ausgewählt sind aus der Gruppe der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine.

10

15

20

25

30

35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2006/001991

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C09K11/06 H01L51/30

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 H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOEPF M ET AL: TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 46, no. 1, 3 January 2005 (2005-01-03), pages 139-142, XP004668577 ISSN: 0040-4039	1-12
Y	compounds 1,2,8-10 ----- -/--	13-17

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

20 June 2006

Date of mailing of the international search report

04/07/2006

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

Saldamli, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/001991

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHAMBRON J-C ET AL: COMPTES RENDUS DE L ACADEMIE DES SCIENCES: SERIE II: MECANIQUE- PHYSIQUE-CHIMIE-ASTRONOMIE, EDITIONS SCIENTIFIQUES & MEDICALES ELSEVIER, FR, vol. 323, no. 7, 3 October 1996 (1996-10-03), pages 483-492, XP000632253 ISSN: 1251-8069	1-12
Y	the whole document	13-17
X	ARMAROLI N ET AL: JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 93, no. 23, 7 December 1997 (1997-12-07), pages 4145-4150, XP000725090 ISSN: 0956-5000	1-12
Y	the whole document	13-17
X	ANDERSSON ET AL: J. AM. CHEM. SOC., vol. 124, no. 16, 24 April 2002 (2002-04-24), pages 4347-4362, XP002385223 ISSN: 0002-7863	1-12
Y	the whole document	13-17
X	CHAMBRON ET AL: J. AM. CHEM. SOC., vol. 115, no. 16, 11 August 1993 (1993-08-11), pages 7419-7425, XP002385224 ISSN: 0002-7863	1-12
Y	the whole document	13-17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 2004-329352 XP002385227 -& WO 2004/018587 A1 (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 4 March 2004 (2004-03-04)	13-17
A	the whole document abstract	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2006/001991

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004018587 A1	04-03-2004	CN 1678711 A	05-10-2005
		EP 1553154 A1	13-07-2005
		US 2006043858 A1	02-03-2006
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H01L51/30		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KOEPF M ET AL: TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 46, Nr. 1, 3. Januar 2005 (2005-01-03), Seiten 139-142, XP004668577 ISSN: 0040-4039	1-12
Y	compounds 1,2,8-10 ----- -/--	13-17
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juni 2006		04/07/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Saldamli, S

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHAMBRON J-C ET AL: COMPTES RENDUS DE L ACADEMIE DES SCIENCES: SERIE II: MECANIQUE- PHYSIQUE-CHIMIE-ASTRONOMIE, EDITIONS SCIENTIFIQUES & MEDICALES ELSEVIER, FR, Bd. 323, Nr. 7, 3. Oktober 1996 (1996-10-03), Seiten 483-492, XP000632253 ISSN: 1251-8069	1-12
Y	das ganze Dokument	13-17
X	ARMAROLI N ET AL: JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, Bd. 93, Nr. 23, 7. Dezember 1997 (1997-12-07), Seiten 4145-4150, XP000725090 ISSN: 0956-5000	1-12
Y	das ganze Dokument	13-17
X	ANDERSSON ET AL: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 124, Nr. 16, 24. April 2002 (2002-04-24), Seiten 4347-4362, XP002385223 ISSN: 0002-7863	1-12
Y	das ganze Dokument	13-17
X	CHAMBRON ET AL: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 115, Nr. 16, 11. August 1993 (1993-08-11), Seiten 7419-7425, XP002385224 ISSN: 0002-7863	1-12
Y	das ganze Dokument	13-17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 2004-329352 XP002385227 -& WO 2004/018587 A1 (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 4. März 2004 (2004-03-04)	13-17
A	das ganze Dokument Zusammenfassung	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001991

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004018587 A1	04-03-2004	CN 1678711 A EP 1553154 A1 US 2006043858 A1	05-10-2005 13-07-2005 02-03-2006

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新型材料		
公开(公告)号	<a href="#">EP1859005A1</a>	公开(公告)日	2007-11-28
申请号	EP2006723216	申请日	2006-03-03
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	STOESSEL PHILIPP BREUNING ESTHER PARHAM AMIR		
发明人	STOESSEL, PHILIPP BREUNING, ESTHER PARHAM, AMIR		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30		
CPC分类号	H05B33/14 C07C13/72 C07C15/28 C07C17/12 C07C17/263 C07C25/22 C07C47/546 C07D321/00 C07D493/08 C09K11/06 C09K2211/1014 H01L51/0037 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5048 Y02E10/549 Y02P70/521		
优先权	2005005709 2005-03-16 EP		
其他公开文献	EP1859005B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及用于有机电子器件，特别是电致发光器件的新型材料，并且衍生自稠合芳族体系。