(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 8. November 2012 (08.11.2012)





(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2012/14999 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: *H01L 51/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/001600

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. April 2012 (12.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11003705.8 5. Mai 2011 (05.05.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARHAM, Amir, Hossain [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). BUESING, Arne [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). PFLUMM, Christof [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). MUJICA-FERNAUD, Teresa [ES/DE]; Gutenbergstrasse 41, 64289 Darmstadt (DE). STOESSEL, Philipp [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). EBERLE, Thomas [DE/DE]; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

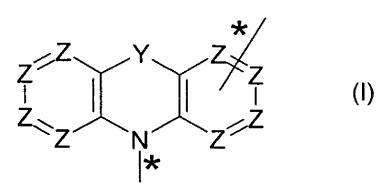
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: VERBINDUNGEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present application relates to a compound with a formula (I), the use of this compound in an electronic device, and an electronic device containing one or more compounds of the formula (I). Furthermore, the invention relates to the manufacture of the compound with the formula (I) and to a formulation containing one or more compounds with the formula (I).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Verbindung einer Formel (I), die Verwendung dieser Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I). Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung der Verbindung der Formel (I) sowie eine Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

## Verbindungen für elektronische Vorrichtungen

Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung der Formel (I), die Verwendung dieser Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I). Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung der Verbindung der Formel (I) sowie eine Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

5

20

25

30

35

Die Entwicklung von neuartigen funktionellen Verbindungen zur

Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ist aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Ziel ist hierbei die Entwicklung und Untersuchung von Verbindungen, welche bislang noch nicht in elektronischen Vorrichtungen eingesetzt wurden, sowie die Entwicklung von Verbindungen, welche ein verbessertes Eigenschaftsprofil der Vorrichtungen ermöglichen.

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung unter anderem organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnfilmtransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische Laserdioden (O-Laser) und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) verstanden.

Der Aufbau der oben genannten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

Betreffend die Leistungsdaten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sind, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, noch weitere Verbesserungen erforderlich. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau
emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen besteht
Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen.
Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als
Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eine hohe
thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen
und sich unzersetzt sublimieren lassen.

Auf dem Gebiet der elektronischen Vorrichtungen enthaltend organische
Materialien besteht Bedarf an Matrixmaterialien, insbesondere an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter
Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung der
elektronischen Vorrichtungen führen. Gerade die Eigenschaften der
Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die
Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. Bei
Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter ist es wünschenswert,
dass diese ein hochliegendes T<sub>1</sub>-Niveau (Triplettniveau) aufweisen.
Besonders relevant ist dies bei Matrixmaterialien für blau emittierende
phosphoreszierende Emitter.

20

25

5

Weiterhin ist die Bereitstellung neuer Elektronentransportmaterialien wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Bedarf an Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen.

Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B.

Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende
Emitter verwendet. Ebenfalls werden in dieser Funktion Ketone
(WO 2004/093207), Phosphinoxide, Sulfone (WO 2005/003253),
Triazinverbindungen wie Triazinylspirobifluoren (vgl. WO 2010/015306)
sowie Metallkomplexe, beispielsweise BAlq oder Bis[2-(2-

35 benzothiazol)phenolat]-zink(II), verwendet.

In den Anmeldungen WO 2006/067976 und WO 2008/123189 werden Carbazolderivate, welche mit elektronenarmen Heterocyclen wie beispielsweise Triazin derivatisiert sind, zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen offenbart. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an neuen Verbindungen zur Verwendung als Funktionsmaterialien für elektronische Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen zur Verwendung als Matrixmaterialien oder als Elektronentransportmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Nochmals insbesondere besteht Bedarf an Verbindungen, mit denen eine Verbesserung der Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtung erreicht werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die technische Aufgabe zu Grunde, Verbindungen bereitzustellen, welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wie beispielsweise OLEDs eignen, und welche insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter und/oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, dass sich Verbindungen der unten angegebenen Formel (I) ausgezeichnet zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen eignen, besonders als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter und als Elektronentransportmaterialien. Diese Verbindungen weisen kennzeichnenderweise eine elektronenarme Gruppe A auf, welche über einen aromatischen Sechsring als Abstandsgruppe an ein Dihydroacridinderivat gebunden ist.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung einer Formel (I)

Formel (I),

5

10

15

20

25

WO 2012/149999

-4-

wobei über mindestens eine der mit \* gekennzeichneten Bindungen eine Gruppe der Formel (II) gebunden ist

Formel (II),

15

20

25

30

35

wobei in Formel (II) wiederum die Bindung zur Einheit gemäß Formel (I) kennzeichnet, und

wobei in Formel (I) für den Fall, dass an der mit \* gekennzeichneten Bindung keine Gruppe der Formel (II) gebunden ist, dort ein Rest R<sup>2</sup> gebunden ist,

und wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden

- eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann und welche mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S enthält oder mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehr Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S enthält, oder
- eine Ketogruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup>
   substituiert sein kann, oder
- eine Phosphoroxidgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder

- 5 -

- eine Schwefeloxidgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;
- Y ist eine divalente Gruppe ausgewählt aus  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ , C=O,  $Si(R^2)_2$ ,  $NR^2$ , O, S, S=O und  $S(=O)_2$ ;

5

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N, bzw. ist C mit daran gebundener Gruppe A;
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>2</sup> oder N;

10

Ar<sup>1</sup> ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

 $15 R^1$ 

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $B(OR^3)_2$ , CHO,  $C(=O)R^3$ ,  $CR^3=C(R^3)_2$ , CN,  $C(=O)OR^3$ ,  $C(=O)N(R^3)_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $OSO_2R^3$ ,  $OR^3$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^3)_2$ , C=O, C=S,  $C=NR^3$ , -C(=O)O-,  $-C(=O)NR^3$ -,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ , -O-, -S-, SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, CI, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen,

25

20

30

kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

das jeweils durch einen oder mehrere Reste R3 substituiert sein

5

10

15

20

25

30

35

-6-

 $R^2$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $B(OR^3)_2$ , CHO, C(=0)R<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>=C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, CN, C(=0)OR<sup>3</sup>,  $C(=O)N(R^3)_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $OSO_2R^3$ ,  $OR^3$ , S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C=C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, B(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, CHO, C(=O)R<sup>4</sup>, CR<sup>4</sup>=C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, CN, C(=O)OR<sup>4</sup>, C(=O)N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, OR<sup>4</sup>, S(=O)R<sup>4</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>4</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>-, -C=C-, Si(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>4</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>4</sup>-, NR<sup>4</sup>, P(=O)(R<sup>4</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>

 $R^4$ 

ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>4</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>4</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>3</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

5

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R<sup>4</sup> miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

15

10

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

wobei Reste R<sup>2</sup> als Bestandteile von Gruppen Z keine an das Ringsystem von Formel (I) ankondensierten Ringe bilden dürfen; und

20

wobei weiterhin die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position an den aromatischen Sechsring gebunden ist, wenn die Gruppe der Formel (II) an das Stickstoffatom in Formel (I) gebunden ist;

und wobei weiterhin die folgenden Verbindungen ausgenommen sind:

25

30

35

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis

5

10

15

20

25

30

35

60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung weitere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenden Heteroatome, so gelten diese.

Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass gemäß dieser Definition unter einer Heteroarylgruppe insbesondere keine Gruppe verstanden wird, bei der ein oder mehrere nichtkonjugierte (nicht heteroaromatische) Ringe, wie beispielsweise ein Piperidinring, mit aromatischen oder heteroaromatischen Ringen kondensiert sind.

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

- 9 -

Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. 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 nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp<sup>3</sup>hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein sp-hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarvlamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe oder durch eine Silvlgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

30

35

5

10

15

20

25

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,

Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cisoder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, 5 Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-10 imidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, 15 Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-20 Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen
Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen
Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkinylgruppe
mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen
durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen
substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, iPropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl,
Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl,
Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl,
Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl

verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2.2.2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, 5 i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, 10 Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Unter einer Ketogruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Gruppe der folgenden Formel (K) verstanden:

Formel (K),

wobei  $R^1$  wie oben definiert ist und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Einheit von Formel (II) darstellt. Bevorzugt stellt  $R^1$  in Formel (K) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen dar, bei der eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^3C=CR^3$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^3)_2$ , C=O, C=S,  $C=NR^3$ , -C(=O)O-,  $-C(=O)NR^3$ -,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ , -O-, -S-, SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und bei der ein oder mehrere H-Atome durch D, F, CI, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können. Besonders bevorzugt stellt  $R^1$  in Formel (K) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann.

30

Unter einer Phosphoroxidgruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Gruppe der folgenden Formel (P) verstanden:

Formel (P),

wobei R<sup>1</sup> wie oben definiert ist und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Einheit von Formel (II) darstellt. Bevorzugt stellt R<sup>1</sup> in Formel (P) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen dar, bei der eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C=C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, NR<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und bei der ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können. Besonders bevorzugt stellt R<sup>1</sup> in Formel (P) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann.

20

5

Unter einer Schwefeloxidgruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Gruppe der folgenden Formel (S) verstanden:

$$\begin{array}{ccc}
25 & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& &$$

Formel (S),

wobei R<sup>1</sup> wie oben definiert ist, der Index a gleich 1 oder 2 sein kann und die gestrichelte Bindung die Bindung an die Einheit von Formel (II) darstellt. Bevorzugt stellt R<sup>1</sup> in Formel (S) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen dar, bei der eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch

R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C=C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-,

 $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ , -O-, -S-, SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und bei der ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können. Besonders bevorzugt stellt  $R^1$  in Formel (S) ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen dar, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann.

5

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:

15

10

Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:

20

25

Unter der Formulierung, dass Reste R<sup>2</sup> als Bestandteile von Gruppen Z keine an das Ringsystem von Formel (I) ankondensierten Ringe bilden dürfen, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere verstanden, dass das Ringsystem von Formel (I) nicht durch ankondensierte Heterocyclen, wie beispielsweise Pyrrol-, Indol- und Piperidinringe erweitert sein darf.

35

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verbindung zusätzlich zu der in Formel (I) gezeigten

10

15

20

25

30

35

Arylaminogruppe keine weitere Arylaminogruppe. Besonders bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Verbindung zusätzlich zu der in Formel (I) gezeigten Aminogruppe keine weitere Aminogruppe.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat n einen Wert von 0 oder 1, besonders bevorzugt von 0.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Gruppe Ar<sup>1</sup> ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen darstellt, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können. Besonders bevorzugt stellt die Gruppe Ar<sup>1</sup> eine Arylengruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen dar, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, ganz besonders bevorzugt Phenylen oder Naphthylen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Gruppe Y ausgewählt ist aus  $C(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $NR^2$ , O und S. Besonders bevorzugt ist die Gruppe Y gleich  $C(R^2)_2$ .

Weiterhin ist es bevorzugt, dass keine, eine, zwei oder drei Gruppen X pro Gruppe der Formel (II) gleich N sind, wobei nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen X gleichzeitig gleich N sind. Besonders bevorzugt ist nicht mehr als eine Gruppe X pro Gruppe der Formel (II) gleich N, ganz besonders bevorzugt ist keine Gruppe X gleich N.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass keine, eine, zwei oder drei Gruppen Z pro aromatischem Sechsring gleich N sind, wobei nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen Z gleichzeitig gleich N sind. Besonders bevorzugt ist nicht mehr als eine Gruppe Z pro aromatischem Sechsring gleich N, ganz besonders bevorzugt ist keine Gruppe Z gleich N.

Bevorzugt ist weiterhin R<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub> oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder

cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH2-Gruppen durch -C=C-, -R³C=CR³-, Si(R³)2, C=O, C=NR³, -NR³-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR³- ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

Bevorzugt sind weiterhin diejenigen Gruppen R<sup>1</sup>, welche nicht an eine Gruppe A binden, gleich H.

5

15

20

25

30

35

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind eine oder mehrere der Gruppen R<sup>1</sup> in Formel (II), welche Bestandteil einer Gruppe X sind oder an eine Gruppe Ar<sup>1</sup> binden, zusätzlich unter Ausbildung eines Rings an einen benachbarten Ring gebunden.

 $R^2$  ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$  oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-C \equiv C_-$ ,  $-R^3C \equiv CR^3_-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C \equiv O$ ,  $C \equiv NR^3$ ,  $-NR^3_-$ ,  $-O_-$ ,  $-S_-$ ,  $-C(\equiv O)O_-$  oder  $-C(\equiv O)NR^3_-$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

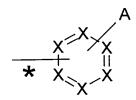
 $R^3$  ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, CN, Si( $R^4$ )3, N( $R^4$ )2 oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$ 

substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-C\equiv C$ -,  $-R^4C\equiv CR^4$ -,  $Si(R^4)_2$ ,  $C\equiv O$ ,  $C\equiv NR^4$ ,  $-NR^4$ -, -O-, -S-,  $-C(\equiv O)O$ - oder  $-C(\equiv O)NR^4$ - ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^3$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Gruppe der Formel (II) eine Struktur der folgenden Formel (II-1) auf:

10

5



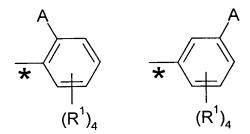
15 Formel (II-1),

wobei A, R<sup>1</sup> und X wie oben definiert sind. Bevorzugt ist in diesem Fall die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position am aromatischen Sechsring gebunden.

20

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formel (II-1) stellen die folgenden Formeln (II-1-1) und (II-1-2) dar:

25



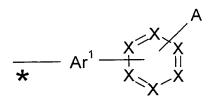
30

35

Formel (II-1-1) Formel (II-1-2),

wobei A und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Gruppe der Formel (II) eine Struktur der folgenden Formel (II-2) auf:



Formel (II-2),

5

wobei A, Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> und X wie oben definiert sind. Bevorzugt ist in diesem Fall die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position am aromatischen Sechsring gebunden.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formel (II-2) stellen die folgenden Formeln (II-2-1) und (II-2-2) dar:

Formel (II-2-1)

Formel (II-2-2),

20

35

wobei A, Ar<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Gruppe der Formel (II) eine Struktur der folgenden Formel (II-3) auf:

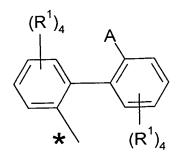
25 X \* \* \*

30 Formel (II-3),

wobei A, R<sup>1</sup> und X wie oben definiert sind und wobei eine oder mehrere Gruppen R<sup>1</sup>, welche an einen der Sechsringe binden, zusätzlich unter Ausbildung eines Rings an einen benachbarten Ring gebunden sein können. Bevorzugt ist in Formel (II-3) die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position am aromatischen Sechsring gebunden.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formel (II-3) stellen die folgenden Formeln (II-3-1) bis (II-3-6) dar:

5



(R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>

(R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>

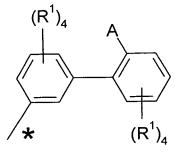
(R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>

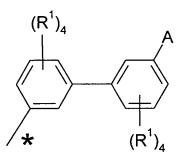
10

Formel (II-3-1)

Formel (II-3-2)

15



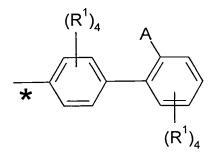


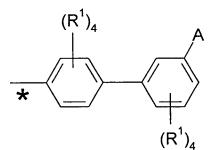
20

Formel (II-3-3)

Formel (II-3-4)

25





Formel (II-3-5)

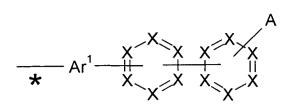
Formel (II-3-6),

30

wobei A und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Gruppe der Formel (II) eine Struktur der folgenden Formel (II-4) auf:

- 19 -



Formel (II-4),

5

wobei A, Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> und X wie oben definiert sind und wobei eine oder mehrere Gruppen R<sup>1</sup>, welche an einen der Sechsringe binden, zusätzlich unter Ausbildung eines Rings an einen benachbarten Ring gebunden sein können. Bevorzugt ist in Formel (II-4) die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position am aromatischen Sechsring gebunden.

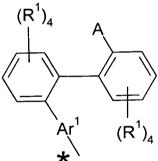
Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formel (II-4) stellen die folgenden Formeln (II-4-1) bis (II-4-6) dar:

 $(R^1)_4$ 

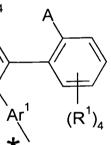
15

20

10



Formel (II-4-1)

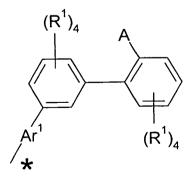


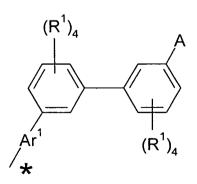
Formel (II-4-2)

 $(R^1)_4$ 



30





Formel (II-4-4)

- 20 -

$$+ Ar^{1}$$

$$(R^{1})_{4}$$

$$+ Ar^{1}$$

$$(R^{1})_{4}$$

$$(R^{1})_{4}$$

$$(R^{1})_{4}$$

$$(R^{1})_{4}$$
Formal (II-4-6)

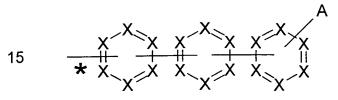
Formel (II-4-5)

5

Formel (II-4-6),

wobei A und Ar<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind.

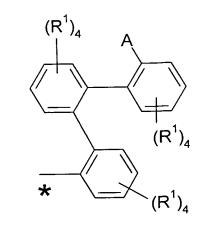
10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Gruppe der Formel (II) eine Struktur der folgenden Formel (II-5) auf:



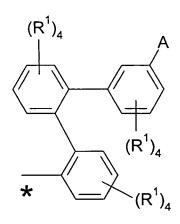
Formel (II-5),

- wobei A, R<sup>1</sup> und X wie oben definiert sind und wobei eine oder mehrere 20 Gruppen R<sup>1</sup>, welche an einen der Sechsringe binden, zusätzlich unter Ausbildung eines Rings an einen benachbarten Ring gebunden sein können. Bevorzugt ist in Formel (II-5) die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position am aromatischen Sechsring gebunden.
- 25 Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formel (II-5) stellen die folgenden Formeln (II-5-1) bis (II-5-18) dar:

- 21 -



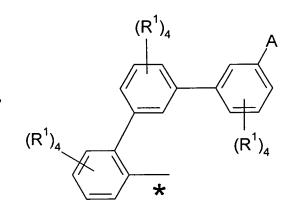
5



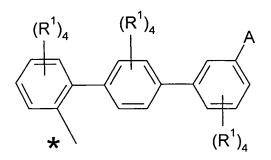
Formel (II-5-2)

15  $(R^1)_4$   $(R^1)_4$   $(R^1)_4$ 

Formel (II-5-3)



Formel (II-5-4)

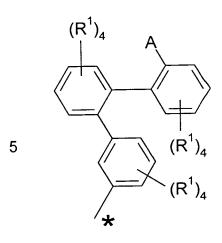


Formel (II-5-6)

30

20

- 22 -



10 Formel (II-5-7)

$$(R^{1})_{4}$$

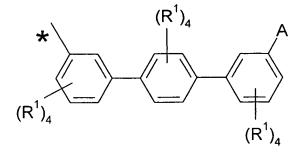
$$(R^{1})_{4}$$

$$(R^{1})_{4}$$

Formel (II-5-9)

Formel (II-5-10)

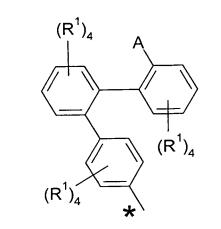
25 
$$(R^1)_4$$
 A  $(R^1)_4$  30  $(R^1)_4$   $(R^1)_4$ 

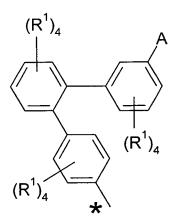


Formel (II-5-11)

Formel (II-5-12)

- 23 **-**

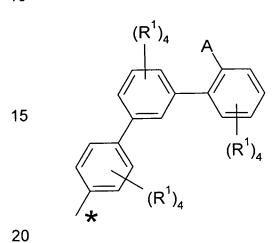


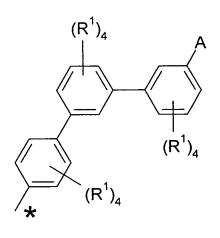


10 Formel (II-5-13)

5

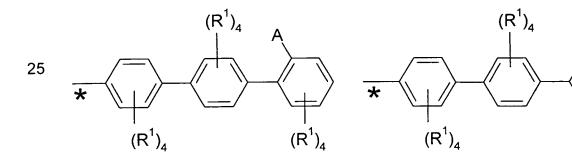
Formel (II-5-14)





Formel (II-5-15)

Formel (II-5-16)



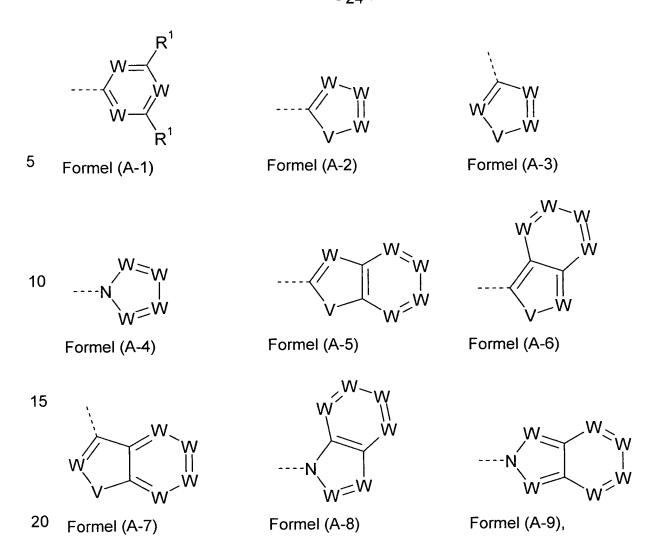
30 Formel (II-5-17)

Formel (II-5-18),

 $(R^1)_4$ 

wobei A und R<sup>1</sup> wie oben definiert sind.

Die Gruppe A stellt bevorzugt eine Gruppe der oben definierten Formeln (K), (P) oder (S) oder eine Gruppe der Formel (A-1) bis (A-9) dar:



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung an die Einheit gemäß Formel (II) darstellt, R<sup>1</sup> wie oben definiert ist und

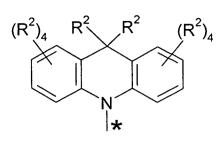
25 W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N darstellt, und

V NR<sup>1</sup>, O oder S darstellt, und

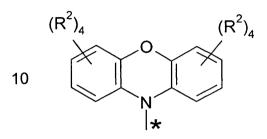
30 wobei mindestens eine Gruppe W gleich N ist.

Weiterhin gilt für die erfindungsgemäße Verbindung, dass diese bevorzugt eine Struktur gemäß einer der folgenden Formeln (I-1) bis (I-10) aufweist:

- 25 -



5 Formel (I-1)



Formel (I-3)

15 
$$(R^2)_4$$
  $R^2$   $R^2$   $(R^2)_4$ 

20 Formel (I-5)

Formel (I-7)

$$(R^2)_4$$
 $R^2$ 
 $(R^2)_4$ 
 $R^2$ 
 $(R^2)_4$ 

Formel (I-2)

$$(R^2)_4$$
  $(R^2)_4$ 

Formel (I-4)

Formel (I-6)

Formel (I-8)

- 26 -

$$(R^{2})_{4}$$

$$S$$

$$R^{2}$$

5 Formel (I-9)

10

Formel (I-10),

wobei über die mit \* gekennzeichnete Bindung eine Gruppe der Formel (II) gebunden ist, bevorzugt in einer der oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen, und wobei weiterhin R<sup>2</sup> wie oben definiert ist.

Besonders bevorzugt gilt für die Einheiten der Formel (I-6) bis (I-10), dass die Gruppe der Formel (II) in para-Position zur Gruppe NR<sup>2</sup> gebunden ist.

Bevorzugt ist weiterhin die Kombination aller oben genannten bevorzugten Ausführungsformen der einzelnen variablen Gruppen.

Bevorzugt sind weiterhin die in der folgenden Tabelle gezeigten Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Verbindungen, welche eine Struktur gemäß Formel (I-1) bis (I-10) aufweisen, welche als Gruppe der Formel (II) eine Gruppe der Formel (II-1), (II-2), (II-3), (II-4) oder (II-5) aufweisen, und welche als Gruppe A eine Einheit gemäß Formel (P), (K), (S) oder (A-1) bis (A-9) aufweisen, wobei A in meta- oder in ortho-Position gebunden ist.

25

20

	Verbindung gemäß Formel	Gruppe der Formel (II)	Gruppe A
(1-1-1)	(1-1)	(II-1)	(P)
(1-1-2)	(I-1)	(II-1)	(K)
(I-1-3)	(I-1)	(II-1)	(S)
(1-1-4)	(I-1)	(II-1)	(A-1)
	(I-1)	(II-1)	(A-2)
(I-1-6)	(I-1)	(II-1)	(A-3)
(1-1-7)	(I-1)	(II-1)	(A-4)
(I-1-8)		(II-1)	(A-5)
(I-1-9)		(II-1)	(A-6)
(I-1-10)		(II-1)	(A-7)
	(I-1)	(11-1)	(A-8)

30

	(1-1-12) (1	[-1)	(II-1)	(A-9)
			<u> </u>	(P)
	(I-1-13) (I		<u> </u>	(K)
	(1-1-14) (1		<u> </u>	(S)
			` '	(A-1)
			(II-2)	(A-2)
	(1-1-17) (1		(II-2)	(A-3)
5	<del></del>		(II-2)	(A-4)
			(II-2)	(A-5)
	(1-1-20)		(II-2)	(A-6)
	(1-1-21)		(II-2)	(A-7)
	1		(II-2)	(A-8)
	(I-1-23) (		(II-2)	(A-9)
10	(1-1-24) (	<del></del>	(II-3)	(P)
			(II-3)	(K)
	(I-1-26) (	<del></del>	(II-3)	(S)
	<u> </u>	<del>`-'</del>	(II-3)	(A-1)
	(I-1-28) (	<u>`'</u>	(II-3)	(A-2)
	(I-1-29) (		(II-3)	(A-3)
15	(I-1-30) (		(II-3)	(A-4)
		<u> </u>	(II-3)	(A-5)
		<u>`</u>	(II-3)	(A-6)
	(I-1-33) (	(I-1)	(II-3)	(A-7)
			(II-3)	(A-8)
	(I-1-35) (		(II-3)	(A-9)
20	(I-1-36) (		(II-4)	(P)
	(1-1-37)		(II-4)	(K)
	(I-1-38)	(1-1)	(II-4)	(S)
	(I-1-39)		(II-4)	(A-1)
	(I-1-40) ( (I-1-41)	(1-1)	(II-4)	(A-2)
		(I-1) (I-1)	(II-4)	(A-3)
25	<del></del>	(I-1)	(II-4)	(A-4)
20			(II-4)	(A-5)
	(I-1-44) (I-1-45)		(11-4)	(A-6)
		(I-1)	(II-4)	(A-7)
	(I-1-46) (I-1-47)		(II-4)	(A-8)
		(I-1)	(II-4)	(A-9)
20		<del></del>	(II-5)	(P)
30	(1-1-49)	(I-1)	(II-5)	(K)
	<del></del>	(I-1)	(II-5)	(S)
	_ <del></del>	(I-1)	(11-5)	(A-1)
	<del></del>		(II-5)	(A-2)
	(1-1-53)		(II-5)	(A-3)
	(1-1-54)		(II-5)	(A-4)
35	(I-1-55)	(1-1)	\'' \' \'	1

PCT/EP2012/001600

ſ	(1.4.50) /	1.4)	(II-5)	(A-5)
				(A-6)
			<u>`</u>	(A-7)
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(A-8)
	(I-1-59) (		<u>`                                    </u>	(A-9)
				(P)
	(I-2-1) (			(K)
5		<del></del>		(S)
	(1-2-3) (	<u> </u>		(A-1)
	<del></del>	` <u>'</u>	<u>`</u>	(A-2)
		<u>' '                                  </u>		(A-3)
	(1-2-6)	`		(A-4)
		<u> </u>		(A-5)
10	(1-2-8)	<u>`</u>	` '	(A-6)
	(1-2-9)	`	(II-1)	(A-7)
	(I-2-10)	` '	(II-1)	(A-8)
	(1-2-11)	<u> </u>	(II-1)	(A-9)
		`	(II-2)	(P)
	(I-2-13)	<u>`                                    </u>	(II-2)	(K)
15		<u>`'</u>	(II-2)	(S)
	(I-2-15)	<u>`                                    </u>	(II-2)	(A-1)
	(1-2-16)	·		(A-2)
	(I-2-17)	` _ ′	(II-2)	<del></del>
	(I-2-18)	<u>`                                    </u>	(II-2)	(A-3) (A-4)
	(1-2-19)		(II-2)	(A-5)
20	(1-2-20)	<u>}</u>	(II-2)	(A-6)
20	(1-2-21)	(1-2)	(II-2)	(A-7)
	(1-2-22)		(II-2)	(A-8)
	(1-2-23)		(II-2)	(A-9)
	(1-2-24)		(II-2) (II-3)	(P)
	(1-2-25)			(K)
25	<del></del>	(1-2)	(II-3)	(S)
25	<del></del>	(1-2)	(11-3)	(A-1)
	<del></del>	(1-2)	(II-3)	(A-1)
	(1-2-29)		(II-3)	(A-2)
		(I-2)	(II-3)	(A-4)
	(I-2-31)		(II-3)	(A-5)
		(1-2)	(II-3)	(A-6)
30	(1-2-33)		(II-3)	
	<del></del>	(I-2)	(II-3)	(A-7)
	<del></del>	(I-2)	(II-3)	(A-8)
	<del></del>	(I-2)	(II-3)	(A-9)
		(I-2)	(II-4)	(P)
	(1-2-38)		(11-4)	(K)
35	(1-2-39)	(I-2)	(II-4)	(S)

	(I-2-40) (I-2)	(11-4)	(A-1)
	(I-2-41) (I-2)	(11-4)	(A-2)
	(I-2-42) (I-2)	(11-4)	(A-3)
	(I-2-43) (I-2)	(11-4)	(A-4)
	(I-2-44) (I-2)	(II-4)	(A-5)
	(I-2-45) (I-2)	(II-4)	(A-6)
_	(I-2-46) (I-2)	(II-4)	(A-7)
5	(I-2-47) (I-2)	(11-4)	(A-8)
	(I-2-48) (I-2)	(II-4)	(A-9)
	(I-2-49) (I-2)	(II-5)	(P)
	(I-2-50) (I-2)	(II-5)	(K)
	(I-2-51) (I-2)	(II-5)	(S)
	(I-2-52) (I-2)	(11-5)	(A-1)
10	(I-2-53) (I-2)	(II-5)	(A-2)
	(I-2-54) (I-2)	(II-5)	(A-3)
	(I-2-55) (I-2)	(II-5)	(A-4)
	(I-2-56) (I-2)	(11-5)	(A-5)
		(II-5)	(A-6)
	(I-2-57) (I-2) (I-2-58) (I-2)	(II-5)	(A-7)
15	(I-2-58) (I-2) (I-2-59) (I-2)	(II-5)	(A-8)
	(I-2-59) (I-2)	(II-5)	(A-9)
	(I-3-1) (I-3)	(II-1)	(P)
	(I-3-2) (I-3)	(II-1)	(K)
	(I-3-3) (I-3)	(II-1)	(S)
	(1-3-4) (1-3)	(II-1)	(A-1)
20	(I-3-5) (I-3)	(II-1)	(A-2)
	(I-3-6) (I-3)	(II-1)	(A-3)
		(II-1)	(A-4)
	(I-3-7) (I-3) (I-3-8) (I-3)	(II-1)	(A-5)
	(I-3-9) (I-3)	(II-1)	(A-6)
		(II-1)	(A-7)
25	(I-3-10) (I-3) (I-3-11) (I-3)	(II-1)	(A-8)
20	(I-3-11) (I-3) (I-3-12) (I-3)	(II-1)	(A-9)
	(I-3-12) (I-3) (I-3-13) (I-3)	(II-2)	(P)
		(II-2)	(K)
		(II-2)	(S)
	(I-3-15) (I-3) (I-3-16) (I-3)	(II-2)	(A-1)
30		(II-2)	(A-2)
50		(II-2)	(A-3)
	(I-3-18) (I-3)	(II-2)	(A-4)
	(I-3-19) (I-3)	(II-2)	(A-5)
	(I-3-20) (I-3)	(II-2)	(A-6)
	(I-3-21) (I-3)	(II-2)	(A-7)
<b>^</b> -	(1-3-22) (1-3)	(II-2)	(A-8)
35	(I-3-23) (I-3)	[(11-2)	[(1,0)

Γ	(1.0.04)	(1.3)	(II-2)	(A-9)
-	(1-3-24)		` '	(P)
	(1-3-25)			(K)
_	(1-3-26)			(S)
-	(1-3-27)			(A-1)
	(1-3-28)		· <del>`                                    </del>	(A-2)
1	(1-3-29)			(A-3)
5	(1-3-30)		·	(A-4)
-	(I-3-31)		(II-3)	(A-5)
}	(1-3-32)		(II-3)	(A-6)
}	(1-3-33)		(II-3)	(A-7)
-	(1-3-34)		(II-3)	(A-8)
}	(1-3-35)			(A-9)
10	(I-3-36)		(II-3)	(P)
}	(1-3-37)		(11-4)	(K)
-	(1-3-38)		(11-4)	
	(1-3-39)		(11-4)	(S)
	(1-3-40)		(11-4)	(A-1)
	(I-3-41)		(11-4)	(A-2) (A-3)
15	(1-3-42)		(11-4)	
	(1-3-43)		(11-4)	(A-4)
	(1-3-44)		(II-4)	(A-5)
	(I-3-45)		(II-4)	(A-6)
	(1-3-46)		(II-4)	(A-7)
1	(1-3-47)		(11-4)	(A-8)
20	(1-3-48)		(11-4)	(A-9)
20	(1-3-49)		(II-5)	(P)
	(1-3-50)		(II-5)	(K)
	(I-3-51)		(II-5)	(S)
	(1-3-52)		(II-5)	(A-1)
	(I-3-53)		(II-5)	(A-2)
0.5	(1-3-54)		(II-5)	(A-3)
25	(1-3-55)		(II-5)	(A-4)
	(1-3-56)		(II-5)	(A-5)
	(1-3-57)		(II-5)	(A-6)
	(I-3-58)		(II-5)	(A-7)
	(1-3-59)		(II-5)	(A-8)
	(I-3-60)		(II-5)	(A-9)
30	(1-4-1)		(II-1)	(P)
	(1-4-2)		(11-1)	(K)
	(1-4-3)		(11-1)	(S)
	(1-4-4)		(II-1)	(A-1)
	(1-4-5)		(II-1)	(A-2)
	(1-4-6)		(II-1)	(A-3)
35	(1-4-7)	(I-4)	(II-1)	(A-4)

1	(1.4.0) (1.4)	(II-1)	(A-5)
	(1-4-8) (1-4)	(II-1)	(A-6)
	(1-4-9) (1-4)	(II-1)	(A-7)
i	(1-4-10) (1-4)	(II-1)	(A-8)
	(I-4-11) (I-4)		(A-9)
	(I-4-12) (I-4)	(II-1)	
	(1-4-13) (1-4)	(II-2)	(P) (K)
5	(1-4-14) (1-4)		(K) (S)
	(1-4-15) (1-4)	(II-2)	
	(I-4-16) (I-4)	(II-2)	(A-1)
	(I-4-17) (I-4)	(II-2)	(A-2)
	(I-4-18) (I-4)	(II-2)	(A-3)
	(1-4-19) (1-4)	(II-2)	(A-4)
10	(I-4-20) (I-4)	(II-2)	(A-5)
	(1-4-21) (1-4)	(II-2)	(A-6)
	(1-4-22) (1-4)	(II-2)	(A-7)
	(1-4-23) (1-4)	(II-2)	(A-8)
	(1-4-24) (1-4)	(II-2)	(A-9)
	(I-4-25) (I-4)	(II-3)	(P)
15	(I-4-26) (I-4)	(II-3)	(K)
10	(I-4-27) (I-4)	(11-3)	(S)
	(I-4-28) (I-4)	(II-3)	(A-1)
	(I-4-29) (I-4)	(II-3)	(A-2)
	(I-4-30) (I-4)	(II-3)	(A-3)
	(1-4-31) (1-4)	(II-3)	(A-4)
20	(I-4-32) (I-4)	(II-3)	(A-5)
20	(I-4-33) (I-4)	(II-3)	(A-6)
	(I-4-34) (I-4)	(II-3)	(A-7)
	(I-4-35) (I-4)	(II-3)	(A-8)
	(I-4-36) (I-4)	(II-3)	(A-9)
	(I-4-37) (I-4)	(II-4)	(P)
	(I-4-38) (I-4)	(11-4)	(K)
25	(I-4-39) (I-4)	(II-4)	(S)
	(I-4-40) (I-4)	(II-4)	(A-1)
	(I-4-41) (I-4)	(II-4)	(A-2)
	(I-4-42) (I-4)	(11-4)	(A-3)
	(1-4-43) (1-4)	(II-4)	. (A-4)
	(I-4-44) (I-4)	(II-4)	(A-5)
30	(1-4-45) (1-4)	(II-4)	(A-6)
	(1-4-46) (1-4)	(11-4)	(A-7)
	(1-4-47) (1-4)	(II-4)	(A-8)
	(1-4-48) (1-4)	(II-4)	(A-9)
	(1-4-49) (1-4)	(11-5)	(P)
	(1-4-50) (1-4)	(II-5)	(K)
35	(1-4-51) (1-4)	(II-5)	(S)
00			

ſ	(1.4.50)	(1-4)	(II-5)	(A-1)
}	(+/		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(A-2)
-	(I-4-53)		<u>.`</u>	(A-3)
ļ	(1-4-54)		<u> </u>	(A-4)
	(I-4-55)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(A-5)
	(I-4-56)		(II-5)	(A-6)
	(1-4-57)		(II-5)	(A-7)
5	(1-4-58)		(II-5)	(A-8)
	(1-4-59)		(II-5)	(A-9)
	(1-4-60)		(II-1)	(P)
	(I-5-1)		(II-1)	(K)
	(1-5-2)		(II-1)	(S)
	(I-5-3)		(II-1)	(A-1)
10	(1-5-4)		(II-1)	(A-2)
	(1-5-5)		(II-1)	(A-3)
	(1-5-6)		(II-1)	(A-4)
	(1-5-7)		(II-1)	(A-5)
	(1-5-8)		(II-1)	(A-6)
	(1-5-9)		(II-1)	(A-7)
15	(I-5-10)		(II-1)	(A-8)
	(1-5-11)		(II-1)	(A-9)
	(I-5-12)	l .	(II-2)	(P)
	(I-5-13)			(K)
	(I-5-14)		(II-2) (II-2)	(S)
	(I-5-15)	l	(II-2)	(A-1)
20	(1-5-16)		(II-2)	(A-1) (A-2)
20	(I-5-17)			(A-2)
	(1-5-18)		(II-2)	(A-4)
	(I-5-19)		(II-2)	(A-4)
	(1-5-20)		(II-2)	(A-6)
	(1-5-21)		·	(A-7)
25	(1-5-22)		(II-2)	(A-7)
25	(1-5-23)		(II-2)	(A-9)
	(1-5-24)		(II-2)	(P)
	(I-5-25)		(11-3)	(K)
	(1-5-26)		(II-3)	
	(1-5-27)	L	(II-3) (II-3)	(S)
	(1-5-28)		` ` `	(A-1)
30	(1-5-29)	1	(II-3)	(A-2)
	(1-5-30)		(II-3)	(A-3)
	(1-5-31)		(II-3)	(A-4)
	(1-5-32)		(II-3)	(A-5)
	(1-5-33)		(II-3)	(A-6)
	(1-5-34)		(II-3)	(A-7)
35	(1-5-35)	) [ (1-5)	(II-3)	(A-8)

	(1-5-36)	(1-5)	(II-3)	(A-9)
	(1-5-36)		(II-4)	(P)
	(I-5-37)		(II-4)	(K)
	(I-5-36) (I-5-39)		(II-4)	(S)
	(1-5-39)		(II-4)	(A-1)
		(I-5)	(II-4)	(A-2)
_	(I-5-41) (I-5-42)		(11-4)	(A-3)
5	(I-5-42)		(II-4)	(A-4)
	(I-5-44)		(II-4)	(A-5)
	(I-5-44)		(II-4)	(A-6)
	(I-5-45)		(11-4)	(A-7)
	(I-5-47)		(II-4)	(A-8)
			(11-4)	(A-9)
10	(I-5-48)	(I-5)	(II-5)	(P)
	(1-5-49)		(II-5)	(K)
	(I-5-50)		(11-5)	(S)
	(I-5-52)		(II-5)	(A-1)
	(1-5-52)		(II-5)	(A-2)
	(I-5-54)		(II-5)	(A-3)
15	(1-5-55)		(II-5)	(A-4)
	(1-5-56)	(I-5)	(11-5)	(A-5)
	(I-5-57)		(11-5)	(A-6)
	(1-5-58)		(II-5)	(A-7)
	(1-5-59)	(I-5)	(II-5)	(A-8)
	(1-5-60)		(II-5)	(A-9)
20	(1-6-1)		(II-1)	(P)
	(I-6-2)		(II-1)	(K)
	(I-6-3)		(II-1)	(S)
	(I-6-4)		(II-1)	(A-1)
	(I-6-5)		(II-1)	(A-2)
	(1-6-6)	T	(II-1)	(A-3)
25	(I-6-7)	<del></del>	(II-1)	(A-4)
	(1-6-8)	T	(II-1)	(A-5)
	(1-6-9)	<del></del>	(II-1)	(A-6)
	(I-6-10)	I .	(II-1)	(A-7)
	(I-6-11)		(II-1)	(A-8)
	(I-6-12)		(II-1)	(A-9)
30	(I-6-13)		(II-2)	(P)
	(1-6-14)	T	(II-2)	(K)
	(I-6-15)		(II-2)	(S)
	(1-6-16)		(II-2)	(A-1)
	(1-6-17)		(II-2)	(A-2)
	(1-6-18)		(II-2)	(A-3)
35	(1-6-19)	1	(II-2)	(A-4)
35	(1-0-13)	(1.5)	1(11-)	,

Í	(1.0.00)	(1.6)	(II-2)	(A-5)
		(1-6)		(A-6)
	(1-6-21)			(A-7)
		(1-6)		(A-8)
	(1-6-23)			(A-9)
		(1-6)		
	(1-6-25)			(P)
5	(1-6-26)	(1-6)		(K)
	(1-6-27)			(S)
	(I-6-28)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(A-1)
	(1-6-29)		(II-3)	(A-2)
	(1-6-30)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(A-3)
	(I-6-31)		<del>````</del>	(A-4)
10	(1-6-32)		(II-3)	(A-5)
	(I-6-33)		(II-3)	(A-6)
	(1-6-34)		(II-3)	(A-7)
	(1-6-35)		(II-3)	(A-8)
	(I-6-36)		(II-3)	(A-9)
	(1-6-37)		(11-4)	(P)
15	(1-6-38)		(II-4)	(K)
15	(I-6-39)	(I-6)	(II-4)	(S)
	(1-6-40)		(II-4)	(A-1)
	(I-6-41)	(1-6)	(II-4)	(A-2)
	(1-6-42)		(II-4)	(A-3)
	(1-6-43)	(I-6)	(11-4)	(A-4)
	(1-6-44)	(I-6)	(II-4)	(A-5)
20	(1-6-45)	(I-6)	(II-4)	(A-6)
	(1-6-46)	(1-6)	(11-4)	(A-7)
	(1-6-47)	(I-6)	(11-4)	(A-8)
	(1-6-48)	(1-6)	(II-4)	(A-9)
	(1-6-49)	(I-6)	(11-5)	(P)
	(1-6-50)	(I-6)	(II-5)	(K)
25	(1-6-51)		(II-5)	(S)
	(1-6-52)	(I-6)	(11-5)	(A-1)
	(1-6-53)		(II-5)	(A-2)
	(1-6-54)		(II-5)	(A-3)
	(1-6-55)		(11-5)	(A-4)
	(1-6-56)		(II-5)	(A-5)
30	(I-6-57)		(II-5)	(A-6)
	(1-6-58)	T	(II-5)	(A-7)
	(1-6-59)	<del></del>	(II-5)	(A-8)
	(1-6-60)		(II-5)	(A-9)
	(1-7-1)		(II-1)	(P)
	(1-7-2)		(II-1)	(K)
35	(1-7-3)		(II-1)	(S)
55	(., 0)	1	<u> </u>	

	(I-7-4) (I-7)	(II-1)	(A-1)
	(1-7-4) (1-7) (1-7-5) (1-7)	(II-1)	(A-2)
	(I-7-6) (I-7)	(II-1)	(A-3)
		(II-1)	(A-4)
		(II-1)	(A-5)
	(I-7-8) (I-7)	(II-1)	(A-6)
_	(I-7-9) (I-7)	(II-1)	(A-7)
5	(I-7-10) (I-7)	(II-1)	(A-8)
	(I-7-11) (I-7)	(II-1)	(A-9)
	(I-7-12) (I-7)	(II-2)	(P)
	(I-7-13) (I-7) (I-7-14) (I-7)	(II-2)	(K)
	(I-7-14) (I-7) (I-7-15) (I-7)	(II-2)	(S)
		(II-2)	(A-1)
10		(II-2)	(A-2)
	(I-7-17) (I-7)	(II-2)	(A-3)
	(I-7-18) (I-7) (I-7-19) (I-7)	(II-2)	(A-4)
		(II-2)	(A-5)
	(1-7-20) (1-7)	(II-2)	(A-6)
	(I-7-21) (I-7)	(II-2)	(A-7)
15	(1-7-22) (1-7)	(II-2)	(A-8)
	(I-7-23) (I-7)	(II-2)	(A-9)
	(I-7-24) (I-7) (I-7-25) (I-7)	(II-3)	(P)
		(II-3)	(K)
	(I-7-26) (I-7) (I-7-27) (I-7)	(II-3)	(S)
		(II-3)	(A-1)
20	(I-7-28) (I-7) (I-7-29) (I-7)	(II-3)	(A-2)
		(II-3)	(A-3)
	(I-7-30) (I-7)	(II-3)	(A-4)
	(I-7-31) (I-7)	(II-3)	(A-5)
	(I-7-32) (I-7)	(II-3)	(A-6)
	(1-7-33) (1-7)	(II-3)	(A-7)
25	(1-7-34) (1-7)	(II-3)	(A-8)
20	(I-7-35) (I-7) (I-7-36) (I-7)	(II-3)	(A-9)
	(I-7-37) (I-7)	(11-4)	(P)
	(I-7-38) (I-7)	(II-4)	(K)
	f	(II-4)	(S)
	(I-7-39) (I-7) (I-7-40) (I-7)	(II-4)	(A-1)
30	L	(II-4)	(A-2)
30		(11-4)	(A-3)
	(1-7-42) (1-7)	(II-4)	(A-4)
	(I-7-43) (I-7)	(11-4)	(A-5)
	(1-7-44) (1-7)	(II-4)	(A-6)
	(1-7-45) (1-7)	(II-4)	(A-7)
<b>~</b> -	(I-7-46) (I-7) (I-7-47) (I-7)	(11-4)	(A-8)
35	(I-7-47) (I-7)	[(11-4)	[ ( . • )

	(1-7-48) (1-7)	(II-4)	(A-9)
	(I-7-49) (I-7)		(P)
	(I-7-50) (I-7)		(K)
	(I-7-51) (I-7)		(S)
	(I-7-52) (I-7)		(A-1)
	(I-7-53) (I-7)		(A-2)
_	(I-7-54) (I-7)		(A-3)
5	(1-7-55) (1-7)		(A-4)
	(I-7-56) (I-7)		(A-5)
	(1-7-57) (1-7)	<del></del>	(A-6)
	(I-7-58) (I-7)		(A-7)
	(I-7-59) (I-7)		(A-8)
	(I-7-60) (I-7)		(A-9)
10	(I-8-1) (I-8)		(P)
	(I-8-2) (I-8)		(K)
	(I-8-3) (I-8)		(S)
	(1-8-4) (1-8)		(A-1)
	(I-8-5) (I-8)		(A-2)
	(1-8-6) (1-8)		(A-3)
15	(1-8-7) (1-8)	(II-1)	(A-4)
	(1-8-8) (1-8)		(A-5)
	(1-8-9) (1-8)		(A-6)
	(I-8-10) (I-8)		(A-7)
	(I-8-11) (I-8)		(A-8)
	(I-8-12) (I-8)		(A-9)
20	(I-8-13) (I-8)		(P)
	(1-8-14) (1-8)		(K) <sup>-</sup>
	(I-8-15) (I-8)		(S)
	(I-8-16) (I-8)		(A-1)
	(I-8-17) (I-8		(A-2)
	(I-8-18) (I-8	) (II-2)	(A-3)
25	(I-8-19) (I-8		(A-4)
	(I-8-20) (I-8		(A-5)
	(I-8-21) (I-8		(A-6)
	(1-8-22) (1-8		(A-7)
	(1-8-23) (1-8		(A-8)
	(1-8-24) (1-8		(A-9)
30	(1-8-25) (1-8		(P)
	(I-8-26) (I-8		(K)
	(1-8-27) (1-8		(S)
	(I-8-28) (I-8		(A-1)
	(I-8-29) (I-8		(A-2)
	(I-8-30) (I-8		(A-3)
35	(I-8-31) (I-8	) (II-3)	(A-4)

	(1-8-32)	(I-8)	(II-3)	(A-5)
	(I-8-33)	<u> </u>	(II-3)	(A-6)
	(1-8-34)		(II-3)	(A-7)
		(I-8)	(II-3)	(A-8)
	(I-8-36)		(II-3)	(A-9)
		(I-8)	(II-4)	(P)
_	(1-8-38)		(II-4)	(K)
5	(I-8-39)		(II-4)	(S)
	(1-8-40)		(11-4)	(A-1)
	(I-8-41)	(I-8)	(II-4)	(A-2)
	(1-8-42)		(II-4)	(A-3)
	(I-8-42)	<del></del>	(11-4)	(A-4)
	(I-8-44)	(i-8)	(11-4)	(A-5)
10	(1-8-44)		(11-4)	(A-6)
	(1-8-46)	(I-8)	(11-4)	(A-7)
	(I-8-47)		(II-4)	(A-8)
	(1-8-48)	(I-8)	(11-4)	(A-9)
	(1-8-49)		(II-5)	(P)
	(I-8-50)		(II-5)	(K)
15	(I-8-51)	(I-8)	(II-5)	(S)
	(I-8-52)		(II-5)	(A-1)
	(I-8-52)		(II-5)	(A-2)
	(1-8-54)		(II-5)	(A-3)
	(I-8-55)		(II-5)	(A-4)
	(I-8-56)		(II-5)	(A-5)
20	(I-8-57)		(II-5)	(A-6)
	(1-8-58)		(II-5)	(A-7)
	(I-8-59)		(II-5)	(A-8)
	(I-8-60)		(II-5)	(A-9)
	(I-9-1)		(II-1)	(P)
	(1-9-2)		(II-1)	(K)
25	(1-9-3)		(II-1)	(S)
	(1-9-4)		(II-1)	(A-1)
	(1-9-5)		(II-1)	(A-2)
	(1-9-6)		(II-1)	(A-3)
	(1-9-7)	1	(II-1)	(A-4)
	(1-9-8)		(II-1)	(A-5)
30	(1-9-9)		(II-1)	(A-6)
- <del>-</del>	(I-9-10)	<del></del>	(II-1)	(A-7)
	(I-9-11)		(II-1)	(A-8)
	(I-9-12)		(II-1)	(A-9)
	(I-9-13)		(II-2)	(P)
	(1-9-14)	(1-9)	(II-2)	(K)
35	(I-9-15)		(II-2)	(S)
JJ	(1.5.15)	1		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

		4.6	/II 0)	/A 4\
	(1-9-16)		(II-2)	(A-1)
	(I-9-17)		(II-2)	(A-2)
	(1-9-18)		(II-2)	(A-3)
	(I-9-19)		(II-2)	(A-4)
	(1-9-20)		(II-2)	(A-5)
		(I-9)	(II-2)	(A-6)
5	(1-9-22)	(I-9)	(II-2)	(A-7)
	(1-9-23)	(I-9)	(II-2)	(A-8)
	(1-9-24)	(I-9)	(II-2)	(A-9)
	(I-9-25)	(I-9)	(II-3)	(P)
	(1-9-26)	(I-9)	(II-3)	(K)
	(1-9-27)	(I-9)	(II-3)	(S)
10	(1-9-28)	(I-9)	(II-3)	(A-1)
10	(1-9-29)	(I-9)	(11-3)	(A-2)
	(1-9-30)	(1-9)	(II-3)	(A-3)
	(I-9-31)		(II-3)	(A-4)
	(1-9-32)		(II-3)	(A-5)
	(1-9-33)		(II-3)	(A-6)
4 =	(1-9-34)		(II-3)	(A-7)
15	(1-9-35)		(II-3)	(A-8)
		(I-9)	(11-3)	(A-9)
	(1-9-37)	(1-9)	(11-4)	(P)
	(1-9-38)	(1-9)	(II-4)	(K)
	(1-9-39)	(I-9)	(II-4)	(S)
	(I-9-40)	(I-9)	(II-4)	(A-1)
20	(1-9-41)		(11-4)	(A-2)
	(1-9-42)		(11-4)	(A-3)
	(1-9-43)		(11-4)	(A-4)
	(1-9-44)		(11-4)	(A-5)
	(1-9-45)		(II-4)	(A-6)
	(I-9-46)		(11-4)	(A-7)
25	(1-9-47)		(II-4)	(A-8)
	(1-9-48)		(11-4)	(A-9)
	(1-9-49)		(II-5)	(P)
	(1-9-50)		(II-5)	(K)
	(1-9-51)		(II-5)	(S)
	(1-9-52)		(II-5)	(A-1)
30	(1-9-53)		(II-5)	(A-2)
	(1-9-54)		(II-5)	(A-3)
	(1-9-55)		(II-5)	(A-4)
	(1-9-56)		(II-5)	(A-5)
	(1-9-57)	(1-9)	(II-5)	(A-6)
	(I-9-58)		(II-5)	(A-7)
35	(1-9-59)		(II-5)	(A-8)
35	(1-3-33)	[ V - /	I	

· ·
-

10

15

20

(I-10-44)	(I-10)	(11-4)	(A-5)
(1-10-45)		(11-4)	(A-6)
(1-10-46)		(11-4)	(A-7)
(1-10-47)		(11-4)	(A-8)
(I-10-48)		(11-4)	(A-9)
(1-10-49)		(II-5)	(P)
(1-10-50)		(11-5)	(K)
(I-10-51)		(11-5)	(S)
(1-10-52)		(II-5)	(A-1)
(I-10-53)		(II-5)	(A-2)
(1-10-54)		(II-5)	(A-3)
(I-10-55)		(II-5)	(A-4)
(1-10-56)		(11-5)	(A-5)
(I-10-57)		(II-5)	(A-6)
(I-10-58)		(11-5)	(A-7)
(I-10-59)		(II-5)	(A-8)
(I-10-60)		(II-5)	(A-9)

wobei die auftretenden Symbole wie oben definiert sind und bevorzugt in den oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen vorliegen.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

_		
5		
	5	6
10		Si-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N
	7	8
15		
20	9 .	10
25		
30	11	12

5		
	13	14
10		
4.=		
15	15	16
20		
	17	18
25		N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
30	19	20
	L	

		S N- N- N- N- N- N- N- N- N- N- N- N- N-
5		
	21	22 N_N_N_N
10		
	23	24
15	Si Si	
20	25	26
25		N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-
	27	28

5	29	30
10	29	
10	S N N N	
15		
'3  -	31	32
20		S N- N- N- N- N- N- N- N- N- N- N- N- N-
25	33	34
	35	36
30		
30		
35	37	38
35		38

_		
		N-V-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N
5	39	40
10	N-ON-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-	
	41	42
15		S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
	43	44
20	N	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
	45	46
25		
	47	48

5		
-	49	50
10		
15	51	52
20	N-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O	Si
	53	54
25		
	55	56
30		
	57	58

_		
	59	60
5		
10	61	62
10		
	63	64
20		
	65	66
25		
	67	68
30		
	69	70
35		

ĺ	71	72
5		
10	73	74
15		
	75	76
20		
	77	78
25		
30	79	80

_		
5		
	81	82
10		
	83	84
15		
	85	86
20		
	87	88
25		
	89	90
30		
35	91	92

		,
5		
	93	94
10		
	95	96
15		The state of the s
20		
	97	98
25		
00	99	100
30		

5	101	102
10		S P=0
	103	104
15	2-0	
	105	106
20		
	107	

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch bekannte organischchemische Syntheseverfahren hergestellt werden. Dazu zählen beispielsweise die Ullmann-Kupplung, die Hartwig-Buchwald-Kupplung, die Suzuki-Kupplung sowie Halogenierungsreaktionen.

Gemäß dem folgenden Schema 1 können erfindungsgemäße Verbindungen hergestellt werden, in denen die Gruppe A (gezeigt ist beispielhaft eine Sechsring-Heteroarylgruppe) an einen der aromatischen Ringe der Dihydroacridineinheit (Dibenzopiperidineinheit) gebunden ist.

## Schema 1

30

35

25

Hierzu wird zunächst über eine Buchwald-Kupplung mit anschließender Ringschlussreaktion die Dihydroacridineinheit synthetisiert. Vergleichbare Reaktionen wurden unter anderem in der Anmeldung WO 2010/083871 offenbart und näher beschrieben. Anschließend wird die freie NH-Funktion des Dihydroacridins in einer Buchwald-Kupplung aryliert. Dann wird eine Boronsäureester-Gruppe eingeführt und in einer Suzuki-Reaktion die Gruppe A, im vorliegenden Fall eine Sechsring-Heteroarylgruppe, gekuppelt. Weitere Funktionalisierungsschritte können sich anschließen. Alternativ zur Kupplung mit einer Sechsring-Heteroarylgruppe kann auch eine Kupplung mit einer anderen Gruppe A gemäß der Definition der

vorliegenden Erfindung erfolgen, beispielsweise einer Fünfring-Heteroarylgruppe oder einer Arylketon- oder einer Arylphosphinoxid-Gruppe.

Das folgende Schema 2 zeigt die Synthese von erfindungsgemäßen
Verbindungen, in denen die Gruppe A (gezeigt ist beispielhaft eine Sechsring-Heteroarylgruppe) an das Stickstoffatom der Dihydroacridineinheit gebunden ist.

## Schema 2

10

15

20

X= CR oder N; mindestens ein X = N R = beliebiger Substituent

25

30

35

Hierzu wird im Anschluss an die Synthese des Dihydroacridin-Grundkörpers über eine Buchwald-Kupplung die Sechsring-Heteroarylgruppe in der entsprechenden Position des Dihydroacridins eingeführt. Weitere Funktionalisierungsschritte können sich anschließen. Alternativ zur Kupplung mit einer Sechsring-Heteroarylgruppe kann auch eine Kupplung mit einer anderen Gruppe A gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung erfolgen, beispielsweise einer Fünfring-Heteroarylgruppe oder einer Arylketon- oder einer Arylphosphinoxid-Gruppe.

- 54 -

In den Schemata 1 und 2 wird die Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen gezeigt, in denen die Gruppe Y eine Methylenbrücke darstellt. Alternativ können jedoch durch Anwendung von dem Fachmann bekannten Syntheseverfahren auch andere Gruppen Y realisiert werden. Teilweise kann auch von kommerziell erhältlichen Intermediaten ausgegangen werden, wie in einigen Synthesebeispielen des experimentellen Teils gezeigt wird.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist zusammenfassend ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe umfassend eine Struktur gemäß Formel (II) in einer metallkatalysierten Kupplungsreaktion eingeführt wird.

5

10

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

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß
 Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere,

- 55 -

Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein. Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I) beschrieben.

15

10

5

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026),

- 20 Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-
- Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B.
  - (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

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

  C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:
  - (A) SUZUKI-Polymerisation;

20

25

30

35

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

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20

(Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

- Für die Verarbeitung der Verbindungen gemäß Formel (I) aus flüssiger
  Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren,
  sind Formulierungen der Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen
  können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Miniemulsionen sein.
- Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den Anmeldungen WO 2002/072714 und WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.
- Die Verbindungen gemäß Formel (I) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Die Verbindungen können, unter anderem abhängig von der Substitution, in unterschiedlichen Funktionen und/oder Schichten eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Verbindungen als Hostmaterialien für phosphoreszierende Emitter oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) in elektronischen Vorrichtungen. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen

WO 2012/149999

5

30

35

(LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine elektronische Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode sowie mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen und besonders bevorzugt eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED).

10 Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronen-15 blockierschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Laver). Auskopplungsschichten und/oder organischen oder anorganischen 20 p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise iede 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. Die in 25 den jeweiligen Schichten und Funktionen bevorzugt eingesetzten Verbindungen werden in späteren Abschnitten explizit offenbart.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Elektronentransportschicht, einer Lochtransportschicht, einer Lochinjektionsschicht oder in der emittierenden Schicht verwendet werden. Die Verbindung gemäß Formel (I) kann aber auch erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung, enthaltend einen oder mehrere

- 59 -

fluoreszierende Dotanden und keine phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt werden.

Vom Begriff phosphoreszierende Dotanden sind typischerweise Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spinverbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinguantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

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

Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden

1 Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende

Verbindungen angesehen.

Beispiele der oben beschriebenen phosphoreszierenden Dotanden können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512,

WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs einsetzen. Weitere Beispiele für geeignete phosphoreszierende

- 60 -

Dotanden können der in einem späteren Abschnitt folgenden Tabelle entnommen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (I) als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.

5

10

Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

- Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und
- 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.
- Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) als eine Komponente von Mixed-Matrix-

WO 2012/149999

15

20

25

30

35

Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronentransportierenden

Eigenschaften dar. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen. Die Dotandverbindung bzw. die Dotandverbindungen zusammen haben erfindungsgemäß einen Anteil von 0.1 bis 50.0 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 0.5 bis 20.0 Vol.-% an der Gesamtmischung. Entsprechend haben die Matrix-komponenten zusammen einen Anteil von 50.0 bis 99.9 Vol-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 80.0 bis 99.5 Vol.-% an der Gesamtmischung.

Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder

- 62 -

WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, oder verbrückte Carbazole, z. B gemäß WO 2011/088877.9 und WO 2011/128017.

5

10

15

20

30

35

Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen sind die in einer folgenden Tabelle aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierende und/oder phosphoreszierende Emitter enthalten. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat). Auch eignet sich die Kombination der erfindungsgemäßen Verbindung in einer Elektronentransportschicht mit einer Elektroneninjektionsschicht. Als Materialien für die Elektroneninjektionsschicht eignen sich beispielsweise Alkali- oder Erdalkalifluoride, wie z. B. LiF.

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall 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 oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren, wobei die verschiedenen Farben in dieser Ausführungsform der Erfindung zusammen weißes Licht ergeben. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei eine oder mehrere dieser Schichten eine Verbindung gemäß Formel (I) enthalten kann und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Ebenso eignen sich in solchen Systemen für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen. Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen in solchen Systemen auch in einer Lochtransportschicht oder Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein.

15

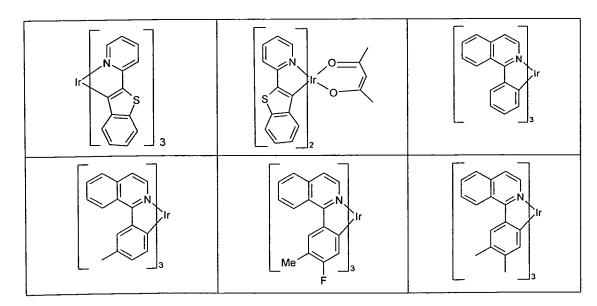
10

5

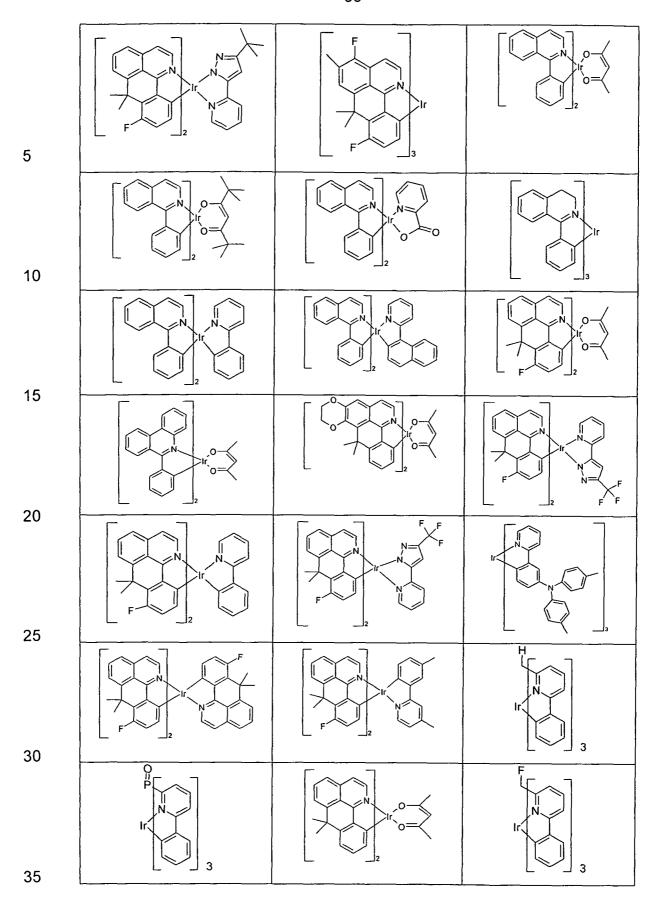
Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen bevorzugt eingesetzten weiteren Funktionsmaterialien aufgeführt.

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen stellen besonders geeignete phosphoreszierende Dotanden dar.

25



5	N Ir	Ir 3	Ir 3
10	Ir 3	I T	F 3
15	F CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ir OMe OMe
20			OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
25	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
30		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	



		NMe <sub>2</sub>	F 2
5	N Ir N		
10	N Ir O		F N N Pt
15			
20			
25			
30	Pt s	N N S	S Pt N S

	N N S	S Pt s	Pt N
5	Pt N	Pt N	
10	<del></del>		
15			Pr J
20			
25			
30			

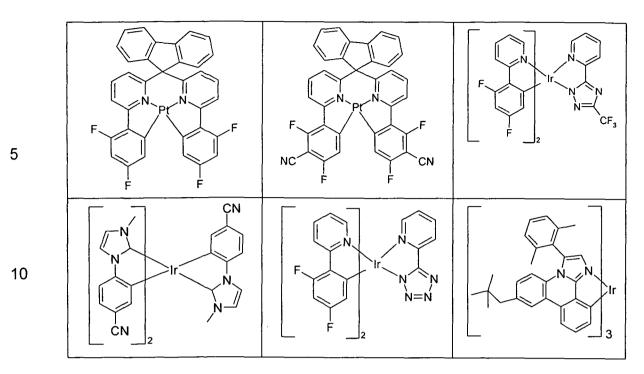
5		
10		
20		
25		
30	N N Ir	

5			F <sub>3</sub> C P
10	Ir N	Ir N	Ir N
15	Ir N		Ir N
20		F F F	N Pt
25	Z Pt	Z P C C C C C C C C C C C C C C C C C C	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
30			
35	N-N F F /3	N-N	Ir 3

5		OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 3	
10			F N Ir
15			
20	N P P P P P P P P P P P P P P P P P P P		
25 30			B Z D
30			B N P N P N P N P N P N P N P N P N P N

5	Pt. N		F
10	NC 3	F J 3	F Ir
15	F NC F 3	Ir 3	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
20			NC Ir
30	NC F 3	F J3	F F F

- 72 -



15

20

25

30

35

Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Arvlamine. 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, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen.

- 73 -

beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für fluoreszierende Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die fluoreszierenden Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in WO 2010/012328 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

5

35

Geeignete fluoreszierende Dotanden sind weiterhin die in

JP 2006/001973, WO 2004/047499, WO 2006/098080, WO 2007/065678,
US 2005/0260442 und WO 2004/092111 offenbarten Derivate.

Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen Carbazolderivate (z. B. CBP 15 (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851), Triarylamine, Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone (z. B. gemäß WO 20 2004/093207 oder WO 2010/006680), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 2005/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 2007/137725), Silane (z. B. gemäß WO 2005/111172), Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, 25 Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe (z. B. gemäß WO 2009/062578) Aluminiumkomplexe (z. B. BAlq), Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß

B. gemäß WO 2010/054730, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455 oder Diazaphosphole, z. B. gemäß WO 2010/054730.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektionsbzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen

Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., *Chem. Rev.* **2007**, *107(4)*, 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen 5 oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehr-10 lagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Ba/Ag oder Mg/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen 15 Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride. aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF. Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür 20 Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

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

25

30

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

5

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

15

10

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10<sup>-5</sup> 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).

20

25

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

30

Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten

- 76 -

aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen können in Displays, als

Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für den Einsatz in einer Elektronentransportschicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich nicht nur als Matrix für rot und grün phosphoreszierende Verbindungen, sondern auch für blau phosphoreszierende Verbindungen.
- 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatz- und Betriebsspannungen.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe
   Temperaturstabilität sowie eine hohe Oxidationsstabilität in Lösung auf und sind somit gut prozessierbar.

30

15

20

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Anwendungsbeispiele näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf den Umfang der Beispiele beschränkt ist.

## 5 Ausführungsbeispiele

### A) Synthesebeispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mittels dem Fachmann bekannten Syntheseverfahren dargestellt werden.

Als Ausgangsmaterialien können beispielsweise 3-(Bromphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (*Chemistry & Biodiversity*, **2005**, 2(12), 1656-1664), 2-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin, 4-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin (WO 2005/085387) und 9,10-Dihydro-9,9'-dimethylacridin (*Chem. Ber.* **1980**,113(1), 358-384) dienen.

# 20 I) Synthese des Zwischenprodukts 1a und der analogen Verbindungen 2a-9a

### 1. Stufe:

149 g (687 mmol) 2-Brombenzoesäuremethylester und 100 g (784 mmol)
 4-Chloranilin werden in 1500 mL Toluol gelöst und durch
 Inertgaseinleitung entgast. Es wird anschließend mit entgasten 271 g
 (825 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 15.4 g (69 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 13.9 g (23 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen versetzt. Die
 Reaktionsmischung wird anschließend für 6 h bei 82 °C gerührt und über

Alox (basisch, Aktivitätsstufe 1) filtriert. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Heptan/Toluol (1:49) gereinigt. Man erhält 78.7 g (300 mmol, 43%) des Produkts als hellgelben Feststoff.

### 2. Stufe:

5

10

15

89.5 g (341 mmol) 2-(4-Chlor-phenylamino)-carboxymethylester werden in 1000 mL trockenem THF vorgelegt, bei -78°C mit 1367 mL einer 2M Lösung von MeLi in Et<sub>2</sub>O (503 mmol) versetzt und dann innerhalb von 3h auf -40°C erwärmt. Nach vollständigem Umsatz wird bei -30°C langsam und vorsichtig mit 300 mL MeOH zum Quenchen des überschüssigen MeLi versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, engt auf 1/3 ein, versetzt mit Essigsäureethylester und wäscht die organische Phase mit Wasser. Anschließend wird die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Man erhält 72 g (276 mmol, 80 %) des Produkts als Feststoff.

### 3. Stufe:

25

20

30

35

72.3 g (276 mmol) 2-[2-(4-Chlor-phenylamino)-phenyl]-propan-2-ol werden in 1000 mL Dichloromethan gelöst und durch Inertgaseinleitung entgast. Bei RT wird mit einem Gemisch aus 178 g Polyphosphorsäure und 118 mL Methansulfonsäure tropfenweise versetzt und auf 50 °C erhitzt. Nach vollständiger Abreaktion (ca. 30 min) wird die Reaktionslösung unter gutem Kühlen vorsichtig mit 20%iger NaOH-Lösung versetzt, bis sich ein pH-Wert von 8 eingestellt hat. Die organische Phase wird abgetrennt und

die Wasserphase mit Toluol extrahiert. Anschließend wird die vereinigte organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Man erhält 62 g (270 mmol) des Produkts als Feststoff (98%).

### 4. Stufe:

5

10

46 g (188.7 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridin und 46 g (226 mmol) lodbenzol werden in Toluol gelöst und via Schutzgaseinleitung entgast. Anschließend wird mit 13 mL (13 mmol / 1 M Lösung in Toluol)

Tri-tert-butylphosphin, 2.1g (9.4 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 27 g (283 mmol)

NaOtBu versetzt. Die Feststoffe werden zuvor entgast, die

Reaktionsmischung wird nachentgast und anschließend unter Rückfluss für 5 h gerührt. Die warme Reaktionslösung wird über Alox B (Aktivitätsstufe 1) filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und

eingeengt. Nach Kristallisation aus Toluol erhält man 51 g (166 mmol, 85%) der Verbindung 1a als weißen Feststoff.

Analog werden die Verbindungen 2a-9a erhalten:

25

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
2a	21971-81-3	N—CI	88 %

_				
5	3a	22074-59-5	N CI	69%
	4a	1200798-49-7	CI CI	63%
10	5a	832734-15-3	O CI	87%
15	6a	496269-44-4	N——Br	73%
20	7a	S Br 63245-51-2	S N—CI	63%
25	8a	197861-19-1	N—Br	69%
30	9a	7497-52-1	CI CI	59%

25

30

35

## II) Synthese des Zwischenprodukts 1b und der analogen Verbindungen 2b-9b

51 g (161 mmol) 2-Chlor-9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydro-acridin
(Verbindung 1a), 53.3 g (210 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 26 g
(274 mmol) Kaliumacetat werden in 800 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser
Suspension werden 11.9 g (16.1 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II)-Komplex mit Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss
erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit
150 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockne eingeengt. Der
Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 48 g
(72 mmol, 90 %) an Verbindung 1b.

Analog werden die Verbindungen **2b-8b** erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
2b	2a	N B O	88 %
3b	3a	N B O	69%

	4b	Aa Br	N—BO	63%
5	5b	N—Br 5a	N—————————————————————————————————————	87%
10	6b	Br Bar	N—B	85%
15	7b	S CI	S N—B O	78%
20	8b	Ba Ba	N—S	69%
25	9b	9a	N B O	77%

### III) Synthese der Zwischenprodukte A-C

### Zwischenprodukt A: 4-(2-Brom-phenyl)-2,6-diphenyl-pyrimidin

10

20

30

35

23 g (409 mmol) Kaliumhydroxid werden in 500 mL Ethanol gelöst, bei Raumtemperatur mit 40 g (255 mmol) Benzamid-hydrochlorid und 129 g (452 mmol) (3-(Bromphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on, gelöst in 500 ml Ethanol, versetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit etwas Ethanol gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 55 g (129 mmol), 50 % des Produkts in Form farbloser Kristalle.

### Zwischenprodukt B: (3'-Brom-biphenyl-3-yl)-phenyl-methanon

Aus einer Lösung von 31.5 g (101 mmol) 3,3'-Dibrom-biphenyl und 1 ml 1,2-Dichlorethan in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan und 300 ml THF und 2.8 g (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C eine Lösung von 10.4 g (101 mmol) Benzonitril in einer Mischung aus 130 ml THF und 130 ml Toluol während 20 min zugetropft. Anschließend wird die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeengt. Der Feststoff wird in 1000 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 2 ml

- 84 -

Eisessigsäure 12 h auf Rückfluss erhitzt. Es wird eine Mischung aus 600 ml Methanol und 600 ml 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Feststoff über Filtration abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/ Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit >98 % nach HPLC beträgt 27.1 g (80.5 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

5

### Zwischenprodukt C: Bis-(3'-brom-biphenyl-3-yl)-methanon

10

15

20

25

Aus einer Lösung von 31.5 g (101 mmol) 3,3'-Dibrom-biphenyl, 1 ml 1,2-Dichlorethan und 30 ml 1,2-Dimethoxyethan in 300 ml THF und 2.8 g (115 mmol) Magnesium wird in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wird bei 0-5 °C eine Lösung von 26.06 g (101 mmol) 3-Brom-3'-cyano-biphenyl in einer Mischung aus 130 ml THF und 130 ml Toluol während 20 min zugetropft. Anschließend wird die Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wird in 1100 ml NMP aufgenommen und mit 40 ml Wasser und 5 ml Eisessig 24 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird eine Mischung aus 600 ml Methanol und 600 ml 1N Salzsäure zugesetzt und der ausfallende Feststoff über Filtration abgetrennt und getrocknet. Das Rohprodukt wird dreimal aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 97 % nach HPLC beträgt 34.8 g (70.7 mmol) entsprechend 70.1 % der Theorie.

# IV) Synthese der Beispielverbindung 1 und der analogen Verbindungen 2-12

16 g (43.3 mmol) 2-(3-Bromphenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin ([864377-28-6]) und 19.3 g (48 mmol) 7-Boronsäure-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (Verbindung **1b**) werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281 mL einer entgasten 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und mit 2.5 g (2.2 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Ausbeute: 22 g (31 mmol, 77 % ) der Theorie.

Analog werden die Verbindungen 2-12 erhalten:

25	Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30	2	1b	A A		69%

5	3	0 N————————————————————————————————————	N N Br	79%
10	4	2b	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	77%
20	5	3b	N N Br 864377-28-6	78%
25	6			85%
30		4b	Br	

5	7	N—B	Br Br		65%
10	8	5b	C		91%
15	3	6b	B		0170
20	9	7b	760212-40-6		88%
30	10	8b	0 O O O O O O O O O O O O O O O O O O O	0 = S N	74%

5	11	9b	864377-31-1	83%
10	12	N—————————————————————————————————————	879879-65-9	68%

## V) Synthese der Beispielverbindung 13 und der analogen Verbindungen 14-24

30

35

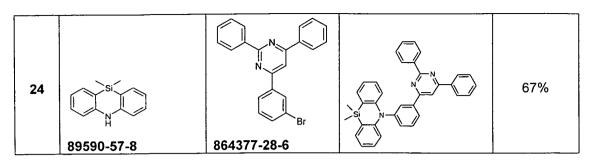
Unter Schutzgas werden 16.7 g (79.8 mmol) 9,10-Dihydro-9,9'-dimethylacridin, 34 g (87 mmol) 2-(3-Bromo-phenyl)-4,6-diphenyl-pyrimidin, 15.9 ml (15.9 mmol) 1 mol/l Tri-tert-butylphosphin und 1.79 g (7.9 mmol) Palladiumacetat in 120 ml p-Xylol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum

sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %. Ausbeute: 34 g (66 mmol, 83 % der Theorie).

Analog werden die Verbindungen 14-24 erhalten:

5					
5	Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10	14		A Br		66%
15	15	ZI ZI	864377-28-6	N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-	71%
20	16				73%
25	17	92638-87-4	Br Br		78%
30	18	1236106-99-2	Ph Ph	Ph <sub>2</sub> N N N Ph	82%
35	<u> </u>			-	

ſ					
5	19	0 s 0 N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	B		69%
	-				
10	20	S	Br Br	S Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z Z	77%
		4018-68-2	760212-40-6	S S	
15	21	92-84-2	Br Br		67%
20	22	135-67-1	Br Br		82%
25	23				79%
30		N H	879879-65-9		



### B) Devicebeispiele

5

30

35

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen V1 bis E14 (siehe Tabellen 1 und 2) werden 15 die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten 20 Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Optionale Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale 25 Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt

- 92 -

wird. Eine Angabe wie ST1:H15:TEG1 (75%:15%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 75%, H15 in einem Anteil von 15% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

5

10

- Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².
- Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1 und V2 sind Vergleichsbeispiele mit Materialien gemäßt dem Stand der Technik, E1-E14 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien.
- Im folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen
- 30 Verbindungen gute bis sehr gute Leistungsdaten erzielt.

- 93 -

# Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Materialien eignen sich vor allem zum Einsatz als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs, entweder als

Einzelmaterial (Beispiele E1, E2, E8-E13) bzw. als Komponente in einem Mixed-Matrix System (Beispiele E3-E7). Es sind hierbei sehr gute Leistungsdaten erreichbar. Z.B. erhält man mit Verbindung H6 in Kombination mit dem Dotanden TEG1 eine Spannung von nur 3.7 V, eine externe Quanteneffizienz von 15.5% und eine sehr gute Leistungseffizienz von 48 lm/W (Beispiel E11). Betreibt man die entsprechende OLED mit konstanter Stromdichte, so fällt die anfängliche Leuchtdichte von 8000 cd/m² innerhalb 180 h auf 6400 cd/m² ab, was einem guten Wert entspricht.

## 15 Vergleich mit dem Stand der Technik

Im Vergleich zur Verbindung H1 aus dem Stand der Technik erhält man bei Verwendung der Verbindungen H9 und H10 eine um bis zu 20% erhöhte Quanteneffizienz. Weiterhin ergibt sich ein deutlicher Vorteil bezüglich der Lebensdauer: Während man bei Betrieb mit konstanter Stromdichte für H1 einen Abfall der Leuchtdichte von 8000 cd/m² auf 6400 cd/m² innerhalb etwa 105 h beobachtet, wird dieser Wert für H9 erst nach ca. 125 h, für H10 nach ca. 140 h erreicht (Beispiele V1, E1 und E2). Verglichen mit H2 (Stand der Technik) zeigt sich eine deutliche Verbesserung in der Effizienz um etwas mehr als 25% mit dem erfindungsgemäßen Material H12 (Beispiele V2, E4). Die Lebensdauer mit H12 ist etwa 15% höher.

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als

Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs somit wesentliche

Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, vor allem bezüglich
Lebensdauer und Effizienz.

## Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterialien

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen in der Elektronentransportschicht einsetzen. Z.B. werden mit der Verbindung H7 und einer 3 nm dicken Schicht LiQ als Elektroneninjektionsmaterial eine Spannung von 3.9 V und eine Quanteneffizienz von 15.3% erhalten (Beispiel E14). Für dieses Beispiel wird weiterhin eine sehr gute Lebensdauer gemessen: Bei Betrieb mit konstanter Stromdichte fällt die Leuchtdichte innerhalb von etwa 220 h von 8000 cd/m² auf 6400 cd/m² ab.

> EIL Dicke

> > LiF 1nm

> > LiF 1nm LiF 1nm

10

5

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

	Tabelle 1: Autoau der OLEDs							
	Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	
	V1	SpA1	HATCN	BPA1	H1:TEG1 (90%:10%)	ST1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
	V2	SpA1	HATCN	BPA1	ST1:H2:TEG1	ST1	ST2:LiQ (50%:50%)	
15		70nm	5nm	90nm	(75%:15%:10%) 30nm	10nm	30nm	
	E1	SpA1	HATCN	BPA1	H9:TEG1 (90%:10%)	ST1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
	E2	SpA1	HATCN	BPA1	H10:TEG1 (90%:10%)	ST1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
	E3	SpA1		NPB	ST1:H11:TER1	ST1	Alq <sub>3</sub>	
20		20nm		20nm	(70%:20%:10%) 30nm	30nm	20nm	
	E4	SpA1	HATCN	BPA1	ST1:H12:TEG1	ST1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	(75%:15%:10%) 30nm	10nm	30nm	
	E5	SpA1		NPB	ST1:H13:TER1	ST1	Alq <sub>3</sub>	
		20nm		20nm	(75%:15%:10%) 30nm	30nm	20nm	
	E6	SpA1		NPB	ST1:H14:TER1	ST1	Alq <sub>3</sub>	
25		20nm		20nm	(75%:15%:10%) 30nm	30nm	20nm	
	E7	SpA1	HATCN	BPA1	ST1:H15:TEG1	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	(75%:15%:10%) 30nm	10nm	30nm	
	E8	SpA1	HATCN	BPA1	H3:TEG1 (90%:10%)	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
	E9	SpA1	HATCN	BPA1	H4:TEG1 (90%:10%)	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
30		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
30	E10	SpA1	HATCN	BPA1	H5:TEG1 (90%:10%)	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
	E11	SpA1	HATCN	BPA1	H6:TEG1 (90%:10%)	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
	E12	SpA1	HATCN	BPA1	H7:TEG1 (90%:10%)	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
		70nm	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	

E13	SpA1	HATCN	BPA1	H8:TEG1 (90%:10%)	IC1	ST2:LiQ (50%:50%)	
	70nm_	5nm	90nm	30nm	10nm	30nm	
E14	SpA1	HATCN	BPA1	IC1:TEG1 (90%:10%)		Н7	LiQ
	70nm	5nm	90nm	30nm		40nm	3nm

CIE x/y bei

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp. U1000 SE1000 LE1000

3.9

3.9

E13 E14 51

55

10

5

		(V)	(cd/A)	(im/W)	1000	1000 cd/m <sup>2</sup>
	V1	3.8	44	36	12.1%	0.36/0.61
	V2	3.6	36	32	10.3%	0.35/0.59
	E1	3.9	50	41	14.0%	0.36/0.61
	E2	3.7	53	45	14.7%	0.36/0.61
l	E3	4.3	9.1	6.6	12.8%	0.68/0.32
Ì	E4	3.7	47	40	13.1%	0.36/0.61
ļ	E5	4.7	8.2	5.5	11.6%	0.68/0.32
	E6	4.2	9.3	6.9	13.1%	0.68/0.32
	E7	4.0	53	41	14.6%	0.37/0.60
	E8	3.5	47	43	13.2%	0.36/0.61
	E9	3.3	57	54	15.8%	0.36/0.61
	E10	4.1	54	41	15.0%	0.36/0.60
	E11	3.7	56	48	15.5%	0.36/0.61
	F12	42	45	34	12.5%	0.36/0.61

15

20

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

14.3%

15.3%

0.36/0.61

0.37/0.60

41

44

25

30

35

HATCN

NPB BPA1

	AI O 3	
5	Alq <sub>3</sub>	ST1
10		Li
	C	
	ST2	LiQ
15	N Ir	
	TEG1	TER1
20	N=N N-N	
	IC1_	H1 (Stand der Tochnik)
30		H1 (Stand der Technik)
35	H2 (Stand der Technik)	H3 (Beispielverbindung 2)

5		
	H4 (Beispielverbindung 6)	H5 (Beispielverbindung 1)
10		N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
	H6 (Beispielverbindung 3)	H7 (Beispielverbindung 11)
15	N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
20	H8 (Beispielverbindung 17)	H9 (Beispielverbindung 15)
25		
	H10 (Beispielverbindung 16)	H11 (Beispielverbindung 21)
30		S N N N
35	H12 (Beispielverbindung 22)	H13 (Beispielverbindung 20)

- 98 -

H14 (Beispielverbindung 18)	H15 (Beispielverbindung 7)

### Patentansprüche

5

35

1. Verbindung einer Formel (I)

Formel (I),

wobei über mindestens eine der mit \* gekennzeichneten Bindungen eine Gruppe der Formel (II) gebunden ist

Formel (II),

wobei \* in Formel (II) wiederum die Bindung zur Einheit gemäß

Formel (I) kennzeichnet, und

wobei in Formel (I) für den Fall, dass an der mit \* gekennzeichneten

Bindung keine Gruppe der Formel (II) gebunden ist, dort ein Rest R<sup>2</sup>
gebunden ist,

und wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

- A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden
  - eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen
     Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten
     R<sup>1</sup> substituiert sein kann und welche mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr

WO 2012/149999

PCT/EP2012/001600

- 100 -

Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S enthält oder mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehr Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S enthält, oder

5

eine Ketogruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder

10

- eine Phosphoroxidgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder
- eine Schwefeloxidgruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

15

- Y ist eine divalente Gruppe ausgewählt aus  $BR^2$ ,  $C(R^2)_2$ , C=O,  $Si(R^2)_2$ ,  $NR^2$ , O, S, S=O und  $S(=O)_2$ ;
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N, bzw. ist C mit daran gebundener Gruppe A;

20

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>2</sup> oder N;

Ar<sup>1</sup>

ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

25

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, B(OR³)<sub>2</sub>, CHO, C(=O)R³, CR³=C(R³)<sub>2</sub>, CN, C(=O)OR³, C(=O)N(R³)<sub>2</sub>, Si(R³)<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R³)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R³, OR³, S(=O)R³, S(=O)<sub>2</sub>R³, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben

30

- 101 -

genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C≡C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, CI, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

10

5

R<sup>2</sup>

15

20

25

30

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br. I.  $B(OR^3)_2$ , CHO,  $C(=O)R^3$ ,  $CR^3=C(R^3)_2$ , CN,  $C(=O)OR^3$ ,  $C(=O)N(R^3)_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $OSO_2R^3$ ,  $OR^3$ , S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R3C=CR3-, -C≡C-, Si(R3)2, C=O, C=S,  $C=NR^3$ , -C(=O)O-,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ , -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxyoder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

- 102 -

 $R^3$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br. I.  $B(OR^4)_2$ , CHO,  $C(=O)R^4$ ,  $CR^4=C(R^4)_2$ , CN,  $C(=O)OR^4$ ,  $C(=O)N(R^4)_2$ ,  $Si(R^4)_3$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $OSO_2R^4$ ,  $OR^4$ , S(=O)R<sup>4</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>4</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR $^4$ , -C(=O)O-, -C(=O)NR $^4$ -, NR $^4$ , P(=O)(R $^4$ ), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>4</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>4</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>3</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

 $R^4$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können:

5

10

15

20

25

30

35

dabei können zwei oder mehr Substituenten R<sup>4</sup> miteinander

verknüpft sein und einen Ring bilden;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3; n

wobei Reste R<sup>2</sup> als Bestandteile von Gruppen Z keine an das Ringsystem von Formel (I) ankondensierten Ringe bilden dürfen; und 5

30

35

wobei weiterhin die Gruppe A in meta- oder in ortho-Position an den aromatischen Sechsring gebunden ist, wenn die Gruppe der Formel (II) an das Stickstoffatom in Formel (I) gebunden ist;

und wobei weiterhin die folgenden Verbindungen ausgenommen sind:

- 15
  2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich zu der in Formel (I) gezeigten Aminogruppe keine weitere Aminogruppe enthält.
- Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen darstellt, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können.
  - 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Y ausgewählt ist aus C(R²)<sub>2</sub>,Si(R²)<sub>2</sub>, NR², O und S.
  - Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nicht mehr als eine Gruppe X pro Gruppe der Formel (II) gleich N ist.

- 104 -

PCT/EP2012/001600

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass nicht mehr als eine Gruppe Z pro aromatischem Sechsring gleich N ist.

5

10

15

WO 2012/149999

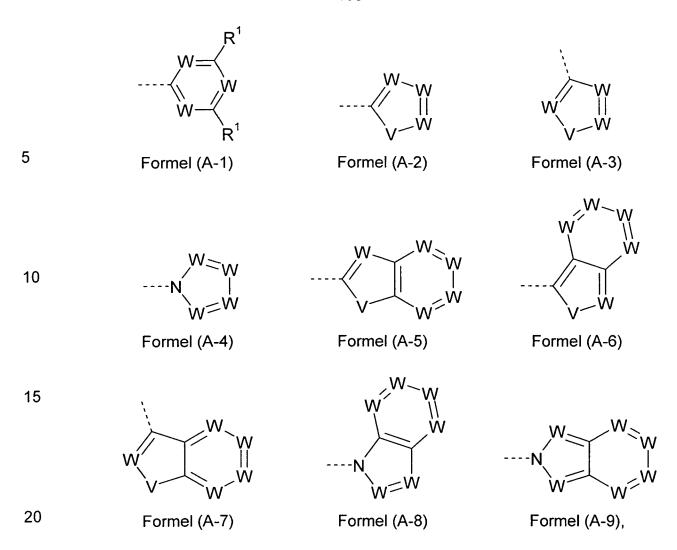
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, CN, Si(R³)₃ oder einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C=C-, -R³C=CR³-, Si(R³)₂, C=O, C=NR³, -NR³-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR³- ersetzt sein können, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

20

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diejenigen Gruppen R<sup>1</sup>, welche nicht an eine Gruppe A binden, gleich H sind.

25

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe A eine Gruppe der Formel (A-1) bis (A-9) darstellt:



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung an die Einheit gemäß Formel (II) darstellt, R<sup>1</sup> wie in Anspruch 1 definiert ist und

- W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N darstellt, und
  - V NR<sup>1</sup>, O oder S darstellt, und
- wobei mindestens eine Gruppe W gleich N ist.

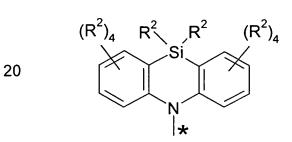
35

 Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) bevorzugt eine Struktur gemäß einer der folgenden Formeln (I-1) bis (I-10) aufweist:

 $\begin{array}{c|c}
(R^2)_4 & R^2 & R^2 \\
\hline
N & \\
\downarrow^{\star}
\end{array}$ 

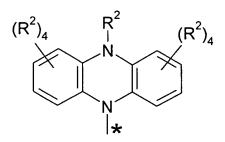
 $(R^{2})_{4} \qquad (R^{2})_{2}$   $\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad$ 

Formel (I-3)

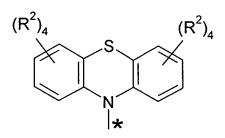


Formel (I-5)

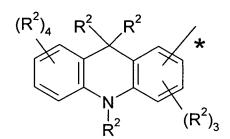
 $(R^{2})_{4} \qquad R^{2} \qquad \star \\ N \qquad R^{2} \qquad (R^{2})_{3}$ 



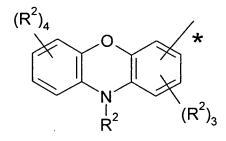
Formel (I-2)



Formel (I-4)



Formel (I-6)



Formel (I-8)

- 107 -

$$(R^{2})_{4}$$
 $S$ 
 $(R^{2})_{4}$ 
 $R^{2}$ 
 $(R^{2})_{4}$ 
 $R^{2}$ 
 $(R^{2})_{5}$ 
 $(R^{2})_{1}$ 
Formel (I-9)
Formel (I-10),

5

10

15

35

wobei über die mit \* gekennzeichnete Bindung eine Gruppe der Formel (II) gebunden ist, und wobei weiterhin R<sup>2</sup> wie in Anspruch 1 definiert ist.

- 11. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können.
- 12. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11 sowie mindestens ein Lösungsmittel.
- 25
  13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe umfassend eine Struktur gemäß Formel (II) nach Ansprüch 1 in einer metallkatalysierten Kupplungsreaktion eingeführt wird.
  - 14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Polymer, Dendrimer oder Oligomer nach Anspruch 11, bevorzugt

- 108 -

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder das Polymer, Dendrimer oder Oligomer nach Anspruch 11 als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht und/oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht vorhanden ist.

### **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No PCT/EP2012/001600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/00

ADD.

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

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Х	US 2010/171417 A1 (KITAMURA TETSU [JP] ET AL) 8 July 2010 (2010-07-08) paragraphs [0334], [0125] - [0126]; compounds 78,129-141	1-15		
X	WO 2010/001982 A1 (FUJI FILM CO LTD) 7 January 2010 (2010-01-07) compounds Seiten 11,12,16,17	1-15		
X,P	-& US 2011/108820 AÍ (KOBÁYASHI SATOSHI [JP]) 12 May 2011 (2011-05-12) compound Seiten 11	1-15		
X,P	KR 10201 1011 3469 A (SFC CO., LTD) 17 October 2011 (2011-10-17) compounds 6,7,15,29,30,32-34,85	1-15		
	-/			

Further documents are listed in the continuation of Box C.	X See patent family annex.	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than	<ul> <li>"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</li> <li>"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</li> <li>"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</li> </ul>	
the priority date claimed	"&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search  15 May 2012	Date of mailing of the international search report $29/05/2012$	
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wolfbauer, Georg	

### **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No
PCT/EP2012/001600

\_1		B. L
ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
, P	KR 10201 1011 1692 A (SFC CO., LTD.) 12 October 2011 (2011-10-12)	1-15
	compounds	
	42-47,58,62-68,80-85,119-121,135-137,	

### **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/001600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010171417 A1	08-07-2010	JP 2010180204 A US 2010171417 A1	19-08-2010 08-07-2010
WO 2010001982 A1	07-01-2010	CN 102131843 A EP 2301983 A1 JP 2010031259 A KR 20110043626 A TW 201008976 A US 2011108820 A1 WO 2010001982 A1	20-07-2011 30-03-2011 12-02-2010 27-04-2011 01-03-2010 12-05-2011 07-01-2010
US 2011108820 A1	12-05-2011	CN 102131843 A EP 2301983 A1 JP 2010031259 A KR 20110043626 A TW 201008976 A US 2011108820 A1 WO 2010001982 A1	20-07-2011 30-03-2011 12-02-2010 27-04-2011 01-03-2010 12-05-2011 07-01-2010
KR 1020110113469 A	17-10-2011	NONE	
KR 1020110111692 A	12-10-2011	NONE	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/001600

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes INV. H01L51/00

ADD.

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

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L

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, CHEM ABS Data, WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 2010/171417 A1 (KITAMURA TETSU [JP] ET AL) 8. Juli 2010 (2010-07-08) Absätze [0334], [0125] - [0126]; Verbindungen 78,129-141	1-15
X X,P	WO 2010/001982 A1 (FUJI FILM CO LTD) 7. Januar 2010 (2010-01-07) Verbindungen Seiten 11,12,16,17 -& US 2011/108820 A1 (KOBAYASHI SATOSHI [JP]) 12. Mai 2011 (2011-05-12) Verbindung Seiten 11	1-15 1-15
X,P	KR 10201 1011 3469 A (SFC CO., LTD) 17. Oktober 2011 (2011-10-17) Verbindungen 6,7,15,29,30,32-34,85	1-15

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
- "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
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	a veronentilichung, die Mitglied derselben Patentiamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Mai 2012	29/05/2012	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wolfbauer, Georg	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/001600

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tei	le Betr Anspruch Nr
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tei  KR 10201 1011 1692 A (SFC CO., LTD.) 12. Oktober 2011 (2011-10-12) Verbindungen 42-47,58,62-68,80-85,119-121,135-137,	Betr. Anspruch Nr.

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/001600

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010171417 A1	08-07-2010	JP 2010180204 A US 2010171417 A1	19-08-2010 08-07-2010
WO 2010001982 A1	07-01-2010	CN 102131843 A EP 2301983 A1 JP 2010031259 A KR 20110043626 A TW 201008976 A US 2011108820 A1 WO 2010001982 A1	20-07-2011 30-03-2011 12-02-2010 27-04-2011 01-03-2010 12-05-2011 07-01-2010
US 2011108820 A1	12-05-2011	CN 102131843 A EP 2301983 A1 JP 2010031259 A KR 20110043626 A TW 201008976 A US 2011108820 A1 WO 2010001982 A1	20-07-2011 30-03-2011 12-02-2010 27-04-2011 01-03-2010 12-05-2011 07-01-2010
KR 1020110113469 A	17-10-2011	KEINE	
KR 1020110111692 A	12-10-2011	KEINE	