

(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
26. Mai 2011 (26.05.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/060877 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/006607
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
28. Oktober 2010 (28.10.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2009 053 645.0
17. November 2009 (17.11.2009) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **PARHAM, Amir, Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **KAISER, Joachim** [DE/DE]; Bismarckstrasse 70, 64293 Darmstadt (DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Im Bruehl 101, 63329 Egelsbach (DE). **KROEBER, Jonas, Valentin** [DE/DE]; Fahrgasse 4, 60311 Frankfurt am Main (DE). **ANÉMIAN, Rémi, Manouk** [FR/DE]; Sandweg 64, 60316 Frankfurt (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, RS, 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 2011/060877 A2

(54) **Title:** MATERIALS FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES

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

(57) **Abstract:** The invention relates to organic light emitting devices containing fluorene derivatives and spirobifluorene derivatives as matrix material for phosphorescent emitters.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Fluorenderivate und Spirobifluorenderivate als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittoren enthalten.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Fluoren- und Spirobifluorenderivate als Matrixmaterialien enthalten.

Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings sind noch weitere Verbesserungen erforderlich. So gibt es insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

Insbesondere sind bei den Elektronentransportmaterialien noch Verbesserungen der Eigenschaften notwendig, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials sind häufig limitierend für die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Dabei wäre es wünschenswert, Elektronentransportmaterialien zur Verfügung zu haben, welche zu einer besseren Elektroneninjektion in die emittierende Schicht führen, da eine elektronenreichere Emissionsschicht zu einer besseren Effizienz führt. Außerdem kann durch eine bessere Injektion die Betriebsspannung gesenkt werden. Hierfür sind

- 2 -

daher weitere Verbesserungen des Elektronentransportmaterials erforderlich.

Weiterhin besteht generell noch Verbesserungsbedarf bei der Prozessierbarkeit der Materialien, da viele Materialien, die gemäß dem Stand der Technik in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, dazu neigen, an der Aufdampfquelle im Herstellungsprozess der Elektrolumineszenzvorrichtung zu kristallisieren und somit die Aufdampfquelle im Betrieb zu verstopfen. Diese Materialien können daher nur unter erhöhtem technischen Aufwand in der Massenproduktion eingesetzt werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen, die AlQ_3 als Elektronenleiter verwenden, sind schon lange bekannt und wurden schon 1993 in US 4,539,507 beschrieben. AlQ_3 wird seither häufig als Elektronentransportmaterial verwendet, hat allerdings mehrere Nachteile: Es lässt sich nicht rückstandsfrei aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teilweise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes Problem darstellt. Dies hat zur Folge, dass die Aufdampfquellen immer wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des Weiteren gelangen Zersetzungsprodukte von AlQ_3 in die OLED, die dort zu einer verringerten Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen. AlQ_3 hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke erhöhen; dies ist mit AlQ_3 wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ_3 . Als ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von AlQ_3 , die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar.

35

Es besteht also weiterhin Bedarf an Elektronentransportmaterialien, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen. Es wurde nun überraschend gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die bestimmte, im Folgenden aufgeführte, Triazinderivate als Elektronentransportmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, daß zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was zu höheren Leistungseffizienzen führt.

Auch bei phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen sind noch Verbesserungen der oben genannten Eigenschaften erforderlich. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien.

Weiterhin werden Ketone (WO 04/093207), Phosphinoxide und Sulfone (WO 05/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebsspannungen und lange Lebensdauern erzielt. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Kompatibilität mit Metallkomplexen, welche Ketoketonat-Liganden enthalten, beispielsweise Acetylacetonat.

Weiterhin werden Metallkomplexe, beispielsweise BA1q oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-zink(II), als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf

- 4 -

insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die chemische Stabilität. Rein organische Verbindungen sind häufig stabiler als diese Metallkomplexe. So sind einige dieser Metallkomplexe hydrolyseempfindlich, was die Handhabung der Komplexe erschwert.

5 Insbesondere besteht noch Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, welche gleichzeitig zu hohen Effizienzen, langen Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen führen und welche auch mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonat-Liganden tragen, kompatibel sind.

10

Überraschend wurde gefunden, dass Fluorenderivate, welche mit Triazin oder anderen elektronenarmen Stickstoffheterocyclen substituiert sind und welche gleichzeitig mit Carbazol oder Carbazolderivaten substituiert sind, insbesondere Spirobifluorenderivate, sich sehr gut als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eignen und in dieser Verwendung zu OLEDs führen, welche gleichzeitig hohe Effizienzen, lange Lebensdauern und geringe Betriebsspannungen aufweisen, auch mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonatliganden enthalten.

15

20

In der US 6,229,012 und US 6,225,467 ist die Verwendung von Fluorenderivaten, welche mit Triazingruppen substituiert sind, als Elektronentransportmaterial in OLEDs offenbart. Es ist der Anmeldung jedoch nicht zu entnehmen, dass sich diese Materialien auch als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eignen.

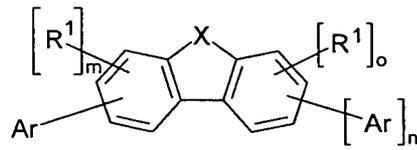
25

In der WO 05/053055 wird die Verwendung von Triazinderivaten, insbesondere von Spirobifluorenderivaten, welche mit Triazingruppen substituiert sind, als Lochblockiermaterial in phosphoreszierenden OLEDs offenbart. Es ist der Anmeldung jedoch nicht zu entnehmen, dass sich diese Materialien auch als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eignen.

30

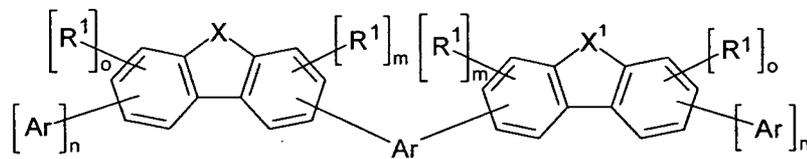
Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b),

35



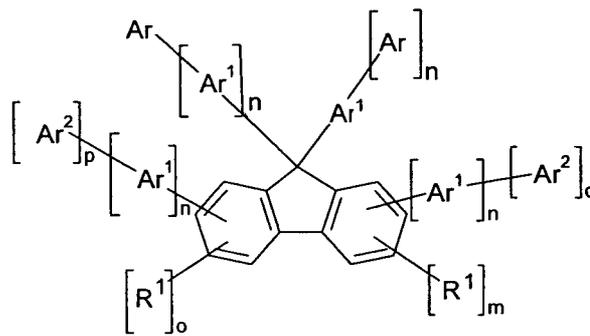
5

Formel (1)



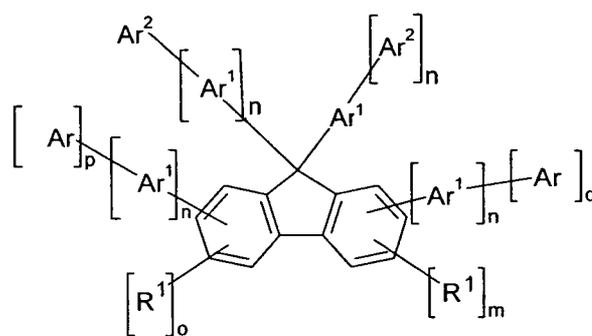
10

Formel (2)



15

Formel (3a)



25

Formel (3b)

30

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

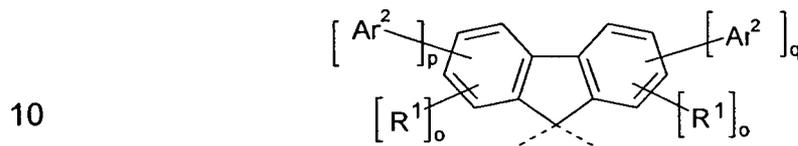
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Heteroaryl-
gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazin,

35

- 6 -

Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyridin, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, 1,3,4-Oxadiazol, Benzimidazol oder Thiazol, welche jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R^1 substituiert sein kann;

5 X ist eine Gruppe gemäß Formel (4), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung an die beiden Benzolringe andeutet:



Formel (4)

15 oder X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $B(Ar^2)$, $C(Ar^2)_2$, $C(Ar^1Ar^2)$, $Si(Ar^2)_2$, $C=C(Ar^2)_2$ oder $C=NAr^2$;

20 X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden X oder eine bivalente Brücke ausgewählt aus $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=C(R^1)_2$, $C=NR^1$, $B(Ar^1)$, $C(Ar^1)_2$, $Si(Ar^1)_2$, $C=C(Ar^1)_2$ oder $C=NAr^1$;

25 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^2=CR^2Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere bevorzugt 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=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F,

35

- 7 -

5 Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R¹ auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

15 Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar¹, welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus B(R²), C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²), P(R²) und P(=O)R², miteinander verknüpft sein;

25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest, bevorzugt ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

30

n ist 0 oder 1;

m ist 0, 1, 2 oder 3;

35

- 8 -

o ist 0, 1, 2, 3 oder 4, wenn $m = 0$ ist und ist 0, 1, 2 oder 3, wenn $m = 1$ ist,

p, q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $p + q$ gleich 1 oder 2 ist,

5

wobei die Verbindung der Formel (1), (2), (3a) oder (3b) mindestens eine Gruppe Ar^2 aufweist, wobei Ar^2 ausgewählt ist aus einer Carbazolgruppe, einer Azacarbazolgruppe, einer cis- oder trans-Indenocarbazolgruppe, einer cis- oder trans-Indenoazacarbazolgruppe oder einer cis- oder trans-Indolocarbazolgruppe, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, mit der Maßgabe, dass die Gruppe Ar^2 nicht mit der Gruppe Ar in Konjugation steht.

15

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

20

25

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht not-

35

wendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 - oder sp^2 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diaryl-ether, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *i*-Propyl, *n*-Butyl, *i*-Butyl, *s*-Butyl, *t*-Butyl, 2-Methylbutyl, *n*-Pentyl, *s*-Pentyl, *tert*-Pentyl, 2-Pentyl, Cyclopentyl, *n*-Hexyl, *s*-Hexyl, *t*-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Methylpentyl, *n*-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, *n*-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden und unter einer Alkenylgruppe insbesondere Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl und unter einer Alkynylgruppe insbesondere Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl.

Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy, *i*-Propoxy, *n*-Butoxy, *i*-Butoxy, *s*-Butoxy, *t*-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann,

- 10 -

werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, 5 Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, 10 Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 15 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 20 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.

25

Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) und (3b) eine Glasübergangstemperatur T_G von größer als 70 °C auf, besonders bevorzugt größer als 90 °C, ganz besonders bevorzugt größer als 110 °C.

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt für die verwendeten Symbole und Indices in den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3a) oder (3b):

35

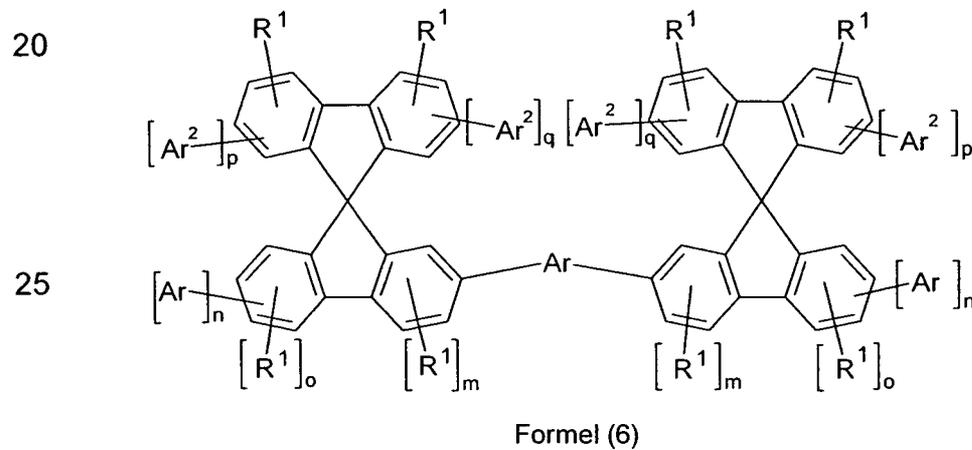
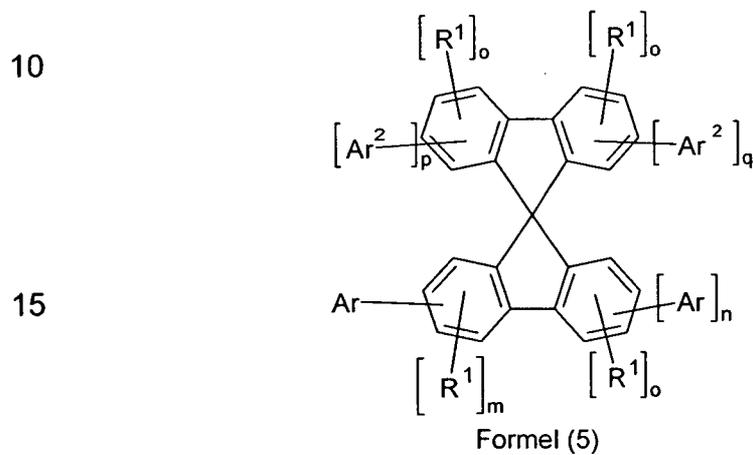
- 11 -

- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Triazin, Pyrimidin oder Pyrazin, insbesondere Triazin, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;
- 5 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe gemäß Formel (4), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung an die beiden Benzolringe andeutet,
- 10 X^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$ oder $C=C(R^1)_2$, bevorzugt $C(R^1)_2$.
- 15 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 20
- 25 Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10, aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;
- 30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 35

- 12 -

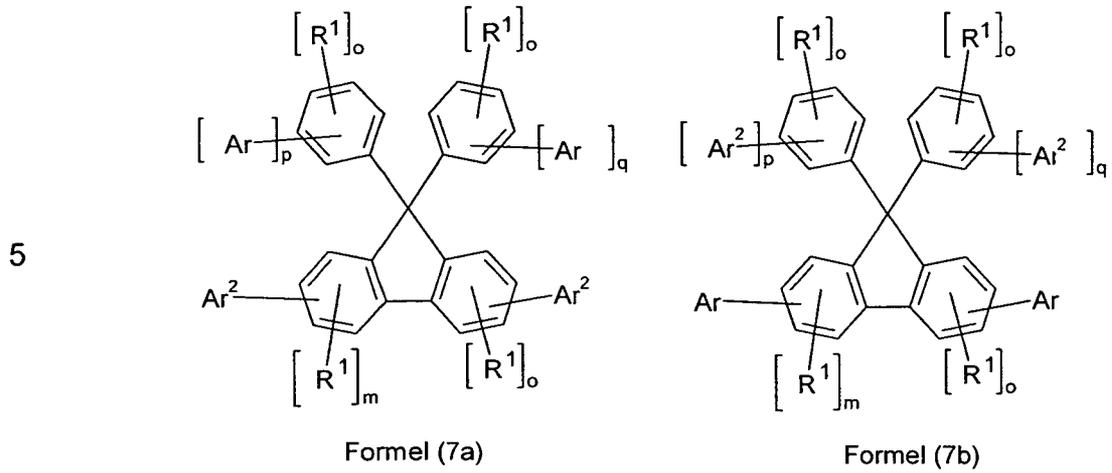
Ar^2 ist bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbazol, Azacarbazol, Indenocarbazol und Indolocarbazol, welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) ausgewählt aus Verbindungen gemäß den Formeln (5) bis (12),

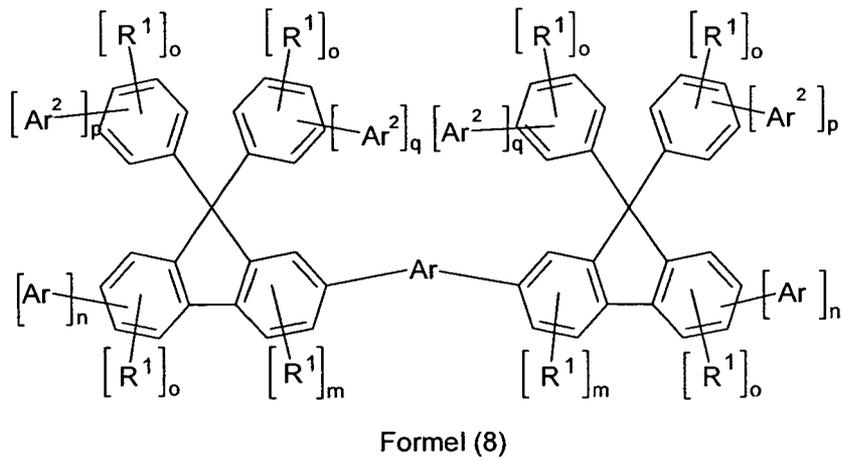


30

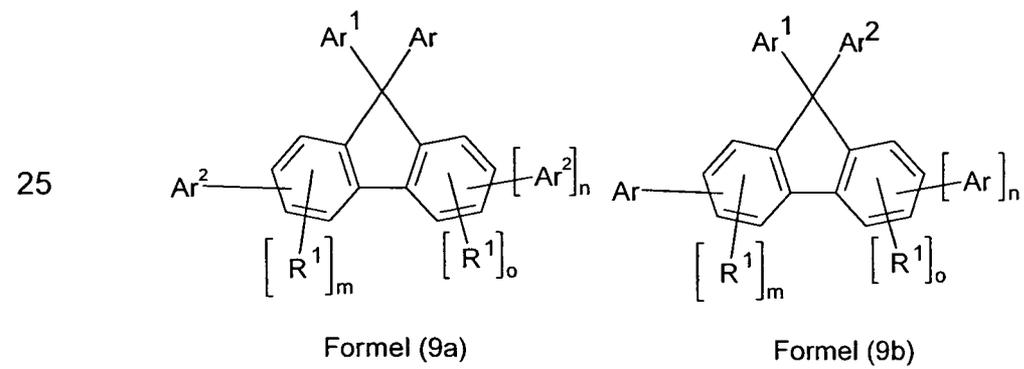
35



10

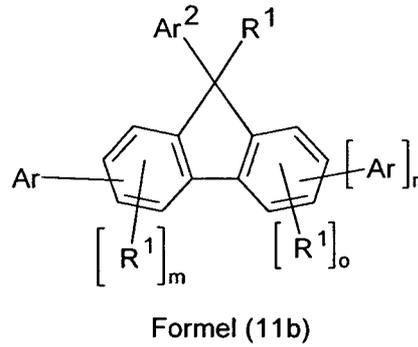
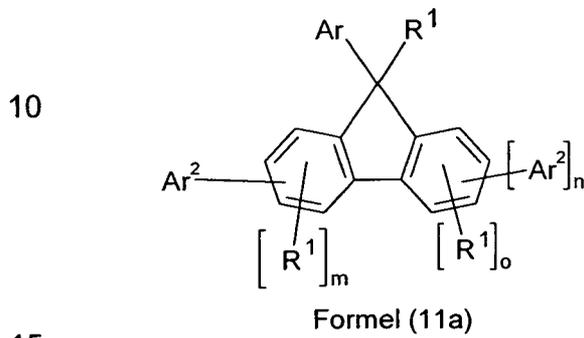
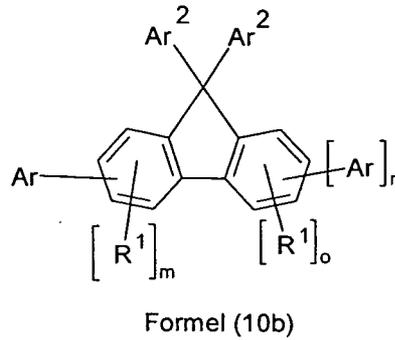
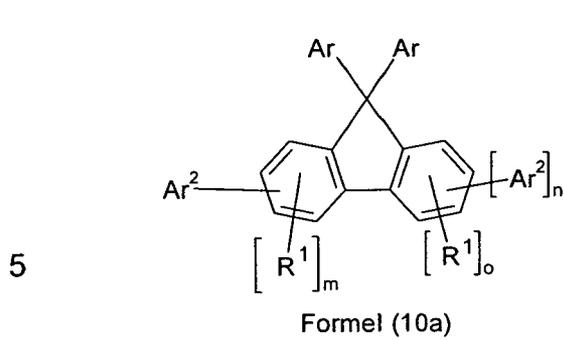


20

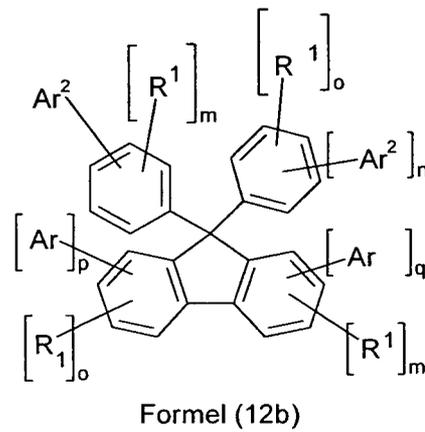
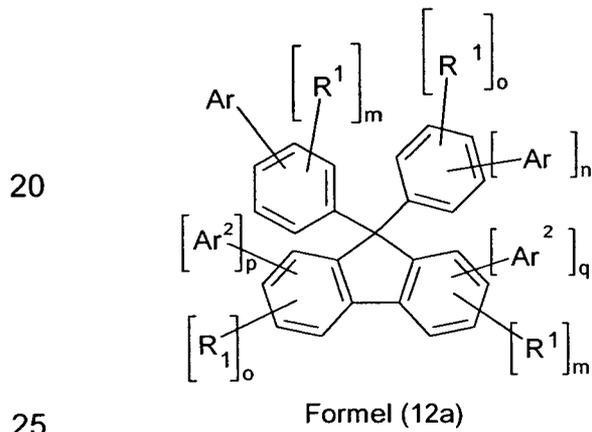


30

35



15



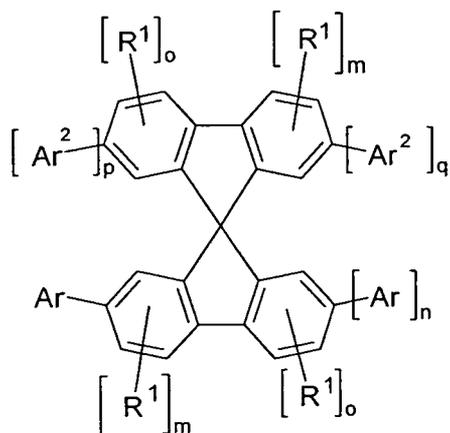
25

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

30 In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) ausgewählt aus Verbindungen gemäß den Formeln (13) bis (20),

35

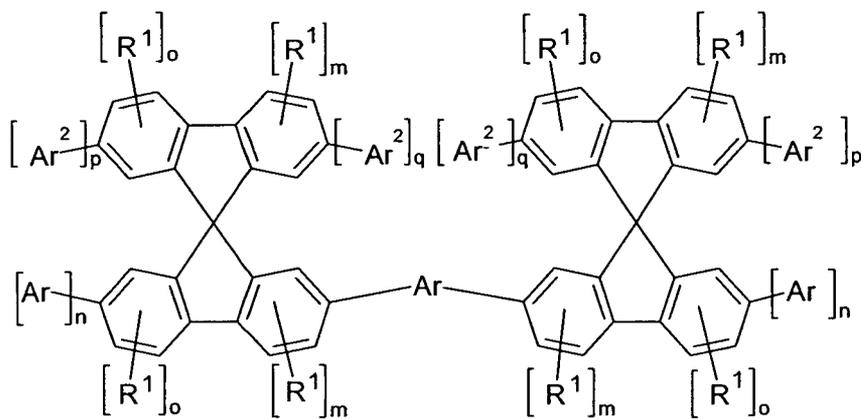
5



10

Formel (13)

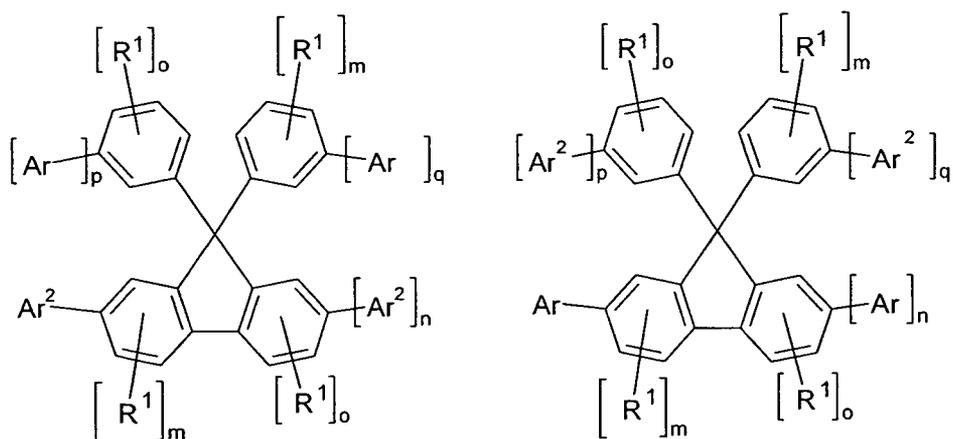
15



20

Formel (14)

25

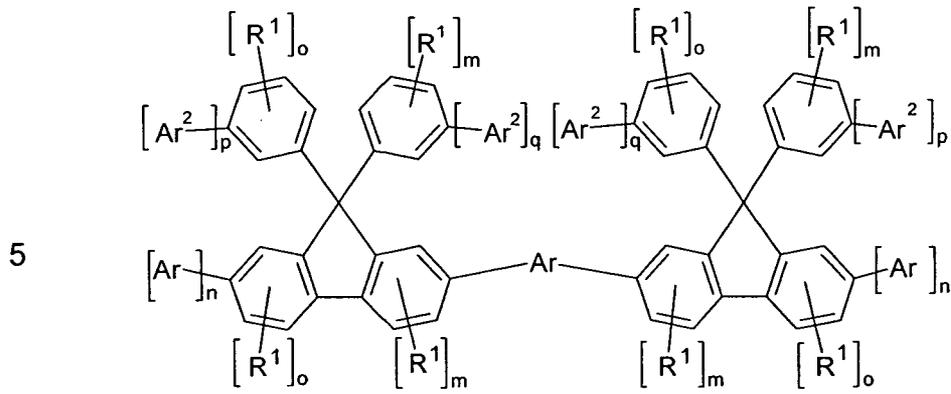


30

Formel (15a)

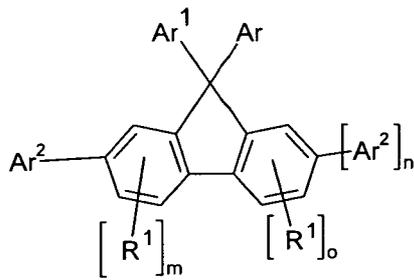
Formel (15b)

35

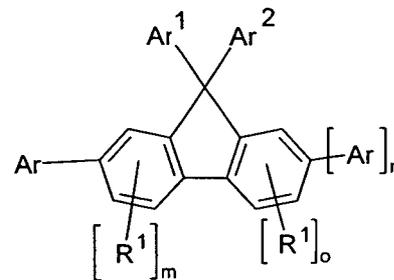


Formel (16)

10



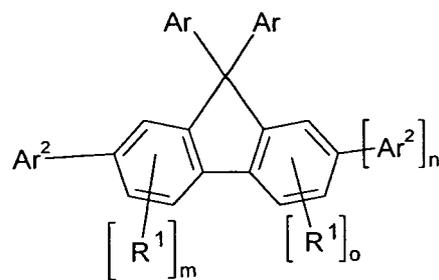
Formel (17a)



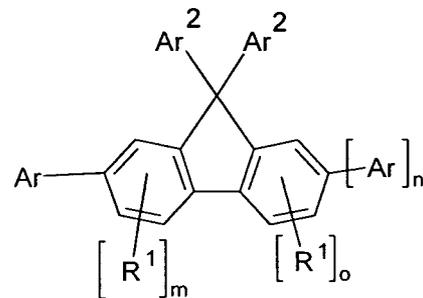
Formel (17b)

15

20



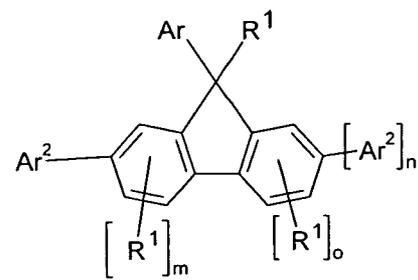
Formel (18a)



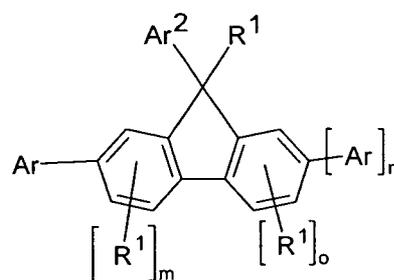
Formel (18b)

25

30

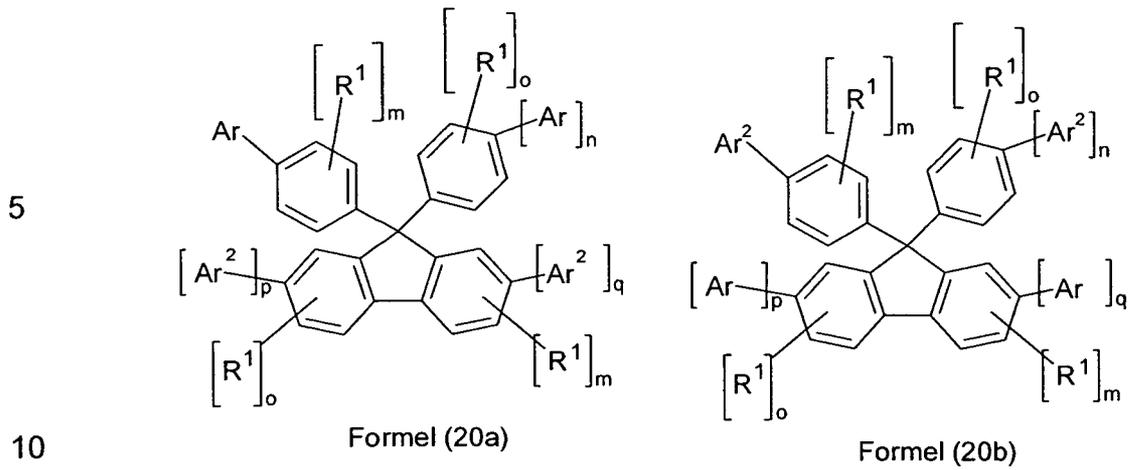


Formel (19a)



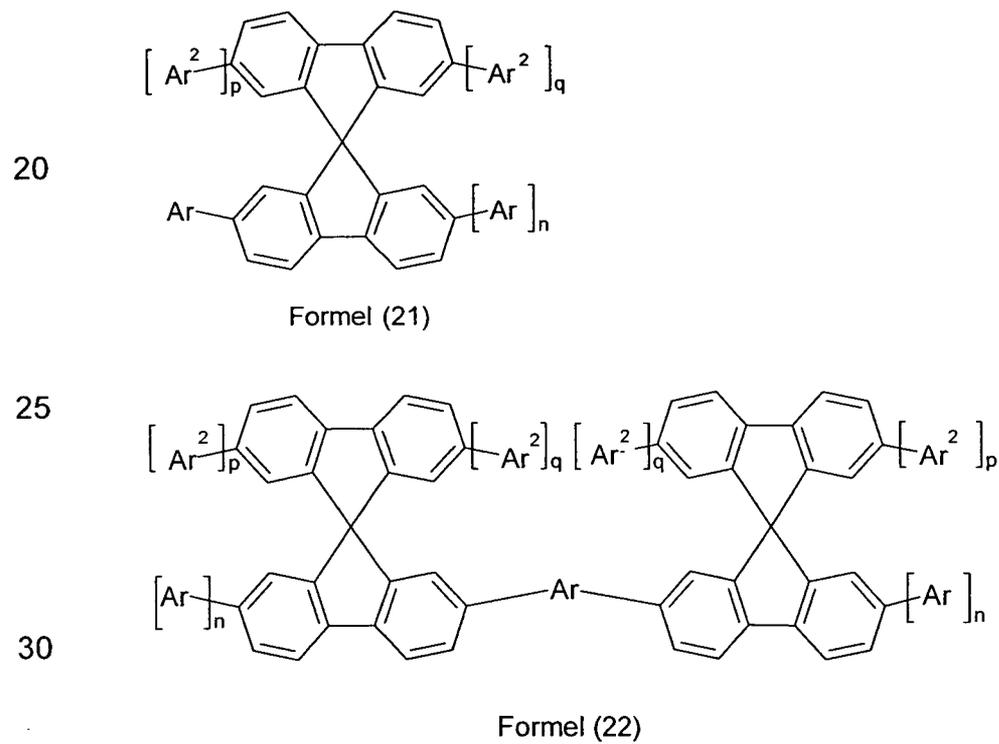
Formel (19b)

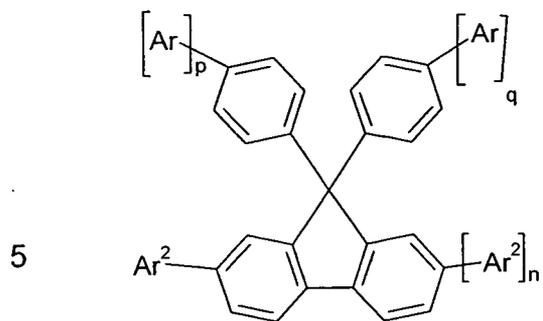
35



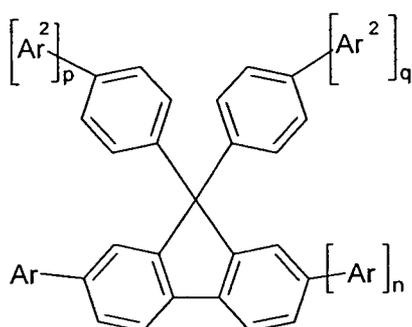
wobei die Symbole und Indizes die oben angegebene Bedeutung haben.

15 Insbesondere bevorzugt ist die Verbindung gemäß Formel (1), (2) oder (3) ausgewählt aus Verbindungen gemäß den Formeln (21) bis (28),

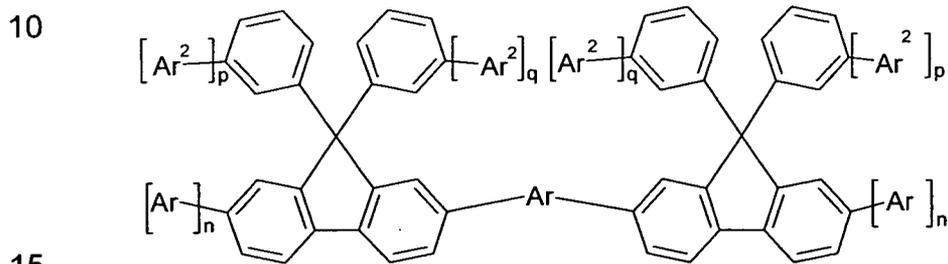




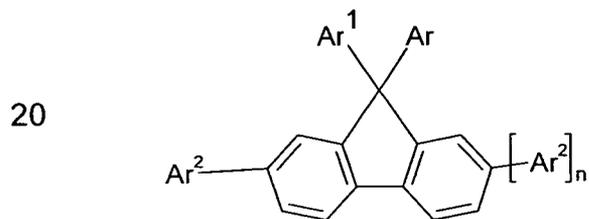
Formel (23a)



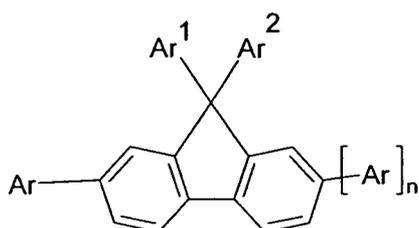
Formel (23b)



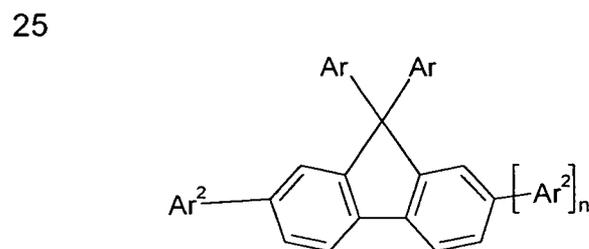
Formel (24)



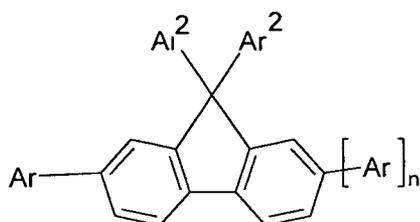
Formel (25a)



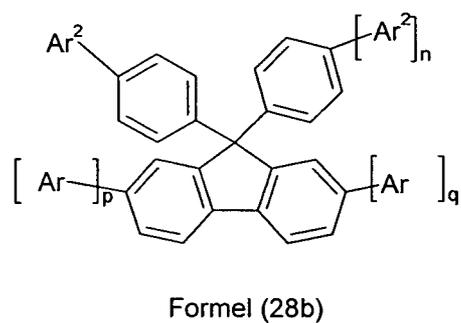
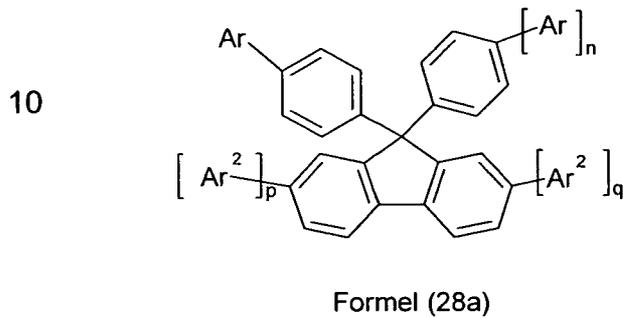
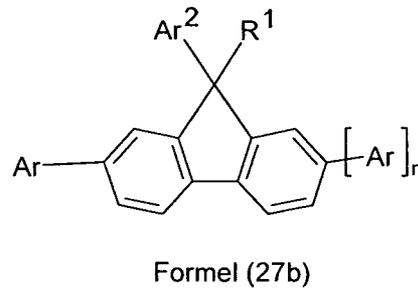
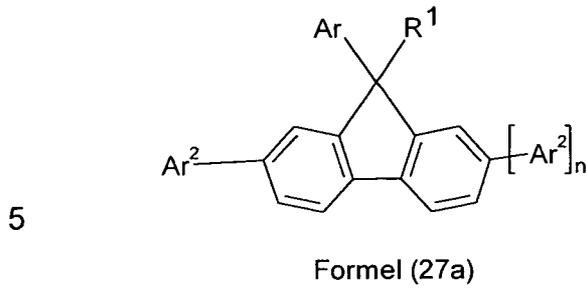
Formel (25b)



Formel (26a)



Formel (26b)



15

wobei die Symbole und Indizes die oben angegebene Bedeutung haben. Dabei sind p und q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei die Summe aus p und q 1 oder 2 ist, und n ist bevorzugt 0 oder 1.

20

Die Gruppe Ar stellt einen elektronenarmen Heteroaromaten dar. Bevorzugt steht die Gruppe Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für einen 6-Ring-Heteroaromaten, also für Triazin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin oder Pyridin, welcher jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

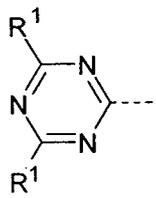
25

30

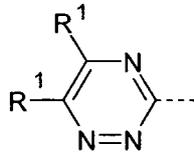
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die monovalente Gruppe Ar in Verbindungen der Formeln (1), (3a) und (3b) ausgewählt aus den Gruppen gemäß den folgenden Formeln (29) bis (41), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren bzw. gegebenenfalls an Ar¹ andeutet und R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben:

35

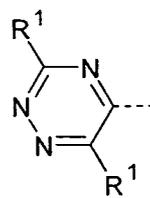
- 20 -



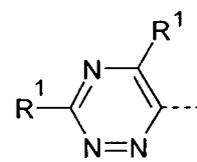
Formel (29)



Formel (30)

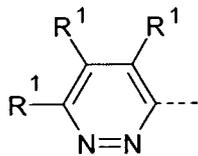


Formel (31)

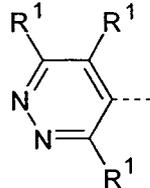


Formel (32)

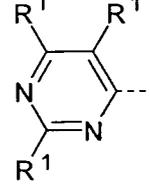
5



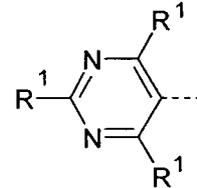
Formel (33)



Formel (34)

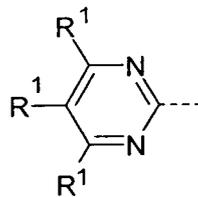


Formel (35)

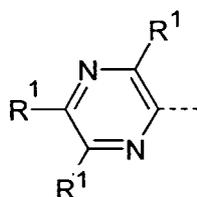


Formel (36)

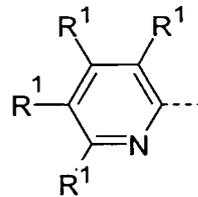
10



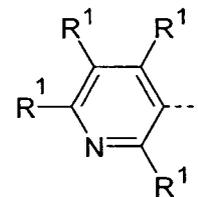
Formel (37)



Formel (38)

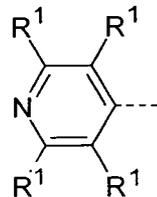


Formel (39)



Formel (40)

15



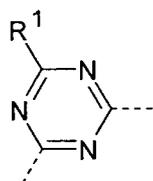
Formel (41)

20

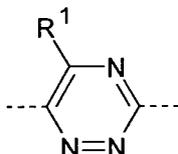
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die bivalente Gruppe Ar in Verbindungen der Formel (2) ausgewählt aus den Gruppen gemäß den folgenden Formeln (42) bis (49), wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren andeuten und R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben:

25

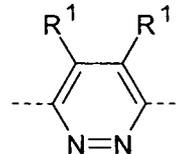
30



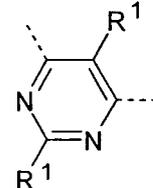
Formel (42)



Formel (43)



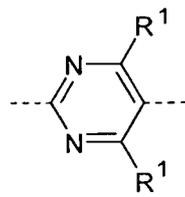
Formel (44)



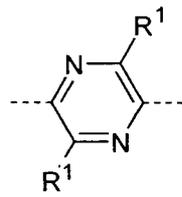
Formel (45)

35

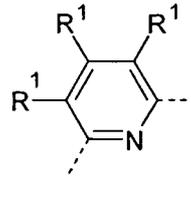
- 21 -



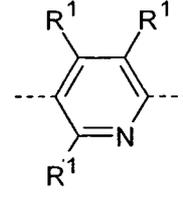
Formel (46)



Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)

5

10

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe Ar zwei oder drei Stickstoffatome. Bevorzugte monovalente Gruppen Ar sind daher die Gruppen der Formeln (29) bis (38), und bevorzugte bivalente Gruppen Ar sind die Gruppen der Formeln (42) bis (47). Besonders bevorzugt enthält die Gruppe Ar drei Stickstoffatome. Besonders bevorzugte monovalente Gruppen Ar sind daher die Gruppen der Formeln (29) bis (32), insbesondere die Gruppe gemäß Formel (29), und besonders bevorzugte bivalente Gruppen Ar sind die Gruppen der Formeln (42) und (43), insbesondere die Gruppe gemäß Formel (42).

20

25

30

35

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R^1 , welcher an die Gruppen der Formeln (29) bis (49) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 6, C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10, bevorzugt 4 bis 7, C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30, bevorzugt 6 bis 15 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R^1 , welcher an die Gruppen der Formeln (29) bis (49) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser

- 22 -

Systeme. Ganz besonders bevorzugt steht der Rest R^1 , welcher an die Gruppen der Formeln (29) bis (49) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder D oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, jedoch bevorzugt unsubstituiert ist.

In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R^1 , welcher direkt an das Fluoren bzw. Spirobifluoren gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme.

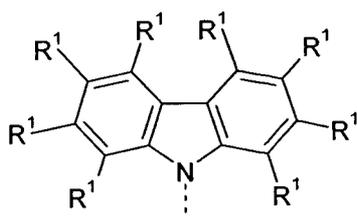
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R^1 , welcher direkt an das Fluoren bzw. Spirobifluoren gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe Ar in 2-Position des Fluorens bzw. Spirobifluorens bzw. des entsprechenden Heterocyclus gebunden. Falls mehr als eine Gruppe Ar vorhanden ist, sind die anderen Gruppen Ar bevorzugt in 7-Position und in Spirobifluorenderivaten auch in der 2'-Position und 7'-Position gebunden.

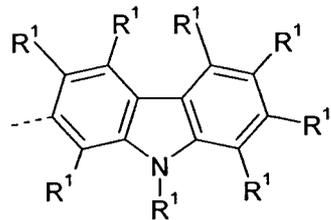
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Gruppen Ar^2 ausgewählt aus den folgenden Formeln (50) bis (63), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung dieser Gruppe im Molekül andeutet und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen:

5

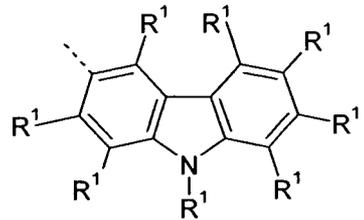
10



Formel (50)

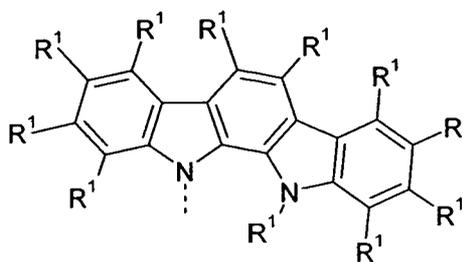


Formel (51)

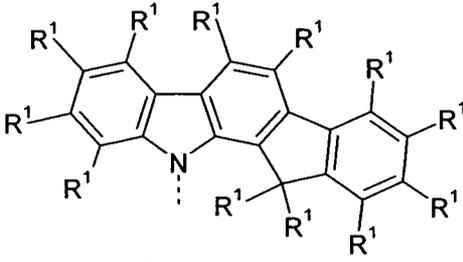


Formel (52)

15

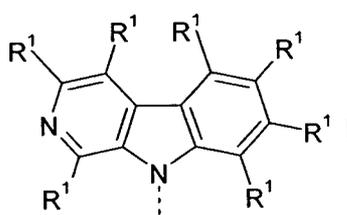


Formel (53)

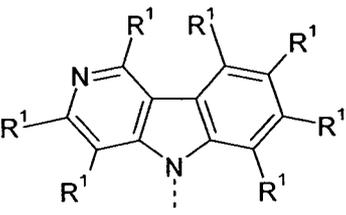


Formel (54)

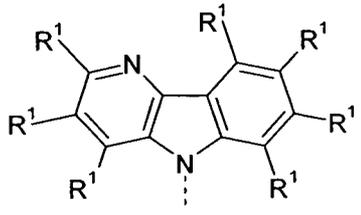
20



Formel (55)



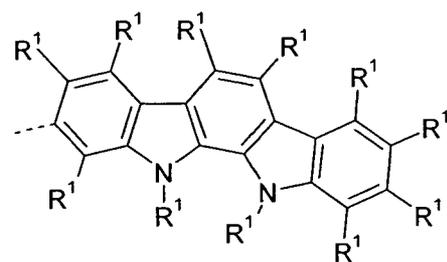
Formel (56)



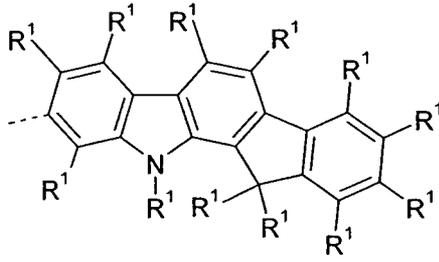
Formel (57)

25

30

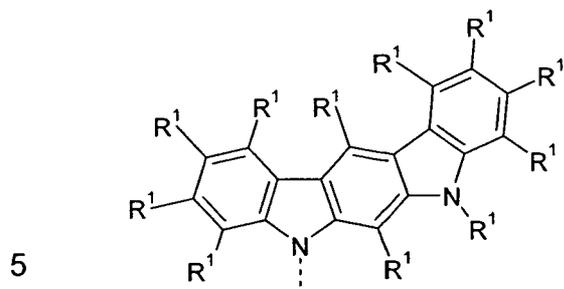


Formel (58)

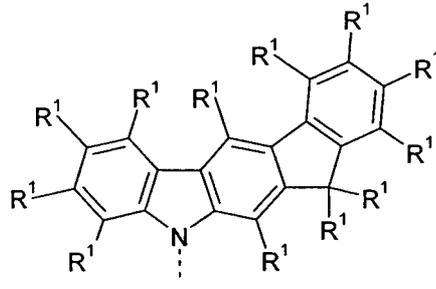


Formel (59)

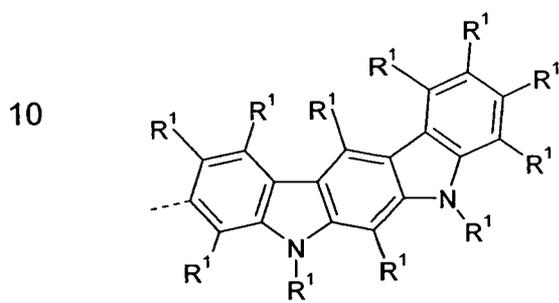
35



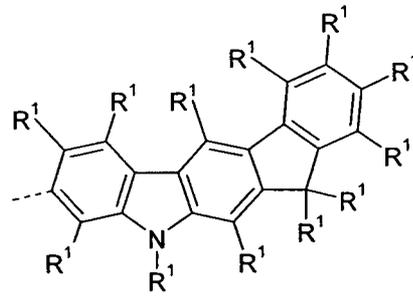
Formel (60)



Formel (61)



Formel (62)



Formel (63)

15

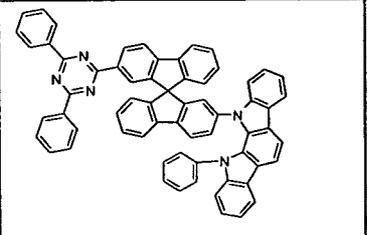
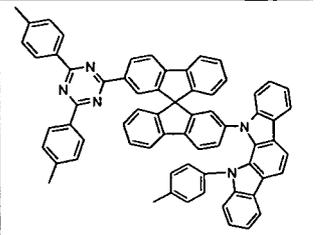
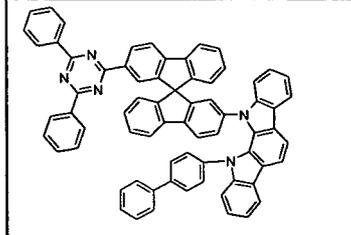
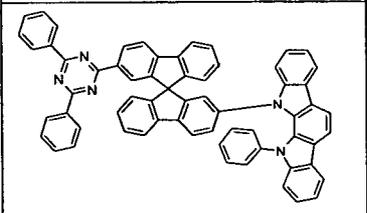
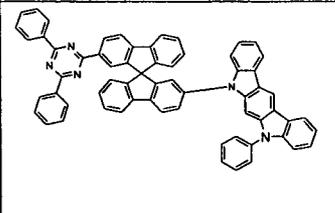
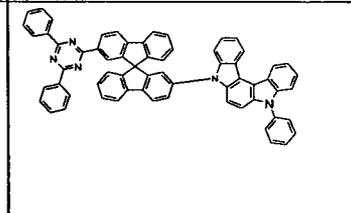
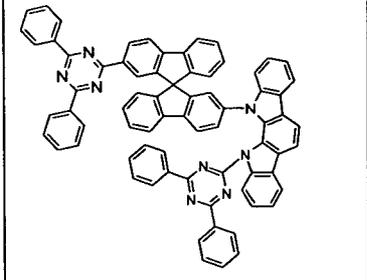
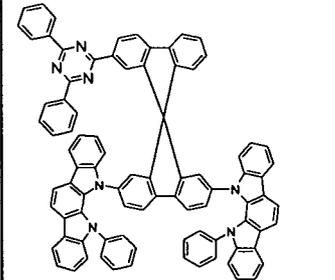
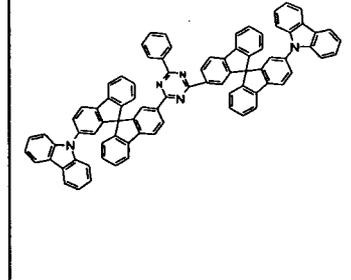
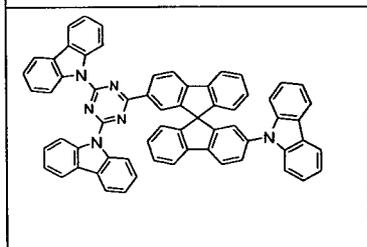
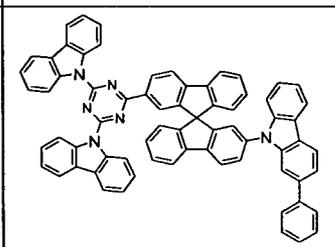
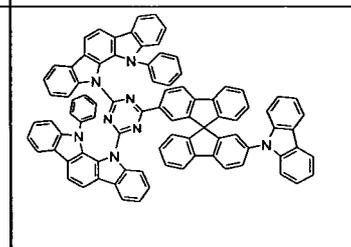
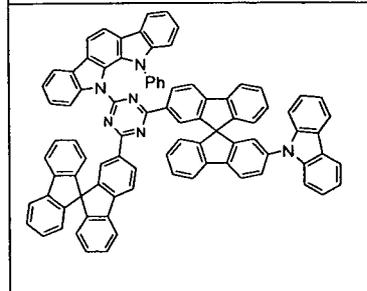
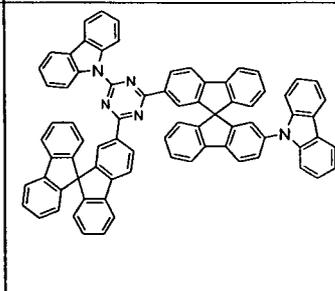
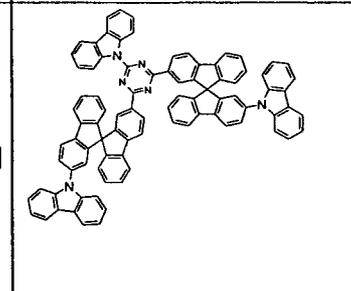
Bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) und (3b) sind die Verbindungen gemäß den Formeln (1-1) bis (1-81).

20

(1-1)	(1-2)	(1-3)
(1-4)	(1-5)	(1-6)

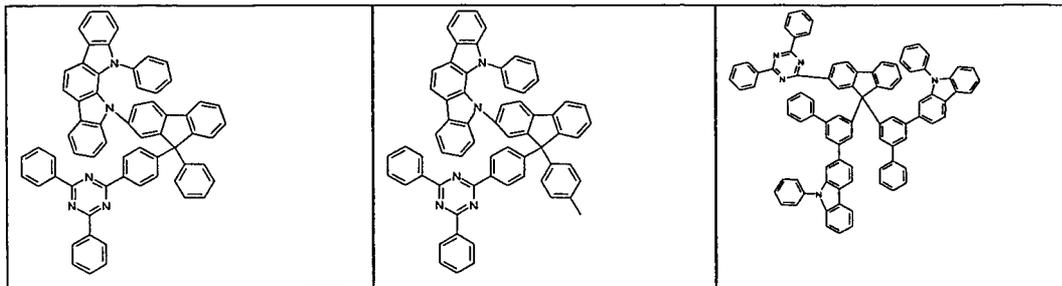
35

5	(1-7)	(1-8)	(1-9)
10	(1-10)	(1-11)	(1-12)
15	(1-13)	(1-14)	(1-15)
20	(1-16)	(1-17)	(1-18)
25	(1-19)	(1-20)	(1-21)
30	(1-22)	(1-23)	(1-24)

			
5	(1-25)	(1-26)	(1-27)
			
10	(1-28)	(1-29)	(1-30)
			
15	(1-31)	(1-32)	(1-33)
			
20	(1-34)	(1-35)	(1-36)
			
25	(1-37)	(1-38)	(1-39)
			
30	(1-37)	(1-38)	(1-39)
35			

5			
	(1-40)	(1-41)	(1-42)
10			
	(1-43)	(1-44)	(1-45)
15			
	(1-46)	(1-47)	(1-48)
20			
	(1-49)	(1-50)	(1-51)
25			
	(1-52)	(1-53)	(1-54)
30			
	(1-55)	(1-56)	(1-57)

5

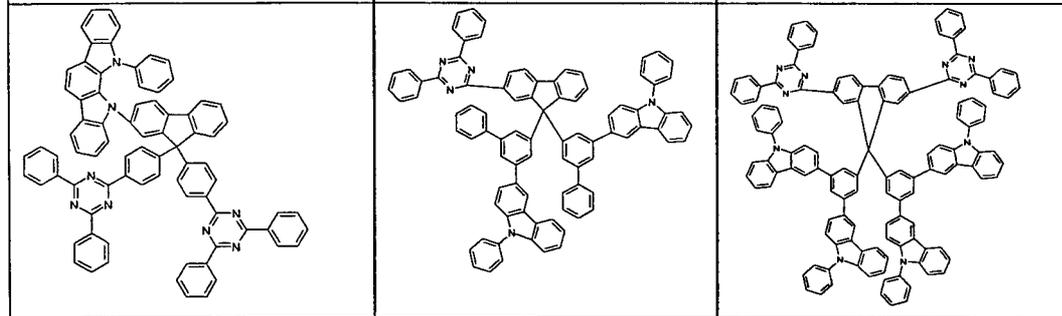


(1-58)

(1-59)

(1-60)

10

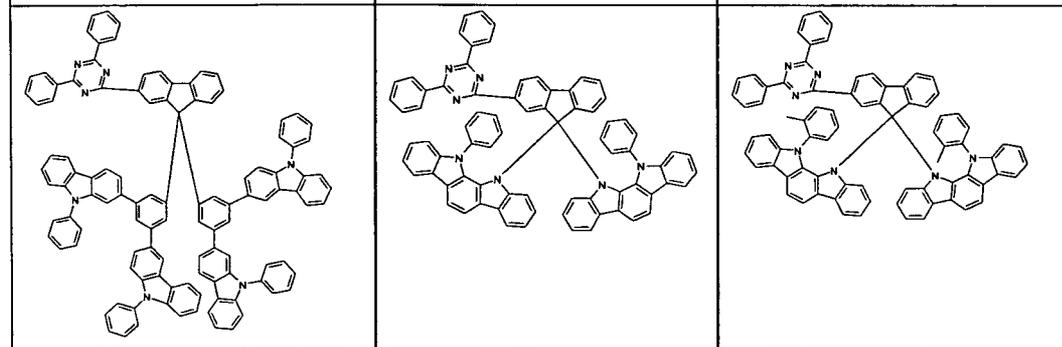


(1-61)

(1-62)

(1-63)

15

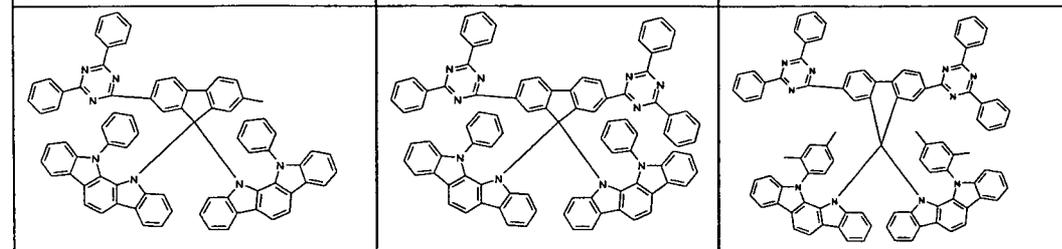


(1-64)

(1-65)

(1-66)

25



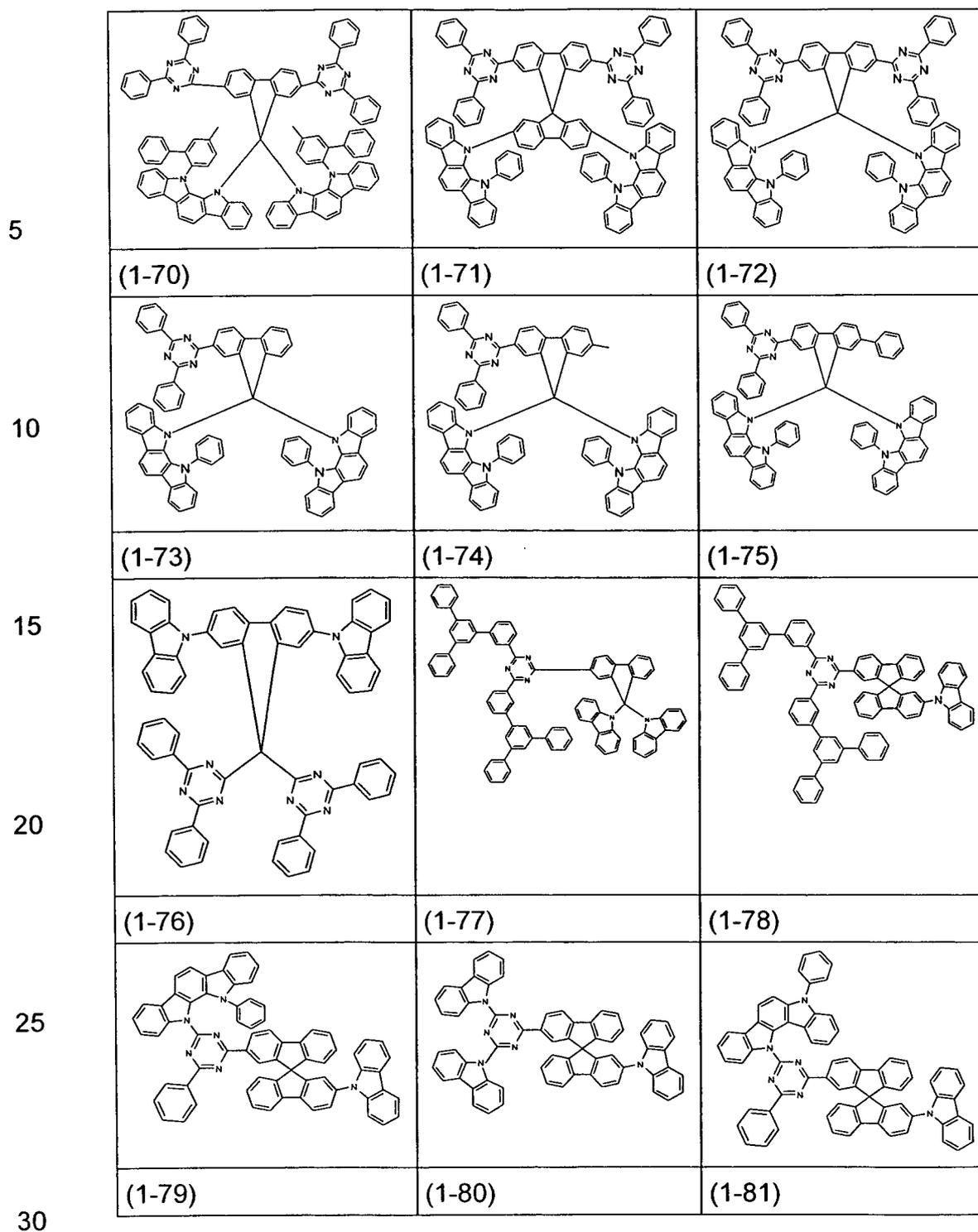
(1-67)

(1-68)

(1-69)

30

35

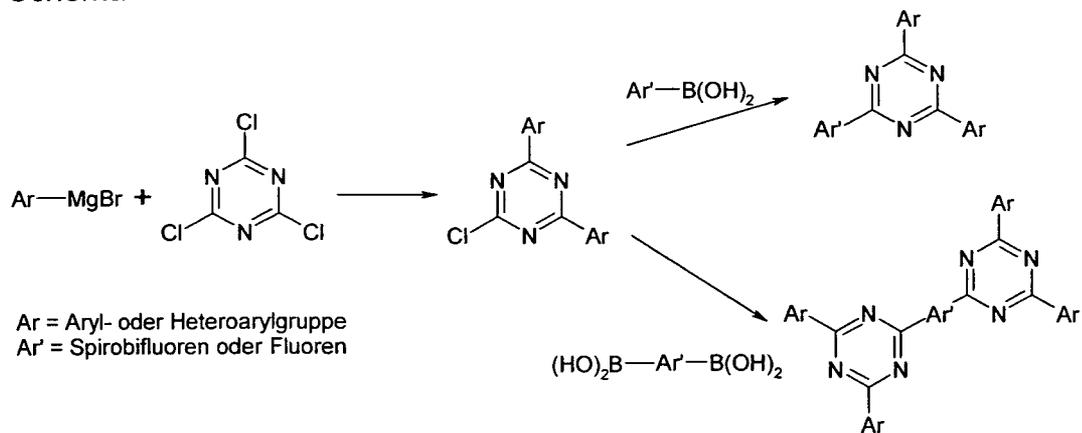


Die Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) können beispielsweise gemäß den in US 6,229,012, US 6,225,467 und WO 05/053055 beschriebenen Verfahren synthetisiert werden. Allgemein eignen sich metallkatalysierte Kupplungsreaktionen zur Synthese der Verbindungen, insbesondere die Suzuki-Kupplung, wie im folgenden

- 30 -

Schema 1 am Beispiel des Triazins dargestellt. So kann ein Fluoren oder Spirobifluoren, welches jeweils mit einer Boronsäure oder einem Boronsäurederivat substituiert ist, unter Palladium-Katalyse mit der Gruppe Ar gekuppelt werden, welche für Verbindungen gemäß Formel (1), (3a) und (3b) mit einer reaktiven Abgangsgruppe und für Verbindungen gemäß Formel (2) mit zwei reaktiven Abgangsgruppen substituiert ist. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Halogene, insbesondere Chlor, Brom und Iod, Triflat oder Tosylat.

Schema 1:



20 Wie oben beschrieben, eignen sich die Verbindungen gemäß den Formeln (1), (2), (3a) oder (3b) zur Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter. Auch ist die Verwendung als Elektronentransportmaterial möglich.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher eine elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), 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) oder organischen Laserdioden (O-Laser),

35

- 31 -

enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1), (2) oder (3).

5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin auch eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche die oben genannten Verbindungen enthält. Insbesondere bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen Bestandteil einer Emissionsschicht. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt als Elektronentransportmaterial eingesetzt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt sowohl als Elektronentransportmaterial als auch als Matrix in einem Device eingesetzt

10
15
20
25 Unter einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält, wobei mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Dabei enthält mindestens eine Schicht mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1), (2), (3a) oder (3b). Eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung muss nicht notwendigerweise nur Schichten enthalten, welche aus organischen oder metallorganischen Materialien aufgebaut sind. So ist es auch möglich, dass eine oder mehrere Schichten anorganische Materialien enthalten oder ganz aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

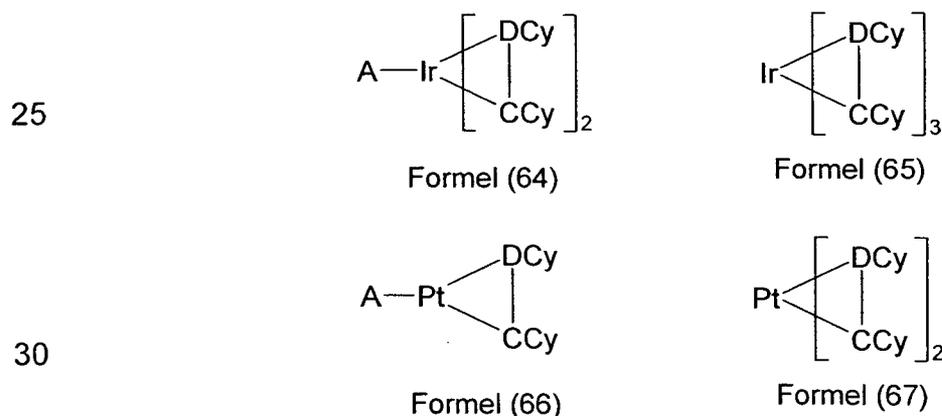
30
35 Eine fluoreszierende Verbindung im Sinne dieser Erfindung ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Singulett-Zustand zeigt. Im Sinne dieser Erfindung sollen insbesondere alle lumineszierenden Verbindungen, welche keine Schweratome enthalten, also keine Atome mit der Ordnungszahl größer 36, als fluoreszierende Verbindungen angesehen werden.

- 32 -

Eine phosphoreszierende Verbindung im Sinne dieser Erfindung ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Erfindung sollen insbesondere alle lumineszierenden Übergangsmetallverbindungen, insbesondere alle lumineszierenden Iridium- und Platinverbindungen als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

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

Besonders bevorzugte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten als phosphoreszierenden Emitter mindestens eine Verbindung der Formeln (64) bis (67),



wobei R^1 dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

35

- 33 -

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

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

15 A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono-anionischer, zweizähnig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

20 Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R^1 auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen.

25 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

30 Die erfindungsgemäße organische Lumineszenzvorrichtung umfasst bevorzugt eine Kathode, eine Anode und eine oder mehrere emittierende Schichten, wobei bevorzugt mindestens eine emittierende Schicht eine Verbindung wie oben definiert enthält. Außer Kathode, Anode und einer
35 oder mehreren emittierenden Schichten kann die organische Elektro-

lumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise ausgewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Außerdem können Zwischenschichten (Interlayer) vorhanden sein, welche die Ladungsbalance in der Vorrichtung steuern. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, auch dotiert sein. Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungstransport vorteilhaft sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) und mindestens einen fluoreszierenden und/oder phosphoreszierenden Emitter enthält. Alternativ kann auch eine andere Schicht die Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) und mindestens einen phosphoreszierenden Emitter enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Auch die Verwendung von mehr als drei emittierenden Schichten kann bevorzugt sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

Die emittierende Schicht, welche die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) und dem phosphoreszierenden Emitter enthält, umfasst bevorzugt zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des phosphoreszierenden Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Bevorzugt ist weiterhin auch die Verwendung mehrerer Matrixmaterialien als Mischung, wobei ein Matrixmaterial ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (1), (2), (3a) oder (3b). Die Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) und (3b) haben überwiegend elektronentransportierende Eigenschaften durch die elektronenarmen Stickstoffheterocyclen Ar. Wenn eine Mischung aus zwei oder mehr Matrixmaterialien verwendet wird, ist daher eine weitere Komponente der Mischung bevorzugt eine Lochtransportierende Verbindung.

Bevorzugte lochleitende Matrixmaterialien sind Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102009023155.2 und DE 102009031021.5, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, 9,9-Diarylfluorenderivate, z. B. gemäß WO 09/124627, und Diazasilolderivaten, z. B. gemäß WO 10/054729. Die Mischung der Matrixmaterialien kann auch mehr als zwei Matrixmaterialien enthalten. Es ist weiterhin auch möglich, das Matrixmaterial gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) als Mischung mit einem weiteren elektronentransportierenden Matrixmaterial

- 36 -

zu verwenden. Bevorzugte weitere elektronentransportierende Matrixmaterialien sind Ketone, z. B. gemäß WO 04/093207 oder WO 10/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 05/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, 9,9-Diarylfluorenderivate (z. B. gemäß WO 09/124627), Azaborole oder Boronester (z. B. gemäß WO 06/117052), Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 10/015306, WO 07/063754 oder WO 08/056746, oder Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578.

5

10

Ebenso kann es bevorzugt sein, wenn die Mischung der emittierenden Schicht nicht nur einen, sondern zwei oder mehrere phosphoreszierende Emitter enthält.

15

Als besonders vorteilhaft hat es sich weiterhin erwiesen, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine Elektronentransportschicht enthält, welche ein Triaryl-substituiertes Triazinderivat, vorzugsweise Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) oder deren bevorzugte Ausgestaltungen, enthält, welches mit einer organischen Alkalimetallverbindung dotiert ist, oder wobei zwischen der Elektronentransportschicht enthaltend das Triaryltriazin und der Kathode eine weitere Schicht eingebracht ist, welche eine organische Alkalimetallverbindung enthält.

20

25

In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Triazinderivat in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung in der Elektronentransportschicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt. Dabei bedeutet „in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung“, dass das Triazin-Derivat und die Alkalimetallverbindung

30

entweder als Mischung in einer Schicht oder separat in zwei aufeinander folgenden Schichten vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen das Triazin-Derivat und die organische Alkalimetallverbindung als Mischung in einer Schicht vor.

35

- 37 -

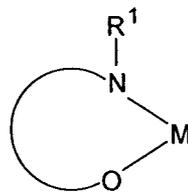
Unter einer organischen Alkalimetallverbindung im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, welche mindestens ein Alkalimetall, also Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, enthält und welche weiterhin mindestens einen organischen Liganden enthält.

5

Geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind beispielsweise die in WO 07/050301, WO 07/050334 und EP 1144543 offenbarten Verbindungen.

10

Bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formel (62),



15

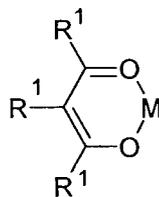
Formel (62)

20

wobei R^1 dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, die gebogene Linie zwei oder drei Atome und Bindungen darstellt, welche erforderlich sind, um mit M einen 5- oder 6-Ring zu ergänzen, wobei diese Atome auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, und M ein Alkalimetall, ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, darstellt.

25

Weitere bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (63),



30

Formel (63)

35

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

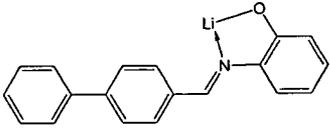
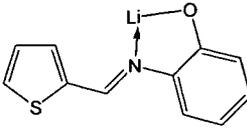
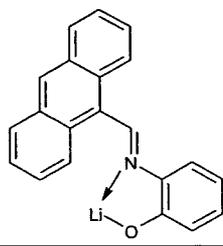
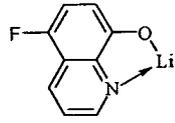
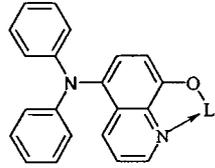
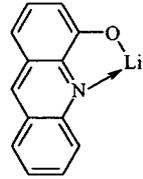
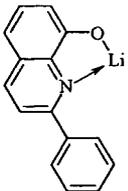
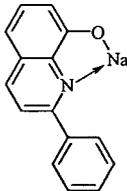
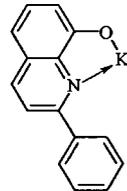
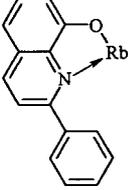
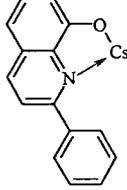
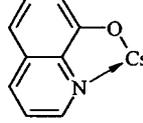
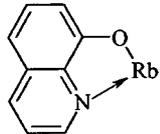
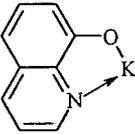
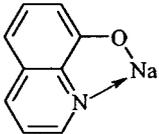
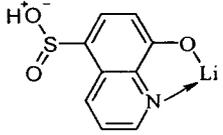
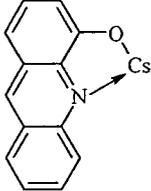
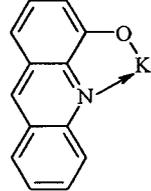
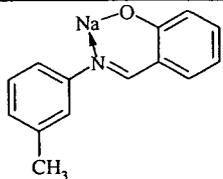
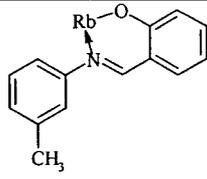
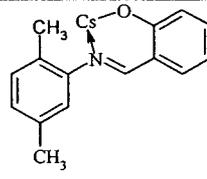
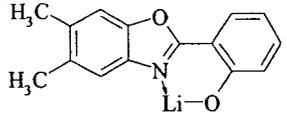
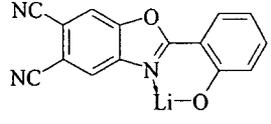
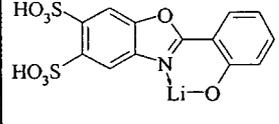
Bevorzugt ist das Alkalimetall gewählt aus Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Lithium und Natrium, ganz besonders bevorzugt Lithium.

5

Beispiele für geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

10

35

			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

Wenn die Triazinverbindung und die organische Alkalimetallverbindung in einer Mischung vorliegen, beträgt das Verhältnis der Triazinverbindung

- 40 -

zur organischen Alkalimetallverbindung bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30, ganz besonders bevorzugt 30:70 bis 50:50, insbesondere 30:70 bis 45:55. Besonders bevorzugt liegt also die organischen Alkalimetallverbindung in höherem Anteil vor als die Triazinverbindung.

5

Wenn die Triazinverbindung und die organische Alkalimetallverbindung in einer Mischung vorliegen beträgt die Schichtdicke dieser Elektronentransportschicht bevorzugt zwischen 3 und 150 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 nm, insbesondere zwischen 15 und 40 nm.

10

Wenn die Triazinverbindung und die organische Alkalimetallverbindung in zwei aufeinanderfolgenden Schichten vorliegen, so beträgt die Schichtdicke der Schicht, welche die Triazinverbindung enthält, bevorzugt zwischen 3 und 150 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 nm, insbesondere zwischen 15 und 40 nm. Die Schichtdicke der Schicht, welche die organische Alkalimetallverbindung enthält und welche zwischen der Triazin- schicht und der Kathode angeordnet ist, beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 20 nm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 nm, insbesondere zwischen 1.5 und 3 nm.

15

20

25

30

Dabei kann die emittierende Schicht eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Schicht sein. Generell eignen sich alle bekannten emittierenden Materialien und Schichten in Kombination mit der erfindungsgemäßen Elektronentransportschicht und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun beliebige emittierende Schichten mit der erfindungsgemäßen Elektronentransportschicht kombinieren. Bevorzugt ist ebenfalls eine Kombination mit einer emittierenden Schicht, welche mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b), wie oben definiert, enthält.

35

Die erfindungsgemäßen Elektronentransportschichten können mit beliebigen Kathodenmaterialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik

verwendet werden, eingesetzt werden. Beispiele für besonders geeignete Kathodenmaterialien sind allgemein Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit, gefolgt von einer Schicht Aluminium oder einer Schicht Silber. Beispiele hierfür sind Caesium, Barium, Calcium, Ytterbium und Samarium, jeweils gefolgt von einer Schicht Aluminium oder Silber.

5 Weiterhin geeignet ist eine Legierung aus Magnesium und Silber.

Es ist weiterhin möglich, zwischen die erfindungsgemäße Elektronentransportschicht und die Kathode eine Elektroneninjectionsschicht einzubringen. Geeignete Materialien für die Elektroneninjectionsschicht sind beispielsweise LiF, Lithiumchinolinat, CsF, Cs₂CO₃, Li₂O, LiBO₂, K₂SiO₃, Cs₂O oder Al₂O₃.

10

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 sei jedoch angemerkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner 10⁻⁷ mbar.

15

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).

20

25

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle-Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermo-

30

35

transferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen Materialien aufgebracht werden, sondern auch Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterialien und Dotanden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) und einen phosphoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen. Ebenso kann die emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) und einen phosphoreszierenden Dotanden im Vakuum aufgedampft werden und eine oder mehrere andere Schichten können aus Lösung aufgebracht werden.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen, enthaltend mindestens einen phosphoreszierenden Emitter und mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Lösungen bzw. Formulierungen enthaltend eine Mischung aus mindestens einem phosphoreszierenden Emitter und mindestens einer Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) sowie mindestens ein bevorzugt organisches Lösungsmittel.

35

- 43 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Lösungen bzw. Formulierungen enthaltend eine Mischung aus mindestens einer Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) sowie mindestens ein bevorzugt organisches Lösungsmittel.

5 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b) als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung oder als Elektronentransportmaterial.

10 Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 15 1. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf.
2. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verbesserte Lebensdauer auf.
- 20 3. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung auf.
- 25 4. Die oben genannten verbesserten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen werden nicht nur mit tris-orthometallierten Metallkomplexen erhalten, sondern insbesondere auch mit Komplexen, welche noch einen Ketoketonat-Liganden, z. B. Acetylacetonat, enthalten.

30 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden und die die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

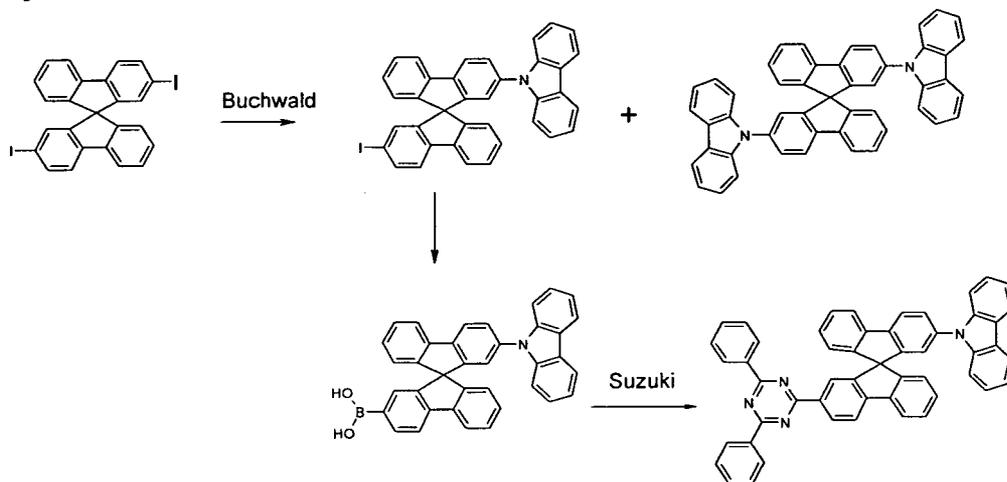
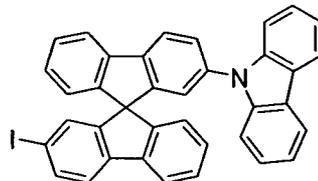
35

Beispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte können von ALDRICH (Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat) bezogen werden.

5 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin kann analog zu EP 577559 dargestellt werden. 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycol-ester kann nach WO 02/077060 und 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin nach US 5,438138 dargestellt werden. Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycol-ester) kann analog zu WO 02/077060 dargestellt werden.

10 Als Ausgangspunkt können z. B. 2,2'-Diiod-9,9'-spirobifluoren analog zu: European Journal of Organic Chemistry **2005**, (10), 1991-2001 dargestellt werden. 2-Carbonsäurechlorid-2',7'-dibrom-spiro-9,9'-bifluoren kann nach J. Org. Chem. **2006**, 71 (2), 456-465 dargestellt werden.

Syntheschema (1):**Beispiel 1: 2-Iod-7'-9H carbazol-9,9'-spirobifluoren**

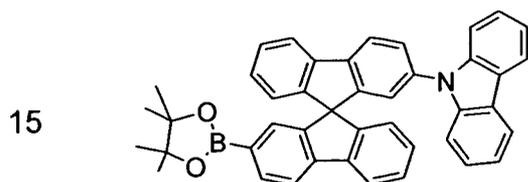
35 Eine entgaste Lösung von 23.3 g (140 mmol) Carbazol und 204 g (352 mmol) des 2,2'-Diiod-9,9'-spirobifluoren in 250 ml Xylol wird 1 h mit

- 45 -

N₂ gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 3 ml (12.2 mmol) P(^tBu)₃, dann mit 0,5 g (2,45 mmol) Palladiumacetat versetzt und anschließend 81,9 g (956 mmol) K₃PO₄ im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Die Ausbeute beträgt 47 g (76 mmol), entsprechend 55 % der Theorie.

10

Beispiel 2: 2-Iod-7'-9H-carbazol-9,9'-spirobifluoren-2-boronsäureglycolester

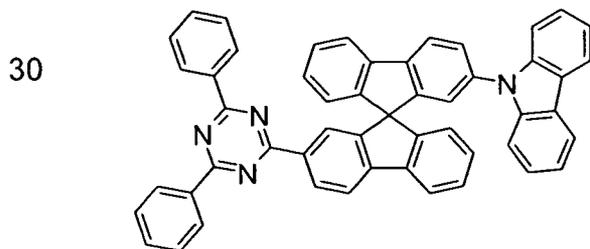


20

118 g (190 mmol) 2-Iod-7'-9H-carbazol-9,9'-spirobifluoren werden in 1500 mL trockenem Diethylether gelöst, bei -70 °C 420 mL (840 mmol) einer 2 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft, nach 1 h 130 mL Trimethylborat (1140 mmol) zugetropft, innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt, 90 g (76 mmol) Pinacol sowie 1000 mL Toluol zugegeben, 2 h zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel erneut entfernt und der Rückstand, der nach ¹H-NMR einheitlich ist, ohne weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 75 g (120 mmol), entsprechend 64 % der Theorie.

25

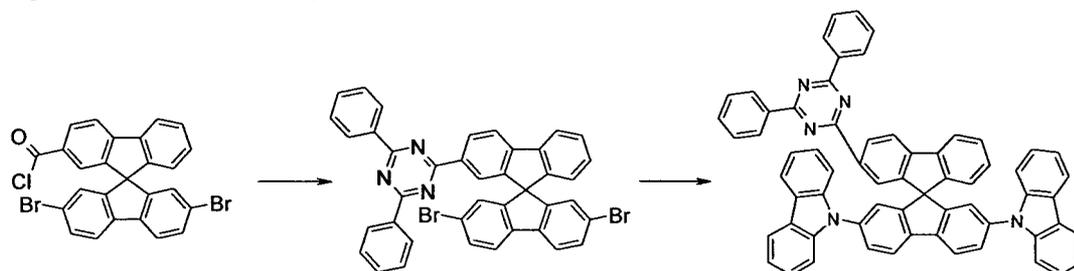
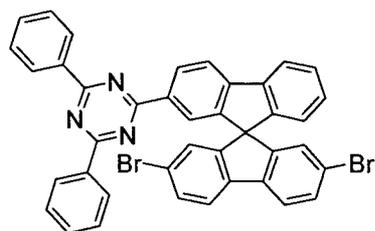
Beispiel 3: 2-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-7'-9H-carbazol-9,9'-spirobifluoren



35

- 46 -

68 g (110.0 mmol) 2-Iodo-7'-9H carbazol-9,9'-spirobifluoren-boronsäureglycolester, 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 Toulol, 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)acetat 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 67 g (92 mmol), entsprechend 85 % der Theorie.

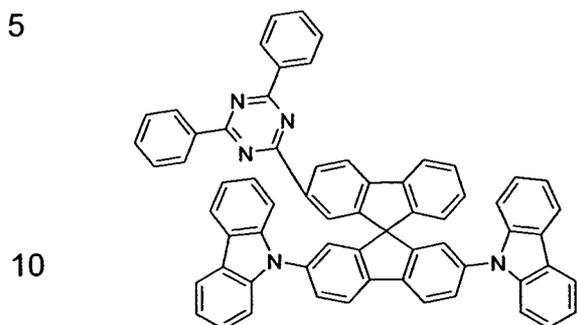
Syntheschema (2):**Beispiel 4: 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-dibrom-spiro-9,9'-bifluoren**

47.90 g (89 mmol) 2-Säurechlorid-2',7'-dibromspiro-9,9'-bifluoren, 11.90 g (89 mmol) Aluminiumtrichlorid und 1.9 mL (27 mmol) Thionylchlorid werden in 260 mL Dichlorbenzol suspendiert. Dann werden 19.3 mL (187 mmol) Benzotrinitril langsam hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 100 °C gerührt. 9.55 g (179 mmol) Ammoniumchlorid werden hinzugefügt und der Ansatz wird 16 h lang bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf 3.5 L Methanol geschüttet und 45 min lang gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird

- 47 -

abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 18.8 g (26.7 mmol), entsprechend 29.8 % der Theorie.

Beispiel 5: 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-9H-carbazol-spiro-9,9'-bifluoren



Die Synthese wird analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei der 2,2'-Diod-9,9'-spirobifluoren durch 15.8 g (22.0 mmol) 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-dibromspiro-9,9'-bifluoren ersetzt wird. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 17.6 g (13,7 mmol), entsprechend 62 % der Theorie.

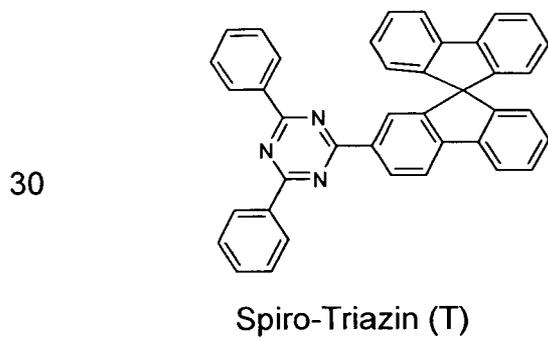
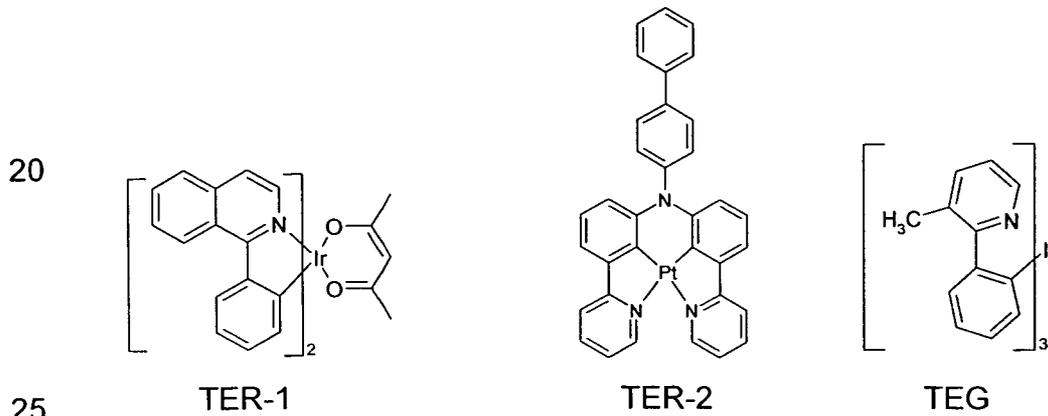
Beispiel 6: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Triazinverbindungen

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Beispiele 7, 8 und 13 beschreiben Vergleichsstandards nach dem Stand der Technik, bei denen die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial (bzw. Matrixmaterial) einem Spirobifluorentriazinderivat (T) und verschiedenen Gastmaterialien (Dotanden) TER für rote bzw. TEG für grüne Triplettemission besteht. Des Weiteren werden OLEDs, die die Spirobifluorentriazincarbazolderivate als Wirtsmaterial enthalten, beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden die OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

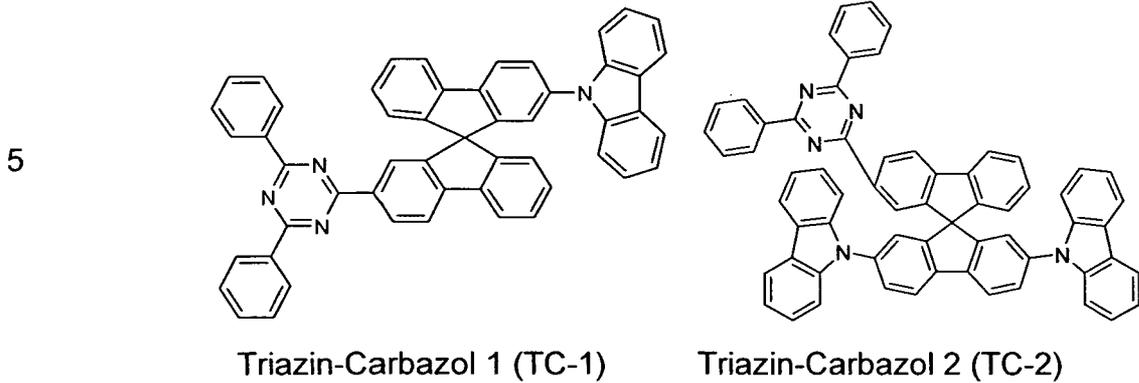
35

5	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren
	Lochtransportschicht (HTL)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl).
	Emissionsschicht (EML)	40 nm Wirtsmaterial: Spirobifluoren-triazinderivat (T) oder erfindungsgemäße Verbindungen. Dotand: 15 Vol.-% Dotierung; Verbindungen siehe unten.
	Lochblockierschicht (HBL)	10 nm T (optional)
10	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (Tris(chinolinato)aluminium(III)).
	Kathode	1 nm LiF, darauf 100 nm Al.

15 Die Strukturen von TER-1, TER-2, TEG, und T sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.



Die verwendeten Spiro-Triazin-Carbazole Triazin-Carbazol 1 und Triazin-Carbazol 2 haben die folgenden abgebildeten Strukturen.



10

15

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

15

20

Wie man Tabelle 1 und 2 entnehmen kann, zeigen Devices in den gemessenen Effizienzen, Spannungen und Lebensdauern überraschenderweise ein überlegenes Verhalten gegenüber den Vergleichs-devices mit dem Wirtsmaterialien T.

20

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit TC-1 bzw. TC-2 in Kombination mit TER-1 bzw. TER-2 als Dotanden

25

Bsp.	EML (mit HBL)	Max. Eff. [cd/A] bei 1000 cd/m ²	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m ²
7 (Vgl.)	T : TER-1	7.2	5.0	0.69/0.31	14000
8 (Vgl.)	T : TER-2	9.0	6.5	0.66/0.33	18000
9	TC-1 : TER-1	7.9	4.5	0.69/0.31	19000
10	TC-1 : TER-2	9.2	6.3	0.66/0.33	21000
11	TC-2 : TER-1	8.3	4.7	0.69/0.31	22000
12	TC-2 : TER-2	9.5	6.1	0.66/0.33	28000

30

35

Tabelle 2: Device-Ergebnisse mit TC-1 in Kombination mit TEG als Dotand

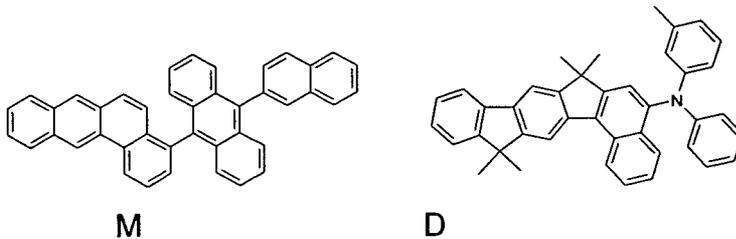
5

Bsp.	EML (mit HBL)	Max. Eff. [cd/A] bei 1000 cd/m ²	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m ²
13 (Vgl.)	T : TEG	35	4.7	0.36/0.61	25000
14	TC-1 : TEG	38	4.2	0.36/0.61	32000

10

Analog dem oben genannten Aufbau lässt sich auch zeigen, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterialien eignen. Gezeigt wird dies am Beispiel eines blau fluoreszierenden Devices nach prinzipiellem obigen Aufbau. Hierfür werden die folgende Matrix M und der Emittor D mit einem Dotierungsgrad von 5% verwendet.

15



20

Die Schichtdicke der Emissionsschicht beträgt 30 nm und die der Elektronentransportschicht 20 nm.

25

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Man beobachtet eine Verbesserung der Effizienz und der benötigten Spannung. Im Vergleichsbeispiel 15 wird eine Lebensdauer von ca. 6000 h bei 1000 cd/m² erhalten. Die Lebensdauern der erfindungsgemäßen Beispiele 16 und 17 sind vergleichbar.

30

Tabelle 3: Device-Ergebnisse mit TC-1 bzw. TC-2 als ETM im Vergleich zu Alq₃ als ETM.

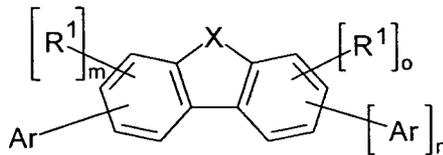
Bsp.	ETL	Max. Eff. [cd/A] bei 1000 cd/m ²	Spannung [V] bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)
15 (Vgl.)	Alq ₃	5.1	6.4	0.14/0.15
16	TC-1	8.2	4.3	0.14/0.15
17	TC-2	8.0	4.4	0.14/0.15

35

Patentansprüche

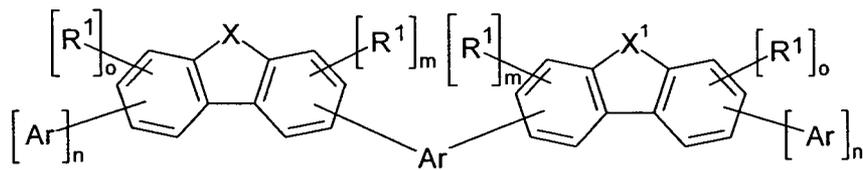
1. Verbindung gemäß Formel (1), (2), (3a) oder (3b),

5



Formel (1)

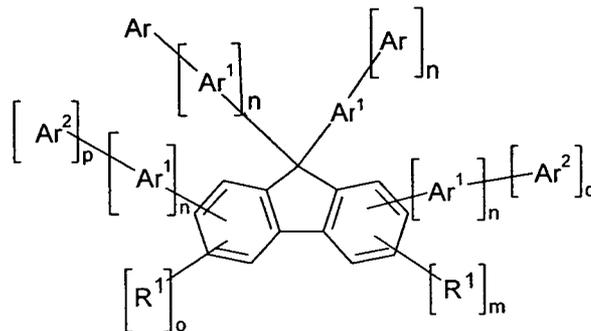
10



Formel (2)

15

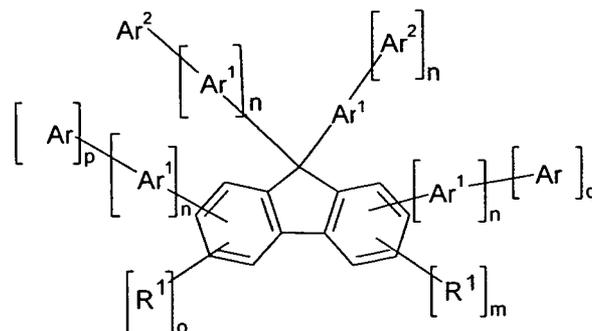
20



Formel (3a)

25

30



Formel (3b)

35

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

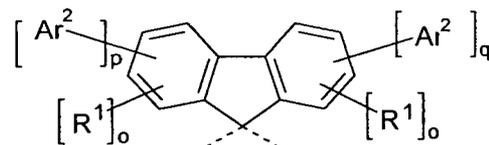
- 52 -

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Heteroarylgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyridin, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, 1,3,4-Oxadiazol, Benzimidazol oder Thiazol, welche jeweils mit einer oder mehreren Gruppen R^1 substituiert sein kann;

5

X ist eine Gruppe gemäß Formel (4), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung an die beiden Benzolringe andeutet:

10



Formel (4)

15

oder X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $B(Ar^2)$, $C(Ar^2)_2$, $C(Ar^1Ar^2)$, $Si(Ar^2)_2$, $C=C(Ar^2)_2$ oder $C=NAr^2$;

20

X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden X oder eine bivalente Brücke ausgewählt aus $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=C(R^1)_2$, $C=NR^1$, $B(Ar^1)$, $C(Ar^1)_2$, $Si(Ar^1)_2$, $C=C(Ar^1)_2$ oder $C=NAr^1$;

25

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^2=CR^2Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $B(R^2)_2$, $B(N(R^2)_2)$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl-

30

oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere bevorzugt nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch

35

$R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se,

- 53 -

- 5 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, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 10 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R¹ auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 15 Ar¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar¹, welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, 20 ausgewählt aus B(R²), C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, N(R²), P(R²) und P(=O)R², miteinander verknüpft sein;
- 25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein 30 mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- n ist 0 oder 1;
- 35 m ist 0, 1, 2 oder 3;

- 54 -

o ist 0, 1, 2, 3 oder 4, wenn $m = 0$ ist und ist 0, 1, 2 oder 3, wenn $m = 1$ ist;

5 p, q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $p + q$ gleich 1 oder 2 ist;

wobei die Verbindung der Formel (1), (2), (3a) oder (3b) mindestens eine Gruppe Ar^2 aufweist, wobei Ar^2 ausgewählt ist aus einer Carbazolgruppe, einer Azacarbazolgruppe, einer cis- oder trans-Indenocarbazolgruppe, einer cis- oder trans-Indenoazacarbazolgruppe oder einer cis- oder trans-Indolocarbazolgruppe, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein können, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können, mit der Maßgabe, dass die Gruppe Ar^2 nicht mit der Gruppe Ar in Konjugation steht.

20 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole in den Verbindungen der Formeln (1), (2), (3a) oder (3b) gilt:

25 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Triazin, Pyrimidin oder Pyrazin, insbesondere Triazin, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe gemäß Formel (4), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung an die beiden Benzolringe andeutet;

30 X^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$ oder $C=C(R^1)_2$, bevorzugt $C(R^1)_2$;

35

- 55 -

5
10
15
20

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

15
20

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10, aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar^1 , welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $C(R^2)_2$, $C=O$, O , S und $N(R^2)$, miteinander verknüpft sein;

25

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

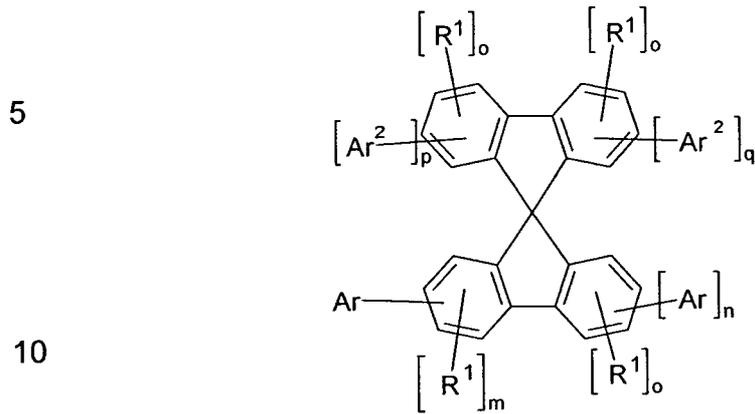
30

Ar^2 ist bei jedem Auftreten ausgewählt aus Carbazol, Azacarbazol, Indenocarbazol und Indolocarbazol, welches jeweils auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

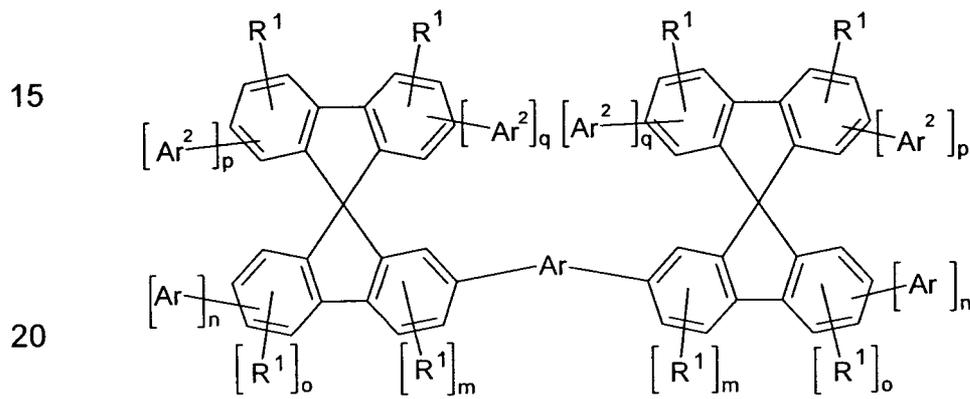
35

die weiteren Symbole und Indizes haben die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

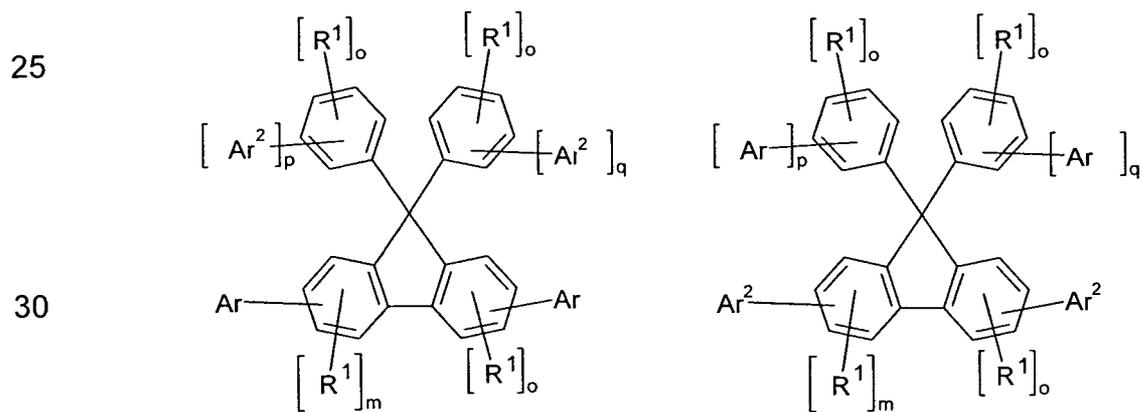
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus Verbindungen gemäß den Formeln (5) bis (12),



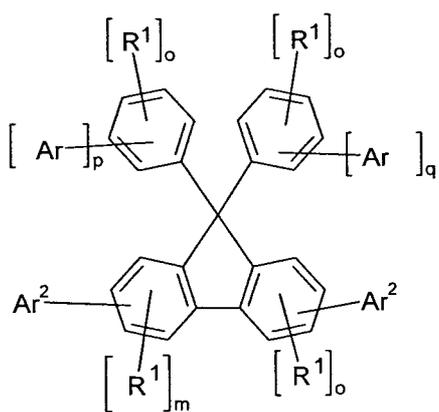
Formel (5)



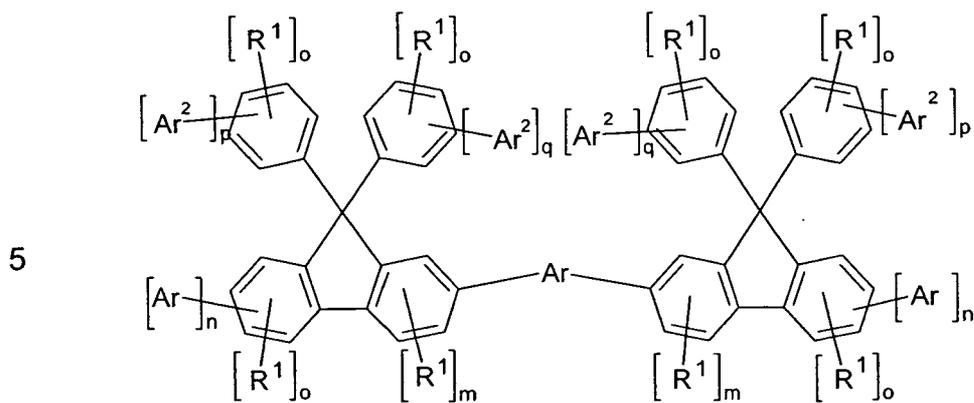
Formel (6)



Formel (7a)

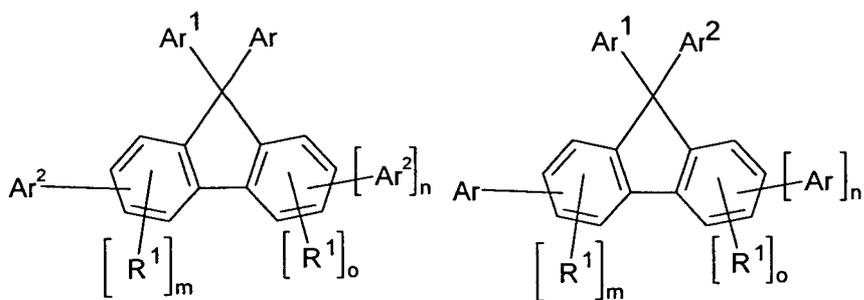


Formel (7b)



Formel (8)

10

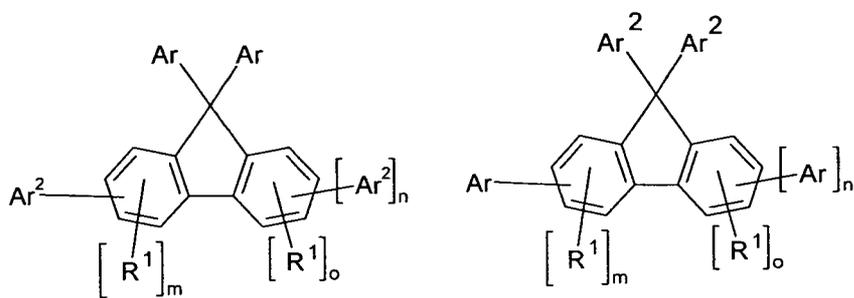


15

Formel (9a)

Formel (9b)

20

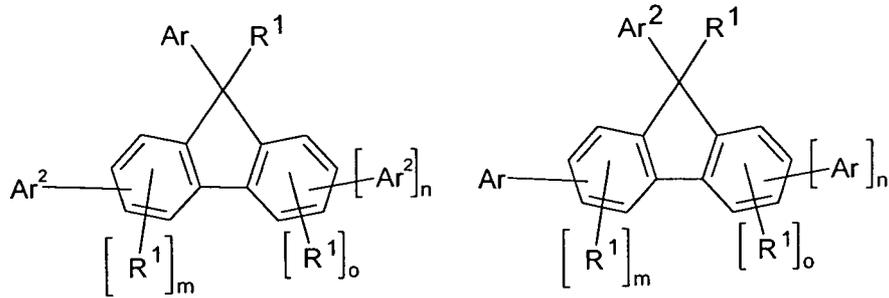


25

Formel (10a)

Formel (10b)

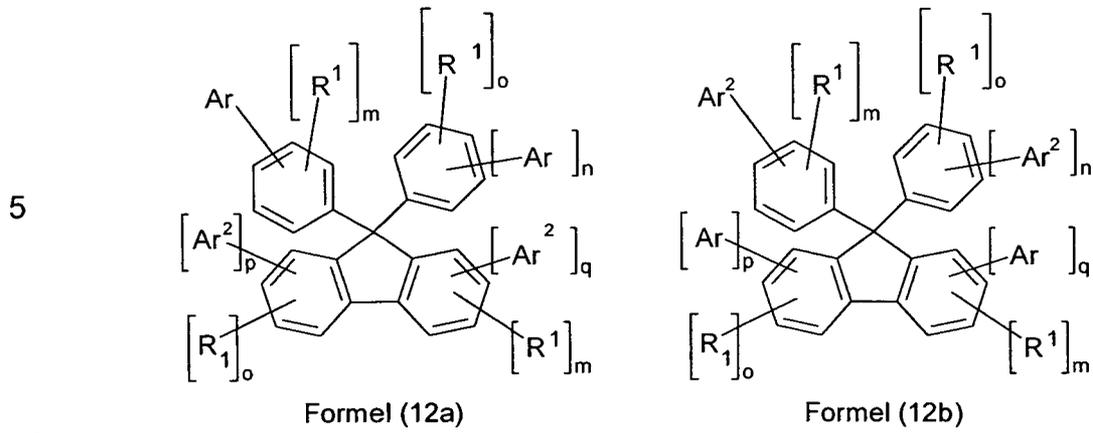
30



35

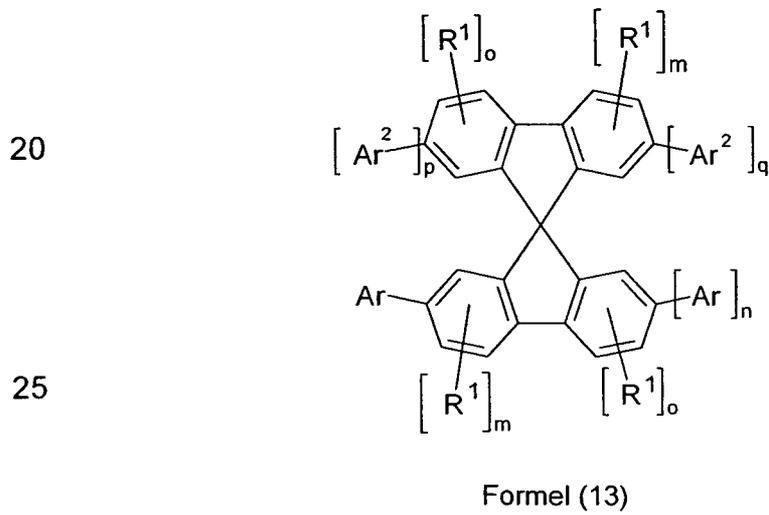
Formel (11a)

Formel (11b)



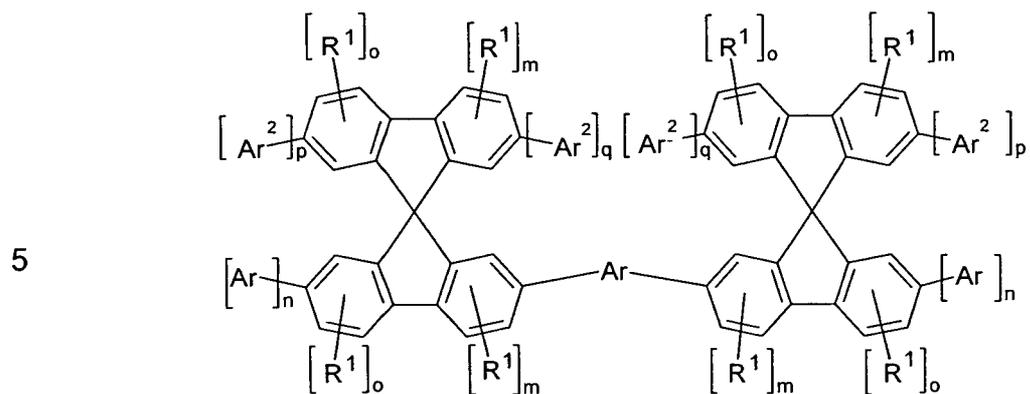
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 2 beschrieben.

- 15
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, ausgewählt aus Verbindungen gemäß den Formeln (13) bis (20),



30

35

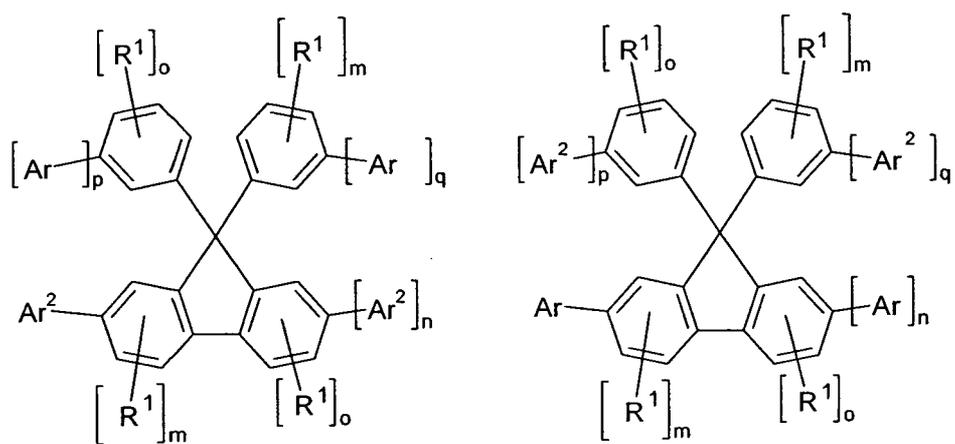


Formel (14)

10

15

20

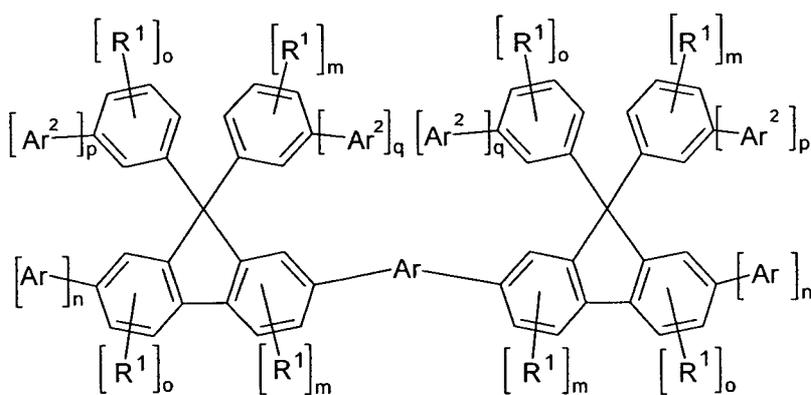


Formel (15a)

Formel (15b)

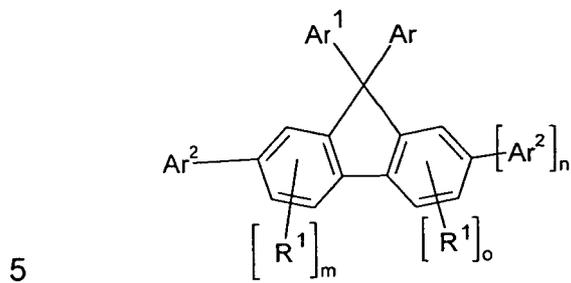
25

30

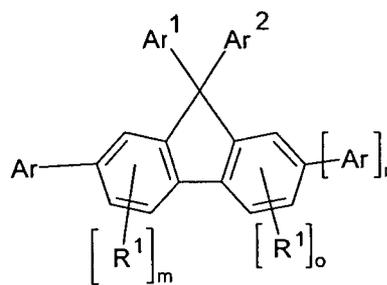


Formel (16)

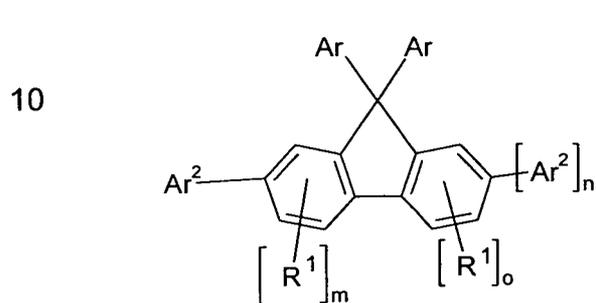
35



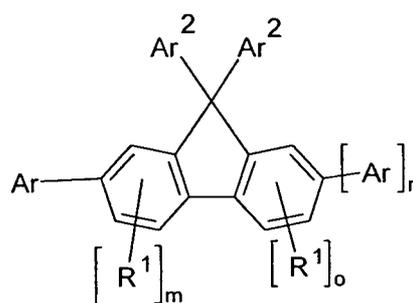
Formel (17a)



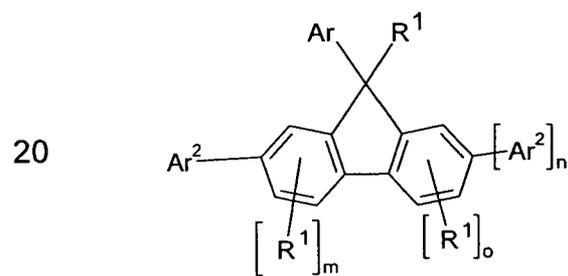
Formel (17b)



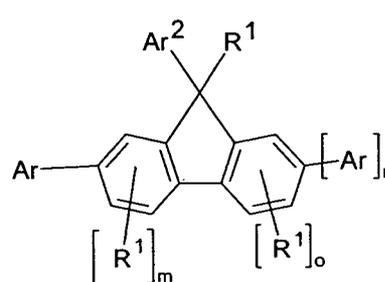
Formel (18a)



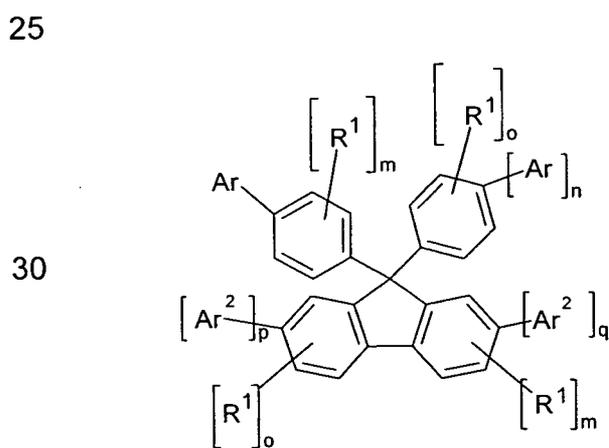
Formel (18b)



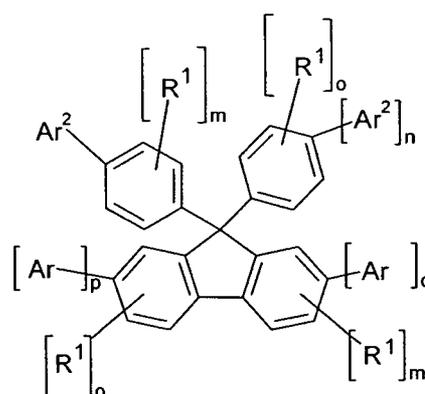
Formel (19a)



Formel (19b)



Formel (20a)

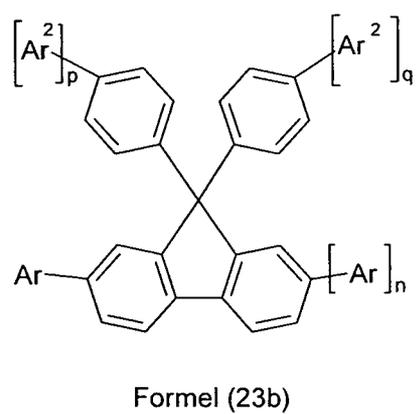
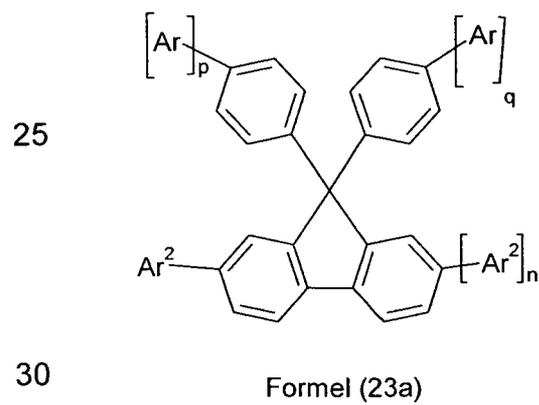
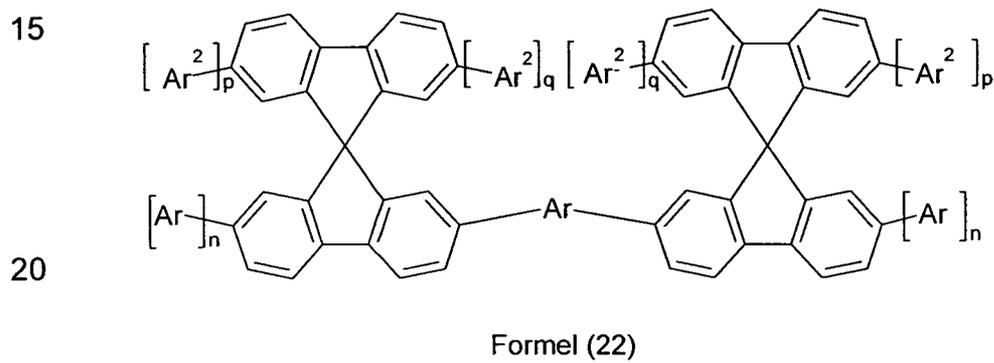
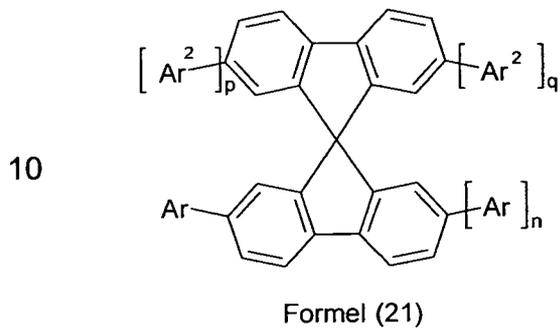


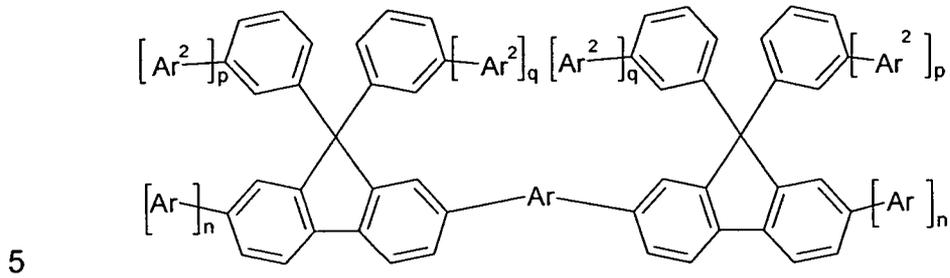
Formel (20b)

35

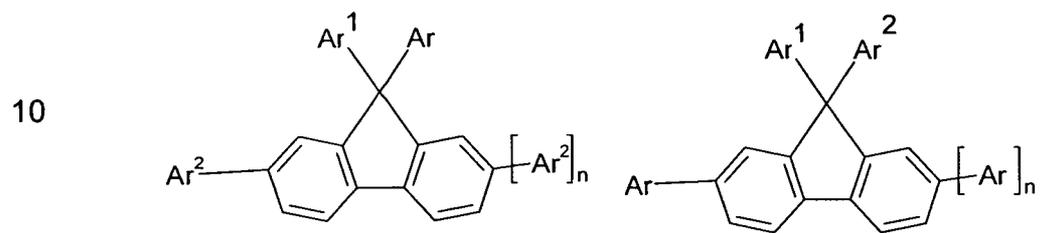
wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 und 2 angegebene Bedeutung haben.

- 5 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, ausgewählt aus Verbindungen gemäß den Formeln (21) bis (28),



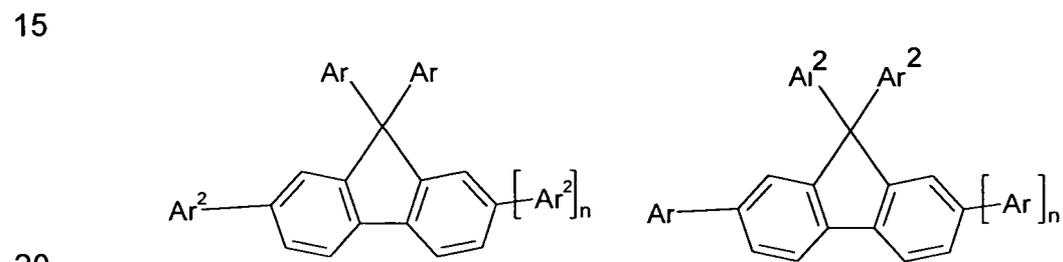


Formel (24)



Formel (25a)

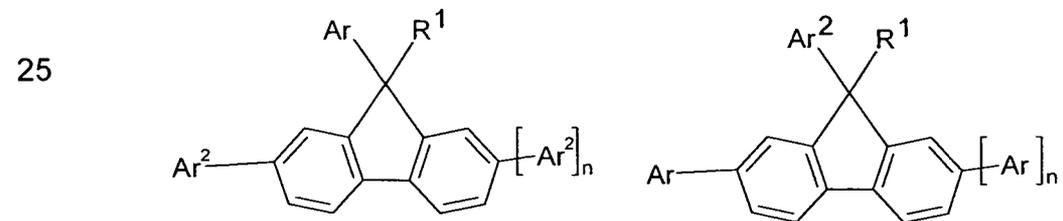
Formel (25b)



20

Formel (26a)

Formel (26b)

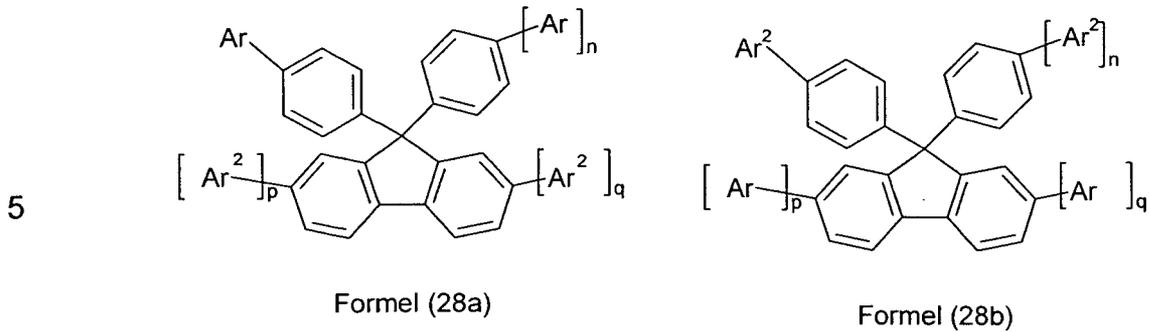


30

Formel (27a)

Formel (27b)

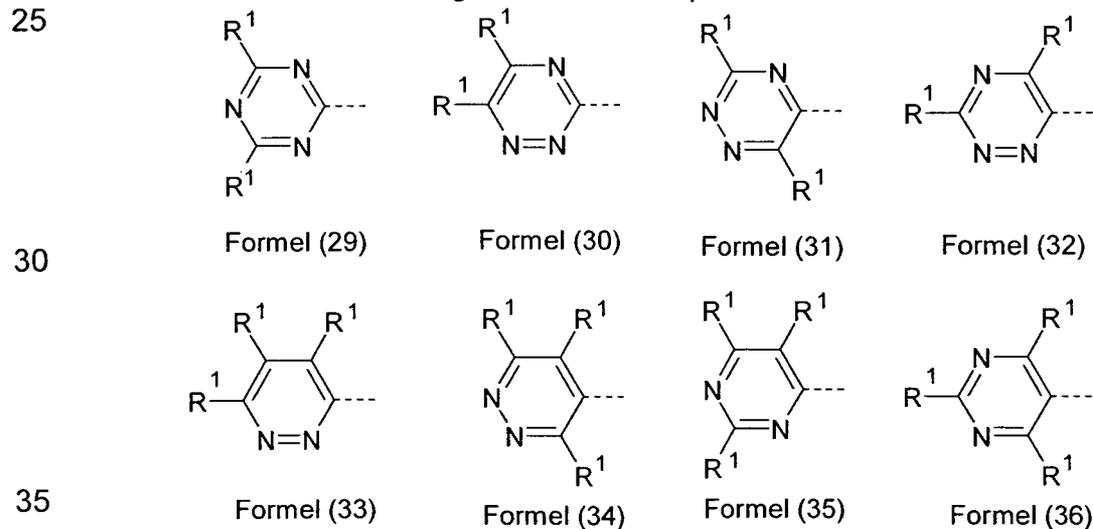
35



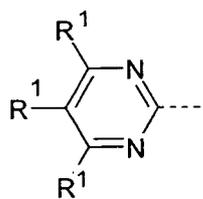
10 wobei die Symbole und Indizes die oben angegebene Bedeutung haben. Dabei sind p und q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei die Summe aus p und q 1 oder 2 ist, und n ist bevorzugt 0 oder 1.

15 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die monovalente Gruppe Ar ausgewählt ist aus den Gruppen gemäß den Formeln (29) bis (41), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren bzw. gegebenenfalls an Ar¹ andeutet und R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1

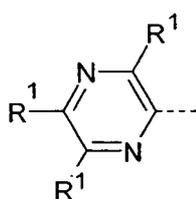
20 beschrieben, und dass die bivalente Gruppe Ar in Verbindungen der Formel (2) ausgewählt ist aus den Gruppen gemäß den Formeln (42) bis (49), wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren andeuten und R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben:



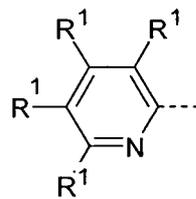
- 64 -



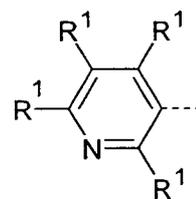
Formel (37)



Formel (38)

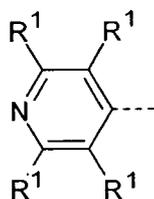


Formel (39)



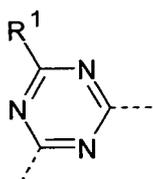
Formel (40)

5

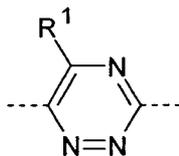


Formel (41)

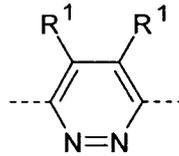
10



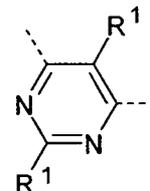
Formel (42)



Formel (43)

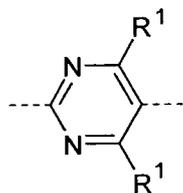


Formel (44)

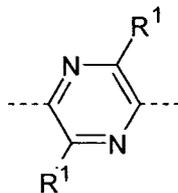


Formel (45)

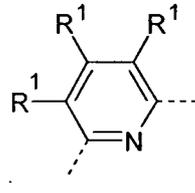
15



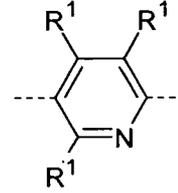
Formel (46)



Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)

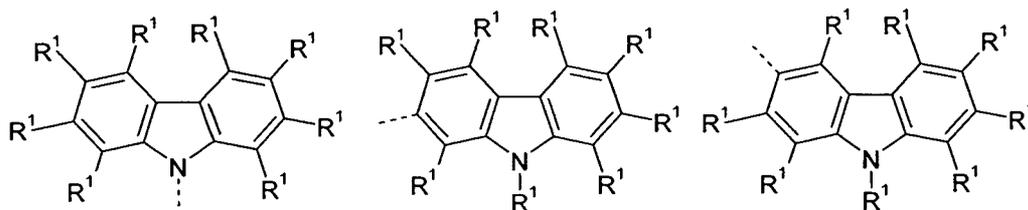
20

25

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^2 ausgewählt sind aus den Formeln (50) bis (63), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung dieser Gruppe im Molekül andeutet und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen:

30

35

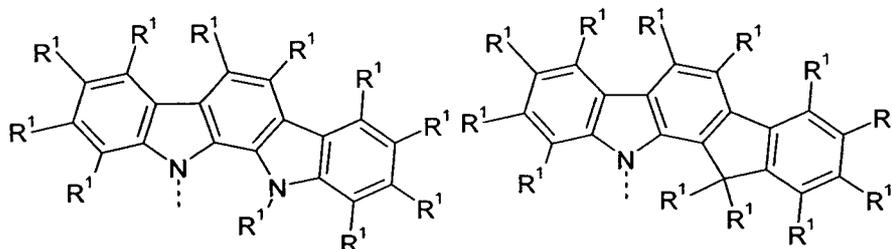


5

Formel (50)

Formel (51)

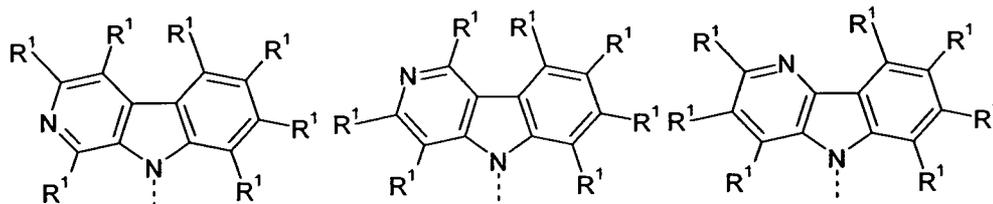
Formel (52)



10

Formel (53)

Formel (54)

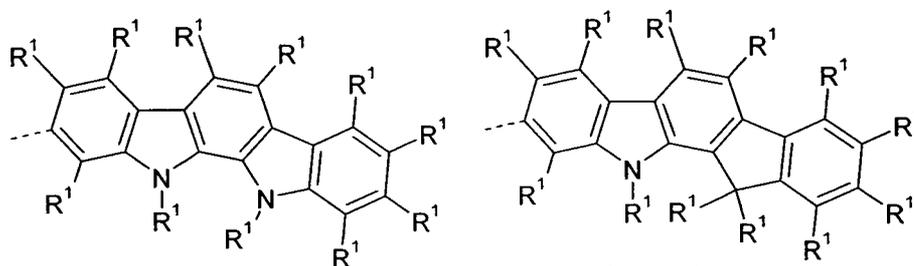


15

Formel (55)

Formel (56)

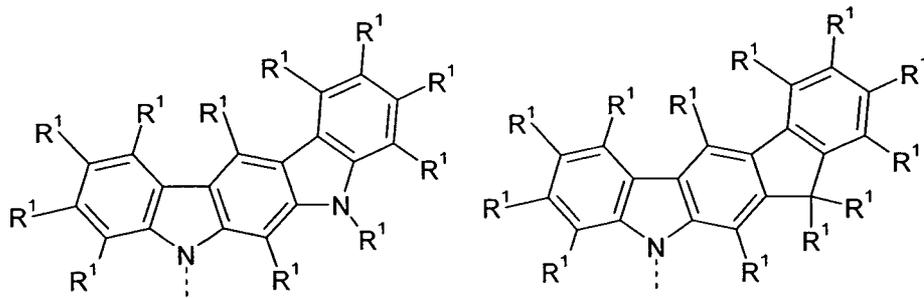
Formel (57)



20

Formel (58)

Formel (59)

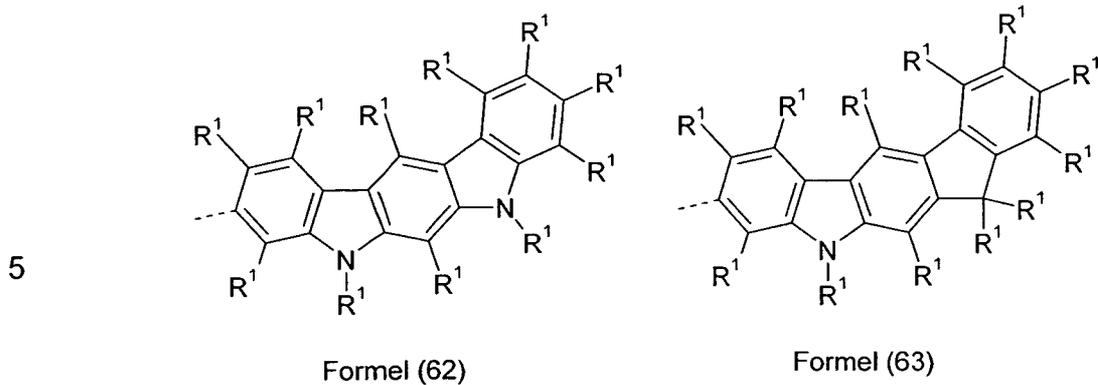


30

Formel (60)

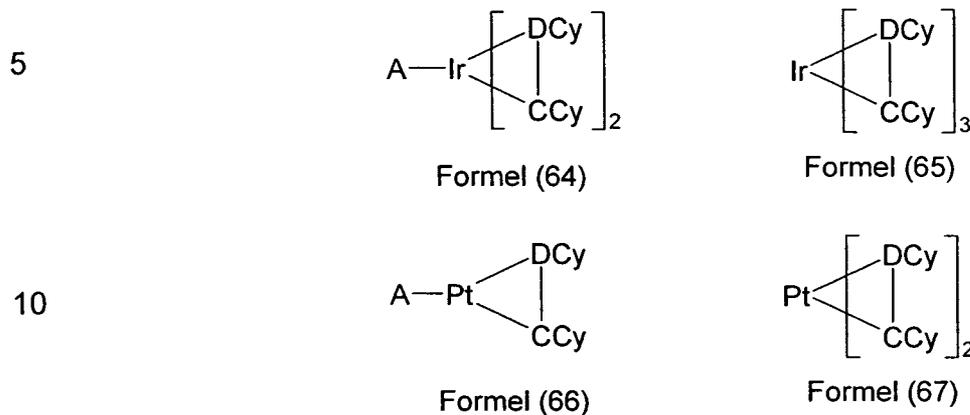
Formel (61)

35



- 10 8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar und/oder Ar² durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion, insbesondere Suzuki-Kupplung oder Hartwig-Buchwald-Kupplung, eingeführt wird.
- 15 9. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 20 10. Elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), 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,
- 25 organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.
- 30 11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in einer Emissionsschicht, insbesondere als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittierer, oder in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.
- 35

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emitter eine Verbindung der Formeln (64) bis (67) ist,



15 wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

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

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

30 A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono-anionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

- 68 -

13. Mischung, enthaltend mindestens einen phosphoreszierenden Emitter und mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

5 14. Lösung oder Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Mischung nach Anspruch 13 sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel.

10

15

20

25

30

35