

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. November 2006 (09.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/117052 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09K 11/06 (2006.01) *C07F 5/05* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2006/003150
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
6. April 2006 (06.04.2006)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
05009643.7 3. Mai 2005 (03.05.2005) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** STOESEL, Philipp [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). BREUNING, Esther [DE/DE]; Rembrandtstrasse 10, 65527 Niedernhausen (DE). BUESING, Arne [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65959 Frankfurt/Main (DE). PARHAM, Amir [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt/Main (DE). HEIL, Holger [DE/DE]; Weinbergstrasse 49, 64285 Darmstadt (DE). VEST-WEBER, Horst [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34630 Gilersberg-Winterscheid (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND BORIC ACID AND BORINIC ACID DERIVATIVES USED THEREIN

(54) **Bezeichnung:** ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG UND IN DEREN HERSTELLUNG VERWENDETE BORONSÄURE- UND BORINSÄURE-DERIVATE

(57) **Abstract:** The invention relates to the application of aromatic boric acid or borinic acid derivatives in organic electronic devices in particular electroluminescent devices.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz aromatischer Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere Elektrolumineszenzvorrichtungen.

WO 2006/117052 A1

ORGANISCHE ELEKTROLUMINISZENZVORRICHTUNG UND IN DEREN HERSTELLUNG VERWENDETE BORONSÄURE- UND BORINSÄURE-DERIVATE

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings zeigen diese Vorrichtungen noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. Die operative Lebensdauer ist insbesondere bei blauer Emission immer noch gering, so dass bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
2. Es werden teilweise Mischungen isomerer Verbindungen verwendet, die unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Glasübergangstemperatur, Glasbildungseigenschaften, Absorption, Photolumineszenz) aufweisen können. Da diese Stereoisomeren teilweise auch bei der Verarbeitungstemperatur unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen, ist keine einheitliche, reproduzierbare Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtung möglich. Dieses Problem ist in der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04026402.0 ausführlich beschrieben.
3. Die verwendeten Verbindungen sind teilweise nur schwer in gängigen organischen Lösemitteln löslich, was ihre Reinigung bei der Synthese, aber auch die Reinigung der Anlagen bei der Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtungen erschwert.
4. Viele der verwendeten Verbindungen, insbesondere solche, die als Hostmaterialien in fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Vorrichtungen verwendet werden, sind nur in mehrstufigen Synthesen zugänglich, und auch die Reinigung der Verbindung ist häufig sehr aufwändig, was einen deutlichen Nachteil für die Verwendung dieser Verbindungen darstellt.

5. Viele der verwendeten Materialien sind nicht ausreichend thermisch stabil oder weisen eine sehr hohe Verdampfungstemperatur auf, was eine hohe thermische Belastung empfindlicher Geräteteile, wie beispielsweise der Schattenmaske, mit sich bringt. Dies gilt insbesondere für Stilbenamin-Verbindungen und für ortho-metallierte Iridiumkomplexe.

Als nächstliegender Stand der Technik kann in fluoreszierenden OLEDs die Verwendung verschiedener kondensierter Aromaten, insbesondere Anthracen- oder Pyrenderivate, als Host-Materialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen genannt werden, z. B. 9,10-Bis(2-naphthyl)anthracen (US 5935721). In WO 03/095445 und in CN 1362464 werden 9,10-Bis(1-naphthyl)anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs beschrieben. Weitere Anthracen-Derivate, die sich als Host-Materialien eignen, sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in WO 04/018587 beschrieben. Host-Materialien, basierend auf aryl-substituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 04/016575 beschrieben, wobei hier prinzipiell auch entsprechende Anthracen- und Phenanthren-Derivate mit umfasst sind. Auch wenn mit diesen Verbindungen bereits gute Ergebnisse erzielt wurden, ist es für hochwertige Anwendungen notwendig, verbesserte Host-Materialien zur Verfügung zu haben. Außerdem sind diese Verbindungen teilweise nur aufwändig in mehrstufigen Synthesen zugänglich.

In phosphoreszierenden OLEDs wird als Matrixmaterial häufig 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl (CBP) verwendet. Die Nachteile sind unter anderem kurze Lebensdauern der mit ihnen hergestellten Devices und häufig hohe Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass aus energetischen Gründen CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in einer schlechten Effizienz resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices komplex, wenn CBP als Matrixmaterial verwendet wird, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Verbesserte Triplett-Matrixmaterialien, basierend auf

Ketoverbindungen von Spirobifluoren, sind in WO 04/093207 beschrieben. Für die besten der dort beschriebenen Matrixmaterialien werden jedoch in der Synthese giftige anorganische Cyanide benötigt, so dass die Herstellung dieser Materialien ökologisch bedenklich ist.

5

Als Elektronentransportverbindung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wird meist AlQ₃ (Aluminium-tris-hydroxychinolinat) verwendet (US 4539507). Dieses hat mehrere Nachteile: Es lässt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Ein entscheidender praktischer Nachteil ist die starke Hygroskopie von AlQ₃. Für die Verwendung in OLEDs muss AlQ₃ deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimationsverfahren aufwändig gereinigt und im Anschluss daran unter Wasserausschluss in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. AlQ₃ hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ₃ wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Als sehr ungünstig erweist sich weiterhin die Eigenfarbe von AlQ₃ (im Feststoff gelb), die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar. Weiterer Nachteil von AlQ₃ ist die Instabilität gegenüber Löchern (Z. Popovic *et al.*, *Proceedings of SPIE* **1999**, 3797, 310-315), was bei einem Langzeiteinsatz immer zu Problemen im Bauelement führen kann. Trotz der genannten Nachteile stellt AlQ₃ in OLEDs bislang immer noch den besten Kompromiss für die verschiedenartigen Anforderungen an ein Elektronentransportmaterial in OLEDs dar.

30

Es besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Materialien, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen, die bei der Herstellung und beim Betrieb der Vorrichtung zu reproduzierbaren Ergebnissen führen und die synthetisch einfach zugänglich sind.

35

Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die aromatische Boronsäure- oder Borinsäure-Derivate enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist eine Steigerung der Effizienz und der Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich. Da diese Materialien keine Atropisomerie um die Aryl-Bor-Bindung zeigen können, die zu Diastereomeren führt, ist damit die reproduzierbare Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtungen möglich. Weiterhin haben diese Materialien den Vorteil gegenüber Materialien gemäß dem Stand der Technik, dass sie mit Standardmethoden der organischen Chemie einfach zugänglich und außerdem leicht zu reinigen sind. Insbesondere überraschend ist die Beobachtung, dass diese Materialien trotz des höheren Molekulargewichts eine niedrigere Verdampfungstemperatur aufweisen. Die Verwendung dieser Materialien in organischen elektronischen Vorrichtung ist daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verwendung von Bor-Stickstoff-Verbindungen mit vierfach substituiertem Bor ist in der Literatur beschrieben (z. B. US 2005/0048311). Diese Verbindungen tragen eine negative Ladung am Bor und eine positive Ladung am Stickstoff und weisen dadurch gänzlich andere elektronische Eigenschaften auf als Bor-Stickstoff-Verbindungen, in denen das Boratom nur dreifach substituiert ist. Die Verwendung von Bor-Stickstoff-Verbindungen mit dreifach substituiertem Bor, insbesondere solche, die noch eine Bor-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, geht aus der Beschreibung nicht hervor.

Weiterhin wird in WO 02/052661 und WO 02/051850 die Verwendung aromatischer Borane, also Borverbindungen, die drei Bor-Aryl-Bindungen aufweisen, in OLEDs beschrieben. In JP 2003/031368 werden Bisborane beschrieben, in denen zwei substituierte Borangruppen durch eine aromatische Gruppe verbrückt werden, wobei am Bor noch weitere aromatische oder aliphatische Gruppen gebunden sind. Diese Materialien werden als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterialien und als Hostmaterialien beschrieben. Borane weisen jedoch generell das Problem einer hohen

chemischen Reaktivität auf. Insbesondere sind diese Verbindungen stark oxidationsempfindlich, was ihre Synthese und Handhabung deutlich erschwert. So zersetzen sich sterisch wenig gehinderte Borane bereits innerhalb kurzer Zeit an der Luft (A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1863-1868), und selbst sterisch gehinderte Borane, wie beispielsweise Mesityl-substituierte Borane, sind immer noch so empfindlich, dass ihre Handhabung unter Schutzgas erforderlich ist. Diese Empfindlichkeit schränkt Verwendungsmöglichkeit dieser Verbindungen deutlich ein.

5

10 Arylboronsäure- bzw. Arylborinsäure-Derivate weisen die oben genannten Nachteile der Borane nicht oder in deutlich vermindertem Maße auf. Derartige Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate sind Schlüssel-Zwischenprodukte für Kupplungsreaktionen gemäß Suzuki und wurden bisher häufig als Edukte bzw. Zwischenprodukte für die Synthese
15 organischer Halbleiter eingesetzt. Ihre Verwendung als aktive Komponente in OLEDs ist jedoch unbekannt.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung aromatischer Boronsäure- oder Borinsäure-Derivate in organischen elektronischen Vorrichtungen.

20

Dabei ist mit der Verwendung gemeint, dass die entsprechenden Verbindungen direkt in der organischen elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente eingesetzt werden und nicht als Zwischenprodukt für die Synthese weiterer Verbindungen.

25

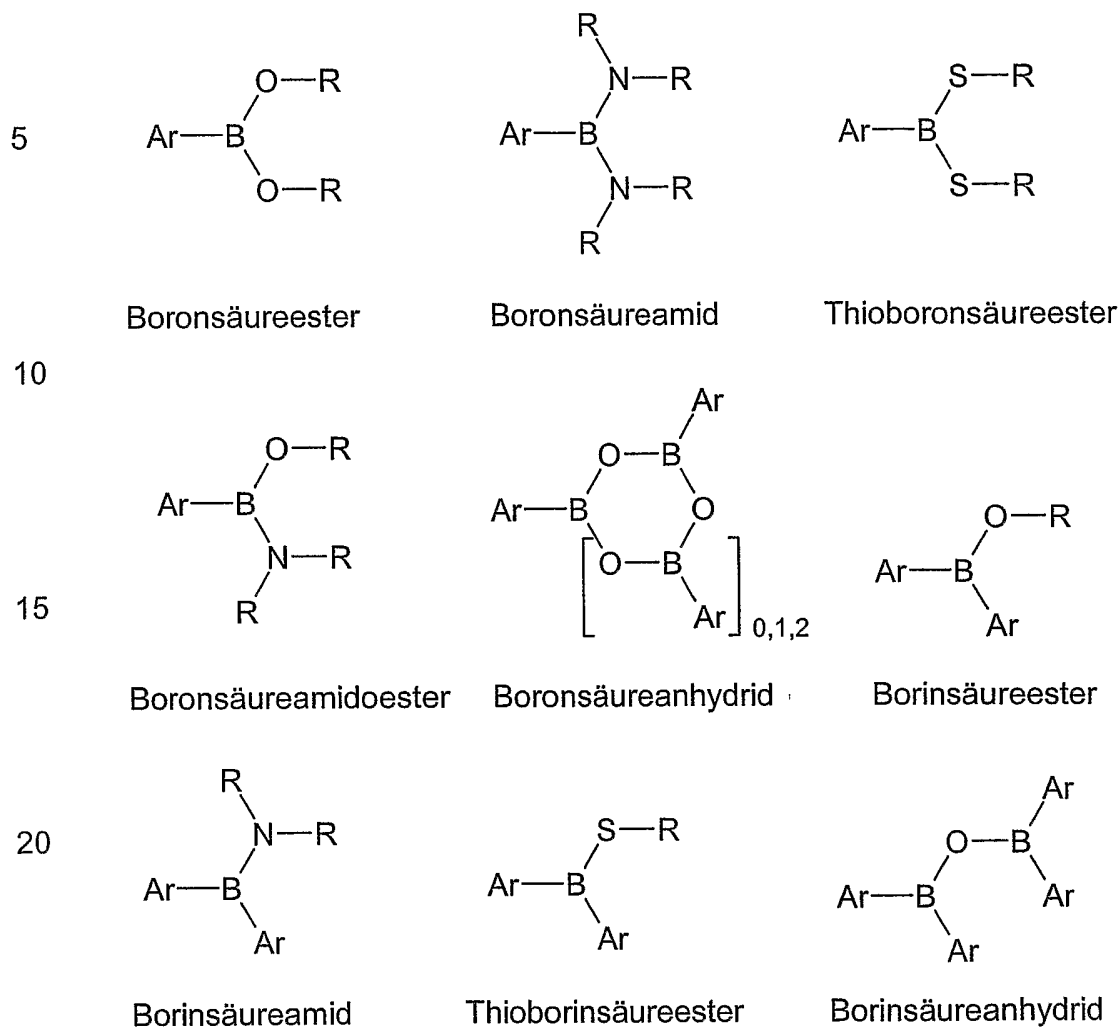
Gegenstand der Erfindung sind weiterhin organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine organische Schicht, die mindestens ein aromatisches Boronsäure- oder Borinsäure-Derivat enthält.

30

Unter einem aromatischen Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat wird eine Verbindung verstanden, bei der das Boratom direkt an eine aromatische bzw. heteroaromatische Einheit gebunden ist. Bevorzugt erfolgt die Bindung des Boratoms an ein Kohlenstoffatom der aromatischen bzw.
35 heteroaromatischen Einheit und nicht an ein gegebenenfalls vorhandenes Heteroatom. Unter einem aromatischen Boronsäure- bzw. Borinsäure-

Derivat im Sinne dieser Erfindung werden keine Polymere oder Oligomere verstanden, die das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat nur an den Kettenenden gebunden enthalten.

5 In einem Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate im Sinne dieser Erfindung ist das Boratom dreifach substituiert. Verbindungen mit vierfach substituier-
10 tem Bor fallen nicht unter die Bezeichnung Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat. Das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat ist bevorzugt ein cyclisches Boronsäureanhydrid, ein cyclisches Boronsäureimid, ein Boron-
säureester, ein Boronsäureamid, ein Boronsäureamidoester, ein Boron-
15 säurenitrid, ein Borinsäureanhydrid, ein Borinsäureimid, ein Borinsäure-
ester, ein Borinsäureamid oder ein Borinsäurenitrid. Ebenfalls bevorzugt sind die entsprechenden Schwefel-Analoga. Auch oligomere oder poly-
20 mere Boronsäureanhydride, Boronsäureimide, Boronsäureester oder
entsprechende Schwefelverbindungen sind geeignet, wenn sie aus Lösung
aufgebracht werden; sie eignen sich jedoch weniger, wenn sie durch Subli-
mation aufgebracht werden sollen. Die Verwendung freier Boronsäuren
bzw. Borinsäuren in organischen elektronischen Vorrichtungen ist ungeeig-
25 net, da sie thermisch zur Dehydratation unter Bildung von Boronsäure-
bzw. Borinsäureanhydriden unter Freisetzung von Wasser neigen. Der
Begriff Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat umfasst also nicht die freie
Boronsäure bzw. die freie Borinsäure. Jedoch können freie Boronsäuren
bzw. Borinsäuren als Edukte verwendet werden, aus denen in einem
30 Aufdampfprozess die entsprechenden Boronsäure- bzw. Borinsäurean-
hydride aufgedampft werden. Ebenso können freie Boronsäuren bzw.
Borinsäuren zur Herstellung der Vorrichtung verwendet werden und erst in
der Vorrichtung, beispielsweise durch Reaktion mit einer anderen Verbind-
ung in der Schicht, zum entsprechenden Boronsäure- bzw. Borinsäure-
35 Derivat umgesetzt werden. Die allgemeinen Strukturen einiger Boronsäure-
Derivate sind im folgenden Schema 1 abgebildet, wobei Ar hier allgemein
für ein aromatisches Ringsystem und R für einen organischen Rest steht:

Schema 1: Strukturen einiger Boronsäure- und Borinsäure-Derivate

Bevorzugt bildet das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat glasartige Filme mit einer Glasübergangstemperatur T_g von größer 70 °C, besonders bevorzugt größer 100 °C, ganz besonders bevorzugt größer 130 °C.

30 Weiterhin bevorzugt weist das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat ein Molekulargewicht von mindestens 250 g/mol auf, besonders bevorzugt mindestens 300 g/mol, ganz besonders bevorzugt mindestens 400 g/mol. Weiterhin ist das Molekulargewicht des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats, wenn dieses durch einen Aufdampfprozess aufgebracht werden soll, bevorzugt kleiner als 5000 g/mol, besonders bevorzugt kleiner als

35

- 8 -

2000 g/mol, ganz besonders bevorzugt kleiner als 1500 g/mol. Dabei handelt es sich bevorzugt um eine definierte Verbindung.

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

15 Die organische elektronische Vorrichtung enthält üblicherweise Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht, die mindestens ein aromatisches Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat enthält. In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist mindestens eine der organischen Schichten eine Emissionsschicht. Dabei kann die Emission Fluoreszenz oder Phosphoreszenz sein, oder es können auch in einer Schicht oder in
20 mehreren Schichten mehrere verschiedene Emitter vorhanden sein, wobei ein Teil der Emitter Fluoreszenz und ein anderer Teil der Emitter Phosphoreszenz zeigt. Es kann auch bevorzugt sein, wenn die organische elektronische Vorrichtung außer Anode, Kathode und der Emissionsschicht noch weitere Schichten enthält. Diese können beispielsweise sein: Loch-
25 injektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

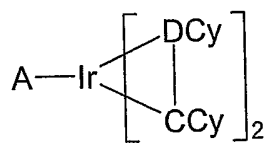
30 So werden insbesondere bei Verwendung von Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivaten in der Emissionsschicht weiterhin sehr gute Ergebnisse erzielt, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Elektronentransportschicht und/oder keine separate Lochblockierschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt. Ebenfalls kann es bevorzugt sein,
35 wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate

Lochtransportschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Lochinjektionsschicht oder an die Anode grenzt.

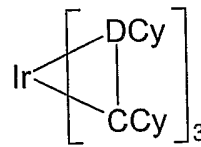
5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in einer Emissionsschicht eingesetzt. Es kann dabei als Reinsubstanz eingesetzt werden, wird aber bevorzugt als Host-Material in Kombination mit einem fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Dotanden eingesetzt. Hierfür kommen prinzipiell alle fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Dotanden in Frage, wie sie in der Literatur
10 beschrieben und unten näher ausgeführt sind.

In fluoreszierenden Vorrichtungen ist der Dotand bevorzugt ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird
15 eine Verbindung verstanden, die eine Styrylgruppe und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem
20 Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Unter einer
25 Styrylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine substituierte oder unsubstituierte Vinylgruppe, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe gebunden ist, verstanden. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch an der Doppelbindung oder an den Aromaten weiter
30 substituiert sein können. Dabei kommen als Substituenten insbesondere die unten ausgeführten Gruppen R^1 in Frage. Beispiele für derartige Dotanden sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder weitere Dotanden, die beispielsweise in WO 06/000388 und in den nicht offen gelegten Patentanmeldungen EP 04028407.7 und EP 05001891.0
35 beschrieben sind.

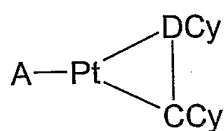
- 5 Dabei beträgt der Anteil des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats als Host in der fluoreszierenden Mischung der Emissionsschicht üblicherweise zwischen 1 und 99.9 Gew.%, bevorzugt zwischen 50 und 99.5 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 99 Gew.%, insbesondere zwischen 90 und 99 Gew.%. Entsprechend beträgt der Anteil des fluoreszierenden Dotanden zwischen 0.1 und 99 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew.%, insbesondere zwischen 1 und 10 Gew.%.
- 10 In phosphoreszierenden Vorrichtungen ist der Dotand bevorzugt ausgewählt aus der Klasse der Metallkomplexe, enthaltend mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Metallkomplexe verwendet, die Molybdän,
15 Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Iridium oder Platin.
- 20 Die Liganden am Metall sind bevorzugt monoanionische, zweizählig chelatisierende Liganden. Hierfür eignen sich insbesondere Liganden, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung ausbilden und weiterhin eine koordinative Bindung von einem Donoratom, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor, zum Metall. Bevorzugt enthält der Metallkomplex mindestens einen derartigen Liganden, besonders bevorzugt mindestens zwei derartige Liganden. Dabei ist die Bildung einer Metall-Kohlenstoff- und einer
25 Metall-Stickstoff-Bindung bevorzugt. Dabei können beide koordinierenden Gruppen cyclisch sein, beispielsweise Phenylpyridin, Phenylisochinolin oder Derivate davon, oder sie können auch acyclisch sein, beispielsweise Liganden, die über Pyridin und ein Vinyl-C-Atom binden. Es können auch
30 noch weitere Liganden vorhanden sein, beispielsweise β -Diketonate, etc. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Komplex nur zweizählig chelatisierende Liganden, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung ausbilden.
- 35 Bevorzugte Mischungen enthalten als phosphoreszierende Emitter mindestens eine Verbindung der Formel (A) bis (D),



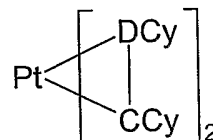
Formel (A)



Formel (B)



Formel (C)



Formel (D)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand;

R^1 hat dieselbe Bedeutung wie unten ausgeführt.

Die cyclischen Gruppen CCy und DCy können monocyclisch oder polycyclisch sein und sind bevorzugt aromatisch bzw. heteroaromatisch. Bevorzugt sind die Gruppen CCy und DCy monocyclisch oder bicyclisch, wobei die einzelnen Cyclen bevorzugt 5 oder 6 Ringatome aufweisen,

- 12 -

beispielsweise Benzol, Pyridin, Naphthalin, Chinolin oder Isochinolin. Weiterhin können auch mehrere der Liganden über einen oder mehrere Substituenten R¹ als verbrückende Einheit zu einem größeren polypodalen Liganden verknüpft sein und/oder es kann außer der direkten kovalenten Bindung eine Brücke, insbesondere mit 1, 2 oder 3 Brückenatomen zwischen CCy und DCy vorliegen.

Besonders bevorzugt sind Strukturen der Formel (B) und (D), in denen kein weiterer Ligand A enthalten ist.

Beispiele für phosphoreszierende Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 04/081017, WO 05/033244 und den nicht offen gelegten Anmeldungen EP 04029182.5 und EP 05002237.5 entnommen werden.

Der Anteil des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats als Host in der phosphoreszierenden Mischung beträgt üblicherweise zwischen 1 und 99.9 Gew.%, bevorzugt zwischen 50 und 99.5 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 99 Gew.%, insbesondere zwischen 80 und 95 Gew.%. Entsprechend beträgt der Anteil des phosphoreszierenden Dotanden zwischen 0.1 und 99 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 30 Gew.%, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.%.
25

Weiterhin bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere emittierende Verbindungen in derselben Schicht verwendet werden oder mehrere emittierende Schichten vorhanden sind, wobei mindestens eine der emittierenden Schichten mindestens ein Boronsäure- bzw. Borinsäurederivat enthält. Besonders bevorzugt weist diese Vorrichtung mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert. Dabei können als emittierende Verbindungen sowohl solche, die Fluoreszenz zeigen, wie auch solche, die Phosphoreszenz zeigen, eingesetzt werden. Eine Alternative zur Erzeugung weißer Emission ist die Verwendung von Breitbandemittern.
30
35

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Elektronentransportmaterial als Reinsubstanz oder in einer Mischung, bevorzugt als Reinsubstanz, in einer Elektronentransportschicht in einer organischen elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, eingesetzt. Dabei kann das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat auch dotiert sein, beispielsweise mit Alkalimetallen.

5

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Lochblockiermaterial als Reinsubstanz oder in einer Mischung, bevorzugt als Reinsubstanz, in einer Lochblockierschicht, insbesondere in einer phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, eingesetzt.

10

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Lochtransportmaterial als Reinsubstanz oder in einer Mischung, bevorzugt als Reinsubstanz, in einer Lochtransportschicht oder in einer Lochinjektionsschicht in einer organischen elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat eine oder mehrere Triarylamingruppen enthält. Dabei kann das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat auch dotiert sein, wie beispielsweise in WO 03/070822 beschrieben.

15

20

25

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als fluoreszierender Dotand, bevorzugt in Kombination mit einem Host-Material, in einer Emissionsschicht in einer fluoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat eine oder mehrere Stilbengruppen, insbesondere in Kombination mit einer oder mehreren Triarylamingruppen, enthält. Als Host-Materialien kommen hier ebenso Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate in Frage, wie oben bereits beschrieben. Weiterhin kommen

30

35

andere üblicherweise als Host-Materialien verwendete Verbindungen in Frage, bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Oligo-arylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthyl-anthracen), insbesondere der Oligo-arylene enthaltend kondensierte
5 aromatische Gruppen, der Oligo-arylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere
10 Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 oder WO 05/084082) oder der Atropisomere (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04026402.0). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser
15 Verbindungen, der Oligo-arylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Der Anteil des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats als
20 Dotand in der Mischung ist dabei bevorzugt so, wie oben bereits für Dotanden in fluoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben.

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als phosphoreszierender Dotand,
25 bevorzugt in Kombination mit einem Host-Material, in einer Emissionsschicht in einer phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt. Als Host-Materialien kommen hier ebenso Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate in Frage, wie oben bereits beschrieben. Weiterhin kommen andere üblicherweise als Host-Materialien verwendete
30 Verbindungen in Frage, bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Carbazol-Derivate, z. B. 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl (CBP), der Ketone und Imine (z. B. gemäß WO 04/093207), der Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 05/003253), der Phosphine und Sulfide (z. B. gemäß WO 05/053051), der Tetraarylsilane (z. B. gemäß WO 04/095598)
35 oder der Oligoarylen-Derivate. Dabei weist der erfindungsgemäße phosphoreszierende Dotand, enthaltend Boronsäure- bzw. Borinsäure-

Derivate, bevorzugt die Elemente und eine Struktur auf, wie oben bereits für phosphoreszierende Emitter beschrieben, wobei an mindestens einen Liganden mindestens ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat gebunden ist. Wenn es sich bei dem Liganden um ein Derivat von Phenylpyridin, Phenylchinolin oder Phenylisochinolin handelt und bei dem Boronsäure-Derivat um einen Boronsäureester handelt, weist dieser bevorzugt eine cyclische Struktur auf. Wenn es sich bei dem Boronsäure-Derivat um einen Boronsäureester handelt, weist dieser generell bevorzugt eine cyclische Struktur auf. Weitere bevorzugte phosphoreszierende Dotanden, die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivatgruppen tragen, sind Metall-Carben-Komplexe. Einfache Metall-Carben-Komplexe, wie sie für die Anwendung in OLEDs bekannt sind, sind beispielsweise in WO 05/019373 beschrieben.

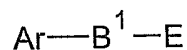
Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in mehreren Schichten und/oder Funktionen gleichzeitig verwendet wird. So kann es beispielsweise gleichzeitig sowohl in einer oder mehreren Emissionsschichten als auch in einer oder mehreren Elektronentransportschichten und/oder Lochblockierschichten und/oder Lochtransportschichten eingesetzt werden. Dabei kann es sich in den unterschiedlichen Schichten um das gleiche oder um unterschiedliche Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate handeln.

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in der Regel bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

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

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat mindestens eine Teilstruktur der Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

- B^1 steht bei jedem Auftreten für ein Boratom, welches dreifach substituiert ist;
- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom, an welches im Fall von Sauerstoff bzw. Schwefel noch ein weiterer Substituent ungleich Wasserstoff und im Fall von Stickstoff noch zwei weitere Substituenten gebunden sind, von denen mindestens einer ungleich Wasserstoff ist;
- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxykette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxykette mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils durch R^3 substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht

- 17 -

5 benachbarte C-Atome durch N-R³, O, S, CO, O-CO-O, CO-O,
-CR³=CR³- oder -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein
oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein
können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches
Ringsystem mit 5 bis 40 C-Atomen, welches auch durch einen
oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine
Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei
10 können zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander auch ein mono-
oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem
bilden;

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

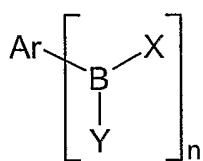
15 Dabei umfasst die Teilstruktur gemäß Formel (1) sowohl Verbindungen, die genau ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat an das aromatische Ringsystem gebunden haben, wie auch zwei oder mehrere. Ebenso umfasst sind Verbindungen, in denen mehrere Teilstrukturen Ar-B' durch mehrere
20 Gruppen E verbrückt sind, beispielsweise durch Oligoalkohole, Oligothiolen oder Oligoamine. Außerdem sind definierte niedermolekulare Verbindungen ebenso erfasst wie oligomere, dendritische oder polymere. Weiterhin sind Metallkomplexe umfasst, in denen die Gruppe Ar an ein oder mehrere Metallatome bindet.

25 Bevorzugte Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate sind ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen gemäß den Formeln (2) bis (8), die im Folgenden näher erläutert werden.

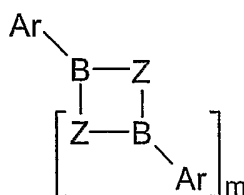
30 Bevorzugt weist das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat eine Struktur gemäß Formel (2), Formel (3) oder Formel (4) auf,

35

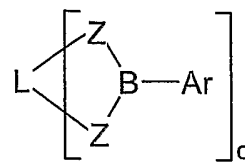
- 18 -



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

5

wobei Ar, R¹ und R³ dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

10

B steht bei jedem Auftreten für ein Boratom;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe OR², SR², N(R²)₂, NHR² oder OBAr₂;

15

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe Ar oder X;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, NR² oder NH;

20

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine organische Gruppe mit 4 bis 60 C-Atomen, an die mindestens vier Gruppen Z derart gebunden sind, dass diese mit dem Boratom ein cyclisches System bilden können;

25

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils durch R³ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R³, O, S, CO O-CO-O, CO-O, -CR³=CR³- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass kein Heteroatom direkt an den Sauerstoff bzw. Schwefel bzw. Stickstoff der Gruppe X oder Y gebunden ist, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 C-Atomen, welches auch durch einen

35

oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R^2 miteinander auch ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

5

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

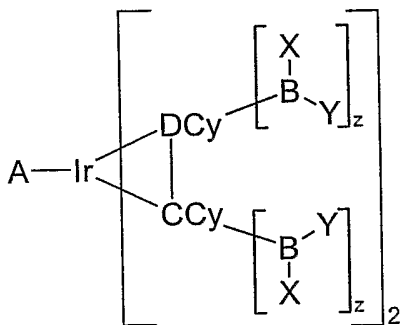
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3;

10

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3, 4, 5 oder 6.

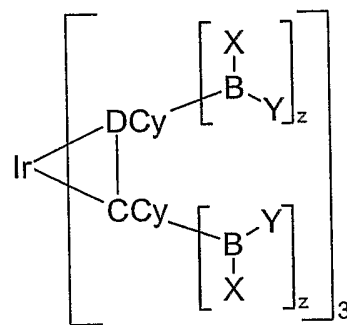
Weiterhin bevorzugt weist das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat eine Struktur gemäß Formel (5), Formel (6), Formel (7) oder Formel (8) auf,

15



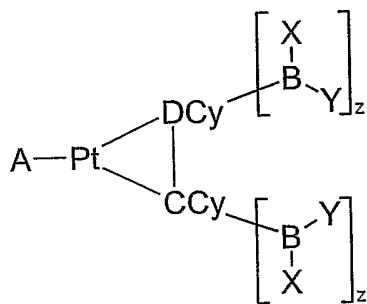
Formel (5)

20



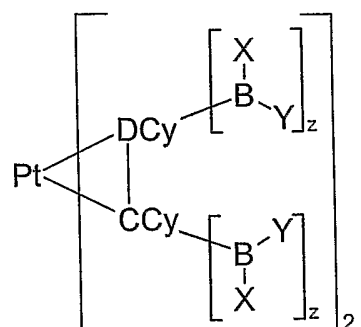
Formel (6)

25



Formel (7)

30



Formel (8)

35

wobei B, X, Y, Ar, R^1 , R^2 und R^3 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

- 5 DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;
- 10 CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^1 tragen kann;
- 15 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand;
- 20 z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass in jedem Komplex mindestens ein z ungleich 0 ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass z keine Zahl annehmen kann, die größer ist als die Anzahl der maximal substituierbaren Wasserstoffatome am entsprechenden Cyclus DCy bzw. CCy.
- 25 Die cyclischen Gruppen CCy und DCy können monocyclisch oder polycyclisch sein und sind bevorzugt aromatisch bzw. heteroaromatisch. Weiterhin können auch mehrere der Liganden über einen oder mehrere Substituenten R^1 als verbrückende Einheit zu einem größeren polypodalen Liganden verknüpft sein, und/oder es kann außer der direkten kovalenten
- 30 Bindung eine Brücke, insbesondere mit 1, 2 oder 3 direkten Brückenatomen, zwischen CCy und DCy vorliegen.
- Besonders bevorzugt sind Strukturen der Formel (6) und (8), in denen kein weiterer Ligand A enthalten ist.

Dabei stellen die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = OR^2$ und $Y = OR^2$ einen Boronsäureester dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = SR^2$ und $Y = SR^2$ stellen einen Thioboronsäureester dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = OR^2$ und $Y = Ar$ stellen einen Borinsäureester dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = SR^2$ und $Y = Ar$ stellen einen Thioborinsäureester dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = N(R^2)_2$ bzw. NHR^2 und $Y = N(R^2)_2$ oder NHR^2 stellen ein Boronsäureamid dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = N(R^2)_2$ bzw. NHR^2 und $Y = Ar$ stellen ein Borinsäureamid dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = OR^2$ und $Y = N(R^2)_2$ bzw. NHR^2 stellt einen Boronsäureamidoester dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = SR^2$ und $Y = N(R^2)_2$ bzw. NHR^2 stellen einen Boronsäureamidothioester dar. Die Formeln (2) und (5) bis (8) mit $X = OBAR_2$ und $Y = Ar$ stellen ein Borinsäureanhydrid dar. Die Formel (3) mit $Z = O$ stellt ein cyclisches Boronsäureanhydrid dar. Die Formel (3) mit $Z = NH$ oder NR^2 stellt ein cyclisches Boronsäureimid dar. Die Formel (4) mit $Z = O$ stellt eine Verbindung mit mehreren Boronsäureester-Einheiten dar, die über die Gruppe L verbrückt sind. Die Formel (4) mit $Z = NH$ oder NR^2 stellt eine Verbindung mit mehreren Boronsäureamid-Einheiten dar, die über die Gruppe L verbrückt sind. Die Formel (4) mit $Z = S$ stellt eine Verbindung mit mehreren Thioboronsäureester-Einheiten dar, die über die Gruppe L verbrückt sind. Ebenso sind hier Mischformen zulässig, indem beispielsweise ein Teil der Gruppen $Z = O$ und ein anderer Teil der Gruppen $Z = NH, NR^2$ oder S darstellt.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals betont, dass mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden können und/oder dass mehrere Reste R^2 miteinander ein Ringsystem bilden können. Dabei soll in diesem Zusammenhang der Begriff „aromatisches Ringsystem“ auch heteroaromatische Ringsysteme mit umfassen. Es ist bevorzugt, wenn mehrere Reste R^2 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe der C-Atome und

- 22 -

Heteroatome mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Diese Ringsysteme können mit R¹ substituiert sein. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome, besonders bevorzugt weniger als 5 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp³-hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. Ebenso können mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch Vinylgruppen oder Acetylgruppen unterbrochen sein. Weiterhin können mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch Carbonylgruppen, Phosphin-oxidgruppen, etc. unterbrochen sein. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, Tolan, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Dabei kann das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem oder ein Teil davon auch eine kondensierte Gruppe im Sinne der folgenden Definition sein.

Unter einer kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird ein Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Ringatomen verstanden, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung einander ancondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und ein gemeinsames aromatisches π -Elektronensystem aufweisen. Diese Ringsysteme können durch R¹ substituiert oder unsubstituiert sein. Beispiele für kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme sind Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Anthracen, Acridin, Phenanthren, Phenanthrolin, Pyren, Naphthacen, Perylen, Chrysen, etc., während beispielsweise Biphenyl keine kondensierte Arylgruppe darstellt, da dort keine gemeinsame Kante zwischen den beiden Ringsystemen vorliegt. Auch Fluoren oder Spirofluoren stellt kein kondensiertes aromatisches Ringsystem dar, da die Phenyl-Einheiten dort kein gemeinsames aromatisches Elektronensystem ausbilden.

35

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 60 C-Atomen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 60 C-Atomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R¹ substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Diphenylether, Triphenylamin, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, 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-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X für OR^2 oder $OBAr_2$. Die Verbindungen gemäß Formel (2) und (5) bis (8) stehen also bevorzugt für einen Boronsäureester bzw. für einen Borinsäureester bzw. für ein Borinsäureanhydrid. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X für OR^2 . In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das
10 Symbol X für OR^2 und das Symbol Y gleichzeitig für OR^2 . Die Verbindungen gemäß Formel (2) und (5) bis (8) stehen also ganz besonders bevorzugt für einen Boronsäureester. Hierbei ist es ganz besonders bevorzugt, wenn die beiden Reste R^2 der Gruppen OR^2 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Dies bedeutet, dass der Boronsäureester von einem aliphatischen oder aromatischen Diol gebildet wird.
15 Das sich dabei bildende cyclische System ist bevorzugt ein Fünfring ([1,3,2]-Dioxaborolan) oder ein Sechsring ([1,3,2]-Dioxaborinan), d. h. der cyclische Boronsäureester wird bevorzugt von einem 1,2-Diol oder von einem 1,3-Diol gebildet.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen die Symbole X und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für NHR^2 oder $N(R^2)_2$, besonders bevorzugt für $N(R^2)_2$. Die Verbindungen gemäß Formel (2) und (5) bis (8) stehen also bevorzugt für ein Boronsäureamid.
25 Hierbei ist es ganz besonders bevorzugt, wenn zwei Reste R^2 der Gruppen $N(R^2)_2$ an unterschiedlichen N-Atomen miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Dies bedeutet, dass der Boronsäureester von einem aliphatischen oder aromatischen Diamin gebildet wird. Das sich dabei bildende cyclische System ist bevorzugt ein Fünfring ([1,3,2]-
30 Diazaborolan) oder ein Sechsring ([1,3,2]-Diazaborinan), d. h. das cyclische Boronsäureamid wird bevorzugt von einem 1,2-Diamin oder von einem 1,3-Diamin gebildet.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z in Formel (3) für O. Die Verbindung gemäß Formel (3) steht also

- 25 -

bevorzugt für ein cyclisches Boronsäureanhydrid. Besonders bevorzugt ist hierbei $m = 1$ oder 2 , ganz besonders bevorzugt ist $m = 2$.

5 In weiterhin einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z in Formel (4) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder für NR^2 , besonders bevorzugt stehen alle Z für O oder für NR^2 . Die Verbindung gemäß Formel (4) steht also besonders bevorzugt für einen Oligoboronsäureester, in dem mehrere Boronsäureester über die Gruppe L
10 verknüpft sind, oder für ein Oligoboronsäureamid, in dem mehrere Boronsäureamide über die Gruppe L verknüpft sind. Besonders bevorzugt ist q hierbei $2, 3$ oder 4 , ganz besonders bevorzugt ist $q = 2$ oder 3 . Als verknüpfende Gruppe L eignen sich sowohl geradkettige, verzweigte oder cyclische aliphatische Verbindungen wie auch aromatische Verbindungen. Prinzipiell eignen sich zur Synthese alle aliphatischen Oligoalkohole und
15 Oligoamine. Bevorzugt sind solche, die synthetisch einfach zugänglich sind oder die natürlich verfügbar sind. Ein bevorzugter aliphatischer Alkohol ist Pentaerythrol. Weitere bevorzugte aliphatische Verbindungen sind Zuckeralkohole, die mit den entsprechenden freien Boronsäuren zu den Oligoboronsäureestern umgesetzt werden. Diese können geradkettig (z. B.
20 Mannitol) oder cyclisch (z. B. *cis-*, *epi-*, *allo-*, *myo-*, *neo-*, *muco-*, *chiro-* oder *scyllo-*Inosit) sein. Prinzipiell bevorzugt sind alle natürlich auftretenden Zuckeralkohole. Weiterhin bevorzugt sind Monosaccharide, Oligosaccharide oder Polysaccharide, ebenso cyclische Zucker, wie beispielsweise α -, β - oder γ -Cyclodextrine. Bei aromatischen Verbindungen eignen sich prinzipiell alle Aromaten, die mit vier oder mehr Hydroxygruppen und/oder
25 Aminogruppen substituiert sind. Dabei können die Hydroxygruppen an eine oder an mehrere miteinander verknüpfte Arylgruppen gebunden sein. Bevorzugte Einheiten sind hier 1,2,3,4-Tetrahydroxybenzol, 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol, 1,2,3,4,5,6-Hexahydroxybenzol, 4,5,9,10-Tetrahydroxytetrahydropyren, 1,4,5,8-Tetrahydroxynaphthalin, 2,2',3,3'-Tetrahydroxy-
30 1,1'-biphenyl, 3,3',4,4'-Tetrahydroxy-1,1'-biphenyl, 2,3,6,7-Tetrahydroxyspirobifluoren, etc.

35 Bevorzugte Reste R^1 sind, wenn vorhanden, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 3 bis 10

C-Atomen, die jeweils durch R^3 substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $N-R^3$, O, S, $-CR^3=CR^3-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander auch ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind, wenn vorhanden, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, eine geradkettige Alkylkette mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylkette mit 3 bis 5 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-CR^3=CR^3-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander auch ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

Bevorzugte Reste R^2 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylkette mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils durch R^3 substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $N-R^3$, O, S, $-CR^3=CR^3-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass kein Heteroatom direkt an den Sauerstoff bzw. Schwefel bzw. Stickstoff der Gruppe X oder Y gebunden ist, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R^2 miteinander auch ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden zwei Reste R^2 zusammen mit B, X und Y ein Ringsystem, wobei die Bildung eines Fünf-, Sechs- oder Siebenrings, insbesondere eines Fünf-

- 27 -

oder Sechsrings, besonders bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugte Gruppen R^2 sind bei der Bildung von Ringsystemen 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,2-Phenylen und 1,8-Naphthylen, die jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können. Es ist weiterhin bevorzugt, wenn die Reste R^2 mit R^1 ein Ringsystem bilden.

Die bevorzugten Gruppen Ar der Formeln (2) bis (4) hängen von der jeweils beabsichtigten Verwendung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate in der organischen elektronischen Vorrichtung ab. Insbesondere unterscheiden sie sich in Abhängigkeit davon, ob die Verbindung als Host für fluoreszierende oder für phosphoreszierende Emitter verwendet werden. Als Elektronentransportmaterialien eignen sich die bevorzugten Hostmaterialien gleichermaßen. Ebenso sind unterschiedliche Gruppen Ar bevorzugt, wenn das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Lochtransportverbindung oder als fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand eingesetzt werden soll.

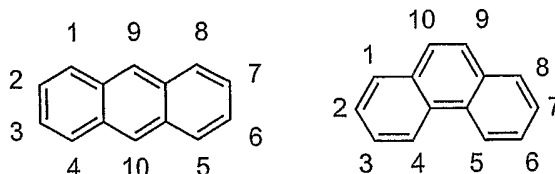
Für die Verwendung als Hostmaterial für fluoreszierende Emitter und als Elektronentransportmaterial enthält das aromatische Ringsystem Ar in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe. Bevorzugt ist das Boratom direkt an diese kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe gebunden. Dabei kann es bevorzugt sein, wenn weitere aromatische Reste an die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe gebunden sind. Ebenso kann es bevorzugt sein, wenn mehr als ein Boratom an die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe gebunden ist oder wenn mehrere kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppen aneinander gebunden sind, an die jeweils ein oder mehrere Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate gebunden sind. Weiterhin ist es, insbesondere für blau emittierende Vorrichtungen, bevorzugt, wenn das Hostmaterial keine Doppelbindungen, also keine Stilbenstrukturen etc., enthält.

Besonders bevorzugt enthält die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe zwei, drei, vier oder fünf aromatische oder heteroaromatische Einheiten, die jeweils über eine oder mehrere gemeinsame Kanten einander ancondensiert sind und dadurch ein gemeinsames aromatisches System aus-

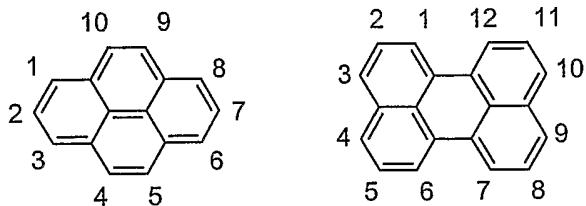
bilden und die durch R^1 substituiert oder unsubstituiert sein können. Die Substitution mit R^1 kann sinnvoll sein, um die elektronischen Eigenschaften einzustellen oder auch um besser lösliche Verbindungen zu erhalten. Ganz besonders bevorzugt enthält die kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe drei oder vier aromatische oder heteroaromatische Einheiten, die jeweils über eine oder mehrere gemeinsame Kanten einander ankondensiert sind und dadurch ein gemeinsames aromatisches System ausbilden und die durch R^1 substituiert oder unsubstituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt sind die einander ankondensierten aromatischen und heteroaromatischen Einheiten ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und Pyridazin, die durch R^1 substituiert oder unsubstituiert sein können, insbesondere Benzol und Pyridin, die jeweils durch R^1 substituiert oder unsubstituiert sein können.

Die kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen sind besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Acridin, Phenanthren, Phenanthrolin, Pyren, Naphthacen, Chrysen, Pentacen und Perylen, die gegebenenfalls durch R^1 substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind die kondensierten aromatischen Ringsysteme ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Phenanthren, Pyren oder Naphthacen, insbesondere Anthracen, Phenanthren oder Pyren, die gegebenenfalls durch R^1 substituiert sein können. Ganz besonders bevorzugt ist R^2 eine verbrückende Gruppe zwischen X und Y, ausgewählt aus 1,2-Phenylene, 1,8-Naphthylene, 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen. Weiterhin bevorzugt können mehrere Gruppen R^2 an unterschiedlichen Boronsäurederivaten in derselben Verbindung auch ein Ringsystem bilden und so beispielsweise eine ansa-Verbindung erzeugen.

Der Übersichtlichkeit halber ist die Nummerierung von Anthracen, Phenanthren, Pyren und Perylen im Folgenden aufgeführt:



- 29 -



5

Dabei erfolgt die Verknüpfung des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats am Anthracen bevorzugt über die 2- oder die 9-Position, wenn nur eine derartige Gruppe vorhanden ist, insbesondere über die 9-Position. Besonders bevorzugt ist dann die die 10-Position mit einem aromatischen Substituenten weiter substituiert. Die Verknüpfung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate am Anthracen erfolgt bevorzugt über die die 2,9-Position, die 2,10-Position, die 9,10-Position oder die 2,6-Position, wenn zwei derartige Gruppen vorhanden sind, besonders bevorzugt über die 9,10-Position.

15

Die Verknüpfung des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats am Pyren erfolgt bevorzugt über die 1- oder die 2-Position, wenn nur eine derartige Gruppe vorhanden ist. Die Verknüpfung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate am Pyren erfolgt bevorzugt über die 1,6-, die 1,8-, die 1,3- oder die 2,7-Position, wenn zwei derartige Gruppen vorhanden sind, besonders bevorzugt über die 1,6- oder über die 2,7-Position. Die Verknüpfung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate am Pyren erfolgt bevorzugt über die 1,3,6,8-Position, wenn vier derartige Gruppen vorhanden sind.

20

25

Die Verknüpfung des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats am Phenanthren erfolgt bevorzugt über die 2-, die 3- oder die 9-Position, wenn nur eine derartige Gruppe vorhanden ist. Die Verknüpfung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate am Phenanthren erfolgt bevorzugt über die 2,7-, die 3,6-, die 2,9-, die 2,10- oder die 9,10-Position, wenn zwei derartige Gruppen vorhanden sind, besonders bevorzugt über die 2,7- oder über die 3,6-Position.

30

35

Die Verknüpfung des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats am Perylen erfolgt bevorzugt über die 3-Position, wenn nur eine derartige Gruppe vorhanden ist. Die Verknüpfung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate am Perylen erfolgt bevorzugt über die 3,4-, die 3,9- oder die 3,10-Position,

wenn zwei derartige Gruppen vorhanden sind, besonders bevorzugt über die 3,9- oder über die 3,10-Position. Die Verknüpfung der Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate am Perylen erfolgt bevorzugt über die 3,4,9,10-Position, wenn vier derartige Gruppen vorhanden sind.

5

Für die Verwendung als Hostmaterial für phosphoreszierende Emitter und als Elektronentransportmaterial enthält das aromatische Ringsystem Ar in einer bevorzugten Ausführungsform nur Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, jedoch keine mit mehr als 14 aromati-

10

schen Ringatomen. Dies schließt nicht aus, dass mehrere derartige Gruppen im aromatischen Ringsystem Ar vorhanden sein können, schließt aber kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppen mit mehr als 14 aromatischen Ringatomen aus. Dabei kann es bevorzugt sein, wenn mehr als ein Boratom an das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem gebunden ist. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das Hostmaterial keine Doppel-

15

bindungen, also keine Stilbenstrukturen, etc., enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das aromatische Ringsystem Ar nur Aryl- oder Heteroarylgruppen, die nicht mehr als 10 aromatische Ring-

20

atome enthalten, insbesondere ausgewählt aus Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Triazin, Thiophen, Benzothiophen, Pyrrol, Indol, Furan, Pyrazol, Imidazol, Triazol oder Oxadiazol, die durch R¹ substituiert sein können. Insbesondere für die Verwendung als Hostmaterial für phosphoreszierende Emitter und als Elektronentransportmaterial ist es auch bevorzugt, wenn mehrere Arylgruppen durch eine nicht-konjugierte Einheit unterbrochen sind, beson-

25

ders bevorzugt durch eine Carbonylgruppe, eine aromatische Phosphin-
gruppe, eine aromatische Phosphinoxidgruppe, eine Thiogruppe, ein Sulfoxid, ein Sulfon oder eine C(R¹)₂-Gruppe, insbesondere eine Carbonyl-
oder eine aromatische Phosphinoxidgruppe.

30

Besonders bevorzugte Gruppen Ar enthalten Benzol, 2-Biphenyl, 3-Biphenyl, 4-Biphenyl, Fluoren, Dihydrophenanthren, Spirobifluoren, Terphenyl, Naphthyl oder Binaphthyl. Diese können jeweils durch R¹ substituiert oder unsubstituiert sein und können ein oder mehrere

35

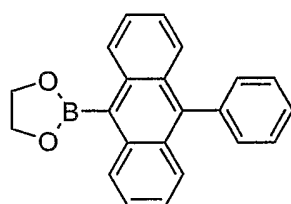
Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate gebunden haben.

- 31 -

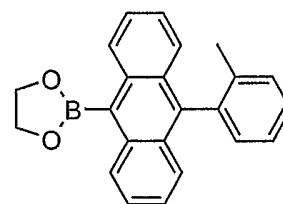
Für die Verwendung als Lochtransportmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen oder für andere organische elektronische Vorrichtungen ist es bevorzugt, wenn die Gruppe Ar mindestens eine Triarylamin-Einheit und/oder mindestens ein Thiophen-Derivat enthält. Besonders bevorzugt enthält die Gruppe mindestens eine Triarylamin-Einheit. Dies können Strukturen sein mit genau einer oder mit mehreren Stickstoffatomen, beispielsweise Triphenylamin, Naphthyldiphenylamin, TAD, NPB, NaphDATA, etc.

Für die Verwendung als fluoreszierender Dotand für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen ist es bevorzugt, wenn die Gruppe Ar mindestens eine Stilben-Einheit und/oder mindestens eine Tolan-Einheit enthält, besonders bevorzugt mindestens eine Stilbeneinheit. Ganz besonders bevorzugt enthält die Gruppe Ar außer der Stilben-Einheit mindestens eine Triarylamin-Einheit.

Beispiele für Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate, die als Hostmaterialien für fluoreszierende bzw. phosphoreszierende Vorrichtungen, als Elektronentransportmaterialien, als Lochtransportmaterialien oder als Emitter geeignet sind, sind die nachfolgend abgebildeten Strukturen (1) bis (198). Welche der abgebildeten Verbindungen sich insbesondere für fluoreszierende Vorrichtungen eignet und welche für phosphoreszierende Vorrichtungen, bzw. welche auch für andere Verwendungen geeignet ist, kann der obigen Beschreibung entnommen werden.



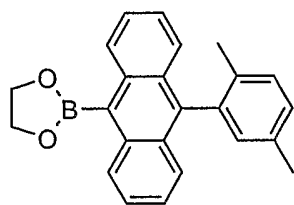
(1)



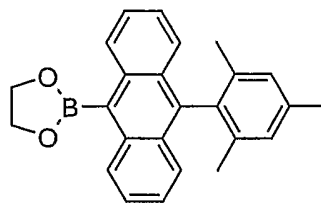
(2)

35

5

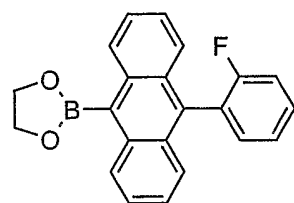


(3)

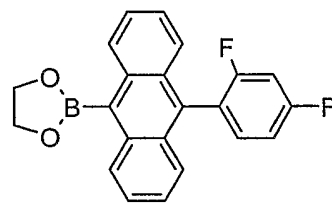


(4)

10

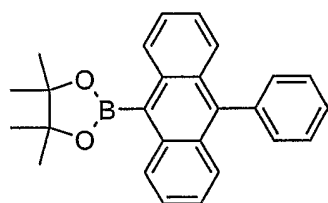


(5)

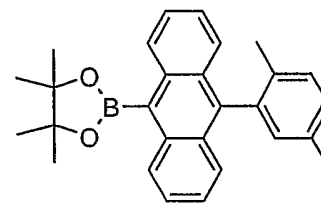


(6)

15



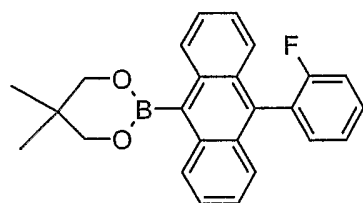
(7)



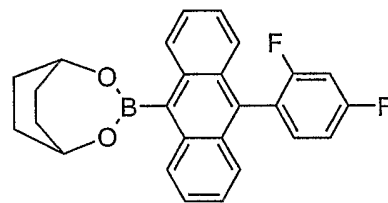
(8)

20

25



(9)

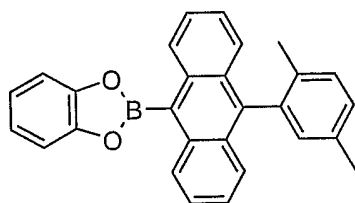


(10)

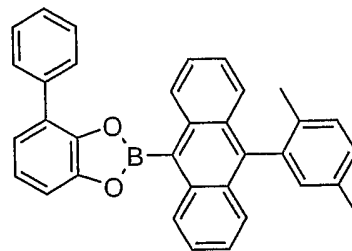
30

35

5

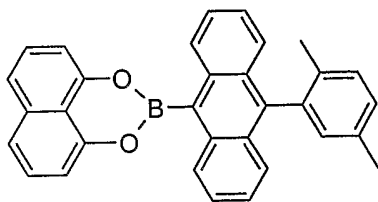


(11)

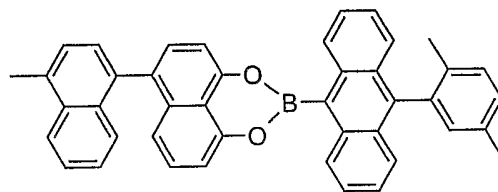


(12)

10

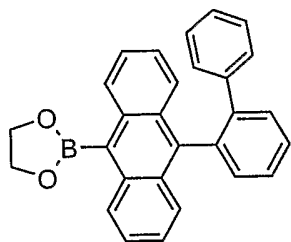


(13)

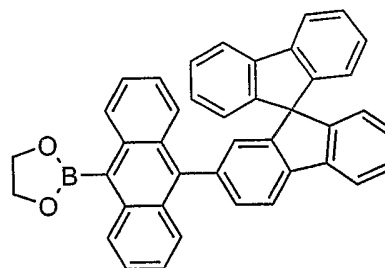


(14)

15

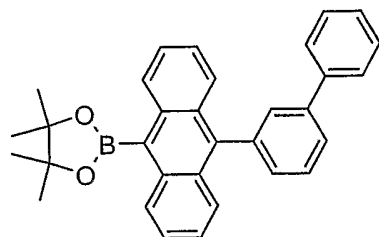


(15)

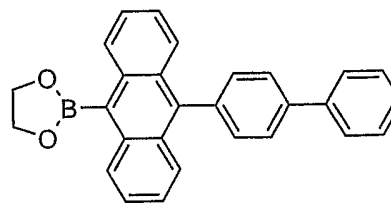


(16)

25



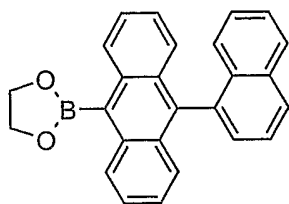
(17)



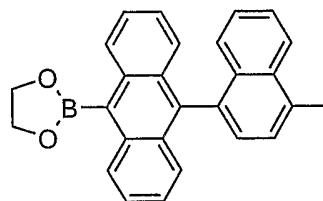
(18)

30

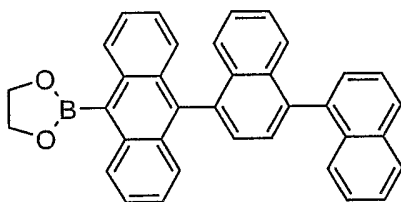
35



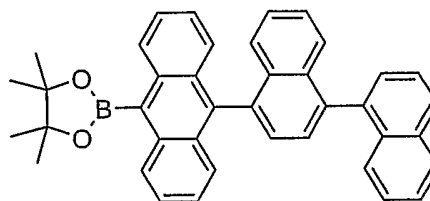
(19)



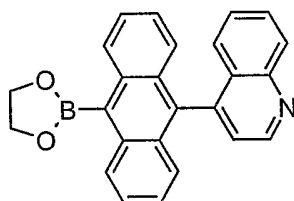
(20)



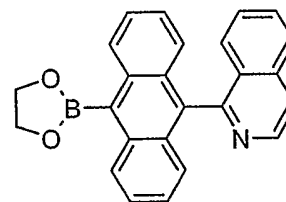
(21)



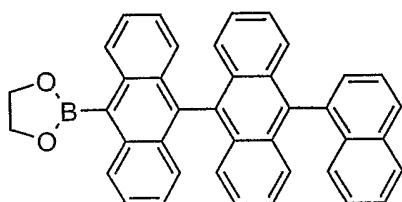
(22)



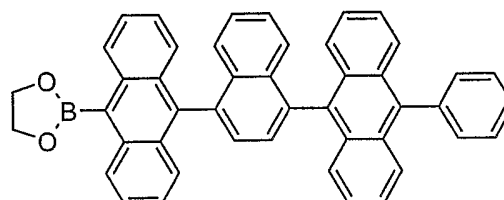
(23)



(24)



(25)



(26)

5

10

15

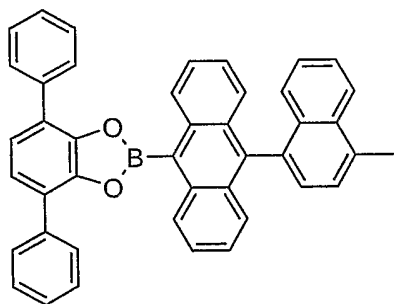
20

25

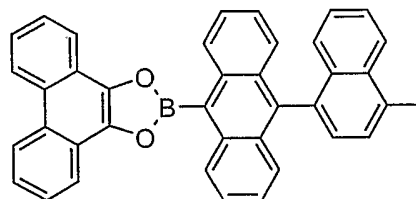
30

35

5

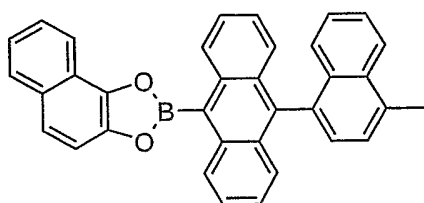


(27)

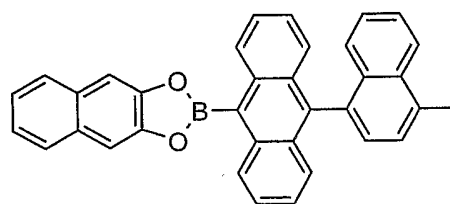


(28)

10

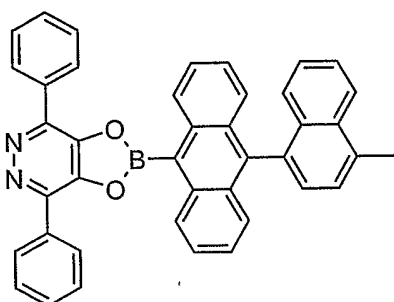


(29)

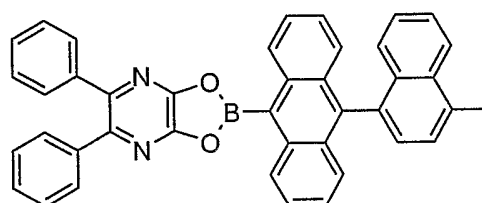


(30)

15

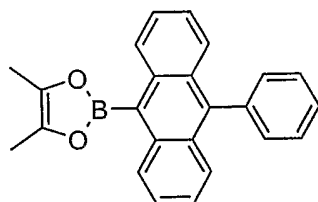


(31)

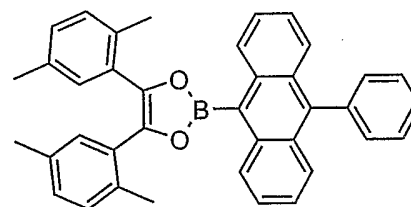


(32)

25



(33)

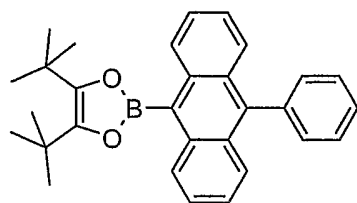


(34)

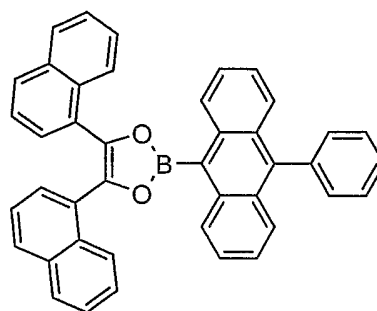
30

35

5

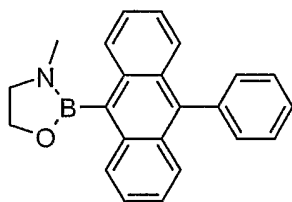


(35)

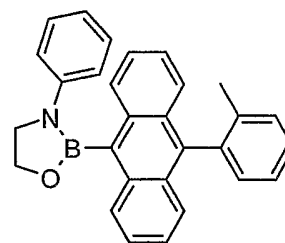


(36)

10

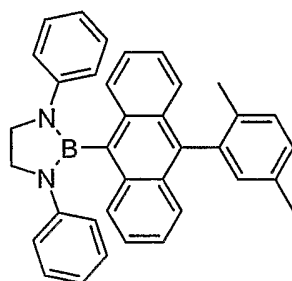


(37)

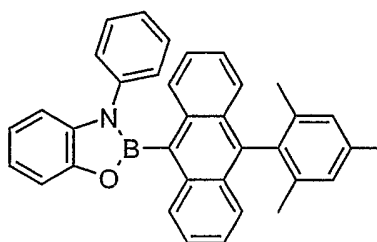


(38)

15



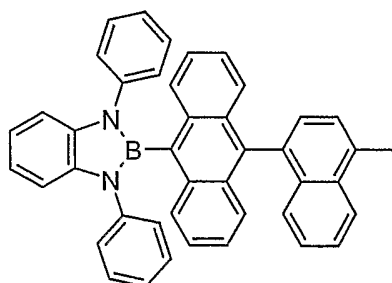
(39)



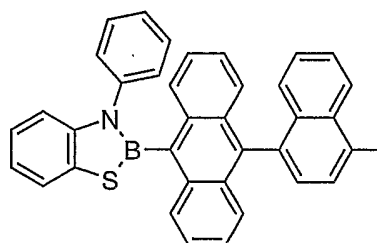
(40)

20

25



(41)

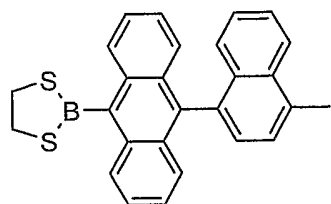


(42)

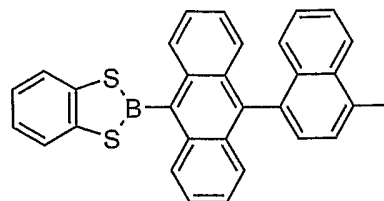
30

35

5

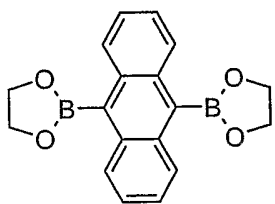


(43)

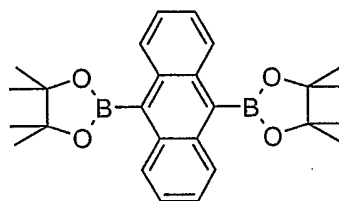


(44)

10

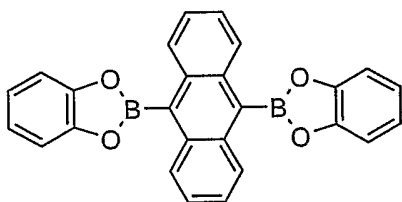


(45)

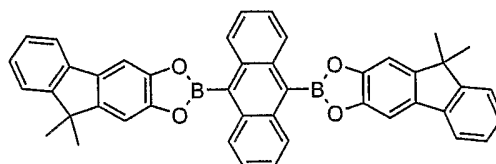


(46)

15

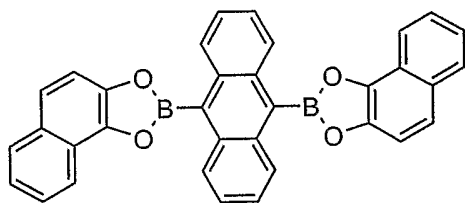


(47)

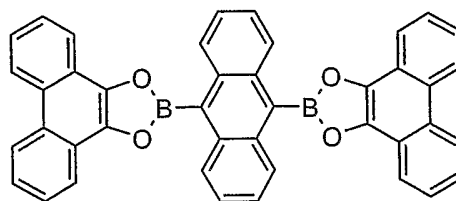


(48)

20



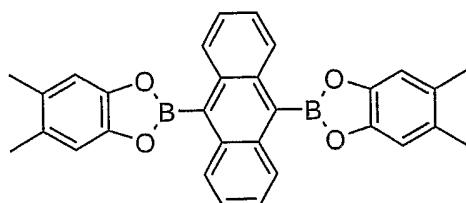
(49)



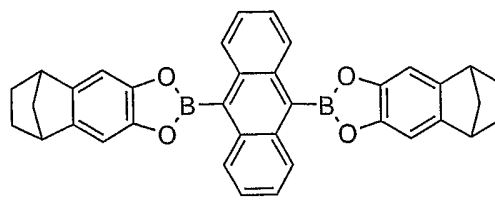
(50)

25

30



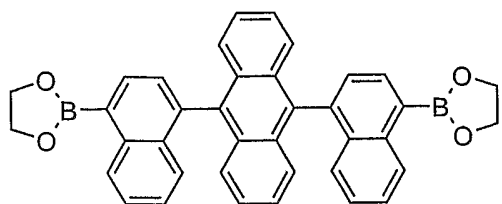
(51)



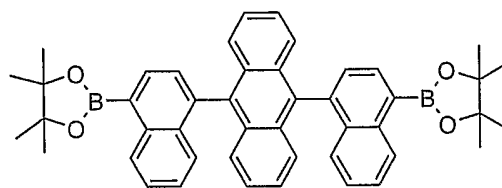
(52)

35

5

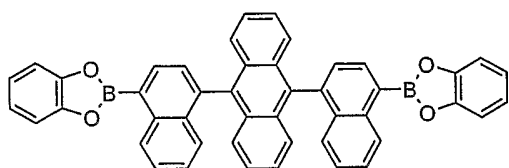


(53)

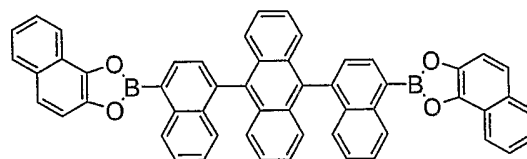


(54)

10

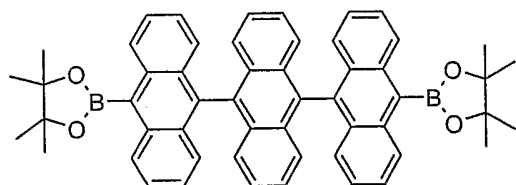


(55)

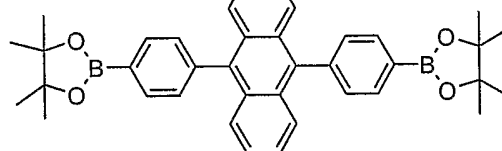


(56)

15

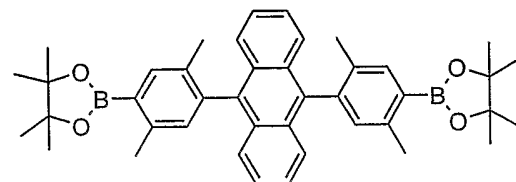


(57)

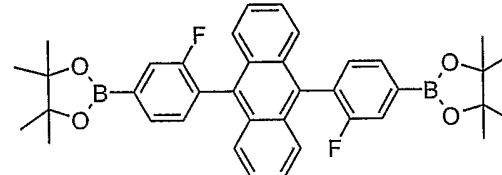


(58)

20

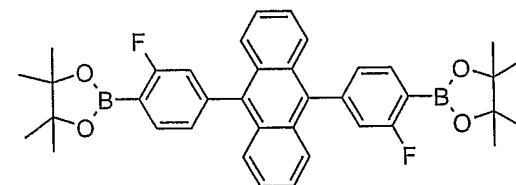


(59)

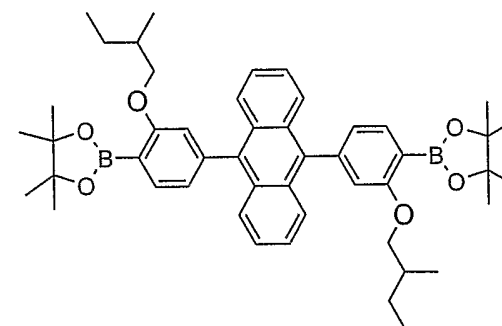


(60)

25



(61)

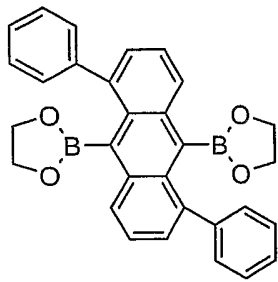


(62)

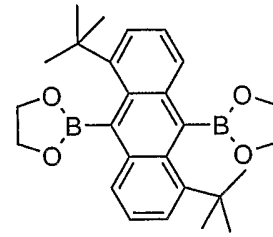
30

35

5

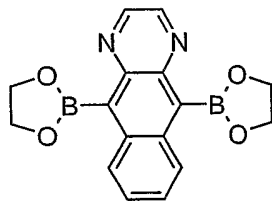


(63)

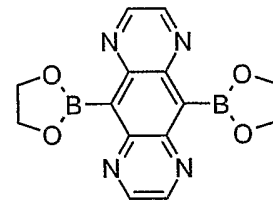


(64)

10

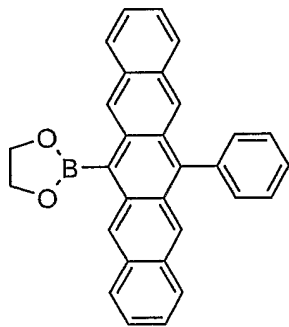


(65)

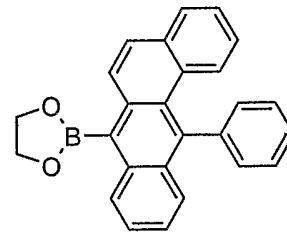


(66)

15

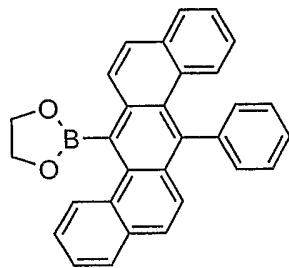


(67)

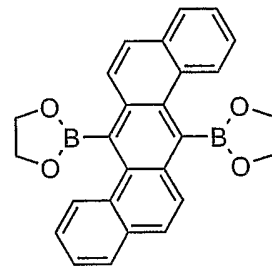


(68)

25



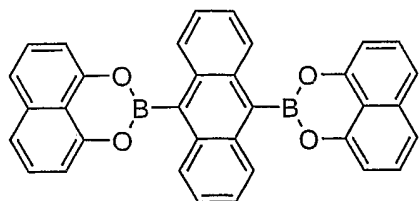
(69)



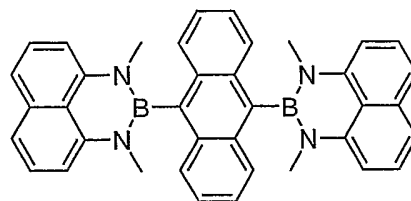
(70)

35

5

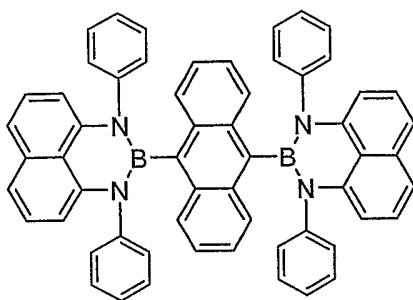


(71)

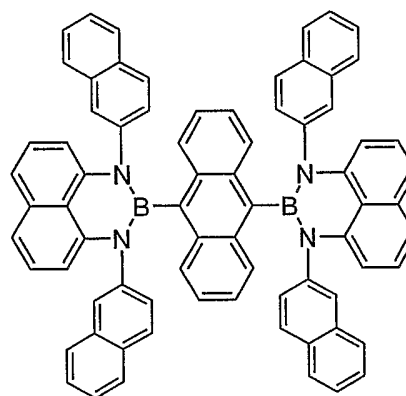


(72)

10



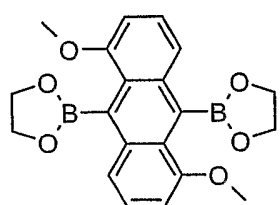
(73)



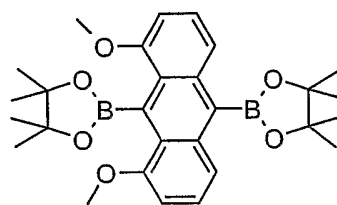
(74)

15

20



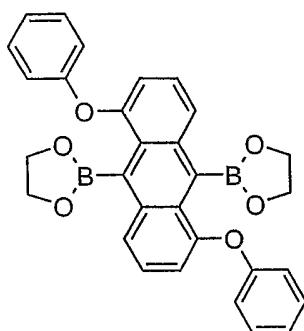
(75)



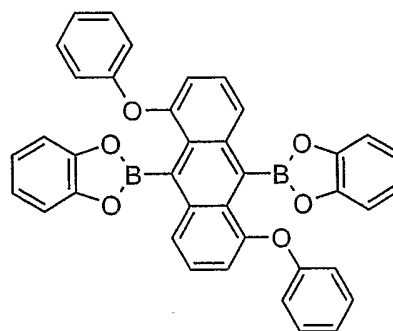
(76)

25

30



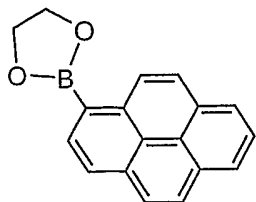
(77)



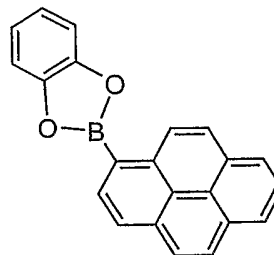
(78)

35

5

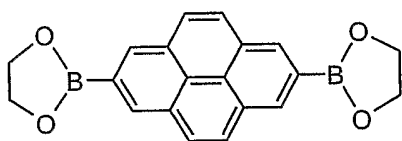


(79)

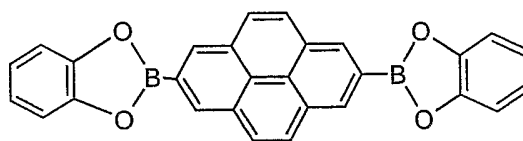


(80)

10

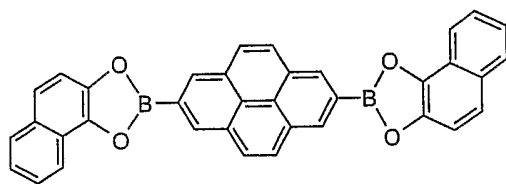


(81)

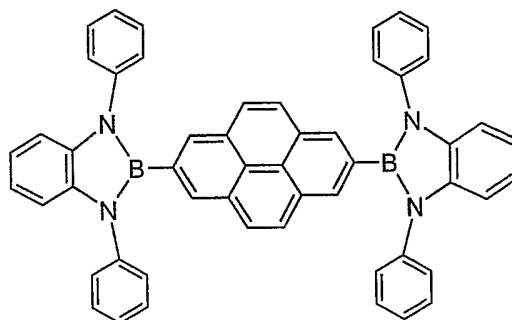


(82)

15



(83)



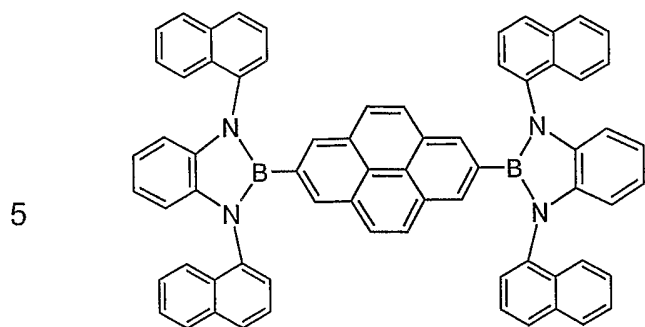
(84)

20

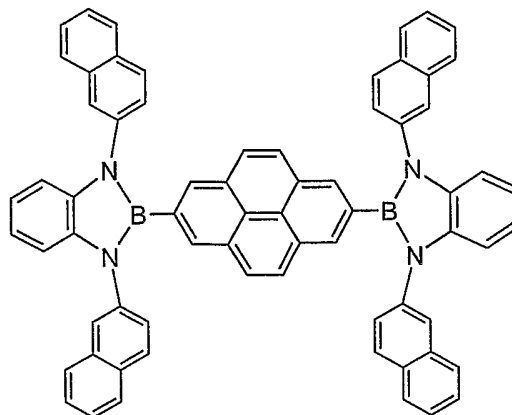
25

30

35

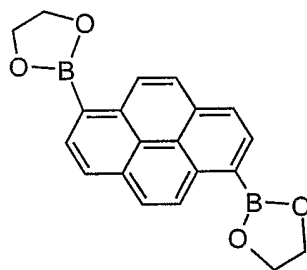


(85)

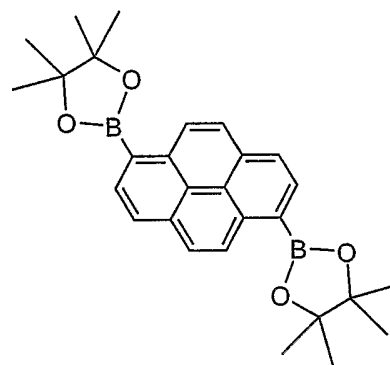


(86)

10

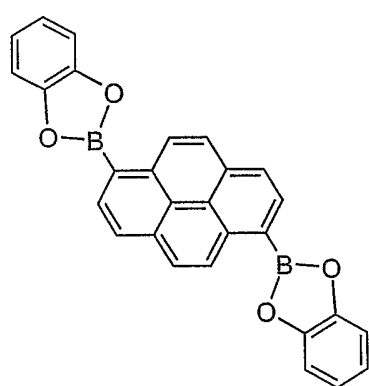


(87)

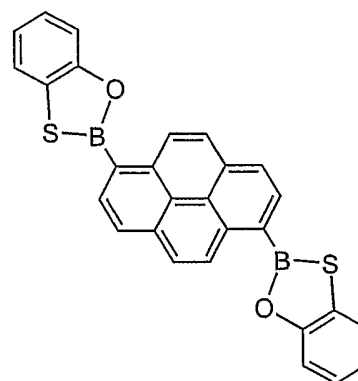


(88)

20



(89)

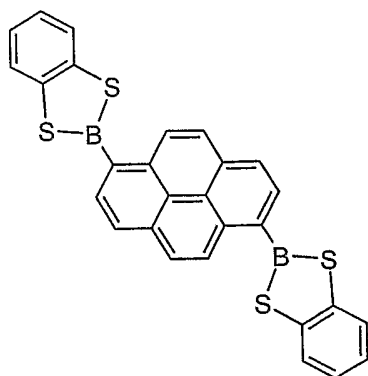


(90)

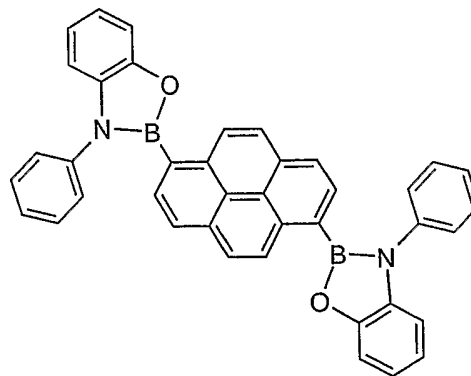
30

35

5

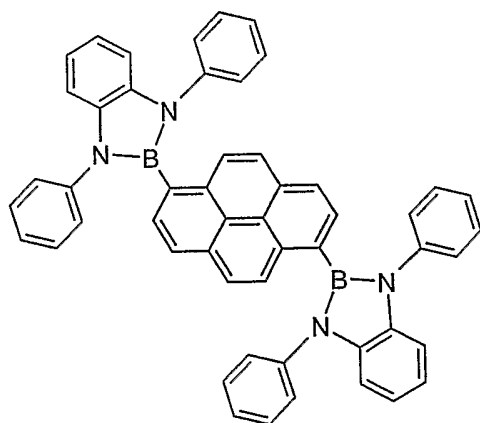


(91)

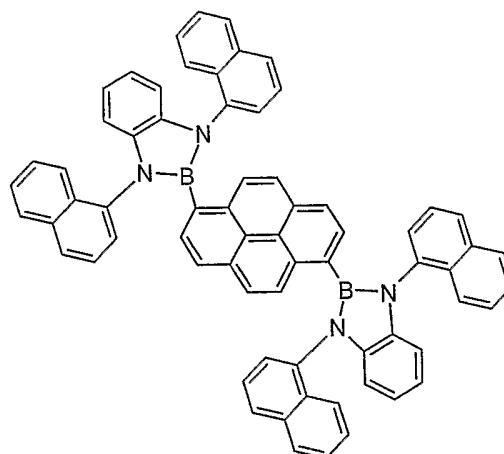


(92)

10



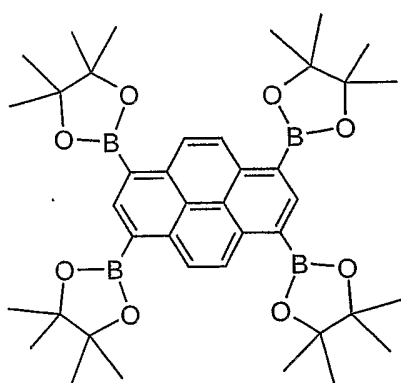
(93)



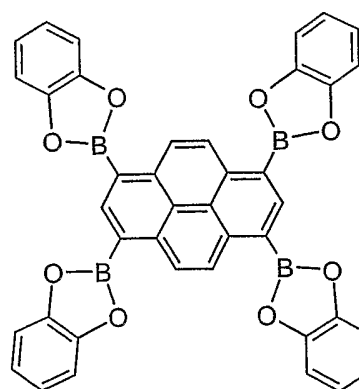
(94)

20

25



(95)

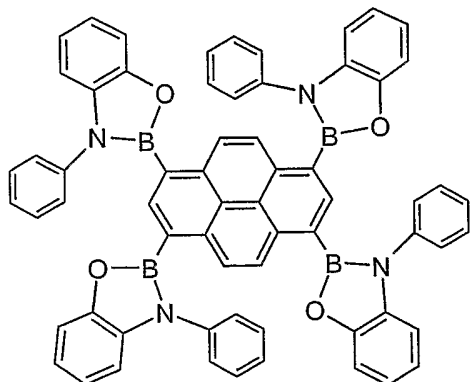


(96)

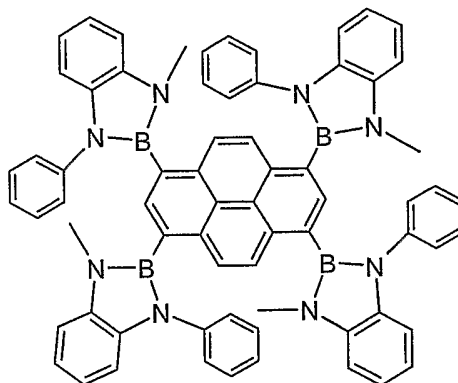
30

35

5

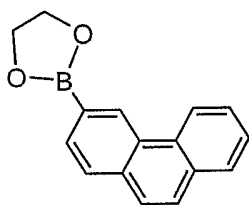


(97)

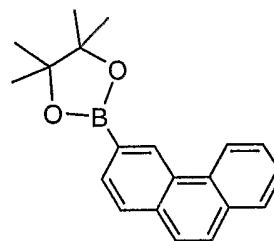


(98)

10



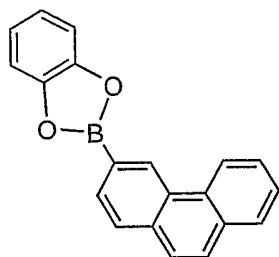
(99)



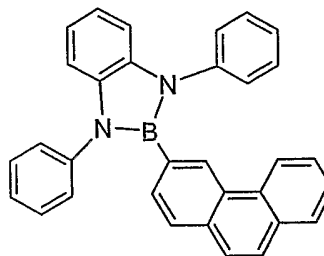
(100)

15

20



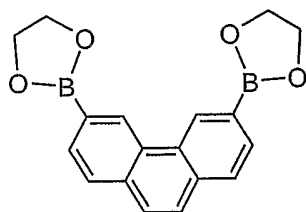
(101)



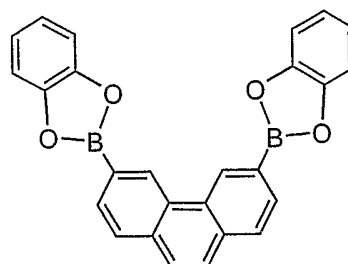
(102)

25

30



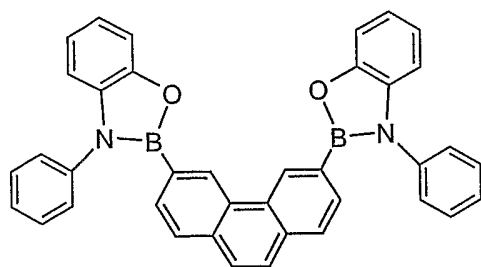
(103)



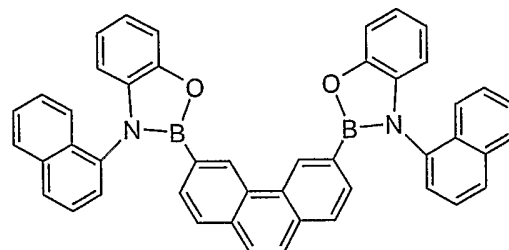
(104)

35

5

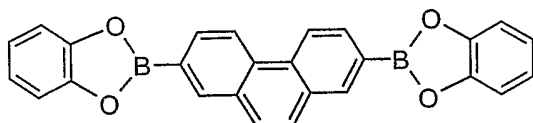


(105)

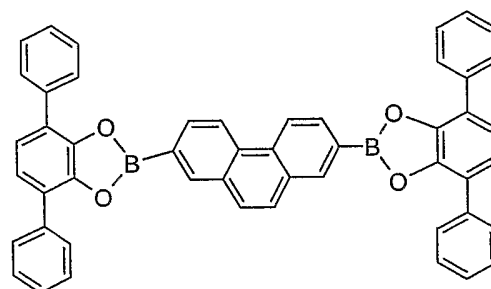


(106)

10

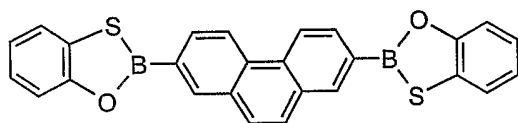


(107)

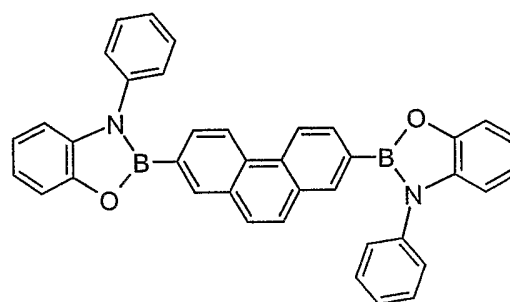


(108)

15

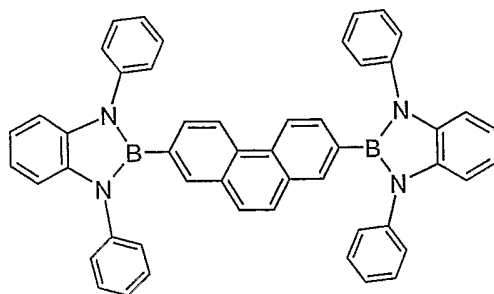


(109)

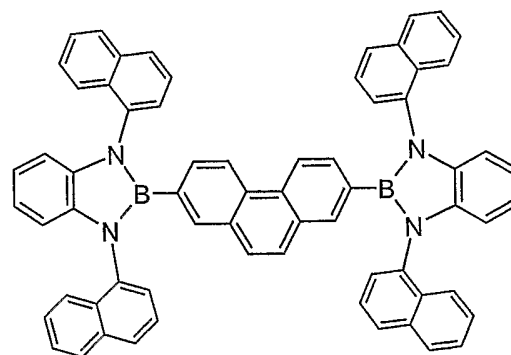


(110)

25



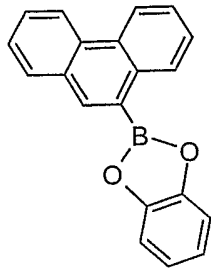
(111)



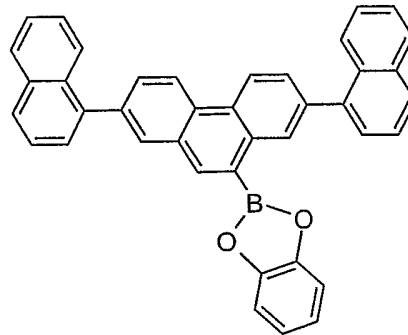
(112)

35

5

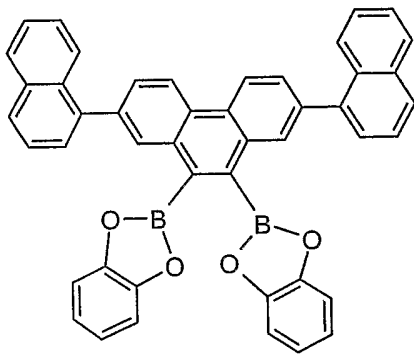


(113)

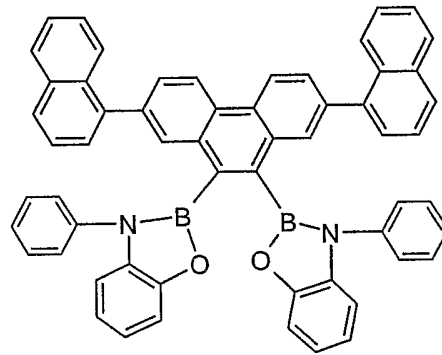


(114)

10

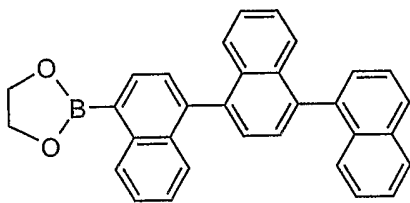


(115)

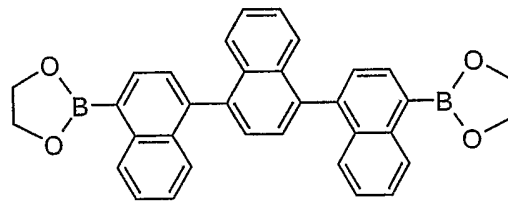


(116)

20

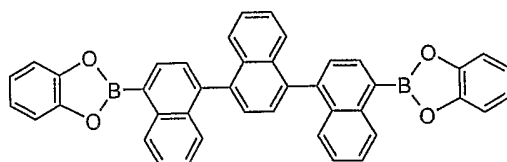


(117)

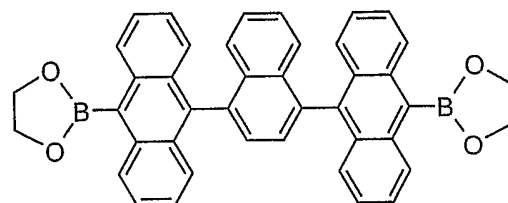


(118)

25

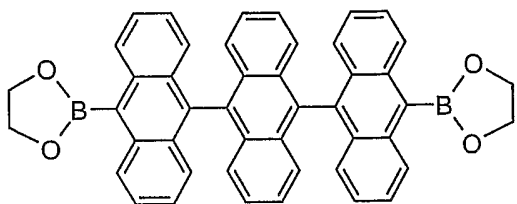


(119)

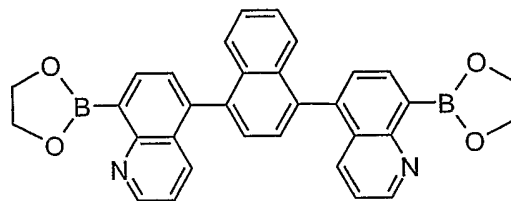


(120)

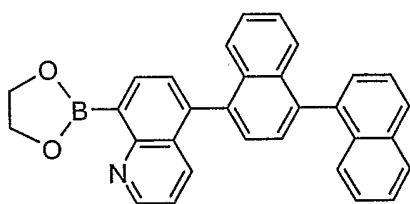
35



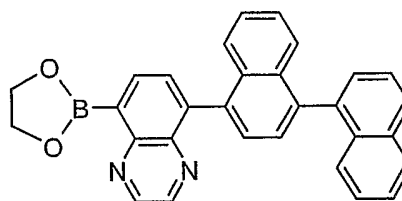
(121)



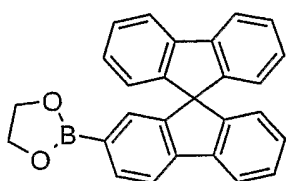
(122)



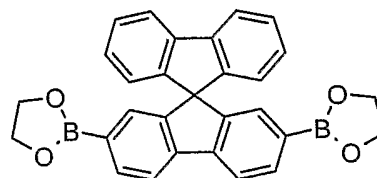
(123)



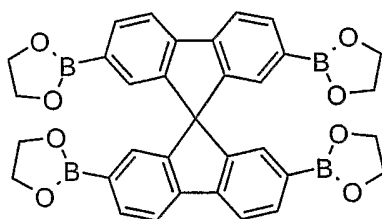
(124)



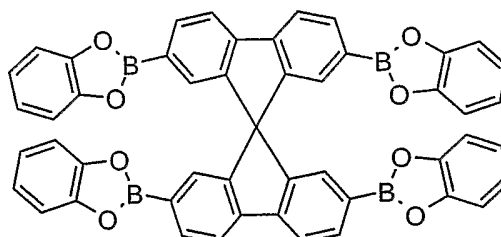
(125)



(126)



(127)



(128)

5

10

15

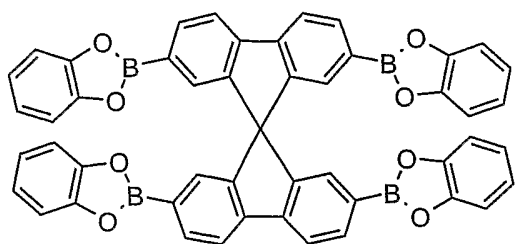
20

25

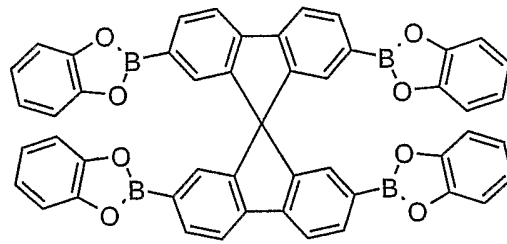
30

35

5

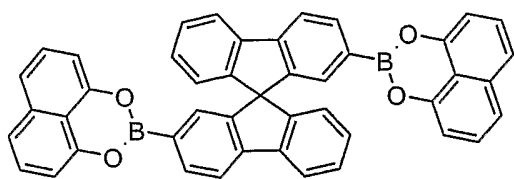


(129)

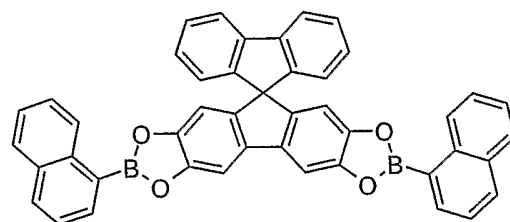


(130)

10

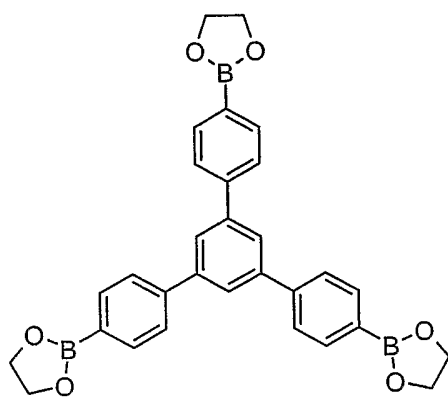


(131)

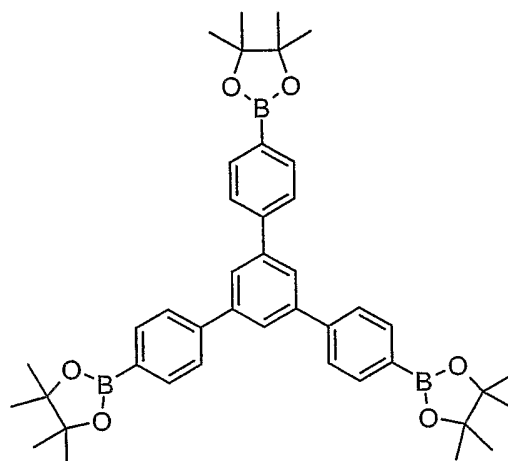


(132)

15



(133)



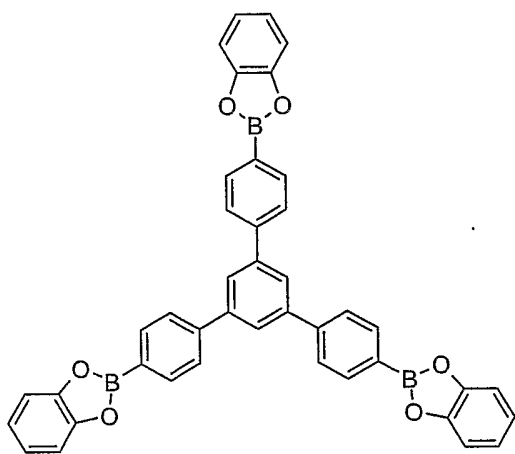
(134)

25

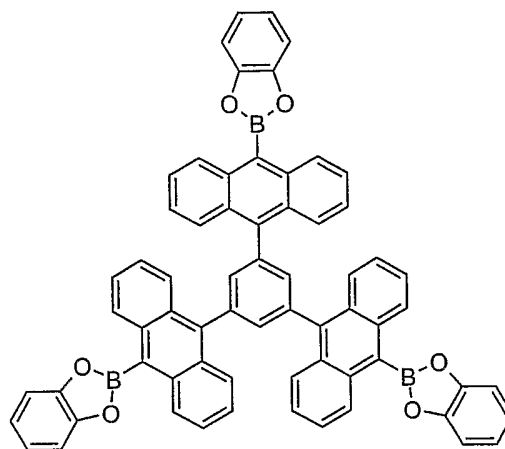
30

35

5



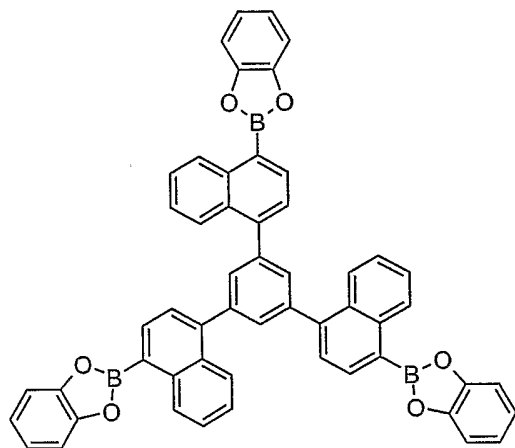
10



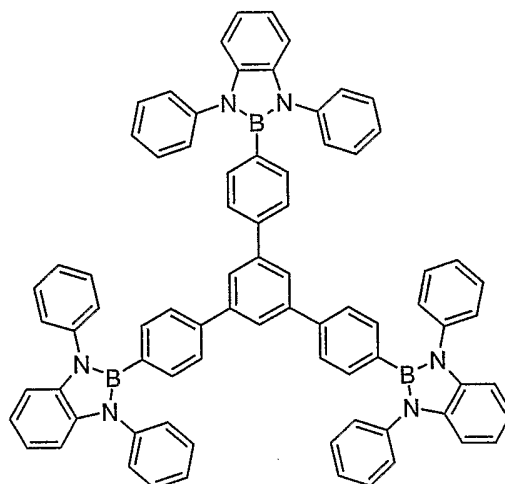
(135)

(136)

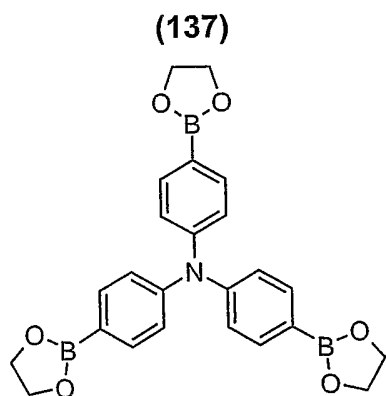
15



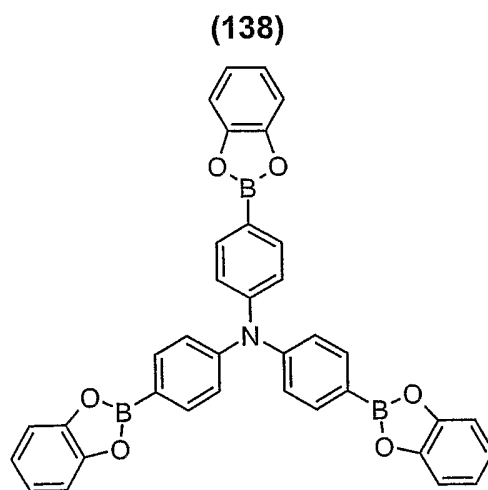
20



25



30

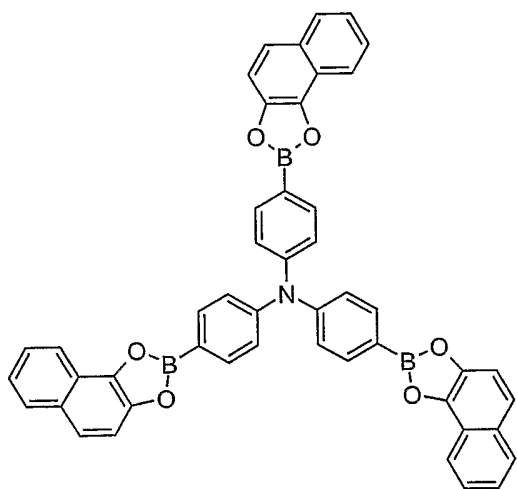


35

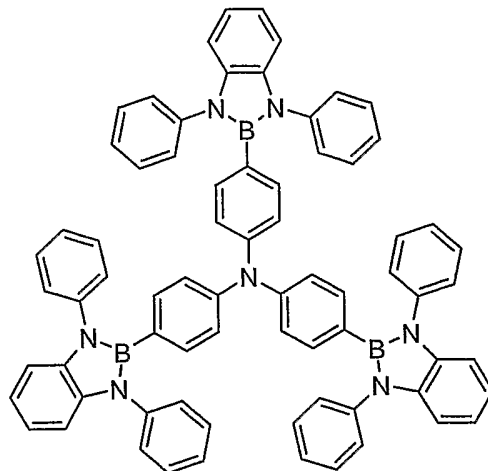
(139)

(140)

5

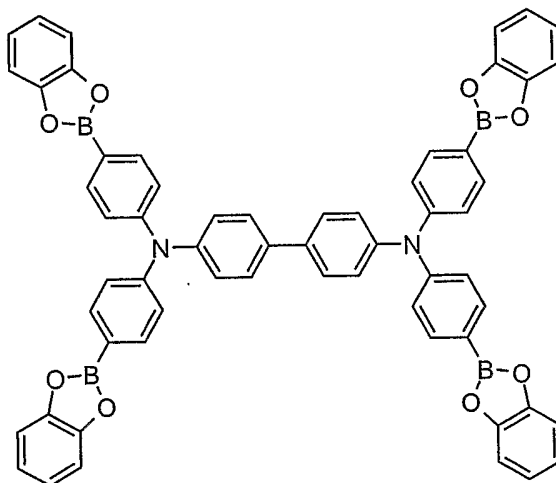


(141)



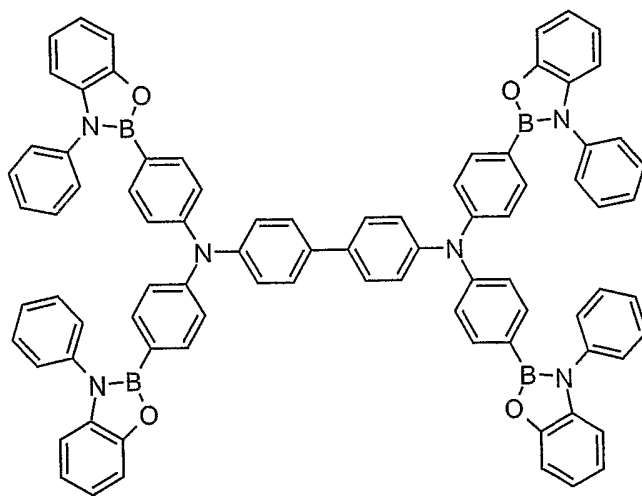
(142)

15



(143)

25

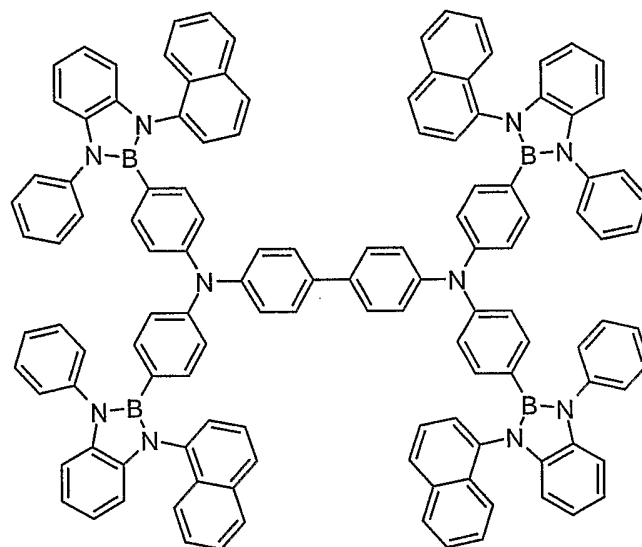


(144)

35

5

10

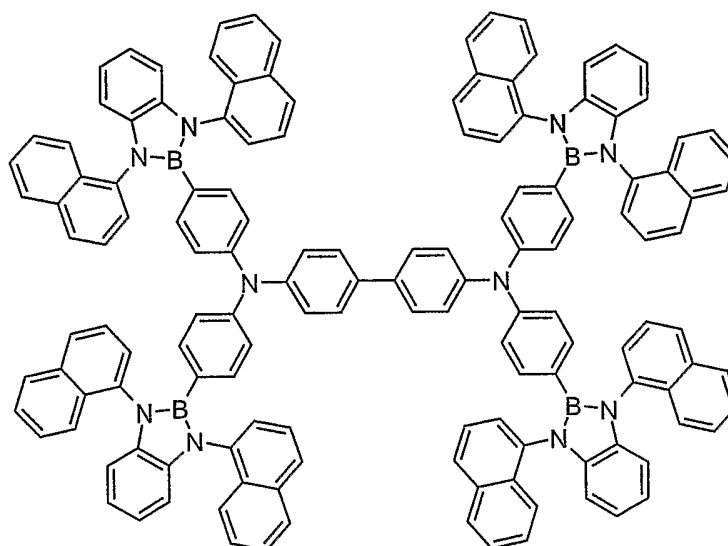


(145)

15

20

25

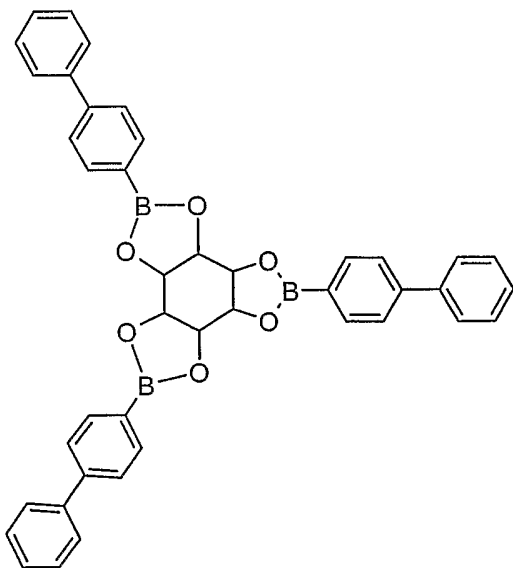


(146)

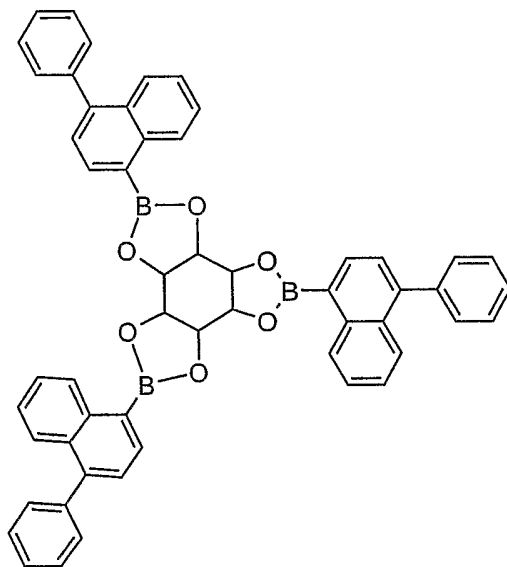
30

35

5

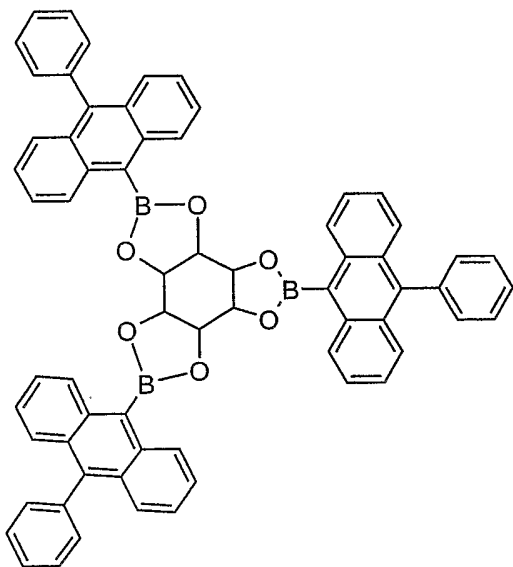


(147)



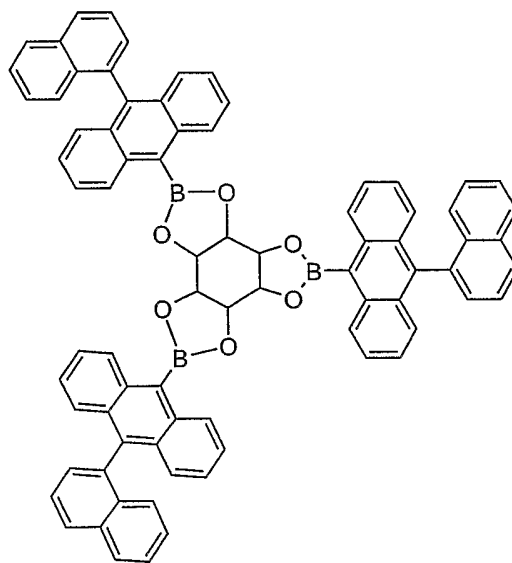
(148)

15



(149)

20

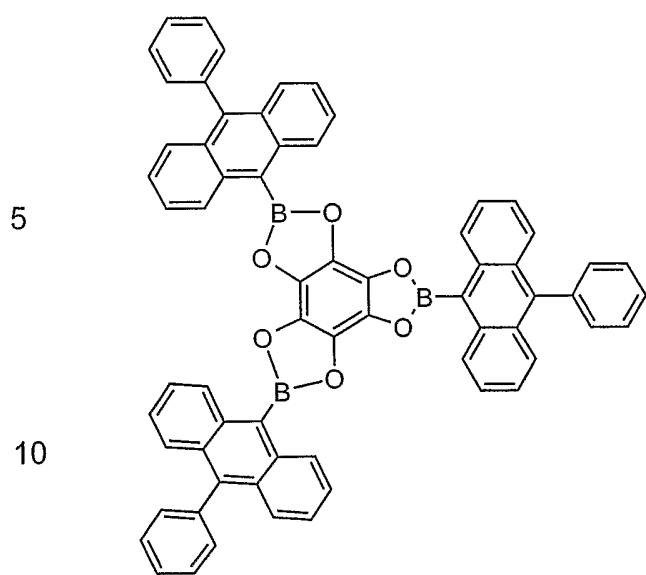


(150)

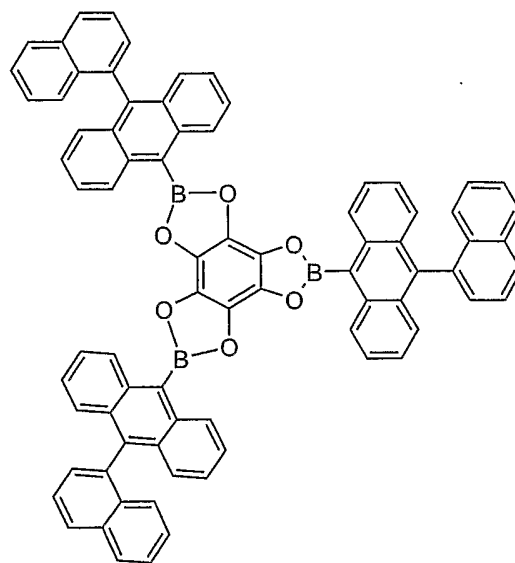
25

30

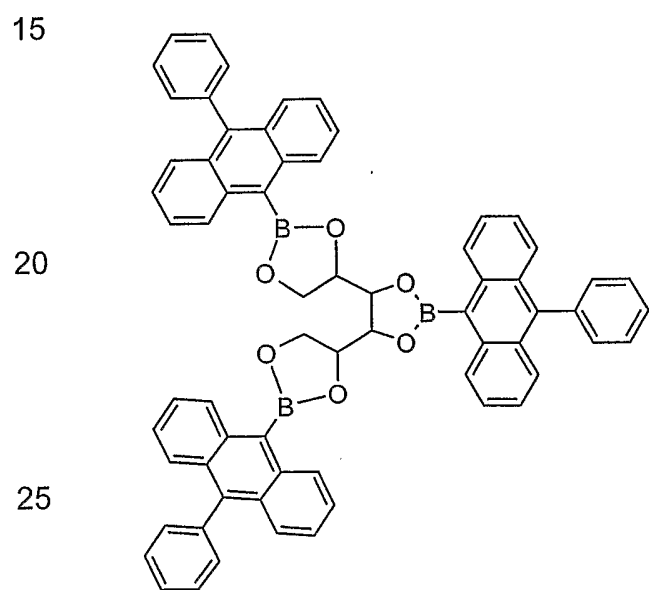
35



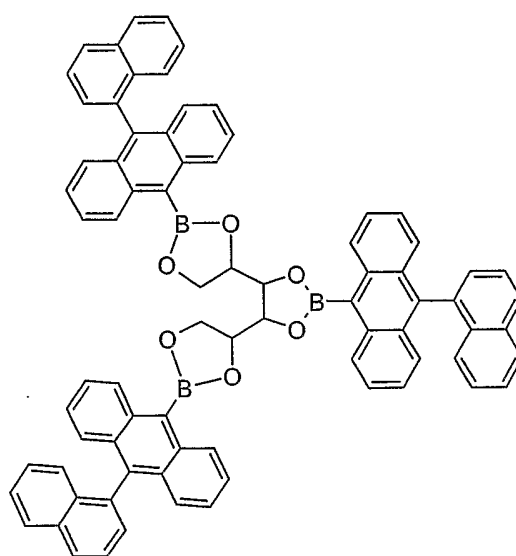
(151)



(152)



(153)

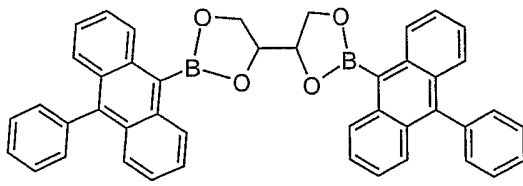


(154)

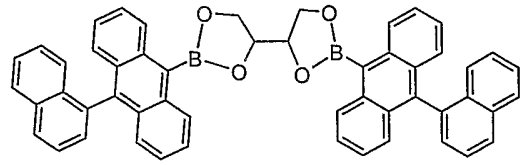
30

35

5

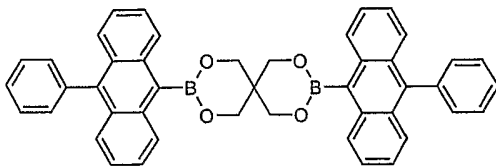


(155)

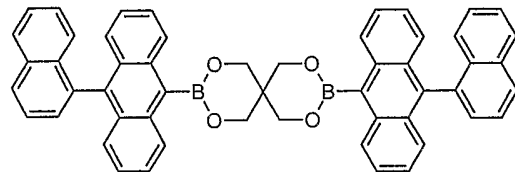


(156)

10

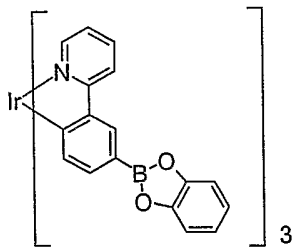


(157)

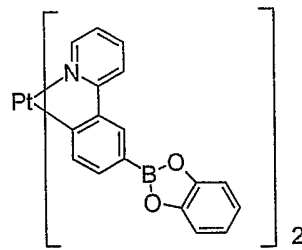


(158)

15

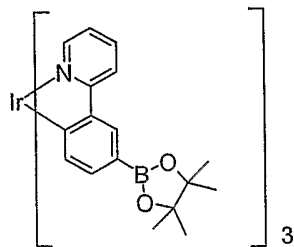


(159)

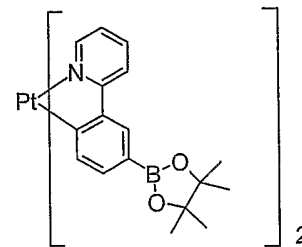


(160)

20



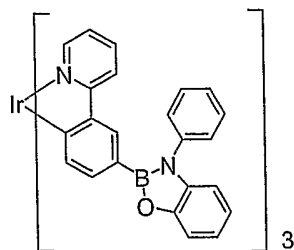
(161)



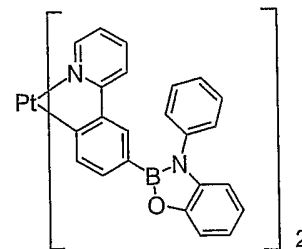
(162)

25

30



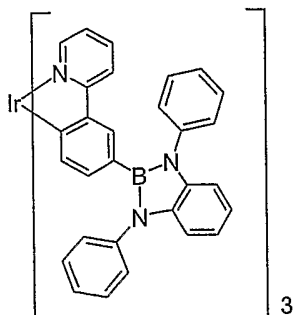
(163)



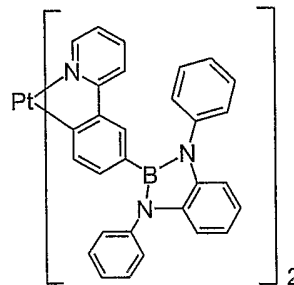
(164)

35

5

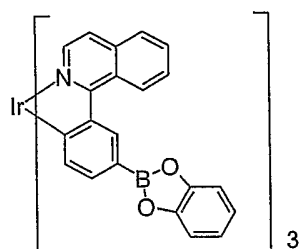


(165)

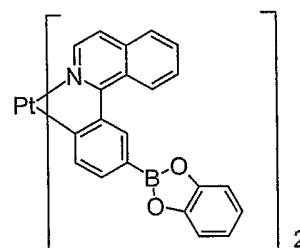


(166)

10

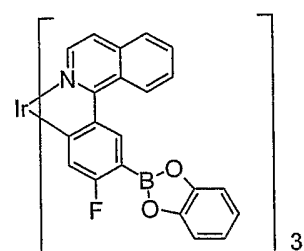


(167)

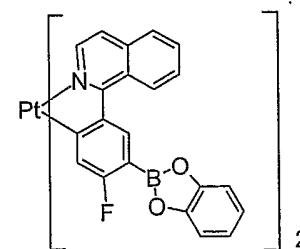


(168)

15

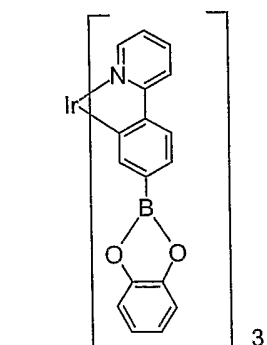


(169)

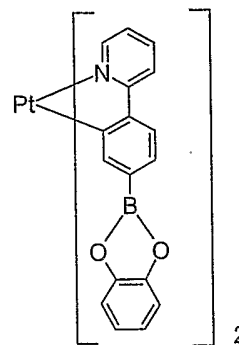


(170)

20



(171)

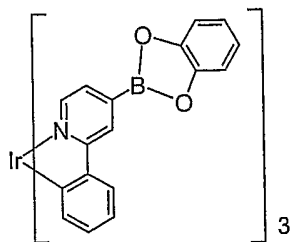


(172)

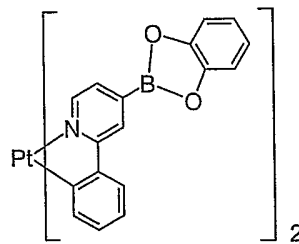
30

35

5

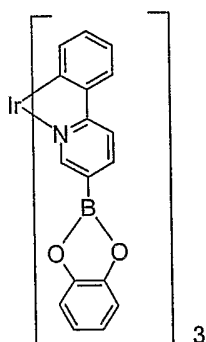


(173)

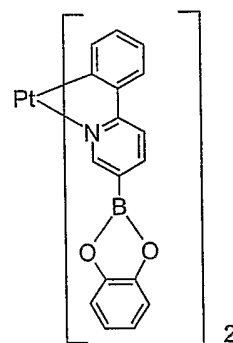


(174)

10



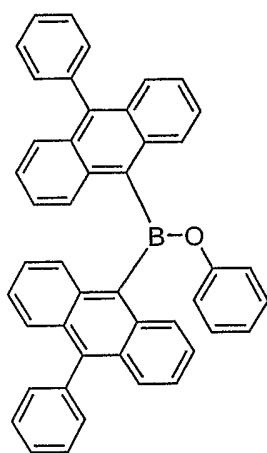
(175)



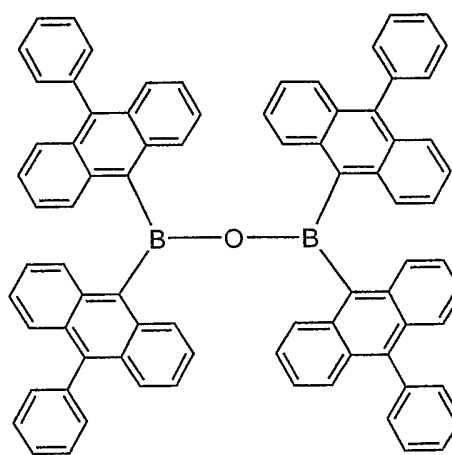
(176)

15

20



(177)



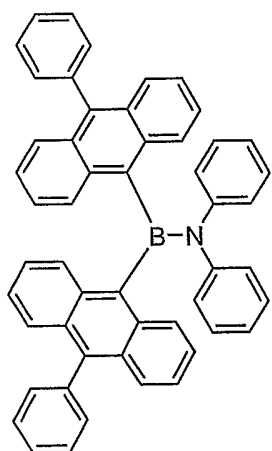
(178)

25

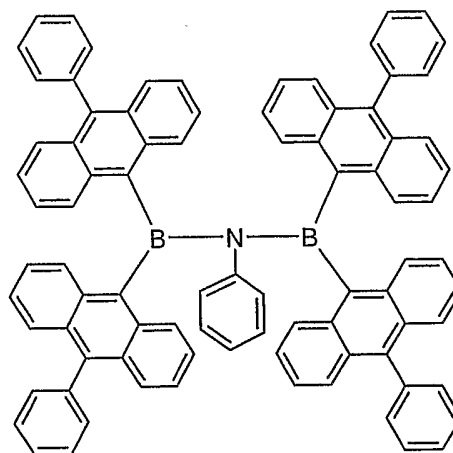
30

35

5



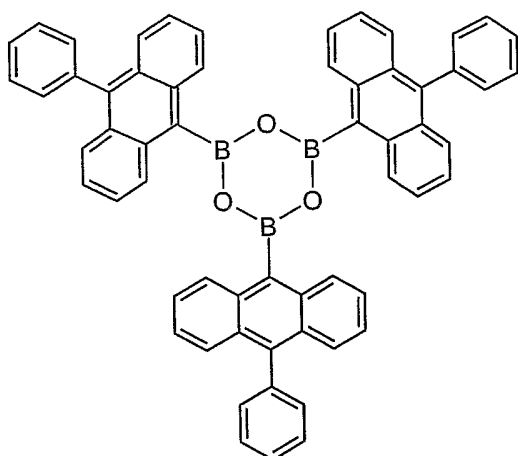
(179)



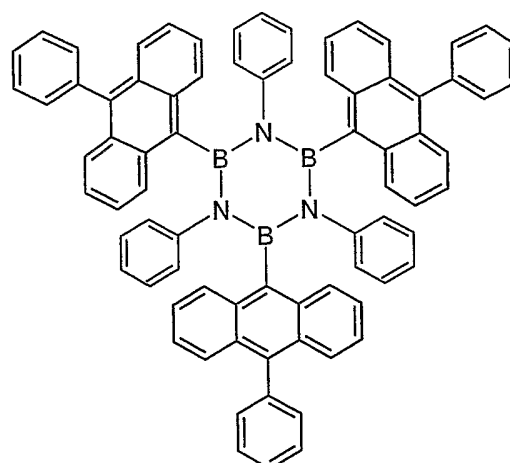
(180)

10

15



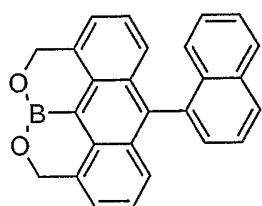
(181)



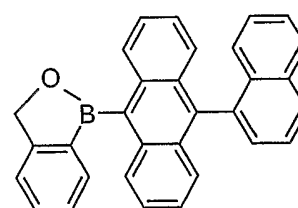
(182)

20

25



(183)

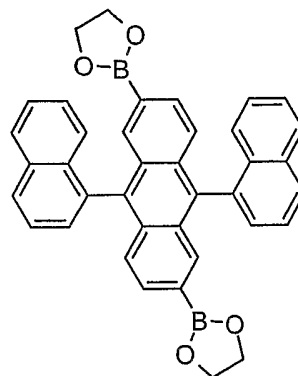
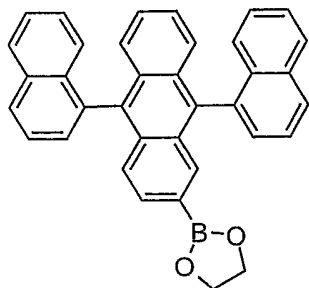


(184)

30

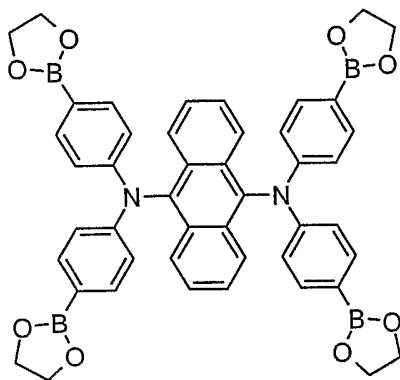
35

5

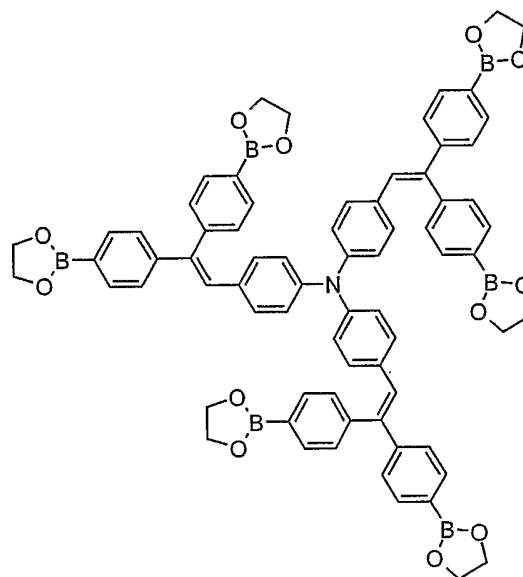


10

(185)



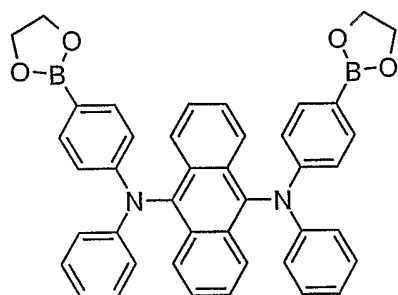
(186)



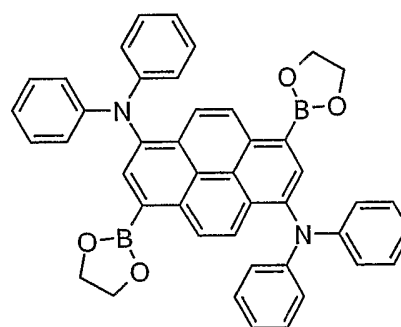
15

20

(187)



(188)



25

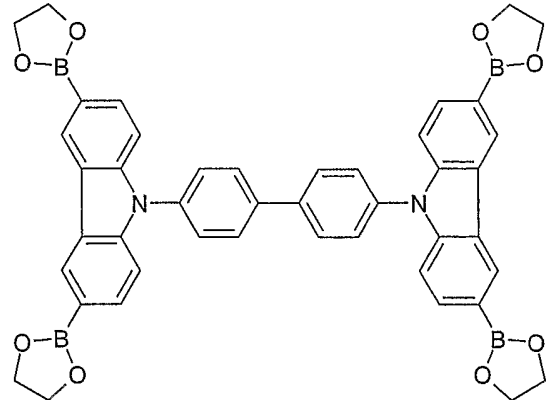
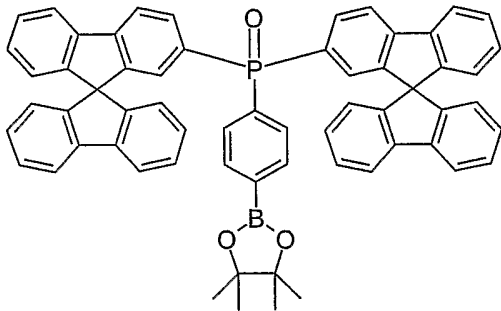
30

(189)

(190)

35

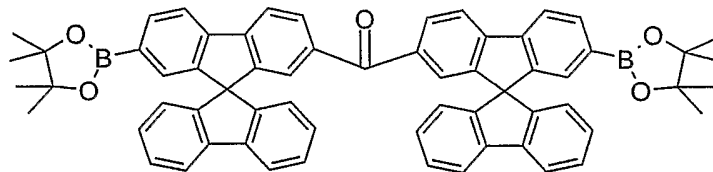
5



10

(196)

(197)



15

(198)

20

25

30

35

Aromatische Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate und deren Synthese sind vor allem als Zwischenprodukte für Kupplungsreaktionen gemäß Suzuki bekannt. Sie lassen sich nach Standardmethoden der organischen Chemie einfach synthetisieren: Üblicherweise erfolgt die Synthese aus einem aromatischen Halogenid, welches zu einer Organolithium-Verbindung oder einer Grignard-Verbindung umgesetzt wird, gefolgt von Reaktion mit einem Trialkylborat, üblicherweise Trimethylborat. Die Darstellung kann auch nach einem Eintopfverfahren erfolgen, bei welchem das aromatische Halogenid in Anwesenheit des Alkylborats mit einem reaktiven Metall (Li, Mg, etc.) oder einer Organolithiumverbindung umgesetzt wird (K.-T. Wong *et al.*, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1041-1044). Die durch Hydrolyse erhaltene Boronsäure kann entweder durch Entwässern zum Boronsäureanhydrid umgesetzt werden, durch Umsetzung mit einem Alkohol unter Wasserabscheidung zum entsprechenden Boronsäureester oder durch Umsetzung mit einem Amin zum entsprechenden Boronsäureamid. Die Reaktion mit einem Diol ergibt einen cyclischen Boronsäureester, während die Umsetzung mit einem Diamin zu cyclischen Boronsäureamiden führt (G. Kaupp *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4156-4160). Entsprechend führt

die Reaktion mit Thiolen zu Thioboronsäureestern und mit Dithiolen zu cyclischen Thioboronsäureestern. Dabei können die Alkohole, Thiole und Amine aromatisch oder aliphatisch sein. Auch die Reaktion mit aromatischen oder aliphatischen Aminoalkoholen ist möglich und führt zu

5 cyclischen Boronsäureamidoestern, ebenso mit Aminothiolen. Weiterhin lassen sich aromatische Boronsäure-Derivate auch durch Reaktion eines aromatischen Halogenids mit einer Verbindung, die eine Bor-Bor-Bindung enthält (beispielsweise Bis-pinacolato-diboran) unter Palladium-Katalyse erhalten (JP 2004/189705; T. Ishiyama *et al.*, *Special Publication – Royal*

10 *Society of Chemistry* **1997**, 201 (*Advances in Boron Chemistry*), 92-95). Nochmals eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Reaktion des lithiierten Aromaten mit Chlorcatecholboran-Derivaten, die direkt zum Boronsäureester führt (M. Yamashita *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4055-4058). Auch die Cyclooligomerisierung von Boryl-acetylenen ist in der

15 Literatur beschrieben (A. Goswami *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2635-2645). Die Borinsäure-Derivate lassen sich analog zu den Boronsäure-Derivaten synthetisieren mit dem Unterschied, dass die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Arylverbindung und Borverbindung entsprechend gewählt werden. Die Verbindungen fallen bereits bei der Synthese in hoher

20 Reinheit an und lassen sich durch Standardmethoden der organischen Chemie weiter reinigen, insbesondere durch Umkristallisation. Durch ihre hohe thermische Stabilität können sie auch problemlos durch Sublimation gereinigt werden. Dies ist für die Anwendung in OLEDs von großer Bedeutung, da hierfür üblicherweise sublimierte Verbindungen eingesetzt

25 werden und die Verbindungen häufig durch Aufdampfen aufgebracht werden.

Das aromatische Halogenid, das als Ausgangsverbindung eingesetzt wird, kann entweder ein kommerziell erhältliches Halogenid sein, beispielsweise

30 ein Arylbromid oder Aryldibromid. Es ist weiterhin möglich, erst komplexere aromatische Systeme aufzubauen, welche beispielsweise mehrere Arylgruppen enthalten. Eine Standardreaktion hierfür ist die Aryl-Aryl-Kupplung gemäß Suzuki unter Palladium-Katalyse, die Aryl-N-Kupplung gemäß Hartwig-Buchwald unter Palladium-Katalyse oder andere Übergangsmetall-

35 katalysierte Kupplungsreaktionen. In einem nächsten Schritt kann einer der

Aromaten halogeniert werden, beispielsweise durch Bromierung mit Brom oder NBS.

5 Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung von Oligomeren, Polymeren oder Dendrimeren, die aromatische Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate enthalten, in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, mit der Maßgabe, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in Oligomeren bzw. Polymeren nicht oder nicht nur als Endgruppe an die Kettenenden des Oligomers bzw.
10 Polymers gebunden ist.

Abermals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer,
15 das mindestens ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat enthält, mit der Maßgabe, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in Oligomeren bzw. Polymeren an mindestens einer Stelle innerhalb der Hauptkette und/oder der Seitenkette gebunden ist und nicht oder nicht nur als Endgruppe an die Kettenenden des Oligomers bzw. Polymers gebunden ist.

20 Bei den Polymeren kann es sich um konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere handeln. Die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate können in die Hauptkette und/oder in die Seitenkette des Polymers gebunden sein. Polymere, die in organischen elektronischen Vorrichtungen
25 verwendet werden, sind meist konjugierte oder teilkonjugierte Polymere, enthaltend aromatische Wiederholeinheiten. Im Allgemeinen werden diese Polymere durch palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen, insbesondere Suzuki-Kupplung zwischen einem aromatischen Halogenid und einer aromatischen Boronsäure bzw. einem aromatischen Boronsäure-Derivat
30 synthetisiert. Wenn die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist bzw. kein Endcapping durchgeführt wurde, kann es sein, dass auch hier Boronsäuren bzw. Boronsäure-Derivate als Endgruppe im Polymer verbleiben und diese auch in der organischen elektronischen Vorrichtung vorhanden sind. Polymere und oligomere Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate im
35 Sinne dieser Erfindung umfassen nicht derartige Polymere, die das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat nur als Endgruppe an die Kettenenden des

Polymers bzw. Oligomers gebunden enthalten, da dort diese Gruppen nur als Verunreinigung einer unvollständigen Reaktion verbleiben. Erfindungsgemäße Polymere im Sinne dieser Erfindung sind solche, die das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat nicht oder nicht nur als Endgruppe an ein Kettenende des Polymers gebunden enthalten, sondern mindestens an
5 eine weitere Stelle im Polymer, die keine Endgruppe darstellt. Dies gilt ebenso für Oligomere. Dabei ist der Mindestgehalt an Bor im Polymer bevorzugt mindestens 5 ppm, besonders bevorzugt mindestens 10 ppm, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 ppm.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um konjugierte oder teilkonjugierte Polymere, die das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in einer Seitenkette des Polymers gebunden enthalten.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um nicht-konjugierte Polymere, die das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in einer Seitenkette des Polymers gebunden enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem nicht-konjugierten Polymergrundgerüst um Derivate oligomerer oder polymerer
20 Zucker, beispielsweise Amylose oder Amylopektin.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, die das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in der Hauptkette des Polymers enthalten.

30

Bevorzugte Wiederholeinheiten des konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymers oder Oligomers sind ausgewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder EP 04028865.6), Phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 und
35 WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 und WO 04/113412), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264), aromatischen Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302) oder auch aus mehreren dieser Einheiten. Auch phosphoreszierende Metallkomplexe können Wiederholeinheiten des Polymers darstellen (z. B.

komplexe können Wiederholeinheiten des Polymers darstellen (z. B. gemäß WO 02/068435 oder WO 06/003000.

5 Die üblicherweise verwendete Suzuki-Kupplung bzw. auch die gelegentlich verwendete Yamamoto-Kupplung (Kupplung zweier aromatischer Halogenide) eignet sich nicht als Synthesemethode, wenn das Polymer aromatische Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate enthalten soll und wenn diese Einheiten bereits in den Monomeren vorhanden sind, da diese Gruppen unter den üblichen Polykondensationsbedingungen reagieren.

10 Die Synthese derartiger Polymere kann also nicht unter den Standardbedingungen, wie sie im Allgemeinen häufig für konjugierte oder teilkonjugierte Polymere verwendet werden, durchgeführt werden. Für die Synthese nicht-konjugierter Polymere können Standardsynthesen verwendet werden, beispielsweise die Polymerisation vinylischer Doppelbindungen, die in der Seitengruppe die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate enthalten. Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Synthese eines konjugierten oder teilkonjugierten Polymers nach Standardmethoden, das in der Seitenkette ungeschützte oder bevorzugt geschützte Alkohol-, Thiol- oder Aminogruppen enthält. Bevorzugt enthält es

15 geschützte Alkoholgruppen, besonders bevorzugt geschützte Diole. Diese können nach Entschützen mit einer Boronsäure zum entsprechenden Boronsäure-Derivat in einer polymeranalogen Reaktion umgesetzt werden. Nochmals ein weiteres Syntheseverfahren, welches zur Erzeugung von unkonjugierten oder teilkonjugierten Polymeren führt, ist die Reaktion eines

20 aliphatischen oder aromatischen Bis(diols), Bis(dithiols) oder Bis(diamins) mit einer aromatischen Bisboronsäure in einer Polykondensationsreaktion, wie in Schema 1a dargestellt, oder die Reaktion einer aromatischen Verbindung, die sowohl zwei Hydroxy-, Thiol- oder Aminogruppen wie auch eine Boronsäuregruppe enthält, wie in Schema 1b dargestellt:

30

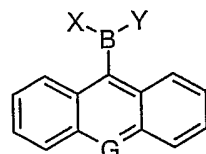
35

Es hat sich gezeigt, dass die Verbindungen gemäß den Formeln (9) bis (33) wertvolle Intermediate für die Ausführung der erfindungsgemäßen Verwendung sind. Diese Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate sind neu und daher auch ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

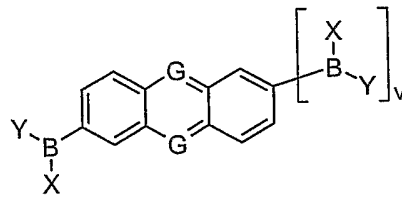
5

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen gemäß Formel (9) und (9a),

10



Formel (9)



Formel (9a)

15

wobei das Anthracen- oder Acridingrundgerüst auch durch Substituenten R^1 substituiert sein kann und wobei B, X, Y und R^1 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

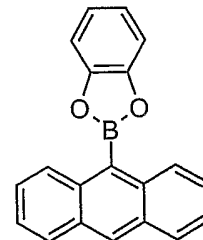
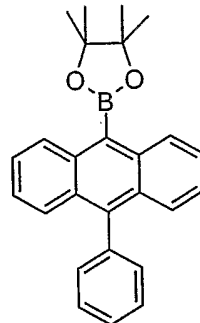
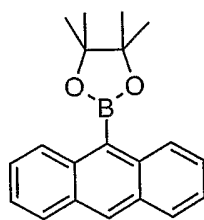
20

G ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C-H, C- R^1 , C-BXY oder N;

v ist bei jedem Auftreten 0 oder 1;

ausgenommen sind dabei die folgenden Verbindungen:

25

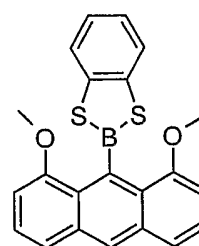
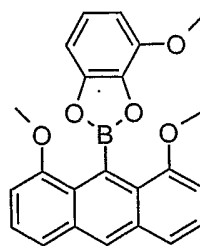
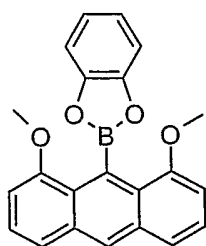


30

35

- 67 -

5



10

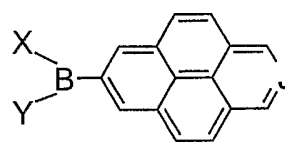
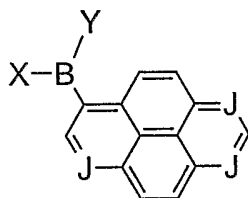
In einer bevorzugten Ausführungsform von Formel (9) steht G für C-BXY oder für C-R¹. Besonders bevorzugt steht G für C-R¹, wobei R¹ für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht. Weiterhin bevorzugt ist das Anthracen-Grundgerüst außer in 9- und 10-Position unsubstituiert.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform von Formel (9a) steht G für C-R¹. Besonders bevorzugt steht dabei R¹ für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (10) und (11),



25

Formel (10)

Formel (11)

30

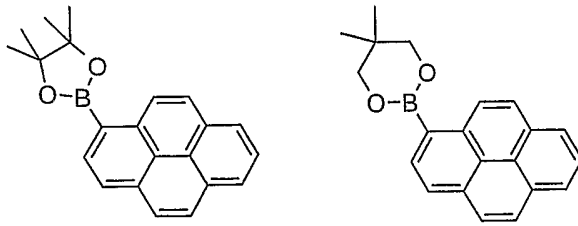
wobei das Pyrengrundgerüst auch durch Substituenten R¹ substituiert sein kann und wobei B, X, Y und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

J ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C-H, C-R¹ oder C-BXY;

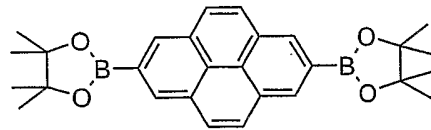
35

ausgenommen sind dabei die folgenden Verbindungen:

5

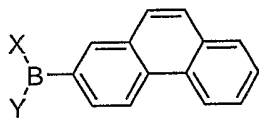


10

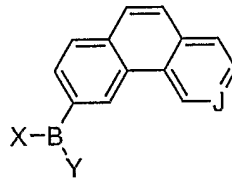


Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (12) bis (17),

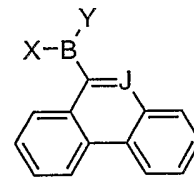
15



Formel (12)

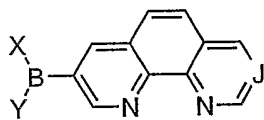


Formel (13)

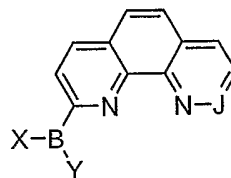


Formel (14)

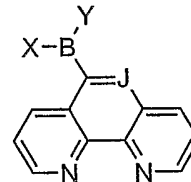
20



Formel (15)



Formel (16)



Formel (17)

25

30

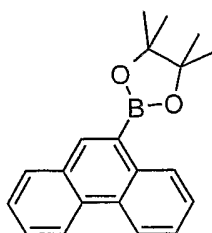
wobei das Phenanthren- oder Phenanthrolingrundgerüst auch durch Substituenten R¹ substituiert sein kann und wobei B, X, Y, J und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben;

ausgenommen ist dabei die folgende Verbindung:

35

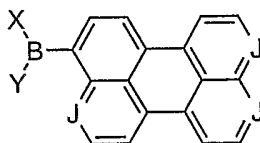
- 69 -

5



Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (18),

10



Formel (18)

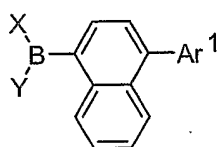
15

wobei das Perylengrundgerüst auch durch Substituenten R^1 substituiert sein kann und B, X, Y, J und R^1 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

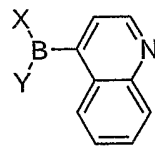
20

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (19) bis (23),

25

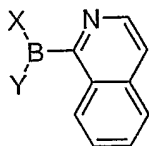


Formel (19)

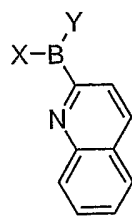


Formel (20)

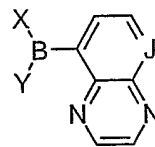
30



Formel (21)



Formel (22)



Formel (23)

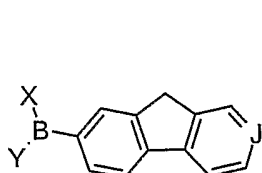
35

wobei das Naphthalin-, Chinolin-, Isochinolin- oder Chinoxalingrundgerüst auch durch Substituenten R^1 substituiert sein kann und B, X, Y, J und R^1

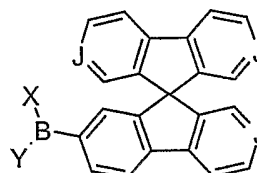
- 70 -

dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und Ar^1 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen darstellt, die auch durch R^1 substituiert sein kann.

5 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (24) und (25),



Formel (24)

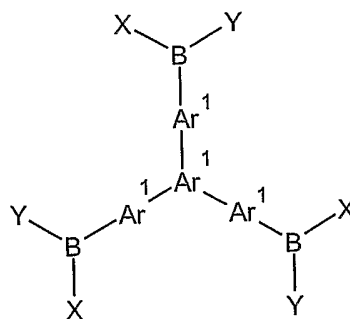


Formel (25)

10 wobei das Fluoren- bzw. Spirobifluoren-System auch durch Substituenten R^1 substituiert sein kann und B, X, Y, J und R^1 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, mit der Maßgabe, dass für $\text{X} = \text{OR}^2$ und $\text{Y} = \text{OR}^2$ die beiden Reste R^2 miteinander ein aromatisches Ringsystem bilden.

15 Bevorzugt ist die Verbindung gemäß Formel (24) in der 9,9-Position mit zwei Substituenten R^1 substituiert und ansonsten unsubstituiert. Bevorzugt ist die Verbindung gemäß Formel (25) unsubstituiert, oder sie trägt Substituenten nur in einer oder mehrerer der Positionen 2, 7, 2' und 7'.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (26),



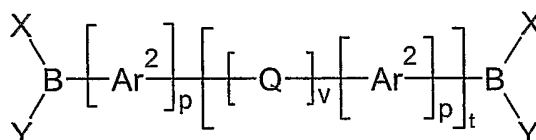
Formel (26)

35

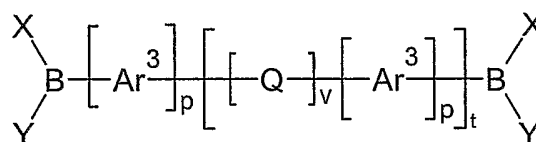
- 71 -

wobei B, X, Y, Ar¹ und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (27) und (27a),



Formel (27)



Formel (27a)

wobei B, X, Y, Ar und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben und weiterhin gilt:

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 9 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit R¹ substituiert sein kann;

Ar³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Fluoren- oder Spirobifluorengruppe, welche mit R¹ substituiert sein kann;

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Einheit, ausgewählt aus Ar, O, S, SO, SO₂, Se, SeO, SeO₂, Te, TeO, TeO₂, NAr, PAr, P(=O)Ar, AsAr, As(=O)Ar, SbAr, Sb(=O)Ar, C(R¹)₂, C=O, Si(R¹)₂ oder O-BAr-O;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

v ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

- 72 -

t ist 1, 2, 3, 4 oder 5;

mit der Maßgabe, dass in Formel (27) Ar^2 nicht bei jedem Auftreten Naphthyl ist, wenn alle $p = 1$ und gleichzeitig $v = 0$ ist und $t = 1$ ist.

5

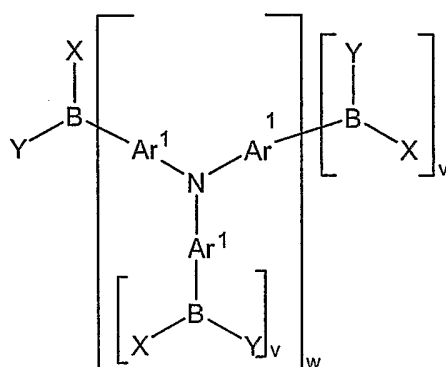
Bevorzugt ist Ar^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 9 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt eine kondensierte Arylgruppe mit 10 bis 16 C-Atomen.

10

Weiterhin bevorzugt ist p 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 2, 3 oder 4, ganz besonders bevorzugt 2 oder 3.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (28),

15



20

25

Formel (28)

wobei B, X, Y, Ar^1 und R^1 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

30

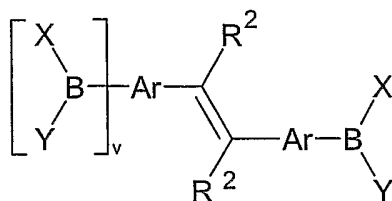
v ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

w ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

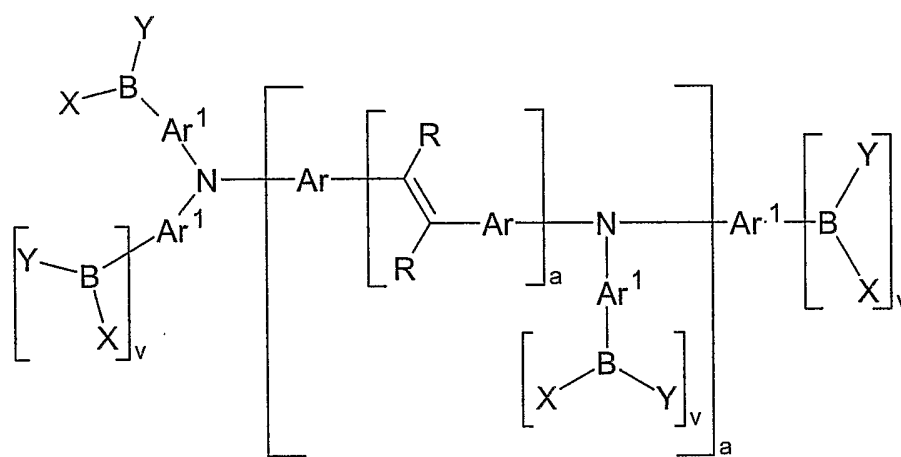
35

mit der Maßgabe, dass Boronsäureester, gebildet mit Pinacol, 1,2-Ethandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol und iso-Propanol von der Erfindung ausgenommen sind.

5 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (29),



Formel (29)



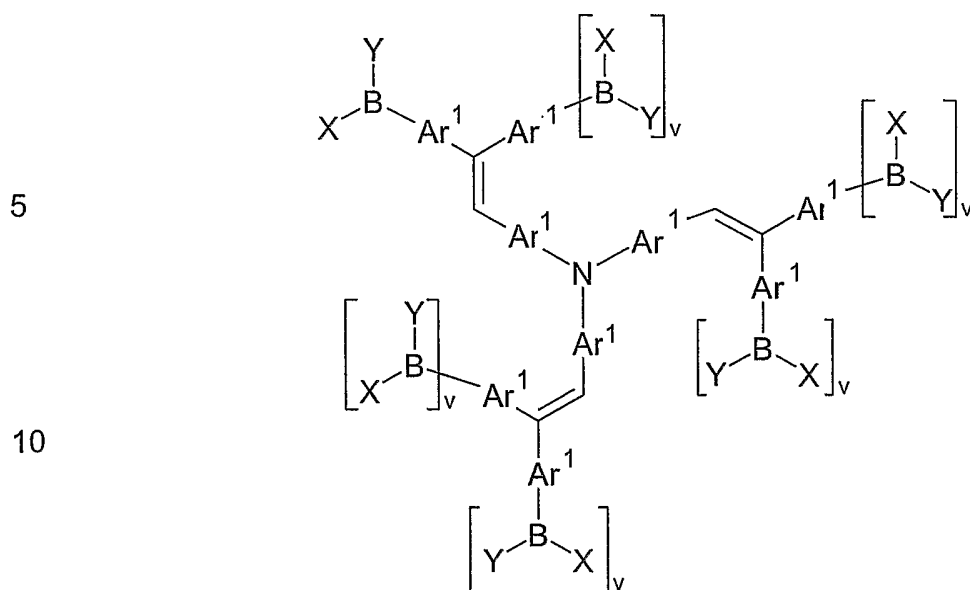
Formel (29a)

25

30

35

- 74 -



Formel (29b)

15

wobei B, X, Y, Ar, R¹, R² und v dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und wobei a bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für 1, 2 oder 3 steht, mit der Maßgabe, dass es sich für Strukturen der Formel (29) nicht um Boronsäureester von Pinacol, Glycol und/oder 1,3-Propandiol handelt.

20

20

Dabei steht das Symbol Ar bzw. Ar¹ bevorzugt für eine Gruppe, die sich von Benzol, Biphenyl oder Naphthalin ableitet, die jeweils mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann.

25

25

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (30), Formel (31), Formel (32) oder Formel (33),

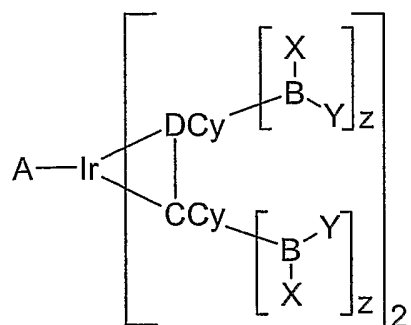
30

30

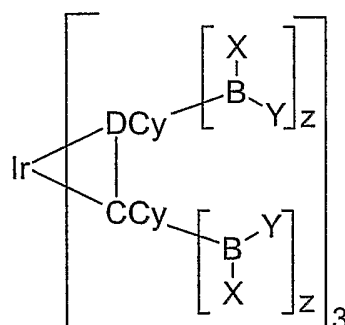
35

- 75 -

5

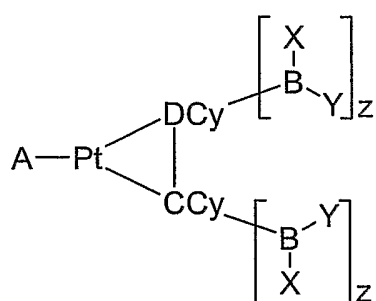


Formel (30)

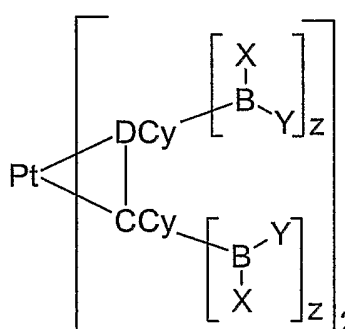


Formel (31)

10



Formel (32)



Formel (33)

20

wobei B, X, Y, Z, Ar, R¹, R² und R³ dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

25

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

30

CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann;

35

- 76 -

- A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand;
- 5 z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass in jedem Komplex mindestens ein z ungleich 0 ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass z keine Zahl annehmen kann, die größer ist als die Anzahl der maximal substituierbaren Wasserstoffatome am entsprechenden Cyclus DCy bzw. CCy.
- 10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe DCy eine monocyclische Gruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen oder eine kondensierte Gruppe mit 9 oder 10 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt gewählt aus Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, 15 Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin oder Benzpyrimidin; besonders bevorzugt steht DCy für Pyridin, Chinolin oder Isochinolin. Dabei können diese Gruppen jeweils durch R¹ substituiert sein.

20 Weiterhin bevorzugt ist die Gruppe CCy eine monocyclische Gruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen oder eine kondensierte Gruppe mit 9 oder 10 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt gewählt auch Benzol, Naphthalin, Anthracen, Thiophen, Benzothiophen, Pyrrol oder Indol; besonders bevorzugt steht CCy für Benzol oder Naphthalin. Dabei 25 können diese Gruppen jeweils durch R¹ substituiert sein.

Auch wenn dies aus der obigen Beschreibung hervorgeht, sie nochmals explizit hervorgehoben, dass mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden können. Dadurch können auch Reste R¹ an den Gruppen CCy und DCy diese beiden Cyclen durch eine weitere Brücke verbinden. 30

Für die Gruppen X und Y gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben bereits beschrieben. Ebenso können Verbindungen gemäß Formel (5) bis 35 (33) mit Oligoalkoholen, Oligoaminen oder Oligoaminoalkoholen umgesetzt werden, um dadurch Dimere, Trimere, Tetramere, etc. zu erhalten. Diese sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Oligomere, Polymere und Dendrimere enthaltend mindestens ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat, mit der Maßgabe, dass in Polymeren und Oligomeren das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat nicht oder nicht nur als Endgruppe an ein Kettenende des Polymers gebunden ist.

10 Für die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben bereits für die Verwendung dieser Verbindungen beschrieben.

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

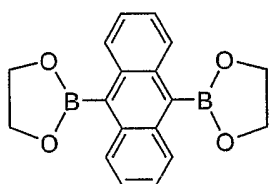
- 15 1. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen ist größer im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer längeren Lebensdauer der OLED zeigt.
- 20 2. Die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate zeigen nur einen sehr geringen Stokes-Shift. Dadurch weist das Emissionsspektrum des Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivats, welches als Host verwendet wird, mit dem Absorptionsspektrum des Dotanden eine große Überlappung auf. Die Überlappung von Emissions- und Absorptionsspektrum ist die Voraussetzung für einen guten Energieübertrag auf den Dotanden und damit für eine hohe Effizienz.
- 25 3. Im Gegensatz zu bisher verwendeten Verbindungen, die teilweise durch ihre schlechte Löslichkeit schwierig zu reinigen waren, sind die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate gut löslich und daher einfacher zu reinigen bzw. auch leichter aus Lösung zu verarbeiten.
- 30 4. Die eingesetzten Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate lassen sich einfach nach Standardmethoden der organischen Chemie synthetisieren und sind leicht zu reinigen. Dadurch stellen sie einen Vorteil gegenüber Verbindungen dar, die gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.
- 35

5. Die Boronsäure- und Borinsäure-Derivate weisen eine geringere Verdampfungstemperatur auf als vergleichbare Verbindungen, die diese Substituenten nicht tragen. Dies ist für die Herstellung von OLEDs durch Vakuumaufdampfung von großem Vorteil, da dadurch thermisch empfindliche Teile der Apparatur, wie beispielsweise die Schattenmasken, weniger belastet werden.
6. Die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate, insbesondere von Triplett-Emittern, weisen eine höhere thermische Stabilität auf als entsprechende Verbindungen, insbesondere Triplett-Emitter, gemäß dem Stand der Technik, die unsubstituiert oder gemäß dem Stand der Technik nur mit Alkyl- oder Arylgruppen, Halogenen, etc. substituiert sind. Durch die höhere Sublimationsstabilität sind sie leichter zu verarbeiten, insbesondere durch Sublimation bei der Device-Herstellung, was einen deutlichen Vorteil gegenüber den Materialien gemäß dem Stand der Technik bedeutet.
7. Die Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate sind deutlich stabiler gegenüber Oxidation als Borane, wie sie gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Dadurch lassen sie sich leichter handhaben und sind daher für den technischen Einsatz besser geeignet als aromatische Borane gemäß dem Stand der Technik.
- Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung von Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivaten in Bezug auf OLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen zu benutzen.

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

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte (9-Bromanthracen, 4-Methylnaphth-1-ylboronsäure, 9,10-Dibromanthracen, Ethylenglykol, Pinacol, Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diol, Pinakolboran, 1,4-Dibromnaphthalin, *p*-Xylol-diethylphosphonat, N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin, 4-Brombenzoylchlorid, DPEPhos, Anorganika, Lösemittel) können von den Firmen ALDRICH, Lancaster, Sensient, Strem bzw. ABCR bezogen werden. Dibrompyren (Isomerenmisch) kann nach Minabe *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67(1), 172, 2,6-Dibromanthrachinon nach Lee *et al.*, *Org. Lett.* **2005**, 7(2), 323, Bis(4-bromphenyl)methyl-diethylphosphonat nach JP 09003079, Bis(4-bromphenyl)(4-formylphenyl)amin nach Holmberg *et al.*, *Poly. Mat. Sci. Engen.* **2001**, 84, 717, 4-Bromphenylphosphordibromid nach Hinke *et al.*, *Phos. Sulf. Rel. El.* **1983**, 15(1), 93; *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(5-brom-phenyl)-κC]-iridium(III), *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)(4-fluor-5-brom-phenyl)-κC]-iridium(III) und *fac*-Tris[2-(1-isochinolinyl-κN)(5-brom-phenyl)-κC]-iridium(III) werden nach / analog zu WO 02/068435 (Beispiel 4) dargestellt werden.

Beispiel 1: Synthese von Anthracen-9,10-bis(boronsäureglycol-ester)

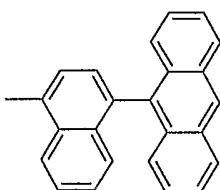
Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte, gut gerührte Suspension von 150.0 g (446 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 2000 ml Diethylether wird während 20 min. mit 428.0 ml (1.07 mol) *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt und anschließend 30 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Man lässt die Suspension während 2 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen, rührt 2 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach und kühlt die Suspension erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Unter gutem Rühren gibt man 199.0 ml (1.78 mol) Trimethylborat während 5 min. zu und lässt die Suspension

- 80 -

erneut auf 20 °C erwärmen. Nach 15 h bei 20 °C wird mit einem Gemisch aus 67.0 ml (1.12 mol) Essigsäure in 300 ml Wasser versetzt und 5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Abtrennen der Wasserphase wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der verbliebene Brei wird mit 500 ml n-Hexan versetzt und 1 h intensiv gerührt. Anschließend wird der gebildete Feststoff abgesaugt, zweimal mit 200 ml n-Hexan gewaschen und trocken gesaugt. Der Feststoff wird in 500 ml Toluol suspendiert, mit 60 ml Ethylenglycol versetzt und 5 h am Wasserabscheider gekocht. Die nach Erkalten der Toluollösung ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, erneut zweimal aus Toluol umkristallisiert und anschließend sublimiert ($T = 240\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$). Ausbeute: 71.3 g (50.3 % d.Th.), 99.9 %ig nach $^1\text{H-NMR}$. Das Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von Anthracen-9,10-bis(boronsäureglycolester) ist in Figur 1 gezeigt. Wie man deutlich erkennt, zeigt die Verbindung einen sehr geringen Stokes-Shift.

Beispiel 2: Synthese von 10-(4-Methylnaphth-1-yl)anthracen-9-boronsäurepinacolester

a) 9-(4-Methylnaphth-1-yl)anthracen

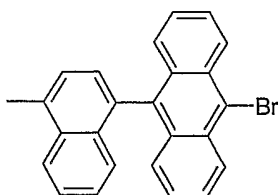


Eine Suspension von 93.0 g (500 mmol) 4-Methylnaphthalin-1-boronsäure, 100.0 g (389 mmol) 9-Bromantracen, 212.3 g (1 mol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 400 ml Dioxan, 600 ml Toluol und 1000 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 3.6 g (11.7 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 437 mg (1.9 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wird die organische Phase abgetrennt und dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Kieselgel filtriert und zur Trockene eingeeengt. Das verbleibende Öl wird in 1000 ml Ethanol aufgenommen und unter Rückfluss in Lösung gebracht. Nach Erkalten wird

der farblose Feststoff abgesaugt, erneut mit 1000 ml Ethanol ausgerührt und abschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 103.0 g (83.1 % d.Th.), ca. 96 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

5 **b) 9-Brom-10-(4-methylnaphth-1-yl)anthracen**

10



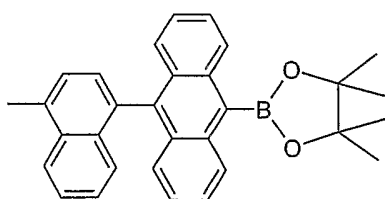
15

20

Eine Lösung von 102.0 g (320 mmol) 9-(4-Methylnaphth-1-yl)anthracen in 2000 ml Dichlormethan wird bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ unter gutem Rühren tropfenweise mit einem Gemisch von 18.0 ml (352 mmol) Brom in 100 ml Dichlormethan versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension mit 1000 ml Ethanol verdünnt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit 500 ml eines Gemischs aus Wasser und Ethanol (1:1, v:v) und dreimal mit 200 ml Ethanol gewaschen. Nach zweimaligem Auskochen mit je 1000 ml Ethanol wird der Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 108.0 g (84.9 % d.Th.), ca. 97 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

c) 10-(4-Methylnaphth-1-yl)anthracen-9-boronsäurepinacolester

25



30

35

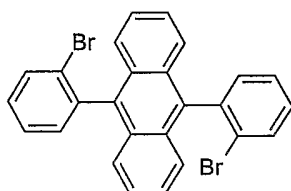
Eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte, gut gerührte Suspension von 39.7 g (100 mmol) 9-Brom-10-(4-methylnaphth-1-yl)anthracen in 1000 ml Diethylether wird während 20 min. mit 44.0 ml (110 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in n-Hexan) versetzt und anschließend 30 min. bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Man lässt die Suspension während 2 h auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen, rührt 2 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ nach und kühlt die Suspension erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Unter gutem Rühren gibt man 28.0 ml (250 mol) Trimethylborat während 5 min. zu und lässt die

- 82 -

Suspension erneut auf 20 °C erwärmen. Nach 15 h bei 20 °C wird mit einem Gemisch aus 15.0 ml (250 mol) Essigsäure in 200 ml Wasser versetzt und 5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Abtrennen der Wasserphase wird die organische Phase im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der verbliebene Brei wird mit 300 ml n-Hexan versetzt und 1 h intensiv gerührt. Anschließend wird der gebildete Feststoff abgesaugt, zweimal mit 100 ml n-Hexan gewaschen und trocken gesaugt. Der Feststoff wird in 150 ml Toluol suspendiert, mit 13.0 g (110 mmol) Pinacol versetzt und 5 h am Wasserabscheider gekocht. Die nach Erkalten der Toluollösung ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, zweimal aus DMSO umkristallisiert und anschließend sublimiert ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar); Ausbeute: 30.4 g (68.4 % d.Th.), 99.9 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 3: Synthese von 9,10-Bis(phenyl-2-boronsäurepinacolester)anthracen

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

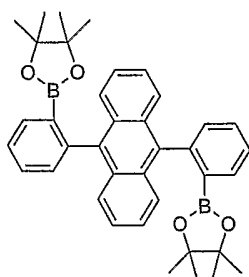


Eine Lösung von 149.0 ml (1.2 mol) 1,2-Dibrombenzol, 98.0 g (308 mmol) 9,10-Anthracendiboronsäureethylenglycolester und 179.0 g (3.1 mol) Kaliumfluorid (wasserfrei, sprühgetrocknet) in einem Gemisch aus 1300 ml Dioxan, 350 ml Ethanol und 950 ml Wasser wird mit 6.7 g (5.8 mmol) Tetrakis-(tri-phenylphosphino)-palladium(0) versetzt und 120 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit je 100 ml Wasser und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 64.3 g (132 mmol), 42.8 % d. Th.; Reinheit 98 % n. $^1\text{H-NMR}$, atropisomerenrein.

35

b) **Synthese von 9,10-Bis(phenyl-2-boronsäurepinacolester)-anthracen**

5



10

15

20

25

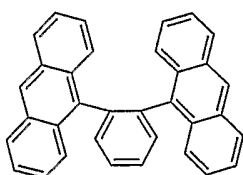
Eine Suspension von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen in 1000 ml Diethylether wird mit 40.0 ml n-BuLi (2.5 M in Hexan) versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und unter gutem Rühren schnell mit 26.8 ml (240 mmol) Trimethylborat versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man ein Gemisch aus 8 ml Essigsäure und 300 ml Wasser und dann 500 ml Essigsäureethylester zu, rührt 1 h bei Raumtemperatur nach, trennt die organische Phase ab, wäscht zweimal mit 500 ml Wasser, und engt die organische Phase im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 300 ml Toluol und 10.6 g (90 mmol) Pinacol versetzt und am Wasserabscheider erhitzt. Nach beendeter Wasserabscheidung destilliert man 250 ml Toluol ab und gibt 300 ml Ethanol zu. Nach Erkalten wird der farblose Feststoff abgesaugt, dreimal aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 10.6 g (18 mmol), 45.5 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 4: Synthese von 1,2-Bis(anthracen-9-yl-10-boronsäurepinacolester)benzol

30

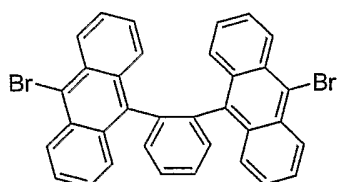
a) **1,2-Bis(anthracen-9-yl)benzol**

35

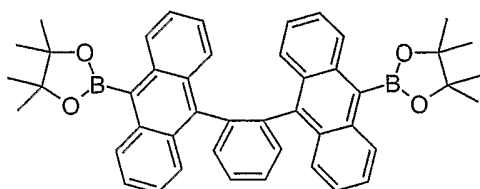


- 84 -

Durchführung analog Beispiel 3a. Anstelle von 149.0 ml (1.2 mol) 1,2-Dibrombenzol und 98.0 g (308 mmol) 9,10-Anthracendiboronsäureethylen-glycolester werden 12.1 ml (100 mmol) Dibrombenzol und 68.0 g (306 mmol) 9-Anthracenboronsäure verwendet. Nach Erkalten wird vom Feststoff abgesaugt, dieser wird mit dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann zweimal mit je 1000 ml Essigsäure unter Rückfluss ausgerührt (1 h), und jeweils nach Erkalten auf 90 °C abgesaugt. Die Mutterlauge wird jeweils verworfen. Abschließend wird der Feststoff einmal mit Ethanol ausgekocht. Ausbeute: 33.0 g (76 mmol), 76.6 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. ¹H-NMR.

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

Eine Suspension von 86.1 g (200 mmol) 1,2-Bis(anthracen-9-yl)benzol und 500 g Glaskugeln (4 mm Durchmesser) in 2000 ml THF, gerührt von einem KPG-Rührer, wird unter Lichtausschluß mit 142.4 g (800 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, dann werden die Glaskugeln über eine Sieb abfiltriert, mit THF gewaschen, der Feststoff wird vom THF abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 114.1 g (194 mmol), 97.0 % d. Th.; Reinheit: 97 % n. ¹H-NMR.

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

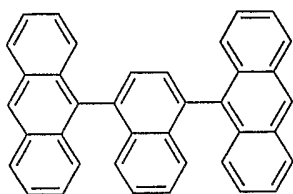
Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 23.5 g (40 mmol) 1,2-Bis(10-bromanthracen-9-yl)benzol verwendet. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 310$ °C. Ausbeute: 17.1 g (25 mmol), 62.6 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

5

Beispiel 5: Synthese von 1,4-Bis(anthracen-9-yl-10-boronsäurepinacolester)naphthalin

a) 1,4-Bis(anthracen-9-yl)naphthalin

10



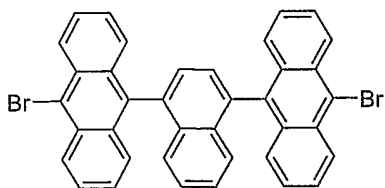
15

Durchführung analog Beispiel 3a. Anstelle von 149.0 ml (1.2 mol) 1,2-Dibrombenzol und 98.0 g (308 mmol) 9,10-Anthracendiboronsäureethylenglycolester werden 28.6 g (100 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin und 68.0 g (306 mmol) 9-Anthracenboronsäure verwendet. Nach Erkalten wird vom Feststoff abgesaugt, dieser wird zweimal mit je 500 ml Ethanol ausgekocht. Ausbeute: 33.0 g (69 mmol), 68.7 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. $^1\text{H-NMR}$.

20

b) 1,4-Bis(10-bromanthracen-9-yl)naphthalin

25



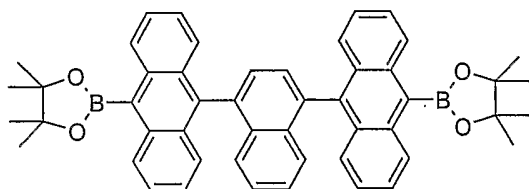
30

Durchführung analog Beispiel 4b. Anstelle von 86.0 g (200 mmol) 1,2-Bis-(anthracen-9-yl)benzol und 142.4 g (800 mmol) N-Bromsuccinimid werden 96.1 g (200 mmol) 1,4-Bis(anthracen-9-yl)naphthalin und 42.7 g (240 mmol) N-Bromsuccinimid verwendet. Ausbeute: 109.2 g (171 mmol), 85.5 % d. Th.; Reinheit: 97 % n. $^1\text{H-NMR}$.

35

c) 1,4-Bis(anthracen-9-yl-10-boronsäurepinacolester)naphthalin

5



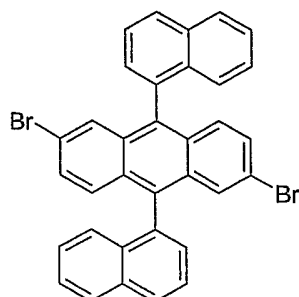
10

Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 25.5 g (40 mmol) 1,4-Bis(10-bromanthracen-9-yl)naphthalin verwendet. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 300$ °C. Ausbeute: 12.1 g (16.5 mmol), 41.3 % d. Th.; Reinheit: 99.8 % n. $^1\text{H-NMR}$.

15

Beispiel 6: Synthese von 9,10-Bis(naphth-1-yl)anthracen-2,6-bis(boronsäurepinakolester)

20



25

30

35

Aus 30.5 ml (220 mmol) 1-Bromnaphthalin und 5.5 g (225 mmol) Magnesium in 500 ml THF wird das entsprechende Grignardreagenz dargestellt. Zu diesem Grignardreagenz gibt man 36.6 g (100 mmol) 2,6-Dibromanthrachinon, erhitzt 6 h unter Rückfluss, lässt erkalten, gibt 15 ml Essigsäure zu, engt zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 500 ml DMF auf, gibt 56.9 g (300 mmol) Zinn(II)chlorid zu und erhitzt 5 h unter Rückfluss. Nach Erkalten gibt man 200 ml 2 N Salzsäure zu, rührt 1 h nach, saugt vom Feststoff ab, wäscht dreimal mit je 200 ml 2 N Salzsäure, dreimal mit je 300 ml Wasser, dreimal mit je 200 ml Ethanol, trocknet den Feststoff im

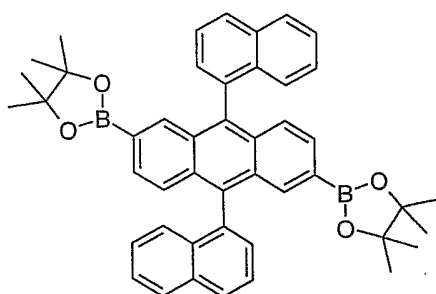
- 87 -

Vakuum und kristallisiert einmal aus DMF um. Ausbeute: 48.9 g (83 mmol), 83.1 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. $^1\text{H-NMR}$.

b) 9,10-Bis(naphth-1-yl)anthracen-2,6-bis(boronsäurepinakolester)

5

10



Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 23.5 g (40 mmol) 2,6-Dibrom-9,10-bis-(naphth-1-yl)anthracen verwendet. Umkristallisation je zweimal aus Toluol und dann Dioxan. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 270$ °C. Ausbeute: 14.6 g (21 mmol), 53.5 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

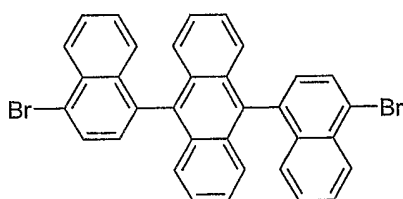
15

20

Beispiel 7: Synthese von 9,10-Bis(naphth-1-yl-4-boronsäurepinacolester)anthracen

a) 9,10-Bis(4-bromnaphth-1-yl)anthracen

25



30

35

Eine Lösung von 31.9 g (120 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin in 1000 ml THF wird unter gutem Rühren bei -78 °C mit 48.0 ml (120 mmol) n-Buthyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Mischung wird 1 h bei -78 °C gerührt, dann lässt man auf 0 °C erwärmen, gibt 10.4 g (50 mmol) Anthrachinon zu und rührt 3 h bei 0 °C nach. Nach Zugabe von 15 ml Essigsäure engt man zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 500 ml DMF auf, gibt 28.4 g (150 mmol) Zinn(II)chlorid zu und erhitzt 5 h unter Rückfluss. Nach

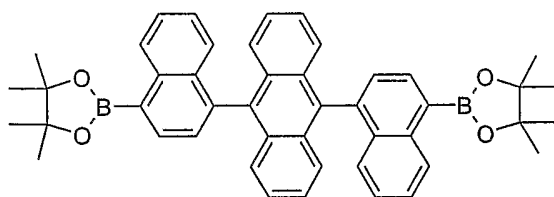
- 88 -

Erkalten gibt man 200 ml 2 N Salzsäure zu, rührt 1 h nach, saugt vom Feststoff ab, wäscht dreimal mit je 200 ml 2 N Salzsäure, dreimal mit je 300 ml Wasser, dreimal mit je 200 ml Ethanol, trocknet den Feststoff im Vakuum und kristallisiert einmal aus NMP um. Ausbeute: 25.9 g (44 mmol), 88.0 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. $^1\text{H-NMR}$.

5

b) 9,10-Bis(4-bromnaphth-1-yl)anthracen

10



15

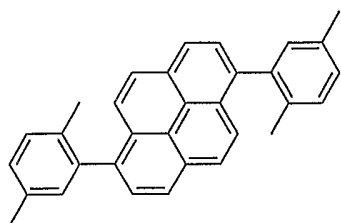
Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 23.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(4-bromnaphth-1-yl)anthracen verwendet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des 9,10-Bis(4-bromnaphth-1-yl)anthracen werden dem Ansatz 200 g Glasperlen (4 mm Durchmesser) zugesetzt, das Rühren erfolgt mit einem mechanischen Flügelrührer, und die Reaktionszeit der Lithierung wird auf 24 h erhöht. Umkristallisation viermal aus Dioxan. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 290$ °C. Ausbeute: 17.6 g (26 mmol), 64.5 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

20

25

Beispiel 8: Synthese von 1,6-Bis(2,5-dimethylphenyl)pyren-3,8-bis(boronsäurepinacolester)**a) 1,6-Bis(2,5-dimethylphenyl)pyren**

30

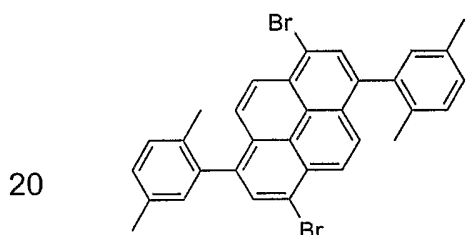


35

- 89 -

Eine gut gerührte Suspension von 76.0 g (211 mmol) Dibrompyren (Isomergemisch), 72.9 g (486 mmol) 2,5-Dimethylphenylboronsäure und 222.4 g (966 mmol) Kaliumphosphat-1-hydrat in einem Gemisch aus 500 ml Toluol, 500 ml Dioxan und 1000 ml Wasser wird mit 7.2 g (20 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und 740 mg (3.3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Feststoff abgesaugt, dieser wird mit 200 ml Ethanol gewaschen, in 500 ml Dichlormethan unter Erwärmen gelöst, die Lösung über Kieselgel filtriert, das Filtrat im Vakuum auf 100 ml eingeeengt und mit 300 ml Ethanol versetzt. Nach 2 h Stehen werden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit 100 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 32.5 g (79 mmol), 37.5 % d. Th.; Reinheit 98 % n. ¹H-NMR.

b) 1,6-Bis(2,5-dimethylphenyl)-3,8-dibrompyren



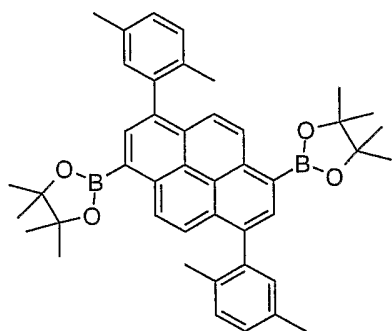
Eine Suspension von 25.8 g (63 mmol) 1,6-Bis(2,5-dimethylphenyl)pyren und 24.8 g (139 mmol) N-Bromsuccinimid in 800 ml THF wird 16 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 100 ml eingeeengt und mit 200 ml Ethanol und 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und zweimal aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausbeute: 26.0 g (46 mmol), 72.6 % d. Th.; Reinheit 97 % n. ¹H-NMR.

35

- 90 -

c) **1,6-Bis(2,5-dimethylphenyl)pyren-3,8-bis(boronsäurepinacol-ester)**

5



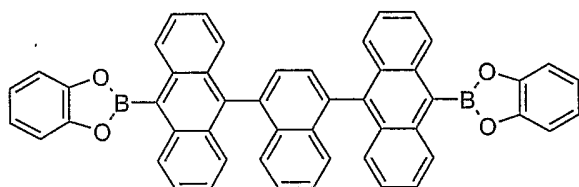
10

Durchführung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 22.7 g (40 mmol) 1,6-Bis(2,5-dimethylphenyl)-3,8-dibrompyren eingesetzt. Die Umkristallisation erfolgt aus Dioxan. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 290$ °C. Ausbeute: 11.5 g (17 mmol), 43.3 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

15

Beispiel 9: Synthese von 1,4-Bis(anthracen-9-yl-10-boronsäurebrenzcatechinester)naphthalin

20



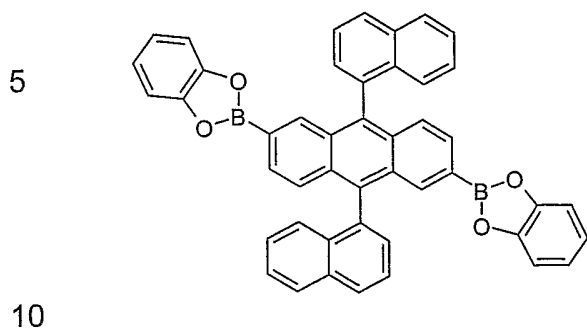
25

Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 25.5 g (40 mmol) 1,4-Bis(10-bromanthracen-9-yl)naphthalin, anstelle von 10.6 g (90 mmol) Pinacol werden 9.9 g (90 mmol) Brenzkatechin verwendet. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 330$ °C. Ausbeute: 17.7 g (25 mmol), 61.8 % d. Th.; Reinheit: 99.7 % n. $^1\text{H-NMR}$.

30

35

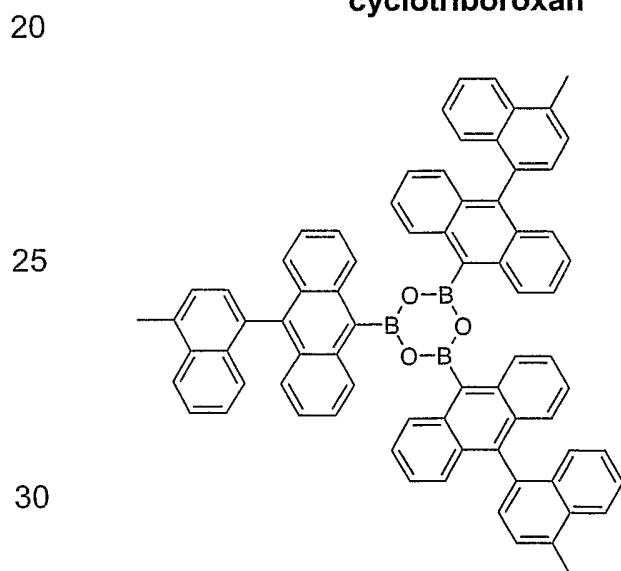
Beispiel 10: Synthese von 9,10-Bis(naphth-1-yl)anthracen-3,8-bis(boronsäurebrenzkatechinester)



Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 23.5 g (40 mmol) 2,6-Dibrom-9,10-bis-(naphth-1-yl)anthracen, anstelle von 10.6 g (90 mmol) Pinacol werden 9.9 g (90 mmol) Brenzkatechin verwendet. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 305$ °C. Ausbeute: 9.2 g (14 mmol), 34.5 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

15

Beispiel 11: 2,4,6-Tris-[10-(4-methylnaphth-1-yl)anthracen-9-yl]-cyclotriboroxan



Darstellung analog Beispiel 2c. Nach Isolierung der Boronsäure wird diese in 300 ml Acetonitril suspendiert und 5 h am Wasserabscheider gekocht, wobei das Azeotrop kontinuierlich bis auf 50 ml abgenommen wird. Nach

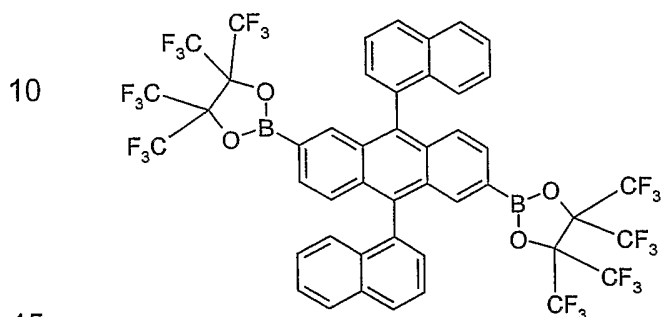
35

- 92 -

Zugabe von 300 ml Ethanol und Erkalten werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, viermal aus Dioxan umkristallisiert und anschließend sublimiert ($T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$); Ausbeute: 15.8 g (18 mmol), 45.9 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

5

Beispiel 12: 9,10-Bis(naphth-1-yl)anthracen-3,8-bis(boronsäurehexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)but-2,3-ylester)

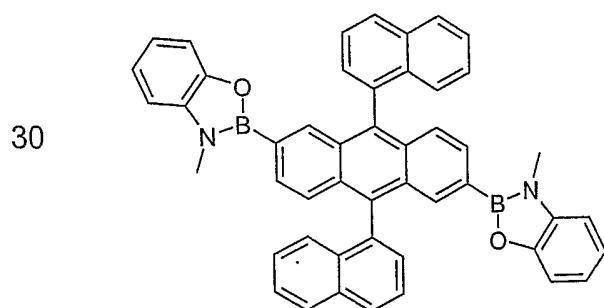


Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 23.5 g (40 mmol) 2,6-Dibrom-9,10-bis(naphth-1-yl)anthracen verwendet. Anstelle von 10.6 g (90 mmol) Pinacol werden 30.1 g (90 mmol) Hexafluor-2,3-bis(trifluormethyl)butan-2,3-diol verwendet. Umkristallisation fünfmal aus Toluol / Acetonitril. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}\text{ mbar}$, $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 18.1 g (16 mmol), 40.6 % d. Th.; Reinheit: 99.8 % n. $^1\text{H-NMR}$.

20

25

Beispiel 13: Synthese von 9,10-Bis(naphth-1-yl)anthracen-3,8-bis(2-(3-methyl-2,3-dihydro-benzo[1,3,2]oxazaborol))



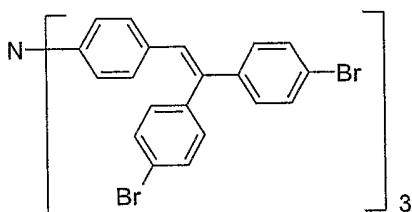
5 Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 23.5 g (40 mmol) 2,6-Dibrom-9,10-bis-(naphth-1-yl)anthracen verwendet. Anstelle von 10.6 g (90 mmol) Pinacol werden 11.1 g (90 mmol) 2-Methylaminophenol verwendet. Umkristallisation viermal aus DMF. Sublimation bei $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 280$ °C. Ausbeute: 14.9 g (21.5 mmol), 53.8 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 14: Synthese von Tris-((4-(2,2-di(4-phenyl-boronsäure-pinakolester)vinyl)phen-1-yl)amin

10

a) Tris-((4-(2,2-di(4-bromphenyl)vinyl)phen-1-yl)amin

15



20

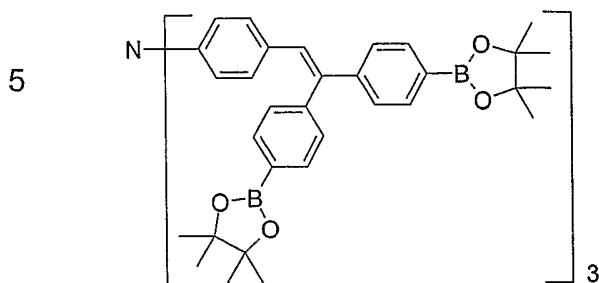
25

30

35

Eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 76.9 g (800 mmol) Natrium-*tert*-butylat in 1000 ml wasserfreiem DMF wird mit einer Lösung von 184.8 g (400 mmol) Bis(4-bromphenyl)methyl-diethylphosphonat in 200 ml DMF versetzt. Nach 30 min. Nachrühren gibt man eine Lösung von 32.9 g (100 mmol) Tris(4-formyl)amin in 300 ml DMF während 30 min. zu, rührt 4 h bei 0 °C nach, versetzt dann mit 1000 ml 1 N Salzsäure und 500 ml Ethanol. Man saugt vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 300 ml Wasser, dreimal mit 200 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Anschließend wird aus DMF umkristallisiert, abgesaugt, dreimal mit 200 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 109.4 g (87 mmol), 87.3 % d. Th.; Reinheit: 99 % n. $^1\text{H-NMR}$.

b) Tris-((4-(2,2-di(4-phenyl-boronsäurepinacolester)vinyl)phen-1-yl)amin



Eine Suspension von 31.3 g (25 mmol) Tris-((4-(2,2-di(4-bromphenyl)-vinyl)phen-1-yl)amin in 1000 ml Diethylether wird mit 65 ml n-BuLi (2.5 M in Hexan) versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf -78 °C abgekühlt und unter gutem Rühren schnell mit 44.5 ml (450 mmol) Trimethylborat versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man ein Gemisch aus 15 ml Essigsäure und 500 ml Wasser und dann 500 ml Essigsäureethylester zu, rührt 1 h bei Raumtemperatur nach, trennt die organische Phase ab, wäscht zweimal mit 500 ml Wasser und engt die organische Phase im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 500 ml Toluol und 18.9 g (160 mmol) Pinacol versetzt und am Wasserabscheider erhitzt. Nach beendeter Wasserabscheidung destilliert man 400 ml Toluol ab und gibt 300 ml Ethanol zu. Nach Erkalten wird der gelbe Feststoff abgesaugt, fünfmal aus Dioxan / Ethanol (1:3, vv) umkristallisiert und im Vakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 330$ °C) sublimiert. Ausbeute: 14.5 g (9 mmol), 37.7 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

15

20

25

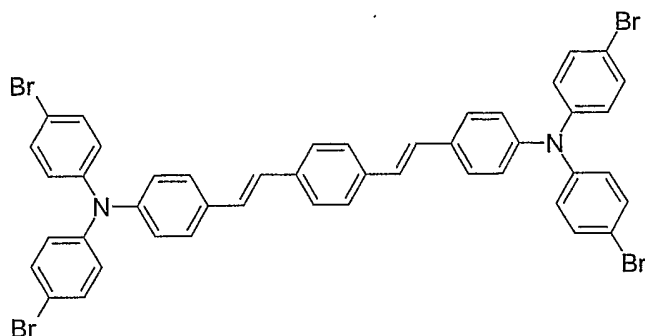
30

35

Beispiel 15: Synthese von 1,4-Bis(4-di(4-phenylboronsäurepinakolester)aminostyryl)benzol**a) 1,4-Bis(4-di(4-bromphenyl)aminostyryl)benzol**

5

10



15

20

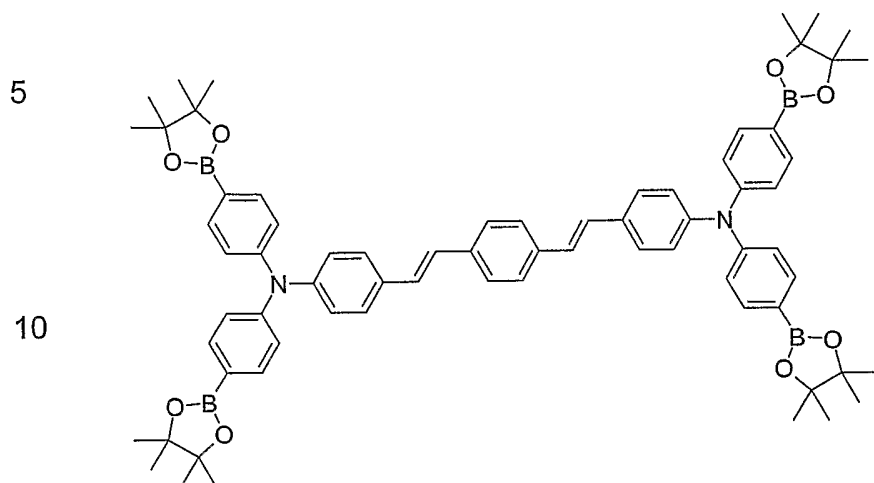
25

30

35

Eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 38.5 g (400 mmol) Natrium-*tert*-butylat in 1000 ml wasserfreiem DMF wird mit einer Lösung von 37.8 g (100 mmol) *p*-Xylol-diethylphosphonat in 200 ml DMF versetzt. Nach 30 min. Nachrühren gibt man eine Lösung von 90.5 g (210 mmol) Bis(4-bromphenyl)(4-formylphenyl)amin in 300 ml DMF während 30 min. zu, rührt 4 h bei 0 °C nach, versetzt dann mit 500 ml 1 N Salzsäure und 300 ml Ethanol. Man saugt vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 300 ml Wasser, dreimal mit 200 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Anschließend wird aus DMF umkristallisiert, abgesaugt, dreimal mit 200 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 86.1 g (92 mmol), 92.3 % d. Th.; Reinheit: 99 % n. ¹H-NMR.

b) 1,4-Bis(4-di(4-phenylboronsäure-pinakolester)aminostyryl)-benzol



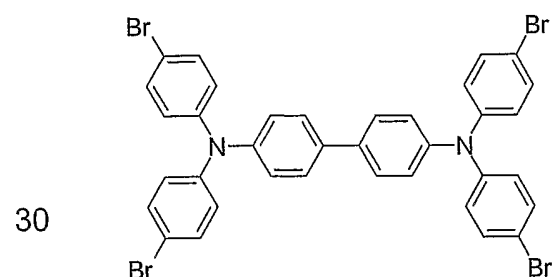
15 Darstellung analog Beispiel 14b. Anstelle von 31.3 g (25 mmol) Tris-((4-(2,2-di(4-bromphenyl)vinyl)phen-1-yl)amin werden 34.5 g (37 mmol) 1,4-Bis(4-di(4-bromphenyl)aminostyryl)benzol verwendet. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 310^\circ\text{C}$. Ausbeute: 18.9 g (17 mmol), 45.6 % d. Th.; Reinheit: 99.7 % n. $^1\text{H-NMR}$.

20

Beispiel 16: Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-(4-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl-phenyl)biphenyl-4,4'-diamin

a) N,N,N',N'-Tetra(4-bromphenyl)benzidin

25

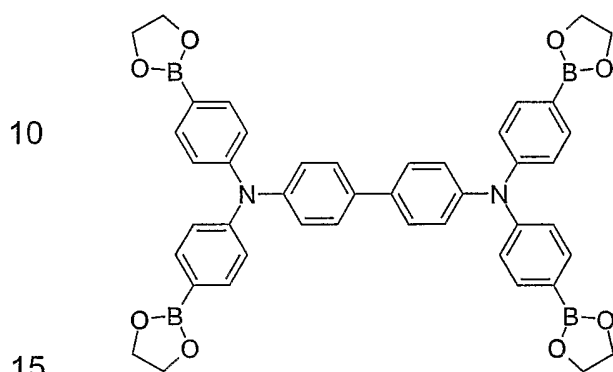


35 Eine Lösung von 48.9 g (100 mmol) N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin in 500 ml THF wird bei 40°C unter gutem Rühren portionsweise mit 74.8 g (420 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und 16 h gerührt. Anschließend wird die Mischung auf 2000 g Eis gegeben, der ausgefallene Niederschlag

- 97 -

wird abgesaugt, dreimal mit 300 ml Wasser und zweimal mit 200 ml Ethanol gewaschen und dann aus DMF umkristallisiert. Ausbeute: 73.5 g (91 mmol), 91.4 % d. Th.; Reinheit 98 % n. $^1\text{H-NMR}$.

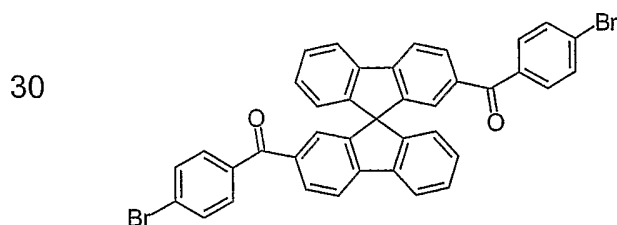
5 **b) N₄,N₄',N₄'',N₄''''-Tetrakis-(4-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl-phenyl)-biphenyl-4,4'-diamin**



Darstellung analog Beispiel 15b. Anstelle von 34.5 g (37 mmol) 1,4-Bis(di(4-bromphenyl)aminostyryl)benzol werden 29.8 g (37 mmol) N,N,N',N'-Tetra(4-bromphenyl)-benzidin und anstelle von 18.9 g (160 mmol) Pinacol werden 9,0 ml (160 mmol) Ethylenglycol verwendet. Umkristallisation aus Toluol. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 250$ °C. Ausbeute: 21.3 g (28 mmol), 75.0 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

25 **Beispiel 17: Synthese von 2,2'-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)-phenyl)spiro-9,9'-bifluoren**

a) 2,2'-Bis(4-brombenzoyl)spiro-9,9'-bifluoren

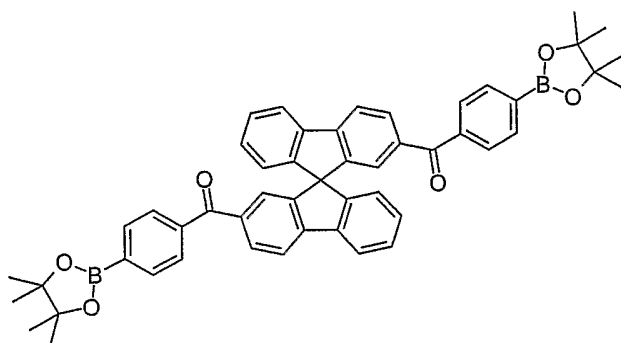


Eine Suspension von 16.0 g (120 mmol) Aluminiumchlorid in 300 ml 1,2-Dichlorethan wird tropfenweise mit einer Lösung von 24.1 g

- 98 -

(110 mmol) 4-Brombenzoylchlorid in 100 ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Zu dieser Mischung gibt man tropfenweise eine Lösung von 15.8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren in 200 ml 1,2-Dichlorethan. Anschließend rührt man 4 h bei Raumtemperatur nach, gießt die Mischung unter gutem Rühren in ein Gemisch aus 1000 g Eis und 200 ml 2 N Salzsäure und saugt vom ausgefallenen Feststoff ab. Der Feststoff wird dreimal mit 500 ml Wasser und dreimal mit 200 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 29.2 g (43 mmol), 85.6 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. $^1\text{H-NMR}$.

b) 2,2'-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)-spiro-9,9'-bifluoren

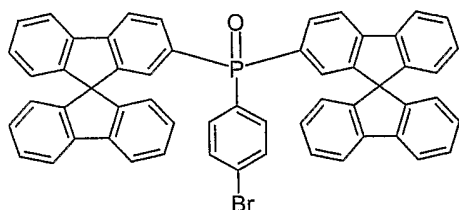


Die Darstellung erfolgt nach Melaimi *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689(19), 2988, analog zur Darstellung von 2-(4-Acetylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan. Anstelle von 4-Acetylbrombenzol werden 17.1 g (25 mmol) 2,2'-Bis(4-brombenzoyl)spiro-9,9'-bifluoren eingesetzt. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 265$ °C. Ausbeute: 8.4 g (11 mmol), 43.2 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 18: Synthese von 2-Bis(spiro,9,9'-bifluoren)-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)-phosphinoxid

5 **a) 2-Bis(spiro,9,9'-bifluoren)-(4-bromphenyl))phosphinoxid**

10

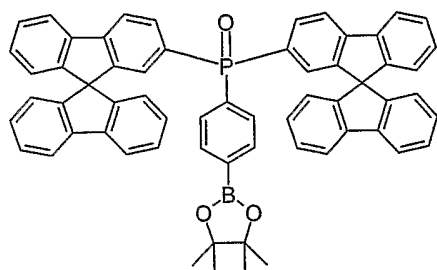


15 Darstellung analog WO 05/003253, Beispiel 1. Anstelle von Dichlorphenylphosphin werden 41.6 g (120 mmol) 4-Bromphenylphosphordibromid verwendet. Umkristallisation zweimal aus Chlorbenzol. Ausbeute: 71.0 g (71 mmol), 71.0 % d. Th.; Reinheit: 98 % n. $^1\text{H-NMR}$.

20 **b) 2-Bis(spiro,9,9'-bifluoren)-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)phosphinoxid**

25

30



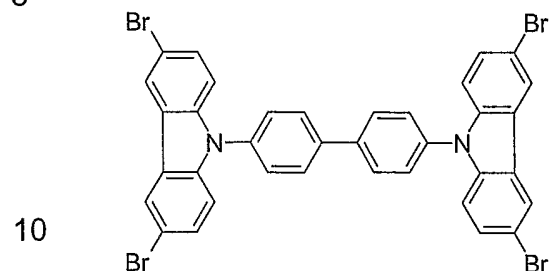
35 Darstellung analog Beispiel 17b. Anstelle von 17.1 g (25 mmol) 2,2'-Bis(4-brombenzoyl)spiro-9,9'-bifluoren werden 20.8 g (25 mmol) 2-Bis(spiro-9,9'-bifluoren)-(4-bromphenyl))phosphinoxid eingesetzt. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 310$ °C. Ausbeute: 8.0 g (9 mmol), 36.3 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

35

Beispiel 19: Synthese von 4,4'-Bis(4,4'-bis([1,3,2]dioxaborolan-2-yl)carbazoly)biphenyl

a) 4,4'-Bis(4,4'-bisbromcarbazoly)biphenyl

5



10

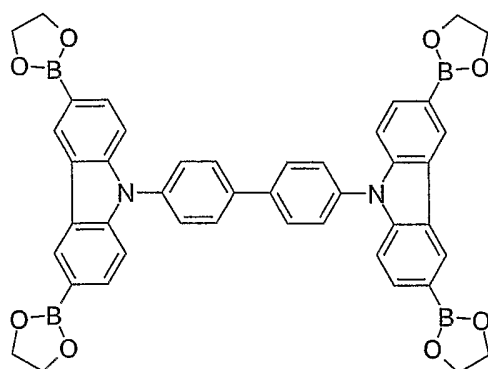
Eine Lösung von 48.5 g (100 mmol) Biscarbazolylbiphenyl in 1000 ml THF wird bei 40 °C unter gutem Rühren portionsweise mit 74.8 g (420 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und dann 16 h gerührt. Anschließend wird die Mischung auf 2000 g Eis gegeben, der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 300 ml Wasser und zweimal mit 200 ml Ethanol gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Ausbeute: 74.3 g (93 mmol), 92.8 % d. Th.; Reinheit 98 % n. ¹H-NMR.

15

20

b) 4,4'-Bis(4,4'-bis([1,3,2]dioxaborolan-2-yl)carbazoly)biphenyl

25



30

Darstellung analog Beispiel 16b. Anstelle von 29.8 g (37 mmol) N,N,N',N'-Tetra(4-bromphenyl)-benzidin werden 29.6 g (37 mmol) 4,4'-Bis(4,4'-bisbromcarbazoly)biphenyl und anstelle von 18.9 g (160 mmol) Pinacol werden 9,0 ml (160 mmol) Ethylenglycol verwendet. Umkristalli-

35

- 101 -

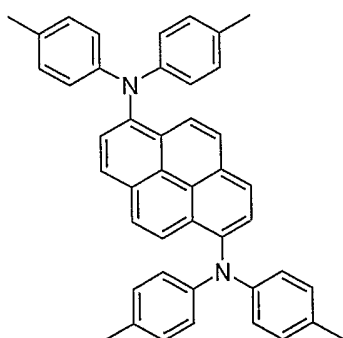
sation aus Dioxan. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 270$ °C. Ausbeute: 21.3 g (28 mmol), 75.3 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 20: Synthese von 1,6-Bis((4-methylphenyl)amino)pyren-3,8-bis(boronsäurepinacolester)

5

a) 1,6-Bis((4-methylphenyl)amino)pyren

10



15

Eine gut gerührte Suspension von 76.0 g (211 mmol) Dibrompyren (Isomerengemisch), 94.7 g (480 mmol) Bis(4-methylphenyl)amin und 50.0 g (520 mmol) Natrium-*tert*-butylat in 1000 ml Toluol wird mit 1.05 ml (5.2 mmol) Chlor-di-*tert*-butylphosphin und dann mit 898 mg (4.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wird mit 1000 ml Wasser versetzt, vom ausgefallenen Feststoff abgesaugt, dieser wird mit 200 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation, dreimal aus DMF. Ausbeute: 41.4 g (70 mmol), 33.1 % d. Th.; Reinheit 99 % n. $^1\text{H-NMR}$.

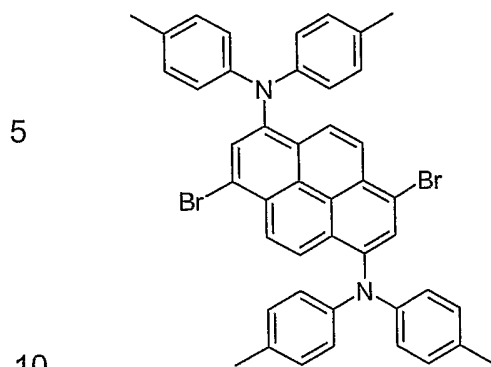
20

25

30

35

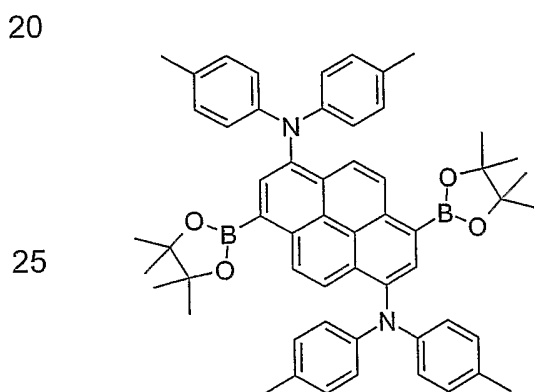
b) 1,6-Bis((4-methylphenyl)amino)-3,8-dibromopyren



Darstellung analog 8b. Anstelle von 25.8 g (63 mmol) 1,6-Bis-(2,5-dimethylphenyl)-pyren werden 29.6 g (50 mmol) 1,6-Bis((4-methylphenyl)-amino)pyren, anstelle von 24,8 g (139 mmol) N-Bromsuccinimid werden 19.6 g (110 mmol) N-Bromsuccinimid verwendet. Ausbeute: 27.4 g (36.5 mmol), 73.0 % d. Th.; Reinheit 99 % n. $^1\text{H-NMR}$.

15

c) 1,6-Bis((4-methylphenyl)amino)pyren-3,8-bis(boronsäurepinacolester)



Durchführung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis-(2-bromphenyl)-anthracen werden 30.0 g (40 mmol) 1,6-Bis((4-methylphenyl)amino)-3,8-dibromopyren eingesetzt. Die Umkristallisation erfolgt aus Chlorbenzol. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 285$ °C. Ausbeute: 13.8 g (16 mmol), 40.8 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

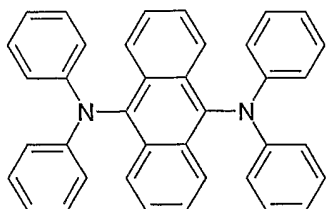
30

35

**Beispiel 21: Synthese von 9,10-Bis((bis-4-(4,4,5,5-tetramethyl-
[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)phenyl)amino)anthracen**

a) 9,10-Bis(diphenylamino)anthracen

5



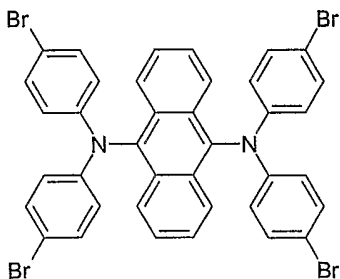
10

Darstellung analog Beispiel 20a. Anstelle von 76.0 g (211 mmol) Dibrompyren (Isomerengemisch) und 94.7 g (480 mmol) Bis(4-methylphenyl)amin werden 70.9 g (211 mmol) 9,10-Dibromanthracen und 81.2 g (480 mmol) Diphenylamin verwendet. Ausbeute: 86.2 g (168 mmol), 79.7 % d. Th.; Reinheit 99 % n. ¹H-NMR.

15

b) 9,10-Bis-N,N-(di(4-bromphenyl)amino)anthracen

20



25

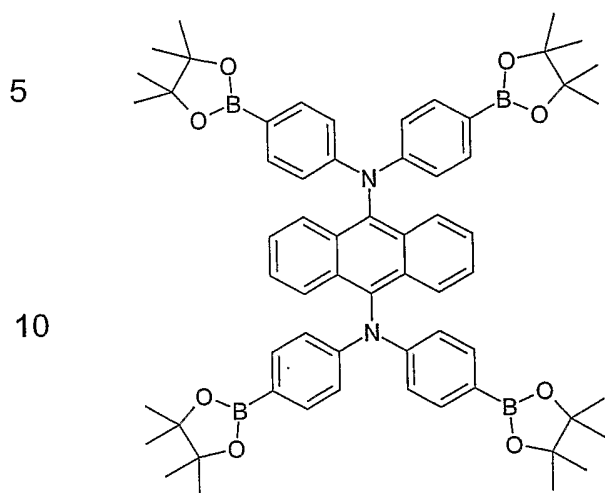
Darstellung analog Beispiel 16a. Anstelle von 48.9 g (100 mmol) N,N,N',N'-Tetra-phenylbenzidin werden 51.3 g (100 mmol) 9,10-Bis-(diphenylamino)anthracen verwendet. Ausbeute: 70.8 g (85 mmol), 85.5 % d. Th.; Reinheit 98 % n. ¹H-NMR.

30

35

- 104 -

c) 9,10-Bis((bis-4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)amino)anthracen



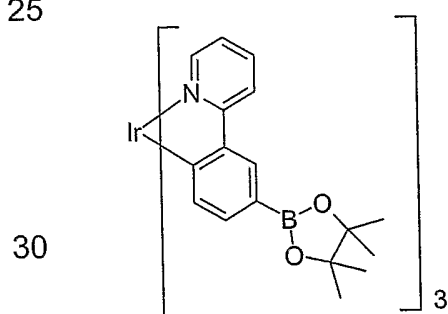
15

Darstellung analog Beispiel 3b. Anstelle von 19.5 g (40 mmol) 9,10-Bis(2-bromphenyl)anthracen werden 16.6 g (20 mmol) 9,10-Bis(di(4-bromphenyl)amino)anthracen verwendet. Die Umkristallisation erfolgt aus Chlorbenzol. Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 285$ °C. Ausbeute: 9.9 g (9.7 mmol), 48.7 % d. Th.; Reinheit 99.8 % n. $^1\text{H-NMR}$.

20

Beispiel 22: Synthese von *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)- κC]-iridium(III)

25



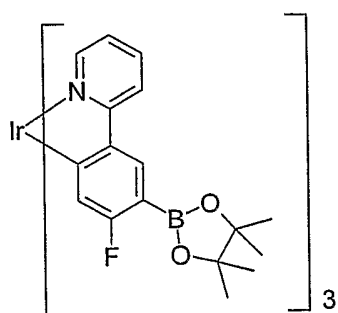
35

Die Darstellung erfolgt nach Broutin *et al.*, *Org. Lett.* 2004, 6(24), 4419 analog der allgemeinen Darstellungsvorschrift für Phenylboronate. Es werden 892 mg (1 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)(5-bromphenyl)- κC]-

- 105 -

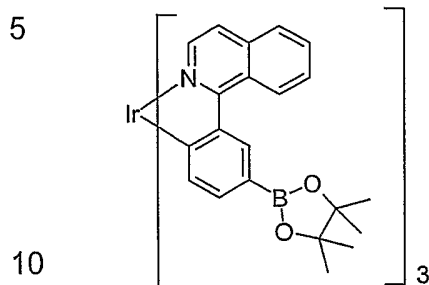
iridium(III) in 10 ml Dioxan und 1.3 g (10 mmol) Pinacolboran eingesetzt, die Reaktionszeit beträgt 16 h. Chromatographische Reinigung an desaktiviertem Kieselgel (5 % Triethylamin), Laufmittel Dichlormethan : n-Hexan (1:10, v:v). Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 295$ °C. Ausbeute: 325 mg (315 μ mol), 31.5 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 23: Synthese von *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(4-fluor-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)- κ C]-iridium(III)



Die Darstellung erfolgt nach Broutin *et al.*, *Org. Lett.* **2004**, 6(24), 4419 analog der allgemeinen Darstellungsvorschrift für Phenylboronate. Es werden 946 mg (1 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)-(4-fluor-5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) in 10 ml Dioxan und 1.3 g (10 mmol) Pinacolboran eingesetzt, die Reaktionszeit beträgt 16 h. Chromatographische Reinigung an desaktiviertem Kieselgel (5 % Triethylamin), Laufmittel Dichlormethan : n-Hexan (1:10, v:v). Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 280$ °C. Ausbeute: 324 mg (298 μ mol), 29.8 % d. Th.; Reinheit: 99.8 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 24: Synthese von *fac*-Tris[2-(1-isoquinoliny- κ N)(5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl)- κ C]-iridium(III)



Die Darstellung erfolgt nach Broutin *et al.*, *Org. Lett.* **2004**, 6(24), 4419 analog der allgemeinen Darstellungsvorschrift für Phenylboronate. Es

15 1042 mg (1 mmol) *fac*-Tris[2-(1-isoquinoliny- κ N)(5-brom-phenyl)- κ C]-iridium(III) in 10 ml Dioxan und 1.3 g (10 mmol) Pinakolboran eingesetzt, die Reaktionszeit beträgt 16 h. Chromatographische Reinigung an des-

aktiviertem Kieselgel (5 % Triethylamin), Laufmittel Dichlormethan : n-Hexan (1:10, v:v). Sublimation, $p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 340$ °C. Ausbeute:

20 485 mg (410 μ mol), 41.0 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % n. 1 H-NMR.

Beispiel 25: Herstellung von OLEDs mit den erfindungsgemäßen Materialien nach Beispiel 1 bis 13

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

30 In den folgenden Beispielen 26 bis 39 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der emittierenden Schicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

35

- 107 -

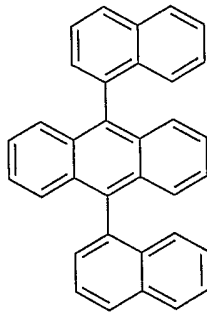
	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
5	Lochtransportschicht (HTM)	30 nm 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin, (abgekürzt als NaphDATA bezogen von SynTec)
	Lochtransportschicht (HTM)	30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
10	Emissionsschicht (EML)	30 nm, Schicht aus den Hostmaterialien nach Beispiel 1 bis 13 (s. Tabelle), dotiert mit 5 % Tris[4-(2,2-diphenyl-vinyl)-phenyl]amin als Dotand (abgekürzt D1 , aufgedampft, synthetisiert nach WO 06/000388)
15	ODER:	als Vergleichsbeispiel 30 nm 9,10-Bis(1-naphthylanthracen) als Hostmaterial (abgekürzt H), dotiert mit 5 % Tris[4-(2,2-diphenyl-vinyl)-phenyl]amin als Dotand (abgekürzt D1)
20	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al

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

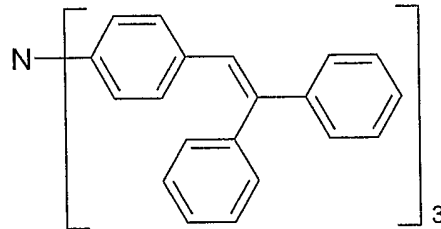
30 In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 26 bis 39), zusammengefasst.

Das Hostmaterial für das Vergleichsbeispiel ist 9,10-Bis(1-naphthyl)-anthracen; als Dotand wird in allen Beispielen **D1** eingesetzt. Beide sind im Folgenden dargestellt:

35



Host H



Dotand D1

5

10

Wie man den Beispielen bis in der Tabelle 1 entnehmen kann, zeigen OLEDs enthaltend die erfindungsgemäßen Hostmaterialien nach Beispielen 1 bis 13 geringere Betriebsspannungen. Dies führt neben deutlich verbesserten Leistungseffizienzen, gleichbedeutend mit geringerem Stromverbrauch bei gleichen Betriebshelligkeiten, auch zu verbesserten Lebensdauern.

15

Tabelle 1

Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE
Beispiel 26 (Vergleich)	Host H Dotand D1	7.9	6.6	x=0.17; y=0.31
Beispiel 27	Host n. Bsp.1 Dotand D1	8.2	5.3	x=0.16; y=0.28
Beispiel 28	Host n. Bsp.2 Dotand D1	8.3	5.2	x=0.16; y=0.29
Beispiel 29	Host n. Bsp.3 Dotand D1	8.2	5.3	x=0.16; y=0.29
Beispiel 30	Host n. Bsp.4 Dotand D1	8.0	5.4	x=0.16; y=0.30
Beispiel 31	Host n. Bsp.5 Dotand D1	8.5	5.0	x=0.16; y=0.28
Beispiel 32	Host n. Bsp.6 Dotand D1	8.6	4.9	x=0.16; y=0.29

20

25

30

35

Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE
5 Beispiel 33	Host n. Bsp.7 Dotand D1	8.7	4.7	x=0.15; y=0.27
Beispiel 34	Host n. Bsp.8 Dotand D1	8.5	4.9	x=0.16; y=0.28
Beispiel 35	Host n. Bsp.9 Dotand D1	8.3	5.0	x=0.17; y=0.29
10 Beispiel 36	Host n. Bsp.10 Dotand D1	8.4	5.1	x=0.16; y=0.29
Beispiel 37	Host n. Bsp.11 Dotand D1	8.7	5.4	x=0.15; y=0.27
Beispiel 38	Host n. Bsp.12 Dotand D1	8.6	5.5	x=0.16; y=0.28
15 Beispiel 39	Host n. Bsp.13 Dotand D1	7.9	5.3	x=0.16; y=0.29

**Beispiel 40: Herstellung von OLEDs mit den Hostmaterialien nach
Beispiel 5 bis 8 bzw. Host H und den Emittlern nach
Beispiel 14 und 15**

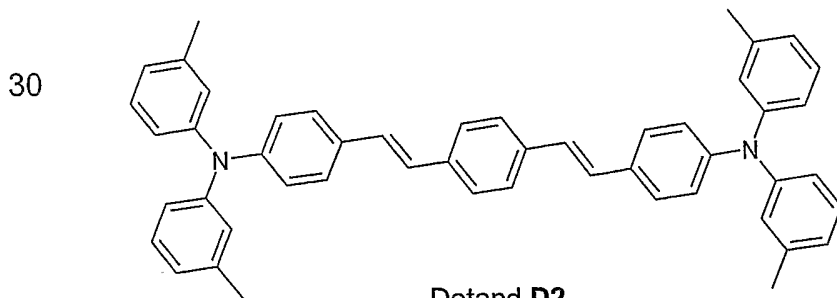
In den folgenden Beispielen 41 bis 51 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der emittierenden Schicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

- Lochinjektionsschicht (HIL) 20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen))
- Lochtransportschicht (HTM) 30 nm 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin, (abgekürzt als NaphDATA bezogen von SynTec)
- Lochtransportschicht (HTM) 30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)

Emissionschicht (EML)	30 nm, Schicht aus den Hostmaterialien nach Beispiel 5, 6, 7, 8 (s. Tabelle), dotiert mit 5 % Dotand nach Beispiel 14 bzw. 15
ODER:	als Vergleichsbeispiel 9,10-Bis(1-naphthylanthracen) als Hostmaterial (abgekürzt H), dotiert mit 5 % Tris[4-(2,2-diphenyl-vinyl)-phenyl]amin als Dotand (abgekürzt D1 , aufgedampft, synthetisiert nach WO 06/000388)
5	
10	bzw. dotiert mit 5 % 1,4-Bis-(4-di(3-methylphenyl)aminostyryl)benzol als Dotand (abgekürzt D2 , aufgedampft, synthetisiert nach JP 06001973)
15	
Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al

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

25 In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 41 bis 51), zusammengefasst. Das Hostmaterial für die Vergleichsbeispiele ist 9,10-Bis(1-naphthyl)anthracen (s.o.), als Dotanden für die Vergleichsbeispiele werden **D1** (s.o.) und **D2** eingesetzt.



Wie man den Beispielen in der Tabelle 2 entnehmen kann, zeigen OLEDs enthaltend die erfindungsgemäßen Hostmaterialien deutlich verbesserte Effizienzen bei vergleichbaren Farbkoordinaten und verbesserte Lebensdauern.

5

Außerdem sei an dieser Stelle noch mal auf die erheblich verbesserte thermische Stabilität des erfindungsgemäßen Dotanden nach Beispiel 15 gegenüber dem strukturell analogen, aber nicht mit 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl-Gruppen substituierten Dotanden **D2** hingewiesen. Diese verbesserte Stabilität ist insbesondere in der technischen Anwendung von maßgeblicher Bedeutung, da Dotanden im industriellen Einsatz Standzeiten von mehreren Tagen bis Wochen bei hohen Temperaturen aufweisen müssen.

10

15 **Tabelle 2**

Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE
20 Beispiel 41 (Vergleich)	Host H Dotand D	7.9	6.6	x=0.17; y=0.31
Beispiel 42	Host H Dotand n. Bsp. 14	9.8	5.1	x=0.19; y=0.31
Beispiel 43	Host H Dotand n. Bsp. 15	12.3	5.0	x=0.21; y=0.33
25 Beispiel 44	Host n. Bsp.5 Dotand n. Bsp. 14	10.2	5.0	x=0.17; y=0.31
Beispiel 45	Host n. Bsp.6 Dotand n. Bsp. 14	10.3	4.9	x=0.18; y=0.32
30 Beispiel 46	Host n. Bsp.7 Dotand n. Bsp. 14	9.9	5.2	x=0.18; y=0.32
Beispiel 47	Host n. Bsp.8 Dotand n. Bsp. 14	10.6	4.9	x=0.18; y=0.32
Beispiel 48	Host n. Bsp.5 Dotand n. Bsp. 15	13.2	5.0	x=0.19; y=0.32
35 Beispiel 49	Host n. Bsp.6 Dotand n. Bsp. 15	13.0	4.9	x=0.19; y=0.32

- 112 -

Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE
Beispiel 50	Host n. Bsp.7 Dotand n. Bsp. 15	12.9	5.2	x=0.19; y=0.32
Beispiel 51	Host n. Bsp.8 Dotand n. Bsp. 15	12.7	4.9	x=0.19; y=0.32

Beispiel 52: Herstellung von OLEDs mit dem Lochtransportmaterial nach Beispiel 16

In den folgenden Beispielen 53 und 54 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der emittierenden Schicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
Lochtransportschicht (HTM)	30 nm Schicht aus dem Lochtransportmaterial nach Beispiel 16
ODER:	als Vergleichsbeispiel 30 nm Schicht aus N,N,N',N'-Tetraphenyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (abgekürzt TAD; bezogen von SynTec)
Lochtransportschicht (HTM)	30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
Emissionschicht (EML)	30 nm, Schicht aus dem Hostmaterial nach Beispiel 8 (s. Tabelle), dotiert mit 5 % Dotand nach Beispiel 14
Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al

Diese OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die

- 113 -

Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien) bestimmt.

- 5 In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zweier OLEDs (Beispiele 53 und 54) wiedergegeben. Wie man den Beispielen in der Tabelle 3 entnehmen kann, zeigen OLEDs enthaltend das erfindungsgemäße Lochtransportmaterial nach Beispiel 16 deutlich verbesserte Effizienzen bei vergleichbaren Farbkoordinaten und verbesserte Lebensdauern.

10

Tabelle 3

Beispiel	HTM	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE
15 Beispiel 53 (Vergleich)	TAD	9.0	5.6	x=0.19; y=0.33
Beispiel 54	HTM n. Bsp. 16	10.8	4.7	x=0.18; y=0.32

- 20 **Beispiel 55: Herstellung von OLEDs mit Matrixmaterialien nach Beispiel 17, 18 und 19 und Emittern nach Beispiel 22, 23 und 24**

25 Die Herstellung von OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/093207, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst wird.

30 Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, wie die verwendeten Materialien, Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken, sind für die Beispielexperimente zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wird ausschließlich das Wirtsmaterial in der Emitterschicht getauscht, und die Beispiele werden mit unterschiedlichen Triplet-Emittern durchgeführt.

35

Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emitterschicht aus dem Matrixmaterial CBP besteht. Des Weiteren werden OLEDs mit einer Emitterschicht bestehend aus den erfindungsgemäßen Matrixmaterialien nach den Beispielen 17, 18 und 19 beschrieben.

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden grün und rot emittierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

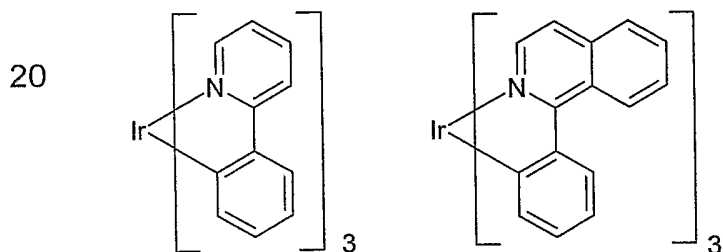
10	PEDOT	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen])
15	NaphDATA	20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin
20	S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenyl-amino)spirobifluoren)
25	Emitter-Schicht:	20 nm des Matrixmaterials nach Beispiel 17, 18 bzw. 19 jeweils dotiert mit 10 % E1 (synthetisiert nach WO 04/085449) oder E2 (synthetisiert nach US 2003/0068526)
30	ODER:	20 nm des Matrixmaterials nach Beispiel 17, 18 bzw. 19 jeweils dotiert mit 10 % des Emitters nach Beispiel 22, 23 bzw. 24
35	ODER:	als Vergleichsbeispiel 20 nm CBP (aufgedampft; CBP bezogen von ALDRICH und weiter gereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl) (Vergleichsstandard), dotiert mit 10 % E1 (synthetisiert nach WO 04/085449) oder E2 (synthetisiert nach US 2003/0068526)

- 115 -

	Bathocuproin (BCP)	10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin); nicht in allen Beispielen verwendet
5	AlQ ₃	10 nm (aufgedampft; AlQ ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinolinolato)aluminium(III)), nicht in allen Beispielen verwendet
	Ba-Al	3 nm Ba, darauf 150 nm Al als Kathode

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

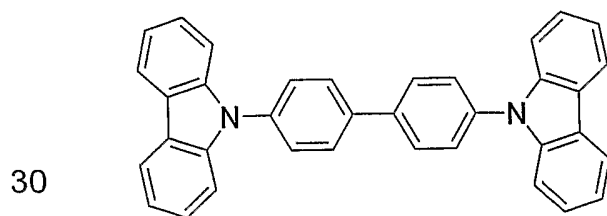
15 nach der die Anfangshelligkeit von 1000 cd/m² auf die Hälfte gesunken ist. Zur Übersicht sind im Folgenden die verwendeten Triplett-Emitter und die verwendeten Wirtsmaterialien abgebildet:



25

E1

E2



CBP
(Vergleichsmatrixmaterial)

35

Tabelle 4:

Experiment	EML	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Max. Leistungs- effizienz (lm/W)	x, y (CIE)	Lebensdauer (h) bei 1000 cd/cm ²
Beispiel 56 (Vergleich)	CBP E1	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	25.0	12.2	0.33, 0.61	400
Beispiel 57	Matrix n. Bsp. 17 E1	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	32.2	26.7	0.32, 0.60	1050
Beispiel 58	Matrix n. Bsp. 18 E1	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	43.0	36.5	0.32, 0.60	1200
Beispiel 59	Matrix n. Bsp. 19 E1	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	33.9	17.4	0.31, 0.61	650
Beispiel 60 (Vergleich)	CBP Emitter n. Bsp. 22	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	20.9	17.2	0.31, 0.63	900
Beispiel 61	Matrix n. Bsp. 17 Emitter n. Bsp. 22	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	34.8	28.8	0.30, 0.62	2200
Beispiel 62	Matrix n. Bsp. 18 Emitter n. Bsp. 22	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	47.2	36.8	0.30, 0.62	2600
Beispiel 63	Matrix n. Bsp. 19 Emitter n. Bsp. 22	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (10 nm)	35.0	19.1	0.30, 0.61	1750
Beispiel 64	Matrix n. Bsp. 17 Emitter n. Bsp. 22			42.0	34.6	0.31, 0.62	2000
Beispiel 65	Matrix n. Bsp. 18 Emitter n. Bsp. 22			56.4	46.8	0.31, 0.62	2100

5

10

15

20

25

Experiment	EML	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Max. Leistungseffizienz (lm/W)	x, y (CIE)	Lebensdauer (h) bei 1000 cd/cm ²
Beispiel 66	Matrix n. Bsp. 18 Emitter n. Bsp. 22			59.2	51.9	0.30, 0.61	1550
Beispiel 67	Matrix n. Bsp. 18 Emitter n. Bsp. 23			45.2	33.2	0.38, 0.52	1550
Beispiel 68 (Vergleich)	CBP E2			6.5	4.8	0.68, 0.32	5000 (extrapoliert)
Beispiel 69	Matrix n. Bsp. 17 E2			7.7	6.7	0.69, 0.31	25000 (extrapoliert)
Beispiel 70	Matrix n. Bsp. 18 E2			8.1	7.6	0.68, 0.32	27000 (extrapoliert)
Beispiel 71	Matrix n. Bsp. 19 E2			7.2	5.4	0.68, 0.32	8000 (extrapoliert)
Beispiel 72	CBP Emitter n. Bsp. 24			13.4	9.0	0.66, 0.34	11000 (extrapoliert)
Beispiel 73	Matrix n. Bsp. 17 Emitter n. Bsp. 24			14.3	11.5	0.67, 0.33	32000 (extrapoliert)
Beispiel 74	Matrix n. Bsp. 18 Emitter n. Bsp. 24			14.7	12.2	0.66, 0.34	27000 (extrapoliert)
Beispiel 75	Matrix n. Bsp. 19 Emitter n. Bsp. 24			14.1	10.1	0.66, 0.34	15000 (extrapoliert)

5

10

15

20

25

Elektrolumineszenzspektren:

Die OLEDs, sowohl der Vergleichsbeispiele als auch die OLEDs enthaltend die erfindungsgemäßen Matrices und Emitter zeigen vergleichbare Farbkoordinaten, wobei die erfindungsgemäßen Emitter nach Beispiel 22, 23 und 24, die 4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl-Gruppen tragen, etwas hypsochrom verschobene Emission aufweisen.

Effizienz:

OLEDs, hergestellt mit den erfindungsgemäßen Matrixmaterialien nach Beispiel 17, 18 bzw. 19 und enthaltend die Emitter nach Beispiel 22, 23 und 24, zeigen sowohl deutliche bessere photometrische Effizienz als auch bessere Leistungseffizienzen im Vergleich zum Matrixmaterial gemäß Stand der Technik. Diese gilt insbesondere für die in anwendungstechnischer Hinsicht maßgebliche Leistungseffizienz, bedingt durch die geringeren Betriebsspannungen bei Verwendung der erfindungsgemäßen Matrixmaterialien.

Lebensdauer:

Die Lebensdauer, die bei Verwendung der erfindungsgemäßen Matrixmaterialien 17, 18 bzw. 19 bzw. der Emitter 22, 23 und 24 erreicht wird, übertrifft die der Vergleichsbeispiele mit dem Matrixmaterial CBP erheblich.

Schichtvereinfachung:

Wie den Beispielen 64, 65 und 66 entnommen werden kann, ist es mit den erfindungsgemäßen Matrixmaterialien möglich, OLEDs, die weder eine Lochblockierschicht noch eine Elektronenleiterschicht enthalten herzustellen, ohne dass dadurch das elektrooptische Gesamteigenschaftsprofil verschlechtert wird. Dies ist produktionstechnisch ein erheblicher Vorteil.

Thermische Stabilität:

Die Emitter gemäß den Beispielen 22, 23 und 24 weisen eine deutlich höhere thermische Stabilität auf gegenüber den strukturell analogen, jedoch nicht durch Boronsäureestergruppen substituierten Verbindungen. Diese verbesserte Stabilität ist insbesondere in der technischen Anwendung von maßgeblicher Bedeutung, da Dotanden im industriellen Einsatz

Standzeiten von mehreren Tagen bis Wochen bei hohen Temperaturen aufweisen müssen.

Beispiel 76: Herstellung der OLEDs mit den Elektronentransportmaterialien nach Beispiel 17, 18 und 19

5

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

10

In den folgenden Beispielen 77 bis 79 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der Elektronentransportschicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

15

Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen))
Lochtransportschicht (HTM)	30 nm 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin, (abgekürzt als NaphDATA bezogen von SynTec)
Lochtransportschicht (HTM)	30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
Emissionschicht (EML)	30 nm, dotierte Schicht aus 9,10-Bis(1-naphthylanthracen) als Hostmaterial (abgekürzt H), dotiert mit 5 % Tris[4-(2,2-diphenyl-vinyl)-phenyl]amin als Dotand (abgekürzt D1 , aufgedampft)
Elektronenleiter (ETL)	20 nm des Elektronenleiters nach Beispiel 17 bzw. 18
ODER:	als Vergleichsbeispiel 20 nm AlQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al

35

- 120 -

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

5

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 79, 80), bei denen die Elektronentransportschicht (ETM) aus den erfindungsgemäßen Verbindungen 17 bzw. 18 besteht, zusammengefasst. Als Vergleichsmaterial wird im Vergleichsbeispiel AIQ₃ gemäß den Stand der Technik verwendet.

10

Wie man den Beispielen 77 bis 79 in der Tabelle 5 entnehmen kann, zeigen OLED-Devices enthaltend die erfindungsgemäßen Elektronentransportmaterialien nach Beispiel 17 bzw. 18 eine deutlich geringere Betriebsspannung bei 1000 cd/m², was sich in besseren Leistungseffizien äußert.

15

Tabelle 5

20

Beispiel	ETL	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000 cd/m ²	CIE
Beispiel 77 (Vergleich)	AIQ ₃	7.9	6.6	x=0.17; y=0.31
Beispiel 78	ETL n. Bsp. 17	8.0	5.1	x=0.16; y=0.31
Beispiel 79	ETL n. Bsp. 18	8.0	5.0	x=0.16; y=0.31

25

30 **Beispiel 80: Herstellung der OLEDs mit den Emittermaterialien nach Beispiel 20 und 21**

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

35

- 121 -

In den folgenden Beispielen 81 bzw. 82 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der Elektronentransportschicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

5	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
10	Lochtransportschicht (HTM)	30 nm 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin, (abgekürzt als NaphDATA bezogen von SynTec)
	Lochtransportschicht (HTM)	30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
15	Emissionsschicht (EML)	30 nm, dotierte Schicht aus 9,10-Bis(1-naphthylanthracen) als Hostmaterial (abgekürzt H), dotiert mit 5 % der Emittermaterialien n. Beispiel 20 bzw. 21
20	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al

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

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 81 bzw. 82), bei denen die Emittermaterialien aus den erfindungsgemäßen Verbindungen 20 bzw. 21 besteht, zusammengefasst.

Wie man den Beispielen 81 bis 82 in der Tabelle 6 entnehmen kann, zeigen OLED-Devices enthaltend die erfindungsgemäßen Emittermaterialien nach Beispiel 20 bzw. 21 eine effiziente grüne Emission.

Tabelle 6

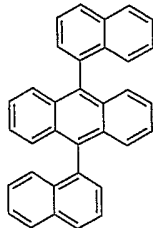
Beispiel	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 1000cd/m ²	CIE
Beispiel 81	Emitter n. Bsp. 20	21.0	5.1	x=0.27; y=0.62
Beispiel 82	Emitter n. Bsp. 21	18.2	5.0	x=0.24; y=0.58

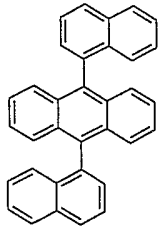
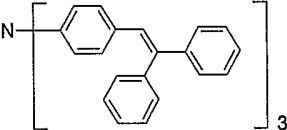
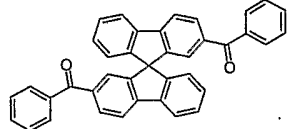
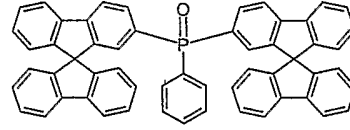
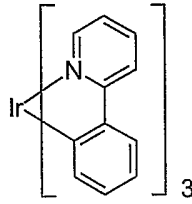
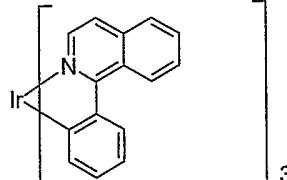
Beispiel 83: Sublimationstemperaturen

In der folgenden Tabelle 7 sind die Sublimationstemperaturen (bei einem Druck von 1×10^{-5} mbar) einiger Verbindungen, die in den vorangehenden Beispielen beschrieben sind, mit den Sublimationstemperaturen von Verbindungen verglichen, die die gleiche Grundstruktur aufweisen, jedoch nicht mit Boronsäureestern substituiert sind. An den aufgeführten Beispielen sieht man, dass die Sublimationstemperatur der entsprechenden Boronester durchweg niedriger liegt als die der unsubstituierten Verbindungen. Dies ist ein erheblicher technischer Vorteil, da dadurch temperaturempfindliche Teile der Aufdampfapparatur, wie beispielsweise Schattenmasken, nur einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt sind.

Weiterhin fällt auf, dass einige der Verbindungen, die als unsubstituierte Verbindung bei der Sublimation Zersetzung zeigen, sich unzersetzt sublimieren lassen, wenn sie mit Boronsäureester-Gruppen substituiert sind. Dies ist ein erheblicher technischer Vorteil.

Tabelle 7

Verbindung	T _{sublimation}	Vergleich	T _{sublimation}
aus Beispiel 6	270 °C stabil	Standard-OLED-Material 	360 °C stabil

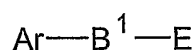
5	aus Beispiel 7	290 °C stabil	Standard-OLED-Material 	360 °C stabil
10	aus Beispiel 14	300 °C stabil	WO 06/000388 	315 °C stabil
15	aus Beispiel 17	265 °C stabil	WO 04/093207 	290 °C stabil
20	aus Beispiel 18	310 °C stabil	WO 05/003253 	385 °C stabil
25	aus Beispiel 22	295 °C stabil	Standard-OLED-Material 	340 °C geringe Zersetzung
30	aus Beispiel 24	340 °C stabil	WO 05/033244 	385 °C starke Zersetzung

Patentansprüche

1. Organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine organische Schicht, die mindestens ein aromatisches Boronsäure- oder Borinsäure-Derivat enthält.
5
2. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Boratom dreifach substituiert ist und das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat ein cyclisches Boronsäureanhydrid, ein cyclisches Boronsäureimid, ein Boronsäureester, ein Thioboronsäureester, ein Boronsäureamid, ein Boronsäureamidoester, ein Boronsäurenitrid, ein Borinsäureanhydrid, ein Borinsäureimid, ein Borinsäureester, ein Thioborinsäureester, ein Borinsäureamid, ein Borinsäurenitrid oder ein oligomeres oder polymeres Boronsäureanhydrid, Boronsäureimid, Boronsäureester oder Thioboronsäureester ist.
10
15
3. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat glasartige Filme mit einer Glasübergangstemperatur T_g von größer 70 °C bildet.
20
4. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat ein Molekulargewicht von mindestens 250 g/mol aufweist.
25
5. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden Zellen (LECs), organischen Photorezeptoren oder organischen Laserdioden (O-Laser).
30
35

- 5 6. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische elektronische Vorrichtung Anode, Kathode und mindestens eine Emissionsschicht enthält, die Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zeigt.
- 10 7. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Schichten vorhanden sind, ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht.
- 15 8. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in einer Emissionsschicht in Kombination mit einem fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Dotanden eingesetzt wird.
- 20 9. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der fluoreszierende Dotand ausgewählt ist aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine.
- 25 10. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Dotand ausgewählt ist aus der Klasse der Metallkomplexe, enthaltend mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84.
- 30 11. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Elektronentransportmaterial als Reinsubstanz oder in einer Mischung in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird und/oder dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Lochblockiermaterial als Reinsubstanz oder in einer
35 Mischung in einer Lochblockierschicht eingesetzt wird.

- 5 12. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als Lochtransportmaterial als Reinsubstanz oder in einer Mischung in einer Lochtransportschicht oder in einer Lochinjektionsschicht in einer organischen elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird.
- 10 13. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat als fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand, bevorzugt in Kombination mit einem Host-Material, in einer Emissionsschicht in einer fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt wird.
- 15 14. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat mindestens eine Teilstruktur der Formel (1) enthält,
- 20



Formel (1)

25

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

30 B^1 steht bei jedem Auftreten für ein Boratom, welches dreifach substituiert ist;

30

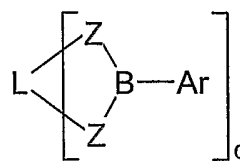
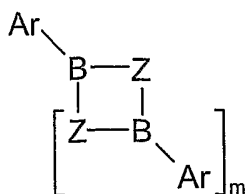
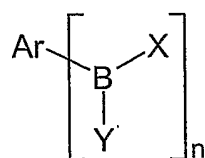
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

35

- 127 -

- 5 E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom, an welches im Fall von Sauerstoff bzw. Schwefel noch ein weiterer Substituent ungleich Wasserstoff und im Fall von Stickstoff noch zwei weitere Substituenten gebunden sind, von denen mindestens einer ungleich Wasserstoff ist;
- 10 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxykette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxykette mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils durch R³ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R³, O, S, CO, O-CO-O, CO-O, -CR³=CR³- oder -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander auch ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 20
- 25 R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.
- 30 15. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat eine Struktur gemäß Formel (2), Formel (3) oder Formel (4) aufweist,

- 128 -



5

Formel (2)

Formel (3)

Formel (4)

wobei Ar, R¹ und R³ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 14 beschrieben, und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

10

B steht bei jedem Auftreten für ein Boratom;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe OR², SR², N(R²)₂, NHR² oder OBAr₂;

15

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe Ar oder X;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, NR² oder NH;

20

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine organische Gruppe mit 4 bis 60 C-Atomen, an die mindestens vier Gruppen Z derart gebunden sind, dass diese mit dem Boratom ein cyclisches System bilden können;

25

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils durch R³ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R³, O, S, CO, O-CO-O, CO-O, -CR³=CR³- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass kein Heteroatom direkt an den Sauerstoff bzw. Schwefel bzw. Stickstoff der Gruppe X oder Y gebunden ist, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder

35

- 129 -

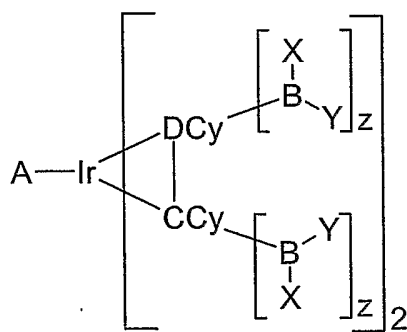
CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-
aromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
atomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^3
substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei
5 oder vier dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere
Reste R^2 miteinander auch ein mono- oder polycyclisches,
aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder
10 6;

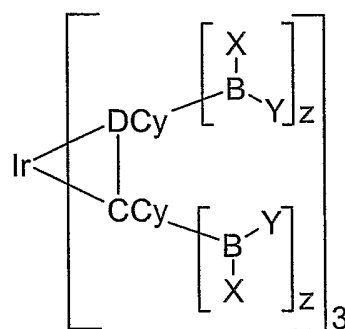
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3, 4, 5 oder 6.

16. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 14, dadurch
gekennzeichnet, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat eine
Struktur gemäß Formel (5), Formel (6), Formel (7) oder Formel (8)
aufweist,



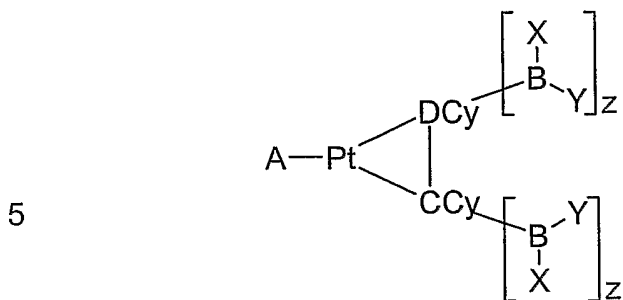
Formel (5)



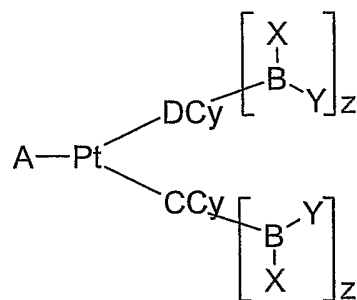
Formel (6)

35

- 130 -



Formel (7)



Formel (8)

10 wobei B, X, Y, Ar, R¹, R² und R³ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 14 und 15 beschrieben, und weiterhin gilt:

15 DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

20

CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann;

25

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand;

30

z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass in jedem Komplex mindestens ein z ungleich 0 ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass z keine Zahl annehmen kann, die größer ist als die Anzahl der maximal substituierbaren Wasserstoffatome am entsprechenden Cyclo DCy bzw. CCy.

35

17. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X in Formel (2) bzw. (5) bis (8) für OR^2 oder $OBAr_2$ steht.
- 5
18. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) bzw. (5) bis (8) das Symbol X für OR^2 und das Symbol Y gleichzeitig für OR^2 steht.
- 10
19. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) bzw. (5) bis (8) die Symbole X und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für NHR^2 oder $N(R^2)_2$ stehen oder dass in Formel (3) das Symbol Z für O steht oder dass in Formel (4) das Symbol Z für O oder für NR^2 steht.
- 15
20. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils durch R^3 substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $N-R^3$, O, S, $-CR^3=CR^3-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme stehen; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander auch ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.
- 20
- 25
- 30
21. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine geradkettige Alkylkette mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils durch R^3 substituiert
- 35

- 132 -

- sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R³, O, S, -CR³=CR³- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass kein Heteroatom direkt an den Sauerstoff bzw. Schwefel bzw. Stickstoff der Gruppe X oder Y gebunden ist, und in
- 5 der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme stehen; dabei können zwei oder
- 10 mehrere Reste R² miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.
22. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reste R² zusammen mit B, X und Y ein Ringsystem bilden, bevorzugt einen
- 15 Fünf-, Sechs- oder Siebenring.
23. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass für die
- 20 Verwendung als Hostmaterial für fluoreszierende Emitter das aromatische Ringsystem Ar mindestens eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe enthält, die bevorzugt direkt an das Boratom gebunden ist.
- 25 24. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verwendung als Hostmaterial für phosphoreszierende Emitter das aromatische Ringsystem Ar in einer bevorzugten Ausführungsform nur Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 5 bis 14 aromatischen Ring-
- 30 atomen enthält.
25. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass für die
- 35 Verwendung als Lochtransportmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen oder für andere organische elektronische Vorrichtungen die Gruppe

- 133 -

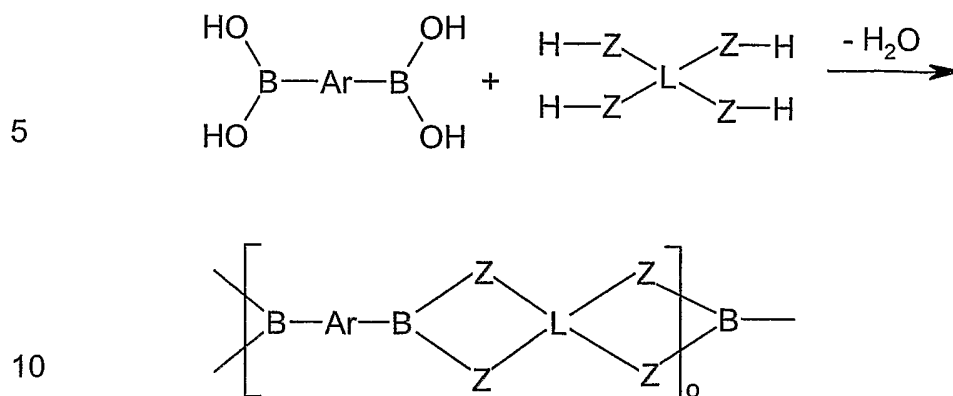
Ar mindestens eine Triarylamin-Einheit und/oder mindestens ein Thiophen-Derivat enthält.

- 5 26. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verwendung als fluoreszierender Dotand für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen die Gruppe Ar mindestens eine Stilben-Einheit und/oder mindestens eine Tolan-Einheit enthält und bevorzugt weiterhin eine oder mehrere Triarylamin-Einheiten enthält.
- 10 27. Organische elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, enthaltend mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer, das mindestens ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat enthält, mit der Maßgabe, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in Oligomeren bzw. Polymeren an mindestens einer Stelle innerhalb der Hauptkette und/oder der Seitenkette gebunden ist und nicht oder nicht nur als Endgruppe an die Kettenenden des Oligomers bzw. Polymers gebunden ist.
- 15 28. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass Wiederholeinheiten des Polymers ausgewählt sind aus Fluorenen, Spirobifluorenen, Phenylenen, Carbazolen, Thiophenen, Dihydrophenanthrenen, Indenofluorenen, Phenanthrenen, aromatischen Ketonen, phosphoreszierenden Metallkomplexen oder aus mehreren dieser Einheiten.
- 20 29. Verfahren zur Synthese von Polymeren, enthaltend Boronsäure-Derivate, durch Reaktion eines aliphatischen oder aromatischen Bis(diols), Bis(dithiols) oder Bis(diamins) oder entsprechender höher substituierter Verbindungen mit einer aromatischen Bisboronsäure oder höheren Boronsäure in einer Polykondensationsreaktion oder durch Reaktion einer aromatischen Verbindung, die sowohl zwei Hydroxy-, Thiol- oder Aminogruppen wie auch eine Boronsäuregruppe enthält, gemäß Schema 1a oder 1b:

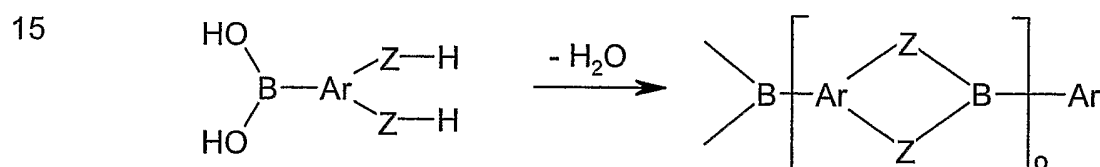
35

- 134 -

Schema 1a



Schema 1b



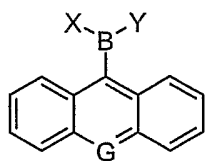
20 wobei B, Ar, L und Z dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 14 und 15 beschrieben, und o bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen 3 und 10000 annehmen kann.

30. Verwendung von aromatischen Boronsäure- oder Borinsäure-Derivaten oder von Oligomeren, Polymeren oder Dendrimeren, die aromatische Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivate enthalten, in organischen elektronischen Vorrichtungen, mit der Maßgabe, dass das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat in Oligomeren bzw. Polymeren an mindestens einer Stelle innerhalb der Hauptkette und/oder der Seitenkette gebunden ist und nicht oder nicht nur als Endgruppe an die Kettenenden des Oligomers bzw. Polymers gebunden ist.

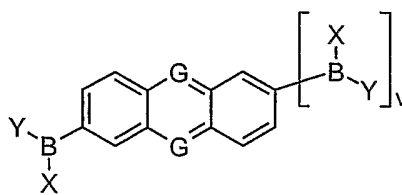
31. Verbindungen gemäß Formel (9) bis Formel (26),

35

5

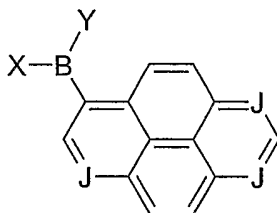


Formel (9)

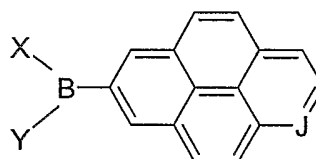


Formel (9a)

10

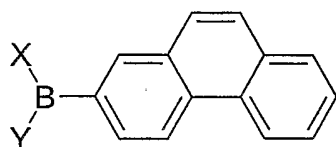


Formel (10)

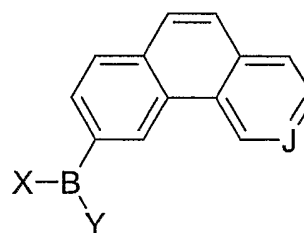


Formel (11)

15



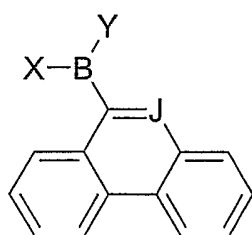
Formel (12)



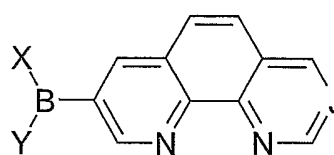
Formel (13)

20

25



Formel (14)

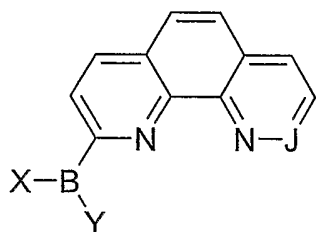


Formel (15)

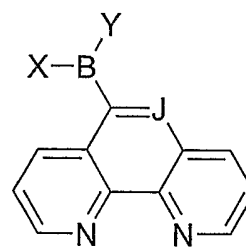
30

35

5

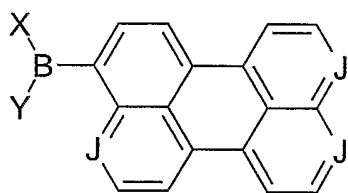


Formel (16)

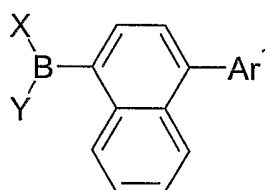


Formel (17)

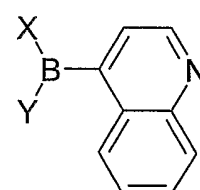
10



Formel (18)



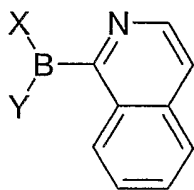
Formel (19)



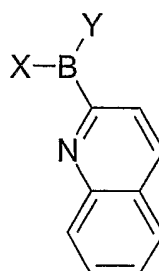
Formel (20)

15

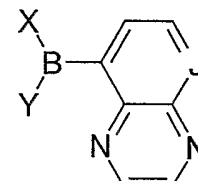
20



Formel (21)



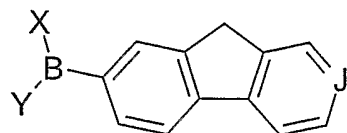
Formel (22)



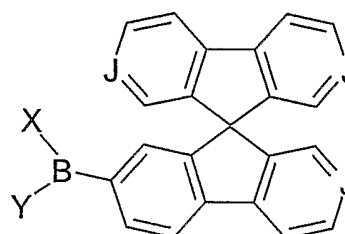
Formel (23)

25

30



Formel (24)

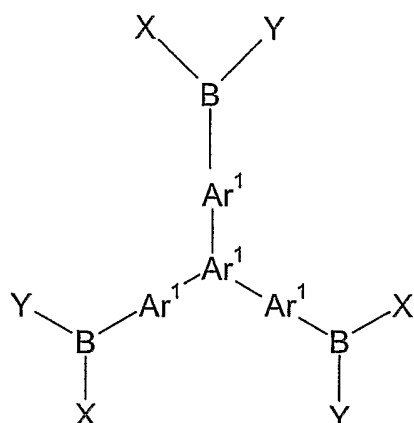


Formel (25)

35

- 137 -

5



10

Formel (26)

15

wobei die Verbindungen durch Substituenten R¹ substituiert sein können und wobei B, X, Y und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 14 und 15 beschrieben, mit der Maßgabe, dass für die Formel (24) und (25) für X = OR² und Y = OR² die beiden Reste R² miteinander ein aromatisches Ringsystem bilden, und weiterhin gilt:

20

Ar¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch R¹ substituiert sein kann;

25

G ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C-H, C-R¹, C-BXY oder N;

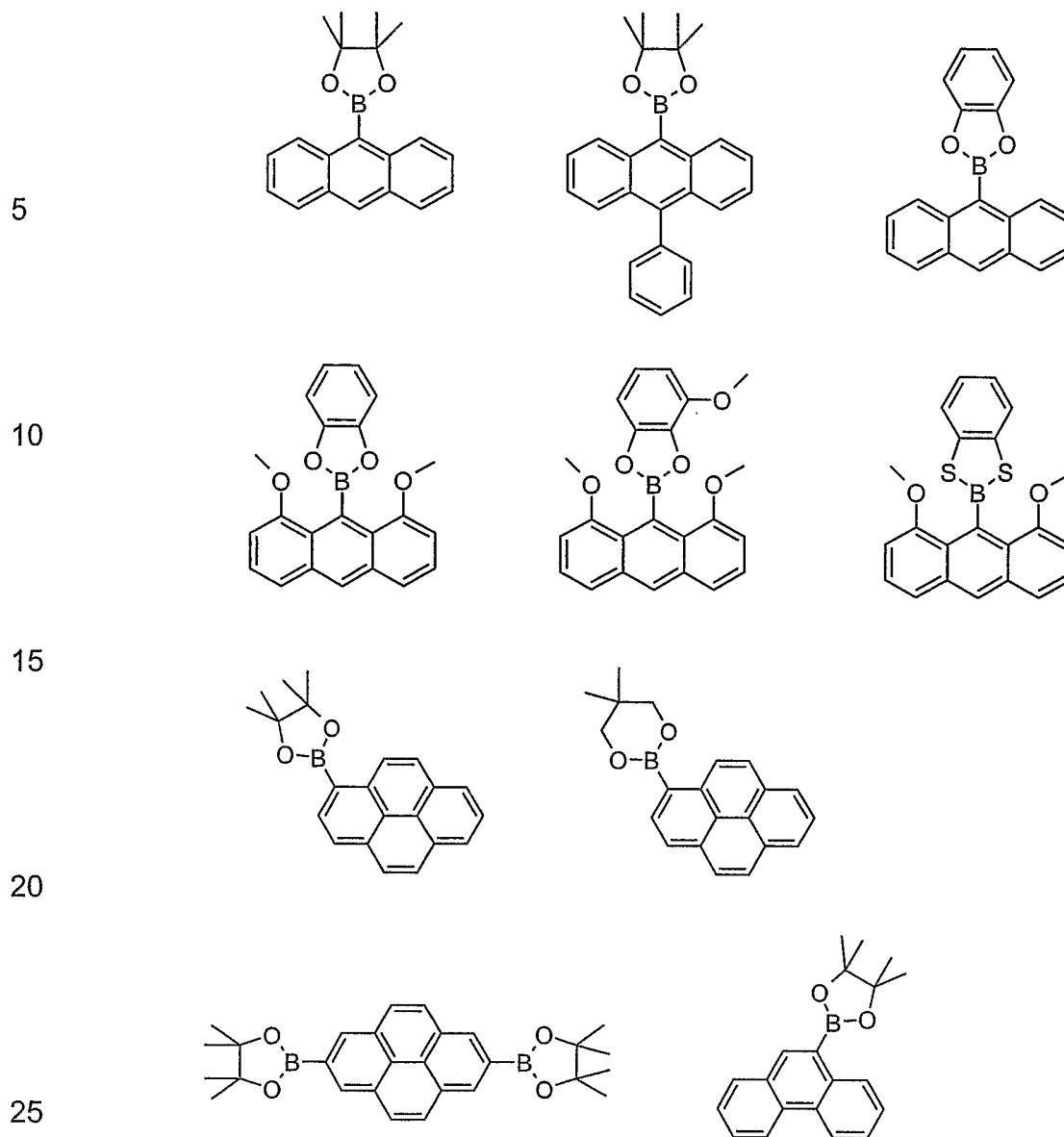
J ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C-H, C-R¹ oder C-BXY;

30

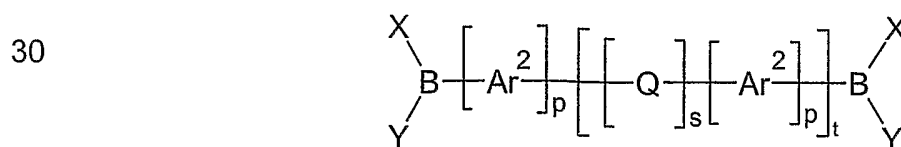
v ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

ausgenommen sind dabei die folgenden Verbindungen:

35

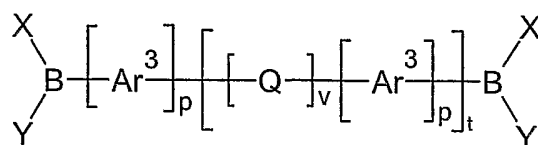


32. Verbindungen gemäß Formel (27), (27a) und (28),



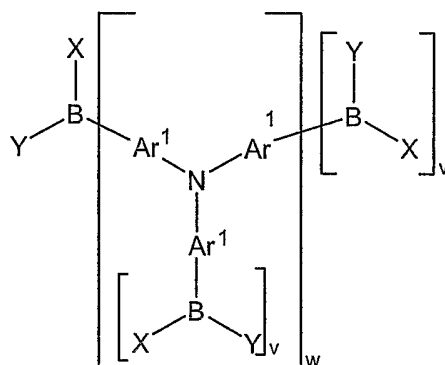
Formel (27)

- 139 -



Formel (27a)

5



10

15

Formel (28)

wobei B, X, Y, Ar, Ar¹, R¹ und v dieselbe Bedeutung haben, wie in den Ansprüchen 14, 15 und 31 beschrieben und weiterhin gilt:

20

Ar² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 9 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit R¹ substituiert sein kann;

25

Ar³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Fluoren- oder Spirofluorengruppe, welche mit R¹ substituiert sein kann;

30

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Einheit, ausgewählt aus Ar, O, S, SO, SO₂, Se, SeO, SeO₂, Te, TeO, TeO₂, NAr, PAr, P(=O)Ar, AsAr, As(=O)Ar, SbAr, Sb(=O)Ar, C(R¹)₂, C=O, Si(R¹)₂ oder O-BAr-O;

35

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

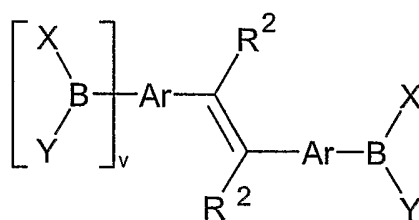
s ist 0 oder 1;

t ist 1, 2, 3, 4 oder 5;

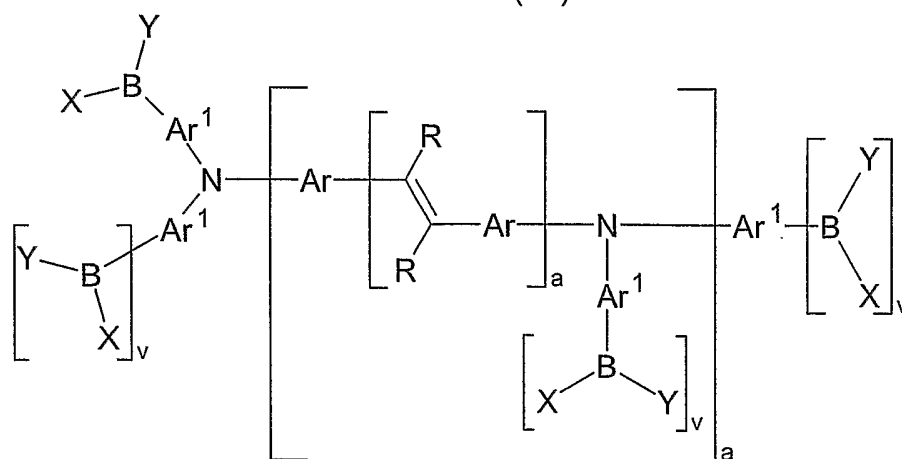
w ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

mit der Maßgabe, dass in Formel (27) Ar^2 nicht bei jedem Auftreten Naphthyl ist, wenn alle $p = 1$ und gleichzeitig $s = 0$ ist und $t = 1$ sind, und weiterhin mit der Maßgabe, dass Boronsäureester der Formel (28), gebildet mit Pinacol, 1,2-Ethandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol und iso-Propanol von der Erfindung ausgenommen sind.

33. Verbindungen gemäß Formel (29), (29a) und (29b),

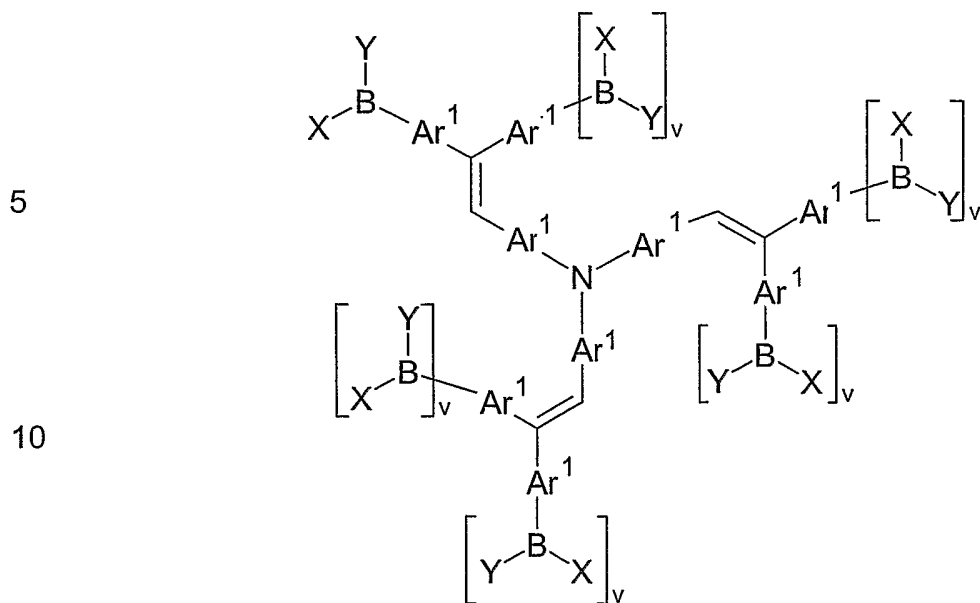


Formel (29)



Formel (29a)

- 141 -



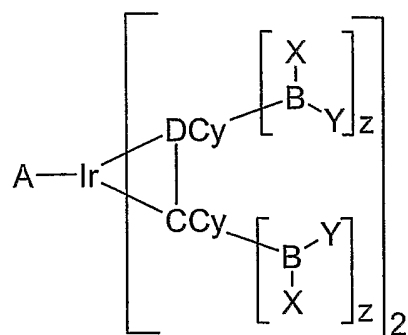
Formel (29b)

wobei B, X, Y, Ar, R¹, R² und v dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 14, 15 und 31 beschrieben, und wobei a bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für 1, 2 oder 3 steht, mit der Maßgabe, dass es sich für Strukturen der Formel (29) nicht um Boronsäureester von Pinacol, Glycol und/oder 1,3-Propandiol handelt.

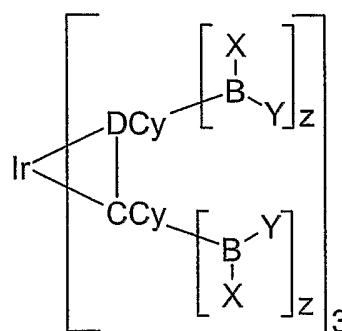
34. Verbindungen gemäß Formel (30) bis (33),

25

30



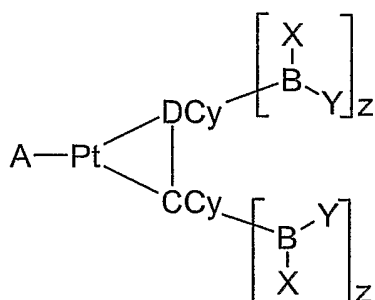
Formel (30)



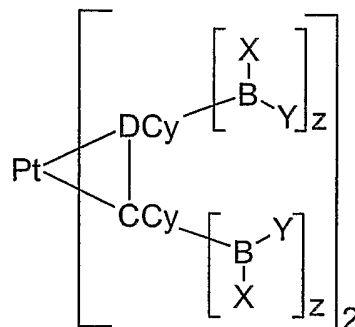
Formel (31)

35

- 142 -



Formel (32)



Formel (33)

wobei B, X, Y, Z, Ar, R¹, R² und R³ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 14, 15 und 31 beschrieben, und weiterhin gilt:

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R¹ tragen kann;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand;

z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass in jedem Komplex mindestens ein z ungleich 0 ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass z keine Zahl annehmen kann, die größer ist als die Anzahl der maximal substituierbaren Wasserstoffatome am entsprechenden Cyclus DCy bzw. CCy.

5 35. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen durch Umsetzung mit Oligoalkoholen, Oligoaminen oder Oligoaminoalkoholen Dimere, Trimere, Tetramere, Oligomere oder Polymere sind.

10 36. Oligomere, Polymere und Dendrimere enthaltend mindestens ein Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat, mit der Maßgabe, dass in Polymeren und Oligomeren das Boronsäure- bzw. Borinsäure-Derivat an mindestens einer Stelle innerhalb der Hauptkette und/oder der
15 Seitenkette gebunden ist und nicht oder nicht nur als Endgruppe an die Kettenenden des Polymers gebunden ist.

20

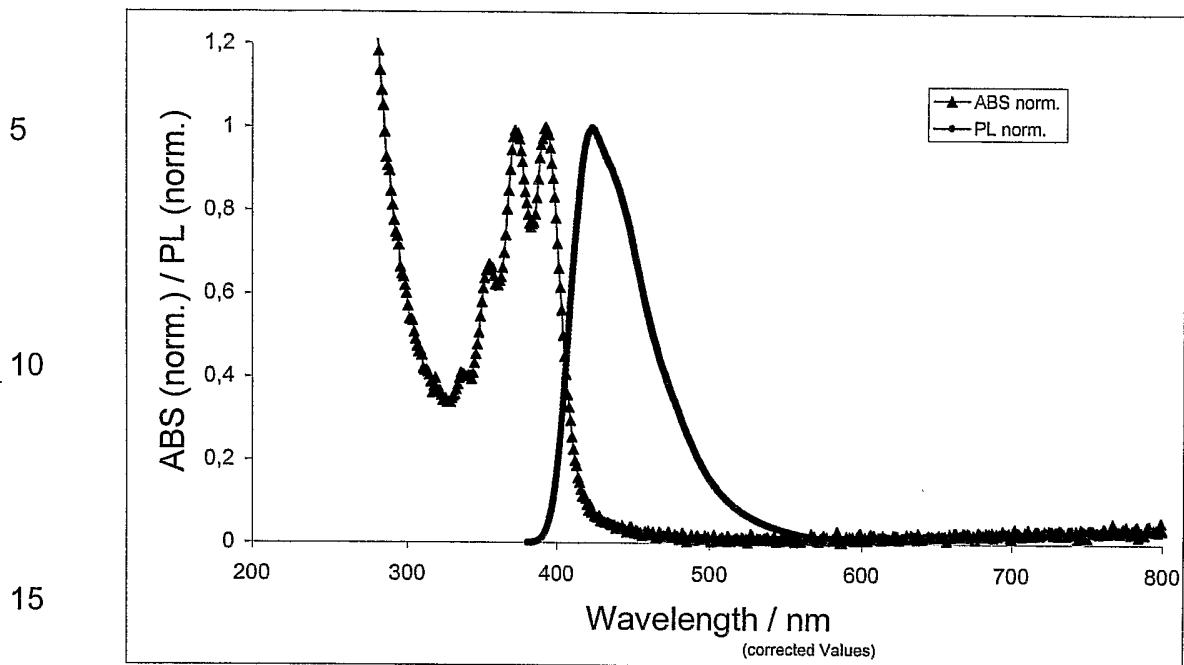
25

30

35

40

Figur 1



Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von Anthracen-9,10-bis(boronsäureglycolester).

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003150A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H05B33/14 C07F5/02 C07F5/05 C07F15/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H05B C07F

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

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

EPO-Internal, EMBASE, PAJ, INSPEC, BIOSIS, COMPENDEX, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/033617 A (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION; THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 24 April 2003 (2003-04-24) cited in the application claim 1	1-36
A	WO 03/095445 A (LG CHEM, LTD) 20 November 2003 (2003-11-20) cited in the application the whole document	1-36
A	WO 02/052661 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 4 July 2002 (2002-07-04) cited in the application claim 5	1-60
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

29 June 2006

Date of mailing of the international search report

26/07/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elliott, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 05, 12 May 2003 (2003-05-12) -& JP 2003 031368 A (KONICA CORP; SHIROTA YASUHIKO), 31 January 2003 (2003-01-31) cited in the application abstract -----	1-36
A	WO 02/051850 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 4 July 2002 (2002-07-04) cited in the application the whole document -----	1-36
A	KAUPP GERD ET AL: "Waste-free and facile solid-state protection of diamines, anthranilic acid, diols, and polyols with phenylboronic acid." CHEMISTRY, A EUROPEAN JOURNAL, vol. 9, no. 17, 5 September 2003 (2003-09-05), pages 4156-4161, XP009060528 ISSN: 0947-6539 cited in the application the whole document -----	1-36
A	WONG KEN-TSUNG ET AL: "Efficient and convenient nonaqueous workup procedure for the preparation of arylboronic esters." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 67, no. 3, 8 February 2002 (2002-02-08), pages 1041-1044, XP009060532 ISSN: 0022-3263 cited in the application the whole document -----	1-36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2004 189705 A (KOEI CHEM CO LTD), 8 July 2004 (2004-07-08) cited in the application abstract -----	1-36
A	EP 1 142 895 A (CHISSO CORPORATION) 10 October 2001 (2001-10-10) the whole document -----	1-36
A	WO 2005/020283 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3 March 2005 (2005-03-03) cited in the application claims 11,12,35 -----	1-36
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GOSWAMI A ET AL: "Cobalt-mediated cyclooligomerisation reactions of borylacetylenes" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 13, July 2004 (2004-07), pages 2635-2645, XP009060530 cited in the application the whole document	1-36
A	ISHIYAMA T ET AL: "Synthesis of arylboronates via palladium-catalysed cross-coupling reaction of alkoxydiboron with aryl halides or triflates" SPECIAL PUBLICATION - ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, vol. 201, 1997, pages 92-95, XP009060529 cited in the application the whole document	1-36
X	BAUMGARTEN M ET AL: "Electronic decoupling in ground and excited states of asymmetric biaryls" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, vol. 104, no. 6, 17 February 2000 (2000-02-17), pages 1130-1140, XP009060435 ISSN: 1089-5639 Seite 1131, Spalte 2, Schema 2, Zwischenprodukt	31
X	RAMSEY B G ET AL: "A laser desorption ionization mass spectrometry investigation of triarylboranes and tri-9-anthrylborane photolysis products" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 690, no. 4, 14 February 2005 (2005-02-14), pages 962-971, XP004736553 ISSN: 0022-328X Seite 966, Spalte 1, Verbindung 19	31
X	YAMASHITA M ET AL: "Synthesis of a versatile tridentate anthracene ligand and its application for the synthesis of hypervalent pentacoordinate boron compounds (10-B-5)" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 39, no. 22, 17 November 2000 (2000-11-17), pages 4055-4058, XP009060434 ISSN: 1433-7851 cited in the application Verbindungen 1a-1c	31

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AMANN N ET AL: "Preparation of pyrenyl-modified nucleosides via Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions" SYNLETT, no. 5, May 2002 (2002-05), pages 687-691, XP009060442 ISSN: 0936-5214 Seite 688, Schema 1, in Schritt (a) des Prozesses gebildetes Zwischenprodukt -----	31
X	BEINHOFF M ET AL: "Synthesis and spectroscopic properties of arene-substituted pyrene derivatives as model compounds for fluorescent polarity probes" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, no. 20, October 2001 (2001-10), pages 3819-3829, XP009060439 ISSN: 1434-193X Seite 3820, Verbindung 3 -----	31
X	AMANN N ET AL: "Electron injection into DNA: synthesis and spectroscopic properties of pyrenyl-modified oligonucleotides" CHEMISTRY, A EUROPEAN JOURNAL, vol. 8, no. 21, 4 November 2002 (2002-11-04), pages 4877-4883, XP009060440 ISSN: 0947-6539 Seite 4879, Schema 2, in Schritt (a) des Prozesses gebildetes Zwischenprodukt -----	31
X	MODRAKOWSKI C ET AL: "Synthesis of pyrene containing building blocks for dendrimer synthesis" SYNTHESIS, no. 14, 2001, pages 2143-2155, XP002970491 ISSN: 0039-7881 Seite 2144, Verbindung 5 -----	31
A	US 2003/229096 A1 (BUETTELMAHN BERND ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11) example 132 -----	31
A	US 2002/019527 A1 (WANG WEI-BO ET AL) 14 February 2002 (2002-02-14) example 19B -----	31
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHOW H F ET AL: "Atropisomerism of the C-1-C'-1 axis of 2,2',8,8'-unsubstituted 1,1'-binaphthyl derivatives." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 66, no. 15, 27 July 2001 (2001-07-27), pages 5042-5047, XP001206512 ISSN: 0022-3263 Verbindung 11</p>	31
A	<p>KOCH K-H ET AL: "Polyarylenes and poly(arylenevinylene)s, V. Synthesis of tetraalkyl-substituted oligo(1,4-naphthylene)s and cyclisation to soluble oligo(peri-naphthylene)s" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 124, no. 9, 1991, pages 2091-2100, XP009060533 ISSN: 0009-2940 Verbindungen 22 und 23</p>	31
A	<p>CHOW H-F ET AL: "Multicenter homogeneous dendritic catalysts: The higher the generation, the better the reactivity and selectivity? - A comparative study of the catalytic efficiency of dendrimeric [1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol-derived catalysts" HELVETICA CHIMICA ACTA, vol. 85, no. 10, October 2002 (2002-10), pages 3444-3454, XP009060464 ISSN: 0018-019X Verbindung 15</p>	31
A	<p>ISHIKURA M ET AL: "A simple and regioselective preparation of 2 or 3 substituted quinoline derivatives via dialkylquinolyboranes" HETEROCYCLES, vol. 23, no. 9, 1985, pages 2375-2386, XP009060474 ISSN: 0385-5414 Verbindungen 3a und 3b</p>	31
A	<p>US 2004/147742 A1 (WONG KEN TSUNG ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) Seite 3, Formel 21</p>	31
A	<p>US 2004/260090 A1 (TREACHER KEVIN ET AL) 23 December 2004 (2004-12-23) Seite 7, Verbindung M1</p>	31
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/003150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MICHELS J J ET AL: "Synthesis of Conjugated Polyrotaxanes" CHEMISTRY, A EUROPEAN JOURNAL, vol. 9, no. 24, 15 December 2003 (2003-12-15), pages 6167-6176, XP009060485 ISSN: 0947-6539 Tabelle 1, Verbindung 5b -----</p>	31
A	<p>TIRAPATTUR S ET AL: "Spectroscopic study of intermolecular interactions in various oligofluorenes: precursors of light-emitting polymers" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, vol. 106, no. 25, 5 September 2002 (2002-09-05), pages 8959-8966, XP009060470 ISSN: 1089-5647 page 8960, column 2, paragraph 2.1.2 -----</p>	31
A	<p>WONG K-T ET AL: "Ter(9,9-diarylfuorene)s: Highly efficient blue emitter with promising electrochemical and thermal stability" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 124, no. 39, 2 October 2002 (2002-10-02), pages 11576-11577, XP009060461 ISSN: 0002-7863 Schema 1, Verbindung 3a -----</p>	31
X	<p>FINOCCHIARO P ET AL: "Conformational dynamics of alkoxydiarylboranes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA, vol. 95, no. 21, 17 October 1973 (1973-10-17), pages 7029-7036, XP009060436 ISSN: 0002-7863 Verbindung (1) -----</p>	31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/003150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03033617	A	24-04-2003	CN 1589307 A	02-03-2005
			JP 2005506361 T	03-03-2005
			US 2003072964 A1	17-04-2003
WO 03095445	A	20-11-2003	AU 2003230308 A1	11-11-2003
			CN 1556803 A	22-12-2004
			EP 1501821 A1	02-02-2005
			JP 2005531552 T	20-10-2005
			US 2004067387 A1	08-04-2004
WO 02052661	A	04-07-2002	CN 1554127 A	08-12-2004
			EP 1217668 A1	26-06-2002
			JP 2005501372 T	13-01-2005
			US 2004058194 A1	25-03-2004
JP 2003031368	A	31-01-2003	NONE	
WO 02051850	A	04-07-2002	CN 1483036 A	17-03-2004
			DE 50104149 D1	18-11-2004
			JP 2004525878 T	26-08-2004
			US 2004063981 A1	01-04-2004
JP 2004189705	A	08-07-2004	NONE	
EP 1142895	A	10-10-2001	WO 0040586 A1	13-07-2000
			US 2003152800 A1	14-08-2003
WO 2005020283	A	03-03-2005	US 2005048311 A1	03-03-2005
US 2003229096	A1	11-12-2003	AU 2003242542 A1	02-12-2003
			BR 0311177 A	15-03-2005
			CA 2485926 A1	27-11-2003
			CN 1653062 A	10-08-2005
			WO 03097637 A1	27-11-2003
			HR 20041060 A2	30-06-2005
			JP 2005532326 T	27-10-2005
			MA 27117 A1	20-12-2004
			MX PA04011253 A	25-01-2005
			ZA 200408789 A	20-10-2005
			US 2002019527	A1
US 2004147742	A1	29-07-2004	NONE	
US 2004260090	A1	23-12-2004	CN 1610712 A	27-04-2005
			DE 10159946 A1	18-06-2003
			WO 03048225 A2	12-06-2003
			EP 1458783 A2	22-09-2004
			JP 2005511807 T	28-04-2005
			US 2005263758 A1	01-12-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/003150

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K11/06 H05B33/14 C07F5/02 C07F5/05 C07F15/00

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K H05B C07F

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, EMBASE, PAJ, INSPEC, BIOSIS, COMPENDEX, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/033617 A (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION; THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 24. April 2003 (2003-04-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-36
A	WO 03/095445 A (LG CHEM, LTD) 20. November 2003 (2003-11-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-36
A	WO 02/052661 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 4. Juli 2002 (2002-07-04) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 5	1-60
	----- -/--	

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

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. Juni 2006	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 26/07/2006
--	--

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Elliott, A
---	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 05, 12. Mai 2003 (2003-05-12) -& JP 2003 031368 A (KONICA CORP; SHIROTA YASUHIKO), 31. Januar 2003 (2003-01-31) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-36
A	WO 02/051850 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 4. Juli 2002 (2002-07-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-36
A	KAUPP GERD ET AL: "Waste-free and facile solid-state protection of diamines, anthranilic acid, diols, and polyols with phenylboronic acid." CHEMISTRY, A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 9, Nr. 17, 5. September 2003 (2003-09-05), Seiten 4156-4161, XP009060528 ISSN: 0947-6539 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-36
A	WONG KEN-TSUNG ET AL: "Efficient and convenient nonaqueous workup procedure for the preparation of arylboronic esters." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 67, Nr. 3, 8. Februar 2002 (2002-02-08), Seiten 1041-1044, XP009060532 ISSN: 0022-3263 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 189705 A (KOEI CHEM CO LTD), 8. Juli 2004 (2004-07-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-36
A	EP 1 142 895 A (CHISSO CORPORATION) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) das ganze Dokument -----	1-36
A	WO 2005/020283 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3. März 2005 (2005-03-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 11,12,35 -----	1-36
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GOSWAMI A ET AL: "Cobalt-mediated cyclooligomerisation reactions of borylacetylenes" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, Nr. 13, Juli 2004 (2004-07), Seiten 2635-2645, XP009060530 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p>	1-36
A	<p>ISHIYAMA T ET AL: "Synthesis of arylboronates via palladium-catalysed cross-coupling reaction of alkoxydiboron with aryl halides or triflates" SPECIAL PUBLICATION - ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, Bd. 201, 1997, Seiten 92-95, XP009060529 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p>	1-36
X	<p>BAUMGARTEN M ET AL: "Electronic decoupling in ground and excited states of asymmetric biaryls" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, Bd. 104, Nr. 6, 17. Februar 2000 (2000-02-17), Seiten 1130-1140, XP009060435 ISSN: 1089-5639 Seite 1131, Spalte 2, Schema 2, Zwischenprodukt</p>	31
X	<p>RAMSEY B G ET AL: "A laser desorption ionization mass spectrometry investigation of triarylboranes and tri-9-anthrylborane photolysis products" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 690, Nr. 4, 14. Februar 2005 (2005-02-14), Seiten 962-971, XP004736553 ISSN: 0022-328X Seite 966, Spalte 1, Verbindung 19</p>	31
X	<p>YAMASHITA M ET AL: "Synthesis of a versatile tridentate anthracene ligand and its application for the synthesis of hypervalent pentacoordinate boron compounds (10-B-5)" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 39, Nr. 22, 17. November 2000 (2000-11-17), Seiten 4055-4058, XP009060434 ISSN: 1433-7851 in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 1a-1c</p>	31
	-/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AMANN N ET AL: "Preparation of pyrenyl-modified nucleosides via Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions" SYNLETT, Nr. 5, Mai 2002 (2002-05), Seiten 687-691, XP009060442 ISSN: 0936-5214 Seite 688, Schema 1, in Schritt (a) des Prozesses gebildetes Zwischenprodukt -----	31
X	BEINHOFF M ET AL: "Synthesis and spectroscopic properties of arene-substituted pyrene derivatives as model compounds for fluorescent polarity probes" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Nr. 20, Oktober 2001 (2001-10), Seiten 3819-3829, XP009060439 ISSN: 1434-193X Seite 3820, Verbindung 3 -----	31
X	AMANN N ET AL: "Electron injection into DNA: synthesis and spectroscopic properties of pyrenyl-modified oligonucleotides" CHEMISTRY, A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 8, Nr. 21, 4. November 2002 (2002-11-04), Seiten 4877-4883, XP009060440 ISSN: 0947-6539 Seite 4879, Schema 2, in Schritt (a) des Prozesses gebildetes Zwischenprodukt -----	31
X	MODRAKOWSKI C ET AL: "Synthesis of pyrene containing building blocks for dendrimer synthesis" SYNTHESIS, Nr. 14, 2001, Seiten 2143-2155, XP002970491 ISSN: 0039-7881 Seite 2144, Verbindung 5 -----	31
A	US 2003/229096 A1 (BUETTELMAHNN BERND ET AL) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Beispiel 132 -----	31
A	US 2002/019527 A1 (WANG WEI-BO ET AL) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Beispiel 19B -----	31
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHOW H F ET AL: "Atropisomerism of the C-1-C'-1 axis of 2,2',8,8'-unsubstituted 1,1'-binaphthyl derivatives." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 66, Nr. 15, 27. Juli 2001 (2001-07-27), Seiten 5042-5047, XP001206512 ISSN: 0022-3263 Verbindung 11</p>	31
A	<p>KOCH K-H ET AL: "Polyarylenes and poly(arylenevinylene)s, V. Synthesis of tetraalkyl-substituted oligo(1,4-naphthylene)s and cyclisation to soluble oligo(peri-naphthylene)s" CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 124, Nr. 9, 1991, Seiten 2091-2100, XP009060533 ISSN: 0009-2940 Verbindungen 22 und 23</p>	31
A	<p>CHOW H-F ET AL: "Multicenter homogeneous dendritic catalysts: The higher the generation, the better the reactivity and selectivity? - A comparative study of the catalytic efficiency of dendrimeric [1,1'-binaphthalene]-2,2'-diol-derived catalysts" HELVETICA CHIMICA ACTA, Bd. 85, Nr. 10, Oktober 2002 (2002-10), Seiten 3444-3454, XP009060464 ISSN: 0018-019X Verbindung 15</p>	31
A	<p>ISHIKURA M ET AL: "A simple and regioselective preparation of 2 or 3 substituted quinoline derivatives via dialkylquinolylboranes" HETEROCYCLES, Bd. 23, Nr. 9, 1985, Seiten 2375-2386, XP009060474 ISSN: 0385-5414 Verbindungen 3a und 3b</p>	31
A	<p>US 2004/147742 A1 (WONG KEN TSUNG ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29) Seite 3, Formel 21</p>	31
A	<p>US 2004/260090 A1 (TREACHER KEVIN ET AL) 23. Dezember 2004 (2004-12-23) Seite 7, Verbindung M1</p>	31

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	MICHELS J J ET AL: "Synthesis of Conjugated Polyrotaxanes" CHEMISTRY, A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 9, Nr. 24, 15. Dezember 2003 (2003-12-15), Seiten 6167-6176, XP009060485 ISSN: 0947-6539 Tabelle 1, Verbindung 5b -----	31
A	TIRAPATTUR S ET AL: "Spectroscopic study of intermolecular interactions in various oligofluorenes: precursors of light-emitting polymers" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 106, Nr. 25, 5. September 2002 (2002-09-05), Seiten 8959-8966, XP009060470 ISSN: 1089-5647 Seite 8960, Spalte 2, Absatz 2.1.2 -----	31
A	WONG K-T ET AL: "Ter(9,9-diarylfluorene)s: Highly efficient blue emitter with promising electrochemical and thermal stability" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 124, Nr. 39, 2. Oktober 2002 (2002-10-02), Seiten 11576-11577, XP009060461 ISSN: 0002-7863 Schema 1, Verbindung 3a -----	31
X	FINOCCHIARO P ET AL: "Conformational dynamics of alkoxydiarylboranes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA, Bd. 95, Nr. 21, 17. Oktober 1973 (1973-10-17), Seiten 7029-7036, XP009060436 ISSN: 0002-7863 Verbindung (1) -----	31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/003150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03033617	A	24-04-2003	CN 1589307 A	02-03-2005
			JP 2005506361 T	03-03-2005
			US 2003072964 A1	17-04-2003
WO 03095445	A	20-11-2003	AU 2003230308 A1	11-11-2003
			CN 1556803 A	22-12-2004
			EP 1501821 A1	02-02-2005
			JP 2005531552 T	20-10-2005
			US 2004067387 A1	08-04-2004
WO 02052661	A	04-07-2002	CN 1554127 A	08-12-2004
			EP 1217668 A1	26-06-2002
			JP 2005501372 T	13-01-2005
			US 2004058194 A1	25-03-2004
JP 2003031368	A	31-01-2003	KEINE	
WO 02051850	A	04-07-2002	CN 1483036 A	17-03-2004
			DE 50104149 D1	18-11-2004
			JP 2004525878 T	26-08-2004
			US 2004063981 A1	01-04-2004
JP 2004189705	A	08-07-2004	KEINE	
EP 1142895	A	10-10-2001	WO 0040586 A1	13-07-2000
			US 2003152800 A1	14-08-2003
WO 2005020283	A	03-03-2005	US 2005048311 A1	03-03-2005
US 2003229096	A1	11-12-2003	AU 2003242542 A1	02-12-2003
			BR 0311177 A	15-03-2005
			CA 2485926 A1	27-11-2003
			CN 1653062 A	10-08-2005
			WO 03097637 A1	27-11-2003
			HR 20041060 A2	30-06-2005
			JP 2005532326 T	27-10-2005
			MA 27117 A1	20-12-2004
			MX PA04011253 A	25-01-2005
			ZA 200408789 A	20-10-2005
US 2002019527	A1	14-02-2002	KEINE	
US 2004147742	A1	29-07-2004	KEINE	
US 2004260090	A1	23-12-2004	CN 1610712 A	27-04-2005
			DE 10159946 A1	18-06-2003
			WO 03048225 A2	12-06-2003
			EP 1458783 A2	22-09-2004
			JP 2005511807 T	28-04-2005
			US 2005263758 A1	01-12-2005