

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. April 2011 (14.04.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/042107 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 471/04 (2006.01) *C07D 487/16* (2006.01)
C07D 471/16 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/005555

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. September 2010 (09.09.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 048 791.3
8. Oktober 2009 (08.10.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PARHAM, Amir,**
Hossain [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frank-
furt am Main (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Me-
rianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2011/042107 A2

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to compounds according to formula (1) and formula (2), said compounds being suitable for use in electronic devices, in particular organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (1) und Formel (2), welche sich für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eignen.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettemission (Phosphoreszenz) zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und insbesondere Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, beispielsweise grün, emittieren.

10

15

20

Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Elektronentransportmaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.

25

30

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207 oder WO 10/006680) oder Phosphinoxide (z. B. gemäß WO 05/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien ebenso wie bei anderen Matrixmaterialien noch

35

- 2 -

Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer der Vorrichtung.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED, insbesondere einer phosphoreszierenden OLED, eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Lochtransport-/Elektronenblockiermaterial bzw. Exzitonenblockiermaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für grün und rot phosphoreszierende OLEDs eignen.

10 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für rot und grün phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen, vor allem bei Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial. Diese Materialien sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

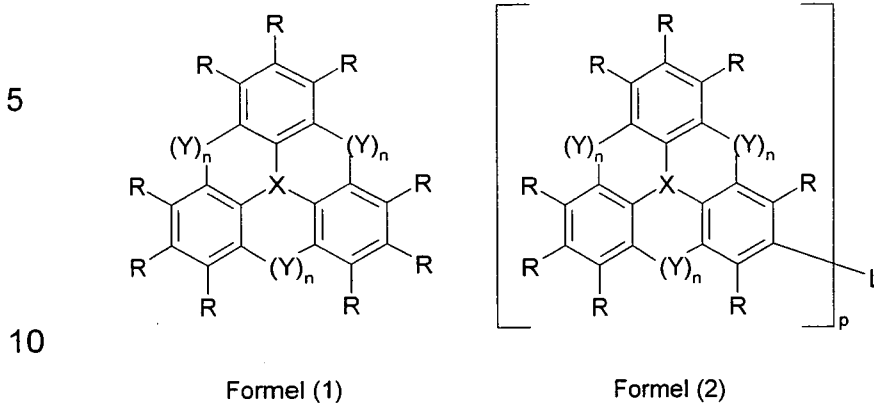
20 Aus der WO 07/031165 sind verbrückte Triarylaminstrukturen mit ähnlicher Grundstruktur wie die erfindungsgemäßen Verbindungen bekannt. Verbindungen, die mit den unten aufgeführten erfindungsgemäßen Substituenten substituiert sind, sind dort jedoch nicht offenbart. Weiterhin werden diese Verbindungen nur als Emitter oder als Lochtransportmaterial beschrieben, nicht jedoch als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter oder als Elektronentransportmaterial.

30 Aus der US 2009/0136779 sind Verbindungen mit ähnlicher Grundstruktur als Matrix für phosphoreszierende Emitter bekannt. Verbindungen, die mit den unten aufgeführten erfindungsgemäßen Substituenten substituiert sind, sind dort jedoch nicht offenbart.

35

- 3 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1) oder Formel (2),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 15 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;
- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(R)₂, NR, O, S, C=O, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, AsR, SbR, BiR, P(=O)R, As(=O)R, Bi(=O)R, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ oder
 20 eine chemische Bindung mit der Maßgabe, dass nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
 25 der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome
 30 durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem
 35

aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 60, aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar)_2$, $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar)_2$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

- 5 -

- 5 einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;
- 10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$ oder O, miteinander verbrückt sein;
- 15 L ist eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkinylen-Gruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)R^1$, $S=O$, SO_2 , $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80, bevorzugt 5 bis 40, aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder $P(R^1)_{3-p}$, $P(=O)(R^1)_{3-p}$, $C(R^1)_{4-p}$, $Si(R^1)_{4-p}$, $N(Ar)_{3-p}$ oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung;
- 20
- 25
- 30
- 35 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei für $n = 0$ statt Y ein Wasserstoff oder Rest R^1 vorhanden ist, mit

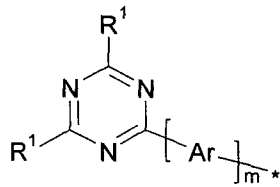
der Maßgabe, dass pro Einheit mindestens zwei Indizes n ungleich 0 sind;

p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

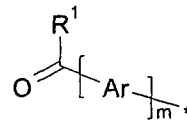
5

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rest R für eine der Gruppen der folgenden Formeln (3) bis (6) steht,

10

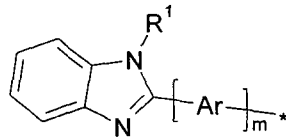


Formel (3)

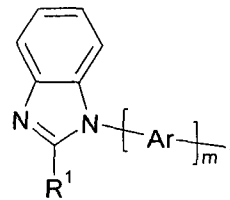


Formel (4)

15



Formel (5)

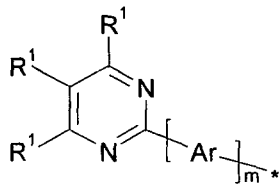


Formel (6)

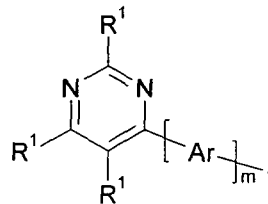
20

und/oder dass mindestens eine Gruppe Y für N-R steht und das an den Stickstoff gebundene R für eine Gruppe der folgenden Formeln (7) bis (9) steht,

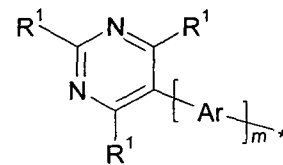
25



Formel (7)



Formel (8)



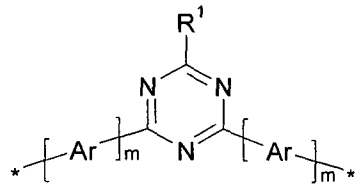
Formel (9)

30

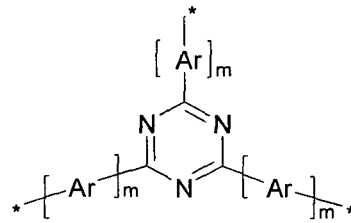
und/oder dass mindestens eine Gruppe L für eine Gruppe der folgenden Formeln (10) bis (15) steht,

35

5

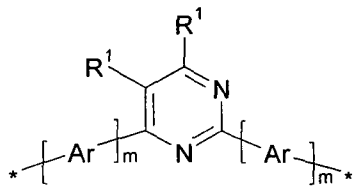


Formel (10)

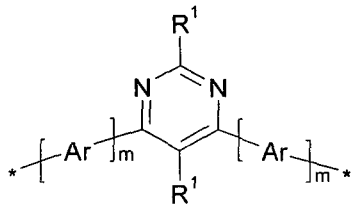


Formel (11)

10

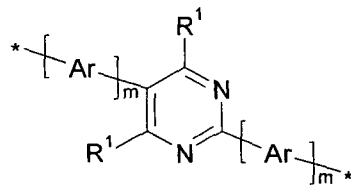


Formel (12)

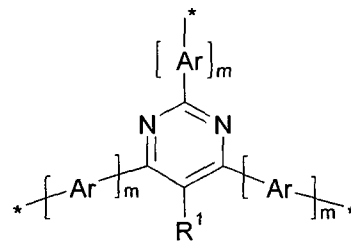


Formel (13)

15



Formel (14)



Formel (15)

20

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und der Index m für 0 oder 1 steht; * deutet dabei die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (3) bis (15) an.

25

Dabei kann die Gruppe der Formel (3) bis (6) entweder an einen der Phenylringe der Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) gebunden sein, oder sie kann an die Gruppe Y gebunden sein.

30

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Mitein-

35

ander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

5 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder hetero-

10 aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe unterbrochen sind.

15

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die

25 Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl,

30 Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cyclo-

35

heptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R² oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydro-pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, 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,

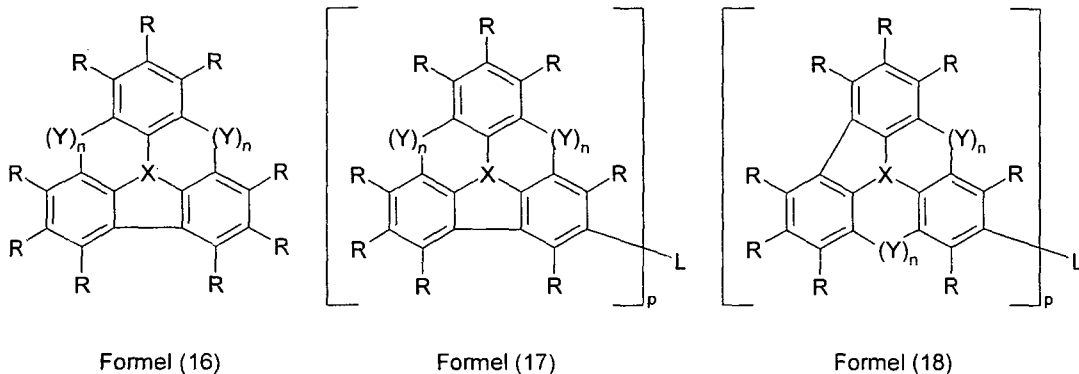
5
10
15
20
25
30
35

Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, 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, Benzo-
carbolin, 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 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht eine Gruppe Y für eine Einfachbindung. Bevorzugte Verbindungen sind also die Verbindungen der Formel (16), (17) und (18),

15

20



25

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1), (2) und (16) bis (18) steht X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P. Besonders bevorzugt steht X für N.

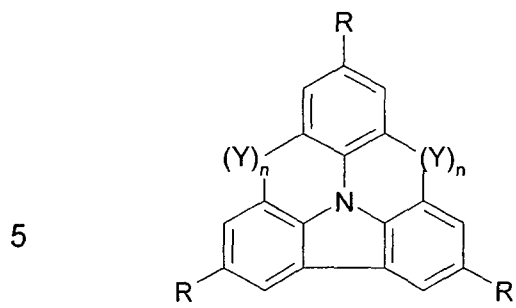
35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1), (2) und (16) bis (18) steht Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R)_2$, NR, O, S, C=O oder eine chemische Bindung. Dabei steht in Verbindungen der Formel (1) und (2) eine Gruppe Y bevor-

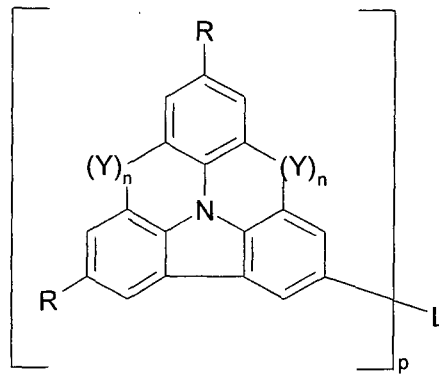
zugt für eine chemische Bindung und die anderen Gruppen Y stehen bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R)_2$, NR, O, S C=O oder eine chemische Bindung. In Verbindungen der Formeln (16) bis (18) stehen die Gruppen Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R)_2$, NR, O, S, C=O oder eine chemische Bindung. Dabei stehen in
5 Verbindungen der Formel (1) und (2) nicht alle drei Gruppen Y gleichzeitig für eine chemische Bindung, und in Verbindungen der Formeln (16) bis (18) stehen nicht beide Gruppen Y gleichzeitig für eine chemische Bindung. Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Y, die ungleich einer chemischen Bindung sind, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für
10 $C(R)_2$, NR, O oder S, ganz besonders bevorzugt für $C(R)_2$ oder NR, insbesondere für $C(R)_2$.

Gruppen R, die in Y gebunden sind, sind bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend
15 aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen R, die an Y gebunden sind, gleich oder verschieden bei
20 jedem Auftreten ausgewählt aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein Rest R, wenn Y für $C(R)_2$ steht, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen und der andere an dieses Kohlenstoffatom gebundene Rest R ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welches
25 mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann.

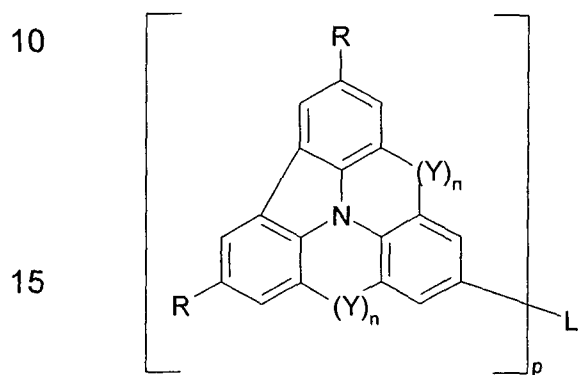
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der folgenden Formeln (19)
30 bis (24),



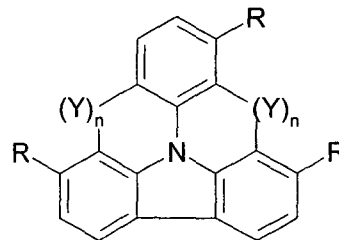
Formel (19)



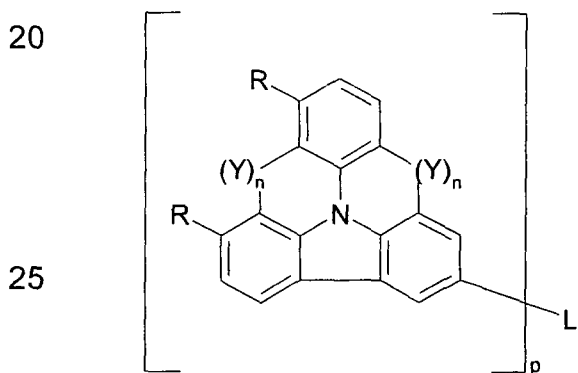
Formel (20)



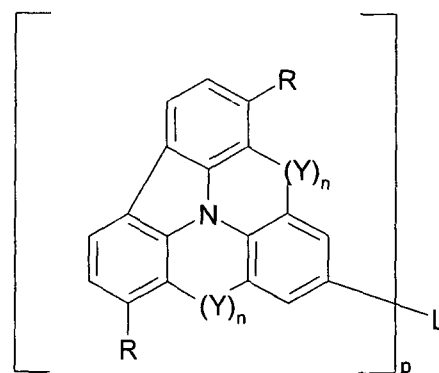
Formel (21)



Formel (22)



Formel (23)



Formel (24)

30 wobei Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, S, C(R)₂ oder NR, bevorzugt C(R)₂ oder NR steht oder wobei auch ein Y für eine Einfachbindung steht, die als nicht substituiert gezeichneten C-Atome auch durch D statt H substituiert sein können und die weiteren Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei weisen die Reste R, die an Y gebunden sind, bevorzugt die oben genannten
35 bevorzugten Bedeutungen auf.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; oder L ist eine chemische Bindung; oder L ist eine Gruppe gemäß einer der Formeln (10) bis (15).

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme. Dabei ist wenigstens ein Rest R eine Gruppe der Formel (3) bis (9), wie oben definiert.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem

35

mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme. Dabei ist, wie oben beschrieben, mindestens einer der Substituenten R ausgewählt aus Gruppen der Formel (3) bis (9).

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen die Symbole R, die nicht für eine Gruppe der Formeln (3) bis (6) stehen und die nicht an Y binden, in Verbindungen der Formel (1), (2) und (16) bis (18) für H oder D.

10 Dabei haben für Verbindungen, die durch Vakuumverdampfung verarbeitet werden, die Alkylgruppen bevorzugt nicht mehr als vier C-Atome, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 C-Atom. Für Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, eignen sich auch Verbindungen, die mit Alkylgruppen mit bis zu 10 C-Atomen substituiert sind oder die mit Oligoarylen-
15 gruppen, beispielsweise ortho-, meta-, para- oder verzweigten Terphenylgruppen oder Quaterphenylgruppen, substituiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind zwei Indizes n in den Verbindungen der Formel (1) oder (2) gleich 1 und der dritte Index n ist 0
20 oder 1, wobei n = 0 bedeutet, dass statt Y ein Wasserstoff oder Rest R^1 vorhanden ist. Weiterhin bevorzugt ist in Verbindungen der Formel (16) bis (24) ein Index n = 1 und der zweite Index n = 0 oder 1. Dies bezieht sich jeweils auf eine Einheit der Formel (1). In Verbindungen der Formel (2) gilt dies entsprechend für jeden Molekülteil, der an L gebunden ist.
25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index $p = 2$ oder 3, besonders bevorzugt 2.

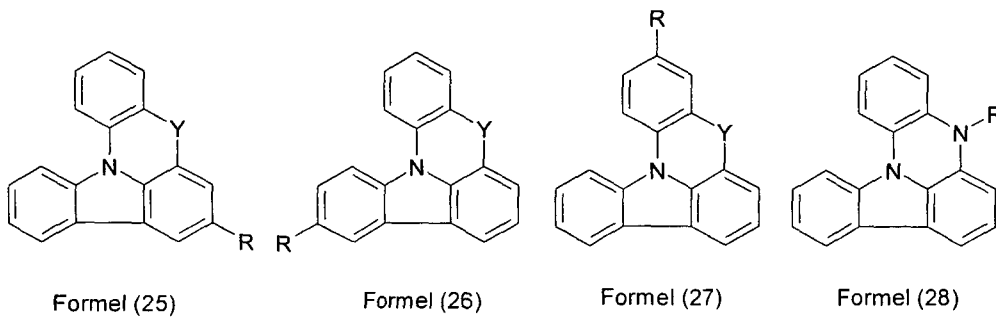
30 Wie oben beschrieben, steht mindestens einer der Reste R für eine Gruppe der oben genannten Formeln (3) bis (6) bzw. auch für die Formeln (7) bis (9) für $Y = NR$ oder L steht für eine Gruppe der Formeln (10) bis (15). Dabei kann diese Gruppe R entweder an einen der Phenylringe des Grundgerüsts binden, oder sie kann an die Gruppe Y binden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bindet die Gruppe R der
35 Formeln (3) bis (6) an einen der Phenylringe des Grundgerüsts. In einer

weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bindet die Gruppe R der Formeln (3) bis (9) an die Gruppe Y, wenn Y für N(R) steht.

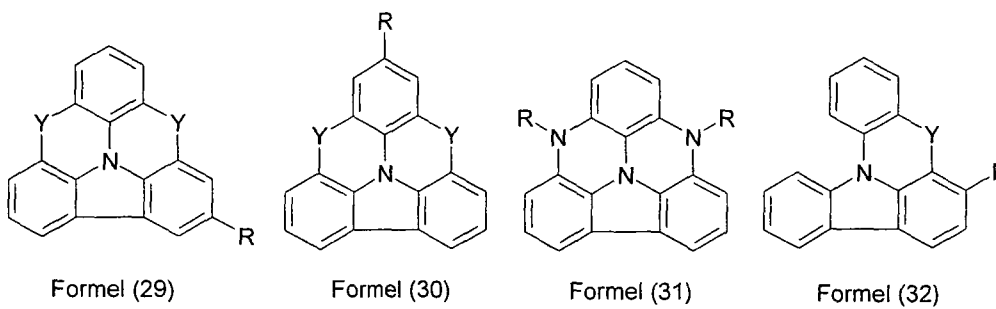
5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen ein oder zwei Gruppen R für eine Gruppe der Formeln (3) bis (6), besonders bevorzugt genau eine Gruppe R.

Besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen der folgenden Formeln (25) bis (58),

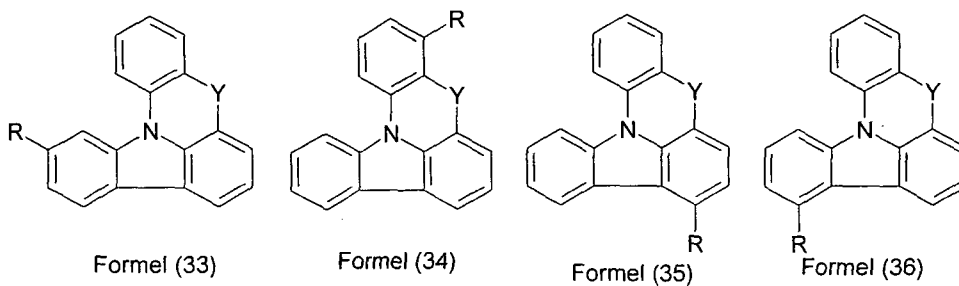
10



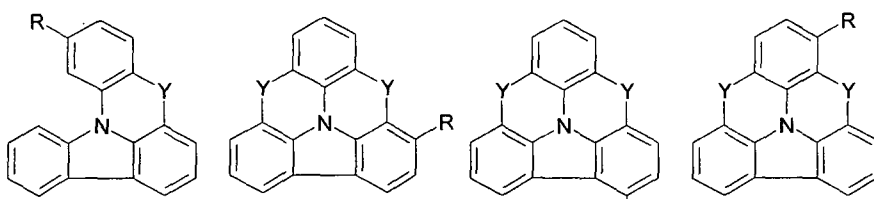
20



25



35



5

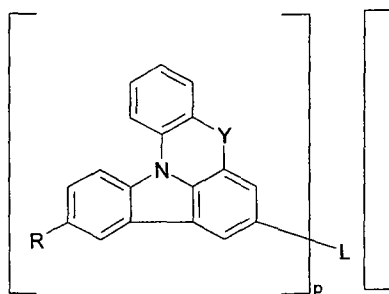
Formel (37)

Formel (38)

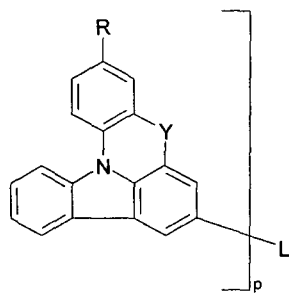
Formel (39)

Formel (40)

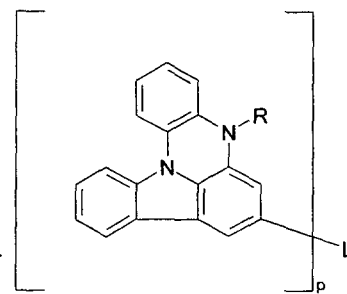
10



Formel (41)

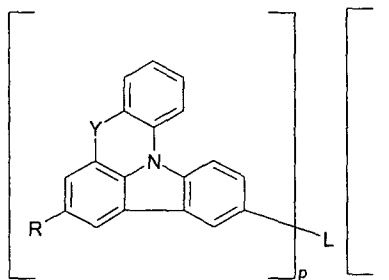


Formel (42)

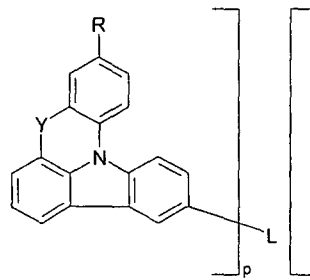


Formel (43)

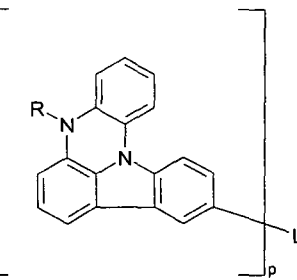
15



Formel (44)

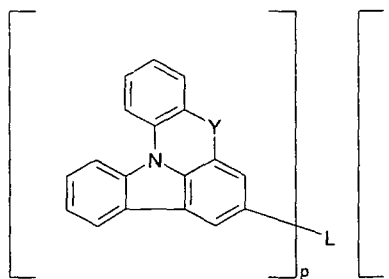


Formel (45)

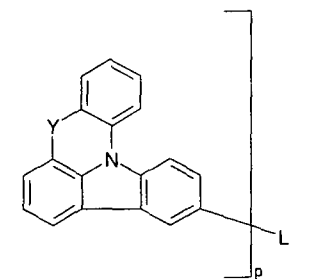


Formel (46)

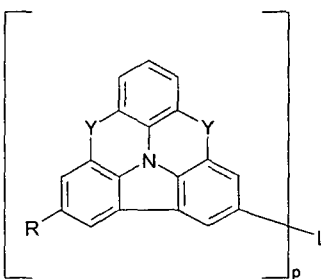
20



Formel (47)



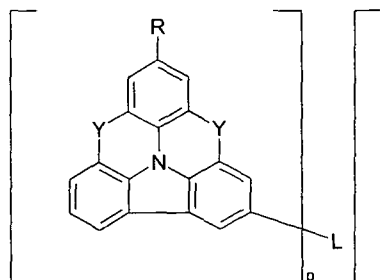
Formel (48)



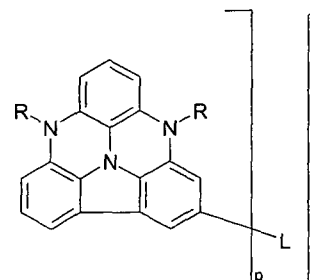
Formel (49)

25

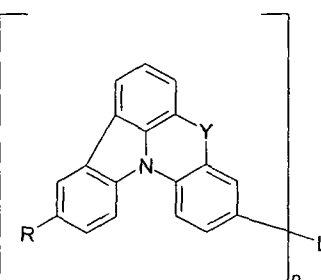
30



Formel (50)

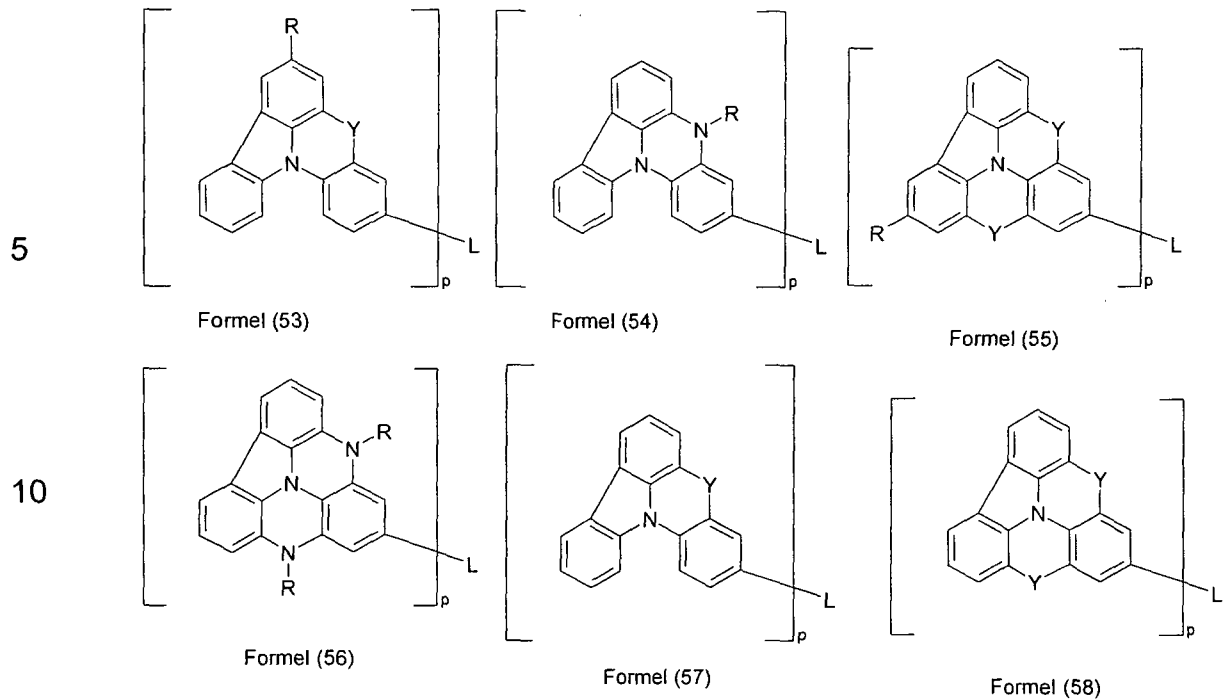


Formel (51)



Formel (52)

35



15

wobei R eine Gruppe gemäß einer der Formeln (3) bis (6) darstellt bzw. in Formel (28), (31), (42), (46), (51), (54) oder (56) auch eine Gruppe gemäß einer der Formeln (7) bis (9) und wobei L in Formel (47), (48), (57) oder (58) eine Gruppe gemäß einer der Formeln (10) bis (15) darstellt, Y gleich oder verschieden, bevorzugt gleich bei jedem Auftreten für C(R)₂ oder NR steht, wobei R, welches in der C(R)₂- oder NR-Gruppe gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, steht; weiterhin können die als nicht substituiert gezeichneten C-Atome auch durch D statt H substituiert sein, und die weiteren Symbole und Indizes weisen die oben genannten Bedeutungen auf. Insbesondere steht R, welches in der C(R)₂- oder NR-Gruppe gebunden ist, bevorzugt für die oben genannten bevorzugten Gruppen.

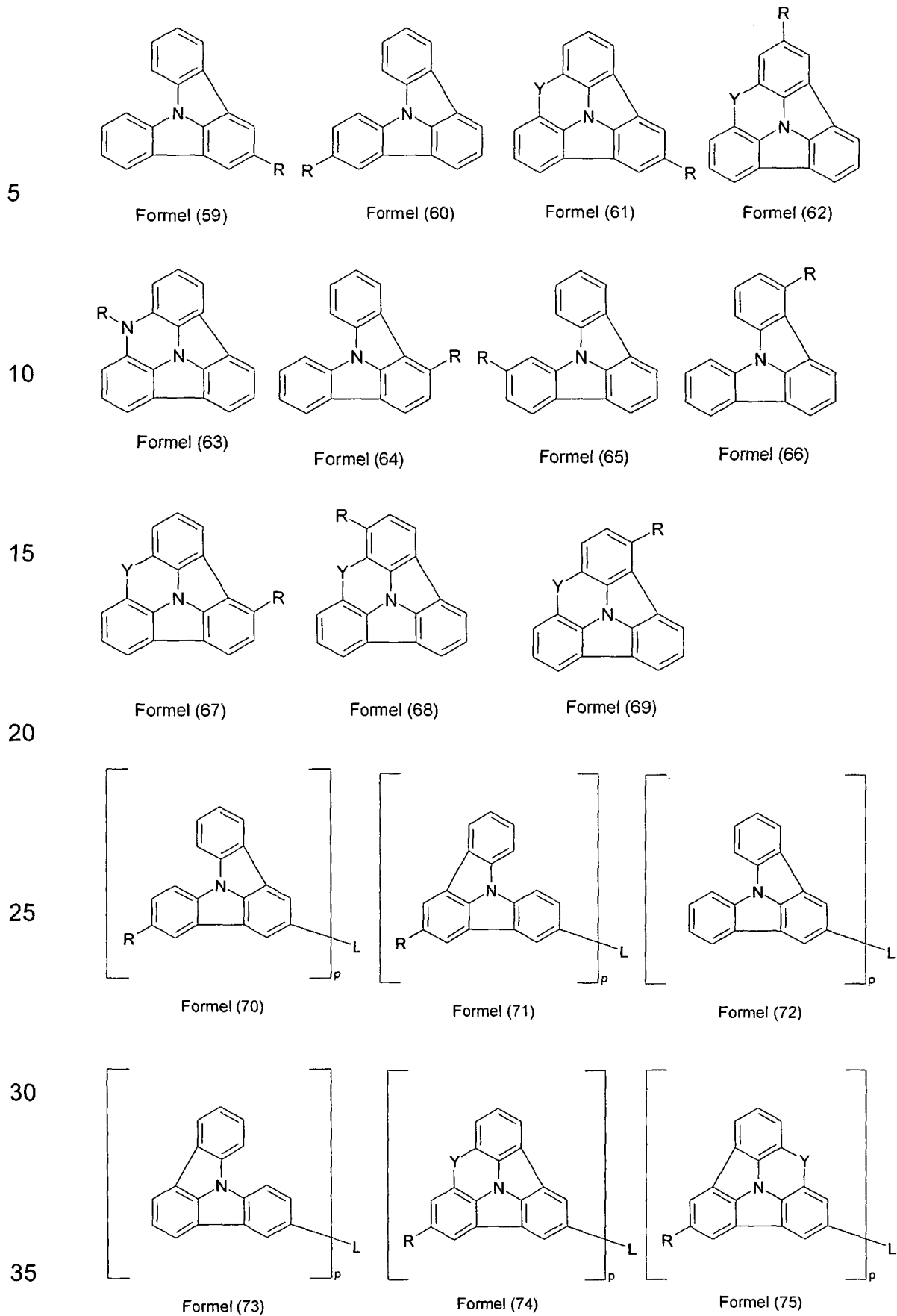
20

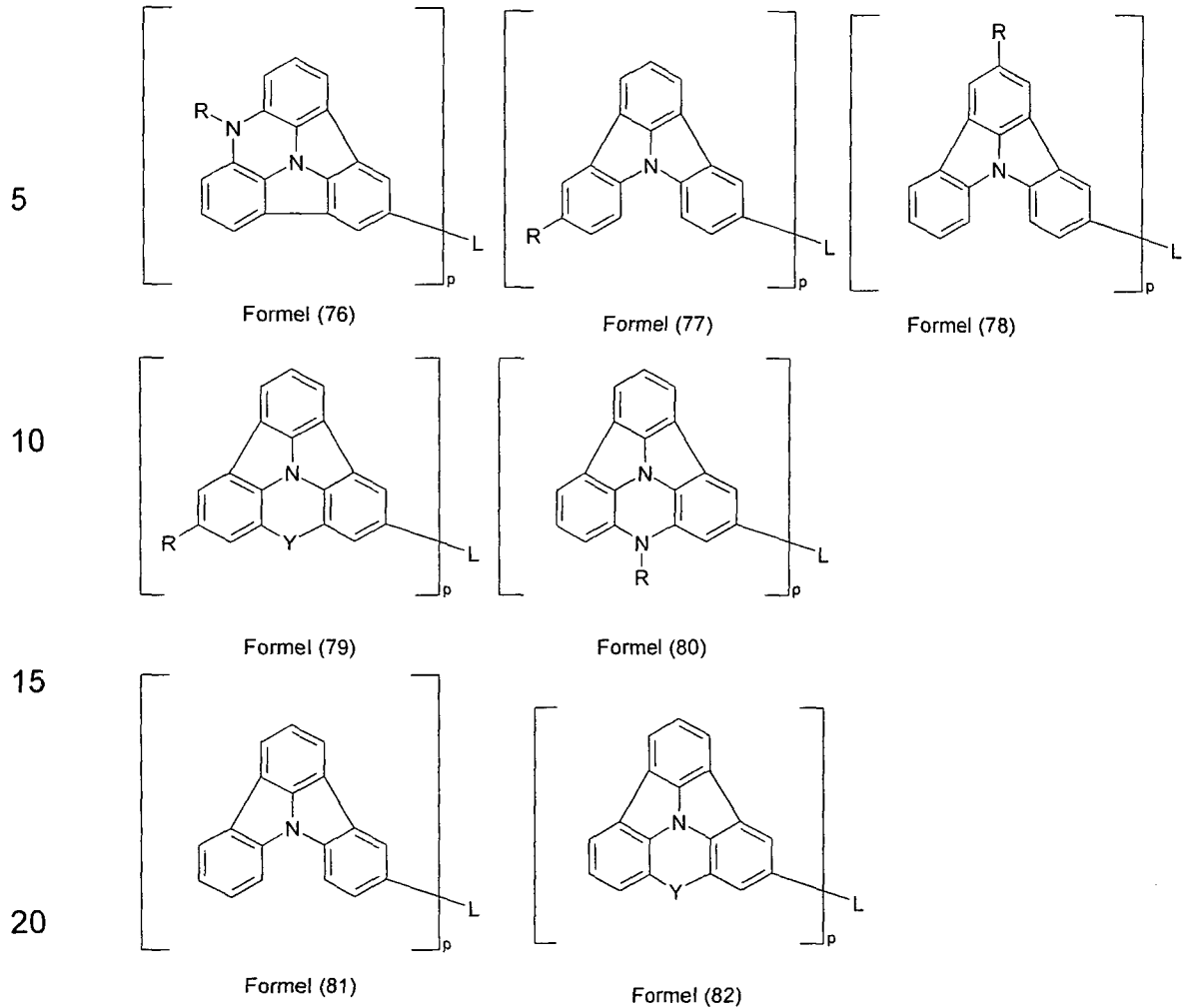
25

30

35

Weiterhin bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (1) bzw. (2), in denen zwei Gruppen Y für Einfachbindungen stehen, also Verbindungen der folgenden Formeln (59) bis (82),





wobei R eine Gruppe gemäß einer der Formeln (3) bis (6) darstellt oder in
 25 den Formeln (63) oder (76) auch eine Gruppe gemäß einer der Formeln
 (7) bis (9) darstellt und wobei L in Formel (72), (73), (81) oder (82) eine
 Gruppe gemäß einer der Formeln (10) bis (15) darstellt, Y gleich oder
 verschieden, bevorzugt gleich bei jedem Auftreten für $C(R)_2$ oder NR steht,
 wobei R, welches in der $C(R)_2$ - oder NR-Gruppe gebunden ist, gleich oder
 30 verschieden bei jedem Auftreten für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-
 Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5
 bis 18 aromatischen Ringatomen, welches jeweils durch einen oder
 mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, steht; weiterhin können die als
 nicht substituiert eingezeichneten C-Atome auch durch D statt H
 35 substituiert sein, und die weiteren Symbole und Indizes weisen die oben
 genannten Bedeutungen auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Strukturen der Formeln (16) bis (82) jeweils in der Position para zum zentralen Atom X, also insbesondere para zum Stickstoff, einen Rest R ungleich H oder D auf. Besonders bevorzugt stehen die Substituenten R in der para-Position von X, die nicht für eine Gruppe der Formel (3) bis (6) stehen, für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, insbesondere für eine Phenylgruppe, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Durch diese Bevorzugung sind die erfindungsgemäßen Verbindungen selektiver synthetisch zugänglich.

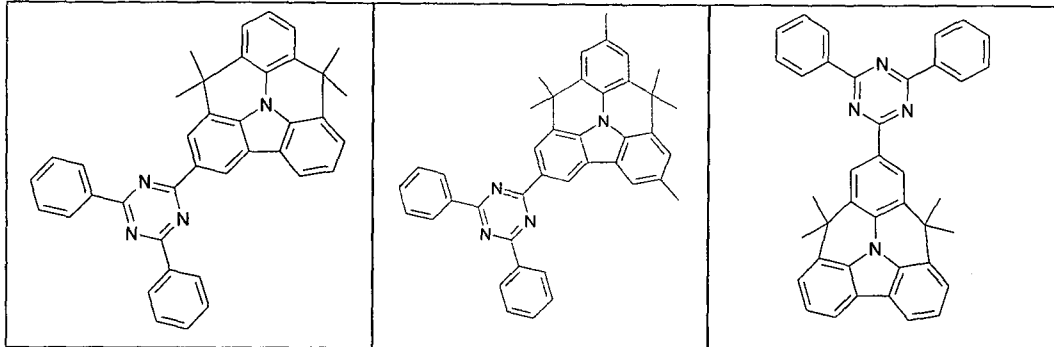
In den Strukturen der Formeln (3) bis (15) steht das Symbol R^1 bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das keine kondensierten Aromaten mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen aufweist und welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, besonders bevorzugt für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta- oder para-Terphenyl, Quaterphenyl oder 1- oder 2-Naphthyl, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Ar in den Formeln (3) bis (15) für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das keine kondensierten Aromaten mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen aufweist und welches mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht Ar in den Formeln (3) bis (15) für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta- oder para-Terphenyl oder Quaterphenyl, welches jeweils mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt jedoch unsubstituiert ist.

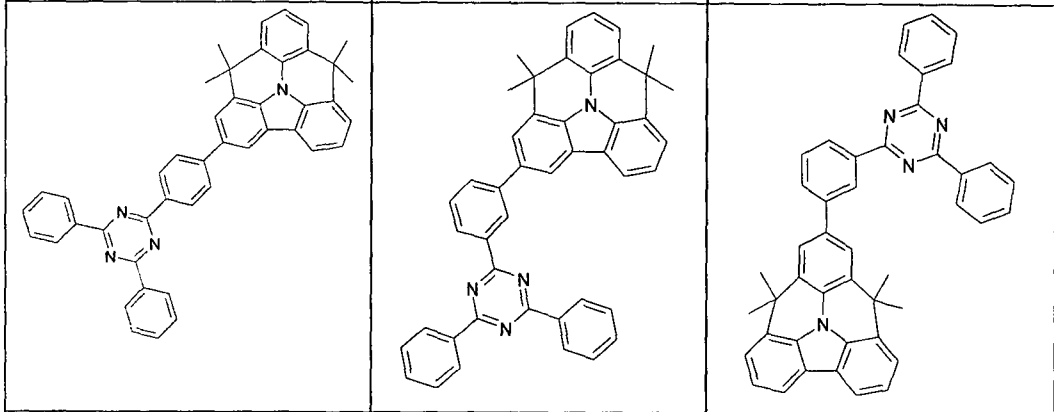
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen bzw. Verbindungen, wie sie bevorzugt in organischen

elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden können, sind die Verbindungen der folgenden Strukturen.

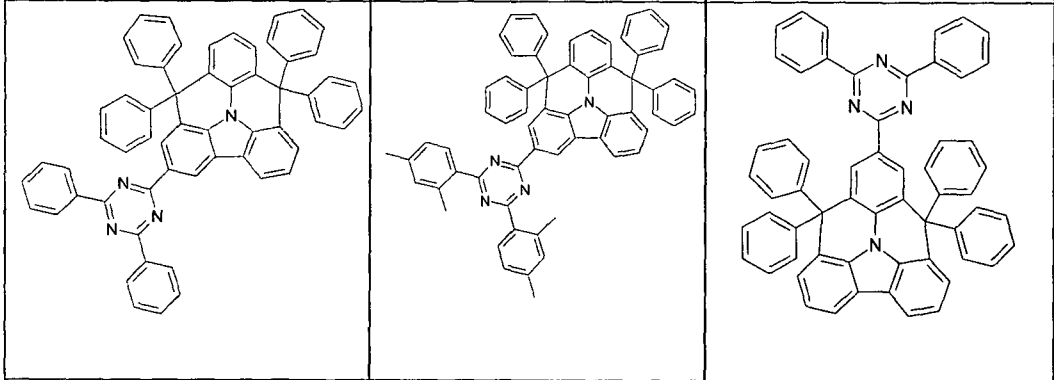
5



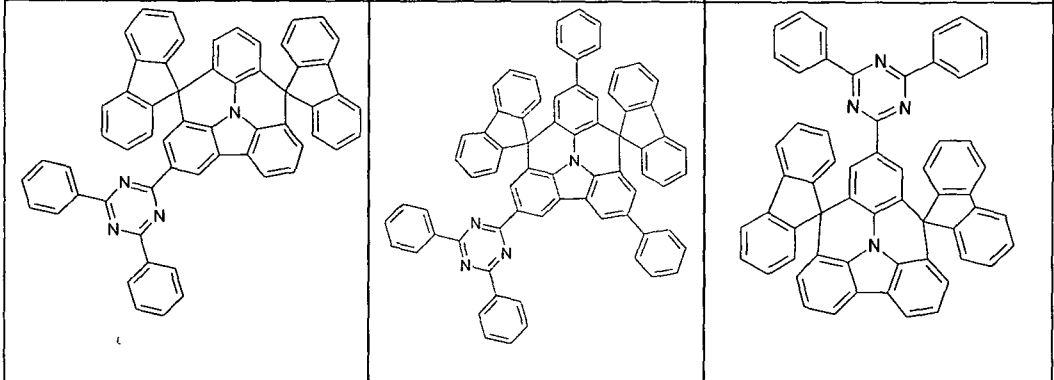
10



15



20

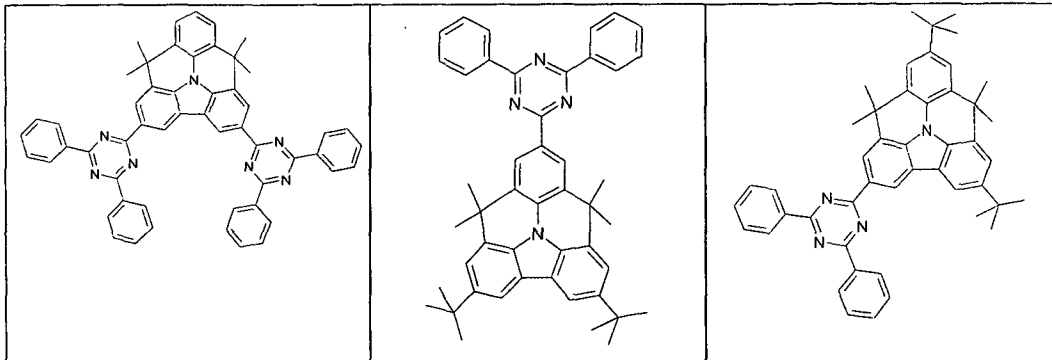


25

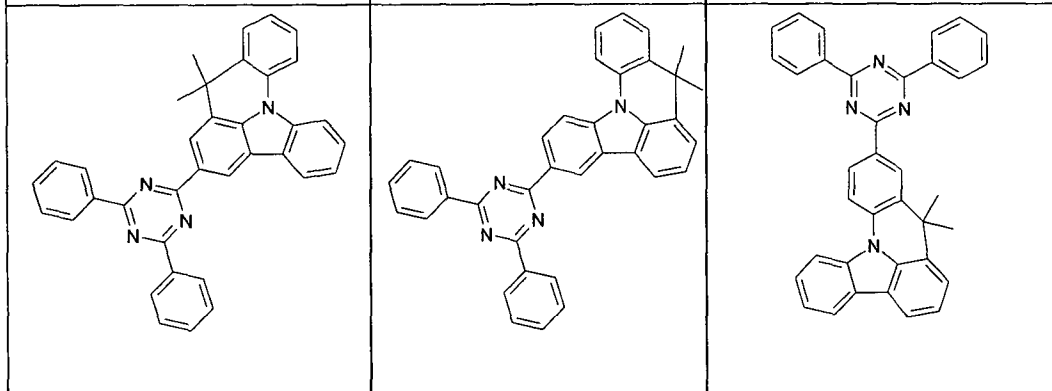
30

35

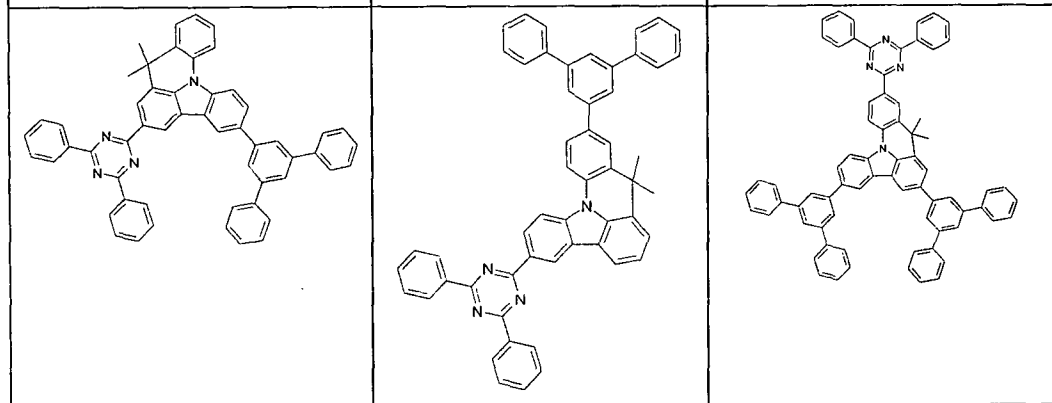
5



10

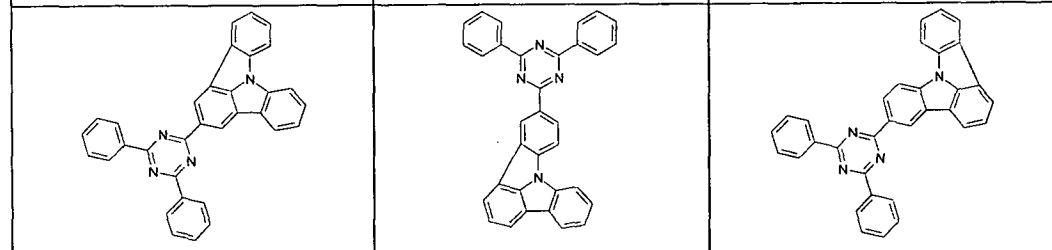


15

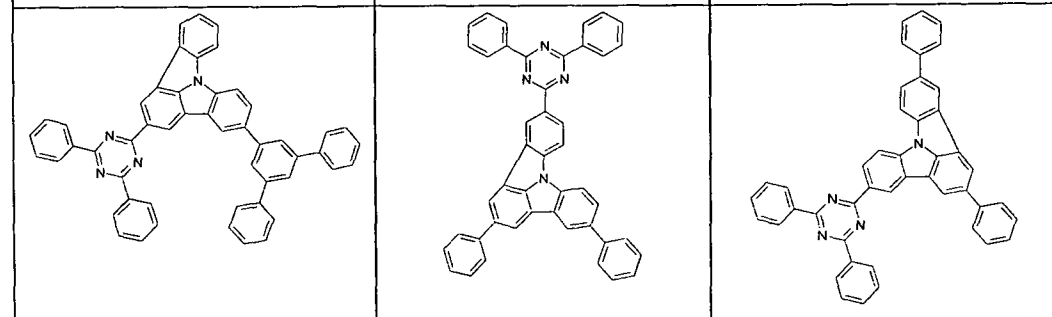


20

25

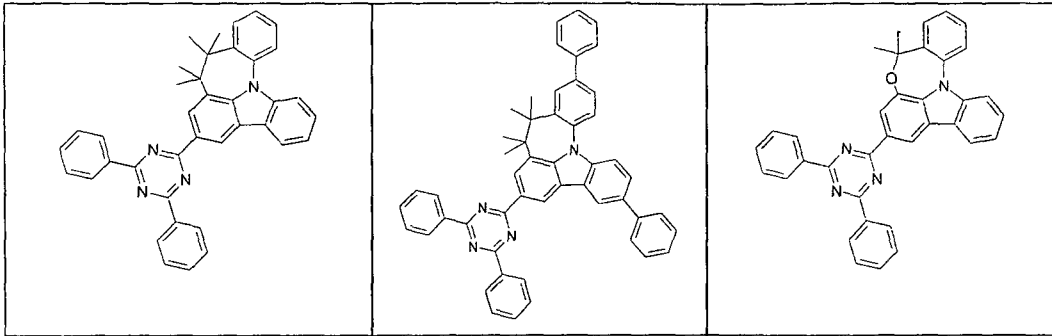


30

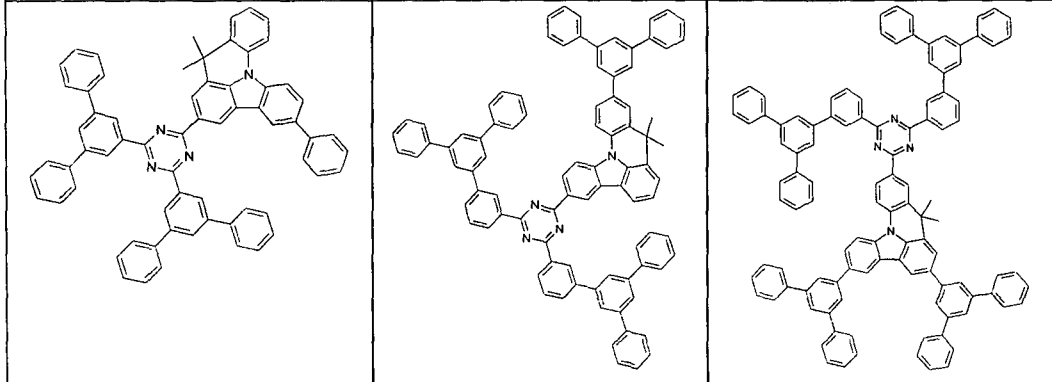


35

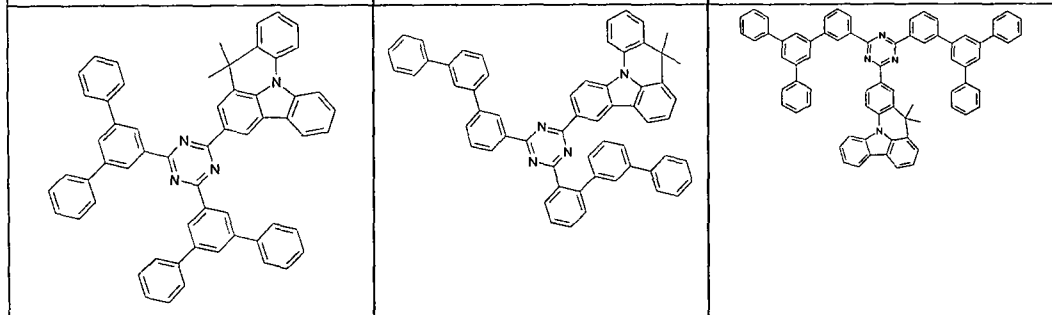
5



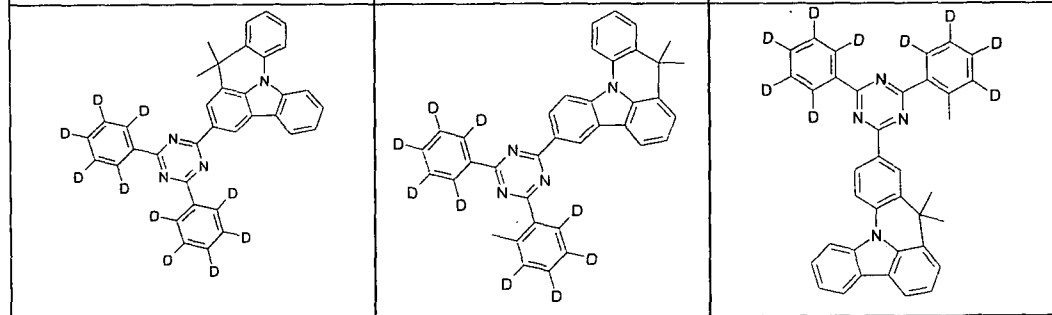
10



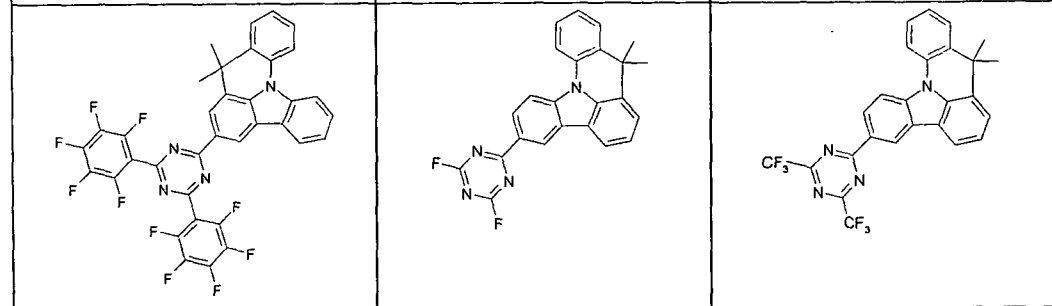
15



20



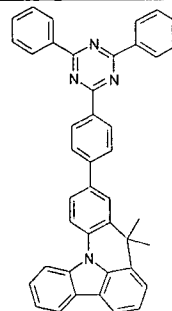
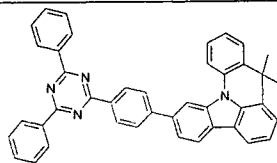
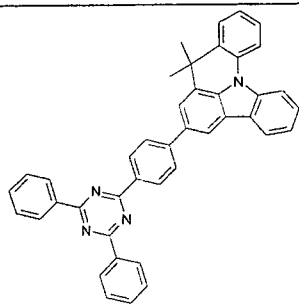
25



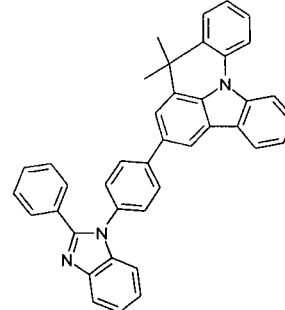
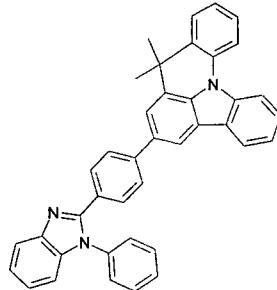
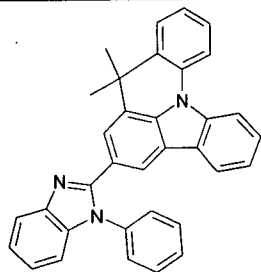
30

35

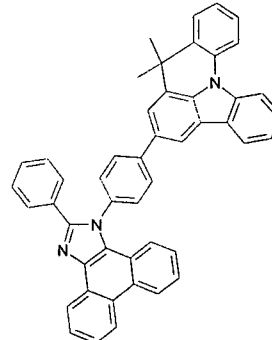
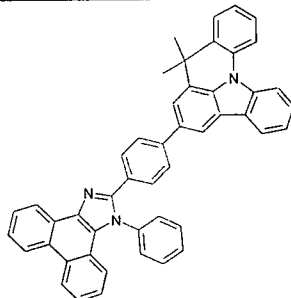
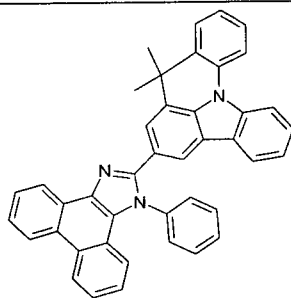
5



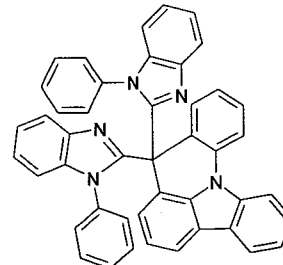
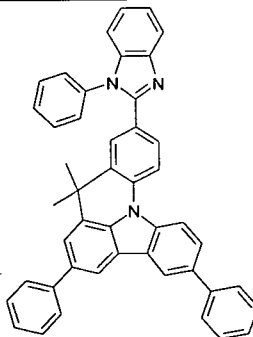
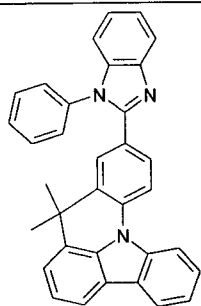
10



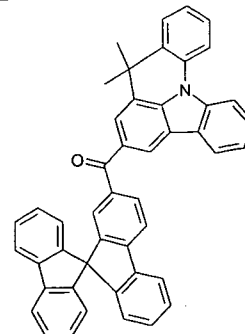
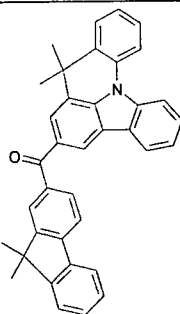
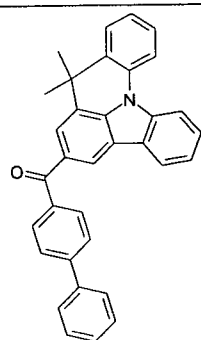
15



20



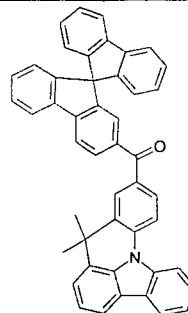
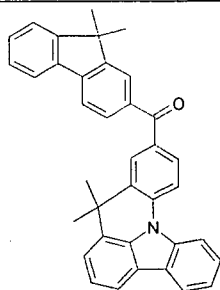
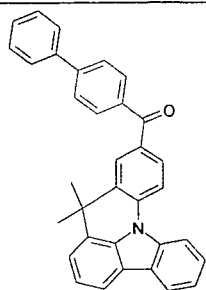
25



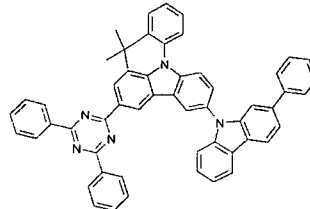
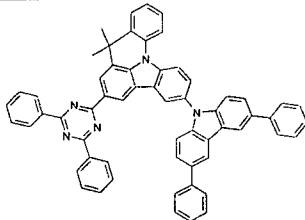
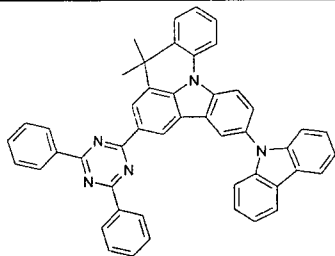
30

35

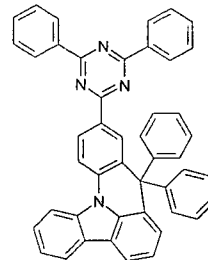
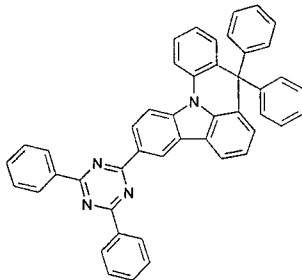
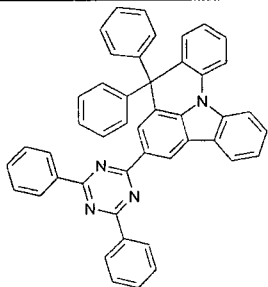
5



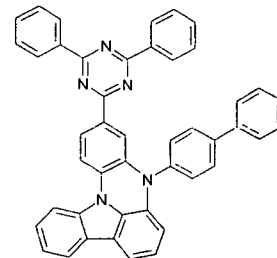
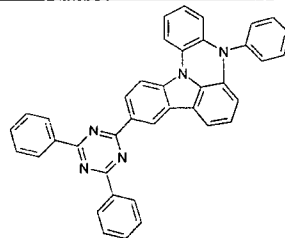
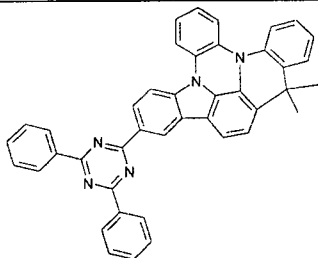
10



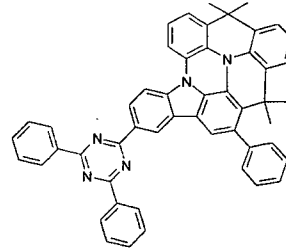
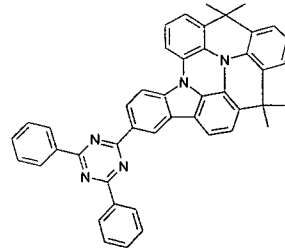
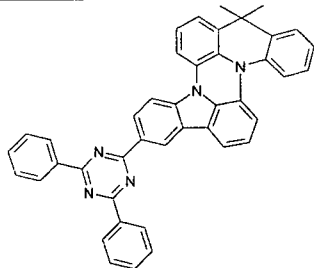
15



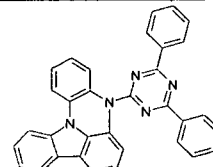
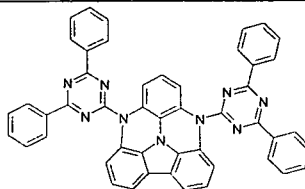
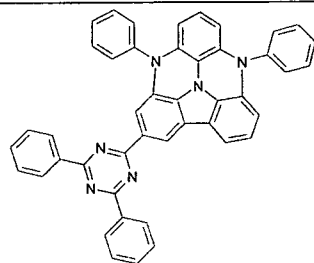
20



25

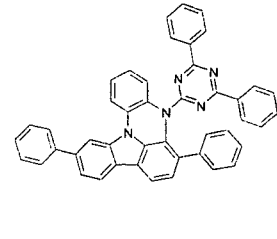
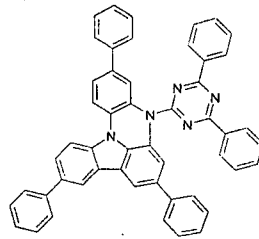
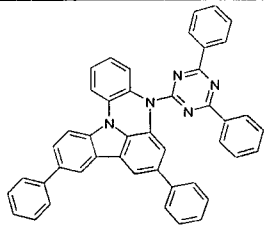


30

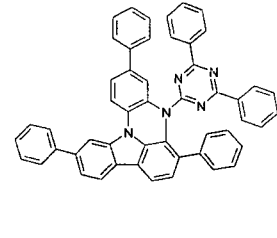
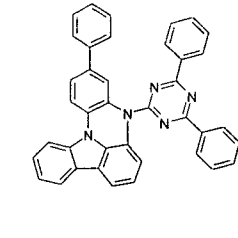
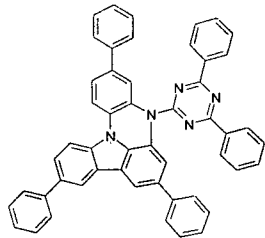


35

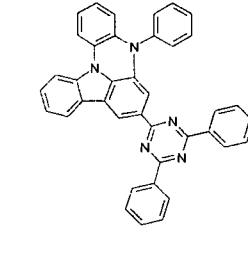
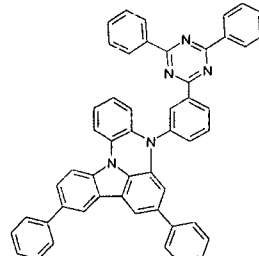
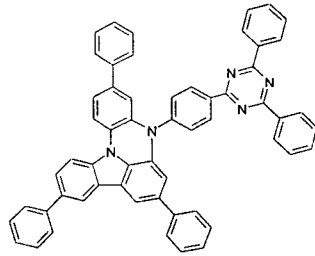
5



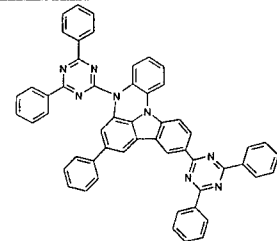
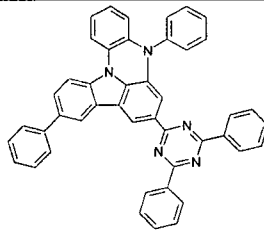
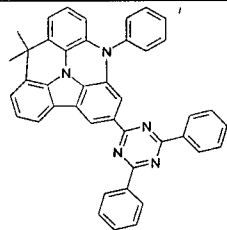
10



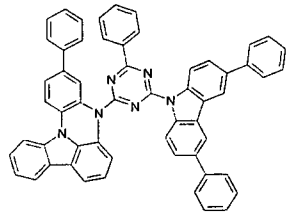
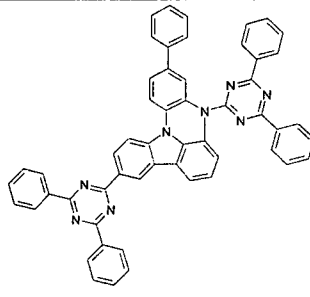
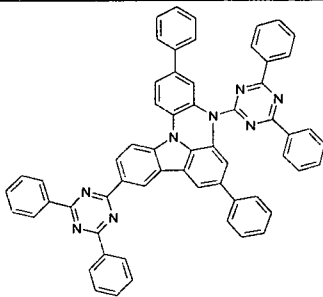
15



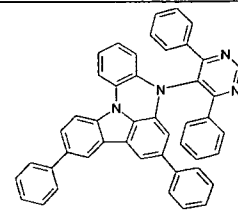
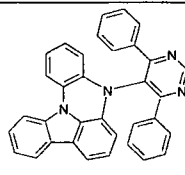
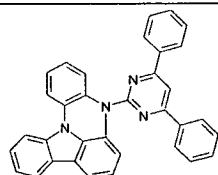
20



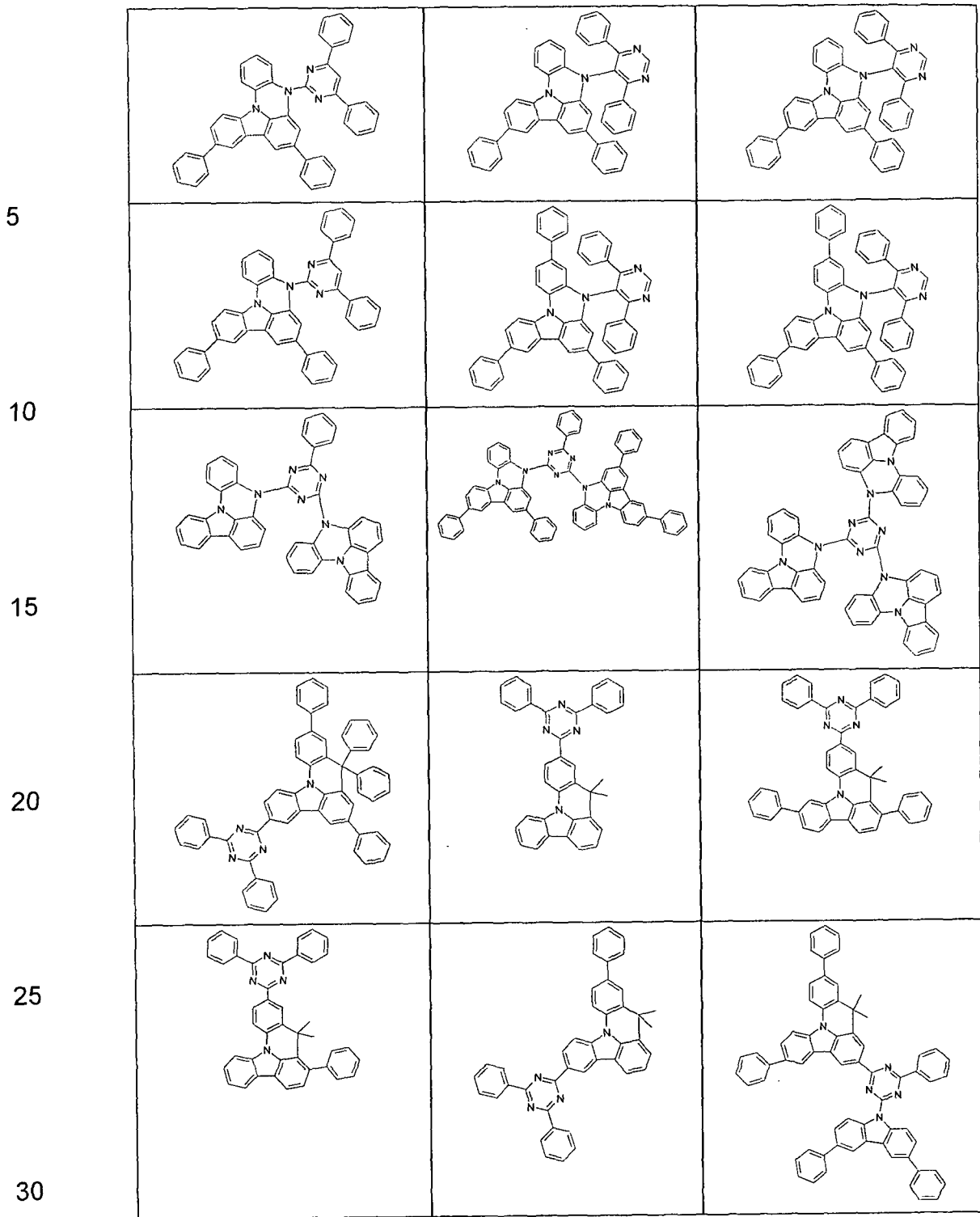
25



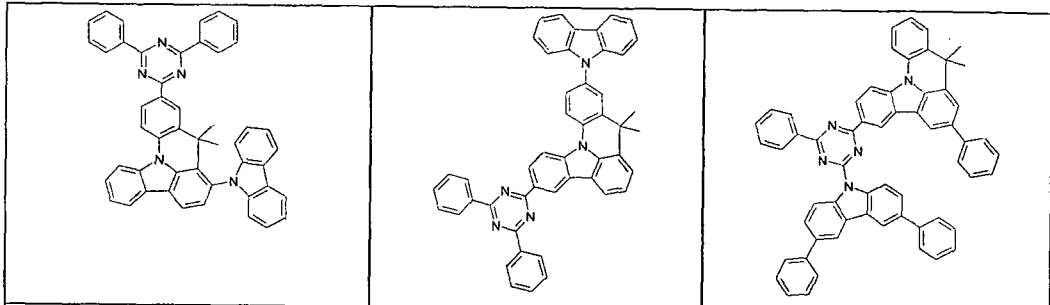
30



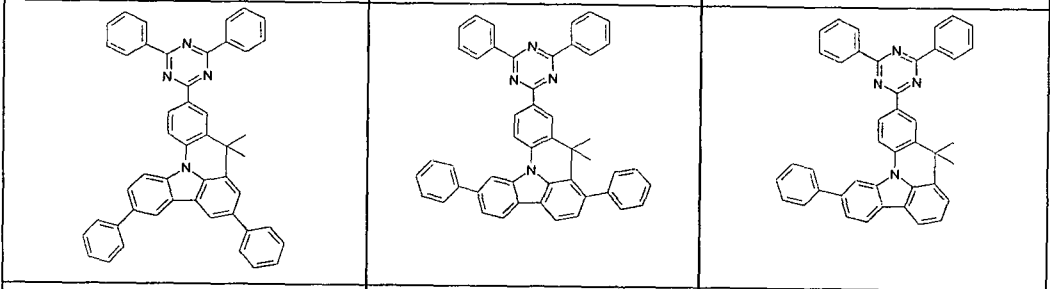
35



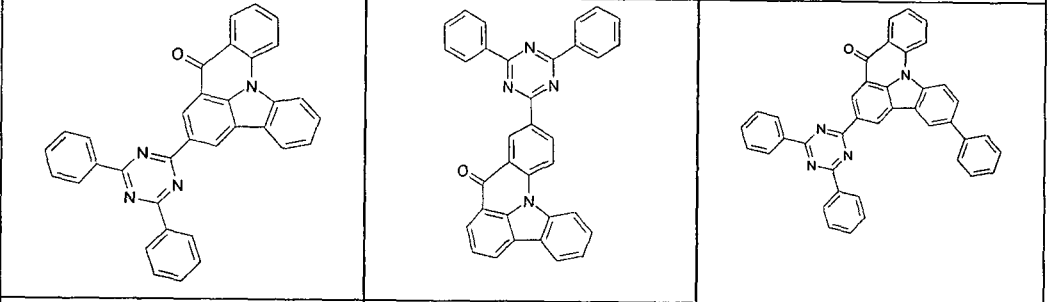
5



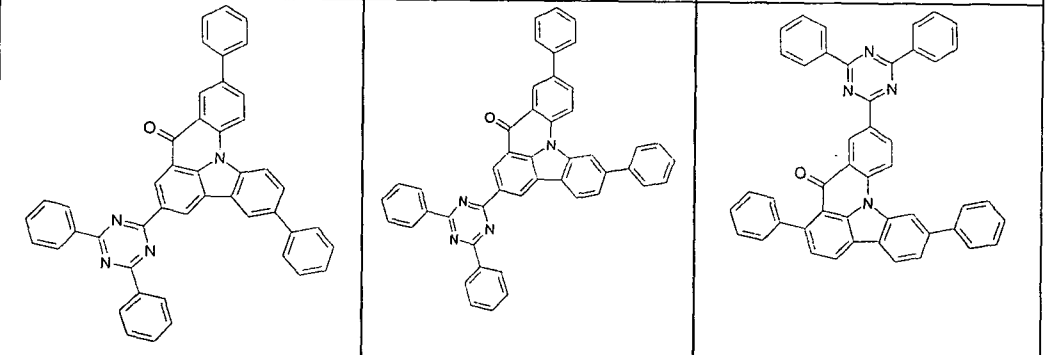
10



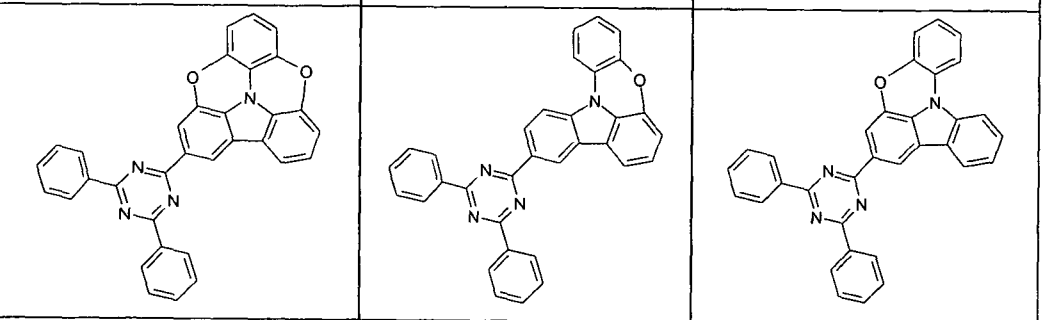
15



20



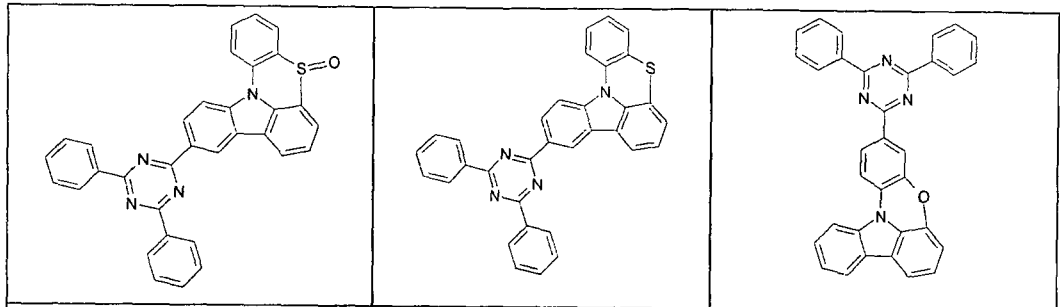
25



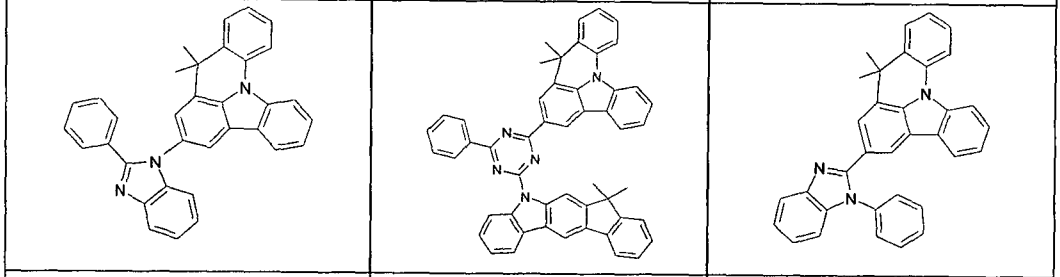
30

35

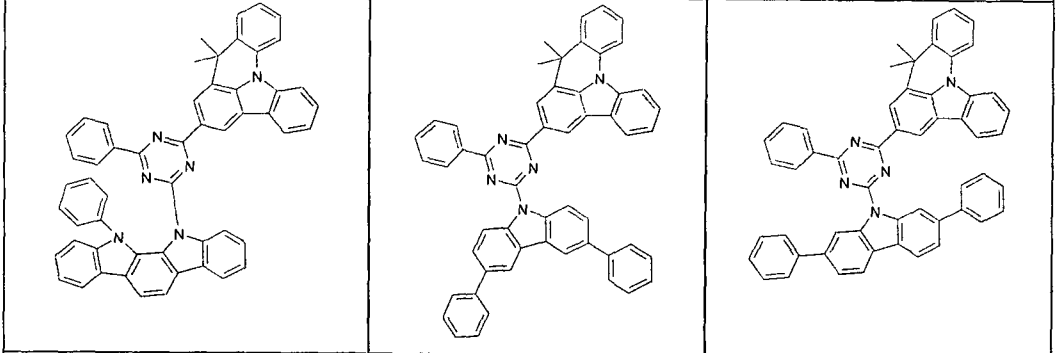
5



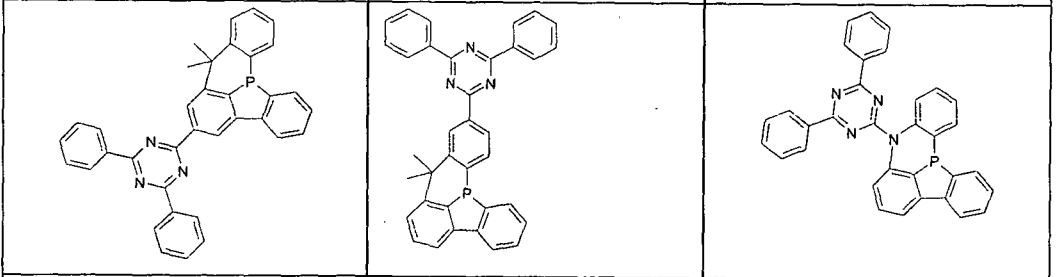
10



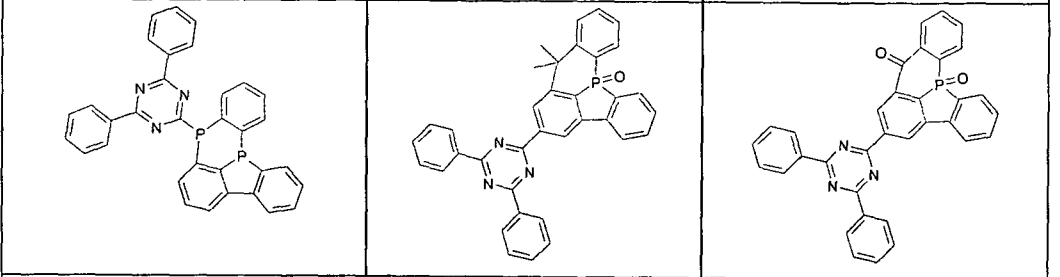
15



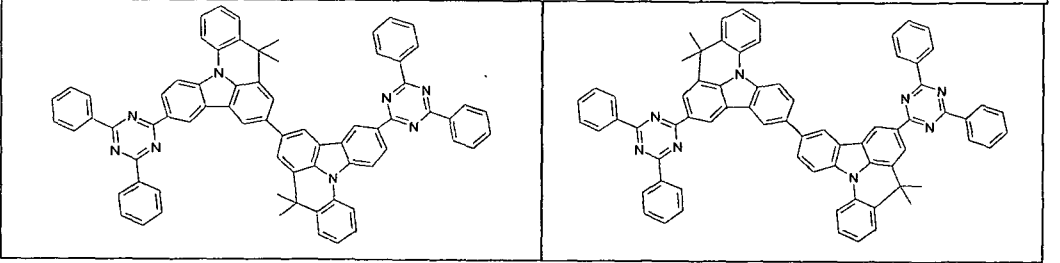
20



25

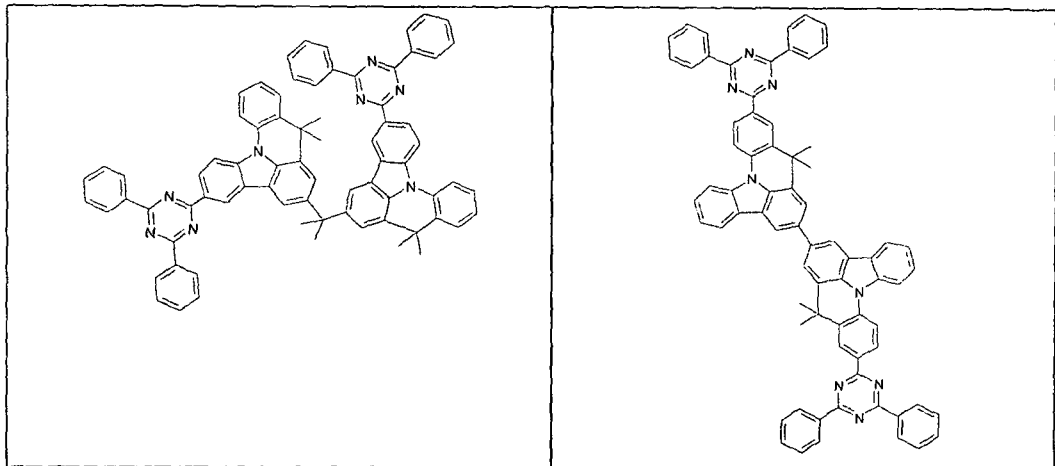


30

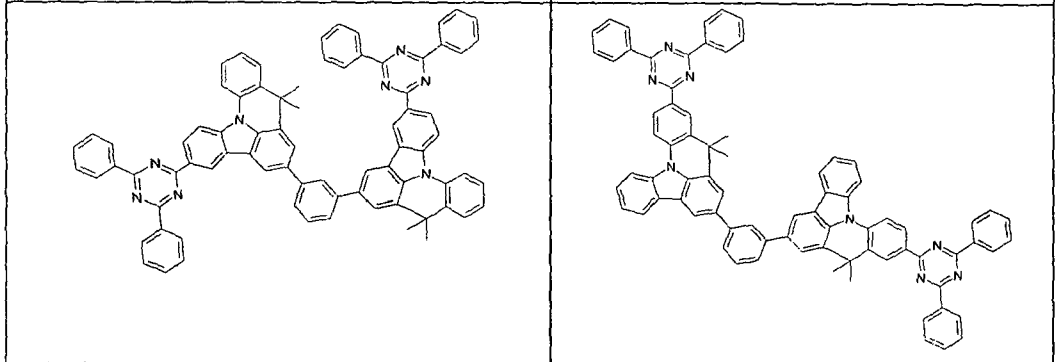


35

5

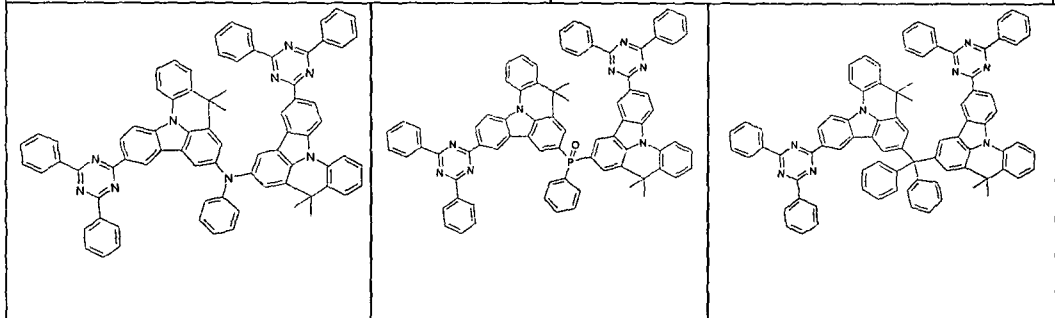


10

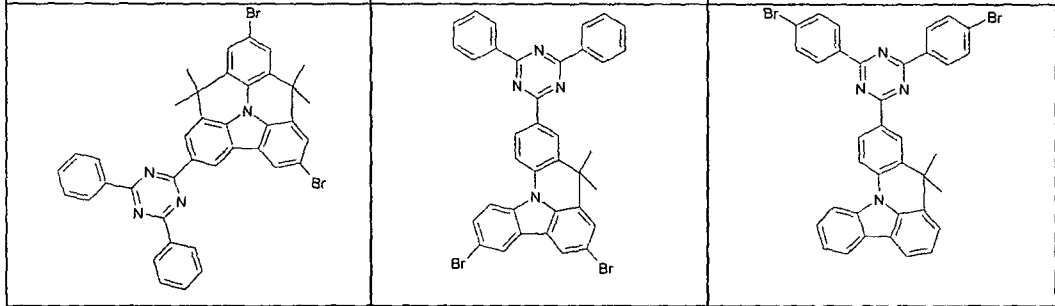


15

20



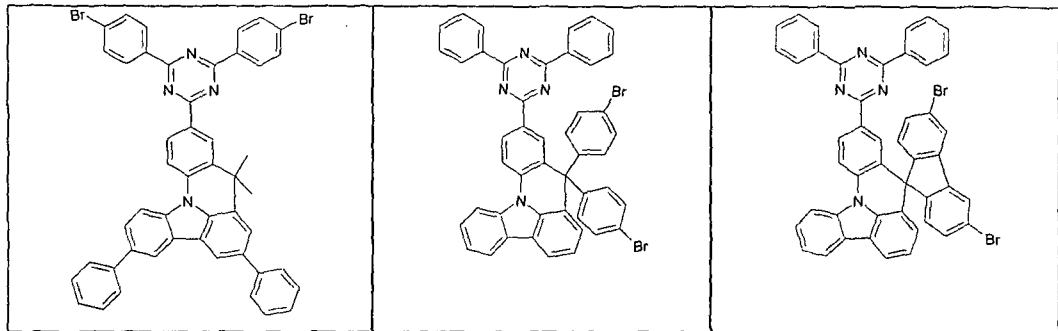
25



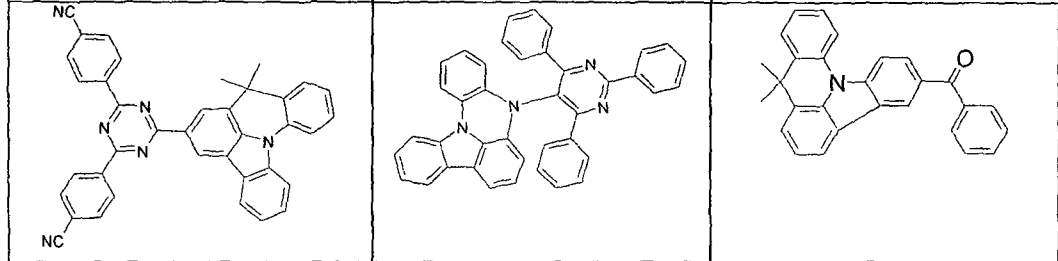
30

35

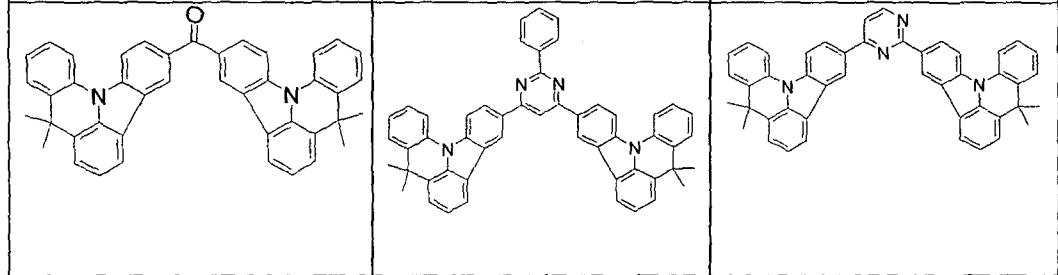
5



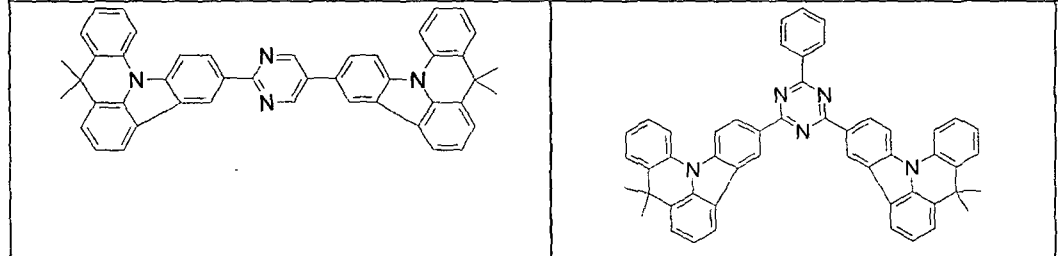
10



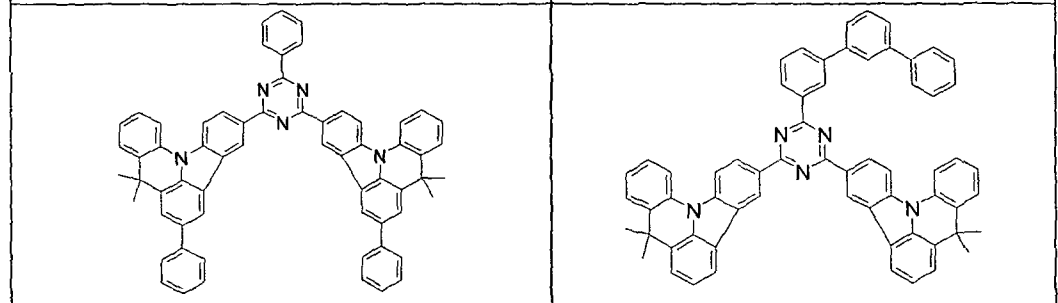
15



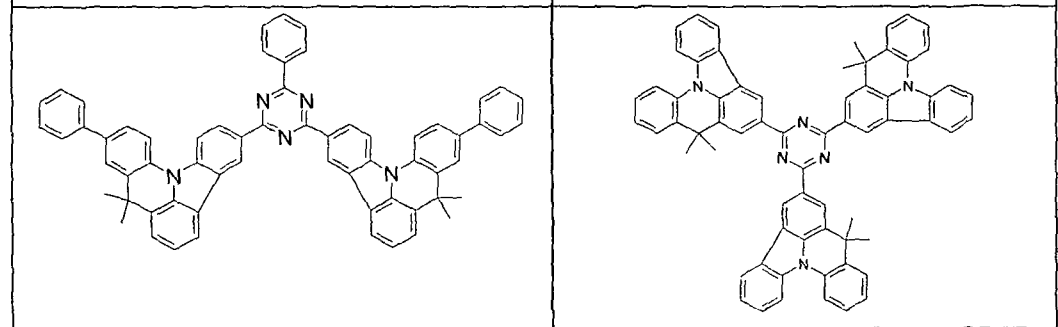
20



25

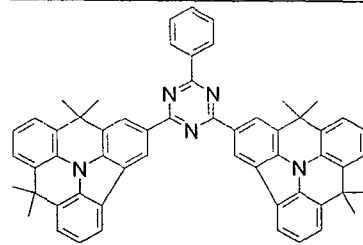
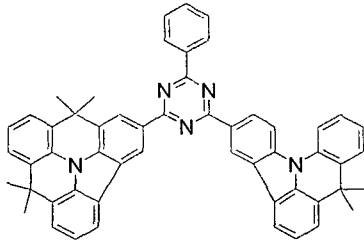


30

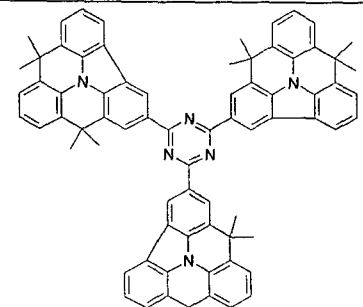
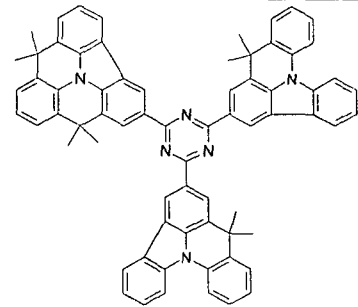


35

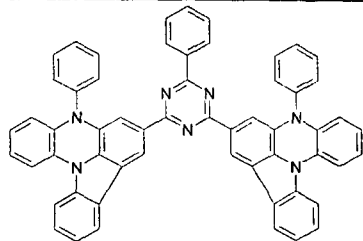
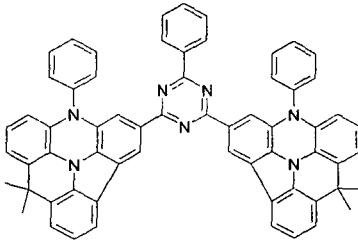
5



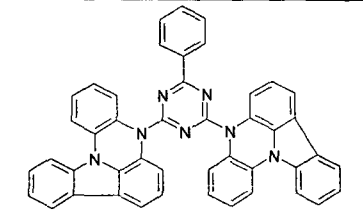
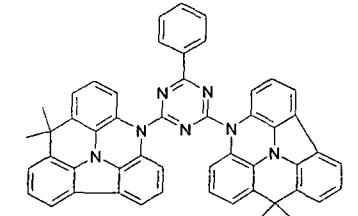
10



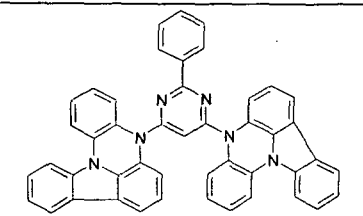
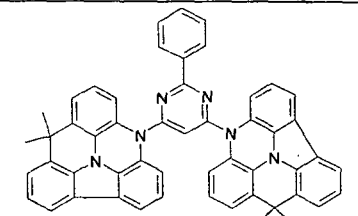
15



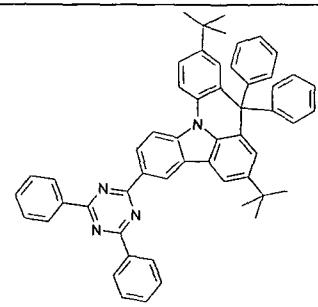
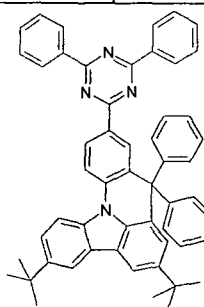
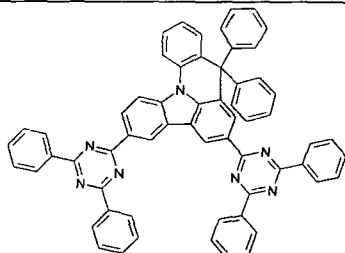
20



25

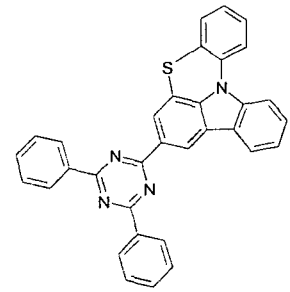
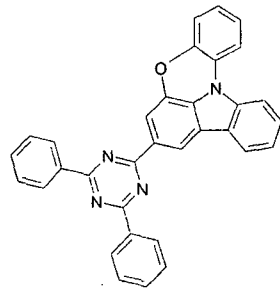
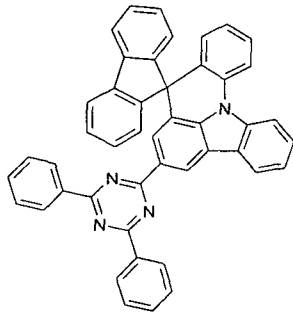


30

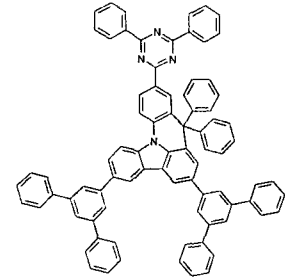
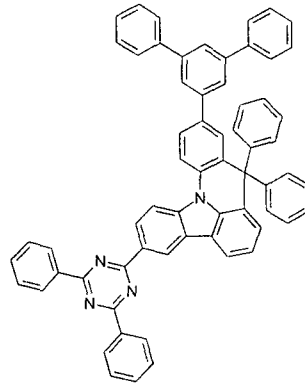
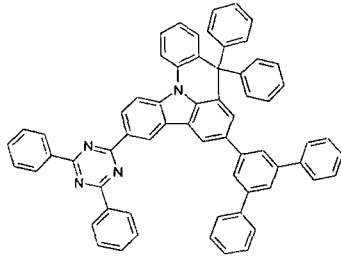


35

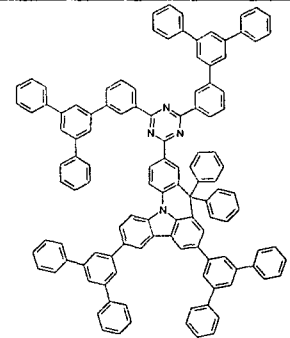
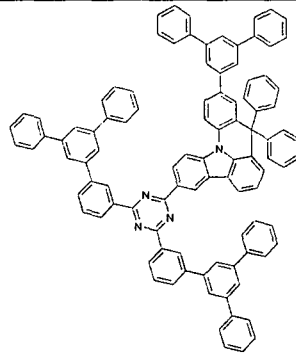
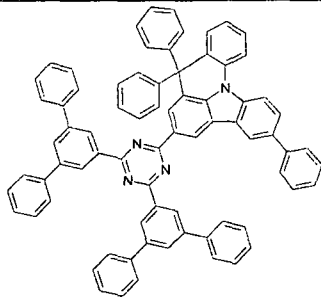
5



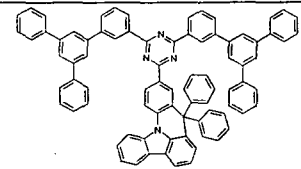
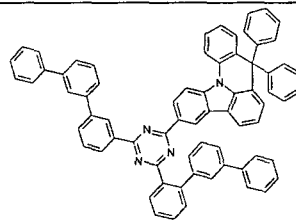
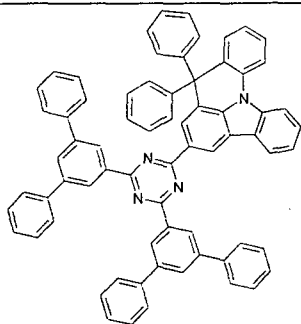
10



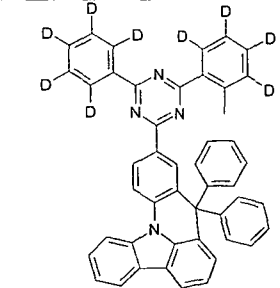
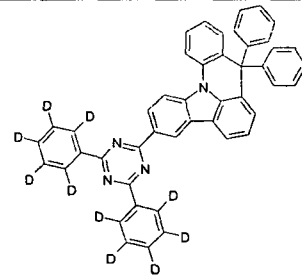
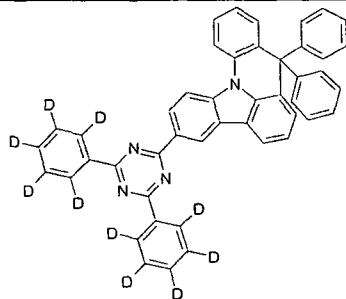
15



20



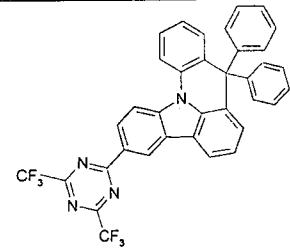
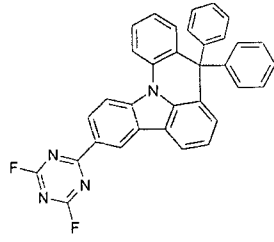
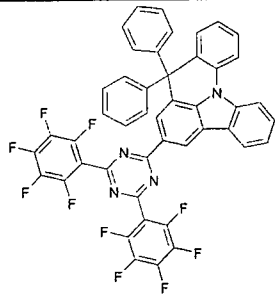
25



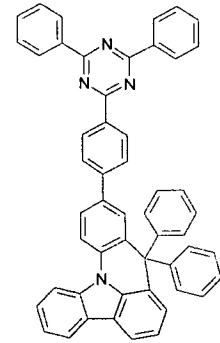
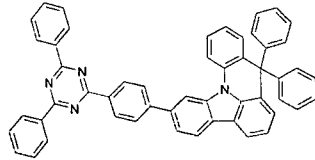
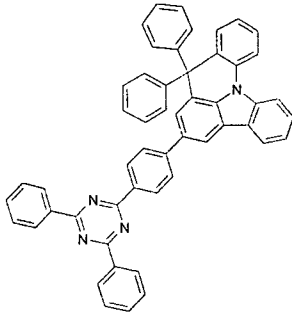
30

35

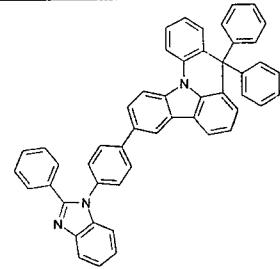
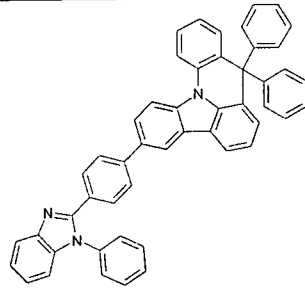
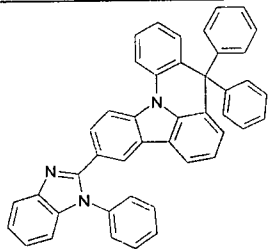
5



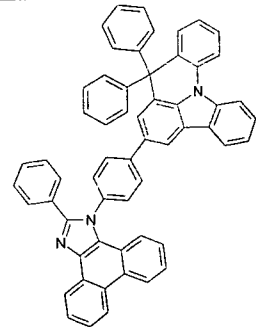
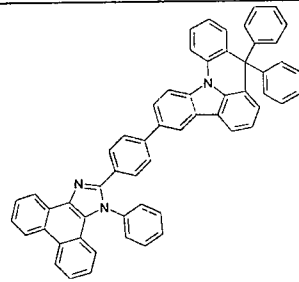
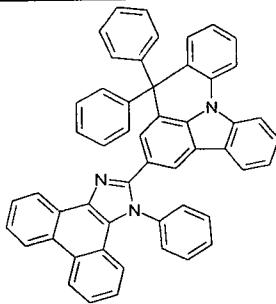
10



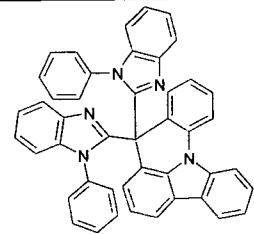
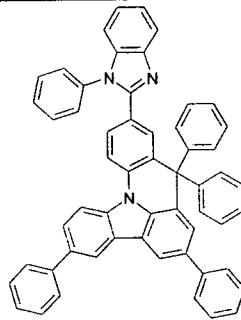
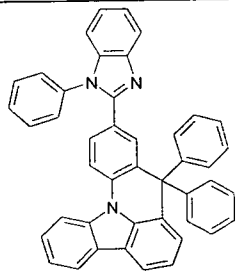
15



20



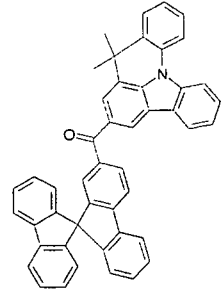
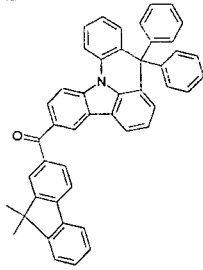
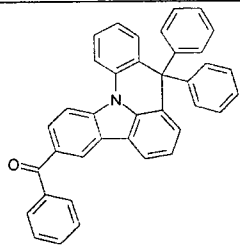
25



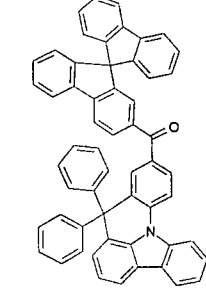
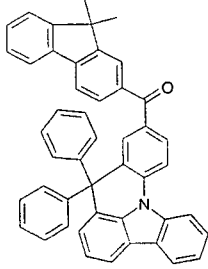
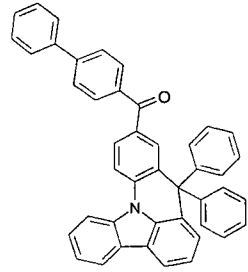
30

35

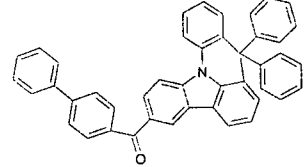
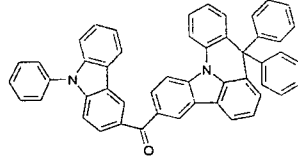
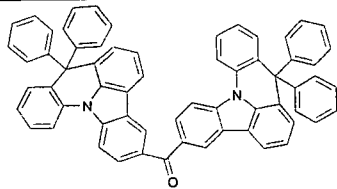
5



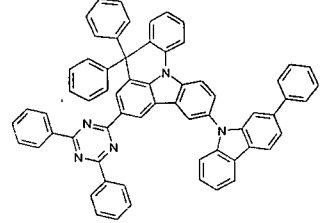
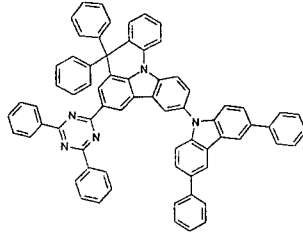
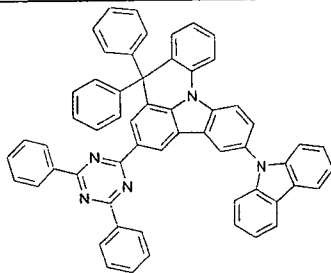
10



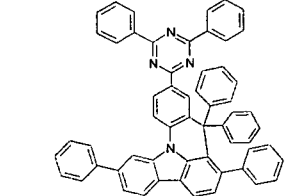
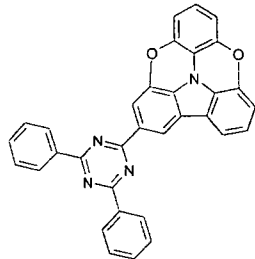
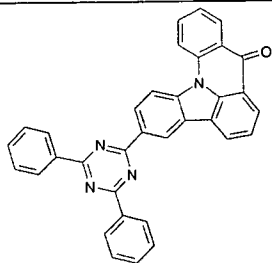
15



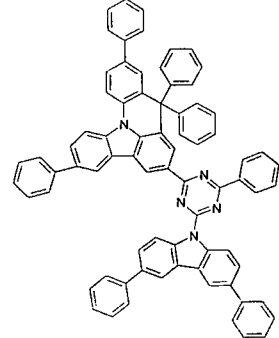
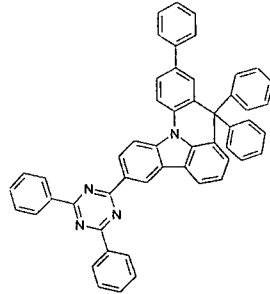
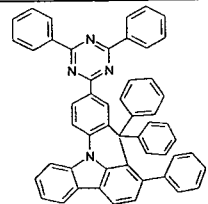
20



25

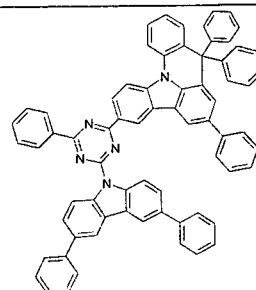
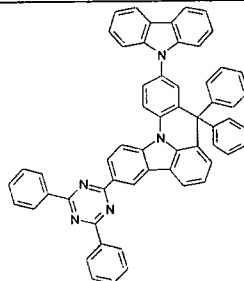
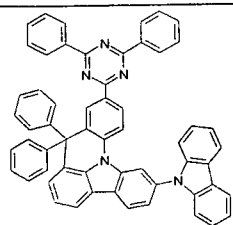


30

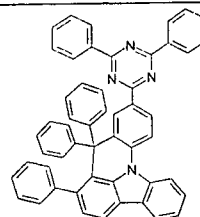
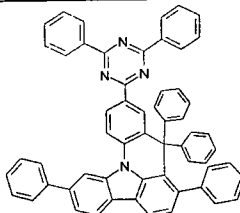
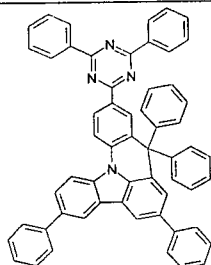


35

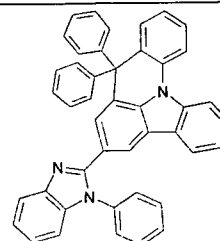
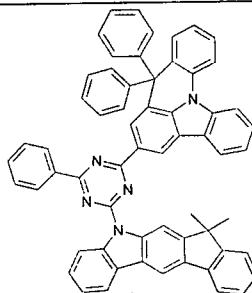
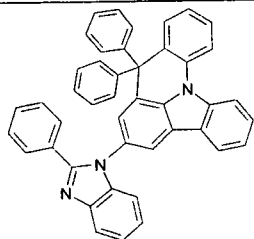
5



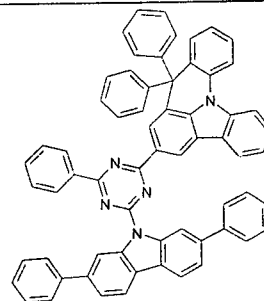
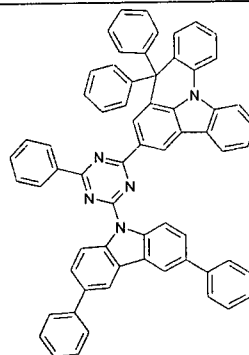
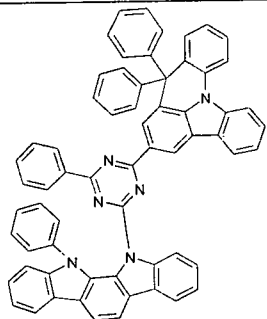
10



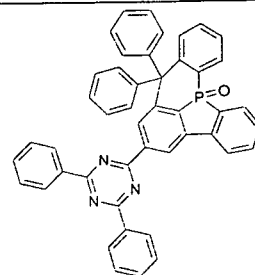
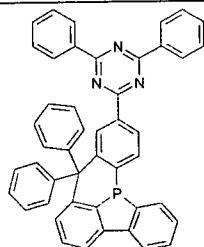
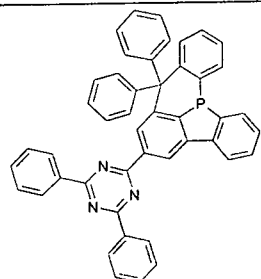
15



20



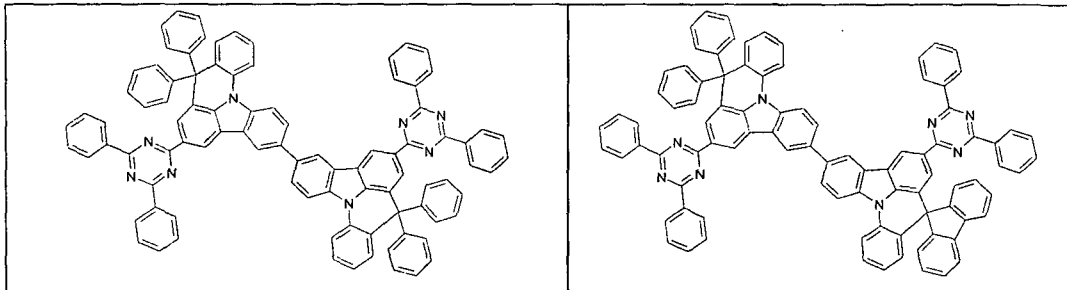
25



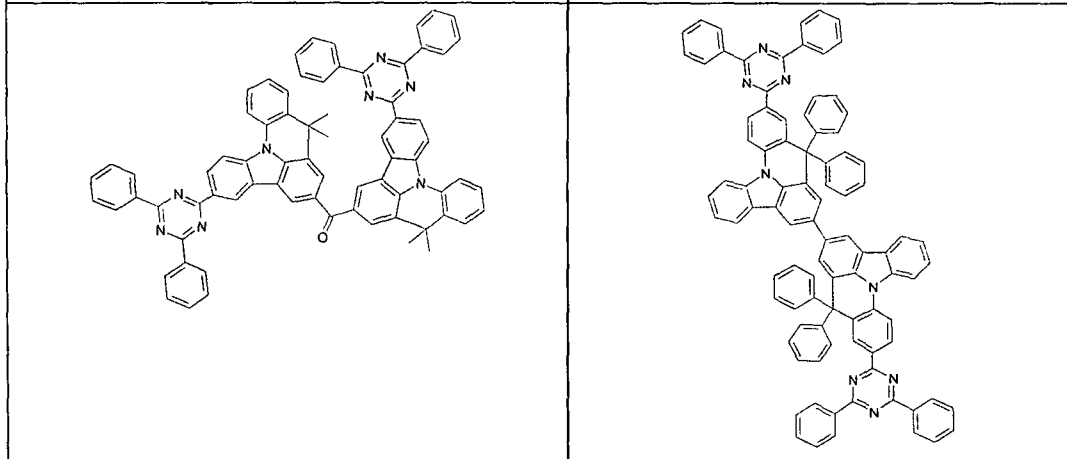
30

35

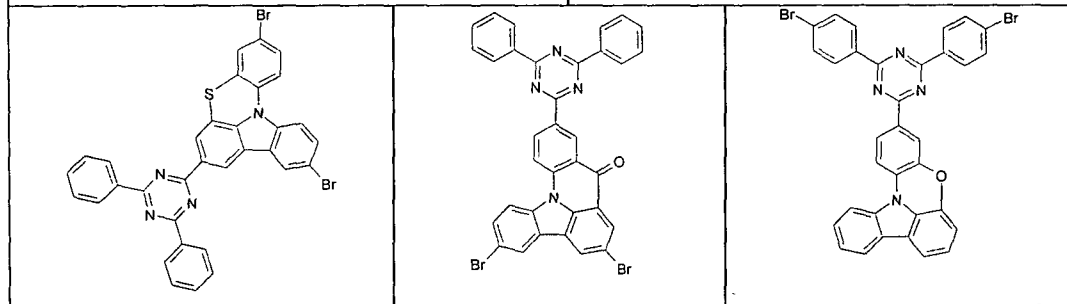
5



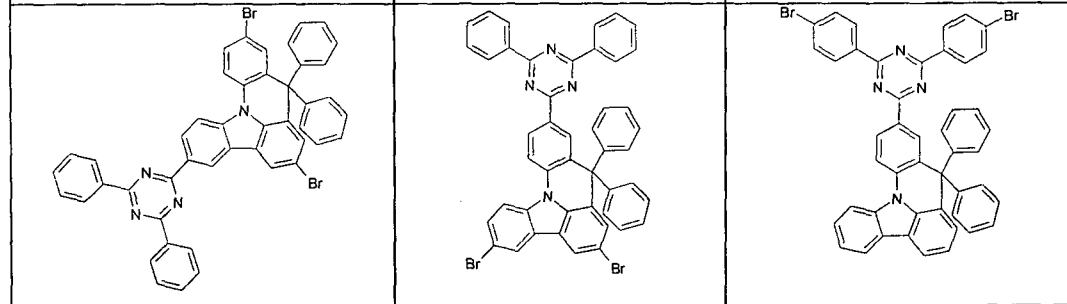
10



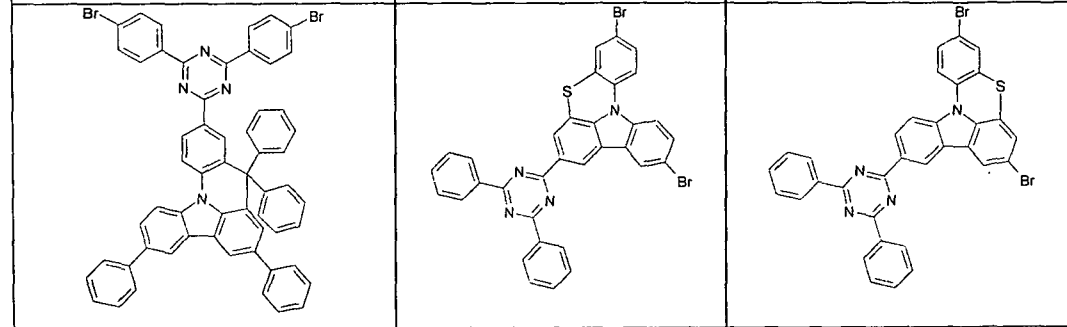
15



20

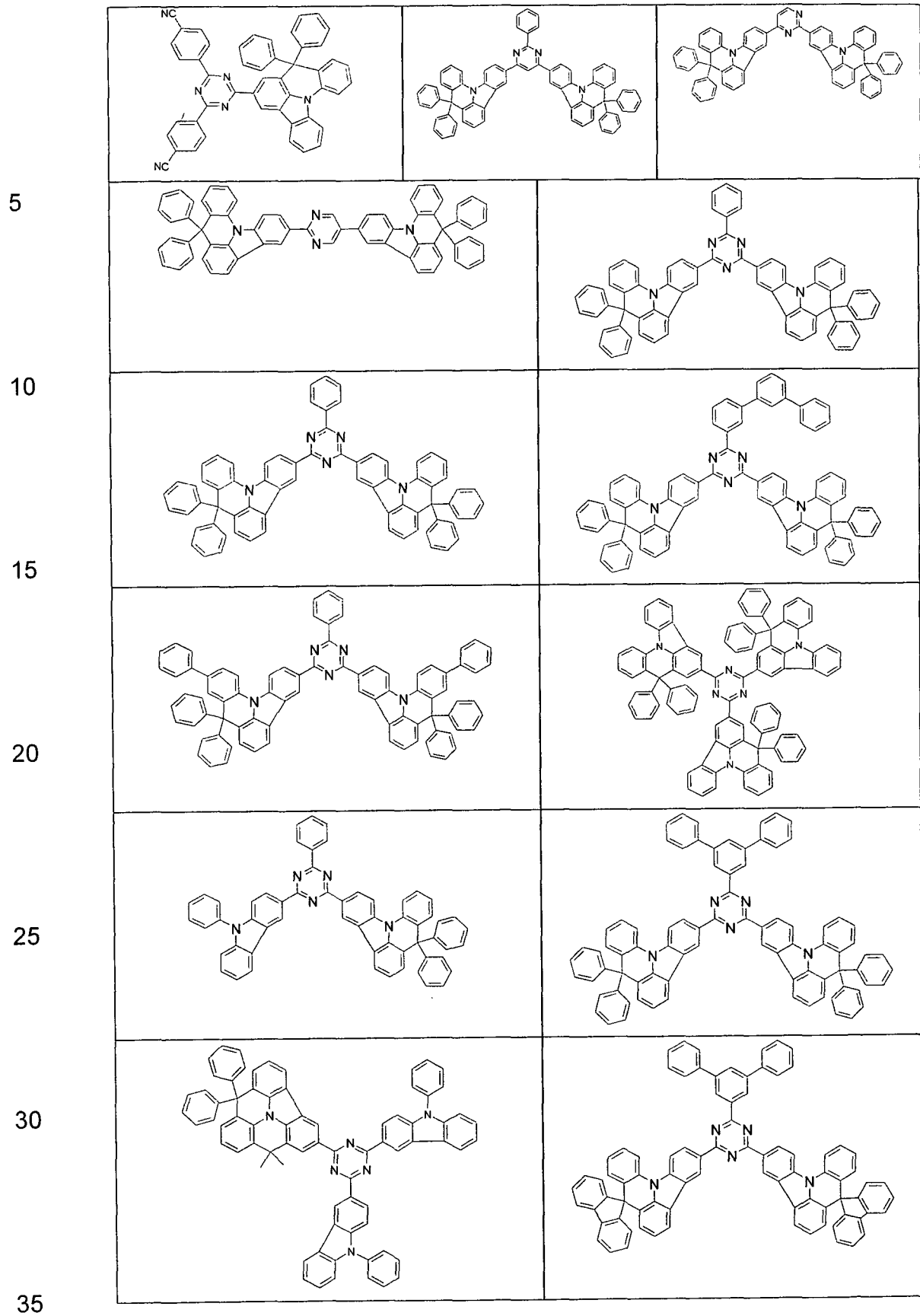


25



30

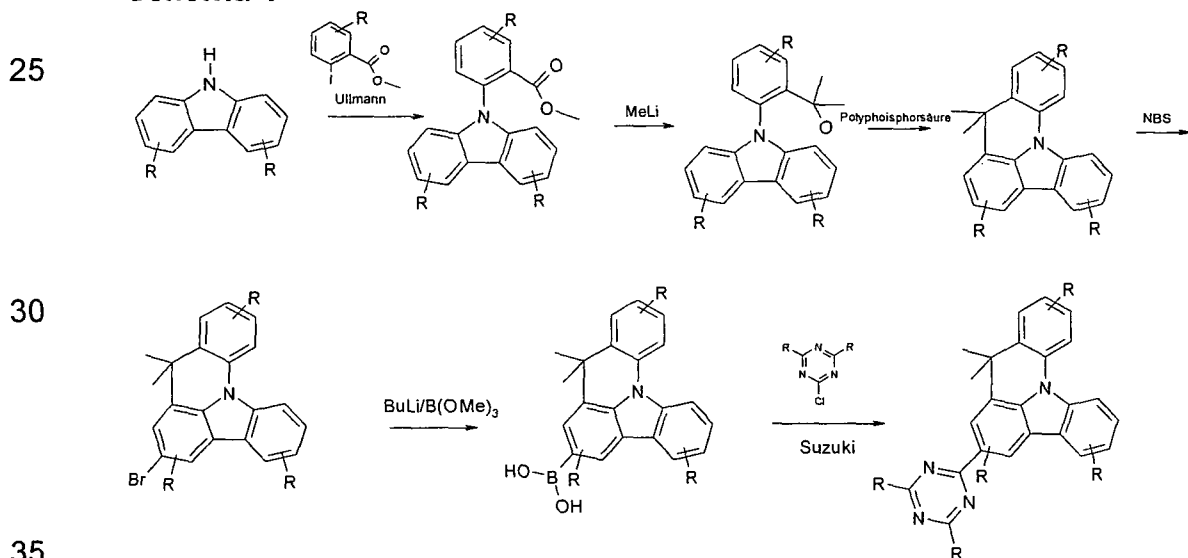
35



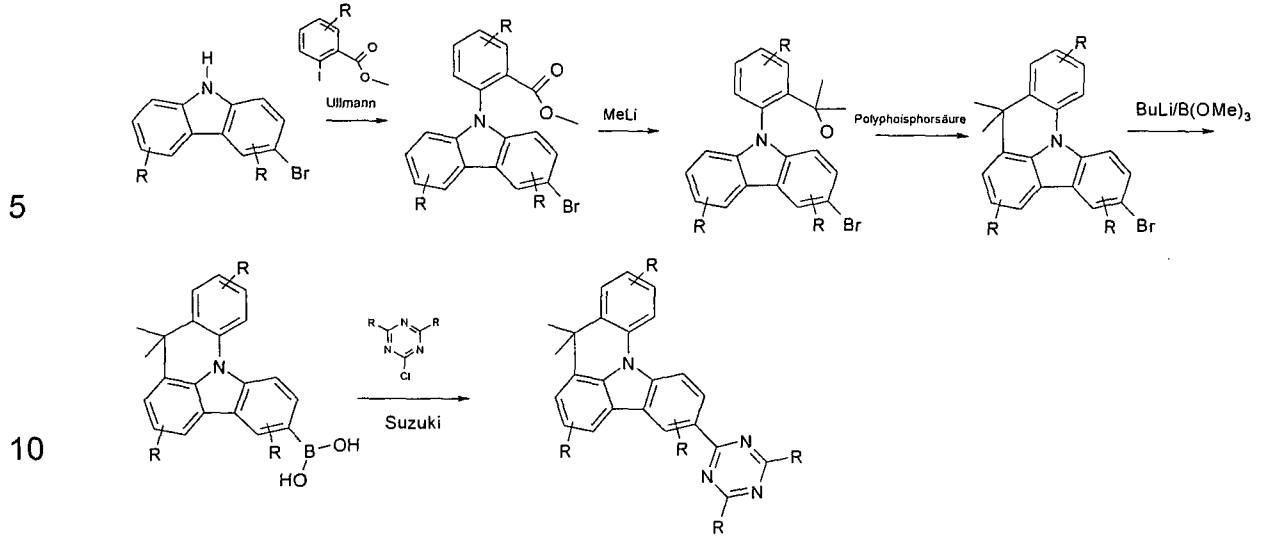
Die Grundgerüste der erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Ullmann-Arylierung, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden, wie in Schema 1 bis 4 dargestellt. Diese Grundgerüste können in einem weiteren Schritt funktionalisiert werden. So führt die Bromierung von Carbazolderivaten, welche eine oder zwei Brücken Y aufweisen, zu mono- oder di-p-Brom-substituierten verbrückten Carbazolderivaten. Als Bromierungsmittel können neben elementarem Brom vor allem auch N-Brom-Verbindungen wie N-Bromsuccinimid (NBS) verwendet werden. Ebenso geeignet ist die Funktionalisierung mit anderen reaktiven Gruppen, beispielsweise Chlor, Iod, Boronsäure bzw. Boronsäurederivaten, insbesondere Boronsäureester, Triflat oder Tosylat.

Je nach gewünschter Bromsubstitution kann eine Cyclisierung über die Zwischenstufe eines tertiären Alkohols vor (Schema 1) oder nach der Bromierung (Schema 2) des Carbazols erfolgen. Durch den Ringschluss entsteht eine bivalente Brücke zwischen dem aromatischen Substituenten und dem Carbazol (siehe Schema 1-4). Dabei eignet sich beispielsweise eine Carbonsäureestergruppe oder eine Acetylgruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Kohlenstoffbrücke umgesetzt werden kann (Schema 1 und 2). Dabei steht R in den Schemata für einen Substituenten, wie oben definiert.

Schema 1

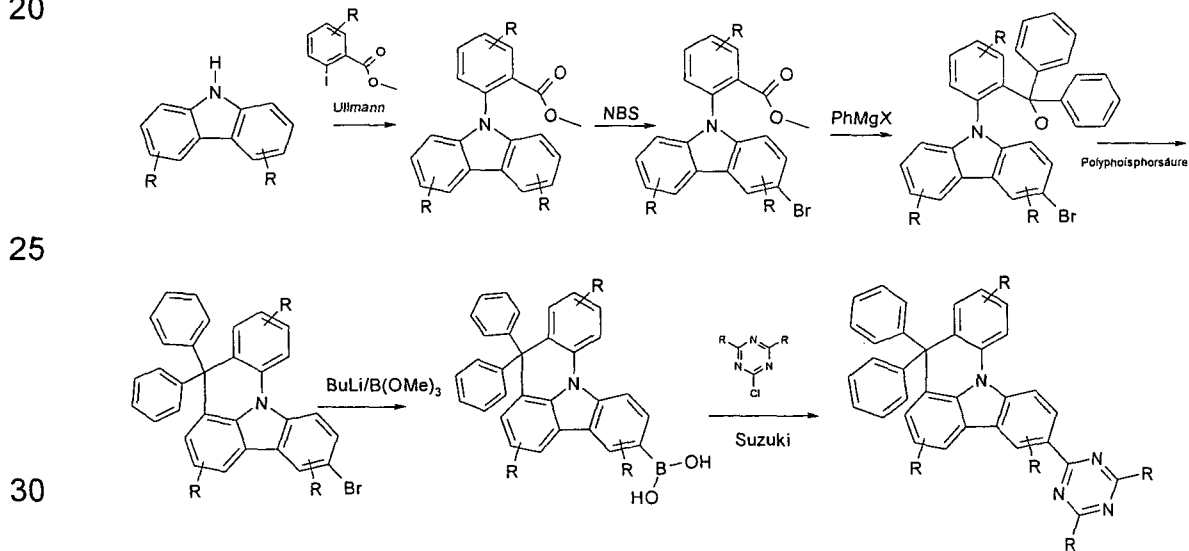


Schema 2



15 Die Einführung aromatischer Substituenten an der Brücke Y ist exemplarisch im folgenden Schema 3 gezeigt. Dabei wird der Carbonsäureester statt mit einer Alkyl-organischen Verbindung mit einer Aryl-organischen Verbindung, beispielsweise einer aromatischen Grignard-Verbindung, umgesetzt.

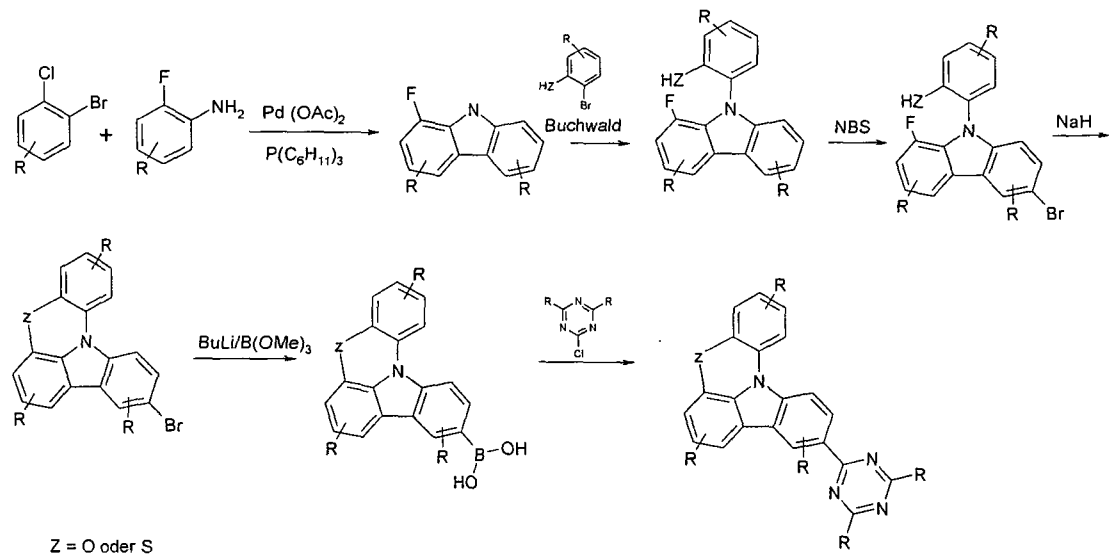
Schema 3



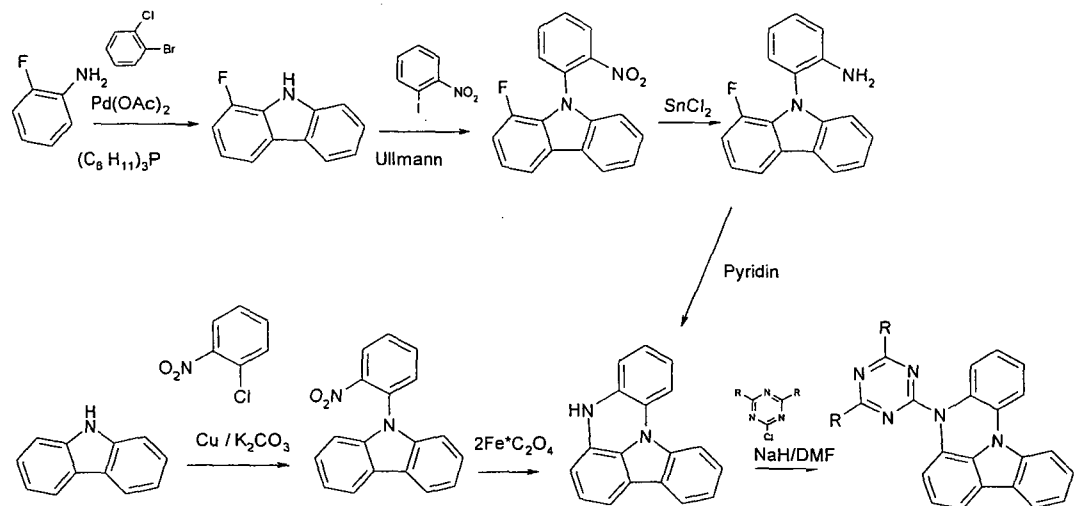
35 Weiterhin eignet sich eine Arylalkoholgruppe, welche dann in der Ringchlussreaktion zu einer Sauerstoffbrücke umgesetzt werden kann (Schema 4). Ebenso eignet sich eine Thiogruppe, welche dann in der

Ringschlussreaktion zu einer Schwefelbrücke umgesetzt werden kann (Schema 4). Ebenso eignet sich eine Nitrogruppe oder Aminogruppe, welche dann in der Ringschlussreaktion zu einer Stickstoffbrücke umgesetzt werden kann (Schema 5). Die bivalente Brücke kann im weiteren Verlauf mit weiteren Resten substituiert werden, beispielsweise mit Alkyl- oder Arylgruppen. Die so hergestellte verbrückte Carbazolverbindung kann nun in einem weiteren Schritt funktionalisiert werden, beispielsweise halogeniert, bevorzugt bromiert.

Schema 4



Schema 5



Die funktionalisierten, insbesondere bromierten Verbindungen stellen den zentralen Baustein für die weitere Funktionalisierung dar, wie in Schema 1 bis 4 dargestellt. So lassen sich diese funktionalisierten verbrückten Verbindungen leicht in entsprechende Boronsäuren überführen und beispielsweise durch Suzuki-Kupplung mit 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin oder anderen Chlortriazinderivaten in erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1) umsetzen.

Ebenso können andere Kupplungsreaktionen (z. B. Stille-Kupplung, Heck-Kupplung, Sonogashira-Kupplung, etc.) Verwendung finden. Kupplung mit Diarylaminen nach Hartwig-Buchwald führt zu Triarylamin-Derivaten. Entsprechend können aliphatische Amine, Carbazole, etc. als Substituenten eingeführt werden. Als Funktionalisierung kommen weiterhin Formyl-, Alkylcarbonyl- und Arylcarbonyl-Gruppen oder deren geschützte Analoga, z. B. in Form der entsprechenden Dioxolane, in Frage. Die bromierten Verbindungen können weiterhin lithiiert und durch Reaktion mit Elektrophilen wie Benzonnitril und anschließender saurer Hydrolyse zu Ketonen oder mit Chlordiphenylphosphinen und anschließender Oxidation zu Phosphinoxiden umgesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Formel (1) oder (2), umfassend die Reaktionsschritte:

- a) Synthese des Grundgerüsts, welches statt der Gruppe R eine reaktive Abgangsgruppe trägt; und
- b) Einführung der Gruppe R, bevorzugt durch eine Kupplungsreaktion, beispielsweise Suzuki-Kupplung oder Hartwig-Buchwald-Kupplung.

Dabei ist die reaktive Abgangsgruppe bevorzugt ausgewählt aus Cl, Br, I, Boronsäure bzw. Boronsäurederivaten, Triflat oder Tosylat oder Y steht für NH, d. h. die reaktive Abgangsgruppe ist Wasserstoff, wenn eine Bindung zwischen N und R geknüpft wird.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisier-

5 baren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boron- säurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

10 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder 15 Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten 20 dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere, wobei 25 die Einheiten gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 30 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder 35

5 auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendri-
mere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Loch-
transporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen,
und/oder Elektronentransporteinheiten. Außerdem können die Polymere
entweder einpolymerisiert oder als Blend eingemischt Triplett-Emitter
enthalten. Gerade die Kombination von Einheiten gemäß den Formeln (1)
oder (2) bzw. (16) bis (82) mit Triplett-Emittern führt zu besonders guten
Ergebnissen.

10 Weiterhin können die Verbindungen gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16)
bis (82) auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten
Strukturen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Umsetzung mit Aryl-
boronsäuren gemäß SUZUKI oder mit primären oder sekundären Aminen
gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen. So können die Verbindungen
gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) auch direkt an phosphores-
15 zierende Metallkomplexe oder auch an andere Metallkomplexe gebunden
werden.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in
einer elektronischen Vorrichtung. Dabei wird unter einer elektronischen
Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht
enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil
kann dabei auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten,
welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die
Verwendung der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen in
einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen
Elektrolumineszenzvorrichtung.

30 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine
elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausge-
führten erfindungsgemäßen Verbindungen. Dabei gelten die oben aus-
geführten Bevorzugungen ebenso für die elektronischen Vorrichtungen.

35

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierenden OLEDs.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso ist es möglich, mehrere Emitter in eine emittierende Schicht zu dotieren und so aus einer Schicht weiße Emission zu erzeugen.

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82) als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82) als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Komplexe mit Übergangsmetallen, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

35

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82) als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82) eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder WO 10/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102009023155.2 oder DE 102009031021.5, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 10/015306, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 10/054729, oder Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 10/054730. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein

5 Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

10

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und

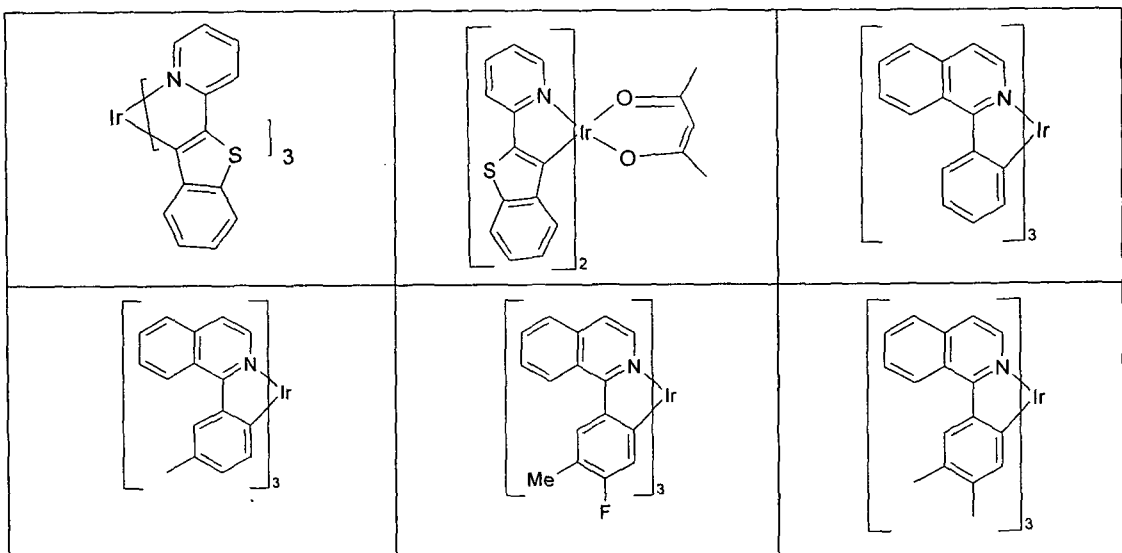
15 US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere

20 phosphoreszierende Komplexe verwenden.

20

Beispiele für geeignete phosphoreszierende Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

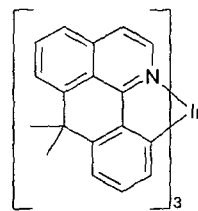
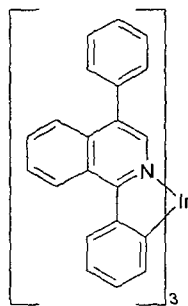
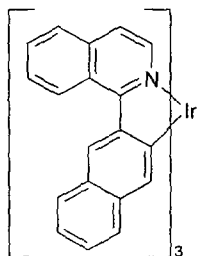
25



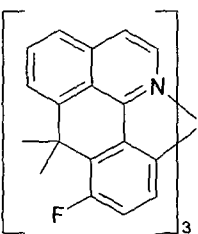
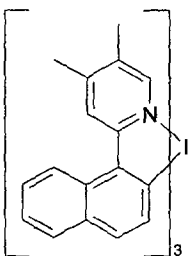
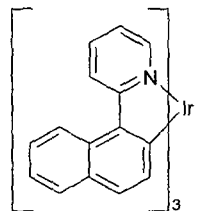
30

35

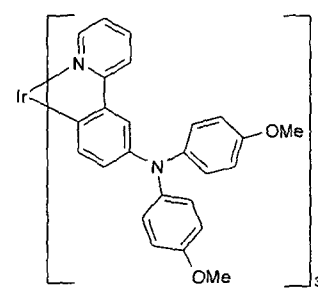
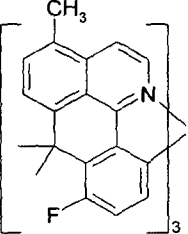
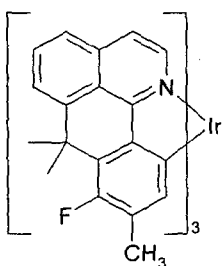
5



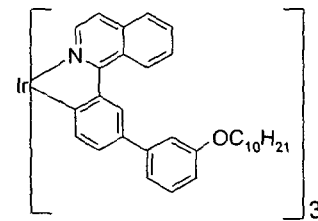
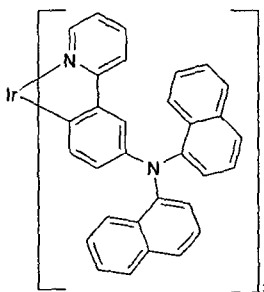
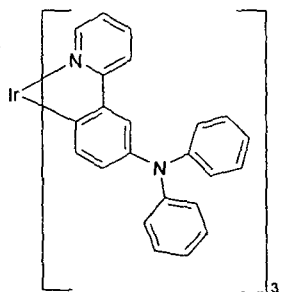
10



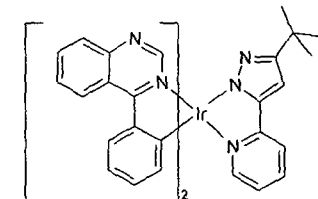
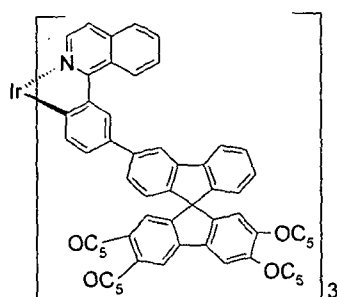
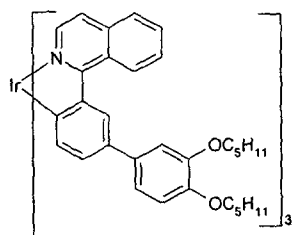
15



20



25



30

35

5

10

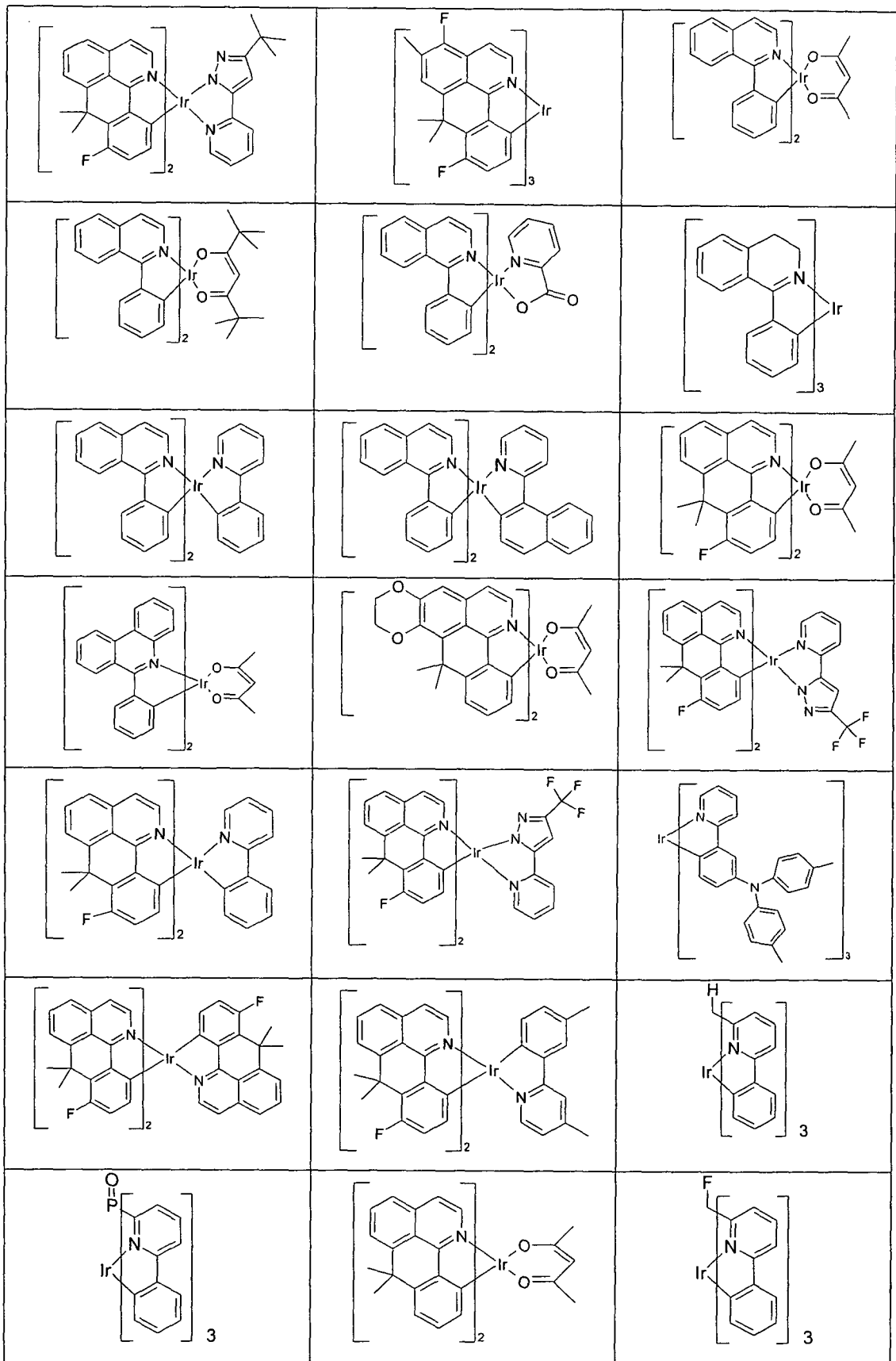
15

20

25

30

35



5

10

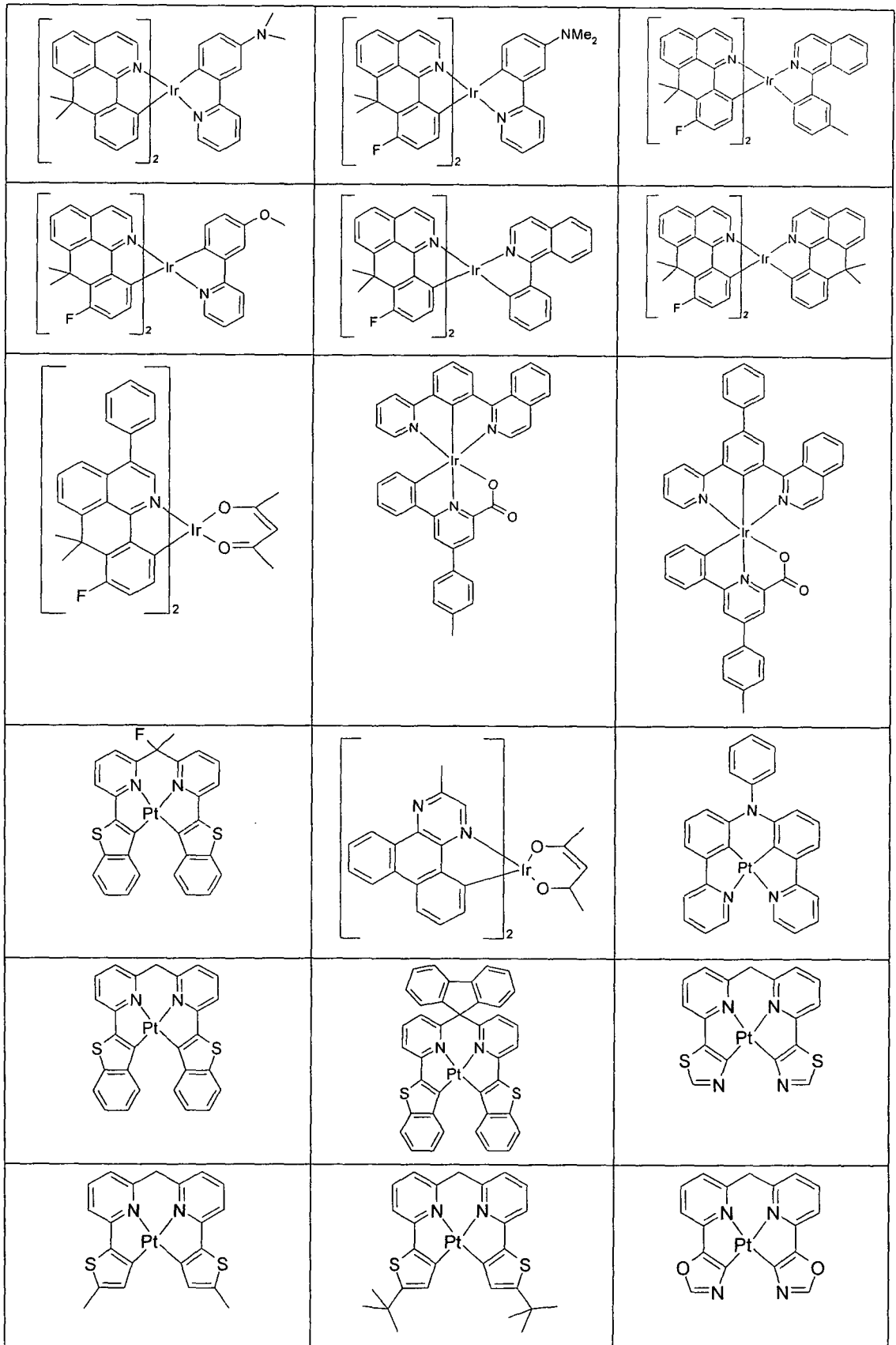
15

20

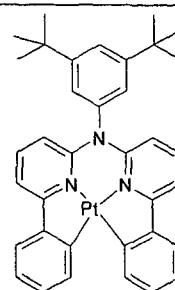
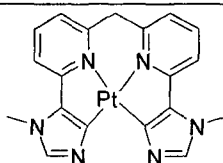
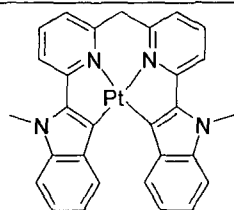
25

30

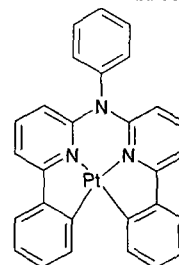
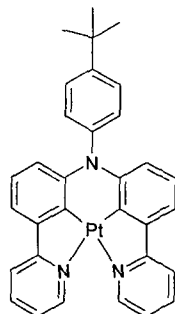
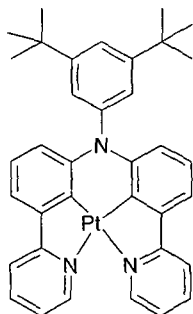
35



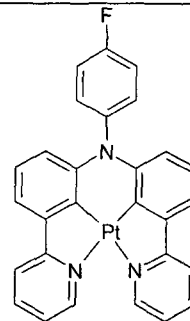
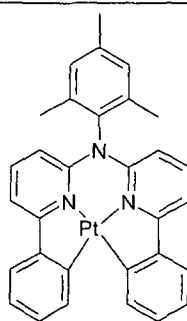
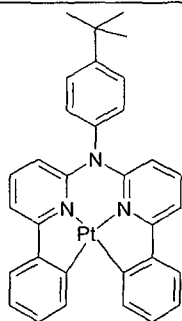
5



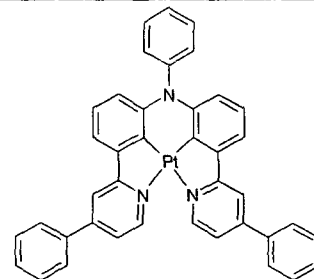
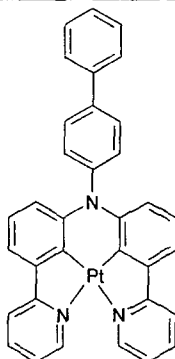
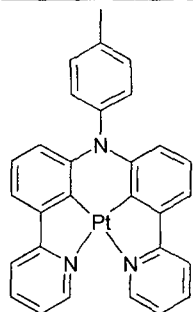
10



15



20

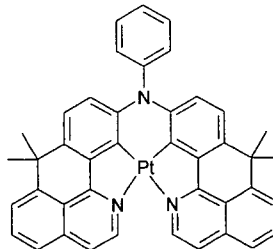
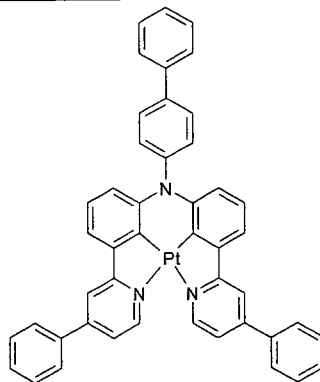
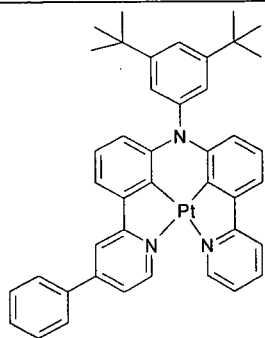


25

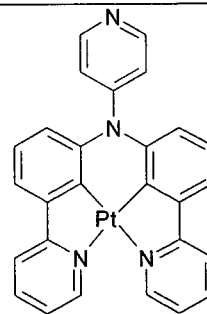
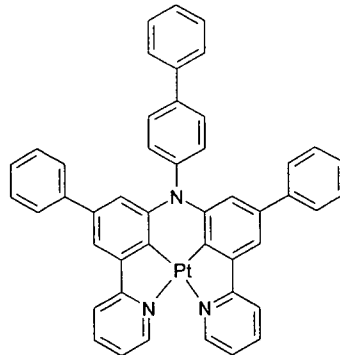
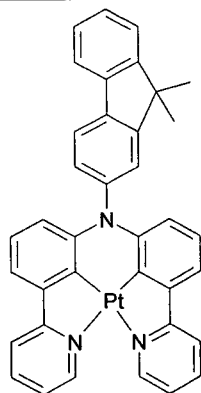
30

35

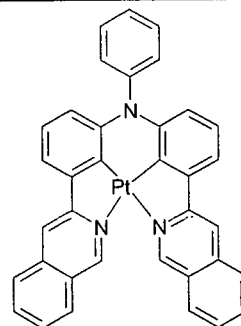
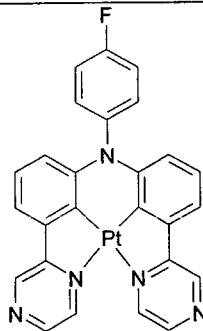
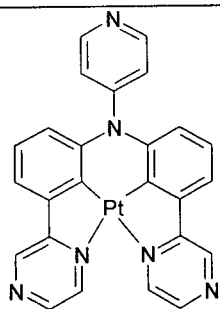
5



10

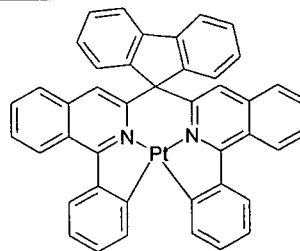
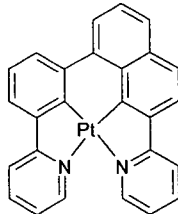
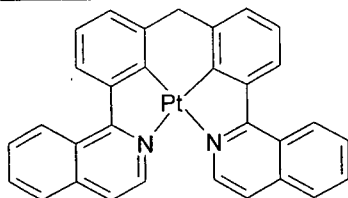


15

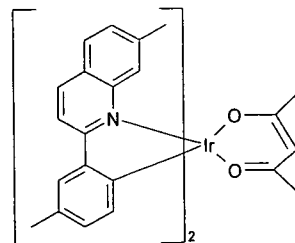
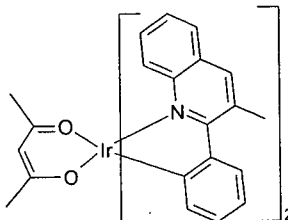
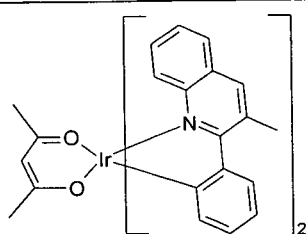


20

25

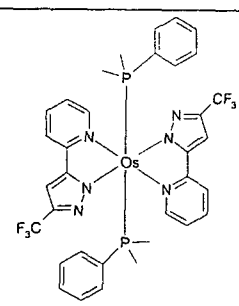
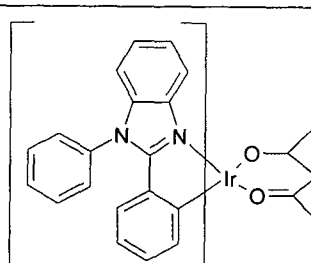
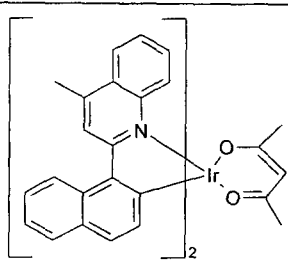


30

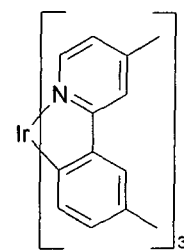
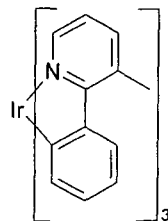
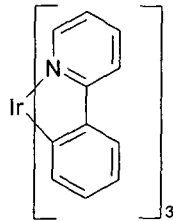


35

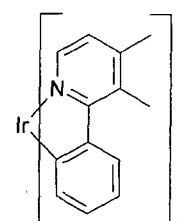
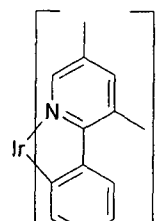
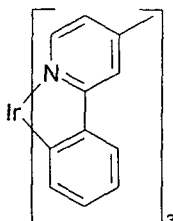
5



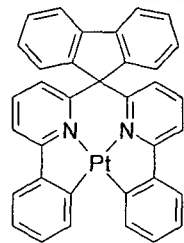
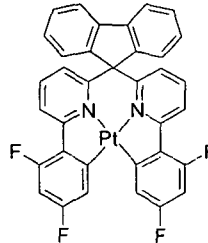
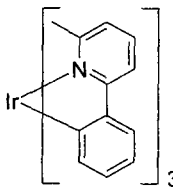
10



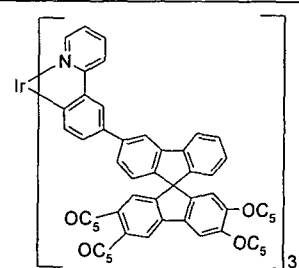
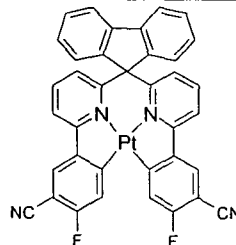
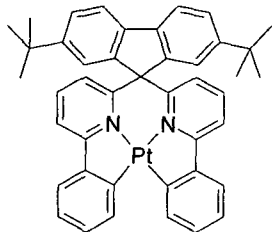
15



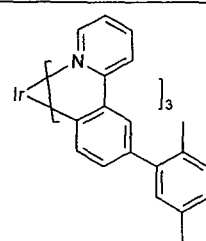
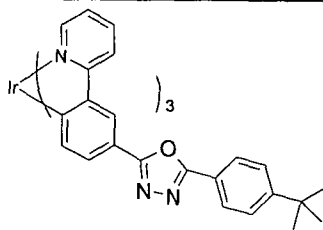
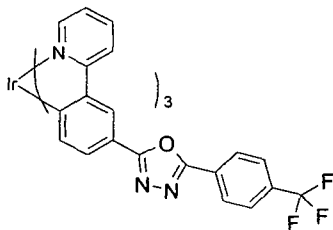
20



25

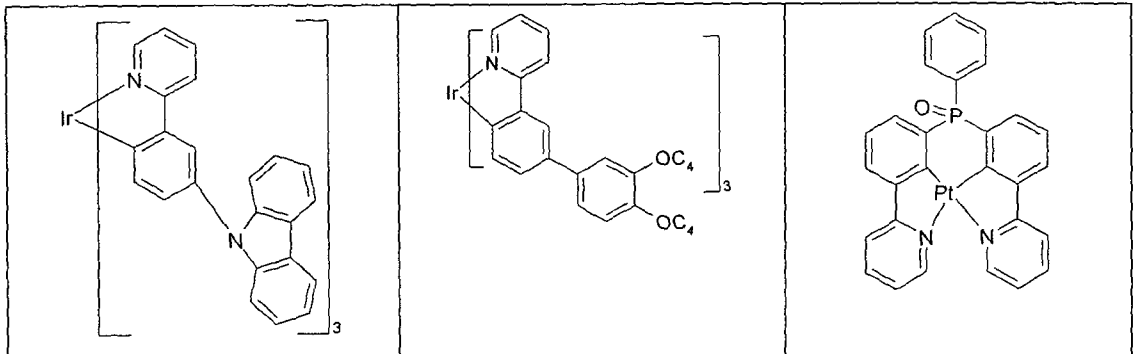


30

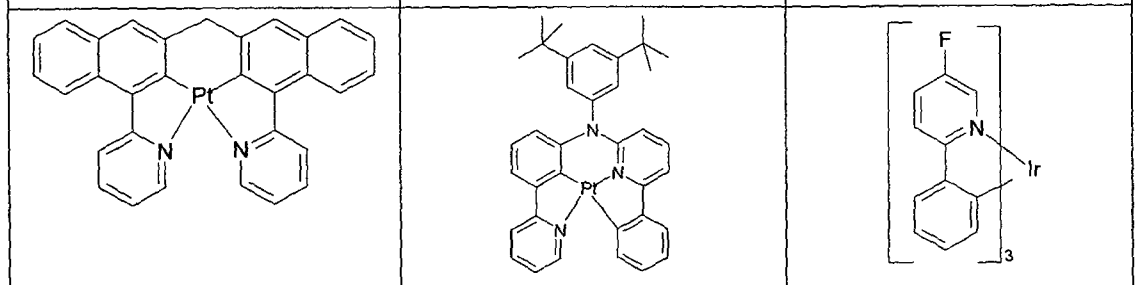


35

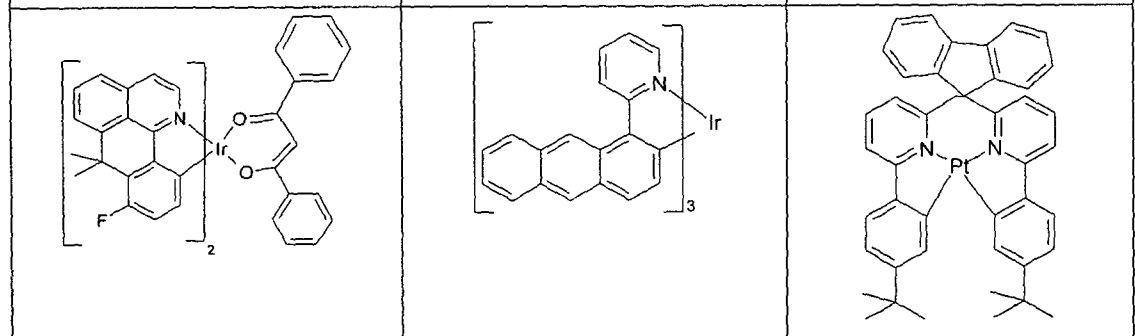
5



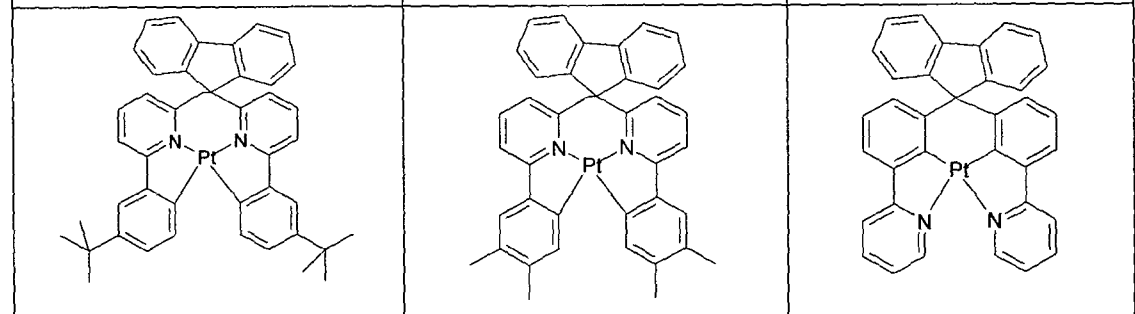
10



15

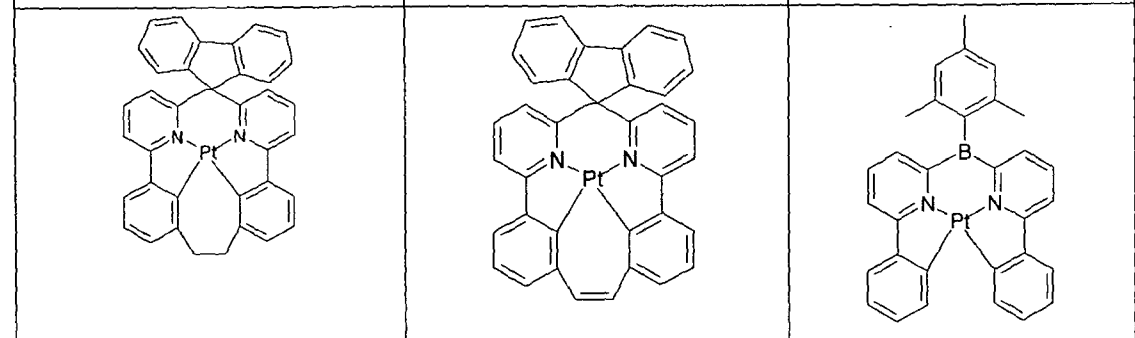


20



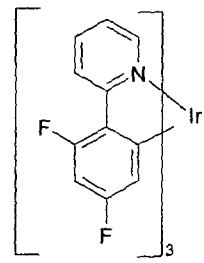
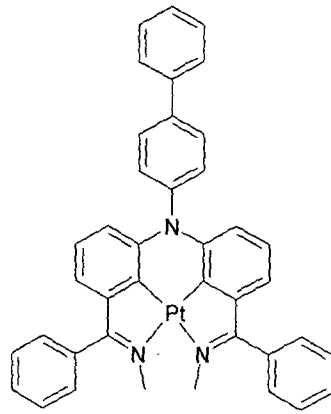
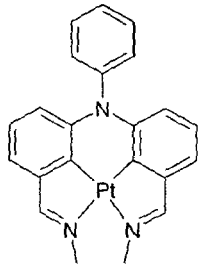
25

30

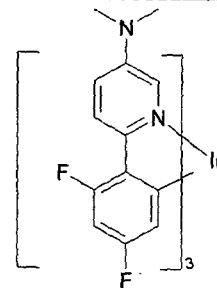
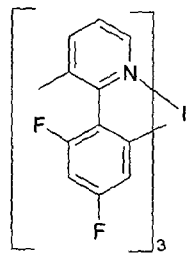
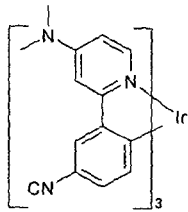


35

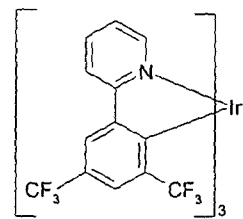
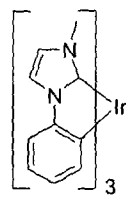
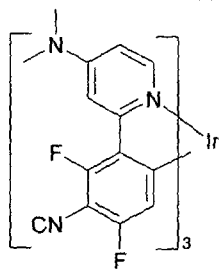
5



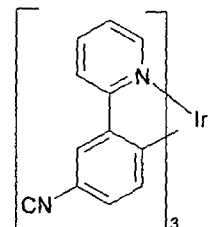
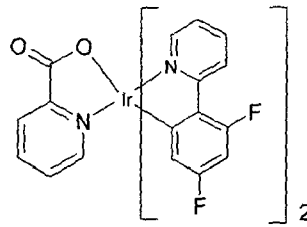
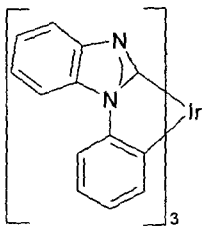
10



15

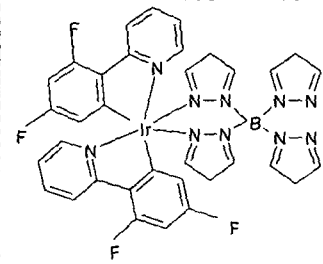
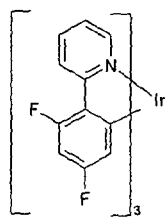
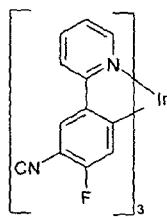


20

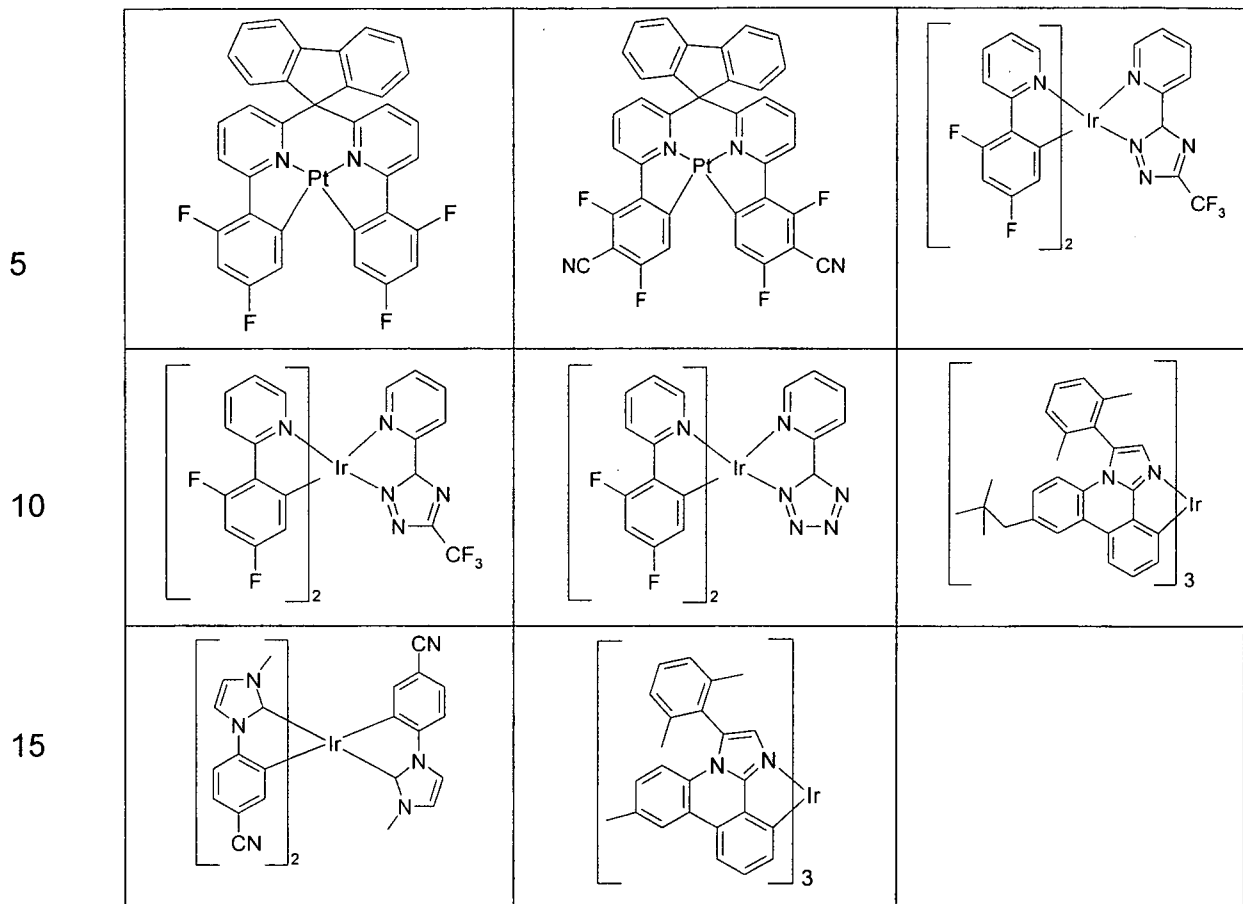


25

30



35



20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungs-
 gemäßige organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Loch-
 injektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockier-
 schicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht
 grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die
 25 emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder
 die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in
 WO 05/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metall-
 komplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden
 Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtrans-
 30 port- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO
 09/030981 beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die
 Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) als Elektronen-
 35 transportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektions-

schicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein. Wenn die Verbindung als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert ist, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat).

5

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

10

Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden.

15

In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) in einer Lochtransportschicht bzw. in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonblockierschicht eingesetzt.

20

In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82) einsetzen.

25

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

30

35

5 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägertgasublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

10 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

20 Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden.

25 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

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

35 1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) oder (2) bzw. Formel (16) bis (82), eingesetzt als Matrix-

- 60 -

material für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.

- 5
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Verbindungen gemäß Formel (1) oder (2) bzw. (16) bis (82) eignen sich nicht nur als Matrix für rot phosphoreszierende Verbindungen, sondern insbesondere auch für grün phosphoreszierende Verbindungen.
- 10
3. Im Gegensatz zu vielen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.
- 15
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
- 20
5. Auch bei Verwendung als Elektronentransportmaterial führen die erfindungsgemäßen Verbindungen zu sehr guten Eigenschaften in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

25

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

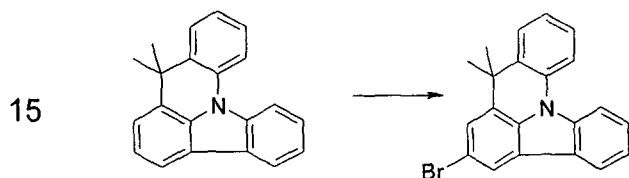
30

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbaren Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

35

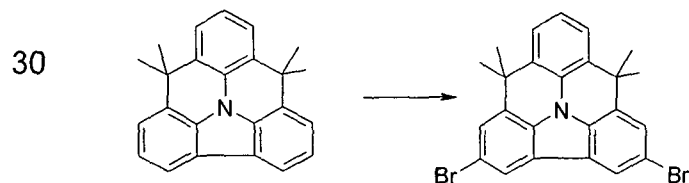
Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR (Palladium(II)acetat, Tri-*o*-tolylphosphin, Anorganika, Lösemittel) bezogen werden. Die Synthese von 8,8-Dimethyl-
 5 indolo[3,2,1-*de*]acridin und 7,7,11,11,-Tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]-
 indolo[2,3,4,5,6-*de*]acridine kann gemäß der Literatur (Chemische Berichte **1980**, 113, 1, 358-84) erfolgen. Ebenso ist die Synthese von 8H-Indolo-
 [3,2,1-*de*]phenazin (Journal of the Chemical Society **1958**, 4492-4) und B-
 10 [4-(1-Phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl]boronsäure (Advanced
 Functional Materials **2008**, 18, 4, 584-590) aus der Literatur bekannt.

Beispiel 1: 6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-*de*]acridin

6.3 g (22.2 mmol) 8,8-Dimethyl-indolo[3,2,1-*de*]acridin werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei
 -15 °C eine Lösung aus 8 g (45.1 mmol) NBS in 100 ml Acetonitril zu, lässt
 20 auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur.
 Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit
 CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und
 die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß
 ausgerührt und abgesaugt.

25 Ausbeute: 4.5 g (12 mmol), 57 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 97 %.

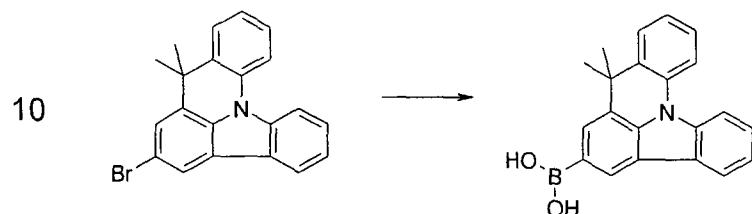
Beispiel 2: 2,5-Dibrom-7,7,11,11-tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolo[2,3,4,5,6-*de*]acridin

7.18 g (22.2 mmol) 7,7,11,11-Tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolo-
 35 [2,3,4,5,6-*de*]acridin werden in 150 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend
 tropft man unter Lichtausschluss bei 0 °C eine Lösung aus 8 g (45.1 mmol)

NBS in 100 ml CH₂Cl₂ hinzu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt.

5 Ausbeute: 8.1 g (16 mmol), 70 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 98 %.

Beispiel 3: 8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-6-boronsäure

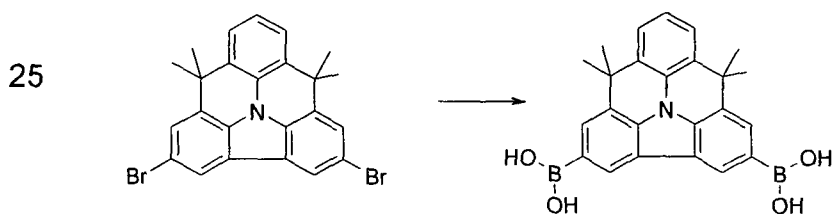


93.9 g (259 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei -70 °C 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur kommen gelassen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach ¹H-NMR einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 77 g (235 mmol), entsprechend 91 % der Theorie.

15

20

Beispiel 4: 7,7,11,11-Tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolo[2,3,4,5,6-de]acridin-2,5-bisboronsäure

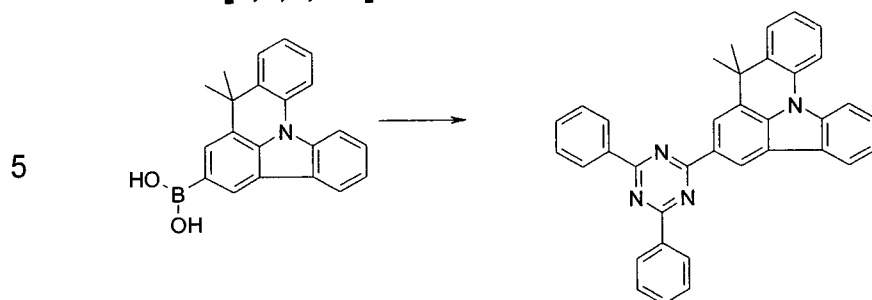


56.2 g (154 mmol) 2,5 Dibrom-7,7,11,11-tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]-indolo[2,3,4,5,6-de]acridin werden in 1400 mL trockenem THF gelöst, bei -70 °C 162 mL (404 mmol) einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 44.4 mL Trimethylborat (403 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf RT kommen gelassen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach ¹H-NMR einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 33 g (80 mmol), entsprechend 69 % der Theorie.

30

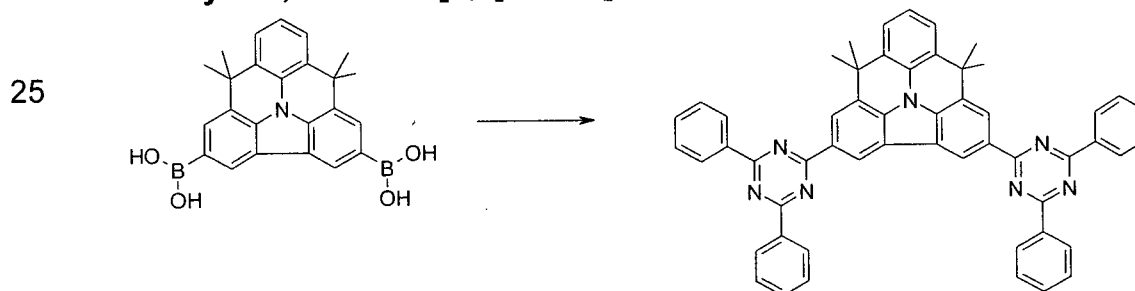
35

Beispiel 5: 6-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin



10 36 g (110.0 mmol) 8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-6-boronsäure,
29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g
(210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan
und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg
(3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)-
15 acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss
erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kiesel-
gel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur
Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlor-
methan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum
20 sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 46 g (89 mmol),
entsprechend 83 % der Theorie.

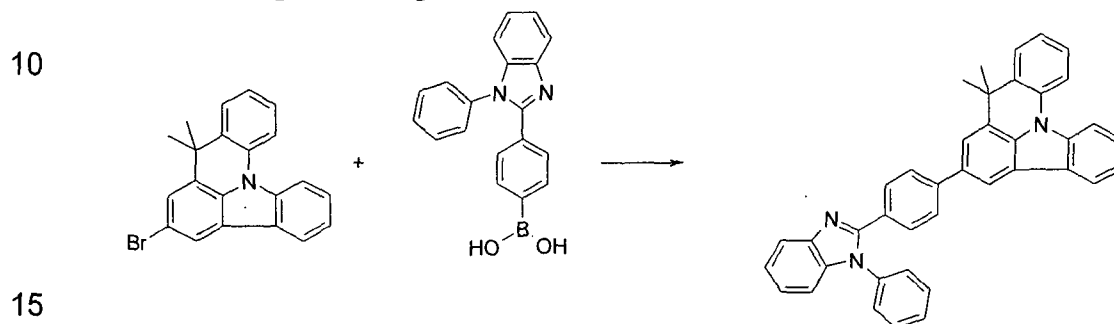
**Beispiel 6: 2,5-Bis(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-7,7,11,11-tetra-
methyl-7H,11H-benz[1,8]indolo[2,3,4,5,6-de]acridin**



30 22.6 g (55 mmol) 7,7,11,11-Tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolo-
[2,3,4,5,6-de]acridin-2,5-bisboronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-
diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden
in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu
dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und
35 dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktions-

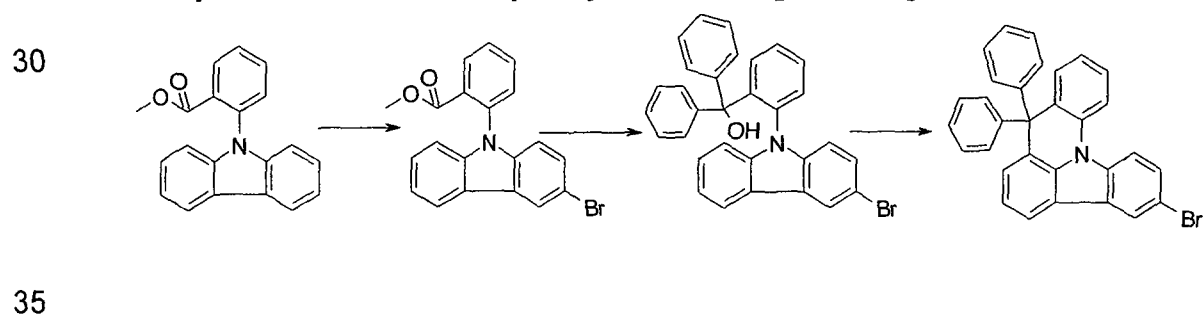
5
mischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 30 g (38 mmol), entsprechend 72 % der Theorie.

Beispiel 7: [6-(1-Phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenyl]-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin



20
25
Ein entgaste Suspension von 10.1 g (28 mmol) 6-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin und 9,42 g (30 mmol) Benzimidazolboronsäure und 7.8 g (31.5 mmol) Kaliumphosphat-hydrat in einem Gemisch aus 7.5 ml Dioxan, 15 ml Toluol und 18 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 0.27 g (0.9 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 33.5 mg (0.15 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss lässt man die Mischung erkalten. Der Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 10 ml Ethanol / Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 5 ml Ethanol gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und aus Dioxan umkristallisiert. Ausbeute: 12.46 g (22,5 mmol), 81 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 99.9 %.

Beispiel 8: 3-Brom-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1,-de]acridin



a) 2-(3-Brom-9H-carbazol)benzoesäuremethylester

62 g (207 mmol) 2-(9H-Carbazol)benzoesäuremethylester werden in 2000 mL DMF auf -10 °C gekühlt, portionsweise mit 37.3 g (207 mmol) NBS versetzt und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 72 g (190 mmol), 92% d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 98%.

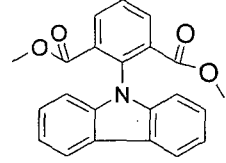
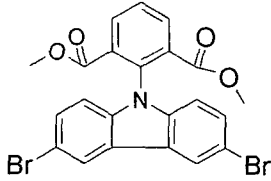
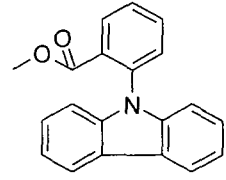
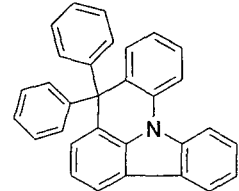
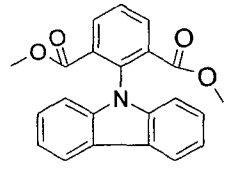
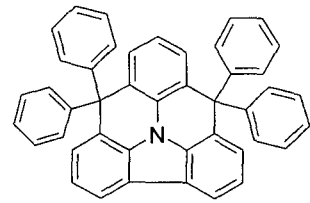
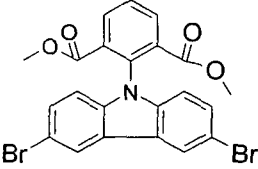
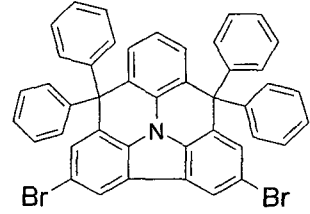
b) [2-(3-Brom-carbazol-9-yl)-phenyl]-diphenyl-methanol

21.3 g (86.7 mmol) Cer(III)-chlorid werden in 250 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur 30 g (78.9 mmol) 2-(3-Brom-9H-carbazol)benzoesäuremethylester, gelöst in 600 mL getrocknetem THF, zugetropft und 2.5 h gerührt. Die Mischung wird auf 0 °C gekühlt, mit 118.3 ml (236 mmol) 2M Phenylmagnesiumbromid in THF versetzt und über Nacht gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wird bei -30 °C vorsichtig mit Methanol gequencht. Die Reaktionslösung wird auf ein Drittel eingeeengt, mit 1 L CH₂Cl₂ versetzt, gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Ausbeute: 38.7 g (76.7 mmol), 97 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 94%.

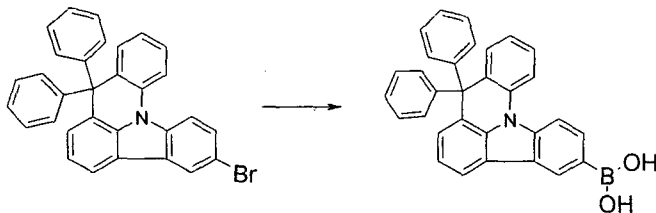
c) 3-Brom-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin

38.7 g (76.7 mmol) 2-[2-(3-Bromcarbazol-9-yl)-phenyl]-diphenyl-methanol werden in 750 mL entgastem Dichlormethan gelöst, mit einer Suspension aus 49.6 g Polyphosphorsäure und 33 mL Methansulfonsäure versetzt und für 1 h auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fällt ein Feststoff aus, der in CH₂Cl₂/THF (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20%iger NaOH vorsichtig alkalisiert, die Phasen werden getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus Heptan ausgerührt. Ausbeute: 22 g (45 mmol), 59% d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 95%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
9			63 %
10			71 %
11			59 %
12			56 %

20 **Beispiel 13: 8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-6-boronsäure**

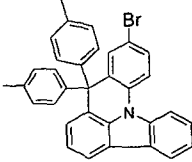
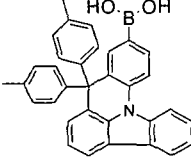
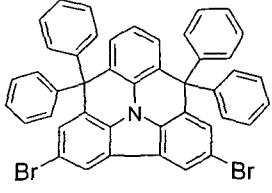
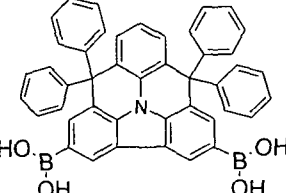


30 125.9 g (259 mmol) Brom-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst, bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, der nach $^1\text{H-NMR}$ einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt.

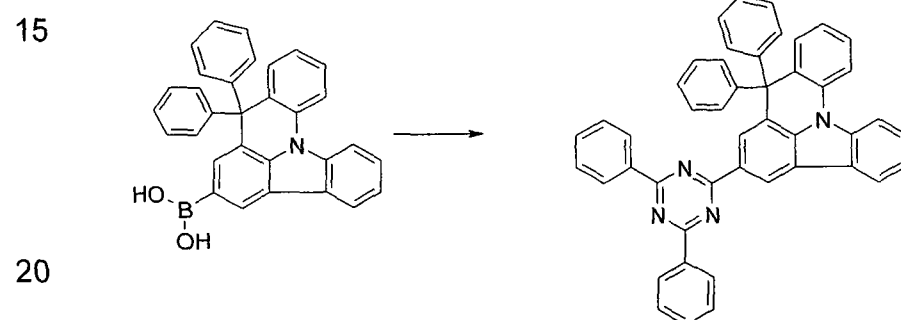
35 Ausbeute: 87.6 g (194 mmol), 75% d. Th., Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 96%.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

35

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
14	 <p>J.Mater.Chem.2009,19,76 61-7665</p>		61 %
15			55 %

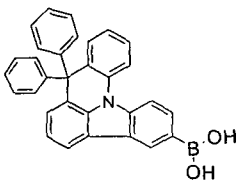
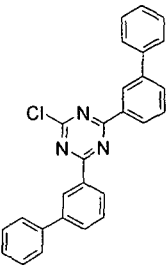
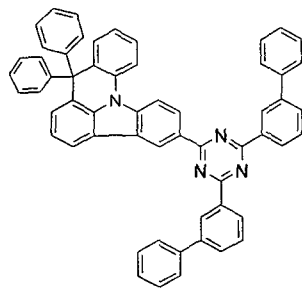
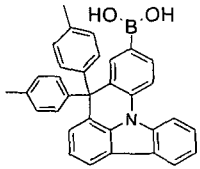
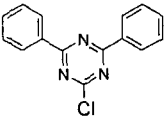
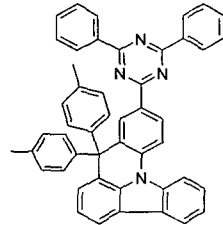
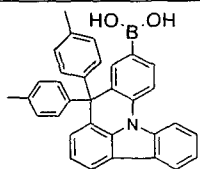
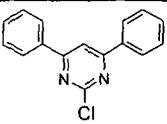
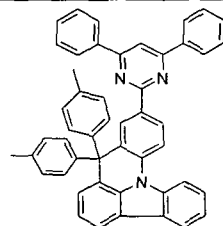
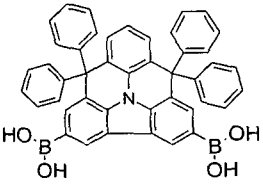
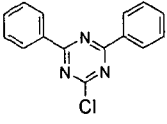
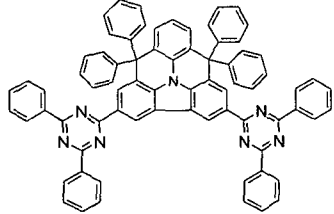
Beispiel 16: 6-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin



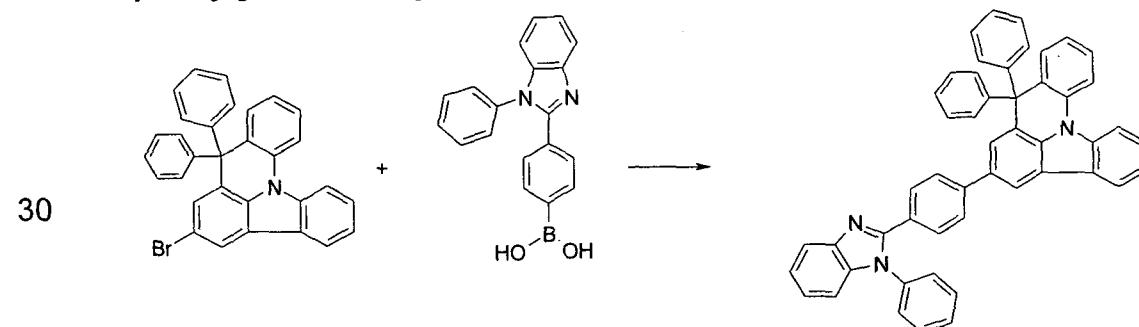
20 g (44 mmol) 8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-6-boronsäure, 11.7 g (44 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 2.9 g (27.4 mmol) Natriumcarbonat werden in 70 mL Toulol, 70 mL Dioxan und 50 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.44 mg (1.24 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 22.4 g (35 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

35

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5 17				67 %
10 18				72 %
15 19				61 %
20 20				66 %

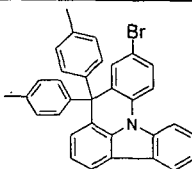
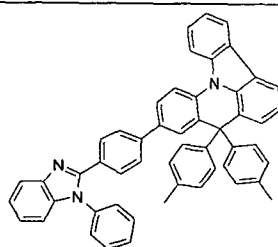
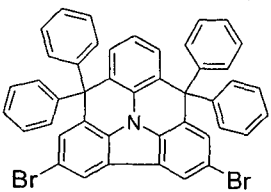
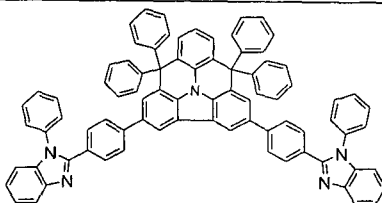
25 **Beispiel 21: 8,8-Diphenyl-6-[4-(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)-phenyl]-8H-indolo[3,2,1-de]acridin**



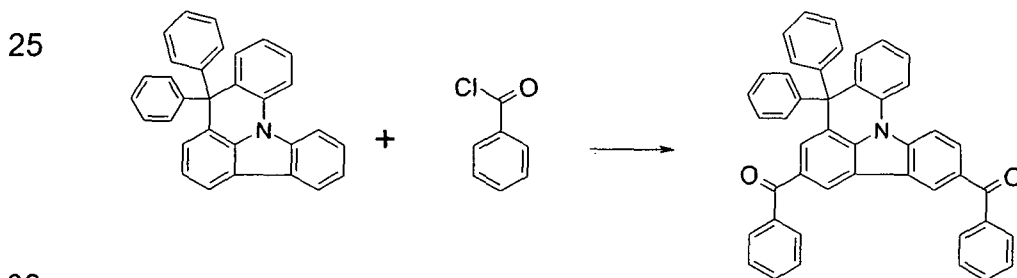
35 Ein entgaste Suspension von 13.6 g (28 mmol) 3-Brom-8,8-diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin, 9.42 g (30 mmol) Benzimidazolboronsäure und 7.8 g (31.5 mmol) Kaliumphosphat-hydrat in einem Gemisch aus 7.5 ml

Dioxan, 15 ml Toluol und 18 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 0.27 g (0.9 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 33.5 mg (0.15 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss lässt man die Mischung erkalten. Der Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit 10 ml Ethanol / Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 5 ml Ethanol gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und aus Dioxan umkristallisiert. Ausbeute: 16 g (23 mmol), 85 % d. Th., Reinheit nach ¹H-NMR ca. 99.9 %.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
22	 J. Mater. Chem. 2009, 19, 76 61-7665		73 %
23			65 %

Beispiel 24: (8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-yl)-phenylmethanon



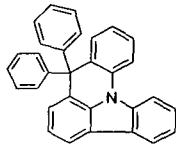
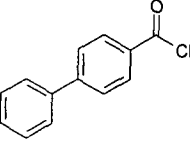
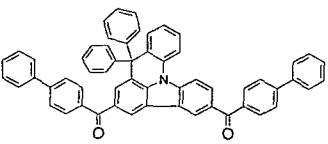
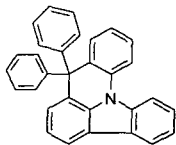
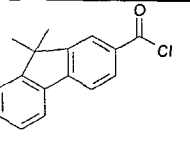
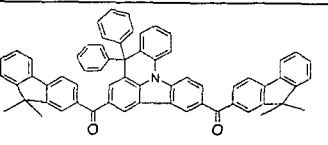
Eine entgaste Lösung von 6.1 g (18 mmol) 8,8-Diphenyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin in 40 ml Chloroform wird auf 0 °C gekühlt und mit 5 g (37 mmol) AlCl₃ versetzt. Dann wird bei dieser Temperatur 3.9 g Benzoylchlorid zuge-
 tropft und 8 h gerührt. Die Mischung wird mit 50 ml Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / iso-

- 70 -

Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9 %. Die Ausbeute beträgt 13.7 g (27 mmol), entsprechend 90 % der Theorie.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten

5

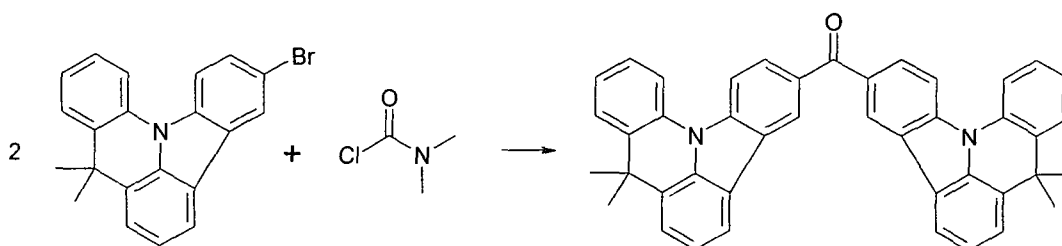
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25				72 %
26				83 %

10

15

Beispiel 27: Bis-(8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-d,e]acridin-3-yl)-methanon

20



25

Eine Lösung von 3-Brom-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (15.4 g, 43 mmol) in THF (250 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Butyllithium (26.6 mL einer 2.0 N Lösung in Hexan) versetzt, 1 h bei dieser Temperatur gerührt und mit einer Lösung von Dimethylcarbamoylchlorid (2.0 mL, 21 mmol) in THF (2 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach weiteren 2 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam auf Raumtemperatur erwärmt und auf Eiswasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und durch mehrfache Umkristallisation mit Dioxan aufgereinigt. Abschließende Sublimation im Hochvakuum ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 7 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) ergibt das Produkt in einer Reinheit von 99.9 % (5.2 g, 20 %).

35

Beispiel 28: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

5

In den folgenden Beispielen 29 bis 55 (siehe Tabellen 1 bis 3) werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 2 gezeigt.

10

15

20

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H3:CBP:TER1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material H3 in einem Volumenanteil von 55 %, CBP in einem Anteil von 35 % und TER1 in einem Anteil von 10 % in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen.

25

30

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz

35

- 72 -

(EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD80 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf 80 % der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z. B. 4000 cd/m² auf 3200 cd/m².

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 3 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt, teilweise in allen Parametern, in manchen Fällen ist nur eine Verbesserung von Effizienz oder Spannung oder Lebensdauer zu beobachten. Allerdings stellt bereits die Verbesserung eines der genannten Parameter einen signifikanten Fortschritt dar, weil verschiedene Anwendungen die Optimierung hinsichtlich unterschiedlicher Parameter erfordern.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als Matrixmaterialien (Hostmaterialien, Wirtsmaterialien) für phosphoreszierende Dotanden einsetzen. Hierbei kommen die Verbindungen H2 und H3 zum Einsatz. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Verbindung H1 und H4 verwendet. Es werden OLEDs mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 sowie dem rot emittierenden Dotanden TER1 gezeigt. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Bsp. 29 bis 32A zeigen OLEDs mit Materialien gemäß dem Stand der Technik und dienen als Vergleichsbeispiele.

Die Vorteile beim Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien für rot und grün emittierende OLEDs sind eine Steigerung der Lebensdauer bei gleichzeitiger Verringerung der Betriebs-

spannung und einer damit verbundenen signifikanten Erhöhung der Leistungseffizienz (siehe Bsp. 33-38). So erhält man bei Einsatz von H3 eine um 55 % erhöhte Lebensdauer gegenüber dem Stand der Technik H1, wobei sich die Leistungseffizienz ebenfalls sehr deutlich, nämlich um etwa 40 %, verbessert (vgl. Bsp. 38 und 32). Bei Einsatz von H2 in grün emittierenden OLEDs ist die Verbesserung in diesen Parametern ebenfalls sehr deutlich, fällt aber etwas geringer aus als bei H3. Gegenüber dem Stand der Technik H4 zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen noch deutlich höhere Verbesserungen in Bezug auf Effizienz, Spannung und Lebensdauer.

Im Falle roter Emission zeigt H2 etwas bessere Kenndaten als H3, die Leistungseffizienz erhöht sich hierbei um bis zu 30 %, wobei die Lebensdauer gegenüber dem Stand der Technik um etwa 35 % verbessert ist (vgl. Bsp. 35 und 30).

Insbesondere zeigen auch Verbindungen, die mit Phenylringen an der Brücke Y substituiert sind, gute Leistungsdaten. So zeigt z. B. H5 im Vergleich zu H3 eine bessere Lebensdauer bei fast identischer Leistungseffizienz (Beispiele 41 und 47). Das gleiche gilt für den Vergleich von H2 mit H9 (Beispiele 35 und 36).

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterialien

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich weiterhin als Elektronentransportmaterialien einsetzen. Hierbei kommt die Verbindung ETM2 zum Einsatz. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Verbindung Alq₃ sowie ETM1 verwendet. Die Bsp. 29 bis 32A zeigen OLEDs mit Materialien gemäß dem Stand der Technik und dienen als Vergleichsbeispiele. Gegenüber dem Stand der Technik zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen beim Einsatz als Elektronentransportmaterialien durch eine verbesserte Effizienz und geringere Betriebsspannung aus.

Wird eine aus LiF bestehende Elektroneninjektionsschicht verwendet, so erhält man beim Einsatz von ETM2 gegenüber Alq₃ eine um etwa 10 %

verbesserte Stromeffizienz, vor allem aber eine um etwa 30 % verbesserte Leistungseffizienz aufgrund der geringeren Betriebsspannung (vgl. Bsp. 29 und 39). Wird eine Mischung von ETM2 mit LiQ als Elektronentransportschicht eingesetzt (Bsp. 40), so lässt sich die Stromeffizienz von 54 cd/A auf 61 cd/A steigern. Verbunden mit der etwas geringeren Betriebsspannung erhält man durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung ETM2 damit eine signifikante Steigerung der Leistungseffizienz um etwa 20 % (vgl. Bsp. 40 mit Bsp. 32). In beiden Fällen (Bsp. 39 und 40) ist die Lebensdauer der Bauteile beim Einsatz von ETM2 leicht höher als beim Einsatz der Elektronentransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik. Verwendet man die Verbindung H11 mit Phenylringen an der Brücke als ETM und vergleicht mit der Verbindung ETM2 mit Methylgruppen an der Brücke so sieht man, dass sich die Lebensdauer leicht verbessern lässt, während die anderen Leistungsdaten in etwa gleich bleiben (Beispiele 55 und 40).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
29 (Vgl.)	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H1:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
30 (Vgl.)	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	H1 10 nm	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
31 (Vgl.)	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
32 (Vgl.)	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
32A (Vgl.)	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
33	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H2:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
34	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H3:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
35	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H2:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	H1 10 nm	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
36	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H2:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
37	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
38	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---

5

10

15

20

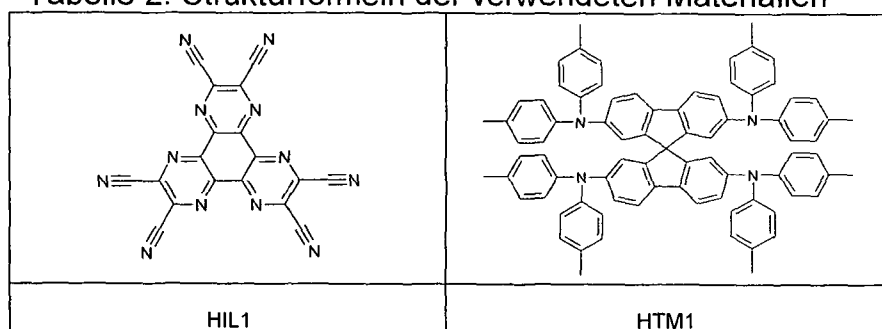
25

39	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H1:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	ETM2 20 nm	LiF 1 nm
40	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM2:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
41	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
42	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
43	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H7:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
44	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H8:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
45	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H9:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
46	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H10:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
47	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H11:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
48	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H12:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
49	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H13:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
50	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H14:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
51	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H15:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
52	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H16:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
53	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H14:IC1:TEG1 (30%:60%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
54	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H16:IC1:TEG1 (30%:60%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
55	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	H11:LiQ (50%:50%) 40 nm	---

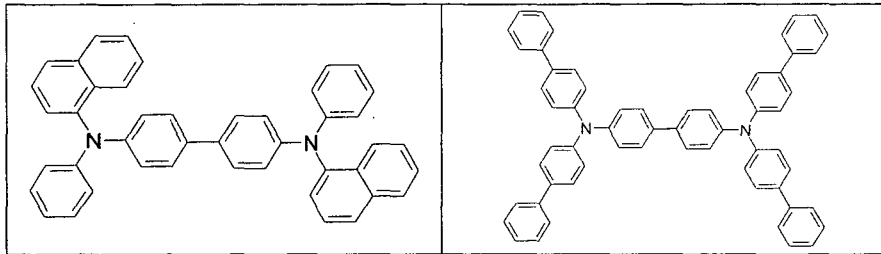
Tabelle 2: Strukturformeln der verwendeten Materialien

30

35



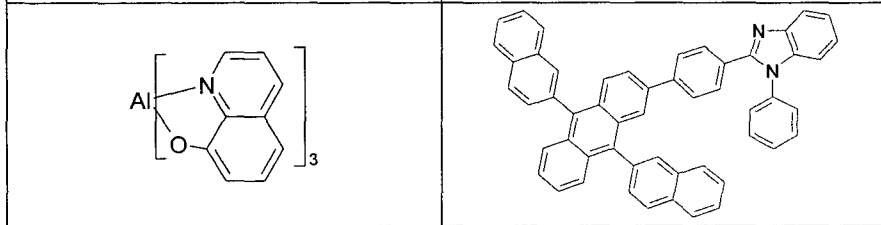
5



NPB

EBM1

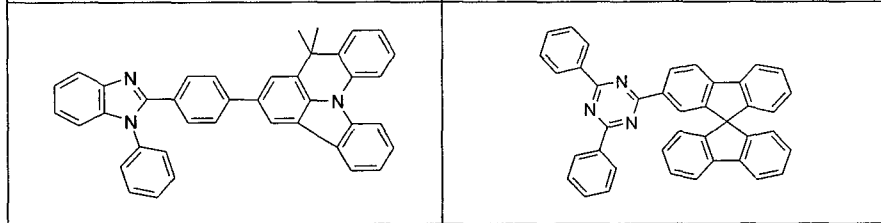
10



Alq₃

ETM1

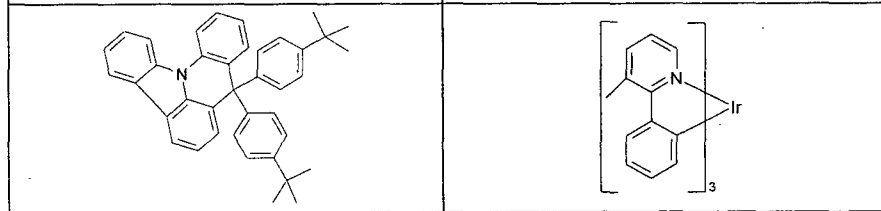
15



ETM2

H1

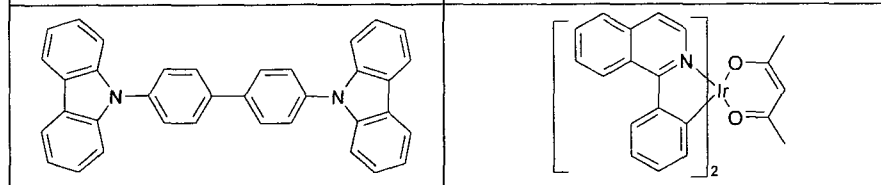
20



H4

TEG1

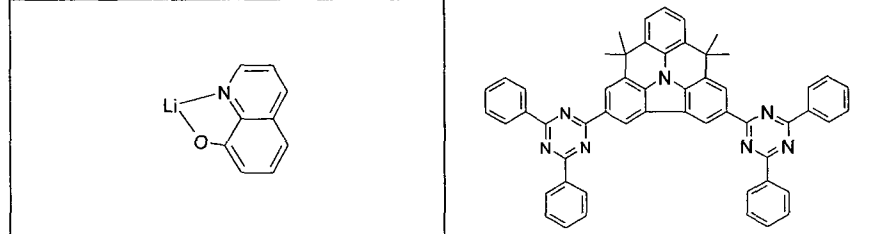
25



CBP

TER1

30

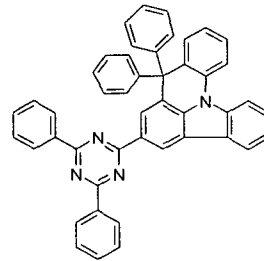
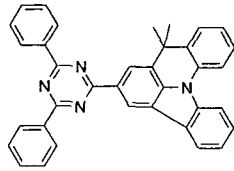


LiQ

H2

35

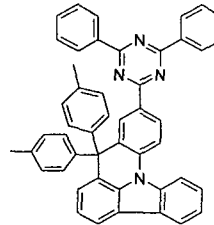
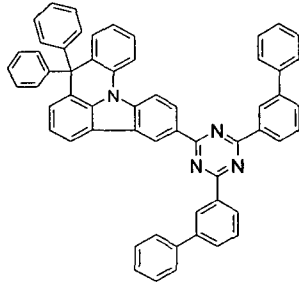
5



H3

H5

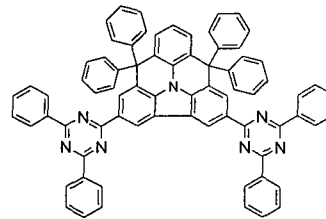
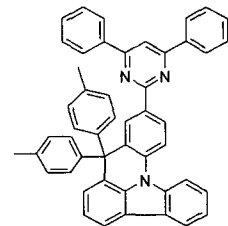
10



H6

H7

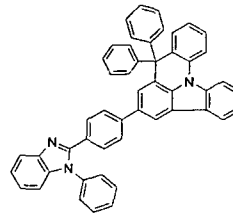
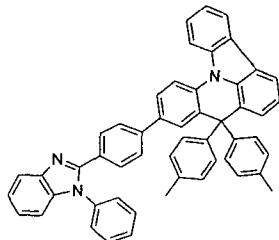
15



H8

H9

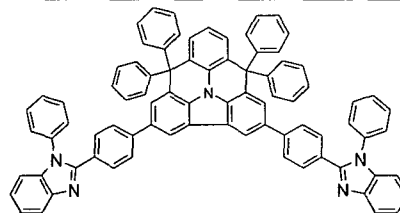
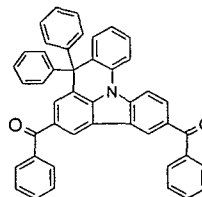
20



H10

H11

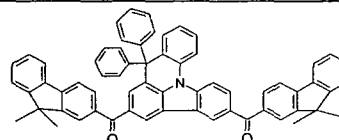
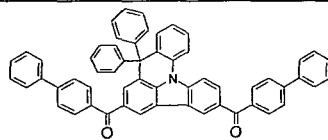
30



H12

H13

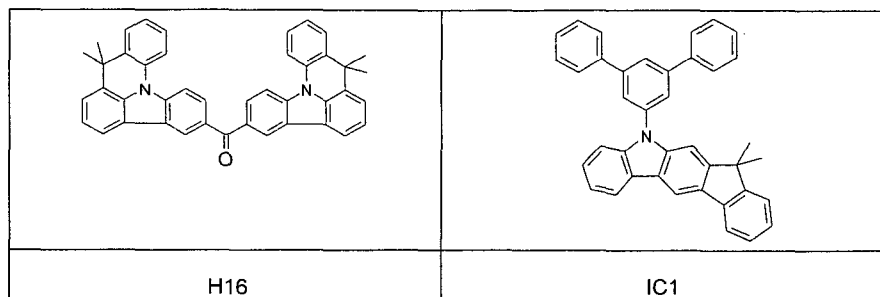
35



H14

H15

5



10

Tabelle 3: Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien und ETM in phosphoreszenten OLEDs

15

20

25

30

35

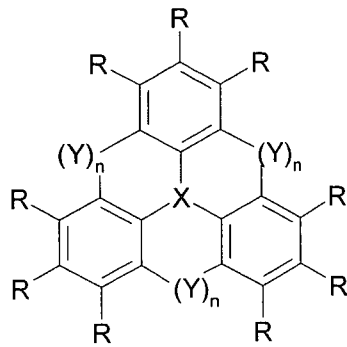
Bsp.	Spannung für 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	LD80 ab 4000 cd/m ²
29 (Vgl.)	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	0.69/0.31	230 h
30 (Vgl.)	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	0.68/0.32	250 h
31 (Vgl.)	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	0.36/0.61	440 h
32 (Vgl.)	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	0.37/0.60	400 h
32A (Vgl.)	4.9 V	46 cd/A	30 lm/W	0.37/0.60	270 h
33	4.6 V	8.4 cd/A	5.7 lm/W	0.69/0.31	310 h
34	4.6 V	8.2 cd/A	5.6 lm/W	0.68/0.31	330 h
35	4.8 V	9.8 cd/A	6.4 lm/W	0.69/0.32	340 h
36	3.7 V	59 cd/A	50 lm/W	0.36/0.60	590 h
37	3.6 V	58 cd/A	51 lm/W	0.36/0.61	670 h
38	3.4 V	55 cd/A	51 lm/W	0.36/0.61	620 h
39	4.3 V	7.9 cd/A	5.8 lm/W	0.69/0.32	250 h
40	4.3 V	61 cd/A	45 lm/W	0.37/0.61	410 h
41	3.5 V	56 cd/A	50 lm/W	0.36/0.61	740 h
42	3.8 V	52 cd/A	44 lm/W	0.36/0.60	710 h
43	4.7 V	8.5 cd/A	5.7 lm/W	0.69/0.31	290 h
44	4.4 V	7.8 cd/A	5.5 lm/W	0.69/0.31	360 h
45	3.7 V	58 cd/A	49 lm/W	0.36/0.61	660 h
46	4.4 V	52 cd/A	37 lm/W	0.36/0.61	510 h
47	4.5 V	49 cd/A	34 lm/W	0.36/0.60	480 h
48	4.0 V	57 cd/A	44 lm/W	0.36/0.60	530 h
49	4.6 V	47 cd/A	32 lm/W	0.36/0.60	420 h
50	3.9 V	55 cd/A	44 lm/W	0.36/0.61	620 h
51	4.8 V	7.9 cd/A	5.2 lm/W	0.69/0.31	380 h
52	3.4 V	57 cd/A	53 lm/W	0.36/0.60	640 h
53	4.1 V	53 cd/A	41 lm/W	0.36/0.61	700 h
54	3.5 V	53 cd/A	47 lm/W	0.36/0.61	730 h
55	4.3 V	63 cd/A	45 lm/W	0.36/0.61	450 h

Patentansprüche

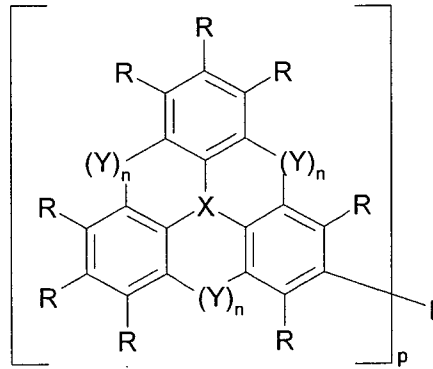
1. Verbindung gemäß der Formel (1) oder Formel (2),

5

10



Formel (1)



Formel (2)

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder P=O;

20

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(R)₂, NR, O, S, C=O, C=S, C=NR, C=C(R)₂, Si(R)₂, BR, PR, AsR, SbR, BiR, P(=O)R, As(=O)R, Bi(=O)R, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ oder eine chemische Bindung mit der Maßgabe, dass nicht alle drei Gruppen Y in einer Einheit gleichzeitig für eine Einfachbindung stehen;

25

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder

35

5
10
15
20
25
30
35

CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 80 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar, C(=O)R², P(=O)(Ar)₂, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryl-oxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann;

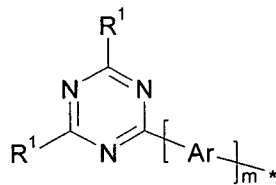
- 5 R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einem aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;
- 10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5-30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste Ar, welche an dasselbe N-Atom oder P-Atom binden, auch durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $N(R^2)$, $C(R^2)_2$ oder O, miteinander verbrückt sein;
- 15 L ist eine bivalente oder höher valente geradkettige Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylen-, Alkyliden-, Alkylenoxy- oder Thioalkylenoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylen- oder Alkynylengruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die mit jeweils einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)R^1$, $S=O$, SO_2 , $-O-$, $-S-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 80 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder $P(R^1)_{3-p}$, $P(=O)(R^1)_{3-p}$, $C(R^1)_{4-p}$, $Si(R^1)_{4-p}$, $N(Ar)_{3-p}$ oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; oder L ist eine chemische Bindung;
- 20
- 25
- 30
- 35

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei für n = 0 statt Y ein Wasserstoff oder Rest R¹ vorhanden ist, mit der Maßgabe, dass pro Einheit mindestens zwei Indizes n ungleich 0 sind;

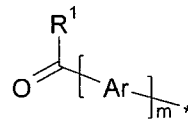
5 p ist 2, 3, 4, 5 oder 6, mit der Maßgabe, dass p nicht größer ist als die maximale Valenz von L;

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rest R für eine der Gruppen der folgenden Formeln (3) bis (6) steht,

10

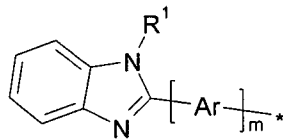


Formel (3)

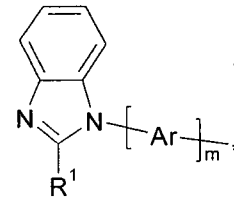


Formel (4)

15



Formel (5)

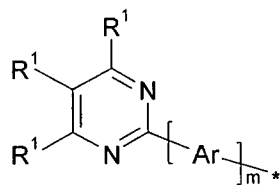


Formel (6)

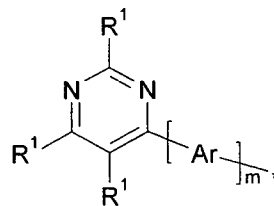
20

und/oder dass mindestens eine Gruppe Y für N-R steht und das an den Stickstoff gebundene R für eine Gruppe der folgenden Formeln (7) bis (9) steht,

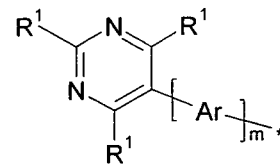
25



Formel (7)



Formel (8)

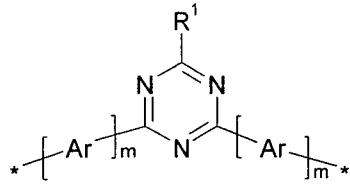


Formel (9)

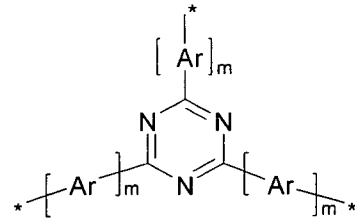
30

und/oder dass mindestens eine Gruppe L für eine Gruppe der folgenden Formeln (10) bis (15) steht,

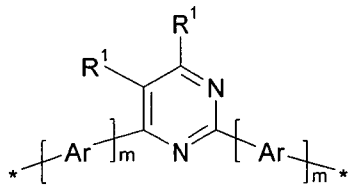
35



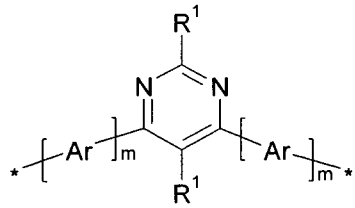
Formel (10)



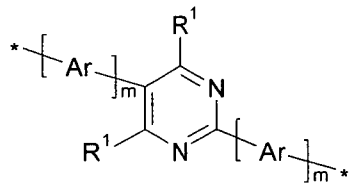
Formel (11)



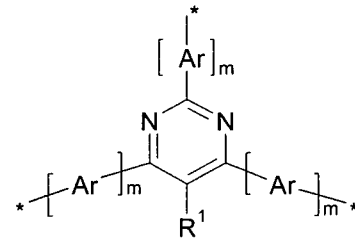
Formel (12)



Formel (13)



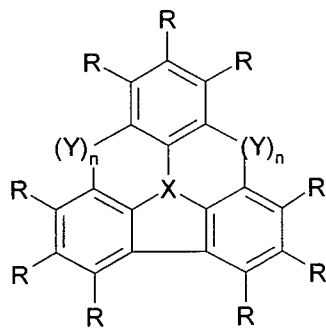
Formel (14)



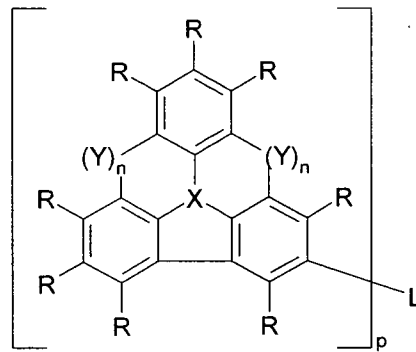
Formel (15)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und der Index m für 0 oder 1 steht; * deutet dabei die Position der Bindung der Gruppe gemäß Formel (3) bis (15) an.

2. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (16), (17) oder (18),



Formel (16)



Formel (17)

5

10

15

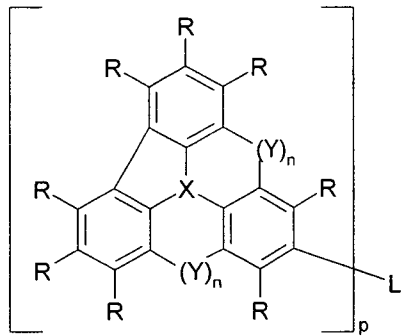
20

25

30

35

5



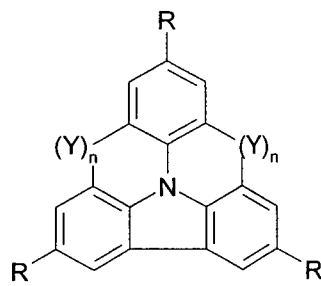
Formel (18)

10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

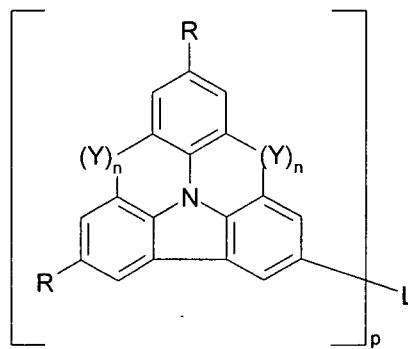
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß den Formeln (19) bis (24),

15



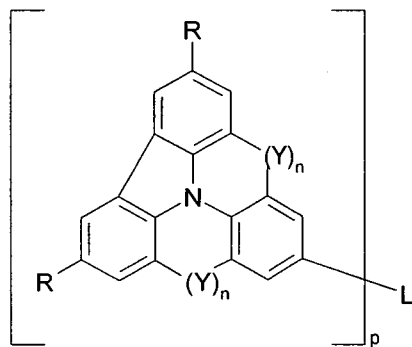
Formel (19)

20



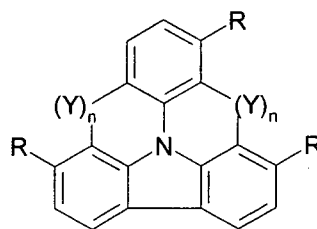
Formel (20)

25



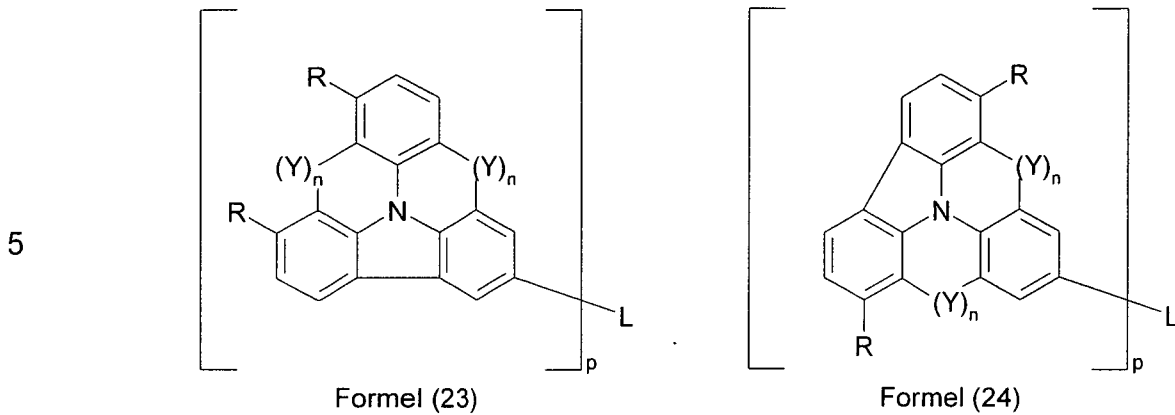
Formel (21)

30



Formel (22)

35



10 wobei Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O, S, C(R)₂ oder NR, bevorzugt C(R)₂ oder NR steht oder auch ein Y für eine Einfachbindung steht, die als nicht substituiert gezeichneten C-Atome auch durch D statt H substituiert sein können und die weiteren

15 Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass L eine mindestens bivalente geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die mit jeweils

20 einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein mindestens bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen ist, welches durch

25 einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; oder L ist eine chemische Bindung; oder L ist eine Gruppe gemäß einer der Formeln (10) bis (15).

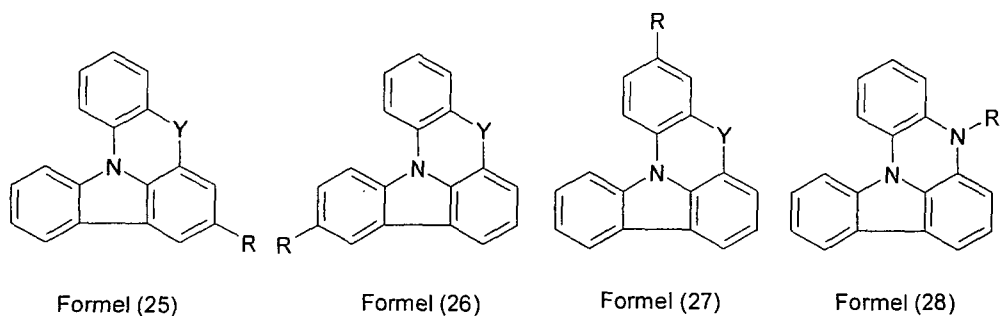
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R gleich oder verschieden bei jedem

30 Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar)₂, C(=O)Ar, einer geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder

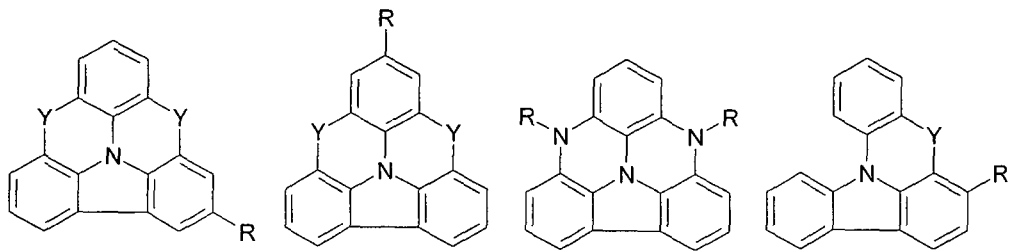
35 mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere

nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei wenigstens ein Rest R eine Gruppe der Formel (3) bis (9) darstellt.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen R, die in Y gebunden sind, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können, oder dass ein Rest R, wenn Y für C(R)₂ steht, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen und der andere an dieses Kohlenstoffatom gebundene Rest R ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, darstellt.
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 gemäß den Formeln (25) bis (82),



5



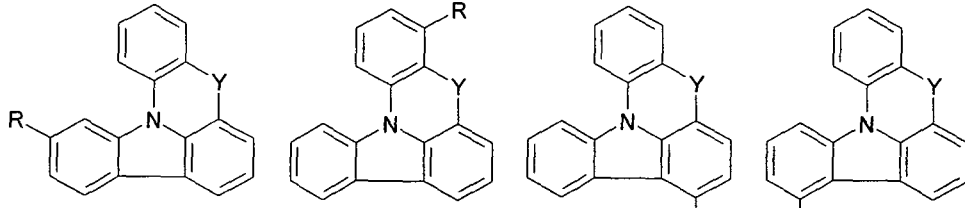
Formel (29)

Formel (30)

Formel (31)

Formel (32)

10



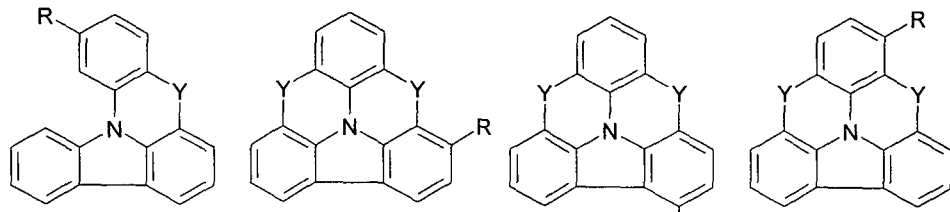
Formel (33)

Formel (34)

Formel (35)

Formel (36)

15



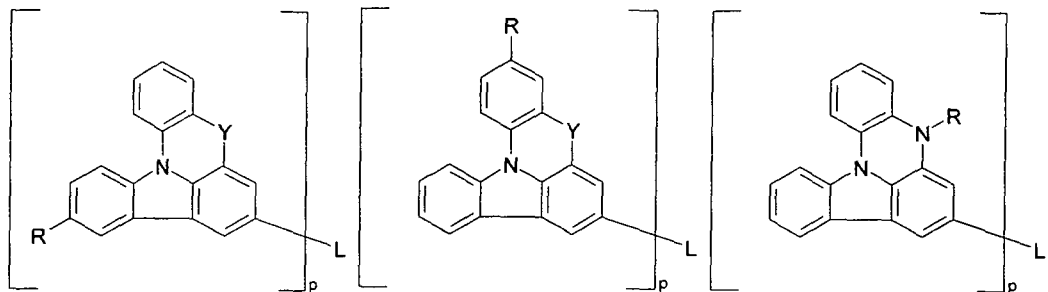
Formel (37)

Formel (38)

Formel (39)

Formel (40)

20

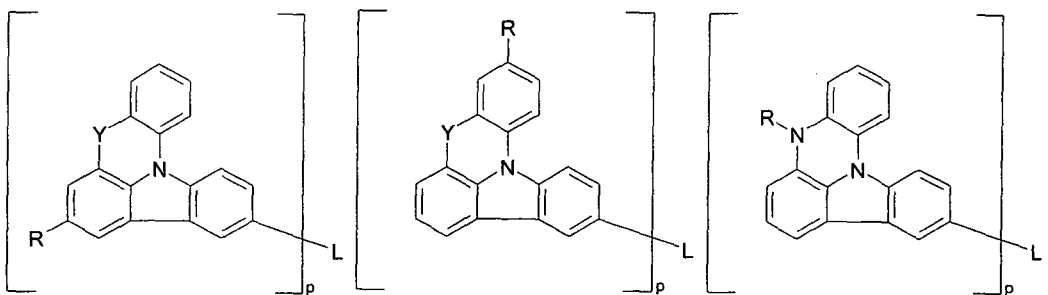


Formel (41)

Formel (42)

Formel (43)

25

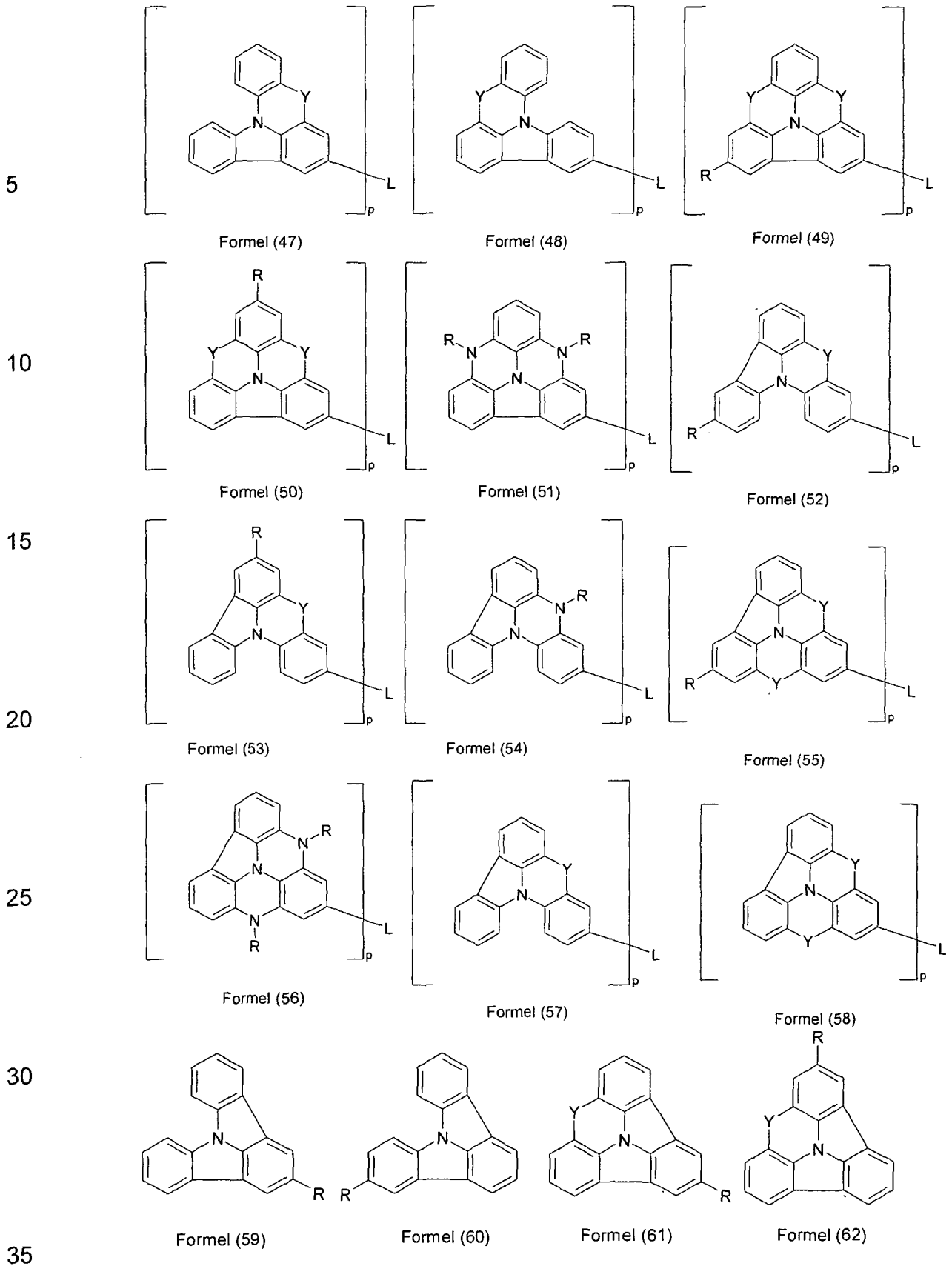


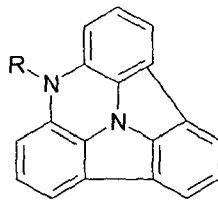
Formel (44)

Formel (45)

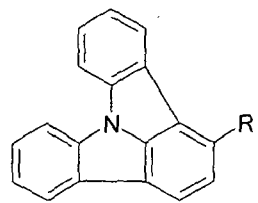
Formel (46)

35

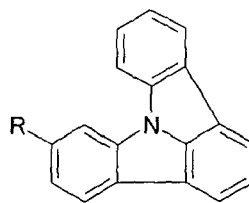




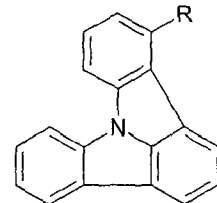
Formel (63)



Formel (64)

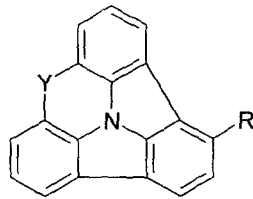


Formel (65)

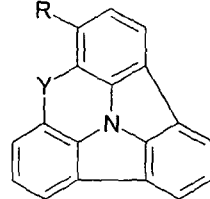


Formel (66)

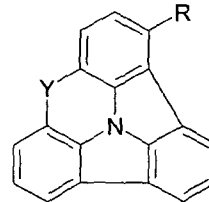
5



Formel (67)

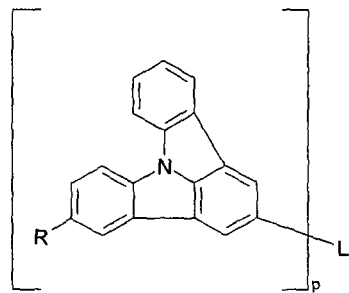


Formel (68)

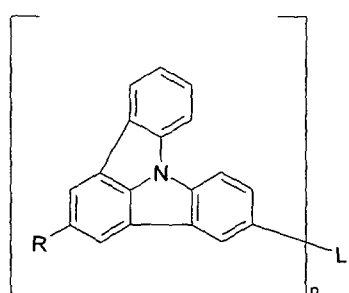


Formel (69)

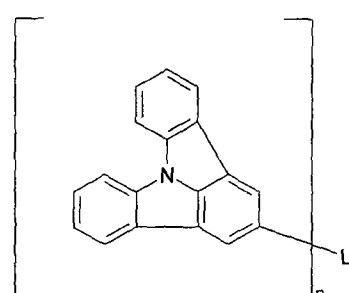
10



Formel (70)

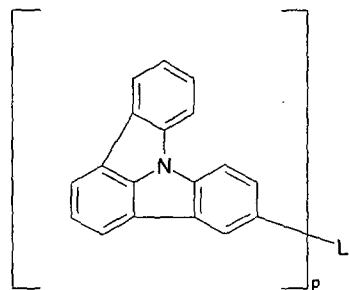


Formel (71)

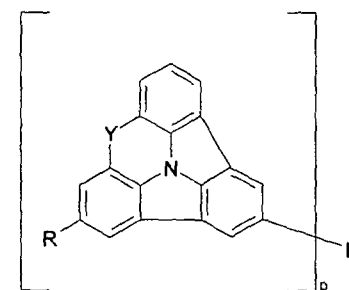


Formel (72)

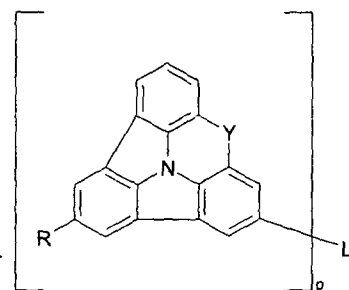
15



Formel (73)

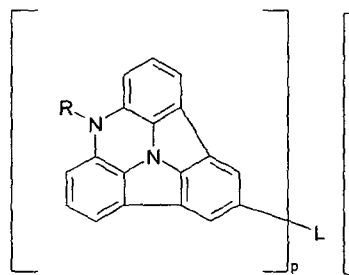


Formel (74)

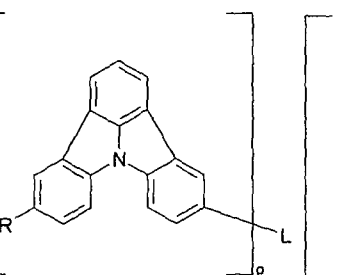


Formel (75)

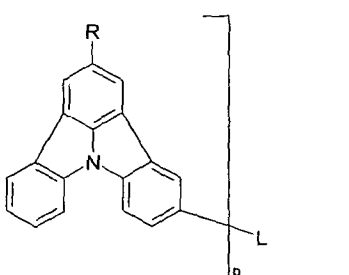
20



Formel (76)



Formel (77)

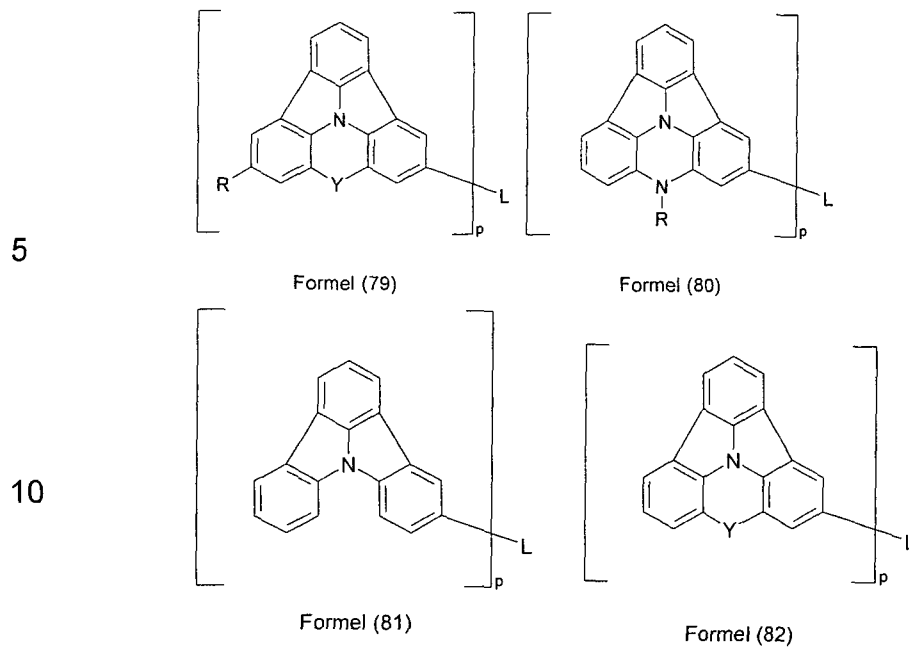


Formel (78)

25

30

35



15 wobei R eine Gruppe gemäß einer der Formeln (3) bis (6) darstellt bzw. in Formel (28), (31), (42), (46), (51), (54), (56), (63) oder (76) auch eine Gruppe gemäß einer der Formeln (7) bis (9) und wobei L in Formel (47), (48), (57), (58), (72), (73), (81) oder (82) eine Gruppe gemäß einer der Formeln (10) bis (15) darstellt, Y gleich oder ver-

20 schieden, bevorzugt gleich bei jedem Auftreten für C(R)₂ oder NR steht, wobei R, welches in der C(R)₂- oder NR-Gruppe gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches

25 Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen und bevorzugt mindestens einer der Reste R in diesen Gruppen ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen darstellt, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, steht; weiterhin können die als nicht substituiert gezeichneten C-Atome auch durch D statt H substituiert sein,

30 und die weiteren Symbole und Indizes weisen die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen auf.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen der Formeln (16) bis (82) jeweils in der Position para zum zentralen Atom X einen Rest R auf-
- 35 weisen, wobei die Substituenten R in der para-Position von X, die nicht

5 für eine Gruppe der Formel (3) bis (6) stehen, für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, insbesondere für eine Phenylgruppe, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, stehen.

10 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in den Strukturen der Formeln (3) bis (15) das Symbol R^1 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das keine kondensierten Aromaten mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen aufweist und welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, steht, bevorzugt für Phenyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta- oder para-Terphenyl, Quaterphenyl oder
15 1- oder 2-Naphthyl, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

20 10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar in den Formeln (3) bis (15) für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das keine kondensierten Aromaten mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen aufweist und welches mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein kann, steht.

25 11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Reaktionsschritte:
a) Synthese des Grundgerüsts, welches statt der Gruppe R eine reaktive Abgangsgruppe trägt; und
30 b) Einführung der Gruppe R, bevorzugt durch eine Kupplungsreaktion.

35 12. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei ein oder mehrere Bindungen der Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

- 92 -

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.
- 5 14. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 12, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“.
- 10
- 15
15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht eingesetzt wird.
- 20
- 25

30

35