

(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
15. April 2010 (15.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/040438 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/00 (2006.01) *C07C 211/54* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/006556

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. September 2009 (10.09.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2008 050 841.1

8. Oktober 2008 (08.10.2008)

DE

(71) Anmelder: **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 am Main
(DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61,
60389 Frankfurt (DE). **JOOSTEN, Dominik** [DE/DE];
Am Weingarten, 60487 Frankfurt (DE). **PFLUMM,**
Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt
(DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Im Bruehl 101,
63329 Egelsbach (DE).

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

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) **Bezeichnung** : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to aromatic amines and to electronic devices in which said amines are used particularly as a matrix material in the emitting layer and/or as a hole transporting material and/or as an electron blocking or exciton blocking material and/or as an electron transport material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft aromatische Amine und elektronische Vorrichtungen, in denen diese Amine insbesondere als Matrixmaterial in der emittierenden Schicht und/oder als Lochtransportmaterial und/oder als Elektronenblockier- bzw. Excitonblockiermaterial und/oder als Elektronentransportmaterial verwendet werden.



WO 2010/040438 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft organische Halbleiter und deren Verwendung in elektronischen Vorrichtungen.

10 Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings sind noch weitere Verbesserungen erforderlich. So gibt es insbesondere bei der Lebensdauer und der Effizienz blau emittierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen noch Verbesserungsbedarf. 15 Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen. Insbesondere für Anwendung bei erhöhter Temperatur ist eine hohe Glasübergangstemperatur für die Erreichung hoher Lebensdauern essentiell.

20 Es besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Materialien, beispielsweise Hostmaterialien für fluoreszierende und phosphoreszierende Emmitter, aber insbesondere auch an Ladungstransportmaterialien, also Loch- und Elektronentransportmaterialien, und Ladungsblockiermaterialien sind weitere Verbesserungen erforderlich. Gerade die Eigenschaften dieser 25 Materialien sind häufig für die geringe Lebensdauer und Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verantwortlich.

30 Überraschend wurde gefunden, dass *ortho*-Diarylamin-substituierte Aromaten besonders gute Ladungstransporteigenschaften aufweisen und außerdem die Effizienz und Lebensdauer der damit hergestellten elektronischen Vorrichtungen entscheidend verbessern.

35 Insbesondere wurde gefunden, dass sich mit Diarylaminderivaten *ortho*-substituierte Aromaten sehr gut für die Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen und dort zu deutlichen

Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik führen. Dies gilt ebenso, wenn die Verbindung mit weiteren Substituenten substituiert ist oder wenn entsprechende heterocyclische Derivate verwendet werden. Diese Verbindungen und deren Anwendung in elektronischen Vorrichtungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Je nach Substitution eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen insbesondere als Lochtransportmaterialien, Elektronen- bzw. Excitonen-blockiermaterialien oder Matrixmaterialien für fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindungen, können aber auch als Lochblockiermaterialien und Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden. Mit den erfindungsgemäßen Materialien ist eine Steigerung der Effizienz bei gleicher oder verbesserter Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich. Weiterhin weisen diese Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf. Generell sind diese Materialien sehr gut für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen geeignet, da sie eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen.

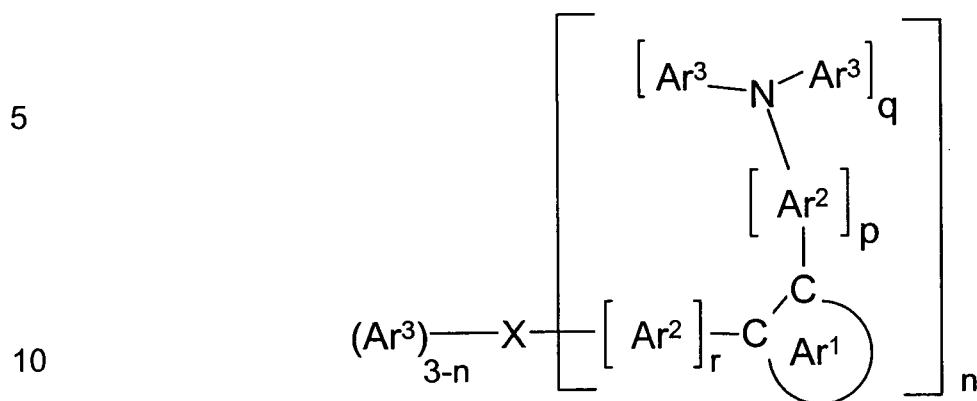
Als Stand der Technik können die Schriften US 2004/0151944 A1 und JP 2008/056625 A genannt werden.

In US 2004/0151944 A1 wird eine rot oder orange fluoreszierende Dotand-Matrix-Mischung offenbart, wobei der Host eine Perylenstruktur und der rote Dotand eine Diketopyrrolopyrrolstruktur aufweist. Die Hoststrukturen sind jedoch nicht geeignet, um auch die Farben grün und blau abzudecken. Außerdem gibt es noch Verbesserungsbedarf bei der Verwendung in einer Ladungstransport- oder Ladungsinjektionsschicht.

In JP 2008/056625 A werden *ortho*-Diarylamin-substituierte Naphthaline in Lochtransportschichten verwendet. Es besteht jedoch noch Verbesserungsbedarf in Bezug auf die Stabilität und die Lebensdauer. Außerdem eignen sich diese Verbindungen nicht für den Einsatz in blau phosphoreszierenden OLEDs.

In der JP 3171755 B2 und JP 09-148072 A werden *ortho*-substituierte Diarylamine offenbart. Es besteht jedoch noch Verbesserungsbedarf in Bezug auf die Lebensdauer.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P, P=O, P=S, B, 1,3,5-Triazin, N(Ar²)₃.

20

Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe, die zusammen mit der Gruppe C-C eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen aufspannt und die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

25

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar², welche an dieselbe Gruppe X binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R²), C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²), P(R²) und P(=O)R², miteinander verknüpft sein;

30

35

Ar³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar³, welche an dasselbe N binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R²),

$C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, miteinander verknüpft sein;

- 5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , CHO , $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN , NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , 15 F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere 20 Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 25 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann;
- 30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, bevorzugt ein Kohlenwasserstoff; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander 35 ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

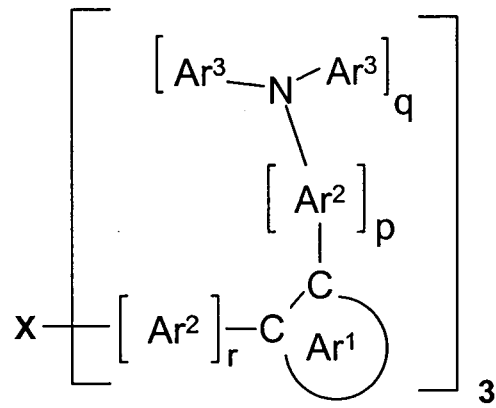
- n ist 2 oder 3;
- p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;
- q ist 1, wenn p = 0 ist, und 1 oder 2, wenn p = 1 ist;
- r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2.
- 10 Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1) eine Glasübergangstemperatur T_G von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer als 110 °C.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Verbindungen gemäß Formel (1) neutral.
- Wie aus der Formel (1) hervorgeht, bedeutet $n = 3$, dass die Verbindung drei *ortho*-substituierte Gruppen an der Gruppe X oder an den Gruppen Ar^2 für $r > 0$ trägt, während $n = 2$ bedeutet, dass es noch einen weiteren aromatischen oder heteroaromatischen Substituenten Ar^3 gibt. Ar^1 ist eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die *ortho*-substituiert ist. Wenn $p = 0$ ist, kann nur eine Diarylamingruppe an Ar^1 gebunden sein. Ist $p = 1$ oder 2, kann Ar^2 auch mit bis zu 2 Diarylamingruppen substituiert sein.
- 25 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 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 Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren,
- 30 Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.
- 35

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 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 (bevorzugt weniger als 10 % 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, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_{1-} bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -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, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_{1-} bis C_{40} -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, 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 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten

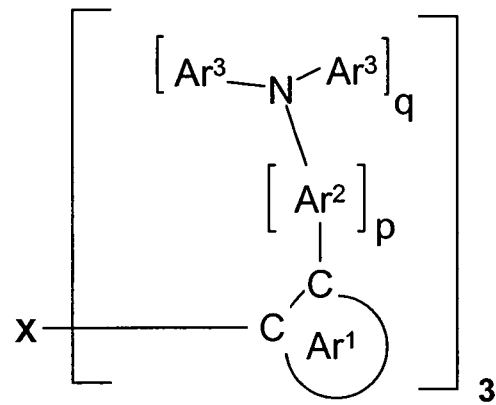
5



10

Formel (2)

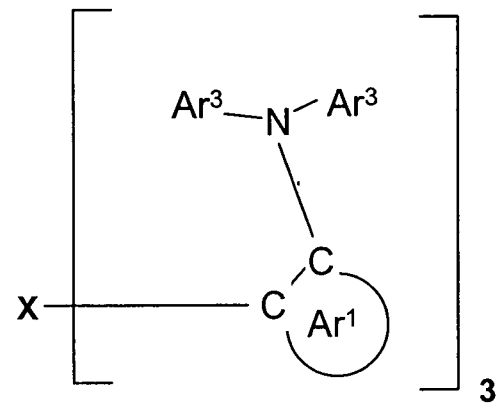
15



20

Formel (3)

25



30

Formel (4)

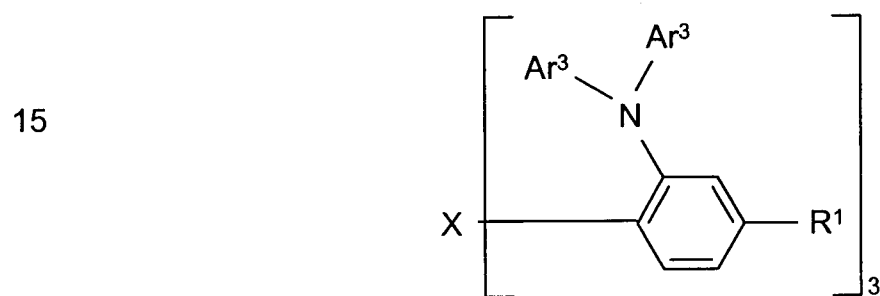
35

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist p gleich 0 oder 1 und r gleich 0 oder 1. Besonders bevorzugt ist p = 0 und r = 0.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Ar^1 zusammen mit der Gruppe C-C für Benzol, das mit einem oder mehreren Substituenten R^1 , insbesondere mit einem Substituenten R^1 , substituiert sein kann.

10 Besonders bevorzugt steht der Substituent R^1 in para-Position zu X. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Substituent R^1 ungleich Wasserstoff oder Deuterium.



20 Formel (5)

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R^1 in Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (4) oder (5) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D, F, Br, I, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ oder O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

25

30

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol R^1 in Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (4) oder (5) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D, Br, I, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können auch zwei aromatische Reste, welche an dasselbe Stickstoffatom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O, S, $S=O$, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, miteinander verknüpft sein.

Wenn der Rest R^1 ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem darstellt, so ist dieses bevorzugt ausgewählt aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt aus Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Anthracenyl, Phenylanthracenyl, 1- oder 2-Naphthylanthracenyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Fluoranthenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzanthracenyl, N-Benzimidazolyl, Phenyl-N-benzimidazolyl, N-Phenylbenzimidazolyl oder Phenyl-N-phenylbenzimidazolyl.

Insbesondere steht R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl oder Phenyl. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Ar^2 in den Formeln (1), (2) oder (3) für Naphthalin oder Benzol und kann jeweils durch R^1 substituiert sein. Besonders bevorzugt bedeutet das Symbol Ar^2 Benzol, das durch R^1 substituiert sein kann.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß den Formeln (1), (2) oder (3) sind Moleküle, bei denen $q = 1$ ist, da sie synthetisch besonders gut zugänglich sind.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist Ar^3 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 10 C-Atomen. Besonders bevorzugt stellt Ar^3 Thiophen, Phenyl oder Naphthalin dar, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können. Dabei können die beiden Gruppen Ar^3 auch durch eine Einfachbindung oder eine
- 10 bivalente Gruppe, wie oben definiert, insbesondere $C(R^2)_2$, miteinander verbunden sein.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den Formeln (1) bis (5) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (122).

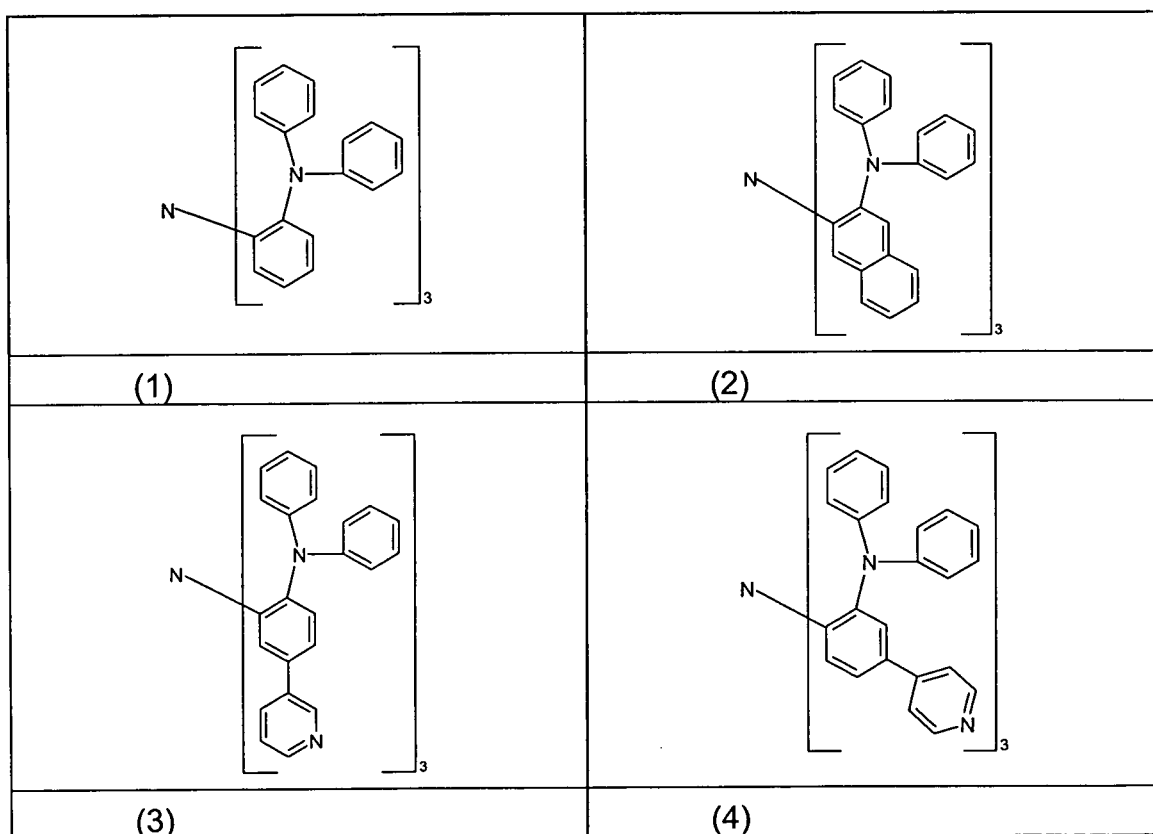
15

20

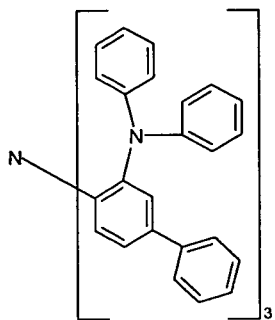
25

30

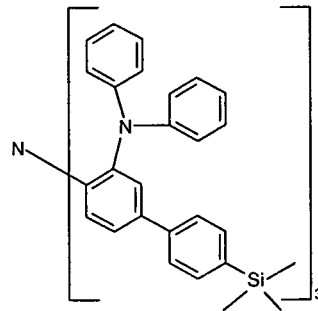
35



5

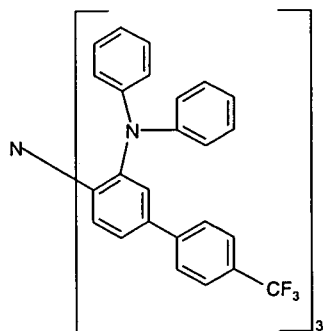


(5)

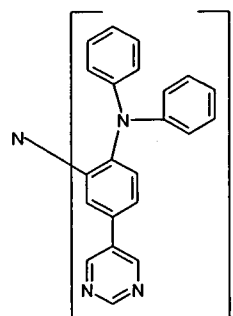


(6)

10

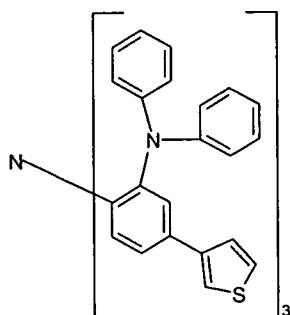


(7)

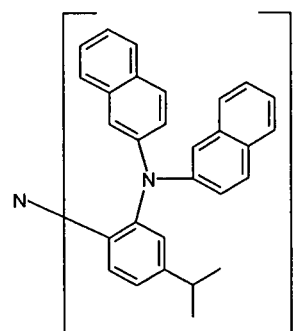


(8)

15

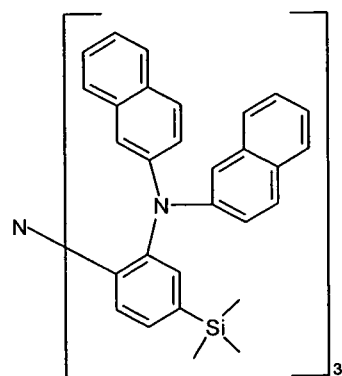


(9)

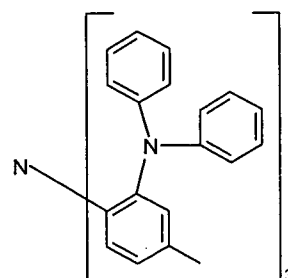


(10)

20



(11)

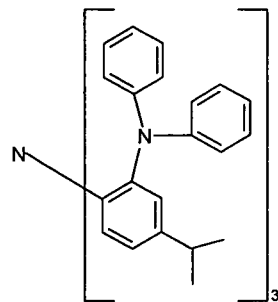
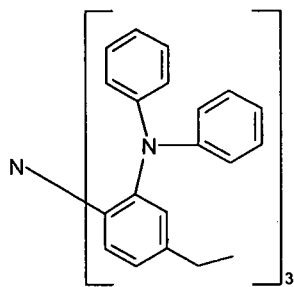


(12)

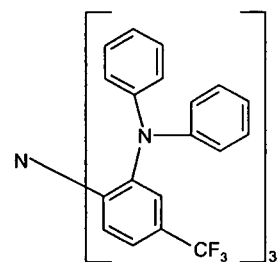
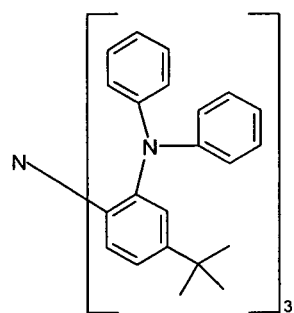
30

35

5



10

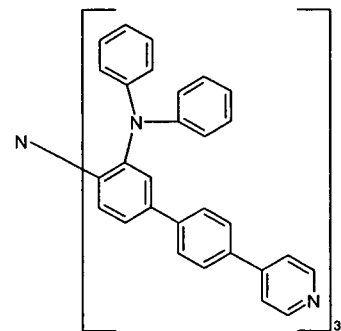
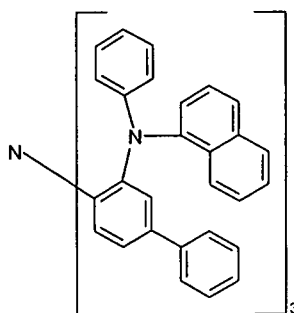


15

(15)

(16)

20

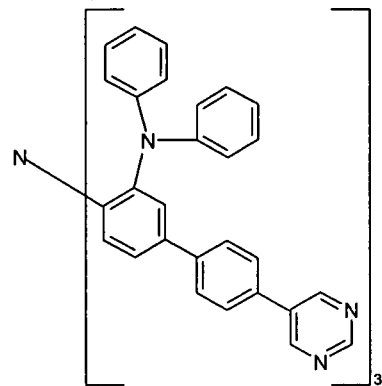
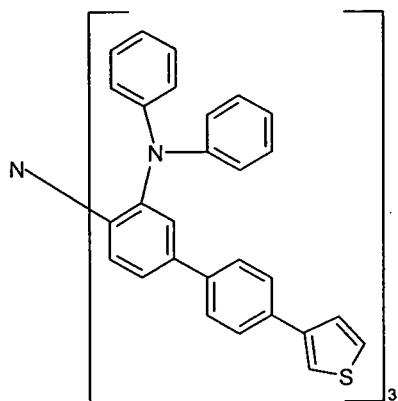


25

(17)

(18)

30



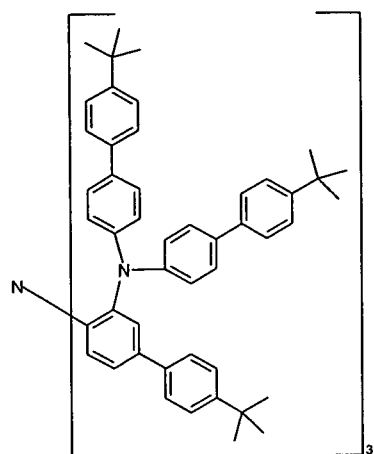
35

(19)

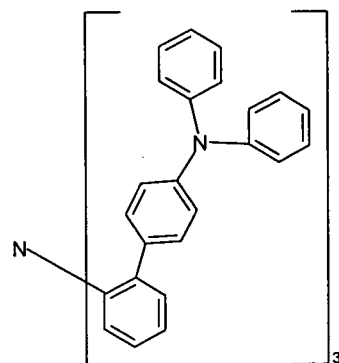
(20)

5

10



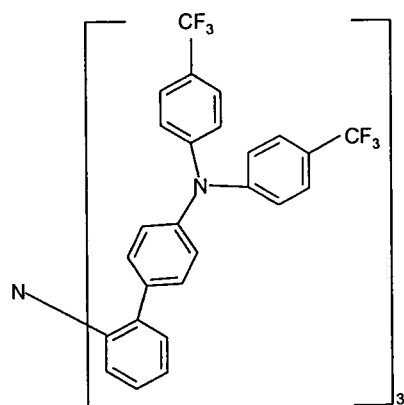
(21)



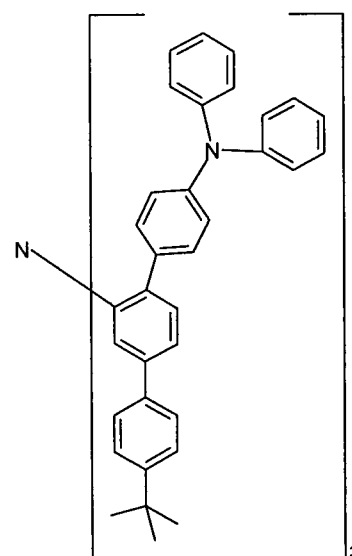
(22)

15

20



(23)

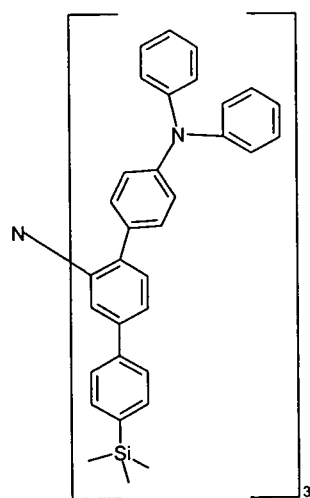


(24)

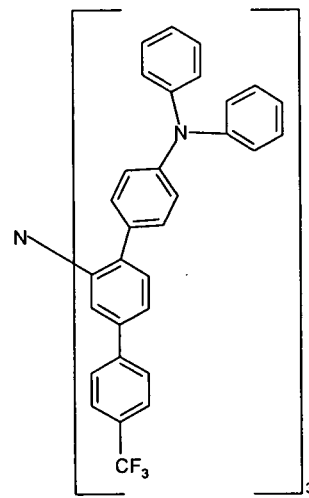
25

30

35



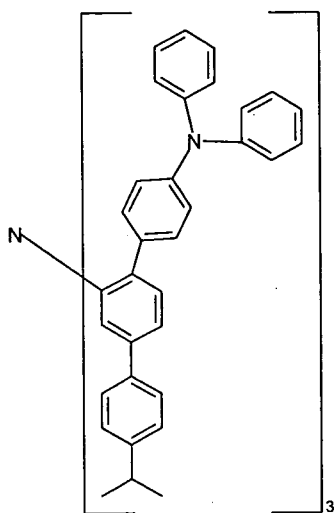
(25)



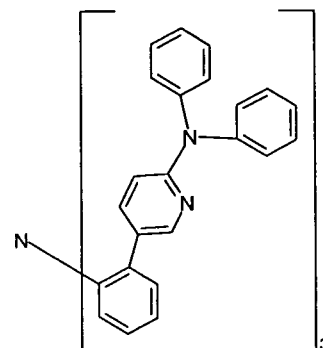
(26)

5

10



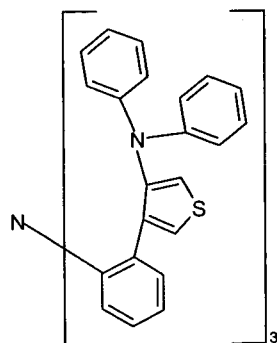
(27)



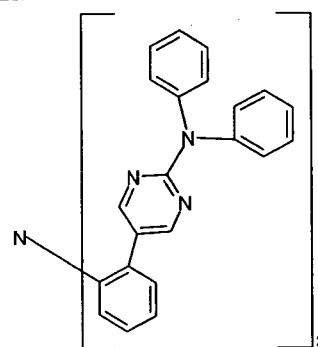
(28)

15

20



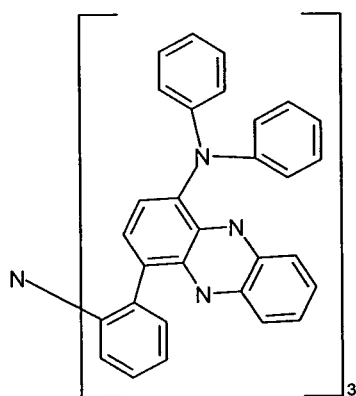
(29)



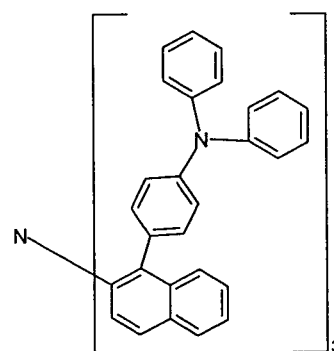
(30)

25

30



(31)

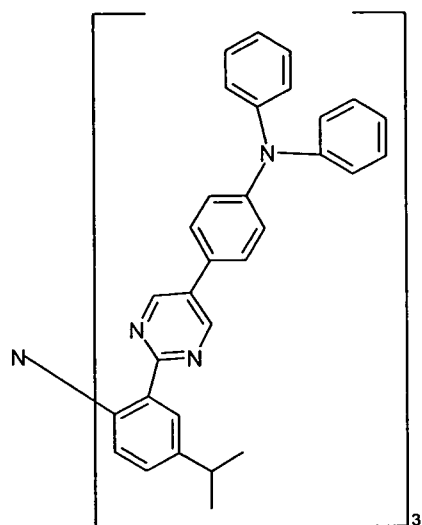


(32)

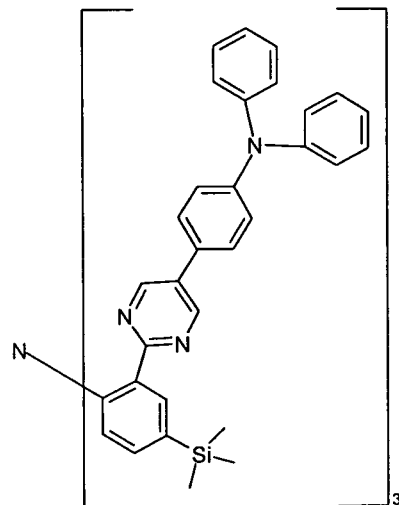
35

5

10



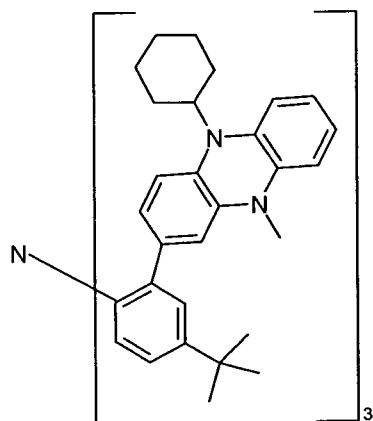
(33)



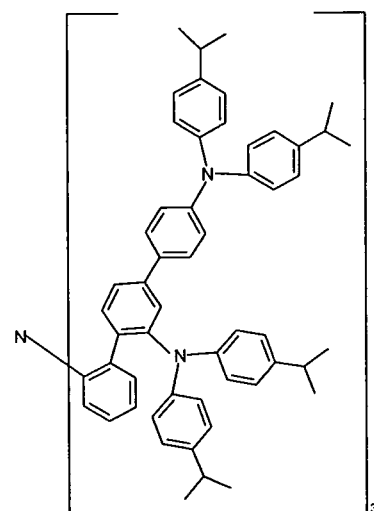
(34)

15

20



(35)

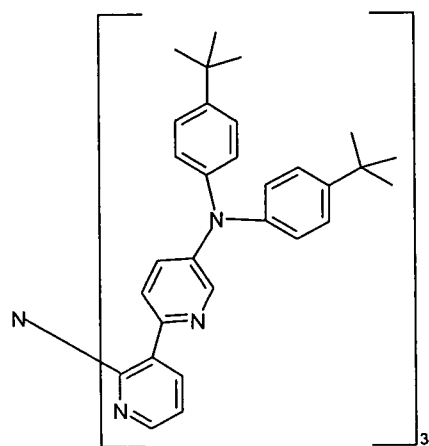


(36)

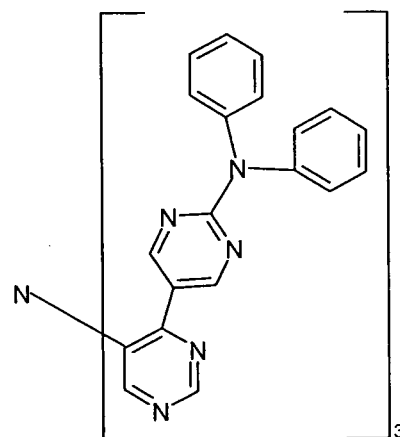
25

30

35



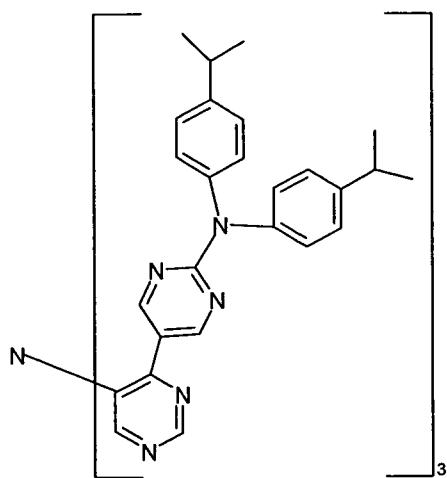
(37)



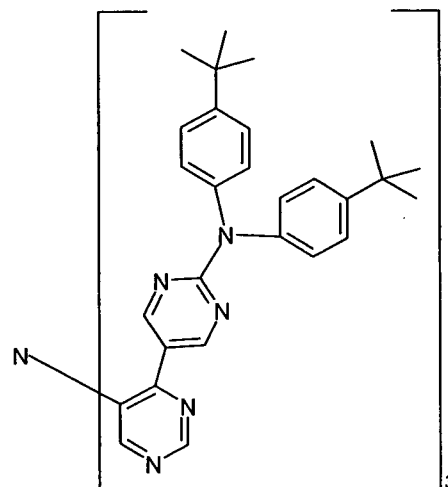
(38)

5

10



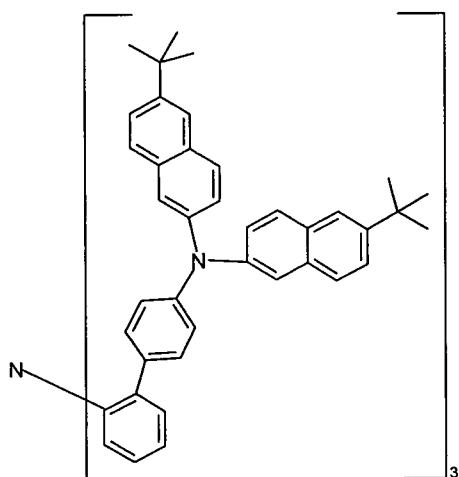
(39)



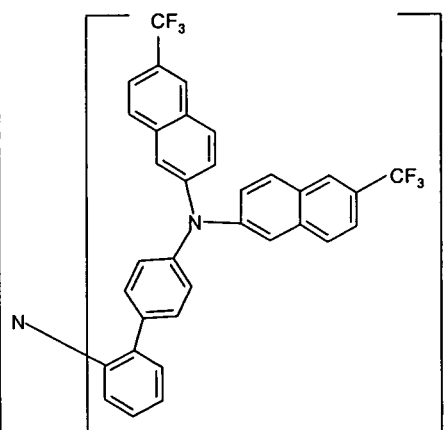
(40)

15

20



(41)

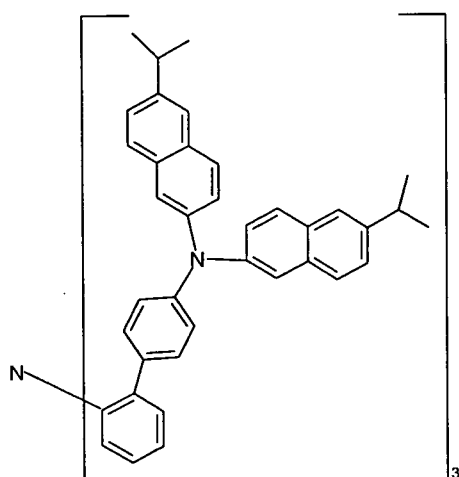


(42)

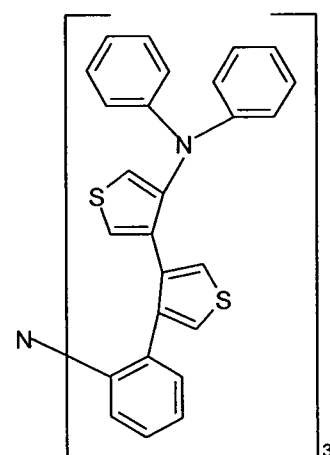
25

30

35



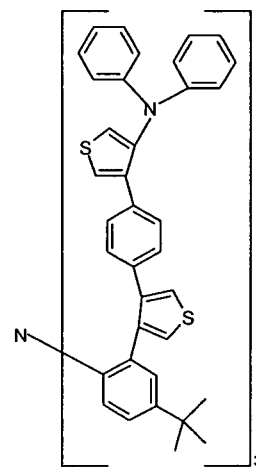
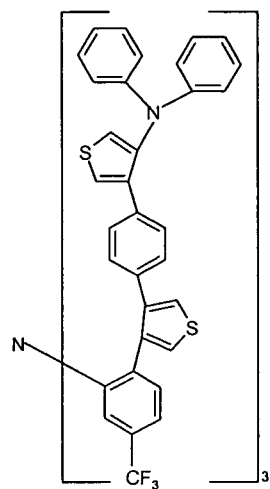
(43)



(44)

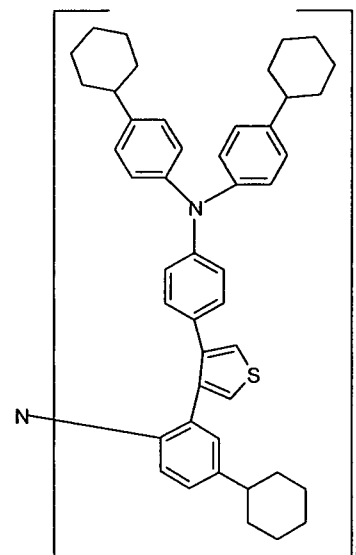
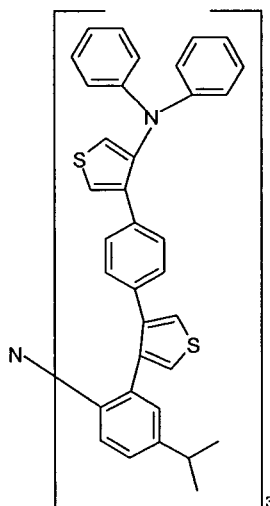
5

10



15

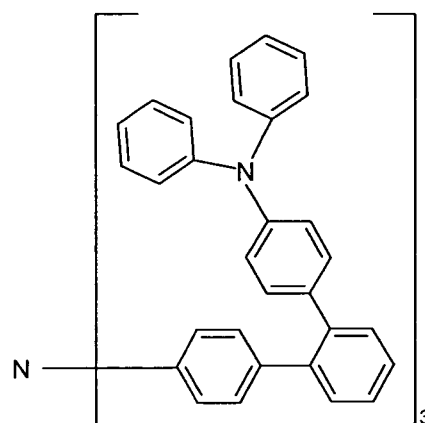
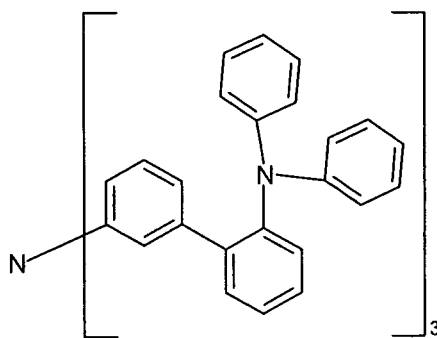
20



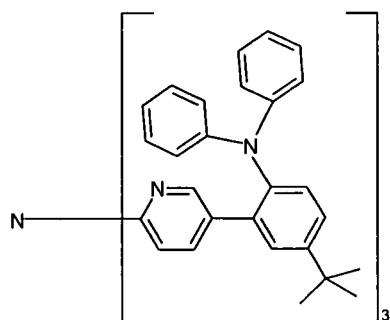
25

30

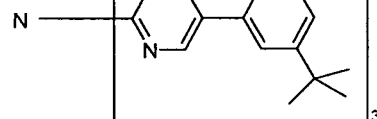
35



5

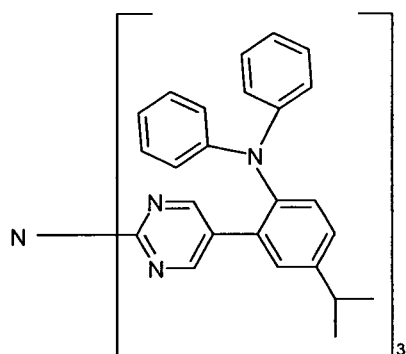


(51)

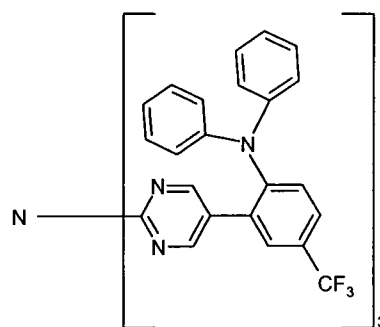


(52)

10

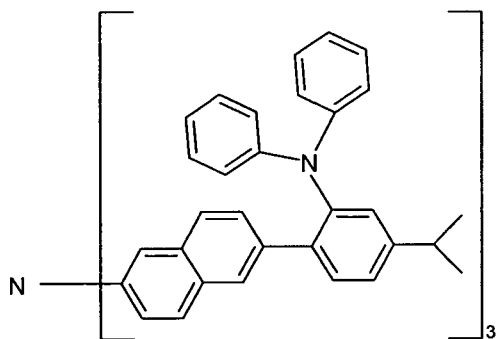


(53)

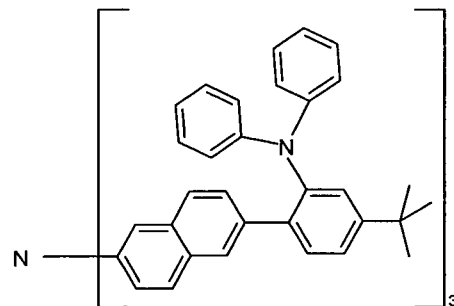


(54)

20



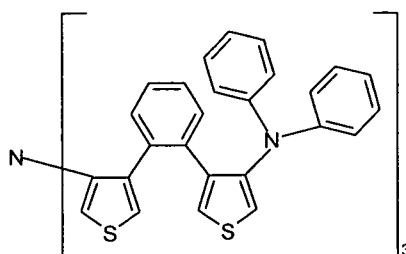
(55)



(56)

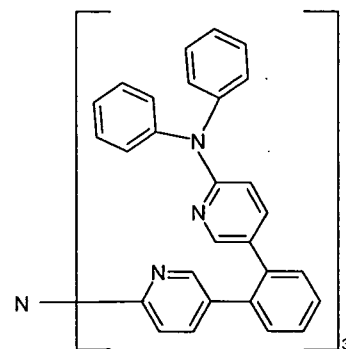
25

30



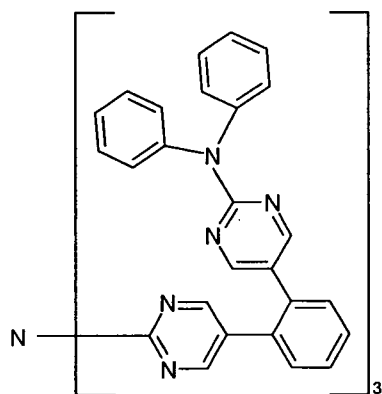
(57)

35



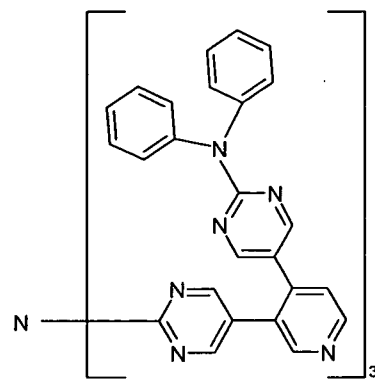
(58)

5



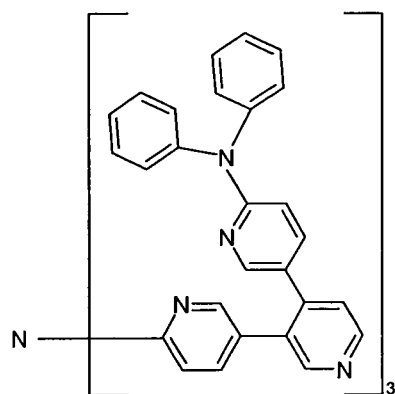
10

(59)



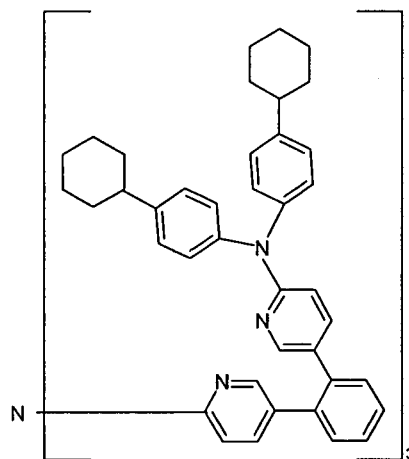
(60)

15



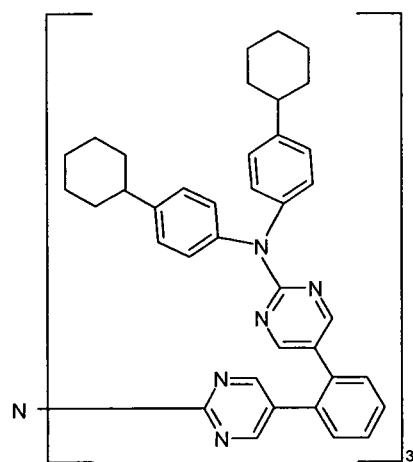
20

(61)



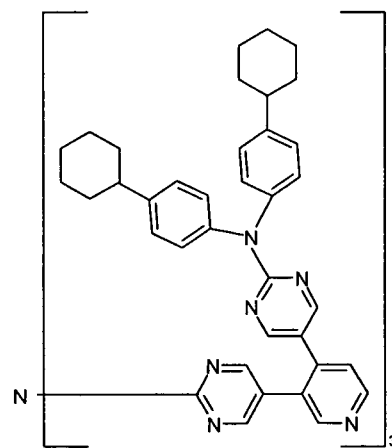
(62)

25



30

(63)

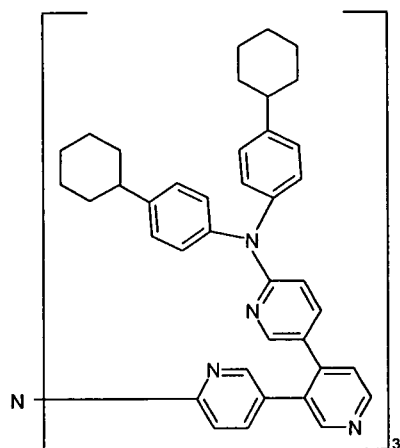


(64)

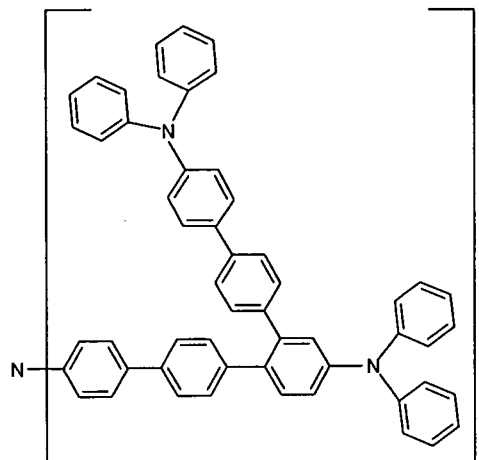
35

5

10



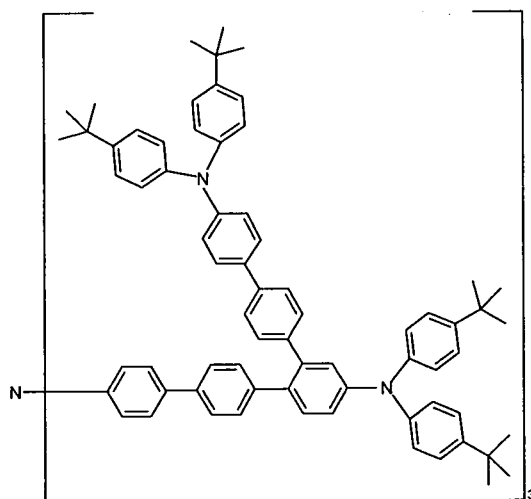
(65)



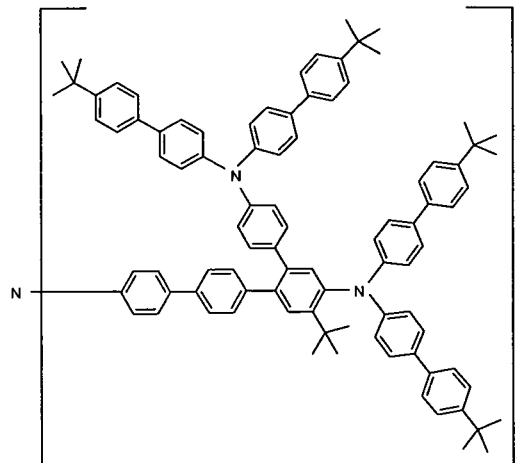
(66)

15

20



(67)

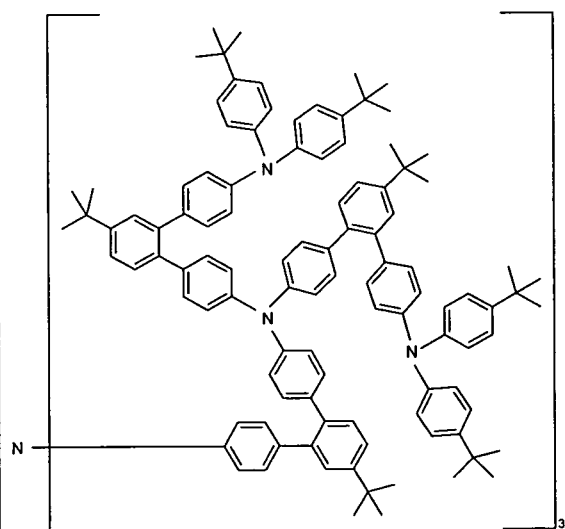


(68)

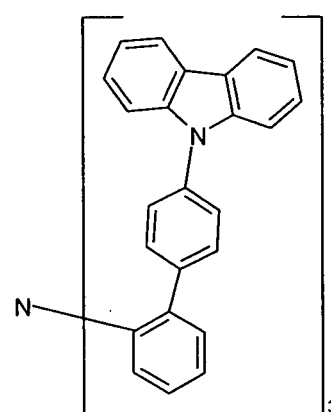
25

30

35

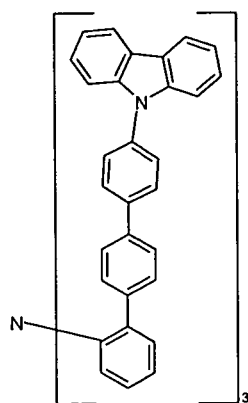


(69)



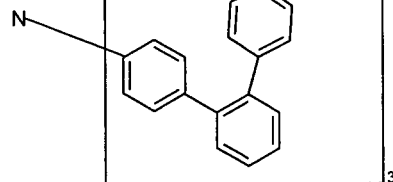
(70)

5



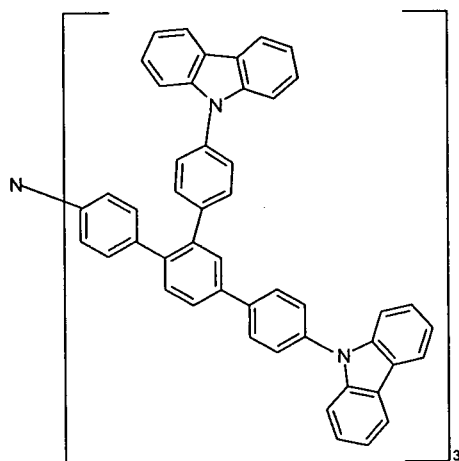
10

(71)



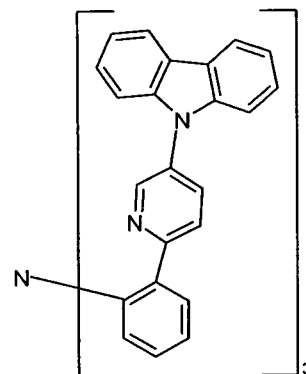
(72)

15



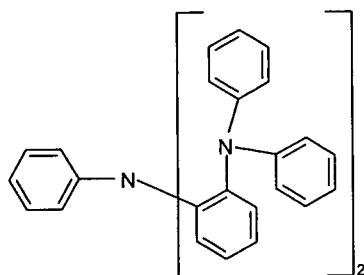
20

(73)

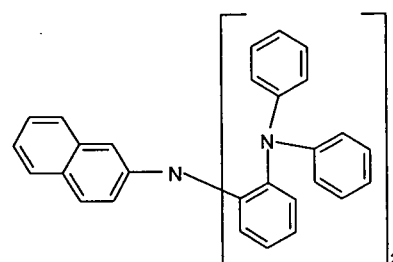


(74)

25

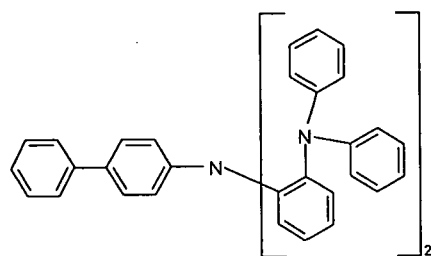


(75)



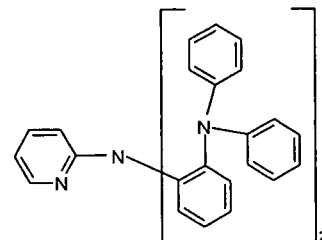
(76)

30



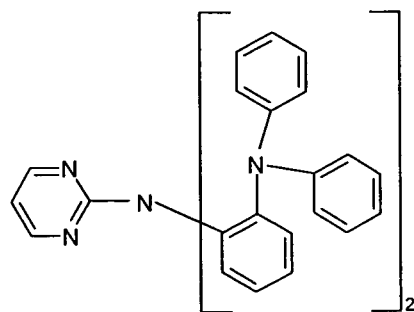
35

(77)

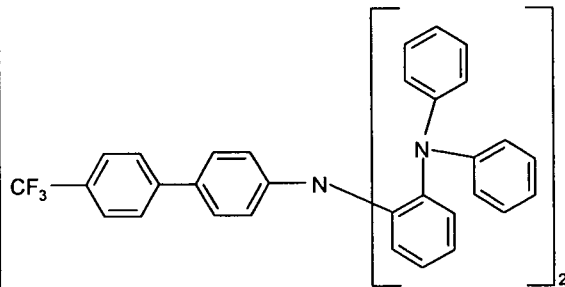


(78)

5

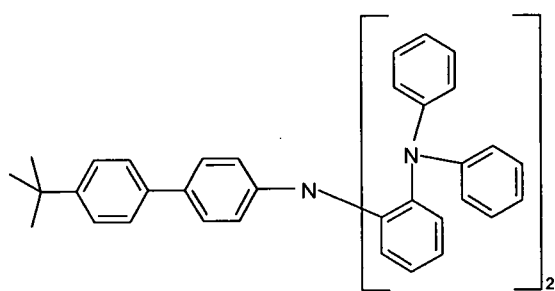


(79)

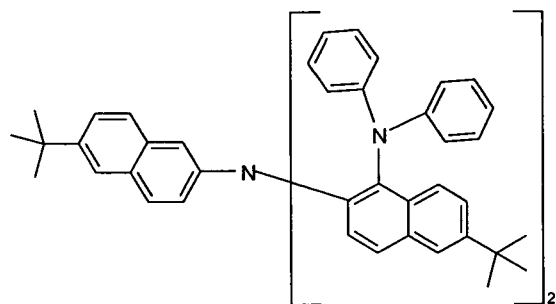


(80)

10



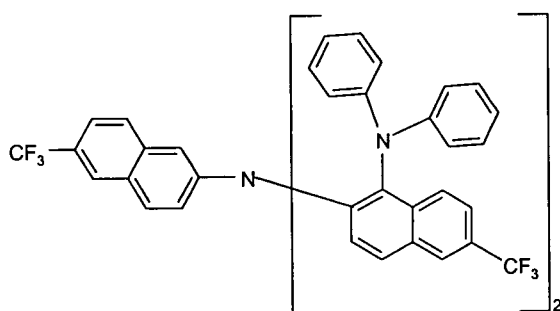
(81)



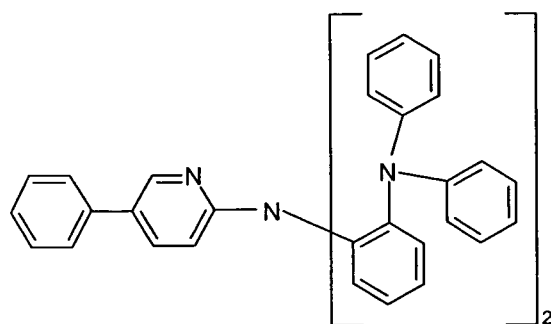
(82)

15

20



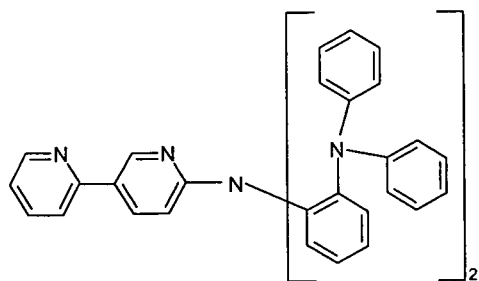
(83)



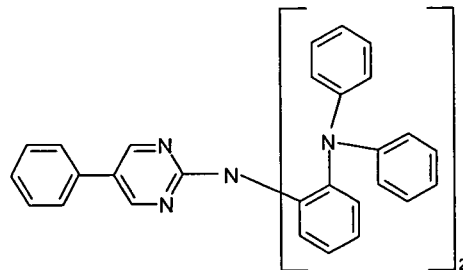
(84)

25

30



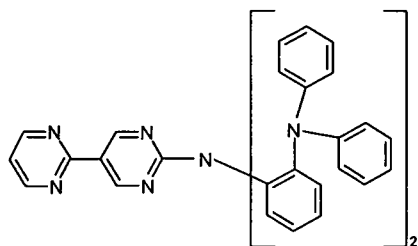
(85)



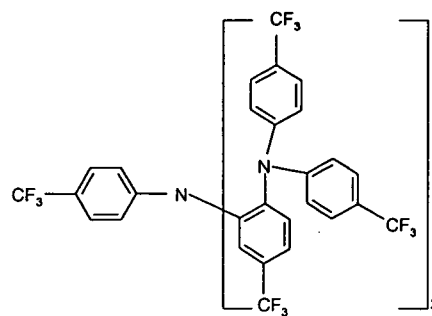
(86)

35

5

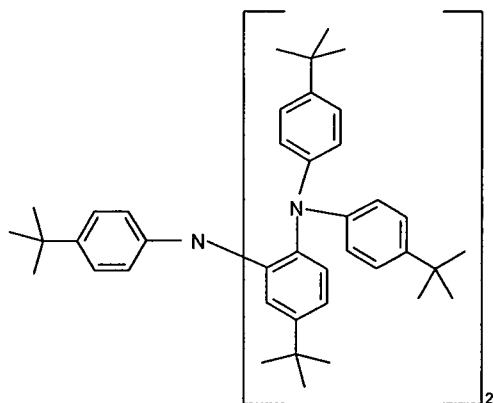


(87)

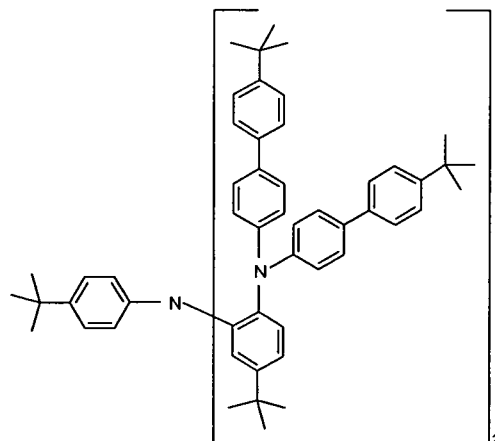


(88)

10



(89)

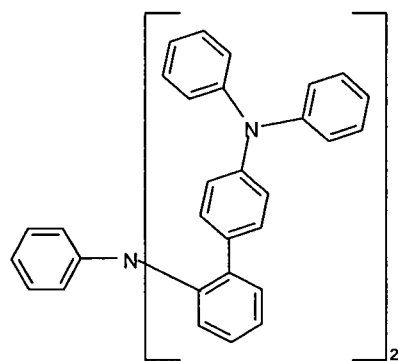


(90)

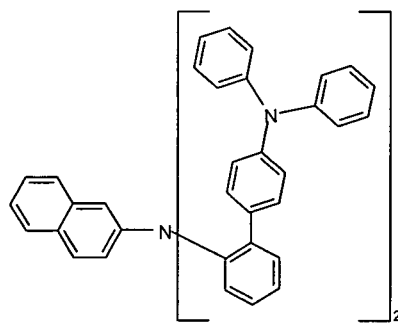
15

20

25



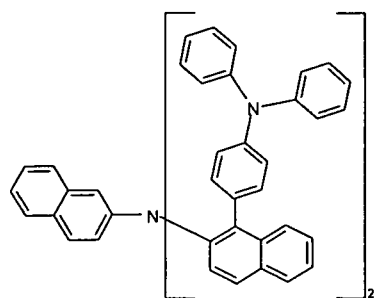
(91)



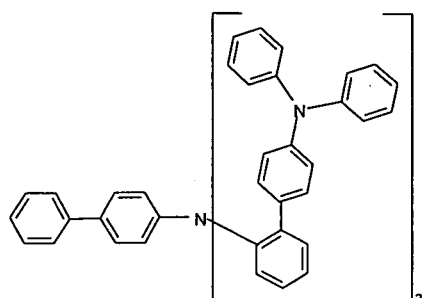
(92)

30

35

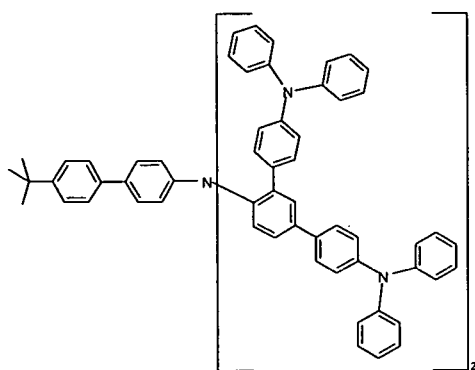


(93)

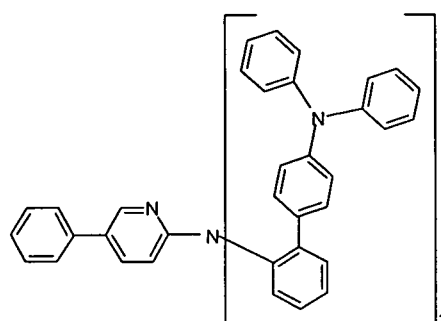


(94)

5

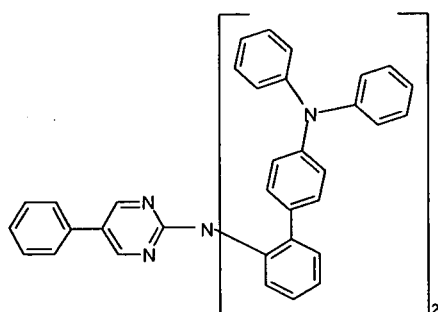


(95)

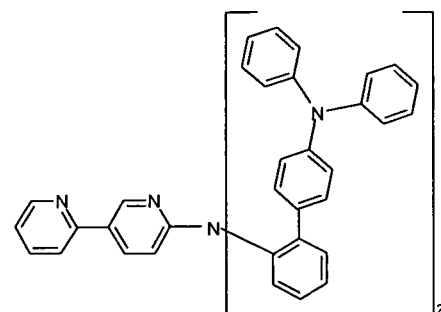


(96)

10



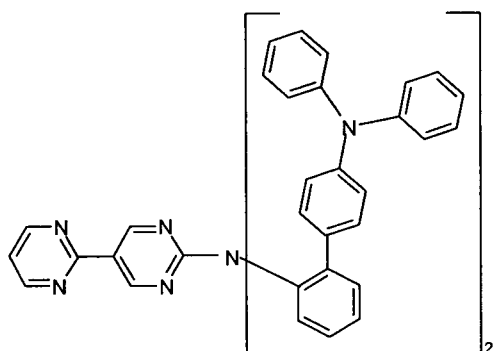
(97)



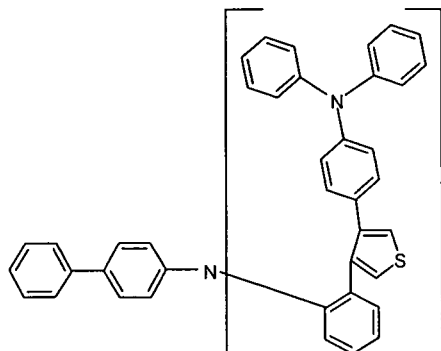
(98)

15

20



(99)

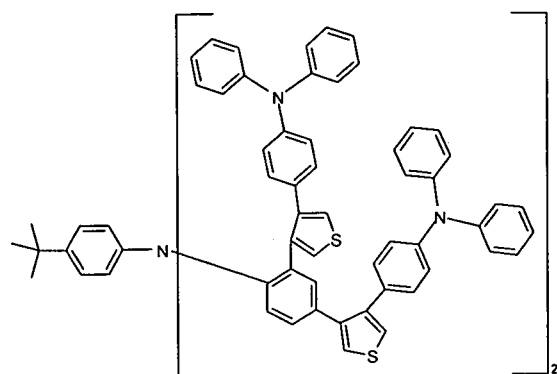


(100)

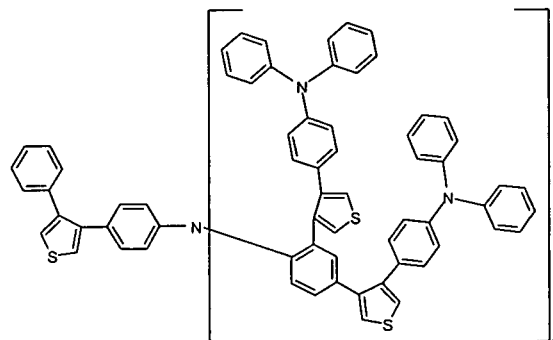
25

30

35

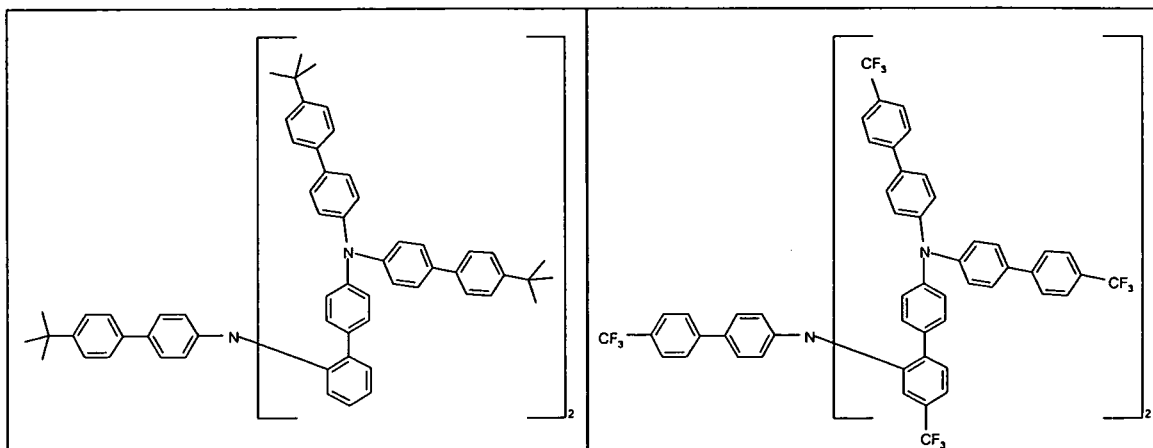


(101)



(102)

5

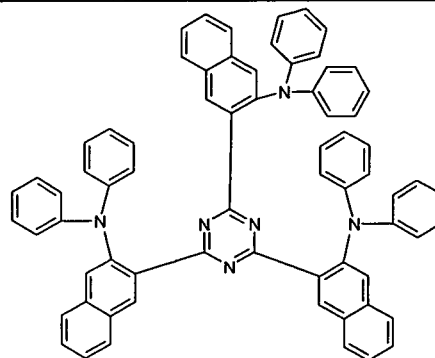
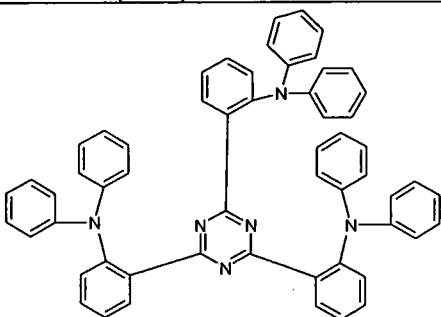


10

(103)

(104)

15

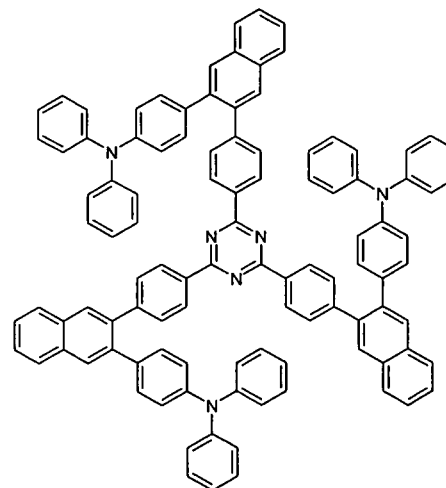
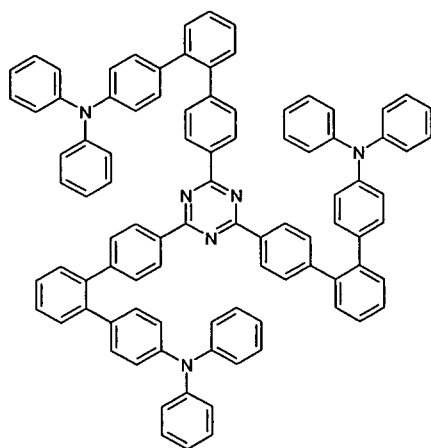


20

(105)

(106)

25



30

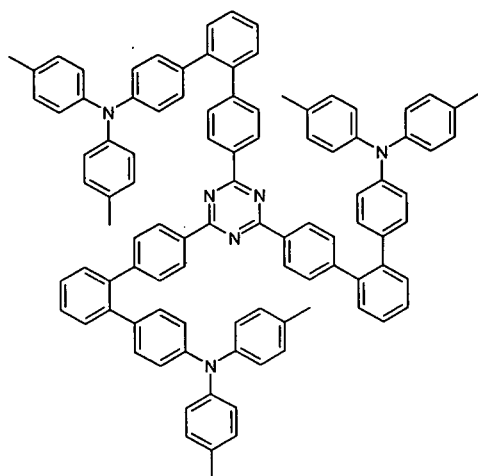
(107)

(108)

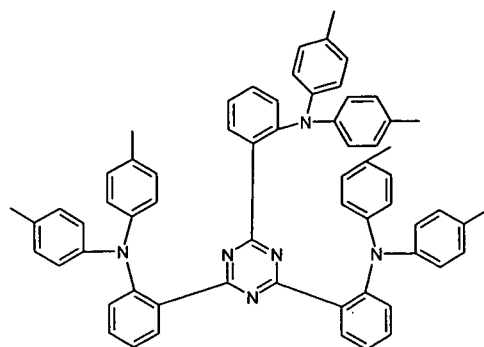
35

5

10

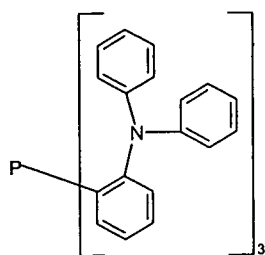


(109)

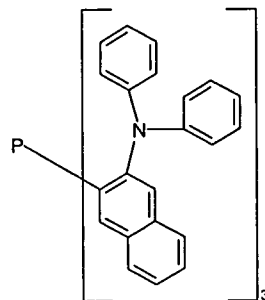


(110)

15



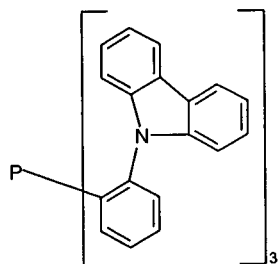
(111)



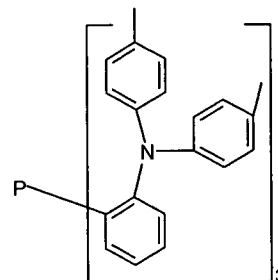
(112)

20

25



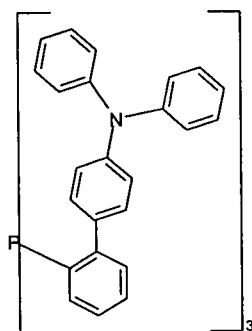
(113)



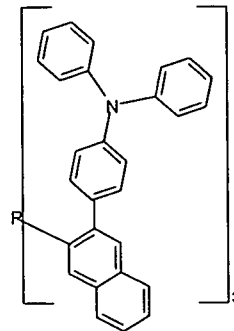
(114)

30

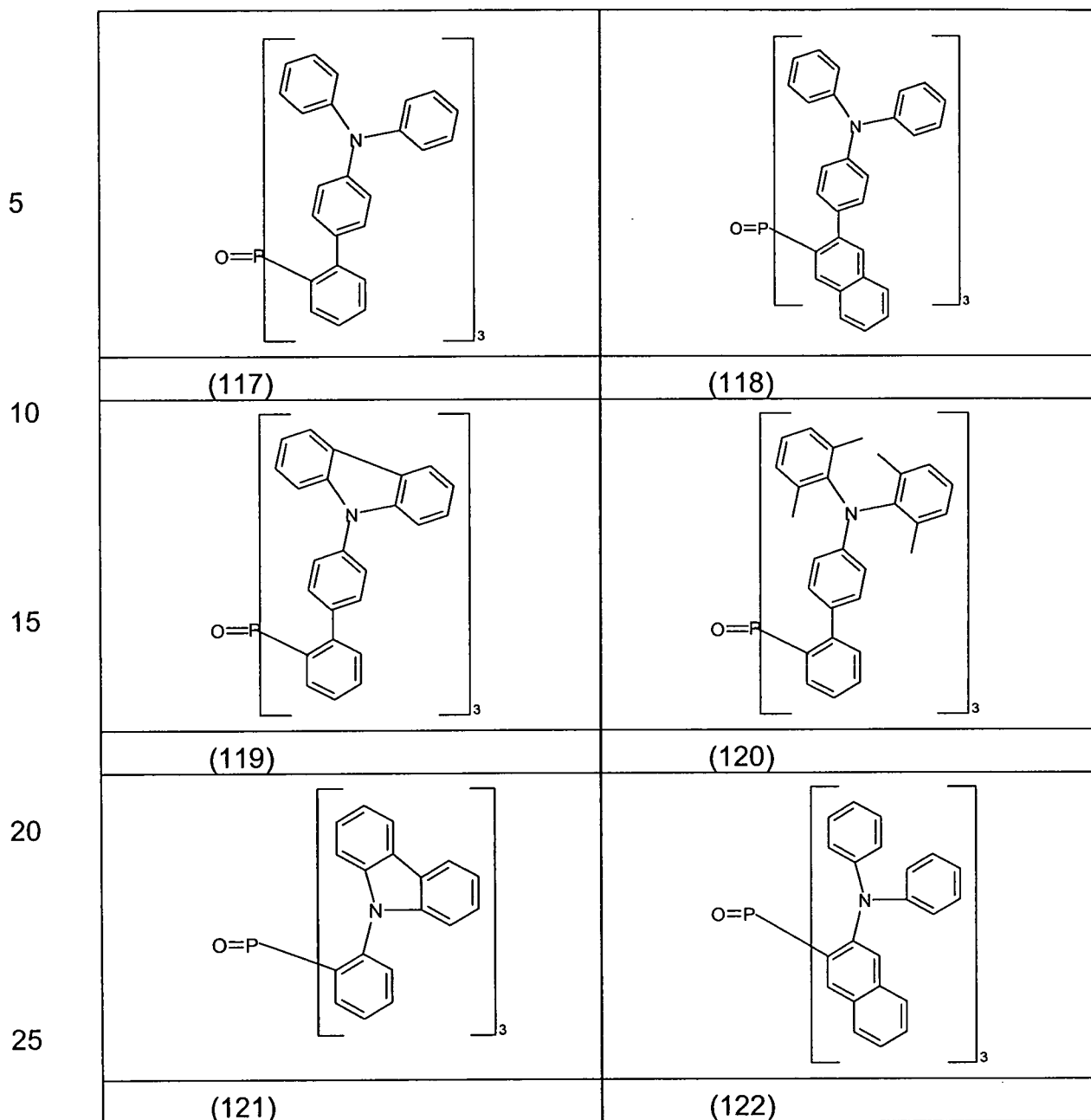
35



(115)



(116)



Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich mit dem Fachmann
 bekannten Syntheseschritten synthetisieren. Dabei hat es sich als
 besonders geeignet erwiesen, von dem zentralen Triarylamin bzw.
 entsprechenden Derivat mit anderen Gruppen X auszugehen, welches in
 ortho-Position an den Arylgruppen mit einer reaktiven Abgangsgruppe,
 insbesondere Chlor, Brom, Iod, Tosylat oder Triflat, substituiert ist. An
 diese Gruppe kann dann in einer Suzuki-Kupplung ein Boronsäurederivat
 der Gruppe $(Ar^3)_2N-Ar^2$ unter Palladium-Katalyse gekuppelt werden.

Ebenso kann an diese Gruppe in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung die Gruppe $(\text{Ar}^3)_2\text{-NH}$ gekuppelt werden. Diese Reaktionstypen sind dem Fachmann der organischen Synthese ausreichend bekannt, und er kann diese für die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen anwenden, ohne erfinderisch tätig zu werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, umfassend entweder die Einführung der Gruppe $(\text{Ar}^3)_2\text{N-Ar}^2$ als Boronsäurederivat in einer Suzuki-Kupplung oder die Einführung der Gruppe $(\text{Ar}^3)_2\text{N}$ als $(\text{Ar}^3)_2\text{NH}$ in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, in denen die Reste R^1 jeweils für eine reaktive Abgangsgruppe stehen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei ein oder mehrere Reste R^1 oder R^2 Bindungen zwischen den Verbindungen gemäß Formel (1) im Dimer, Trimer, Tetramer bzw. Pentamer bzw. Bindungen der Verbindung gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche mindestens sechs Einheiten gemäß Formel (1) aufweist. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere oder Polymere können linear oder verzweigt sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (1) direkt miteinander verknüpft sein, oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte

Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In verzweigten Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, 5 beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

10 Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) in Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentameren, Oligomeren, Polymeren und Dendrimern gelten dieselben Bevorzugungen wie oben beschrieben. Bevorzugte Wiederholeinheiten sind daher auch hier die Einheiten gemäß Formel (2), (3), (4) und (5).

15 Zur Herstellung der Oligomere, Polymere oder Dendrimere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 20 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. 25 gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. 30 gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten. Dabei eignen sich die erfindungsgemäßen Wiederholeinheiten insbesondere als Ladungstransporteinheiten für Löcher.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen 35 enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder

Polymer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die Verbindung der Formel (1) als Matrixmaterial verwendet wird. Geeignete fluoreszierende und phosphoreszierende
5 Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt. Die weitere Verbindung kann auch ein Dotierstoff sein, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) eine Lochtransport- oder Elektronentransportverbindung ist. Geeignete Dotierstoffe
10 sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen und Lösungen enthaltend mindestens eine Verbindung
15 gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer oder Polymer und mindestens ein Lösemittel, wobei das Lösemittel üblicherweise ein organisches Lösemittel ist. Derartige Lösungen sind erforderlich für die Herstellung der elektronischen Vorrichtung aus Lösung, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch
20 Druckverfahren. Diese Lösungen können auch aus Mischungen von Verbindungen der vorliegenden Erfindung enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) und entsprechende Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere,
25 Polymere oder Dendrimere eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

30 Eine elektronische Vorrichtung im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens eine Anode, mindestens eine Kathode und mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode, welche mindestens eine organische Verbindung enthält.

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. entsprechender Dimere, Trimere,

Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5 Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine
10 emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder ein entsprechendes Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthält.

15 Im vorliegenden Anmeldetext wird überwiegend auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun
20 möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs),
25 organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den
30 entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Außer Kathode, Anode und der oder den emittierenden Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten
35 enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockier-

schichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Charge-Generation Layers (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, auch dotiert sein. Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungstransport vorteilhaft sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues, grünes, gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von mehr als drei emittierenden Schichten. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emittier, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht

eingesetzt. Bei einem Matrixmaterial für fluoreszierende Verbindungen stehen bevorzugt eine oder mehrere Gruppen R^1 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere für ein aromatisches Ringsystem enthaltend Anthracen.

5

Unter einem Matrixmaterial wird in einem System aus Matrix und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einer Matrix und mehreren Dotanden wird als Matrix diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

10

Die Verbindung gemäß Formel (1) kann auch eine Komponente in einer Mischung aus mehreren Matrixmaterialien („mixed host“) eingesetzt werden, wobei es sich bei dem Emitter auch hier um einen fluores-

15 zierenden oder phosphoreszierenden Emitter handeln kann. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) in einer Mischung aus mehreren Matrixmaterialien eingesetzt wird, stellt diese Verbindung üblicherweise die lochleitende Komponente dar. Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, mit denen die Verbindung gemäß Formel (1) kombiniert werden

20 kann, sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), Carbazolderivaten (z. B. gemäß WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851, Azacarbazolen (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Ketonen (z. B. gemäß WO 04/093207 oder

25 der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008033943.1), Phosphin-oxiden, Sulfoxiden und Sulfonen (z. B. gemäß WO 05/003253), Oligophenylenen, aromatischen Aminen (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolaren Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 07/137725), Silanen (z. B. gemäß WO 05/111172), 9,9-Diarylfluorenderivaten (z. B. gemäß der nicht

30 offen gelegten Anmeldung DE 102008017591.9), Azaborolen, Boronestern (z. B. gemäß WO 06/117052), Indolocarbazolen (WO 07/063754, WO 08/056746), Triazinderivaten (WO 07/063754 oder nicht offen gelegte Anmeldung DE 102008036982.9) oder Zinkkomplexen (EP 652273 oder nicht offengelegte Anmeldung DE 102007053771.0).

35

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann sie in Kombination mit einem oder mehreren fluoreszierenden Materialien oder phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt werden. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Erfindung werden alle lumineszierenden Ir- und Pt-Verbindungen als phosphoreszierende Verbindungen angesehen. Wenn die Verbindung der Formel (1) als Matrix für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt wird, steht X bevorzugt für N, P=O oder Triazin. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und der phosphoreszierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß

dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfindarisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

5

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für fluoreszierende Verbindungen eingesetzt wird, beträgt der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%.

10

15

20

25

30

35

Bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische

Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 2,6- oder 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 07/140847. Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise die in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008035413.9 offenbarten Verbindungen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial bzw. als Elektronenblockiermaterial bzw. als Excitonenblockiermaterial eingesetzt. In solchen Verbindungen steht X bevorzugt für N oder $N(Ar^2)_3$. Die Verbindung wird dann bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektions- bzw. in einer Elektronenblockier- bzw. in einer Excitonenblockierschicht 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 und einer Emissionsschicht liegt. Eine Elektronenblockier- bzw. Excitonenblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die auf Anodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen

dotiert werden, beispielsweise mit F₄-TCNQ oder mit Verbindungen, wie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben.

5 In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Elektronentransportmaterial bzw. als Lochblockiermaterial in einer Elektronentransportschicht bzw. einer Lochblockierschicht eingesetzt. Hier ist es bevorzugt, wenn R¹ für eine Heteroarylgruppe, welche einen elektronenarmen Heterocyclus darstellt, wie beispielsweise Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Benzimidazol, Benzothiazol,
10 Triazol, Oxadiazol, Benzothiadiazol, Phenanthrolin, etc., oder für C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, S(=O)Ar oder S(O)₂Ar steht und/oder wenn X für B, P=O, P=S oder 1,3,5-Triazin steht. Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Verbindung mit Elektronendonoverbindungen dotiert ist. Eine Lochblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen
15 einer emittierenden Schicht und einer Elektronentransportschicht liegt und direkt an die emittierende Schicht angrenzt.

Auch in Polymeren können Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) entweder als Polymergrundgerüst (Backbone), als lochtransportierende
20 Einheit und/oder als elektronentransportierende Einheit eingesetzt werden. Dabei entsprechen die bevorzugten Substitutionsmuster den oben beschriebenen.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner
25 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Es sei jedoch angemerkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise
30 kleiner 10⁻⁷ mbar.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer
35 Tränergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10⁻⁵ mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall

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

5

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen Materialien aufgebracht werden, sondern auch

10

15

Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterial und Dotand.

20

Ebenso ist es möglich, einen Teil der Verbindungen aus Lösung aufzubringen und einen weiteren Teil der Verbindungen im Vakuum aufzudampfen. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und darauf eine Elektronentransportschicht aufzudampfen.

25

Abschließend soll angemerkt werden, dass alle bevorzugten und alle nicht als explizit bevorzugt genannten Merkmale der oben genannten erfindungsgemäßen Verbindungen, ihrer Verwendung in elektronischen Vorrichtungen und der elektronischen Vorrichtungen selbst beliebig miteinander kombiniert werden können. Alle resultierenden Kombinationen sind ebenfalls Bestandteil dieser Erfindung.

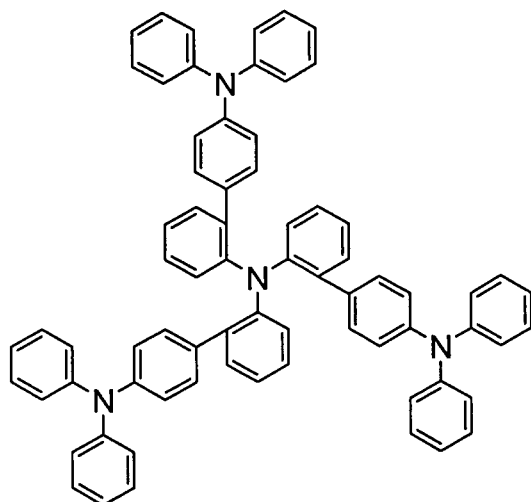
30

35

Die Erfindung wird nun durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen synthetisieren und diese in elektronischen Vorrichtungen einsetzen.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden - sofern nicht anders angegeben - unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von den Firmen
5 ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Vorstufen 2,2',2''-Tris-brom-triphenylamin [CAS 67242-18-6], 2,2',2'',4,4',4''-Hexabrom-triphenylamin [CAS 5489-72-5], 2,2',2''-Tribrom-4,4',4''-trimethyl-triphenylamin [CAS 32337-99-8], 4-(N-Diphenylamino)-phenylboronsäure [CAS 201802-67-7],
10 4-(N-Carbazolyl)-phenylboronsäure [CAS 419536-33-7] können nach Literaturmethoden dargestellt werden.

Beispiel 1: Synthese von 2,2',2''-Tris-(4-diphenylaminophenyl)-triphenylamin

Ein Gemisch aus 48.2 g (100 mmol) 2,2',2''-Tribrom-triphenylamin, 115.7 g (400 mmol) 4-(N-Diphenylamino)-phenylboronsäure, 169.8 g (800 mmol) Trikaliumphosphat, 600 ml Toluol, 200 ml Dioxan und 800 ml
30 Wasser wird unter kräftigem Rühren mit 5.5 g (18 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 24 h rühren unter Rückfluss lässt man erkalten, trennt die wässrige Phase ab, filtriert die organische über Kieselgel und engt zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf, filtriert über
35 Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1), engt das Filtrat zur Trockene ein und nimmt das zähe Öl in ca. 300 ml heißem Aceton auf. Man lässt

unter Rühren erkalten, saugt den farblosen FS ab, wäscht diesen mit 50 ml Aceton und dann dreimal mit 100 ml Ethanol. Nach Trocknen im Vakuum und sechsmaliger Umkristallisation aus DMF (ca. 6 ml/g) wird der Feststoff im Vakuum ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 380$ °C) sublimiert. Ausbeute: 53.2 g (55 mmol), 54.6 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 1 werden aus entsprechenden Aminen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 2-4). Für Beispiel 3 wird die doppelte Menge an 4-(N-Diphenylamino)-phenylboronsäure eingesetzt. Für Beispiel 4 wird anstelle von 4-(N-Diphenylamino)-phenylboronsäure 4-(N-Phenyl-1-naphthylamino)-phenylboronsäure eingesetzt.

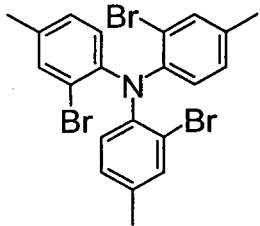
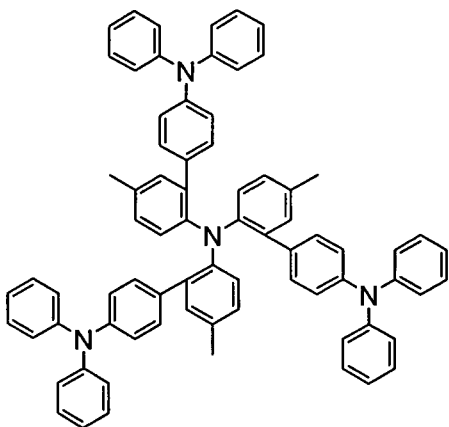
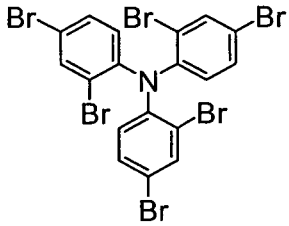
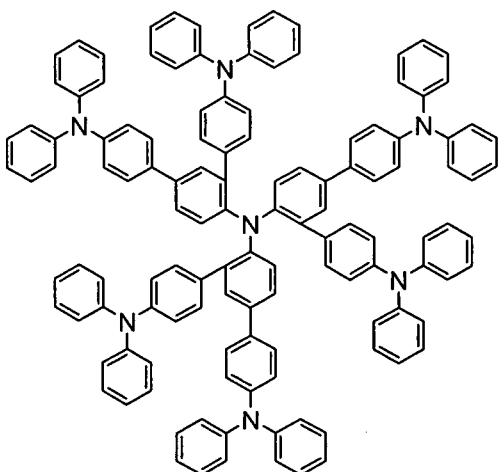
15

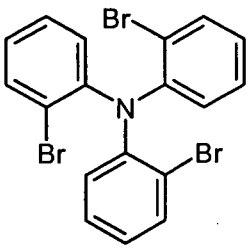
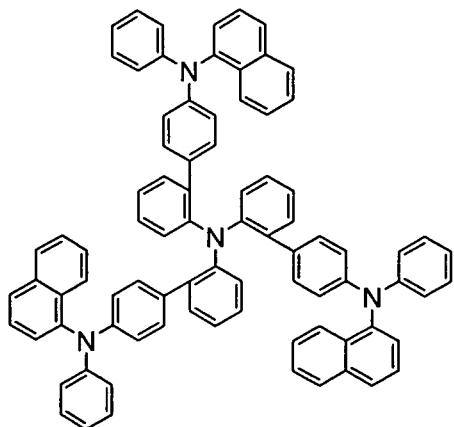
20

25

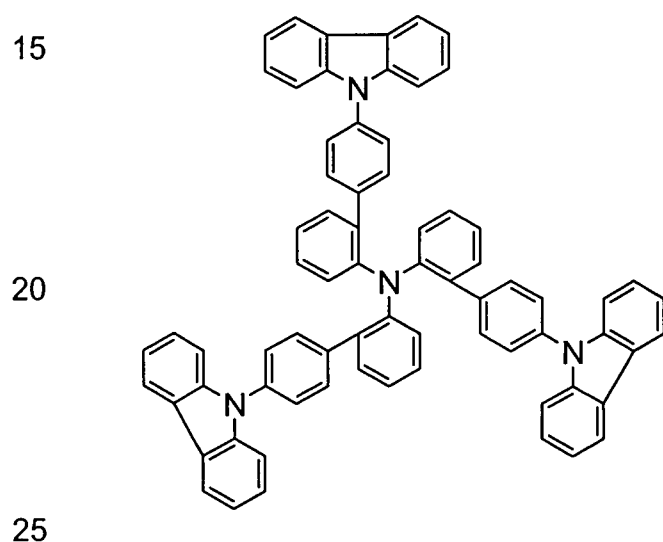
30

35

Bsp.	Amine	Produkt	Ausbeute
2			52.4 %
3			47.0 %

4			43.5 %
---	---	--	--------

Beispiel 5: Synthese von 2,2',2''-(Tris-N-carbazolyl-phenyl)-triphenylamin



Ein Gemisch aus 48.2 g (100 mmol) 2,2',2''-Tribrom-triphenylamin, 114.9 g (400 mmol) 4-(N-Carbazolyl)-phenylboronsäure, 169.8 g (800 mmol) Trikaliumphosphat, 600 ml Toluol, 200 ml Dioxan und 800 ml Wasser wird unter kräftigem Rühren mit 5.5 g (18 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 24 h rühren unter Rückfluss lässt man erkalten, trennt die wässrige Phase ab, filtriert die organische Phase über Kieselgel und engt zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf, filtriert über Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1), engt das Filtrat zur Trockene ein und nimmt das zähe Öl in ca. 300 ml heißem Aceton auf. Man lässt unter Rühren erkalten, saugt den farblosen Feststoff ab, wäscht

diesen mit 50 ml Aceton und dann dreimal mit 100 ml Ethanol. Nach Trocknen im Vakuum und fünfmaliger Umkristallisation aus Dioxan : EtOH (1:1, ca. 10 ml/g) wird der Feststoff im Vakuum ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 390$ °C) sublimiert. Ausbeute: 41.9 g (43 mmol), 43.2 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

5

Analog zu Beispiel 5 werden aus entsprechenden Aminen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 6-7):

10

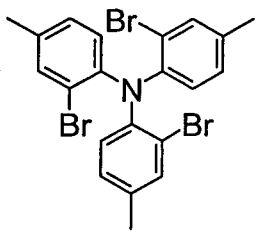
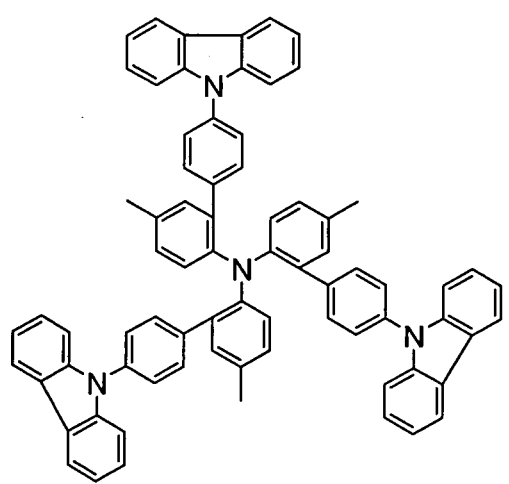
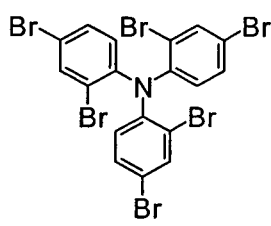
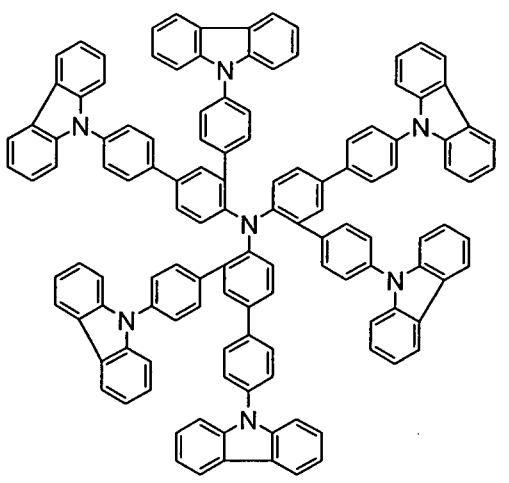
15

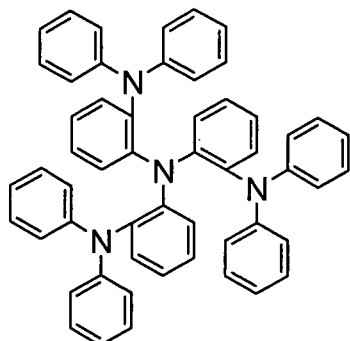
20

25

30

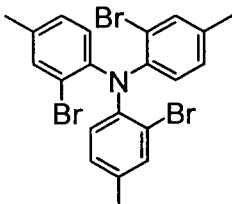
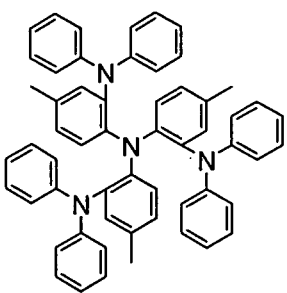
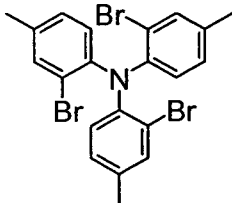
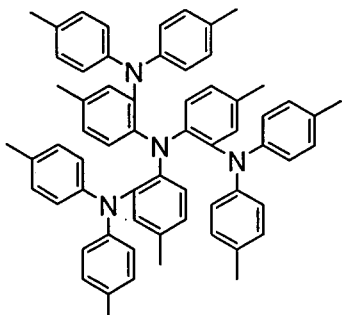
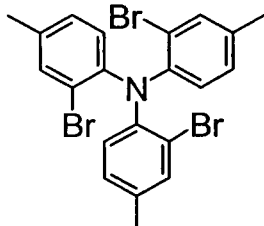
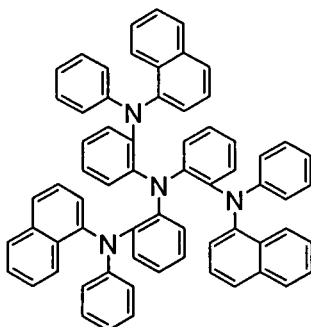
35

Bsp	Amine	Produkt	Ausbeute
6			44.3 %
7			48.0 %

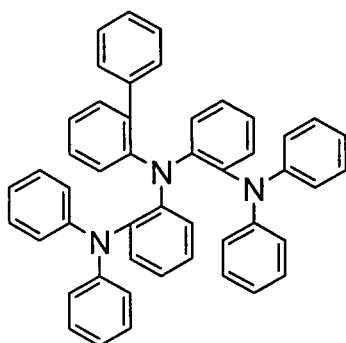
Beispiel 8: Synthese von 2,2',2''-(Tris-diphenylamino)-triphenylamin

Ein Gemisch aus 48.2 g (100 mmol) 2,2',2''-Tribrom-triphenylamin, 67.7 g (400 mmol) Diphenylamin, 57.6 g (600 mmol) Natrium-tert-butylat und 600 ml Toluol wird unter kräftigem Rühren mit 723 mg (4 mmol) Chlor-di-tert-butylphosphin und dann mit 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 24 h Rühren unter Rückfluss lässt man erkalten, versetzt mit 1000 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, filtriert diese über Kieselgel und engt zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf, filtriert über Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1), engt das Filtrat zur Trockene ein und nimmt das zähe Öl in ca. 300 ml heißem EtOH und etwas Essigsäureethylester auf. Man lässt unter Rühren erkalten, saugt den farblosen Feststoff ab und wäscht diesen dreimal mit 100 ml Ethanol. Nach Trocknen im Vakuum und fünfmaliger Umkristallisation aus DMF (ca. 3 ml / g) wird der FS im Vakuum ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 365^{\circ}\text{C}$) sublimiert. Ausbeute: 25.2 g (34 mmol), 33.8 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 8 werden aus entsprechenden Aminen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 9 bis 11).

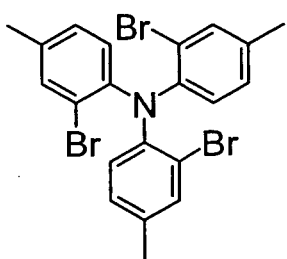
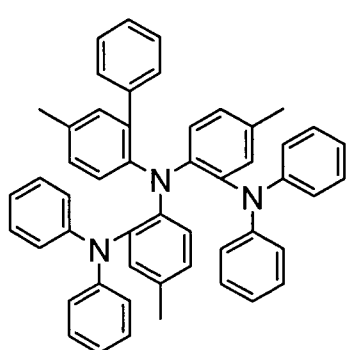
Bsp	Amine	Produkt	Ausbeute
9			44.0 %
10			46.9 %
11			60.1 %

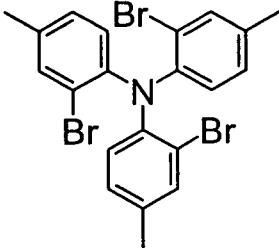
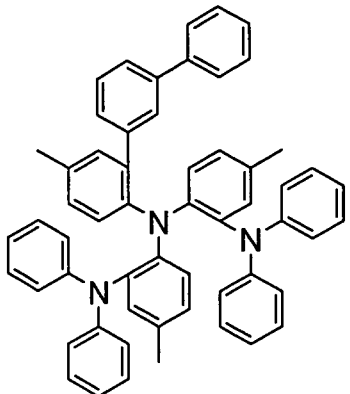
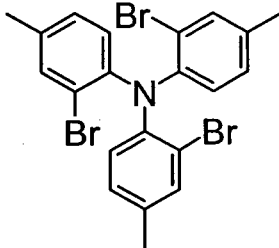
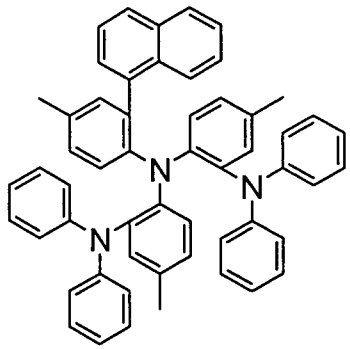
Beispiel 12: Synthese von 2,2'-Bis(diphenylamino)-2''-phenyl-triphenylamin



Ein Gemisch aus 48.2 g (100 mmol) 2,2',2''-Tribrom-triphenylamin, 33.9 g (200 mmol) Diphenylamin, 28.8 g (300 mmol) Natrium-tert-butylat und 500 ml Toluol wird unter kräftigem Rühren mit 488 mg (2.7 mmol) Chlor-di-tert-butylphosphin und dann mit 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 24 h Rühren unter Rückfluss lässt man erkalten, versetzt mit 1000 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, filtriert diese über Kieselgel und engt zur Trockene ein. Man nimmt das zähe Öl in einem Gemisch aus 400 ml Toluol, 100 ml Dioxan auf, gibt 18.3 g (150 mmol) Phenylboronsäure, 42.5 g (200 mmol) Trikaliumphosphat, 500 ml Wasser zu, versetzt dann mit 1.83 g (6 mmol) Tri-o-tolylphosphin und 224 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat und erhitzt 16 h unter kräftigem Rühren unter Rückfluss. Nach Erkalten trennt man die organische Phase ab, filtriert diese über Kieselgel und engt zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf, filtriert über Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1), engt das Filtrat zur Trockene ein und nimmt das zähe Öl in ca. 300 ml heißem Methanol und etwas Essigsäureethylester auf. Man lässt unter Rühren erkalten, saugt den beigen Feststoff ab und wäscht diesen dreimal mit 100 ml Ethanol. Nach Trocknen im Vakuum und fünfmaliger Umkristallisation aus DMF (ca. 2 ml/g) wird der Feststoff im Vakuum ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 340$ °C) sublimiert. Ausbeute: 23.9 g (36 mmol), 36.5 %, Reinheit 99.9 % (HPLC).

Analog zu Beispiel 12 werden aus entsprechenden Aminen folgende erfindungsgemäße Verbindungen erhalten (Beispiele 13 bis 15).

Bsp	Amine	Produkt	Ausbeute
13			41.3 %

5	14			28.8 %
10	15			56.7 %
15				

Beispiel 16: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten

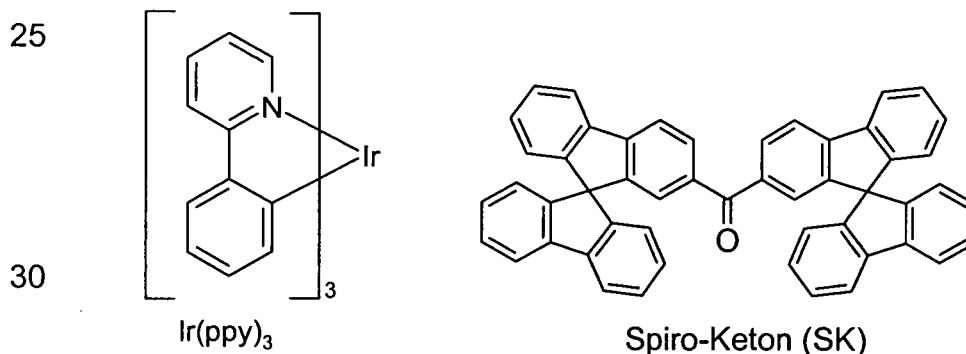
Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

Das erste Devicebeispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial Spiro-Keton und dem Gastmaterial (Dotanden) Ir(ppy)₃ besteht. Des Weiteren werden OLEDs verschiedener Aufbauten beschrieben, jeweils mit dem Gastmaterial (Dotand) Ir(ppy)₃. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

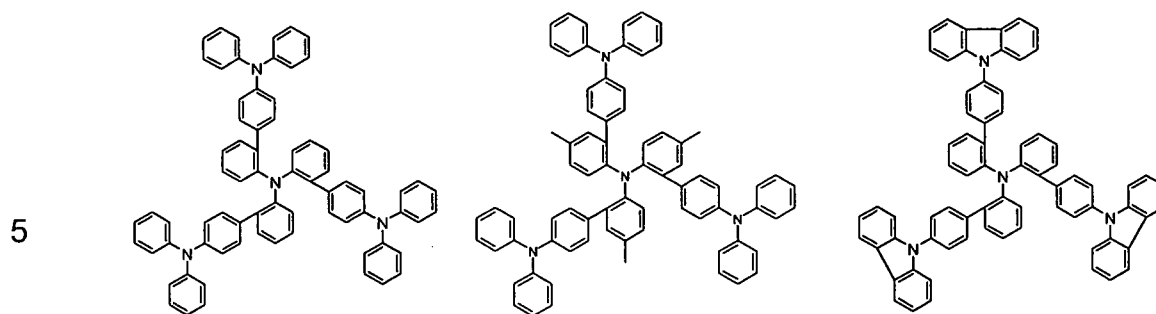
Lochinjektionsschicht (HIL) 20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren

	Lochtransportschicht 1 (HTL-1)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
	Lochtransportschicht 2 (HTL-2)	10 nm erfindungsgemäße Verbindung aus Bsp. 1
5	Emissionsschicht (EML)	40 nm Host: Spiro-Keton (SK) (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton) als Vergleich Dotand: Ir(ppy) ₃ (10 Vol.-% Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526);
10	oder Emissionsschicht (EML)	40 nm Host: 55 Vol % Spiro-Keton (SK) (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton) und 35 Vol % der erfindungsgemäßen Verbindung aus Bsp. 5 im Gemisch
15		Dotand: Ir(ppy) ₃ (10 Vol.-% Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526).
	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (Tris(chinolinato)aluminium(III)).
20	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al.

Die Strukturen von Ir(ppy)₃ und Spiro-Keton sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet:



Die Verbindungen der Beispiele 1, 2 und 5 sind im Folgenden nochmals abgebildet:



Verbindung aus Bsp. 1 Verbindung aus Bsp. 2 Verbindung aus Bsp. 5

10

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

15

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Device-Charakterisierung zusammengefasst. Die Devices enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen bei deutlich verbesserter Effizienz eine vergleichbare bzw. im Mixed-Host-System (Beispiele 19 und 20) eine erheblich verbesserte Lebensdauer.

20

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Verbindungen mit Ir(ppy)₃ als Dotand

25

Bsp.	HTL-2	EML	Max. Eff. [cd/A]	Spannung bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m ²
17 (Vergl.)	keine	90% SK 10% Ir(ppy) ₃	30	4.4	0.38/0.57	7700
18	Bsp. 1	90% SK 10% Ir(ppy) ₃	51	4.5	0.38/0.58	7000
19	Bsp. 2	90% SK 10% Ir(ppy) ₃	48	4.3	0.38/0.58	6900
20	keine	55% SK 35% Bsp. 5 10% Ir(ppy) ₃	35	4.1	0.31/0.60	11000
21	Bsp. 1	55% SK 35% Bsp. 5 10% Ir(ppy) ₃	54	4.0	0.37/0.59	17000

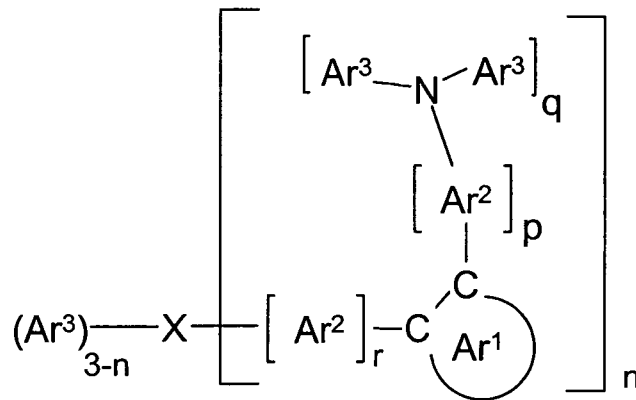
35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1)

5

10



15

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, B, P, P=O, P=S, 1,3,5-Triazin, N(Ar²)₃.

25 Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe, die zusammen mit der Gruppe C-C eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen aufspannt und die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

30 Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar², welche an dieselbe Gruppe X binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R²), C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²), P(R²) und P(=O)R², miteinander verknüpft sein;

35

- 5 Ar^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar^3 , welche an dasselbe N binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $B(R^2)$, $C(R^2)_2$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $C=C(R^2)_2$, O , S , $S=O$, SO_2 , $N(R^2)$, $P(R^2)$ und $P(=O)R^2$, miteinander verknüpft sein.
- 10 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , CHO , $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN , NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 35 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

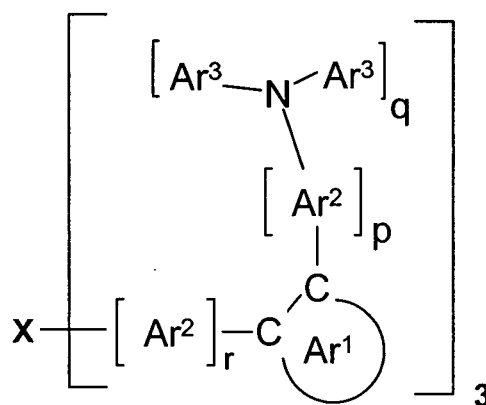
n ist 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

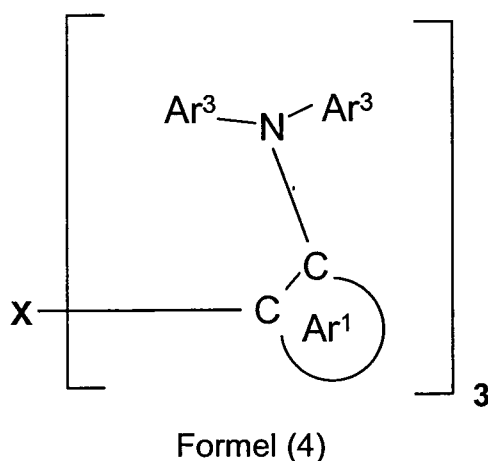
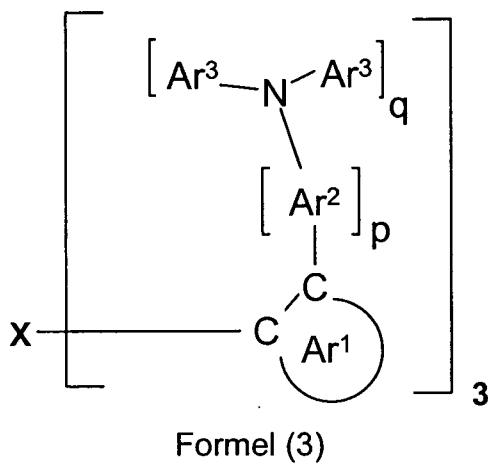
q ist 1, wenn $p = 0$ ist, und ist 1 oder 2, wenn $p = 1$ ist;

r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2.

2. Verbindungen nach Anspruch 1 gemäß Formel (2), (3) oder (4),

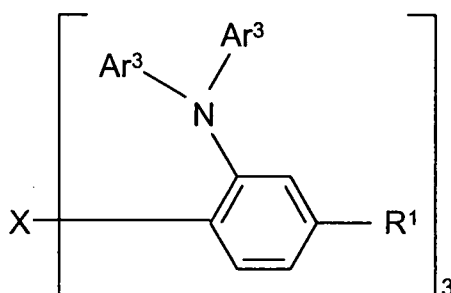


Formel (2)



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben.

- 25
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe X für N, N(Ar²)₃, P=O oder 1,3,5-Triazin steht.
- 30
4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ar¹ für Benzol steht, das mit einem oder mehreren Substituenten R¹ substituiert sein kann.
- 35
5. Verbindungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar¹ für Benzol steht, welches mit einem Substituenten R¹ ungleich H oder D in *para*-Position zu X substituiert ist, insbesondere für eine Verbindung gemäß Formel (5),



Formel (5)

10 wobei die Symbole die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben.

- 15 6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^2 für Naphthalin oder Benzol steht, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

- 20 7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^3 für Thiophen, Phenyl oder Naphthalin steht, das jeweils durch ein oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können; dabei können mehrere Reste Ar^1 auch durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, wie in Anspruch 1 beschrieben, miteinander verknüpft sein.

- 25 8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 H, D, CN, F, Br, I, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann, darstellt.

- 5 9. Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei ein oder mehrere Reste R^1 oder R^2 Bindungen zwischen den Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3), (4) oder (5) im Dimer, Trimer, Tetramer bzw. Pentamer bzw. Bindungen der Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3), (4) oder (5) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen.
- 10 10. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens eine weitere Verbindung.
- 15 11. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eine Mischung nach Anspruch 10 und mindestens ein Lösemittel.
- 20 12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass entweder die Gruppe $(Ar^3)_2N-Ar^2$ als Boronsäurederivat in einer Suzuki-Kupplung eingeführt wird oder die Gruppe $(Ar^3)_2N$ als $(Ar^3)_2NH$ in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung eingeführt wird.
- 25 13. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder Mischungen nach Anspruch 10 oder Formulierungen nach Anspruch 11 in elektronischen Vorrichtungen.
- 30 14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens eine Mischung nach Anspruch 10, insbesondere ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), 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 elektrochemischen Zellen (LECs),
- 35

organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren.

- 5 15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Matrixmaterial für fluores-
zierende oder phosphoreszierende Verbindungen eingesetzt wird
und/oder dass die Verbindung nach einem oder mehreren der
10 Ansprüche 1 bis 9 als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektions-
material bzw. als Elektronenblockiermaterial bzw. als Excitonen-
blockiermaterial eingesetzt wird und/oder dass die Verbindung nach
einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Elektronentransport-
material bzw. als Lochblockiermaterial eingesetzt wird.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/00 C07C211/54

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L C07C

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, INSPEC, 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	JP 2007 291037 A (TOYO INK MFG CO) 8 November 2007 (2007-11-08) paragraph [0010] - paragraph [0061] -----	1-4,7,8, 10-15
X	JP 2008 056625 A (TOYO INK MFG CO) 13 March 2008 (2008-03-13) page 33; compound HTM 1 -----	1-4,7,8, 10-15
X	JP 09 148072 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 6 June 1997 (1997-06-06) the whole document -----	1,2,10, 11,13-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier 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.

Z document member of the same patent family.

Date of the actual completion of the international search

14 Oktober 2009

Date of mailing of the international search report

23/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/006556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2007291037	A	08-11-2007	NONE	
JP 2008056625	A	13-03-2008	NONE	
JP 9148072	A	06-06-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/006556

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/00 C07C211/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L C07C

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, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2007 291037 A (TOYO INK MFG CO) 8. November 2007 (2007-11-08) Absatz [0010] - Absatz [0061] -----	1-4,7,8, 10-15
X	JP 2008 056625 A (TOYO INK MFG CO) 13. März 2008 (2008-03-13) Seite 33; Verbindung HTM 1 -----	1-4,7,8, 10-15
X	JP 09 148072 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 6. Juni 1997 (1997-06-06) das ganze Dokument -----	1,2,10, 11,13-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Königstein, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/006556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2007291037 A	08-11-2007	KEINE	
JP 2008056625 A	13-03-2008	KEINE	
JP 9148072 A	06-06-1997	KEINE	

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	EP2335298A1	公开(公告)日	2011-06-22
申请号	EP2009778440	申请日	2009-09-10
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 HEIL HOLGER JOOSTEN DOMINIK PFLUMM CHRISTOF GERHARD ANJA		
发明人	STOESSEL, PHILIPP HEIL, HOLGER JOOSTEN, DOMINIK PFLUMM, CHRISTOF GERHARD, ANJA		
IPC分类号	H01L51/00 C07C211/54		
CPC分类号	C07C211/54 C07C211/58 C07D209/82 C07D403/14 H01L51/0059 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/5384 Y02E10/549 C07C209/66 C07D209/86 C09K11/06 H01L51/00		
优先权	102008050841 2008-10-08 DE		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及芳族胺和电子器件，其中所述胺特别用作发光层中的基质材料和/或作为空穴传输材料和/或作为电子阻挡或激子阻挡材料和/或作为电子阻挡或激子阻挡材料。电子传输材料。