

(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  
5. Juni 2014 (05.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/082705 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*H01L 51/00* (2006.01)    *C09B 15/00* (2006.01)  
*C07D 495/00* (2006.01)    *C09B 17/00* (2006.01)  
*C07D 471/04* (2006.01)    *C09B 19/00* (2006.01)  
*C09B 57/00* (2006.01)    *C09B 21/00* (2006.01)  
*C09B 11/28* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003309

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. November 2013 (04.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
12008039.5 30. November 2012 (30.11.2012) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **PAN, Junyou**; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt  
am Main (DE). **PARHAM, Amir Hossain**; Roemischer  
Ring 26, 60486 Frankfurt am Main (DE). **SCHEURICH,  
René, Peter**; Bertha-von-Suttner-Strasse 34, 64846 Gross-  
Zimmern (DE). **RUDOLPH, Thomas**; Lindenweg 45,  
64291 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

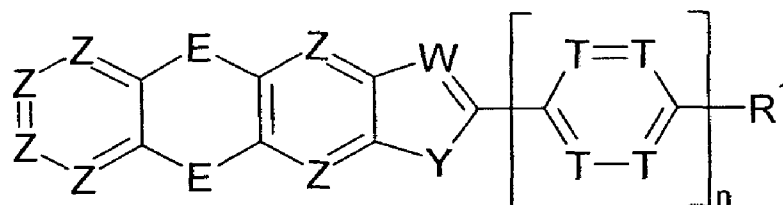
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: ELECTRONIC DEVICE

(54) Bezeichnung : ELEKTRONISCHE VORRICHTUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to an electronic device containing a heteroaromatic compound of formula (I) as a functional material, in particular as an electron transport material and as a matrix material for emitter compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft eine elektronische Vorrichtung, enthaltend eine heteroaromatische Verbindung einer Formel (I) als Funktionsmaterial, insbesondere als Elektronentransportmaterial und als Matrixmaterial für Emitterverbindungen.

WO 2014/082705 A1

## Elektronische Vorrichtung

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine elektronische Vorrichtung, welche mindestens eine organische Schicht enthält, welche wiederum mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie unten definiert, enthält. Die Verbindung  
5 der Formel (I) stellt ein Funktionsmaterial dar, welches bevorzugt als Elektronentransportmaterial und/oder als Matrixmaterial für Emitterverbindungen in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung der Formel (I-1), welche sich besonders zur Verwendung in einer elektronischen  
10 Vorrichtung eignet, insbesondere in den oben genannten Funktionen.

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung allgemein elektronische Vorrichtungen verstanden, welche organische Materialien enthalten. Solche Vorrichtungen werden  
15 auch als organische elektronische Vorrichtungen bezeichnet. Unter diesem Begriff werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt OLEDs verstanden sowie einige weitere Ausführungsformen von organischen elektronischen Vorrichtungen, die in der Anmeldung an späterer Stelle offenbart werden.

20 Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

25 Betreffend die Leistungsdaten von elektronischen Vorrichtungen sind weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Displays oder als Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der  
30 elektronischen Vorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte bei Lichtemission.

Ein Ansatzpunkt zur Verbesserung dieser Parameter ist die Auswahl von geeigneten organischen Materialien zur Verwendung in den elektronischen  
35 Vorrichtungen. Durch Auswahl von geeigneten Materialien können

- 2 -

Leistungsdaten der elektronischen Vorrichtung entscheidend beeinflusst werden.

5 Zur Verwendung als elektronentransportierende Verbindungen, beispielsweise in der Elektronentransportschicht oder als Matrixmaterial in der emittierenden Schicht, sind im Stand der Technik eine Vielzahl von Materialien bekannt.

10 Dazu zählen beispielsweise LiQ, AlQ<sub>3</sub> und andere Chinolinate (US 4356429, US 2007/0092753), sowie heteroaromatische Verbindungen, z. B. Triazine (WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746), Carbazole (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851), sowie Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (WO 2004/093207, WO 2010/006680 oder WO 2005/003253).

15 Weiterhin im Stand der Technik bekannt ist die Verwendung von Benzimidazol-Derivaten und ähnlichen Heteroaromaten als Elektronentransportmaterialien und/oder als Matrixmaterialien in der emittierenden Schicht von elektronischen Vorrichtungen  
20 (WO 2004/080975, US 2009/184633, JP 2008/130754 und JP 2006/156847).

25 Elektronische Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen weisen jedoch Verbesserungspotential auf, insbesondere bezüglich Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer und Prozessierbarkeit. Von besonderer Bedeutung sind dabei Lebensdauer und Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtung.

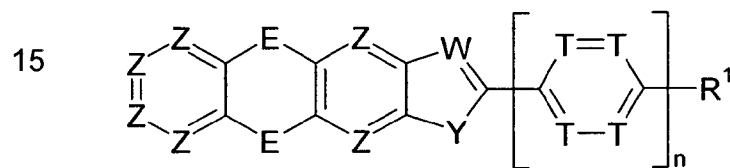
30 Weiterhin im Stand der Technik bekannt sind OLEDs enthaltend Benzimidazol-Derivate, bei denen zwei Benzimidazol-Gruppen symmetrisch über einen zentralen Fünfring miteinander verbunden sind (WO 2011/126225). Die Verbindungen werden in der Elektronentransportschicht oder in der emittierenden Schicht als  
35 Matrixmaterialien eingesetzt.

- 3 -

Es besteht also weiterhin Interesse an elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, mit hoher Effizienz und niedriger Betriebsspannung sowie langer Lebensdauer.

Überraschend wurde nun gefunden, dass elektronische Vorrichtungen  
5 enthaltend ein Benzimidazol-Derivat, welches einen ankondensierten Heterocyclus mit einem wiederum ankondensierten aromatischen Sechsring trägt, die oben genannten Eigenschaften aufweisen und somit die technische Aufgabe lösen.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine elektronische Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I)



Formel (I)

20 wobei gilt:

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einer  
Einfachbindung, B(R<sup>1</sup>), C=O, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, O, S, S=O und  
25 S(=O)<sub>2</sub>, wobei nicht beide Gruppen E eine Einfachbindung sein dürfen;

T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N;

30 W ist CR<sup>1</sup> oder N;

Y ist N(R<sup>1</sup>), O oder S;

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

35

- 4 -

5  
10  
15

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann;

20  
25  
30  
35

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander

- 5 -

verknüpft sein können und einen aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring bilden können;

5  $R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  $C(=O)R^4$ , CN,  $Si(R^4)_3$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ , eine geradkettige Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  
10  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^4C=CR^4-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^4$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^4-$ ,  $NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-  
15 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^3$  miteinander  
20 verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

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

n ist gleich 0 oder 1;

30 wobei mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  in der Verbindung der Formel (I) gewählt ist aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann.

35

- 6 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bevorzugt einen oder mehrere der unten angegebenen Vorteile auf:

- 5 - Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen können eine hohe Leistungseffizienz und eine niedrige Betriebsspannung der Vorrichtungen erreicht werden.
- Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird eine hohe Stabilität bzw. eine lange Lebensdauer der elektronischen Vorrichtung erhalten.
- 10 - Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen deutlich bessere Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften auf im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten Materialien, insbesondere im Vergleich zu Matrixmaterialien mit Carbazol-Grundkörper.

Es folgen allgemeine Definitionen für chemische Gruppen:

15

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S.

20

Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

25

Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, 30 Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

35

- 7 -

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für Heteroaryloxygruppen.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt

- 8 -

weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein  $sp^2$ -hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein  $sp$ -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-

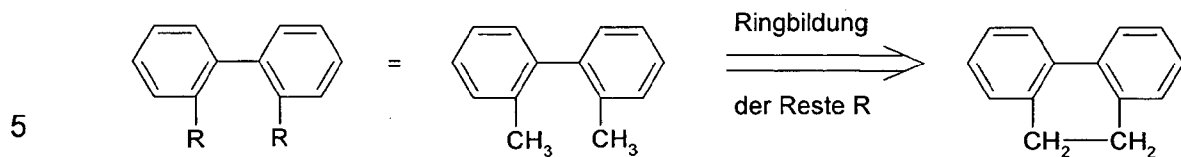
5 carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol  
oder Kombinationen dieser Gruppen.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe  
mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert  
sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-  
15 Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer  
Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt  
20 Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-  
25 Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio,  
30 Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

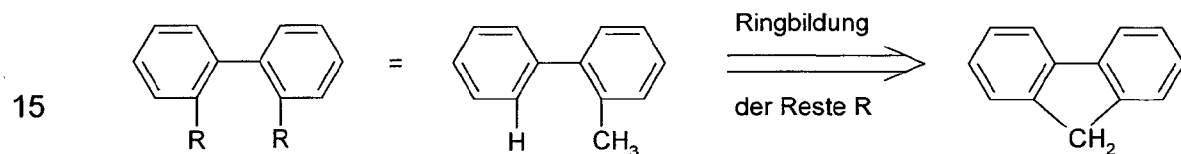
35 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch

- 10 -

eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



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



20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eine Gruppe  $R^1$  in der Verbindung der Formel (I) gewählt aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann.

25 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$ , bevorzugt mindestens eine Gruppe  $R^1$ , in der Verbindung der Formel (I) gewählt aus einer Gruppe enthaltend mindestens eine der folgenden Gruppen:

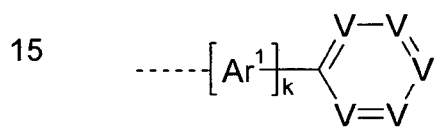
- 30
- Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten;
  - 35 - Heteroarylgruppen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehreren Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten; und

- 11 -

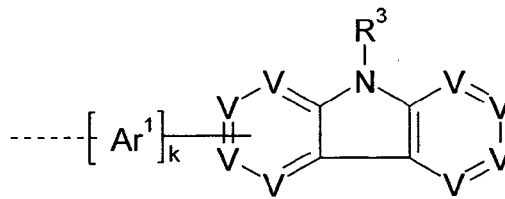
- Carbazolgruppen.

Dabei werden unter Carbazolgruppen auch Carbazolderivate mit  
 ankondensierten Gruppen, wie beispielsweise Indenocarbazole oder  
 5 Indolocarbazole, sowie Carbazolderivate, in denen ein oder mehrere  
 Kohlenstoffatome in den aromatischen Sechsringen durch Stickstoff ersetzt  
 sind, verstanden.

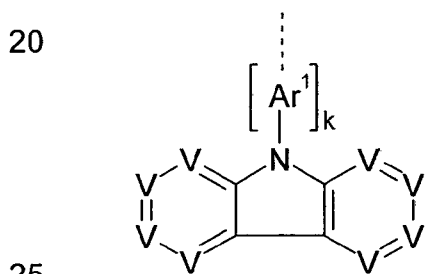
Weiterhin bevorzugt ist mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  in der  
 10 Verbindung der Formel (I), besonders bevorzugt mindestens eine Gruppe  
 $R^1$ , gewählt aus Gruppen der Formeln (Het-a) bis (Het-e)



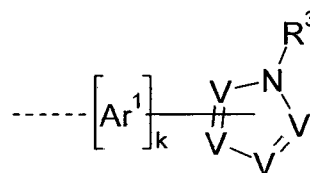
Formel (Het-a)



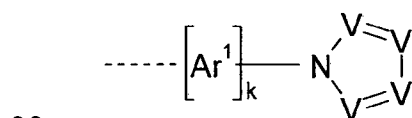
Formel (Het-b)



Formel (Het-c)



Formel (Het-d)



Formel (Het-e),

wobei

35

- 12 -

Ar<sup>1</sup> ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann;

5 V bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR<sup>3</sup> ist;

k gleich 0 oder 1 ist;

10 und die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet;

und wobei in Formel (Het-a), (Het-d) und (Het-e) mindestens eine Gruppe V im Ring gleich N ist.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform hat die Verbindung der Formel (I) ein Molekulargewicht von 250 bis 1500 Da, besonders bevorzugt 275 bis 1250 Da und ganz besonders bevorzugt 300 bis 1000 Da.

20 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Verbindung der Formel (I) asymmetrisch, besonders bevorzugt asymmetrisch in der Art, dass sie asymmetrisch bezüglich jeder beliebigen, auf der Papierebene senkrecht stehenden Spiegelebene ist. Dies hat den Vorteil, dass die Verbindung eine bessere Löslichkeit aufweist. Weiterhin und bevorzugt in Kombination mit dem oben genannten Vorteil hat dies den Vorteil, dass die Verbindungen ein höheres T1-Niveau aufweisen.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist n gleich 1.

30 Bevorzugt ist weiterhin, dass nicht mehr als drei Gruppen T in der Formel (I) gleich N sind. Weiterhin bevorzugt sind nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen T gleich N. Besonders bevorzugt sind alle Gruppen T gleich CR<sup>1</sup>.

35 Bevorzugt ist weiterhin, dass nicht mehr als drei Gruppen Z pro Ring in der Formel (I) gleich N sind. Weiterhin bevorzugt sind nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen Z gleich N. Besonders bevorzugt sind alle Gruppen Z gleich CR<sup>2</sup>.

- 13 -

Bevorzugt ist weiterhin, dass W gleich  $CR^1$  ist.

5 Bevorzugt ist weiterhin, dass E bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $C=O$ ,  $N(R^1)$ , O, S,  $S=O$  oder  $S(=O)_2$  ist, wobei nicht beide Gruppen E eine Einfachbindung sein dürfen.

10  $R^1$  ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN,  $Si(R^3)_3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann;

25  $R^1$  ist besonders bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann.

30 Es ist bevorzugt, dass keine Ringbildung zwischen zwei oder mehr Resten  $R^2$  vorliegt.

35  $R^2$  ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN,  $Si(R^3)_3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen

- 14 -

oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  
5  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$   
10 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann;

$R^2$  ist besonders bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H,  
15 D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$   
20 substituiert sein kann.

$R^3$  ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, CN,  $Si(R^4)_3$ , eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20  
25 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^4C=CR^4-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^4$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^4-$ ,  $NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den  
30 oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5  
35

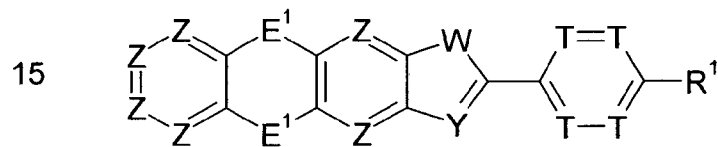
- 15 -

bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein kann;

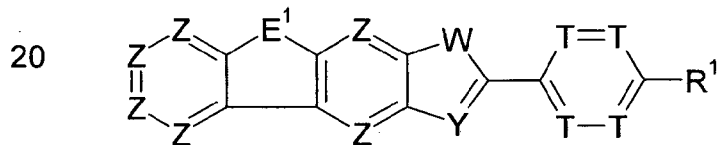
$R^3$  ist besonders bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine  
 5 verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein kann.

10

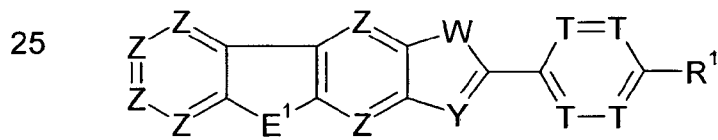
Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln (I-A) bis (I-F)



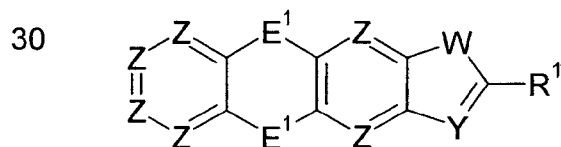
Formel (I-A)



Formel (I-B)



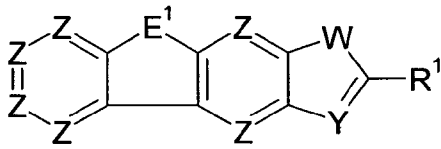
Formel (I-C)



Formel (I-D)

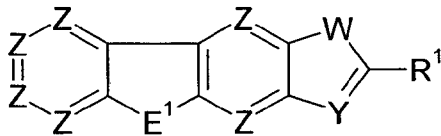
35

- 16 -



Formel (I-E)

5



Formel (I-F),

10

wobei

$E^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus C=O, N( $R^1$ ), O und S; und

15

wobei die restlichen auftretenden Symbole wie oben definiert sind; und

wobei mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  in der Verbindung der Formeln (I-A) bis (I-F) gewählt ist aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann.

20

Es gelten die oben angeführten bevorzugten Ausführungsformen der Symbole auch für die Formeln (I-A) bis (I-F) als bevorzugt.

25

Insbesondere bevorzugt ist für die Formeln (I-A) bis (I-F) T gleich  $CR^1$ .

Weiterhin insbesondere bevorzugt ist für die Formeln (I-A) bis (I-F) Z gleich  $CR^1$ .

30

Weiterhin insbesondere bevorzugt ist für die Formeln (I-A) bis (I-F) W gleich N.

Weiterhin insbesondere bevorzugt ist mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$ , bevorzugt mindestens eine Gruppe  $R^1$  in der Verbindung der Formeln (I-A)

35

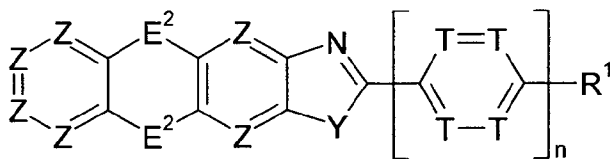
- 17 -

bis (I-F) gewählt aus einer Gruppe enthaltend mindestens eine der folgenden Gruppen:

- 5
- Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten;
- 10
- Heteroarylgruppen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehreren Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten; und
  - Carbazolgruppen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Verbindung der Formel (I-1), die eine spezielle Ausführungsform der Formel (I) darstellt:

15



20

Formel (I-1),

wobei gilt:

- 25
- $E^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, C=O, N( $R^1$ ), O oder S, wobei nicht beide Gruppen  $E^2$  eine Einfachbindung sein dürfen;

die restlichen Symbole sind definiert wie oben;

30

und wobei mindestens eine Gruppe  $R^1$  gewählt ist aus Gruppen der Formeln (Het-a) bis (Het-e), wie oben definiert.

Es gelten die oben angeführten bevorzugten Ausführungsformen der Symbole ebenfalls als bevorzugt für Formel (I-1).

35

- 18 -

Insbesondere bevorzugt ist für Formel (I-1) T gleich  $CR^1$ .

Weiterhin insbesondere bevorzugt ist für Formel (I-1) Z gleich  $CR^1$ .

Weiterhin insbesondere bevorzugt ist für Formel (I-1) Y gleich  $NR^1$ .

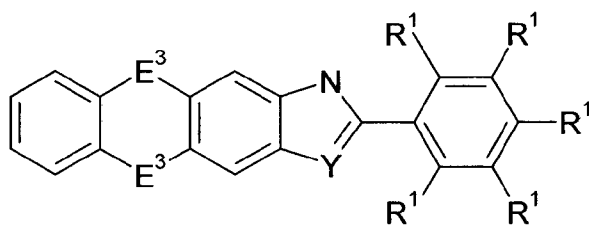
5

Bevorzugt ist für Formel (I-1)  $E^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung,  $NR^1$ , O, oder S, wobei nicht beide  $E^2$  eine Einfachbindung sein können.

10

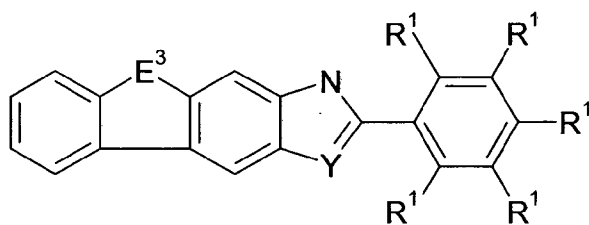
Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen der Formel (I-1) sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1-A) bis (I-1-F)

15



Formel (I-1-A)

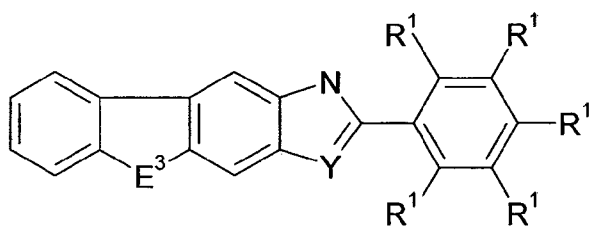
20



25

Formel (I-1-B)

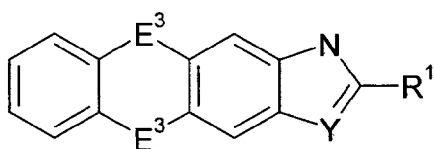
30



Formel (I-1-C)

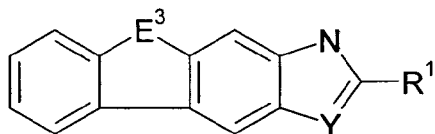
35

- 19 -



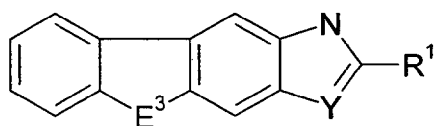
Formel (I-1-D)

5



Formel (I-1-E)

10



Formel (I-1-F),

15

wobei die Verbindungen an allen freien Positionen mit Resten  $R^2$  substituiert sein können, und wobei

20

$E^3$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C=O, N( $R^1$ ), O oder S ist; und

Y,  $R^1$ ,  $R^2$  wie oben definiert sind; und wobei

25

mindestens eine Gruppe  $R^1$  gewählt ist aus Gruppen der Formeln (Het-a) bis (Het-e), wie oben definiert.

Es gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen von Gruppen ebenfalls als bevorzugt.

30

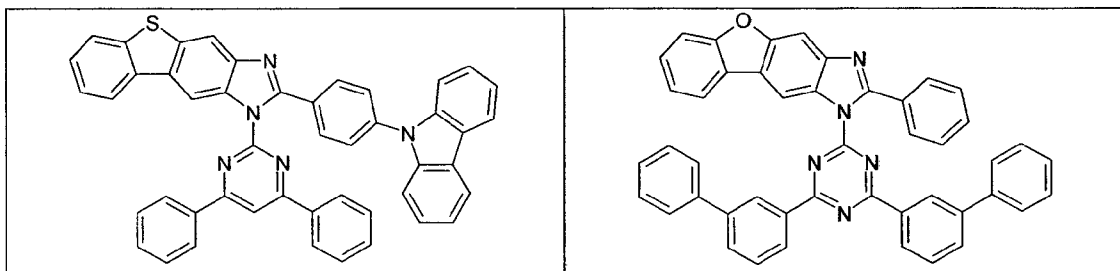
Insbesondere gelten die bevorzugten Ausführungsformen von Gruppen  $R^1$  und/oder  $R^2$  als bevorzugt für Formeln (I-1-A) bis (I-1-F).

Weiterhin insbesondere bevorzugt ist für Formeln (I-1-A) bis (I-1-F) Y gleich  $NR^1$ .

35

Beispiele für Verbindungen gemäß Formel (I) sind in der folgenden Tabelle abgebildet.

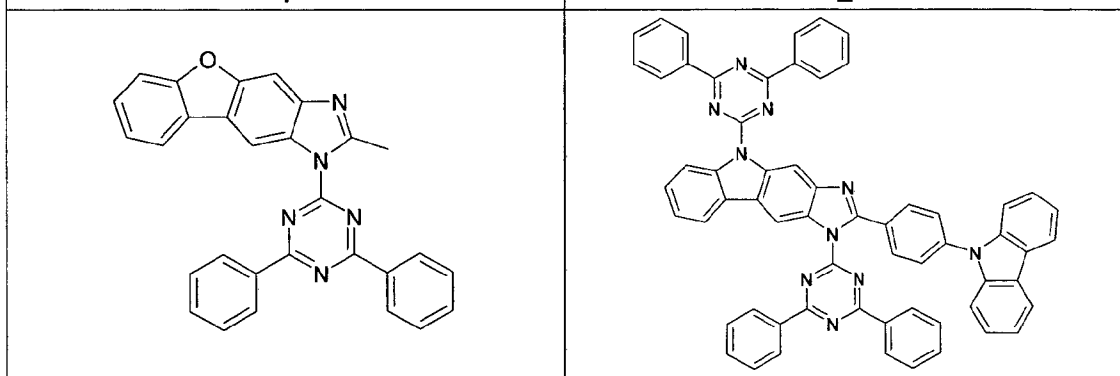
5



1

2

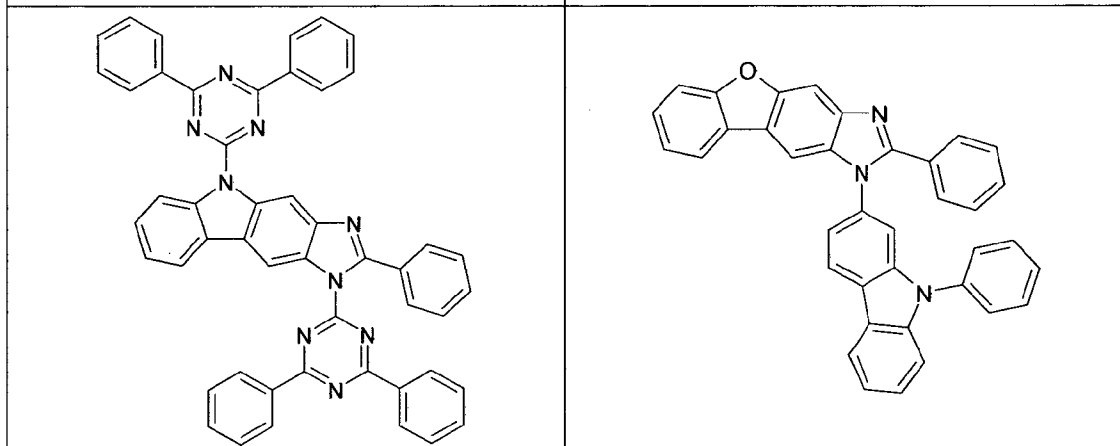
10



3

4

20



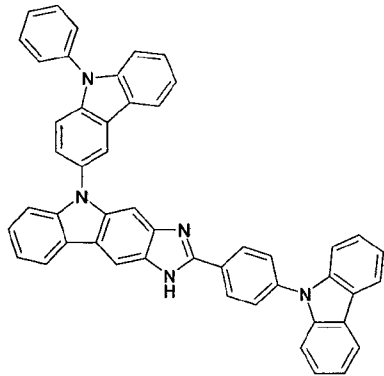
5

6

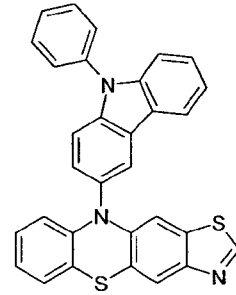
30

35

5

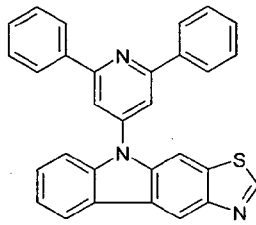


7

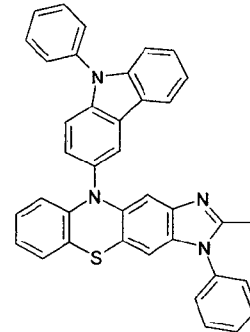


8

10



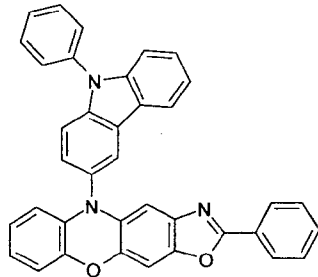
9



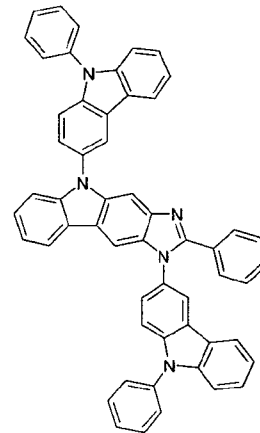
10

15

20



11



12

25

30

35

5

10

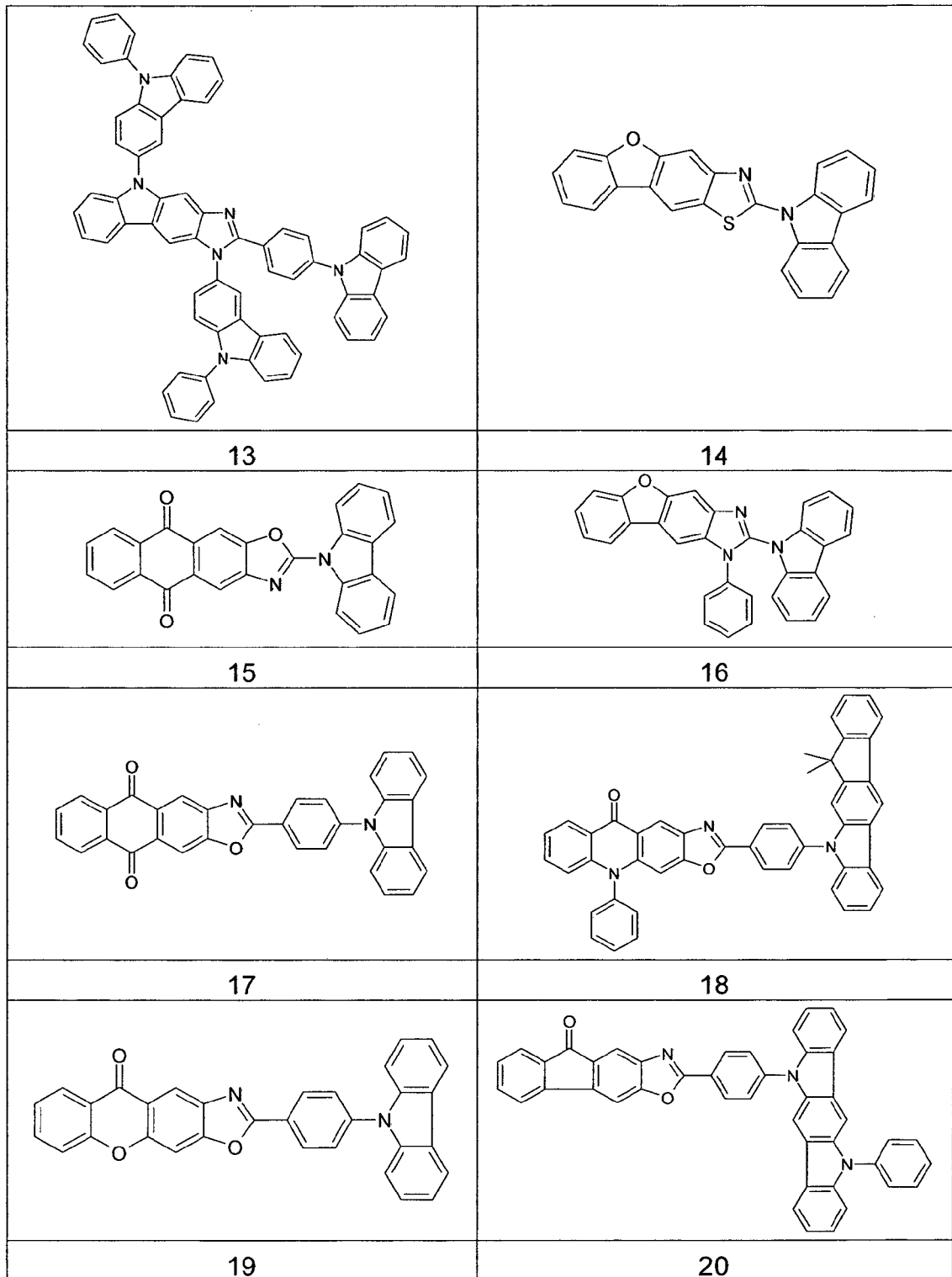
15

20

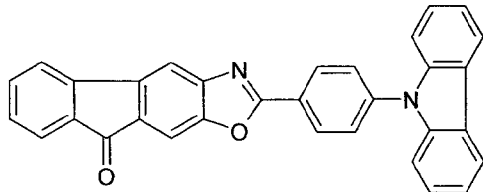
25

30

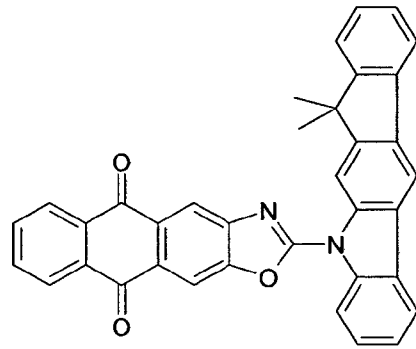
35



5

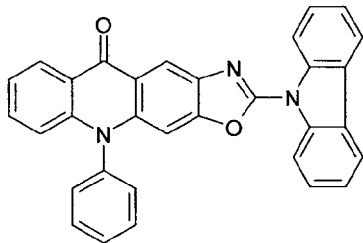


21

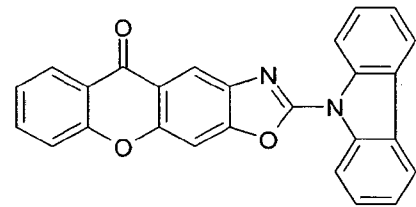


22

10

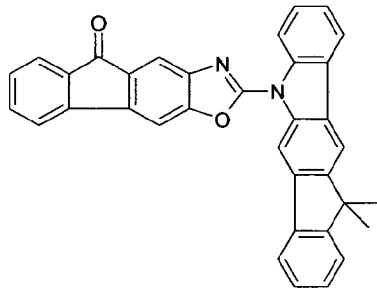


23

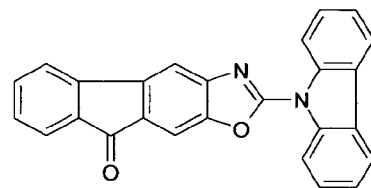


24

15



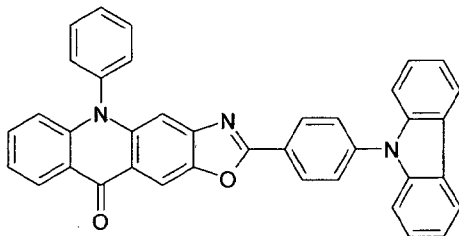
25



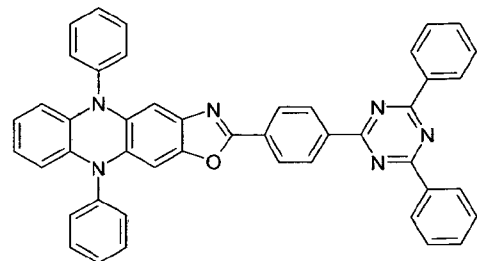
26

20

25

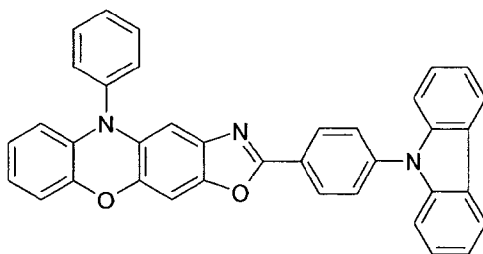


27

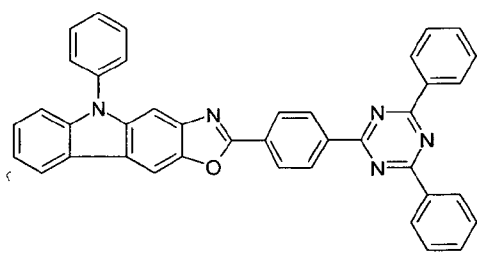


28

30



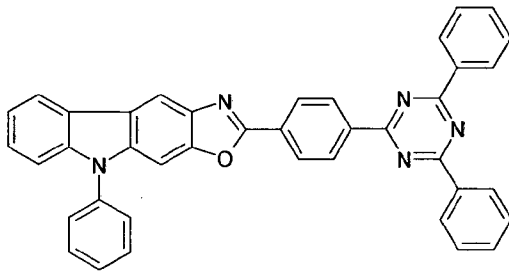
29



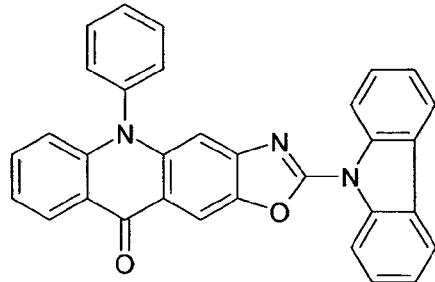
30

35

5

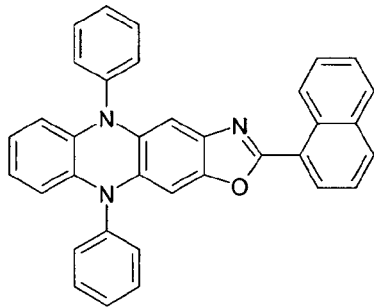


31

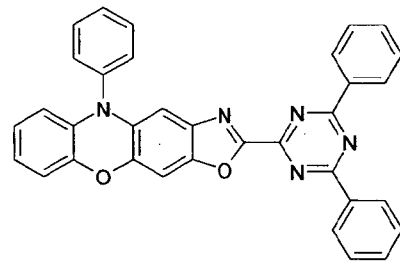


32

10

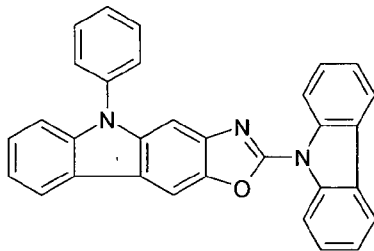


33

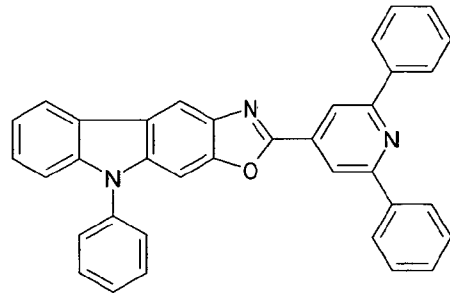


34

15



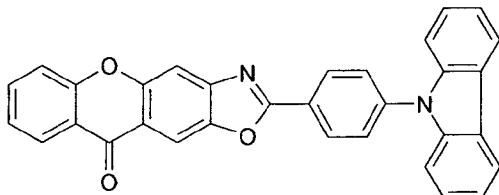
35



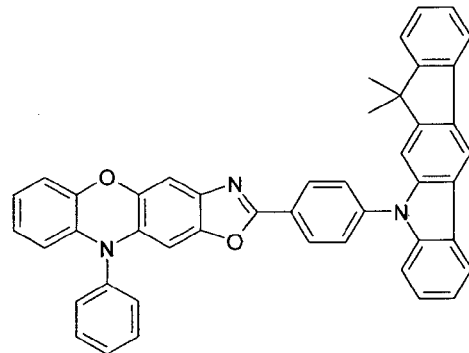
36

20

25



37

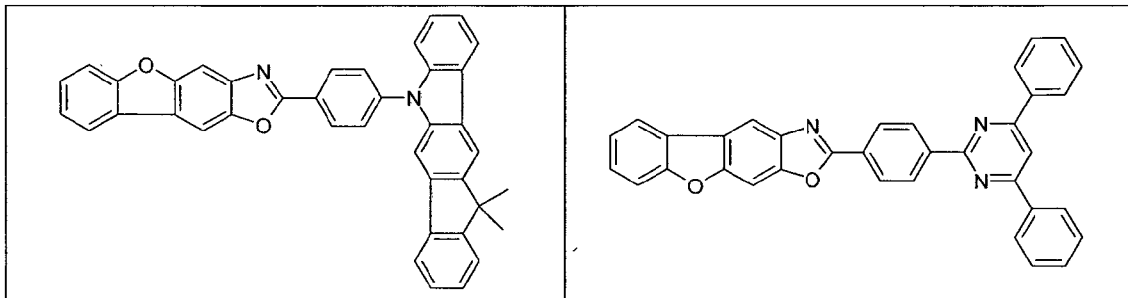


38

30

35

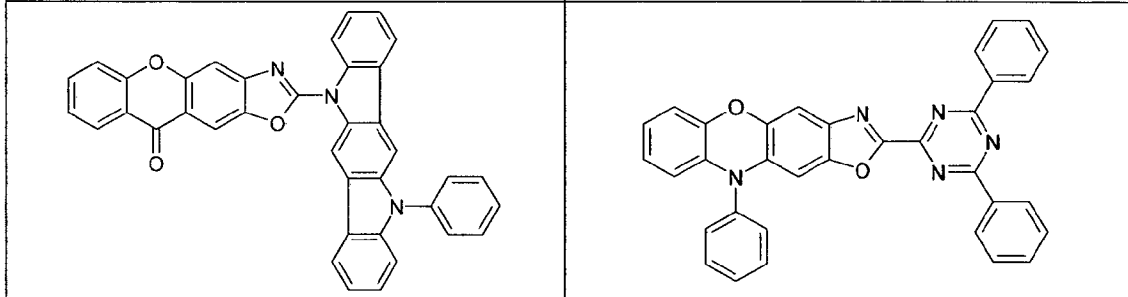
5



39

40

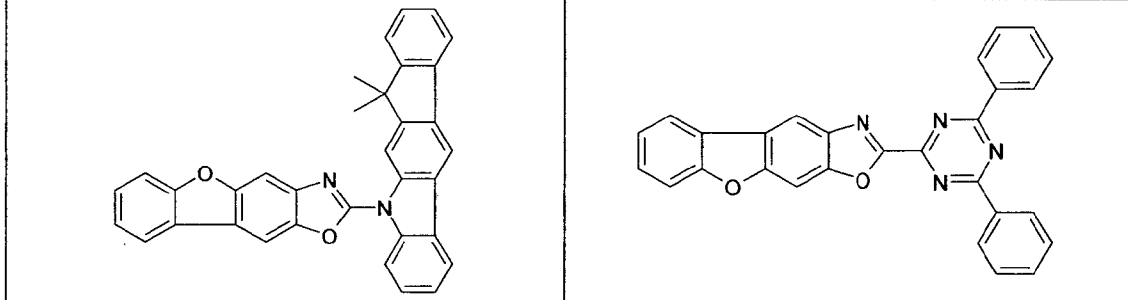
10



41

42

15

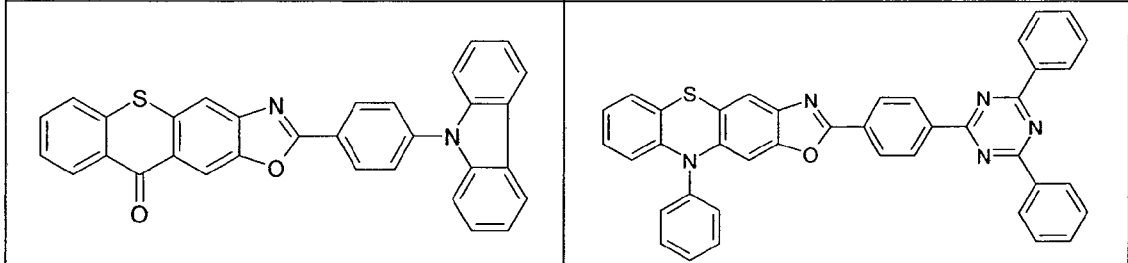


20

43

44

25



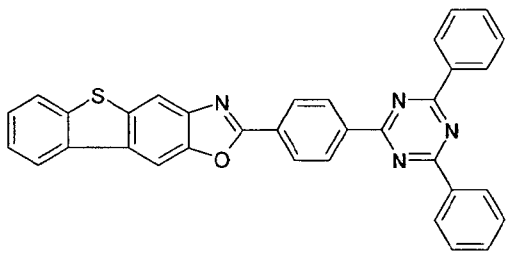
45

46

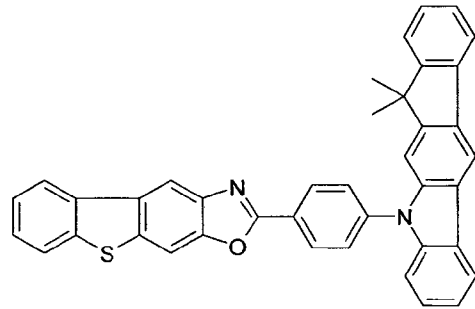
30

35

5

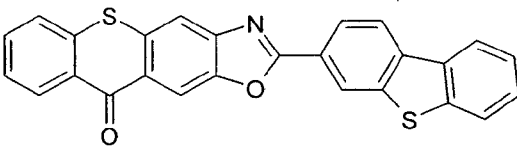


47

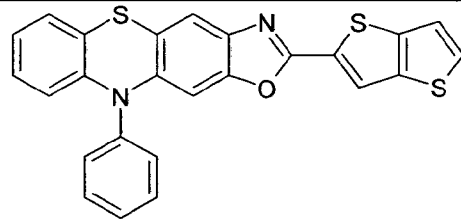


48

10

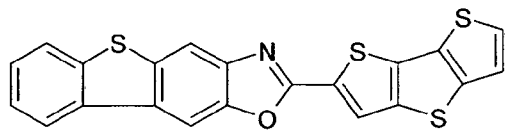


49

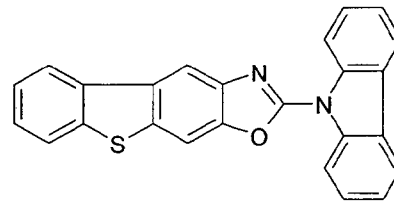


50

15

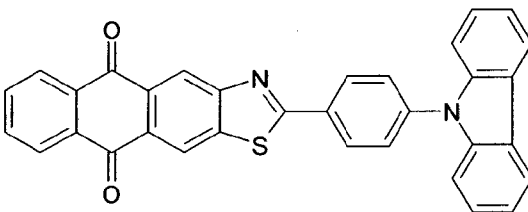


51

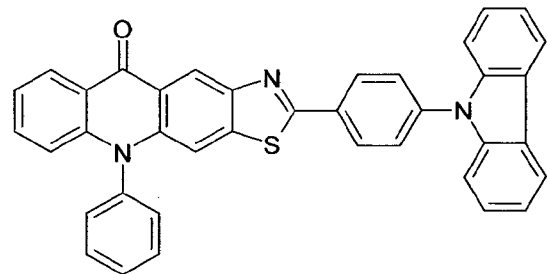


52

20



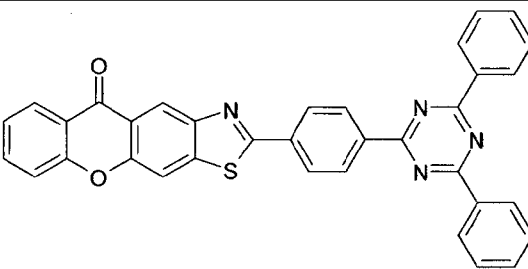
53



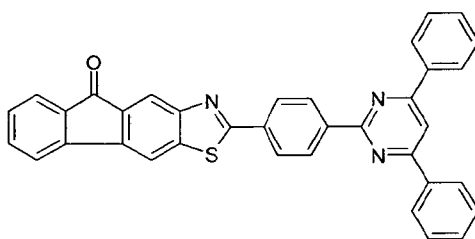
54

25

30



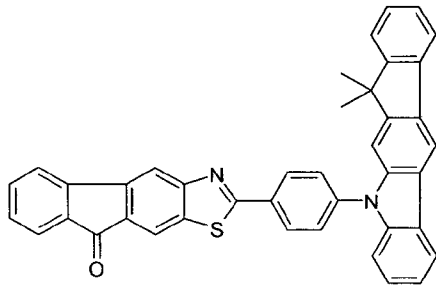
55



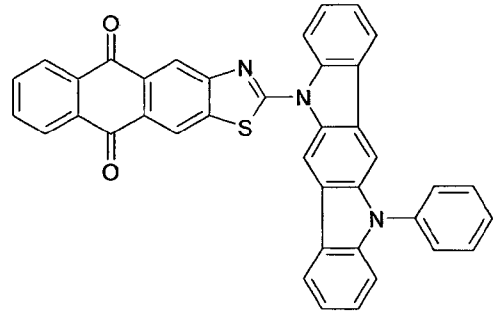
56

35

5

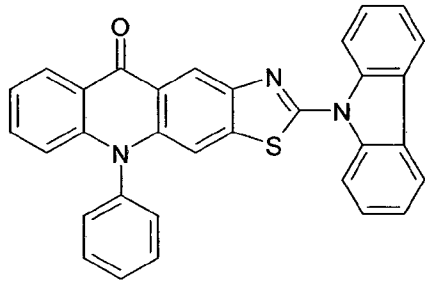


57

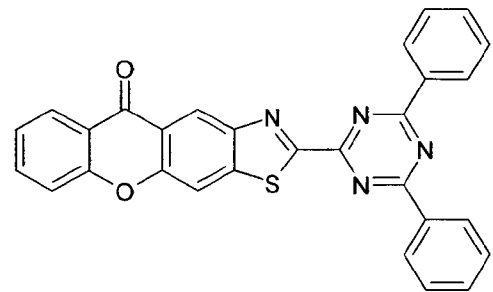


58

10



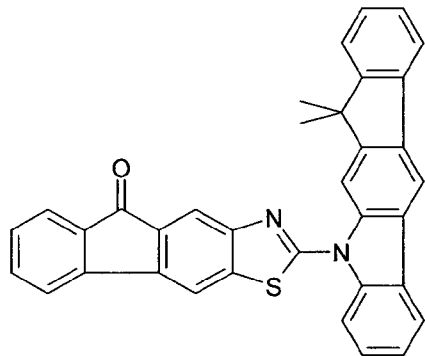
59



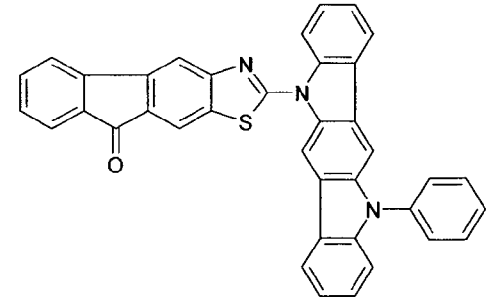
60

15

20



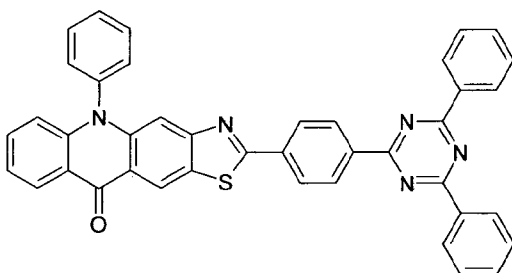
61



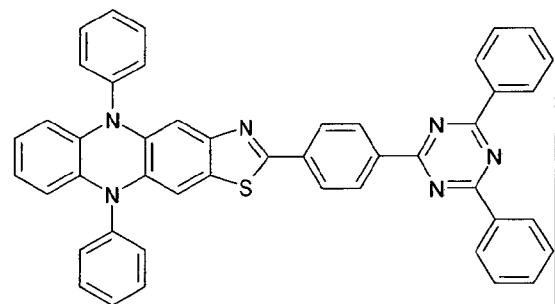
62

25

30



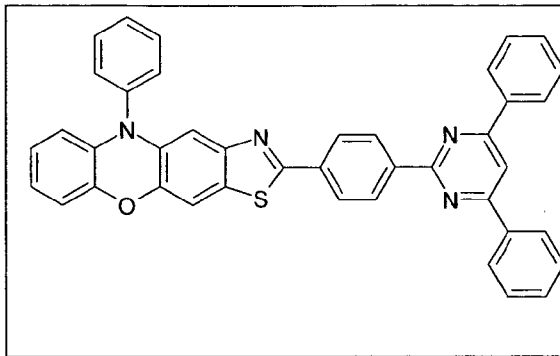
63



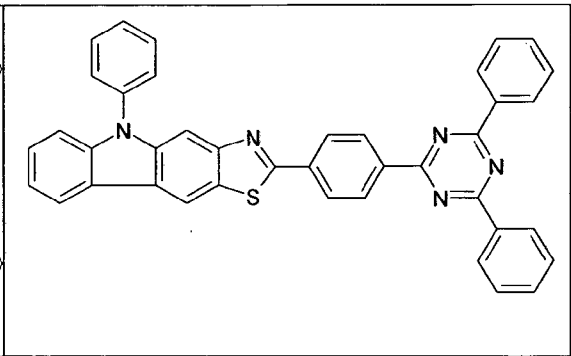
64

35

5

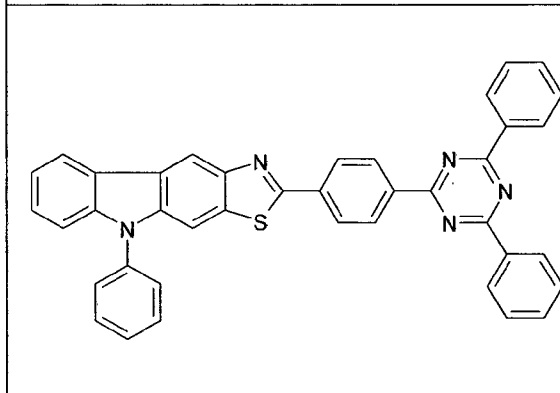


65

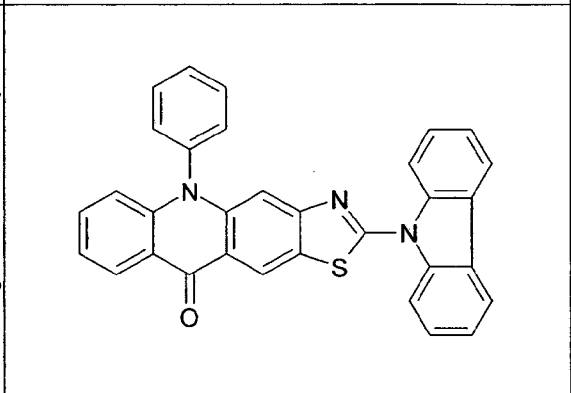


66

10



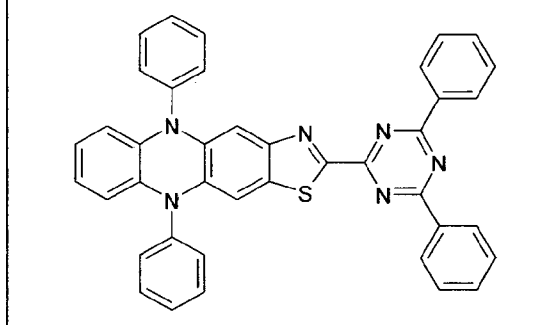
67



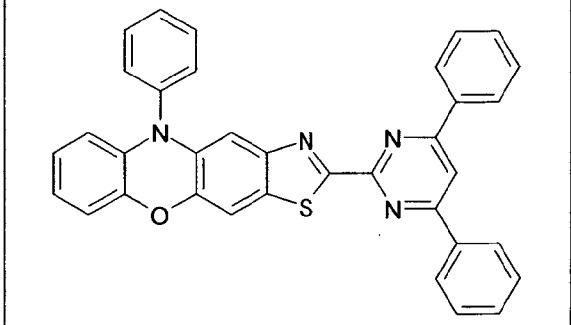
68

15

20



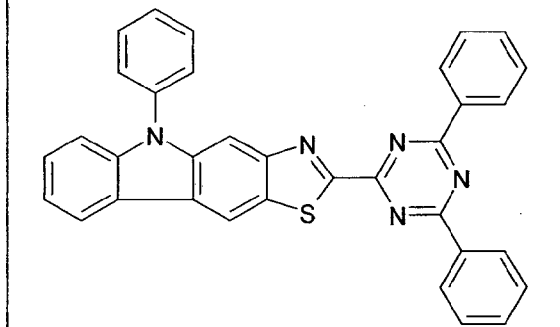
69



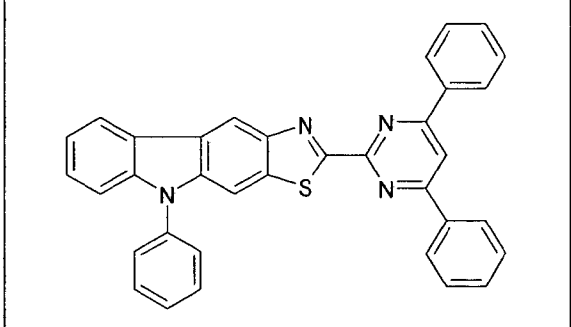
70

25

30



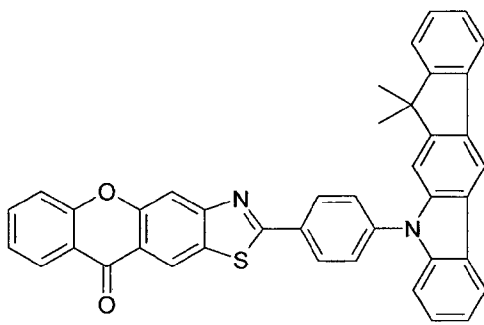
71



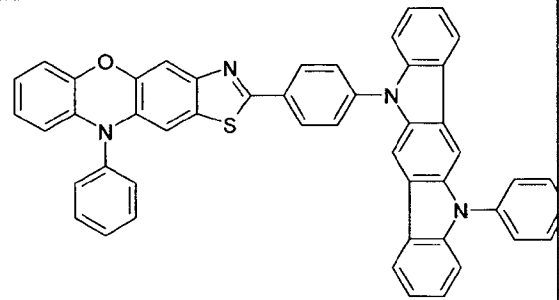
72

35

5

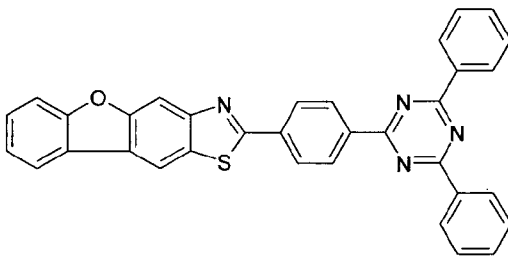


73

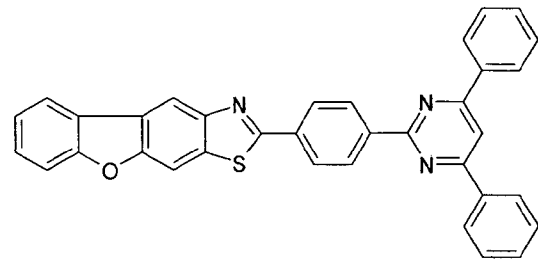


74

10



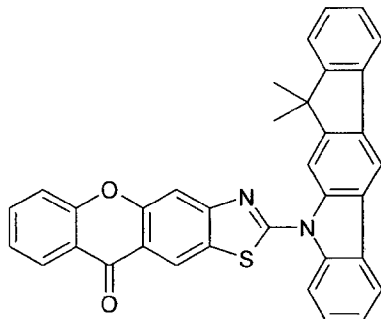
75



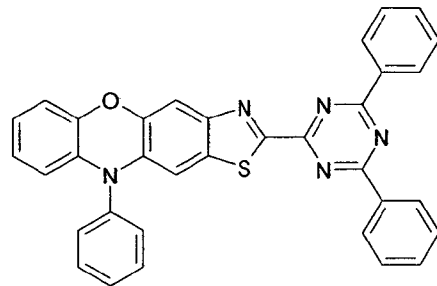
76

15

20



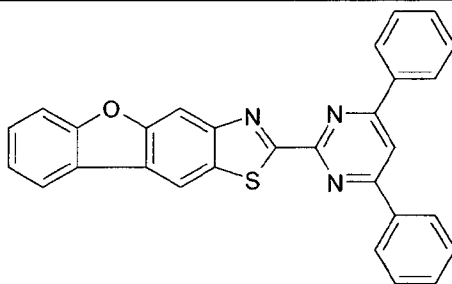
77



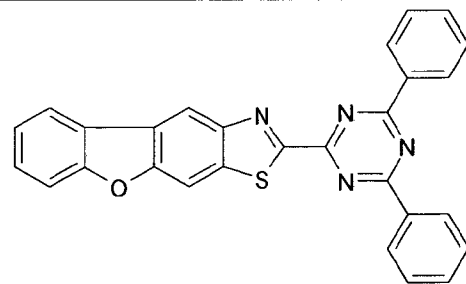
78

25

30



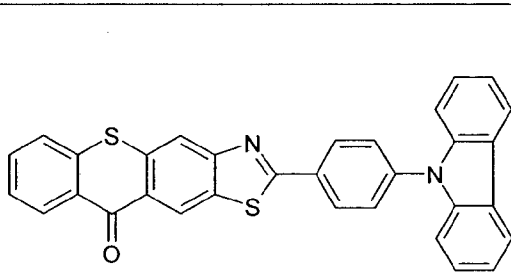
79



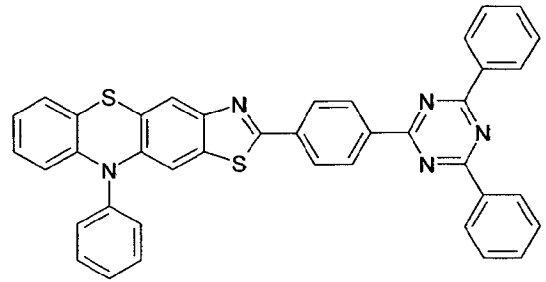
80

35

5

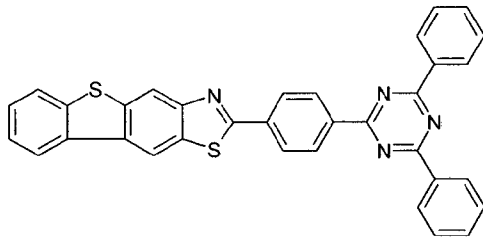


81

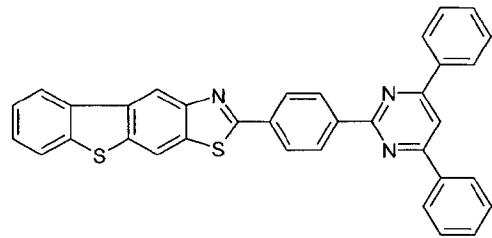


82

10

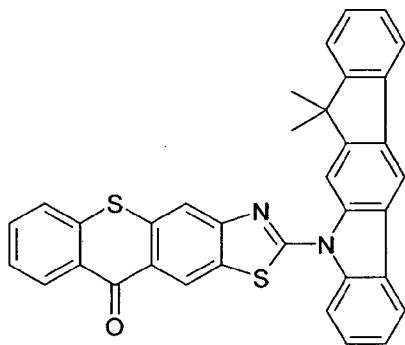


83

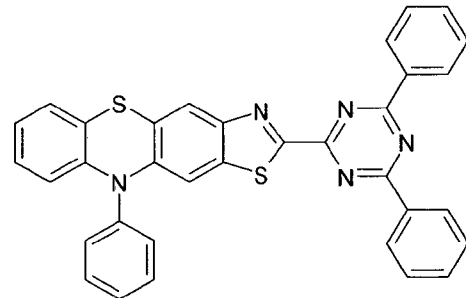


84

15



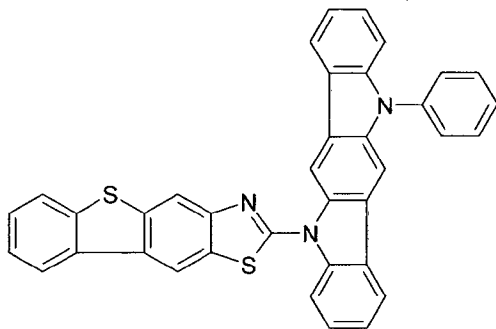
85



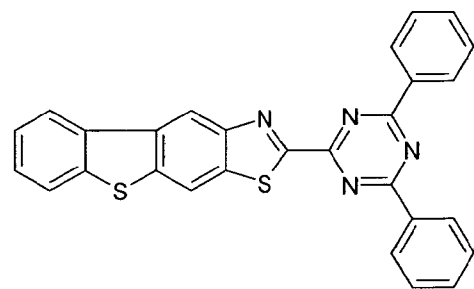
86

20

25



87

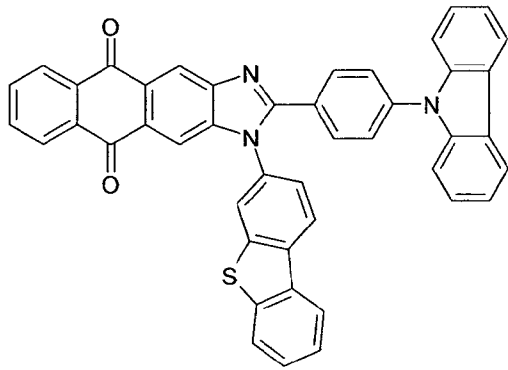


88

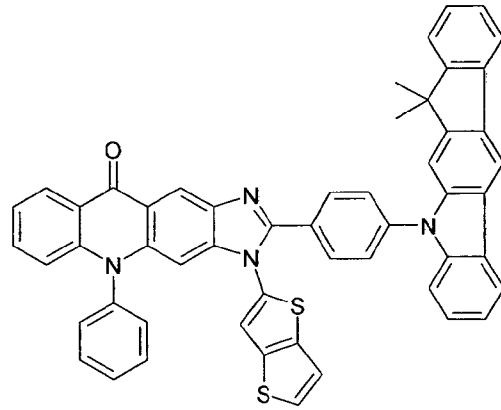
30

35

5

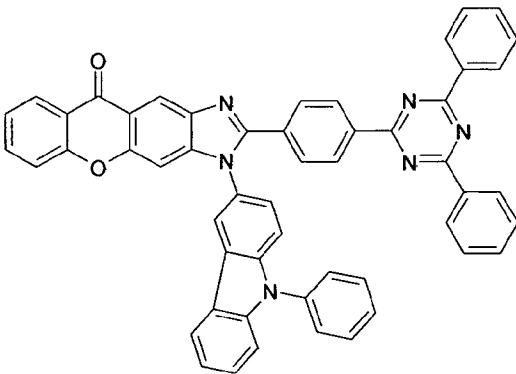


89

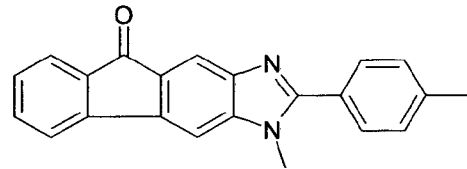


90

10



91



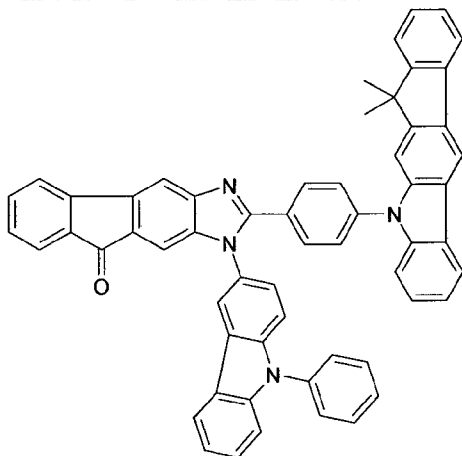
92

15

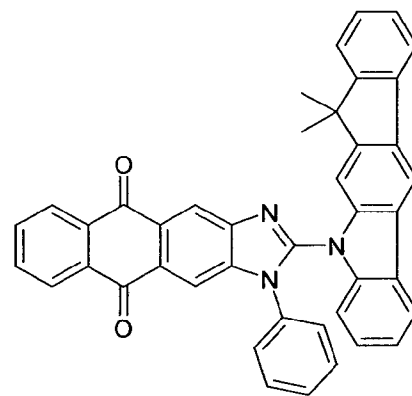
20

25

30



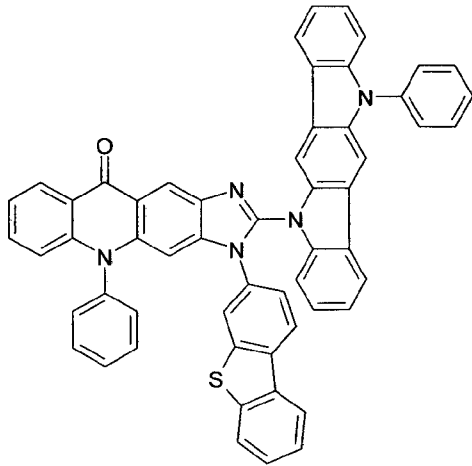
93



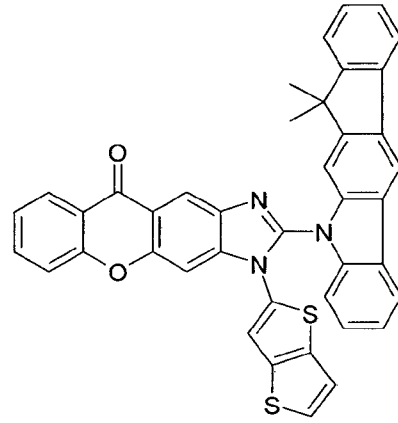
94

35

5

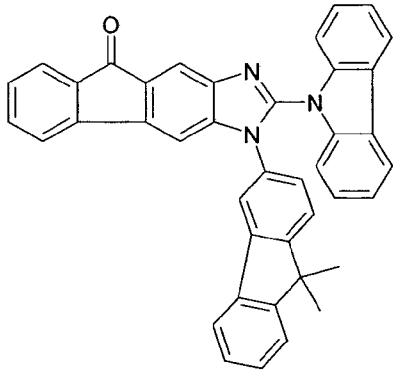


95

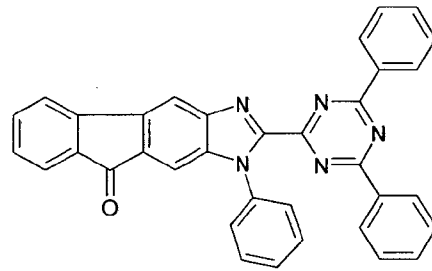


96

10



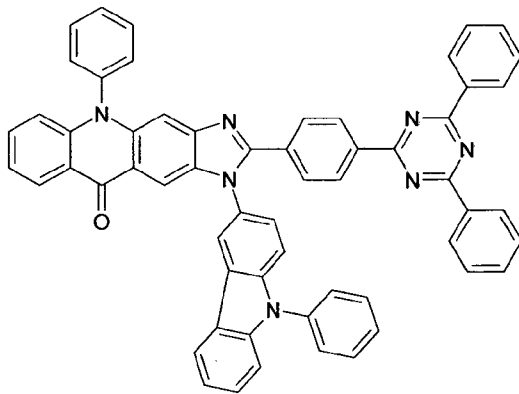
97



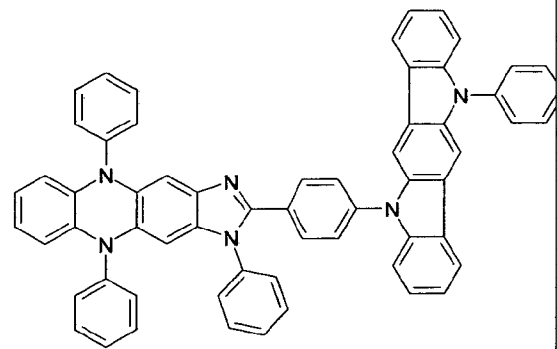
98

15

20



99



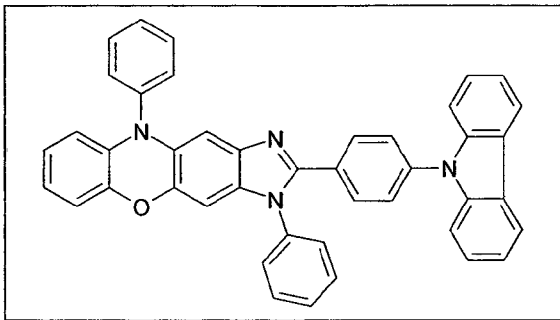
100

25

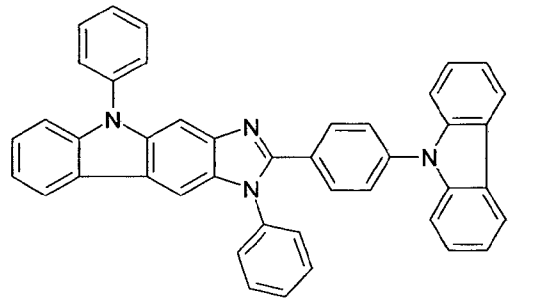
30

35

5

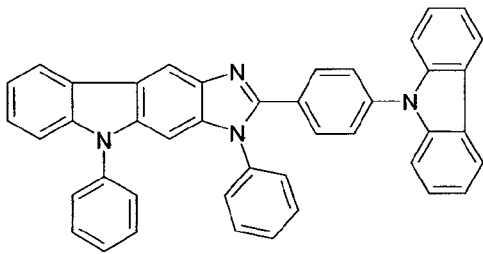


101

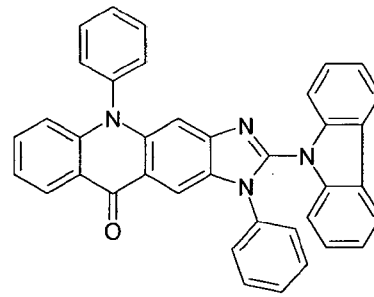


102

10

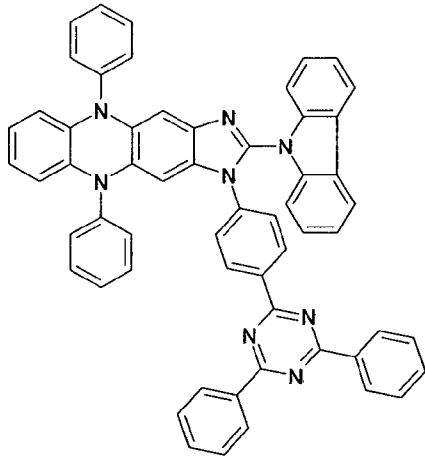


103

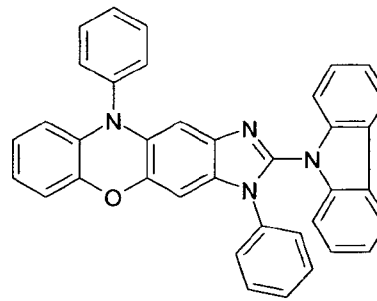


104

15



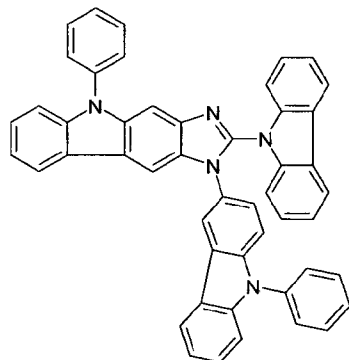
105



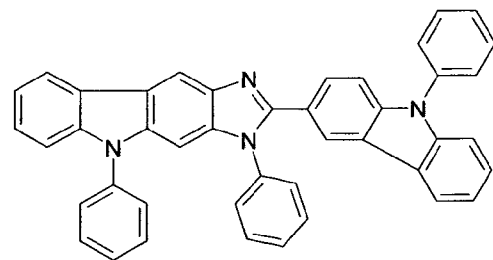
106

25

30



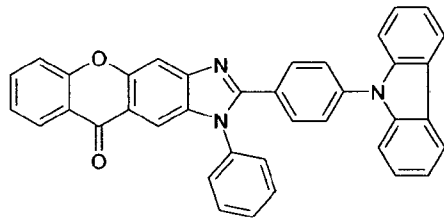
107



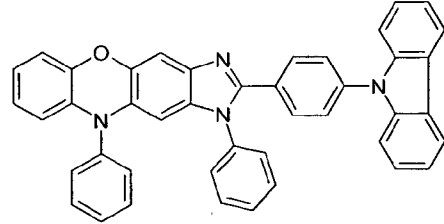
108

35

5

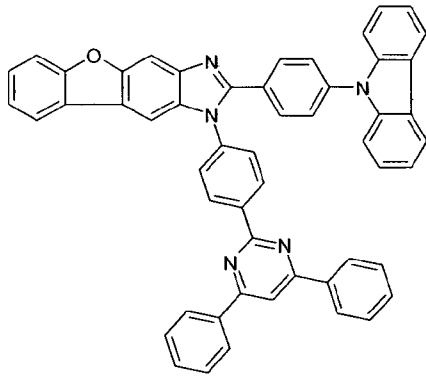


109

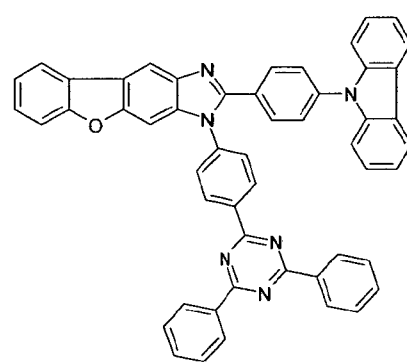


110

10

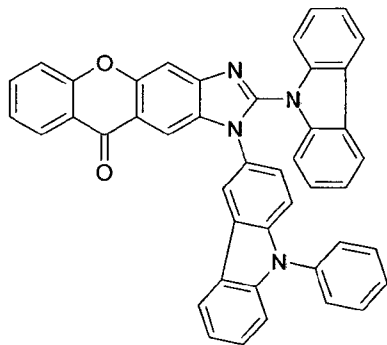


111

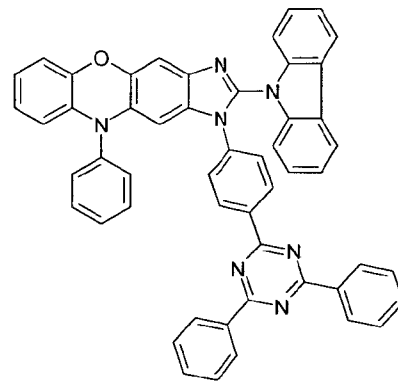


112

15

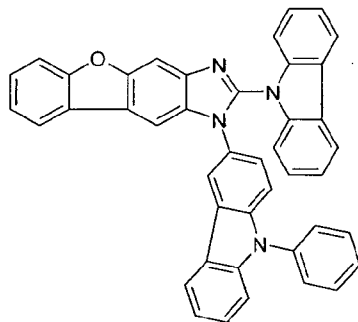


113

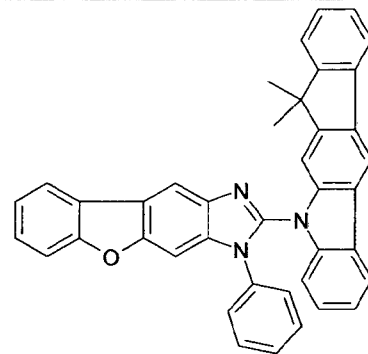


114

25



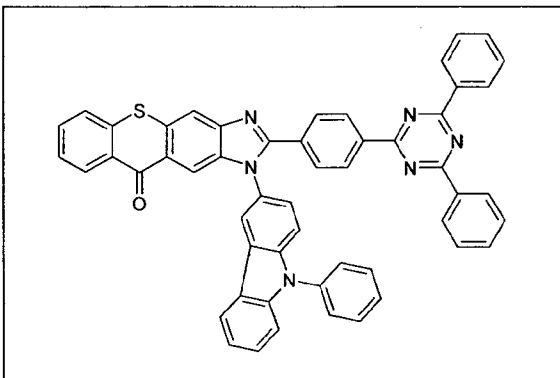
115



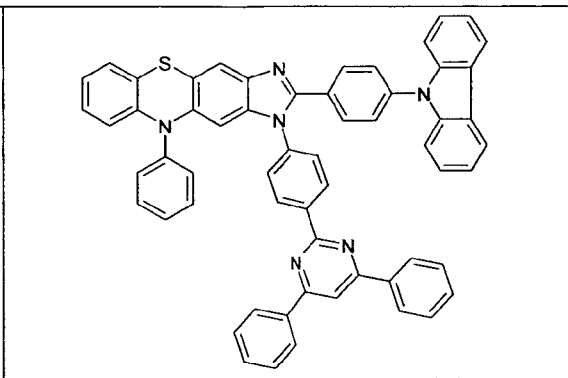
116

35

5

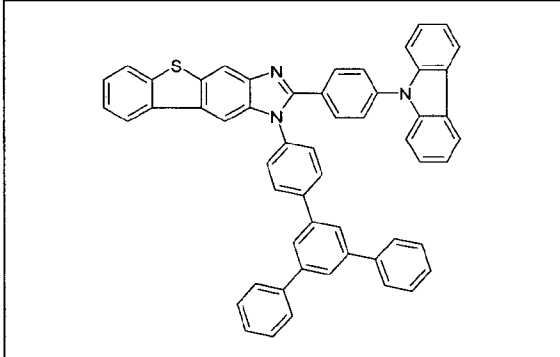


117

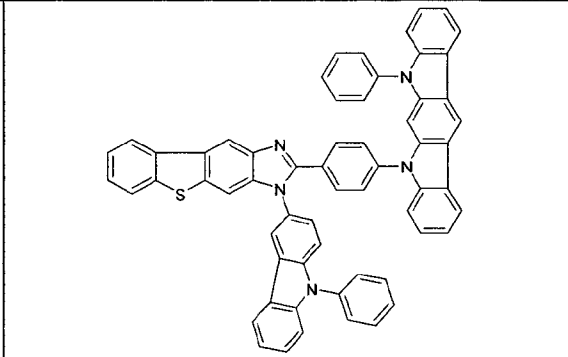


118

10



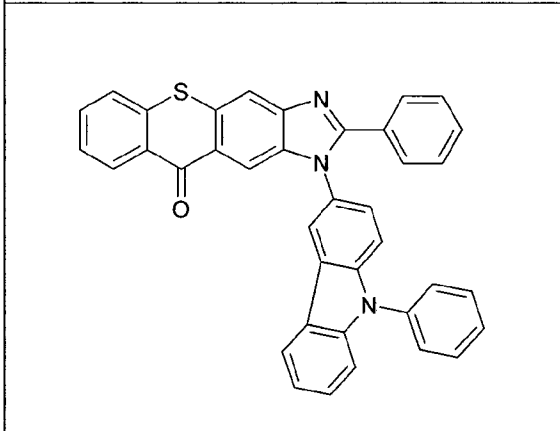
119



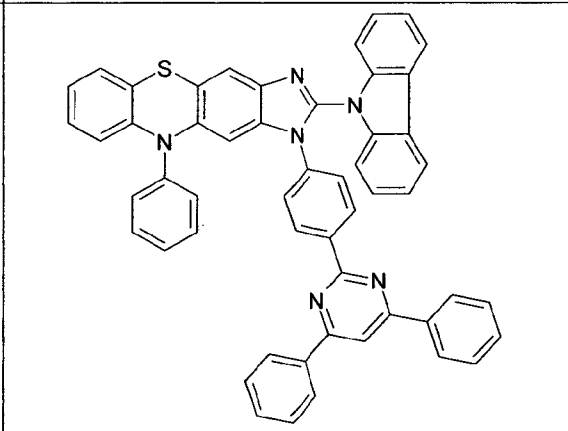
120

15

20



121



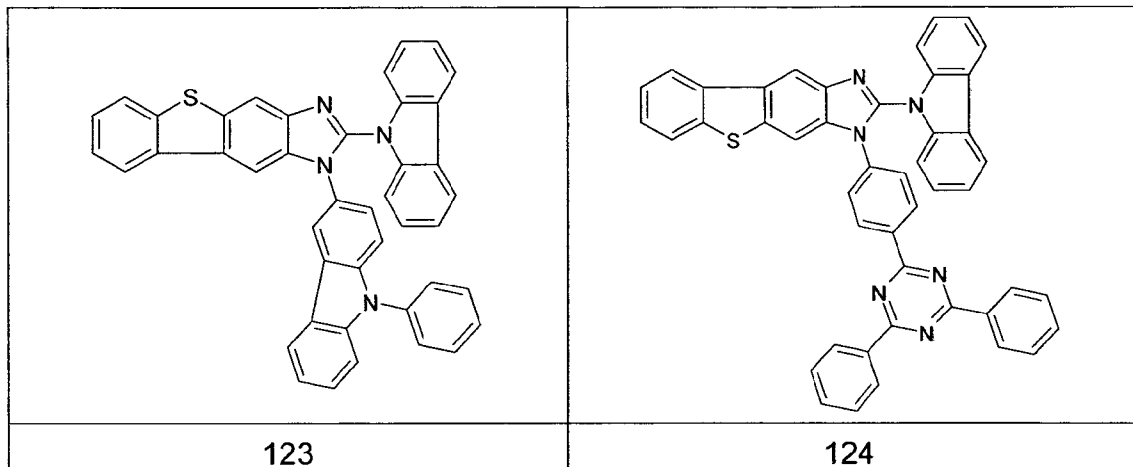
122

25

30

35

- 36 -



5

10

15

20

25

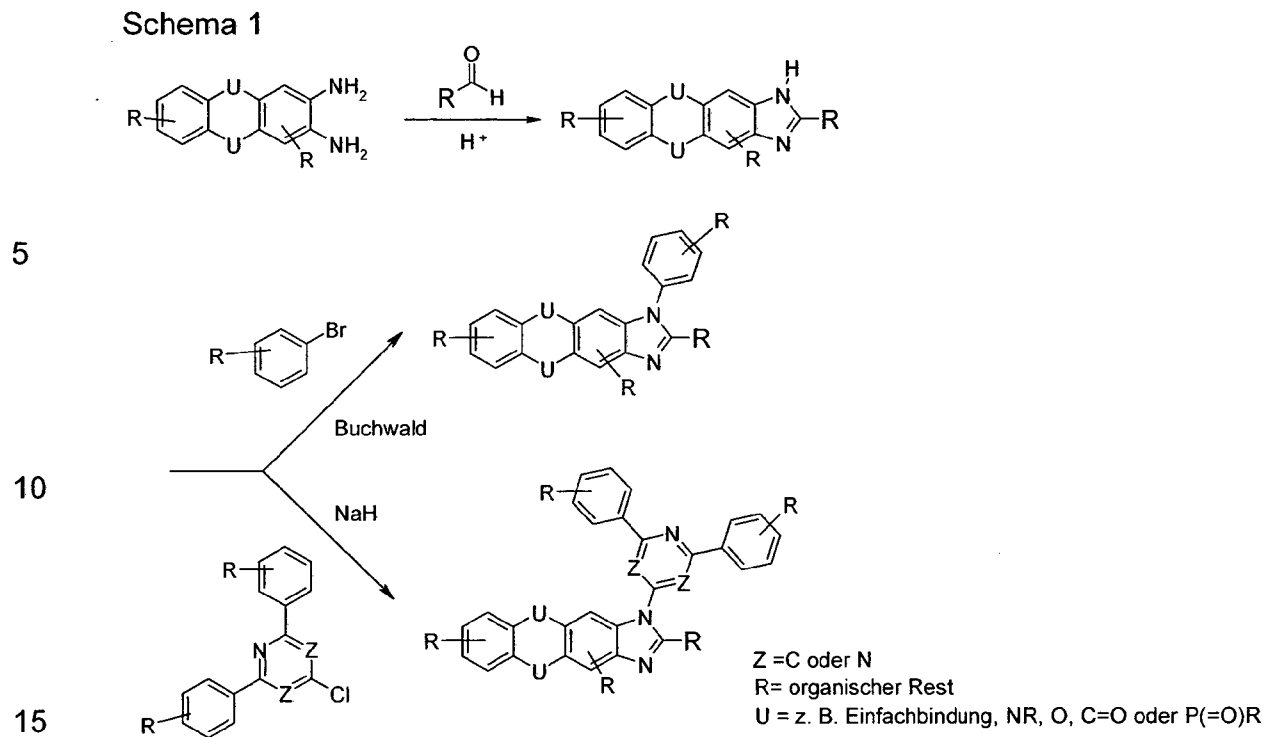
30

35

Die Verbindungen können gemäß im Stand der Technik bekannten Syntheseschritten hergestellt werden. Dabei kommen unter anderem metallkatalysierte Kupplungsreaktionen wie Buchwald-Kupplung und Suzuki-Kupplung zum Einsatz. Weiterhin kommen dabei Kondensationsreaktionen zur Bildung von heteroaromatischen Ringen zum Einsatz. Nochmals weiterhin kommen dabei nukleophile Substitutionsreaktionen an elektronenarmen Heteroaromaten zum Einsatz.

Ein möglicher, bevorzugter Weg zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (I) ist im folgenden Schema 1 gezeigt.

- 37 -



20

In einem ersten Schritt wird der heteroaromatische Fünfring über eine Kondensationsreaktion gebildet. Gezeigt ist die Synthese eines Imidazolrings, es können auf diese oder auf analoge Weise aber auch andere heteroaromatische Fünfringe in Verbindungen gemäß Formel (I) gebildet werden.

25

In einem folgenden Schritt kann entweder über eine Buchwald-Kupplung eine Aryl- oder Heteroarylgruppe in das Molekül eingeführt werden, oder es kann über eine nukleophile Substitutionsreaktion eine elektronenarme Heteroarylgruppe eingeführt werden, durch Deprotonierung am Stickstoffatom des Benzimidazols.

30

Auf diese Weise können am Grundkörper eine Vielzahl unterschiedlicher Aryl- oder Heteroarylgruppen eingeführt werden. Dabei können mehrere der oben genannten Kupplungsreaktionen durchgeführt werden, oder es kann eine einzige Kupplungsreaktion mehrfach durchgeführt werden, beispielsweise eine doppelte Buchwald-Kupplung bei Vorliegen von zwei Aminofunktionen.

35

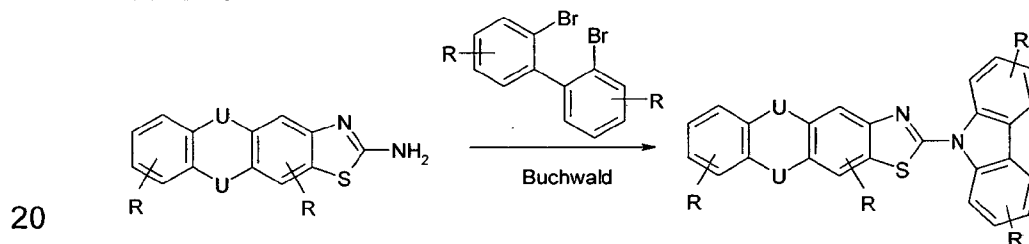
- 38 -

Analog zu den in Schema 1 gezeigten Synthesen können die Verbindungen gemäß Formel (I) auch unter Variation der gezeigten Substituenten synthetisiert werden. Beispielsweise können anstelle von Triazin ähnliche Heterocyclen wie Pyridinyl und Pyrimidinyl eingeführt werden. Ebenso können anstelle des Phenylrests Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Carbazolyl und ähnliche Substituenten eingeführt werden.

Weiterhin können sich an die Kupplungsreaktionen weitere Funktionalisierungsreaktionen anschließen, um zu der endgültigen Verbindung gemäß Formel (I) zu gelangen.

Eine weitere mögliche Methode zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (I) ist im folgenden Schema 2 gezeigt.

15 Schema 2



R = organischer Rest  
U = z. B. Einfachbindung, NR, O, C=O oder P(=O)R

Dabei wird von einer heterocyclischen Verbindung ausgegangen, die eine primäre Aminogruppe trägt. Solche Verbindungen können entweder leicht hergestellt werden oder sind in vielen Fällen auch kommerziell erhältlich. Diese Verbindung wird anschließend in einer Buchwald-Reaktion mit einem Dibromid umgesetzt. Dadurch wird ein Carbazol-Derivat an den heteroaromatischen Grundkörper gebunden.

Gegenstand der Erfindung ist somit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I-1), dadurch gekennzeichnet, dass zunächst der heteroaromatische Grundkörper hergestellt wird, bevorzugt unter Einsatz einer oder mehrerer Kondensationsreaktionen, und

35

anschließend eine oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen eingeführt werden, bevorzugt unter Verwendung von Buchwald-Kupplungen oder nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen.

5 Die oben beschriebenen Verbindungen nach Formel (I-1), insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, 10 Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

15 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I-1), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I-1) mit  $R^1$  oder  $R^2$  substituierten Positionen 20 lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I-1) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im 25 Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen 30 können die Einheiten gemäß Formel (I-1) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können 35 beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I-1) über eine

trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

5 Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I-1) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I-1) beschrieben.

10 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 15 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, 20 Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf 25 Triarylaminen.

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

30 Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der Formel (I-1) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind 35 dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders

- 41 -

geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

- 5 (A) SUZUKI-Polymerisation;  
(B) YAMAMOTO-Polymerisation;  
(C) STILLE-Polymerisation; und  
(D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

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

15 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Löse-  
20 mittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon,  
25 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether,  
30 Triethylenglycolbutylmethyl-ether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser  
35 Lösemittel.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I-1) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I-1) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

10 Die Verbindungen gemäß Formel (I) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten  
15 eingesetzt. Bevorzugt erfolgt die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) in elektronentransportierenden Schichten und/oder in emittierenden Schichten. In letzteren erfolgt die Verwendung bevorzugt als Matrixmaterial, besonders bevorzugt als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen  
25 Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen  
30 (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

35 Gegenstand der Erfindung ist, wie bereits oben ausgeführt, eine elektronische Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode sowie mindestens eine organische Schicht enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß

Formel (I). Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen. Besonders bevorzugt ist sie eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht, eine Elektronentransportschicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

Die Abfolge der Schichten der Vorrichtung ist bevorzugt die folgende: Anode-Lochinjektionsschicht-Lochtransportschicht-emittierende Schicht-Elektronentransportschicht-Elektroneninjektionsschicht-Kathode.

Dies gilt bevorzugt für Vorrichtungen, bei denen die Schichten durch Gasphasenabscheidung aufgetragen werden.

Für Vorrichtungen, bei denen die Schichten aus Lösung aufgetragen werden, wird bevorzugt die folgende Schichtabfolge verwendet: Anode-Lochinjektionsschicht-Interlayer-emittierende Schicht-Kathode. Dabei kann statt des Begriffs Lochinjektionsschicht auch synonym der

Begriff Buffer-Layer verwendet werden. Dabei kann statt des Begriffs Interlayer auch synonym der Begriff Lochtransportsschicht verwendet werden. Es soll erneut darauf hingewiesen werden, dass nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein müssen, und/oder dass zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein können.

5

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei bevorzugt mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Alternativ und/oder zusätzlich kann die erfindungsgemäße Verbindung auch in der Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

10  
15  
20  
25

Bevorzugt ist, dass die elektronische Vorrichtung die Verbindung der Formel (I) in einer Elektronentransportschicht enthält. Unter einer Elektronentransportschicht wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung eine Schicht verstanden, die zwischen Kathode und emittierender Schicht liegt.

30

In der Literatur sind als Untertypen von Elektronentransportschichten Lochblockierschichten und Elektroneninjectionsschichten bekannt. Diese werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung als vom Begriff Elektronentransportschicht umfasst verstanden. Im Speziellen bezeichnet

35

- 45 -

eine Lochblockierschicht eine direkt an die emittierende Schicht  
kathodenseitig angrenzende Schicht, die aus einem Material mit  
tief liegendem HOMO besteht und die gute Elektronentransport-  
eigenschaften aufweist. Das HOMO ist dabei bevorzugt tiefer liegend als  
das HOMO der emittierende Schicht. Unter einer Elektroneninjektions-  
5 schicht wird eine Schicht verstanden, die direkt an die Kathode angrenzt,  
und die den Eintritt von Elektronen aus der Kathode in das organische  
Material erleichtert.

Die Elektronentransportschicht enthaltend die Verbindung der Formel (I)  
10 kann die Verbindung als Reinmaterial oder in Kombination mit einer oder  
mehreren weiteren Verbindungen aufweisen. Wenn weitere Verbindungen  
vorhanden sind, so sind diese bevorzugt in geringem Anteil vorhanden.  
Solche Mindermengenkombinationen der Elektronentransportschicht  
werden als Dotanden bezeichnet, insbesondere als n-Dotanden, wenn sie  
15 starke Reduktionsmittel darstellen, bevorzugt wenn sie stärkere  
Reduktionsmittel darstellen als die Hauptkomponente der  
Elektronentransportschicht.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die  
20 elektronische Vorrichtung die Verbindung der Formel (I) in einer  
emittierenden Schicht als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder  
mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden.

Vom Begriff phosphoreszierende Dotanden sind typischerweise  
25 Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-  
verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem  
angeregten Tripletzustand oder einem Zustand mit einer höheren  
Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

Als phosphoreszierende Dotanden eignen sich insbesondere  
30 Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sicht-  
baren 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  
35 phosphoreszierende Dotanden Verbindungen, die Kupfer, Molybdän,

- 46 -

Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

5 Dabei werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen. Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind in einem folgenden Abschnitt aufgeführt.

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

15 Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

20 Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

30 Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

35

- 47 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei  
5 verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten elektronentransportierenden und lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten  
10 können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt  
15 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

20 Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems verwendet werden können, sind ausgewählt aus den unten angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für phosphoreszierende  
25 Dotanden oder den bevorzugten Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden, je nachdem welche Art von Dotand im mixed-Matrix-System eingesetzt wird.

30 Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen sind die im Folgenden angegebenen bevorzugten phosphoreszierenden Dotanden.

35 Es folgen bevorzugte Ausführungsformen der Funktionsschichten und der Funktionsmaterialien der erfindungsgemäßen Vorrichtung:

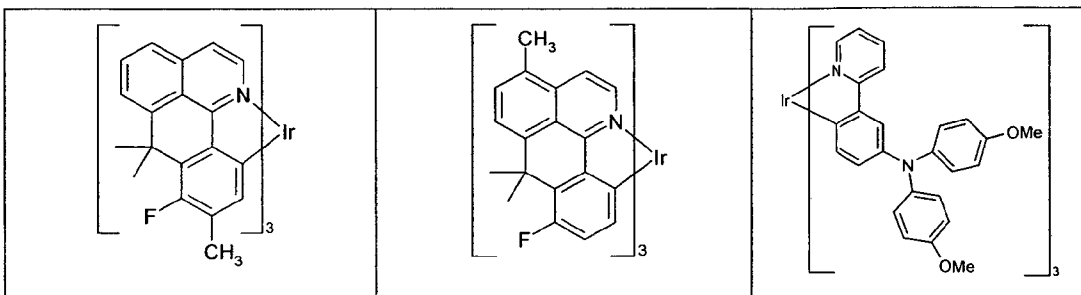
- 48 -

Beispiele für phosphoreszierende Dotanden können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen.

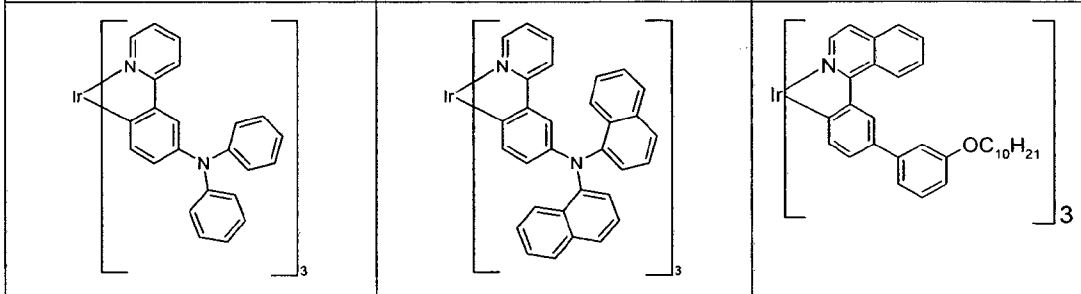
Explizite Beispiele für phosphoreszierende Dotanden sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

15			
20			
25			
30			
35			

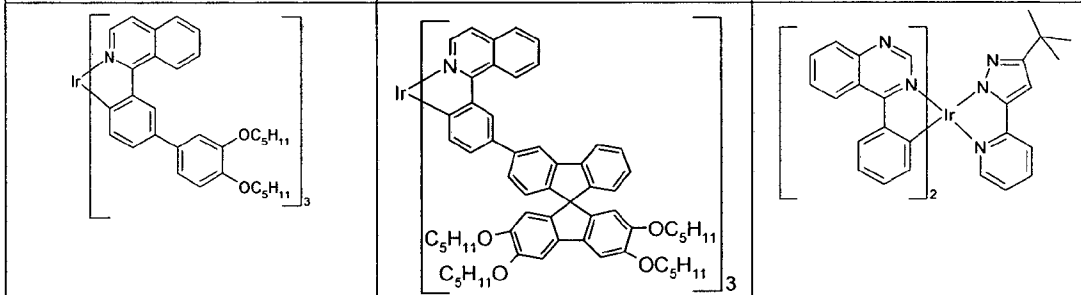
5



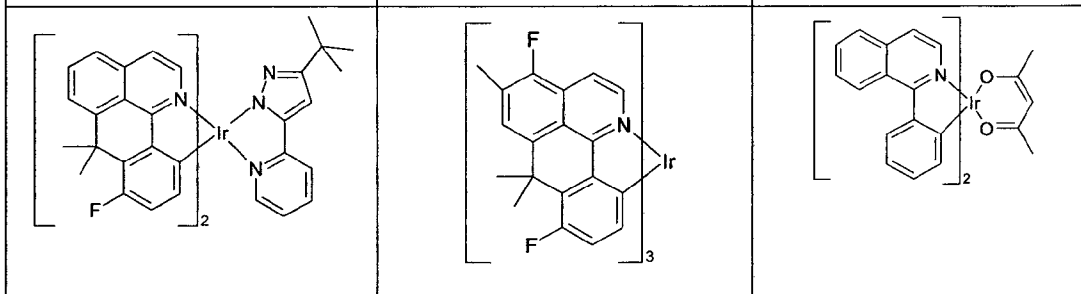
10



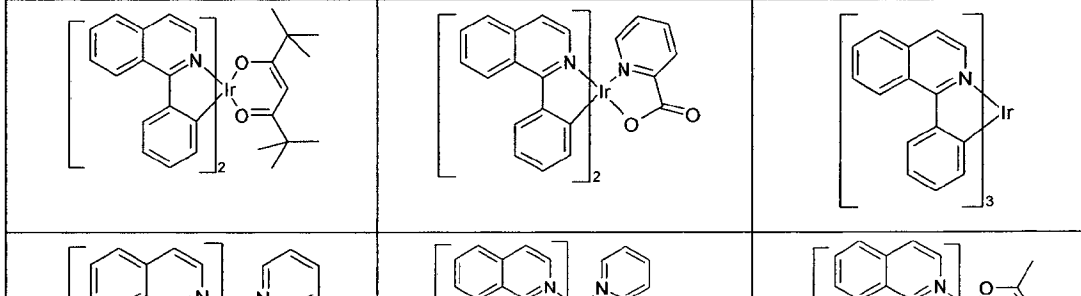
15



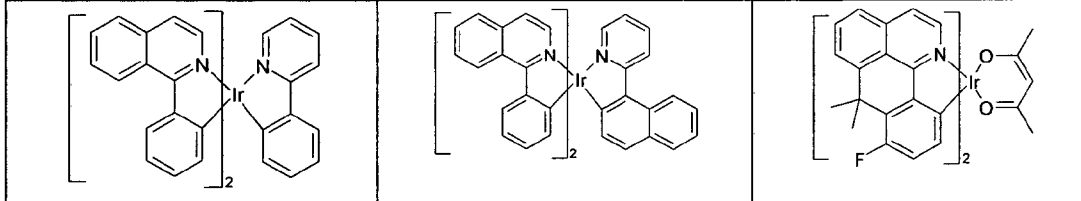
20



25



30



35

5

10

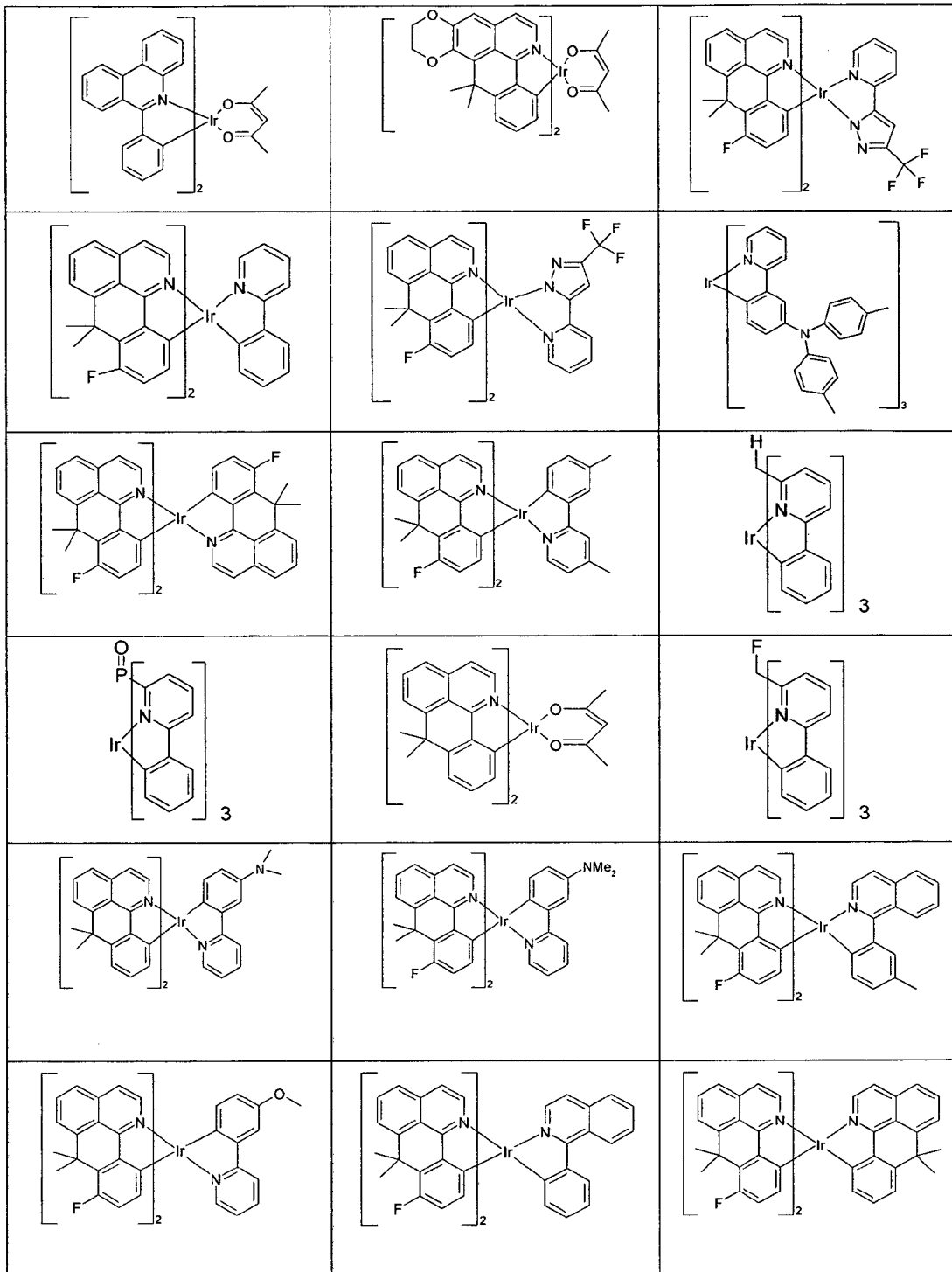
15

20

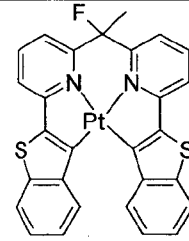
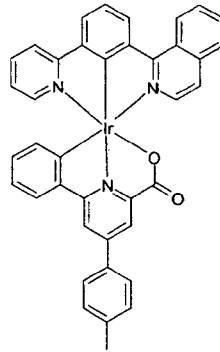
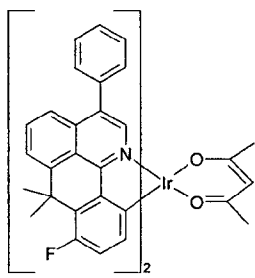
25

30

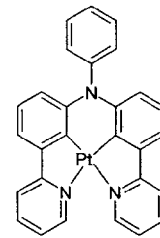
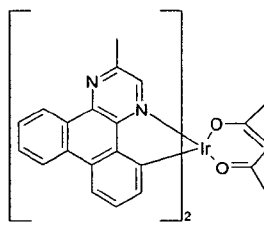
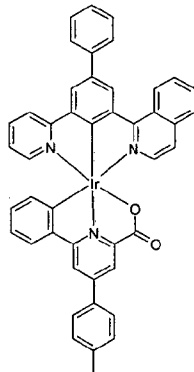
35



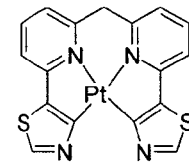
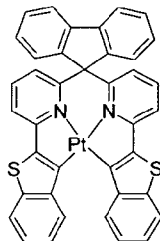
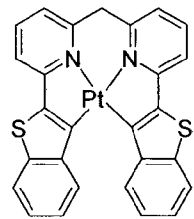
5



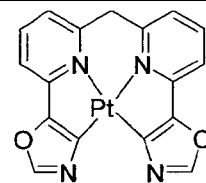
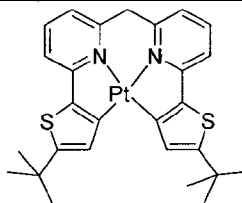
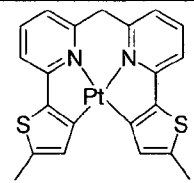
10



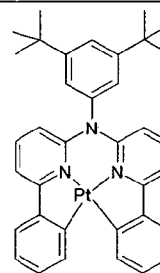
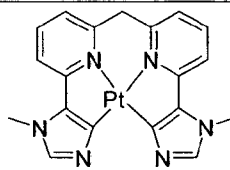
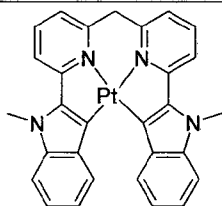
15



20



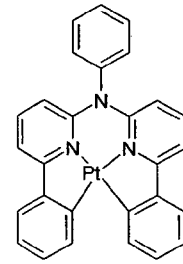
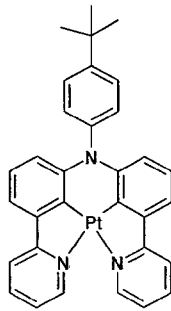
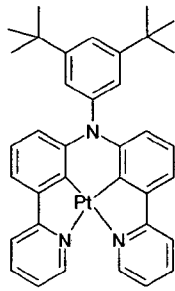
25



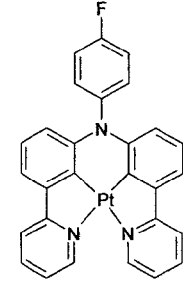
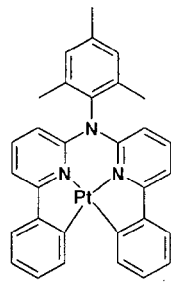
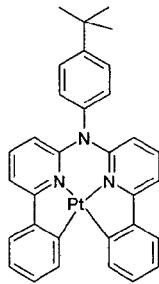
30

35

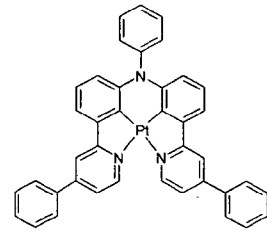
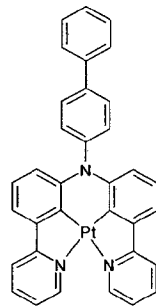
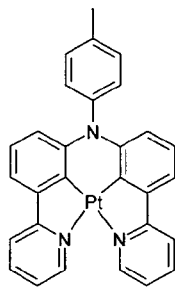
5



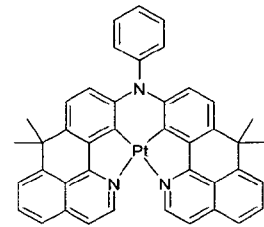
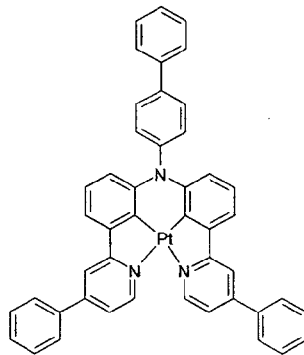
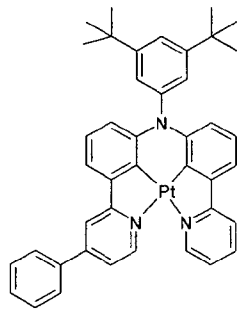
10



15

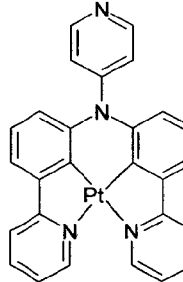
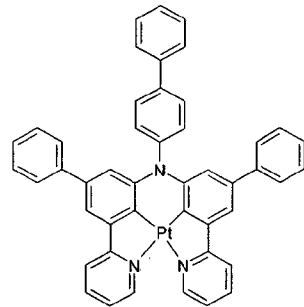
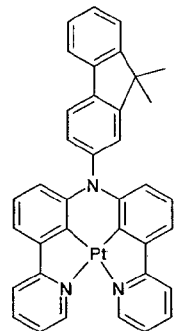


20



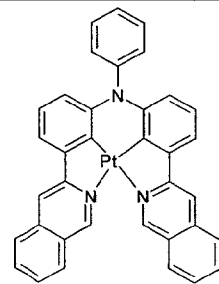
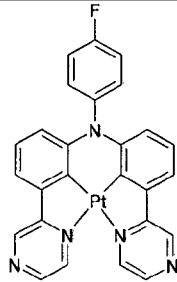
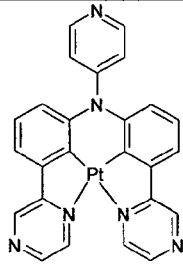
25

30

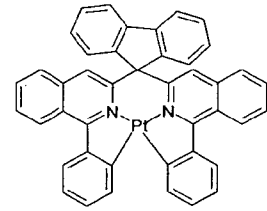
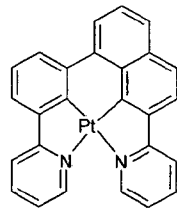
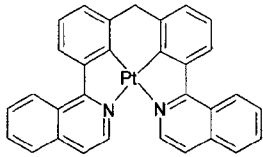


35

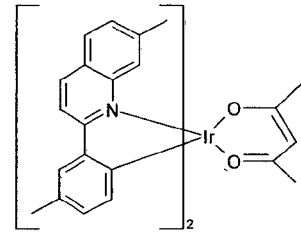
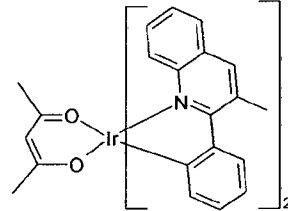
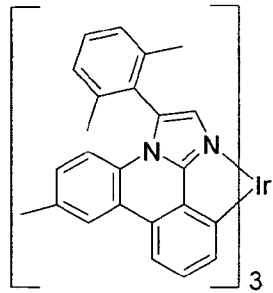
5



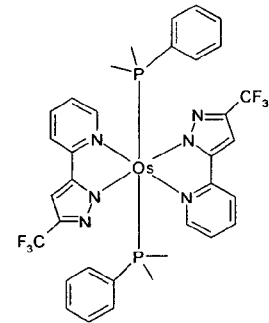
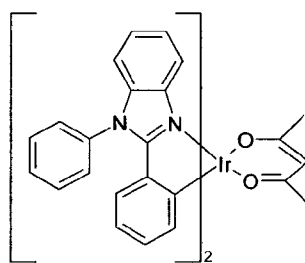
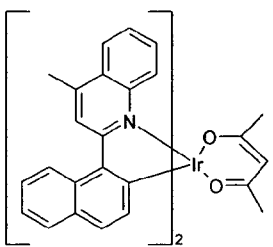
10



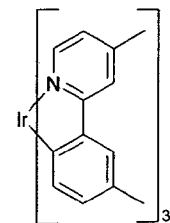
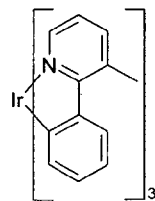
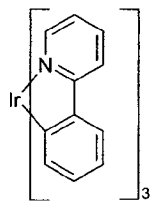
15



20



25



30

35

5

10

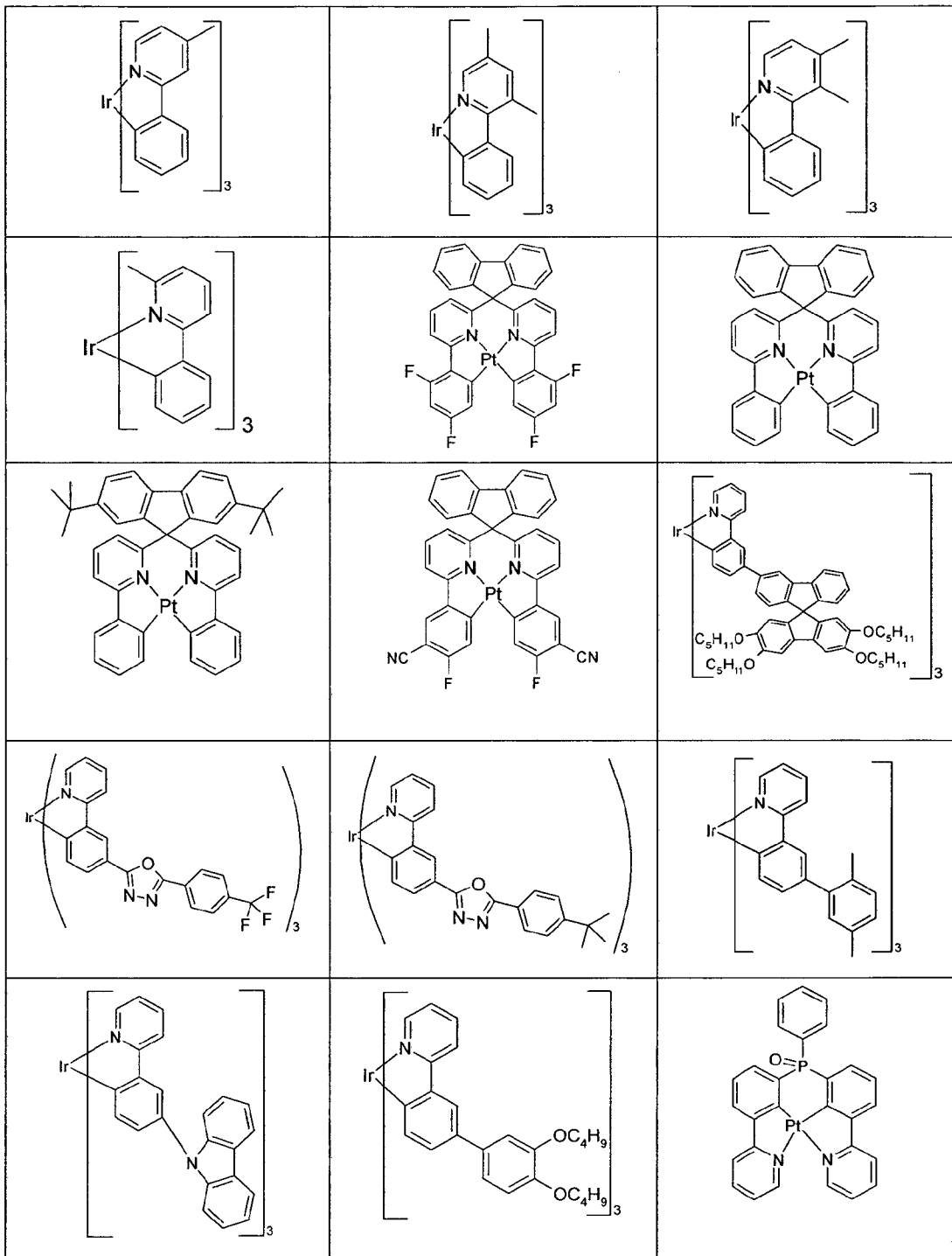
15

20

25

30

35



5

10

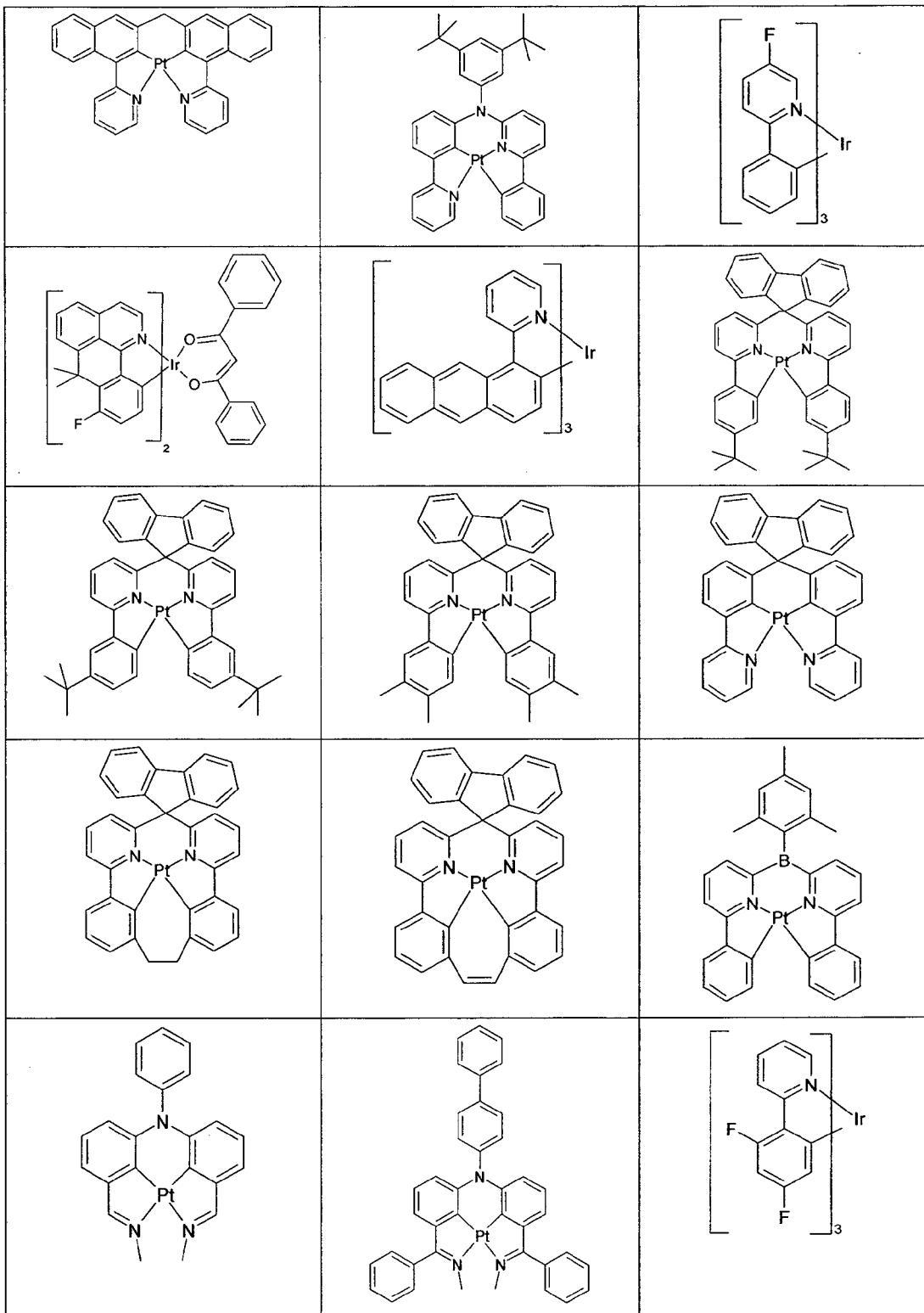
15

20

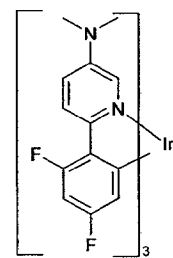
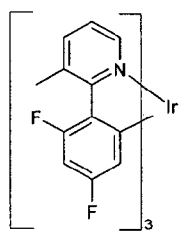
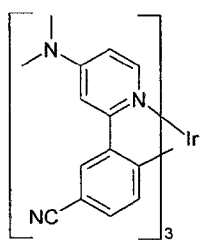
25

30

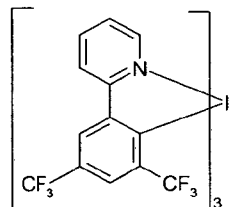
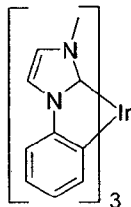
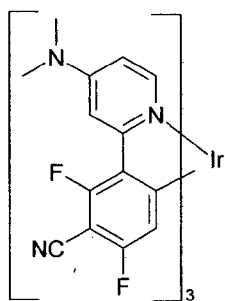
35



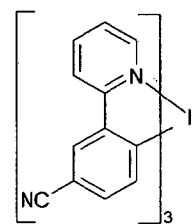
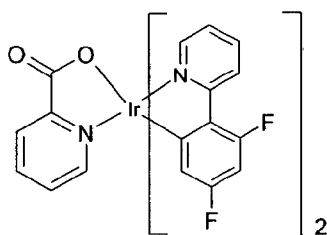
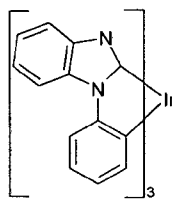
5



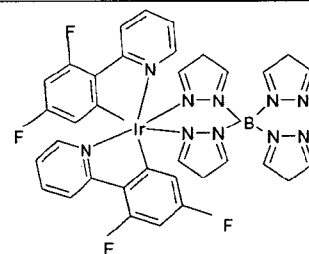
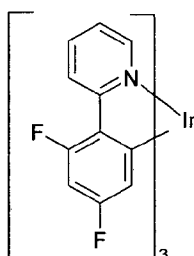
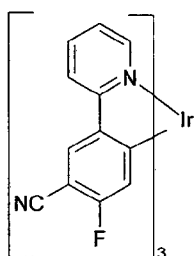
10



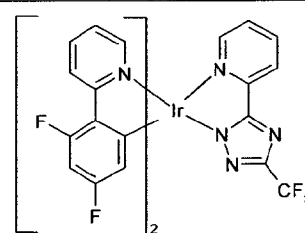
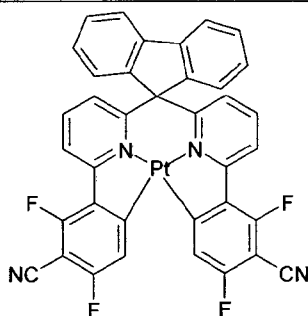
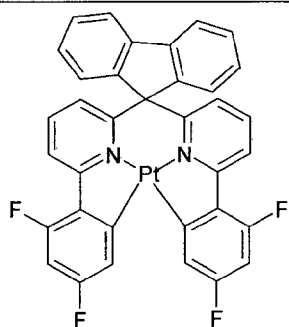
15



20



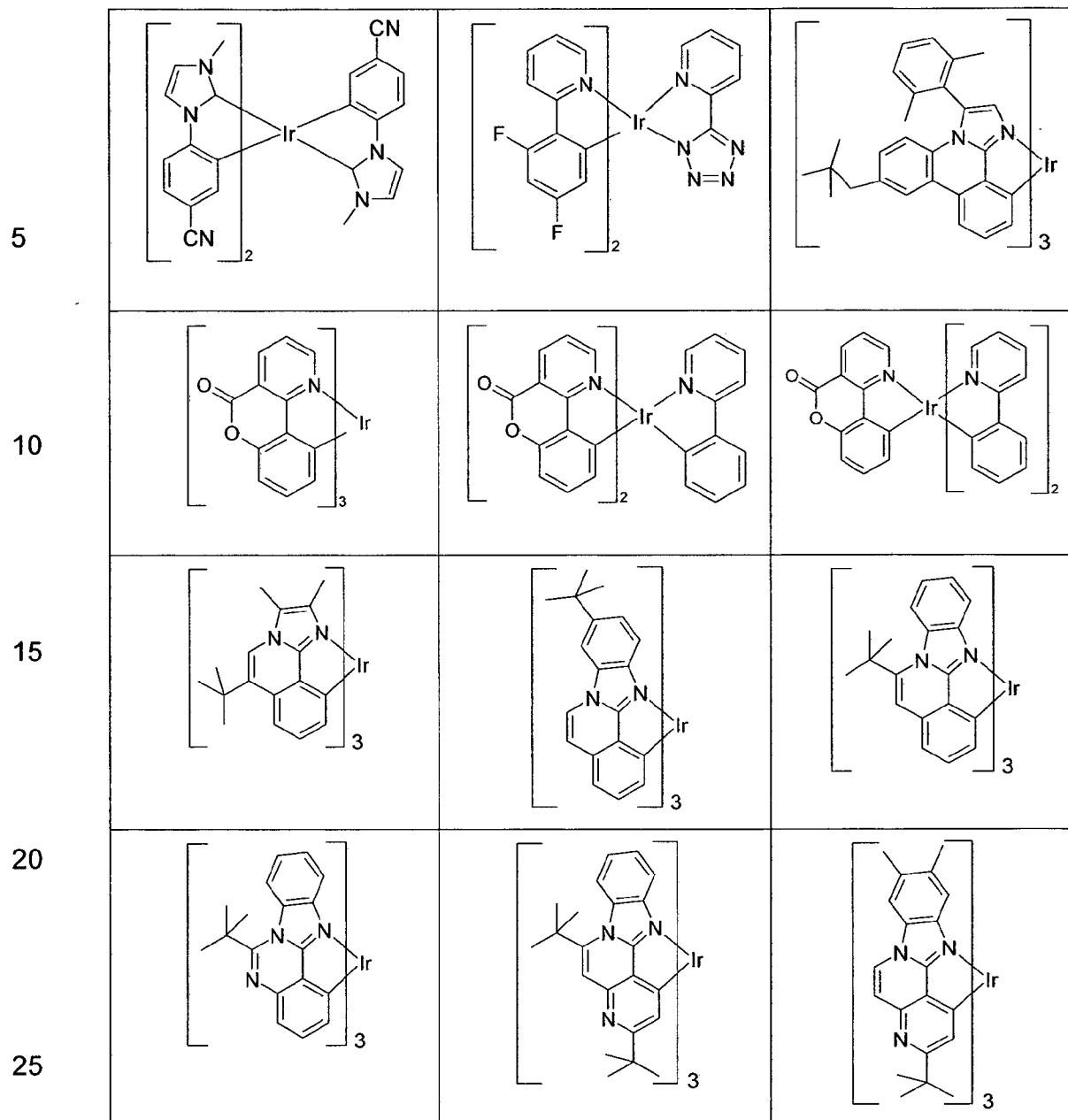
25



30

35

- 57 -



Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracen-

amine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoidenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen.

Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, kommen neben den Verbindungen der Formel (I) Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind

ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

5

Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind neben den Verbindungen der Formel (I) aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, 10 US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. 15 gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, 20 Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BA1q, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729 und Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730.

25

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den 30 Verbindungen der Formel (I) beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

35

- 60 -

Als Materialien für die Elektronentransportschicht können neben den Verbindungen der Formel (I) alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht verwendet werden. Insbesondere eignen sich Aluminiumkomplexe, beispielsweise  $Alq_3$ , Zirkoniumkomplexe, 5 beispielsweise  $Zrq_4$ , Benzimidazolderivate, Triazinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridinderivate, Pyrazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinolinderivate, Oxadiazolderivate, aromatische Ketone, Lactame, Borane, Diazaphospholderivate und Phosphinoxidderivate. Weiterhin geeignete Materialien sind Derivate der oben genannten Verbindungen, 10 wie sie in JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 und WO 2010/072300 offenbart werden.

Materialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht der erfindungsgemäßen elektronischen 15 Vorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, 20 Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoidenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder der noch nicht offengelegten EP 12000929.5), Fluoren-Amine (z. B. gemäß den noch nicht offengelegten Anmeldungen EP 12005369.9, EP 12005370.7 und 25 EP 12005371.5), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß WO 2013/083216) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

Als Kathode der elektronischen Vorrichtung sind Metalle mit geringer 30 Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus 35 Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich

- 61 -

zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne  
5 Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die  
10 Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

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

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

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße  
35 elektronische Vorrichtung 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. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

5

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

10

15

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

20

25

Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

30

Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen zur Behandlung, Prophylaxe und Diagnose von Erkrankungen. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen zur Behandlung und Prophylaxe von kosmetischen Umständen.

Details betreffend die Verwendung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen in der Lichttherapie und in der Behandlung und Prophylaxe kosmetischer Umstände sind in WO 2011/069590 und WO 2011/110277 offenbart. Die diesbezügliche Offenbarung wird in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung miteinbezogen.

Phototherapie oder Lichttherapie findet in vielen medizinischen und/oder kosmetischen Bereichen Anwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen können daher zur Therapie und/oder Prophylaxe und/oder Diagnose von allen Erkrankungen und/oder in kosmetischen Anwendungen eingesetzt werden, für die der Fachmann die Anwendung von Phototherapie in Betracht zieht. Der Begriff Phototherapie beinhaltet dabei neben der Bestrahlung auch die photodynamische Therapie (PDT) sowie das Desinfizieren und Sterilisieren im Allgemeinen.

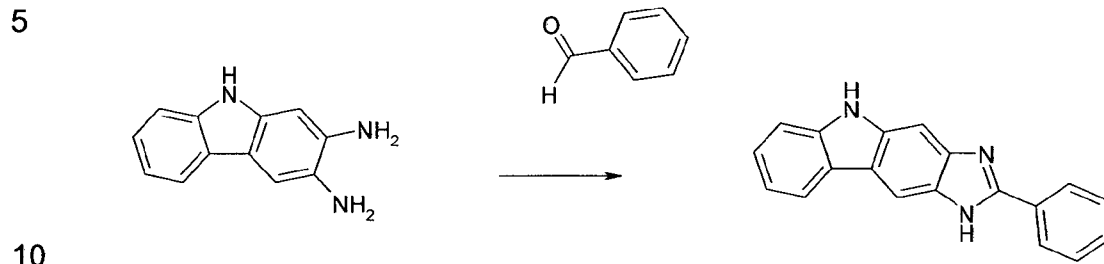
## **Ausführungsbeispiele**

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Sie sollen nicht einschränkend ausgelegt werden.

### **A) Synthesebeispiele**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

- 64 -

**Synthese von Vorstufen:****Beispiel Int-1a: 2-Phenyl-3,9-dihydro-1,3,9-triaza-cyclopenta[b]fluoren**

5 g (50 mmol) Benzaldehyd wird tropfenweise zu 9,8 g (50 mmol) 9H-Carbazol-2,3-diamin in 300 ml DMF und 10 ml konz. Schwefelsäure gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird auf 500 g Eis gegeben und mit Dichloromethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 4 x 50 mL H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Der Gehalt an Produkt beträgt gemäß HPLC 98 % bei einer Gesamtausbeute von 7,3 g (25 mmol, 52 %).

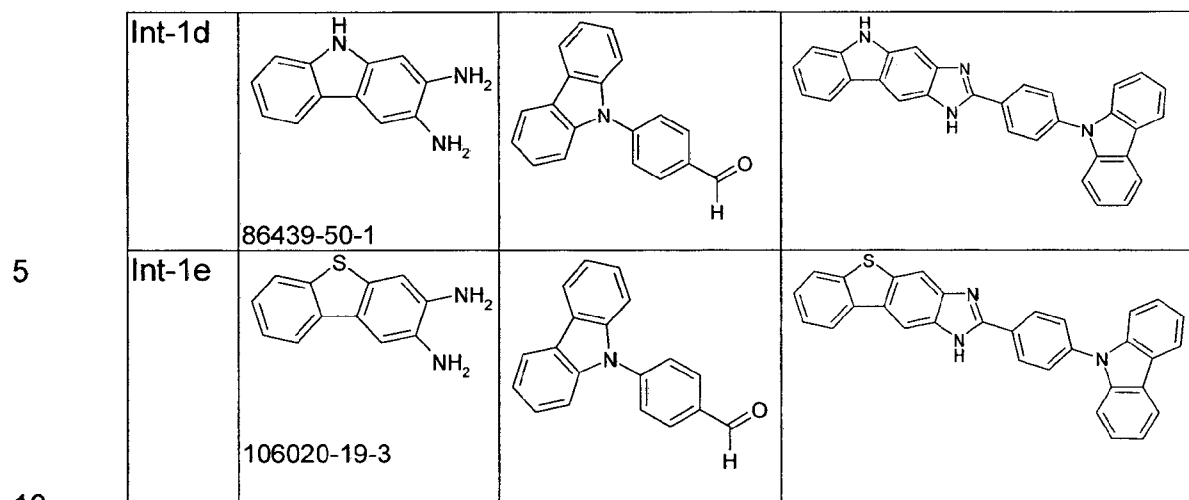
20

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt
25	 86439-50-1	 110677-45-7	
30	 24258-73-9		

35

- 65 -



5

10

15

Bsp.	Ausbeute
Int-1b	54 %
Int-1c	49 %
Int-1d	66%
Int-1e	53%

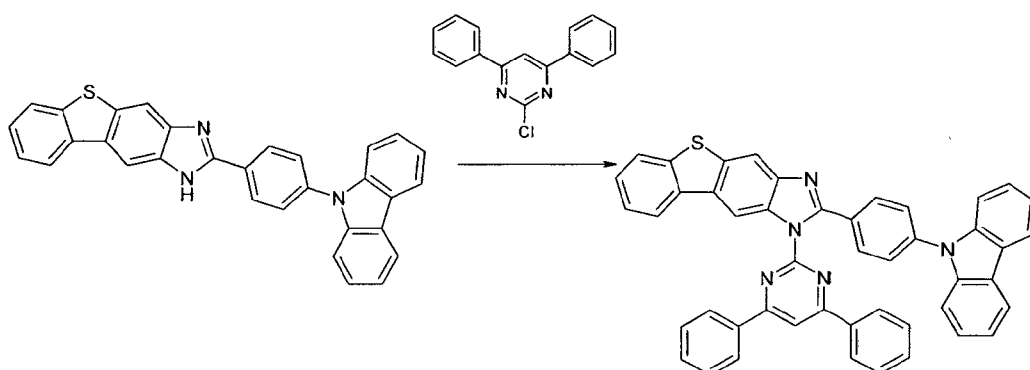
20

### Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen:

#### Beispiel 2a: 2-(4-Carbazol-9-yl-phenyl)-3-(4,6-diphenyl-pyrimidin-2-yl)-3H-9-thia-1,3-diaza-cyclopenta[b]fluoren

25

30



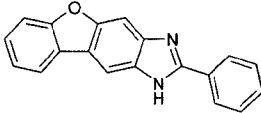
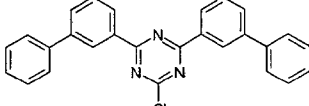
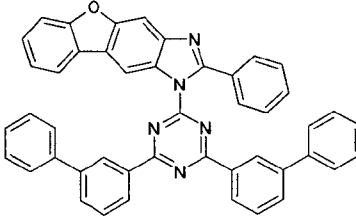
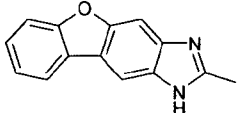
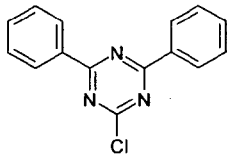
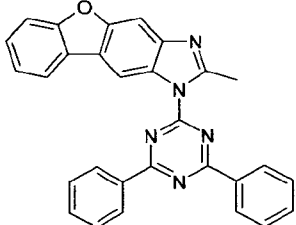
35

13,1g (28,2 mmol) 2-(4-Carbazol-9-yl-phenyl)-3H-9-thia-1,3-diaza-cyclopenta[b]fluoren werden in 225 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1,5 g NaH, 60%ig in Mineralöl, (37,5

- 66 -

mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin (8,5 g, 31,75 mmol) in 75 mL Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol umkristallisiert, abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 14,8 g (21 mmol, 80%).

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt
2b			
2c	 857550-84-6		

Bsp.	Ausbeute
2b	58%
2c	67%

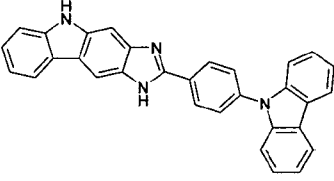
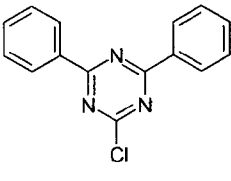
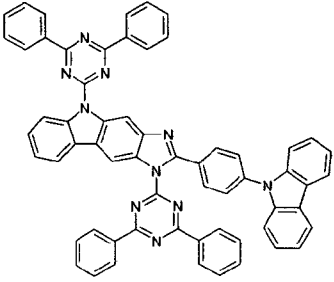
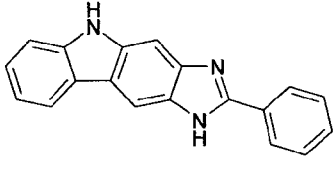
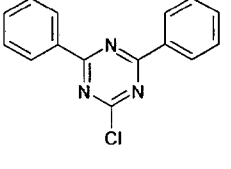
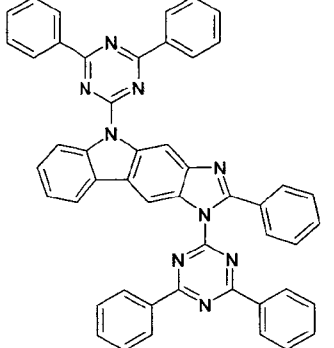
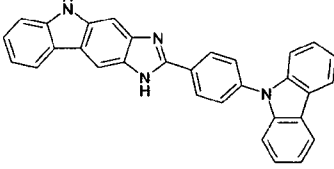
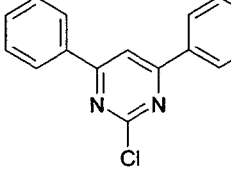
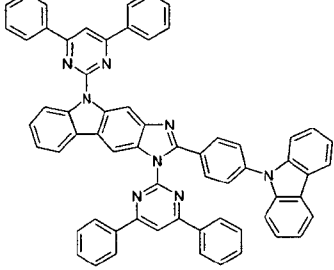
Analog können folgende Verbindungen mit 2 eq. NaH und 2eq. 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin erhalten werden:

5

10

15

20

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt
2d			
2e			
2f		 2 eq.	

25

30

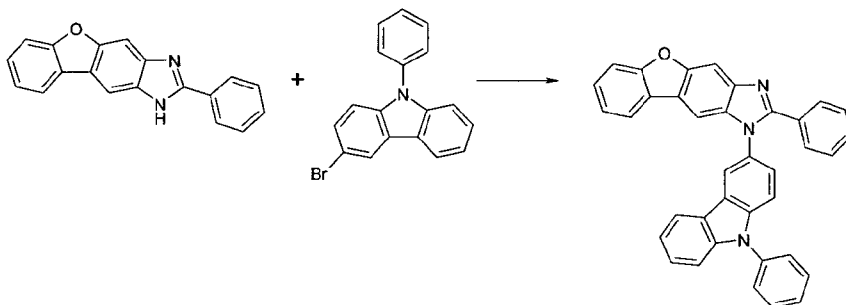
35

Bsp.	Ausbeute
2d	69%
2e	77%
2f	73%

- 68 -

**Beispiel 3a: 2-Phenyl-1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1H-benzo[4',5']furo[2',3':4,5]benzo[1,2-d]imidazol**

5



10

13,5 g (42,12 mmol) 3-Bromo-9-phenyl-9H-carbazol, 13,2 g (47 mmol) 2-Phenyl-1H-benzo[4',5']furo[2',3':4,5]benzo[1,2-d]imidazol und 29,2 g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,95 g (4,2 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und 12,6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphinlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 18 g (34 mmol), 76 % der Theorie.

25 Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

30

35

- 69 -

5

10

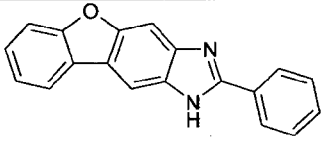
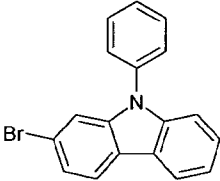
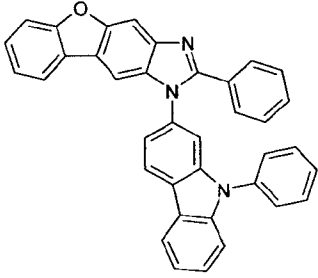
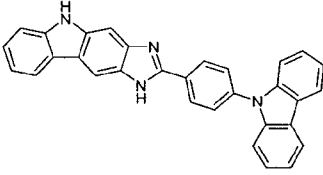
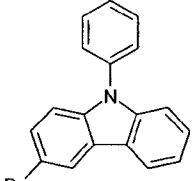
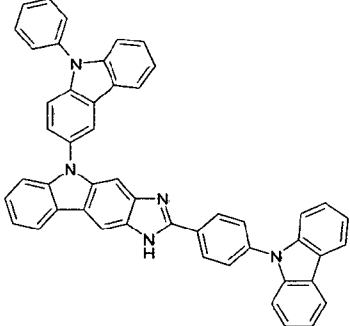
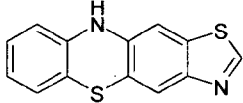
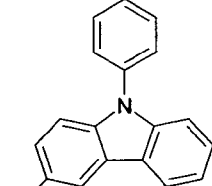
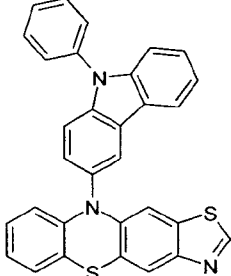
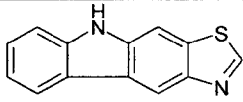
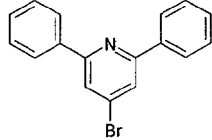
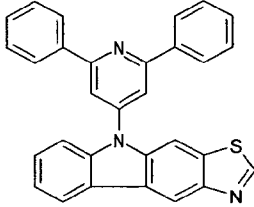
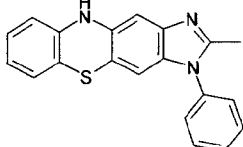
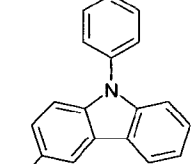
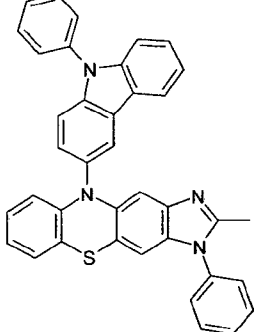
15

20

25

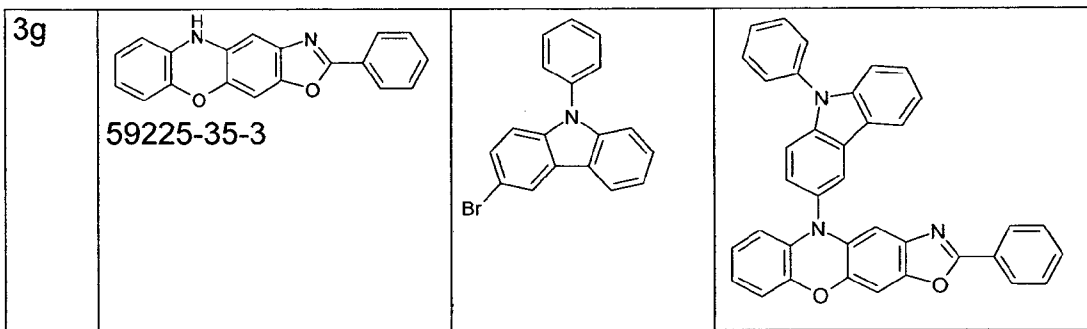
30

35

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt
3b		 94994-62-4	
3c		 Br	
3d	 21426-61-9	 Br	
3e	 242-93-3	 Br 78500-89-7	
3f	 823802-18-2	 Br	

- 70 -

5



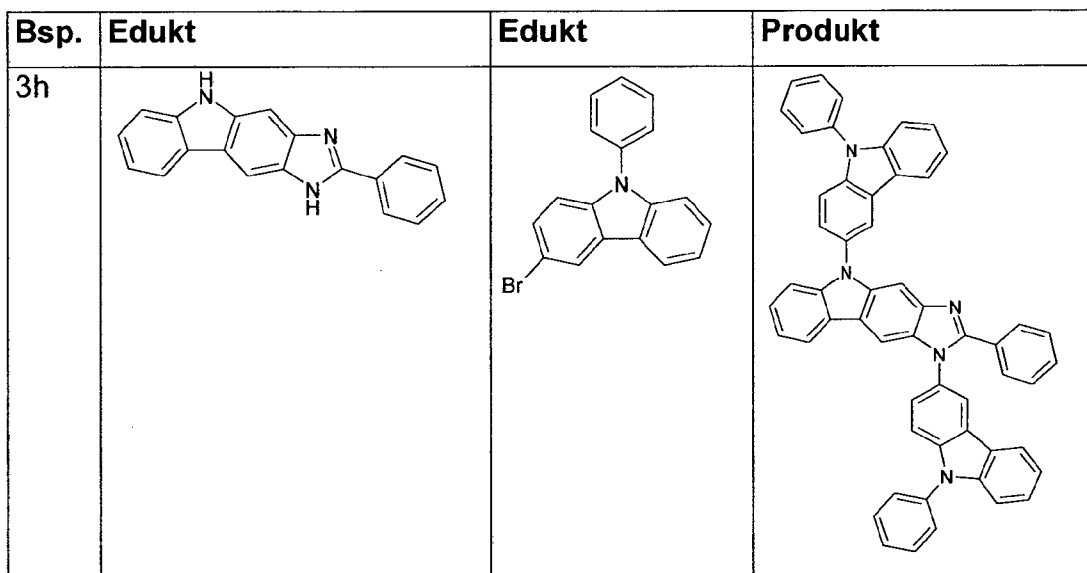
10

Bsp.	Ausbeute
3b	76%
3c	85%
3d	56%
3e	76%
3f	41%
3g	53%

15

Analog können folgende Verbindungen mit 2 eq. 3-Bromo-9-phenyl-9H-carbazol erhalten werden:

20



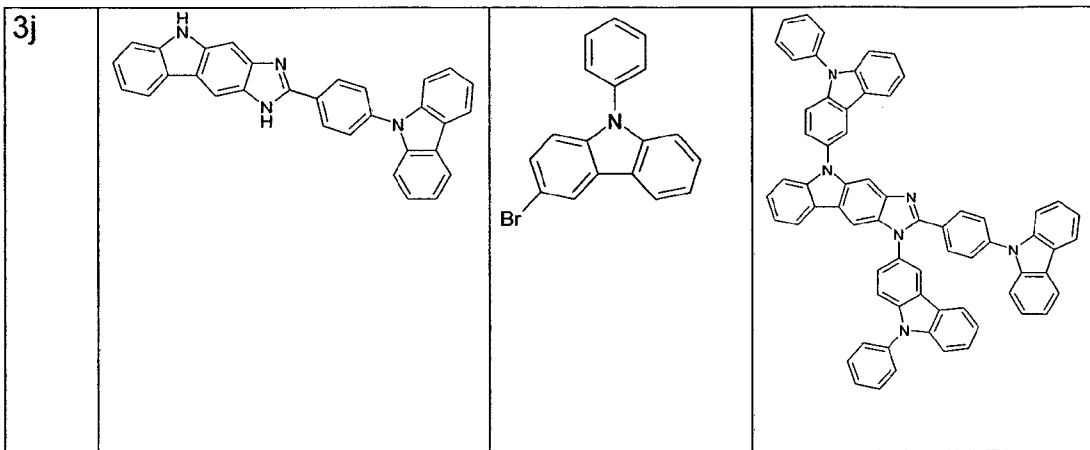
25

30

35

- 71 -

5



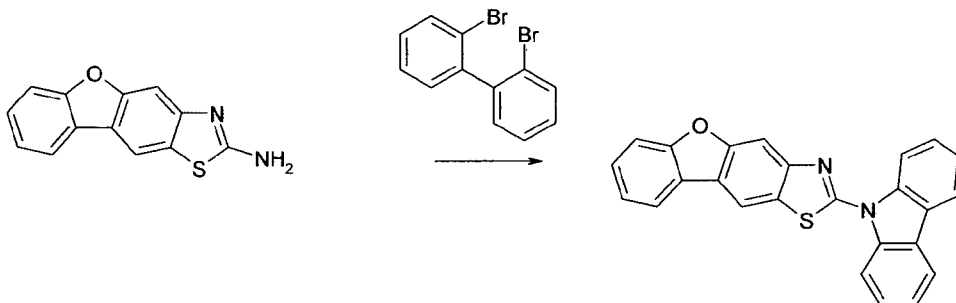
10

Bsp.	Ausbeute
3h	64 %
3j	55%

15

#### Beispiel 4a: 2-Carbazol-9-yl-9-oxa-3-thia-1-aza-cyclopenta[b]fluoren

20



25

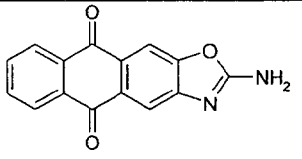
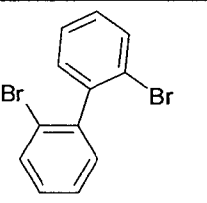
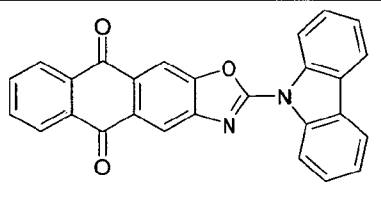
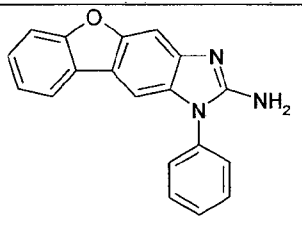
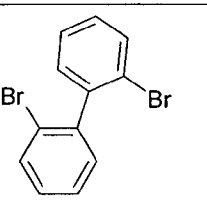
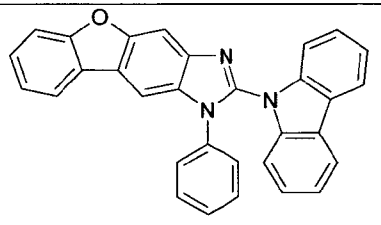
15,6 g (50 mmol) 2,2 Dibrom-1,1-biphenyl werden mit 500 ml Toluol, 2,3 g (2,5 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 10 mL 1M t-Bu<sub>3</sub>P in Toluol und Natrium-tert-butoxid 11,5 g (120 mmol) versetzt. Anschließend werden 9,6 g (40 mmol) 9-Oxa-3-thia-1-aza-cyclopenta[b]fluoren-2-ylamin zugegeben. Der Ansatz wird 20 h auf 110 °C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und 400 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan/iso-Propanol

35

- 72 -

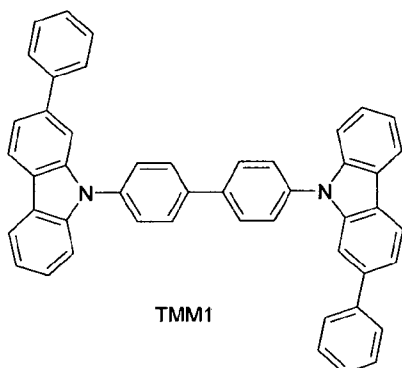
umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 8,5 g (22 mmol), entsprechend 55 % der Theorie.

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

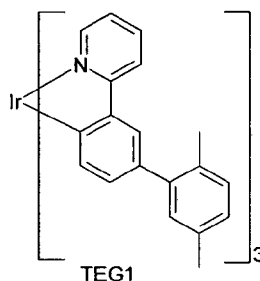
Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Ausbeute
4b	 97339-25-8			61%
4c				58%

Andere Referenz-Materialien sind:

20



25



30

## B) Quantenchemische Simulationen zu erfindungsgemäßen Verbindungen und Referenz-Materialien

Die HOMO- und LUMO-Lagen sowie das Triplett/Singlett Niveau der organischen Verbindungen werden über quanten-chemische Rechnungen bestimmt. Hierzu wird das Programmpaket „Gaussian03W“ (Gaussian Inc.)

35

- 73 -

verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird  
 zuerst eine Geometrieoptimierung mit einer Semi-empirischen Methode  
 „Ground State/Semi-empirical/ Default Spin/AM1“ (Charge 0/Spin Singlet)  
 durchgeführt. Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten  
 Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/  
 5 Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge  
 0/Spin Singlet). Die wichtigsten Ergebnisse sind HOMO / LUMO-Niveaus  
 und Energien für die Triplett- und Singulett-angeregten Zustände. Der erste  
 angeregte Singulett- und der erste angeregte Triplett-Zustand sind am  
 wichtigsten und werden als T1 und S1 benannt. Aus der Energierechnung  
 10 erhält man das HOMO HEh bzw. LUMO LEh in Hartree-Einheiten. Daraus  
 werden die HOMO- und LUMO-Werte in Elektronenvolt wie folgt bestimmt,  
 wobei sich diese Beziehungen aus der Kalibrierung anhand von  
 Cyclovoltammetriemessungen ergeben:

$$15 \quad \text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als energetische Lage des  
 HOMO-Niveaus bzw. des LUMO-Niveaus der Materialien anzusehen. Als  
 20 Beispiel erhält man für die Verbindung 2a (siehe auch Tabelle 1) aus der  
 Rechnung ein HOMO von -0.20047 Hartrees und ein LUMO von -0.07772  
 Hartrees, was einem kalibrierten HOMO von -5.75 eV und einem  
 kalibrierten LUMO von -2.97 eV entspricht.

25 Die folgenden Beispiele zeigen, wie durch quantenchemische Rechnungen  
 aus Verbindungen mit der gemeinsamen erfindungsgemäßen  
 Grundstruktur für die verschiedenen Verwendungen in einer OLED (als  
 ETM, als HTM, als TMM) jeweils optimal geeignete Verbindungen  
 identifiziert werden können.

30

**Tabelle 1: Zusammenfassung der Energieniveaus der  
 erfindungsgemäßen Verbindungen und TMM1 als Referenz**

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	T1 [eV]	bevorzugte Verwendungen
35 TMM1	-5,68	-2,39	2,84	Matrix & ETM
2a	-5,75	-2,97	2,52	ETM

- 74 -

	2b	-5,99	-2,95	2,59	Matrix & ETM
	2c	-6,02	-2,98	2,66	Matrix & ETM
	2d	-5,80	-2,94	2,48	ETM
	2e	-5,95	-2,90	2,54	ETM
	2f	-5,65	-2,79	2,55	ETM
5	3a	-5,82	-2,42	2,70	Matrix
	3b	-5,87	-2,49	2,70	Matrix
	3c	-5,42	-2,54	2,52	HTM
	3d	-5,15	-2,34	2,56	Matrix & HTM
	3e	-5,97	-2,48	2,86	Matrix
	3f	-4,90	-2,20	2,56	Matrix & HTM
10	3g	-5,20	-2,55	2,26	HTM
	3h	-5,30	-2,30	2,67	Matrix
	3j	-5,33	-2,40	2,59	Matrix & HTM
	4a	-5,96	-2,60	2,70	Matrix
	4b	-6,33	-3,56	2,34	ETM
	4c	-5,76	-2,60	2,63	Matrix

15

Das T1-Niveau von TEG1 ist 2,52eV, welches vom Onset des Photolumineszenzspektrums von TEG1 in Toluol abgeleitet wurde. Ein optimales Matrix-Material für TEG1 sollte daher ein T1-Niveau von > 2,52eV, vorzugsweise  $\geq 2,57\text{eV}$  aufweisen. Daher sind besonders geeignet für diese Verwendung diejenigen erfindungsgemäßen Verbindungen aus Tabelle 1, bei denen unter „bevorzugter Verwendung“ Matrix aufgeführt ist.

20

Für Verwendung als ETM sollte die Verbindung optimalerweise ein LUMO < -2,6 eV haben, daher sind besonders geeignet diejenigen erfindungsgemäßen Verbindungen aus Tabelle 1, bei denen unter „bevorzugter Verwendung“ ETM aufgeführt ist. Und als HTM sollte die Verbindung bevorzugt ein HOMO  $\geq -5,45\text{ eV}$  haben, daher sind besonders geeignet diejenigen erfindungsgemäßen Verbindungen aus Tabelle 1, bei denen unter „bevorzugter Verwendung“ HTM aufgeführt ist.

25

30

35

**C) Device-Beispiele****Herstellung von Lösungen und Zusammensetzungen enthaltend Matrixmaterialien und TEG1 zur Verwendung in OLEDs**

5 Lösungen, wie sie in Tabelle 2 zusammengefasst sind, werden wie folgt hergestellt: Zunächst werden 200 mg des Matrixmaterials und 50 mg TEG1 in 10 mL Chlorbenzol gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird filtriert unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm.

10 **Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösungen**

	Zusammensetzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Konzentration
Lösung-Ref	TMM1 + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 1	2b + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 2	2c + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
15 Lösung 3	3a + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 4	3b + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 5	3d + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 6	3e + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 7	3f + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 8	3h + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
20 Lösung 9	3j + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 11	4a + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml
Lösung 12	4c + TEG1	75% : 25%	25 mg/ml

25 Die Lösungen werden verwendet, um die emittierende Schicht von OLEDs herzustellen. Die entsprechende Feststoffzusammensetzung kann erhalten werden, indem das Lösemittel der Lösungen verdampft wird. Dieses kann für die Herstellung weiterer Formulierungen verwendet werden.

**Herstellung der OLEDs**

30 OLED-Ref bis OLED12 mit der Struktur ITO/PEDOT/Interlayer/EML/Kathode, werden unter Verwendung der entsprechenden Lösungen, wie in Tabelle 2 zusammengefasst, gemäß der folgenden Vorschrift hergestellt:

35

- 76 -

- 1) Beschichtung von 80 nm PEDOT (Clevios™ P VP Al 4083) auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch Spin-Coating, und 10 Minuten bei 120°C Ausheizen.
- 2) Beschichtung einer 20 nm Interlayer durch Spin-Coating einer Toluollösung von HIL-012 (Merck KGaA) (Konzentration 0.5 Gew.%) in einer Glovebox.
- 3) Ausheizen der Interlayer bei 180 °C für 1 h in einer Glovebox.
- 4) Beschichtung einer 80 nm emittierenden Schicht durch Spin-Coating einer entsprechenden Lösung gemäß Tabelle 2.
- 5) Ausheizen der Vorrichtung bei 180 °C für 10 min.
- 6) Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm + 150 nm).
- 7) Verkapselung der Vorrichtung.

### Messungen und Vergleich der Ergebnisse

Die so erhaltenen OLEDs werden nach Standardmethoden charakterisiert. Dabei werden die folgenden Eigenschaften gemessen: UIL-Charakteristik, Elektrolumineszenzspektrum, Farbkoordinaten, Effizienz und Betriebsspannung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst, wobei OLED-Ref als Vergleich gemäß dem Stand der Technik dient. In Tabelle 3 steht  $U_{on}$  für die Einsatzspannung, und  $U(100)$  für die Spannung bei 100  $cd/m^2$ .

**Tabelle 3: Messergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs und der Vergleichsbeispiele**

	Max. Eff. [cd/A]	$U_{on}$ [V]	$U(100)$ [V]	CIEx @ 100 $cd/m^2$	CIey @ 100 $cd/m^2$
OLED-Ref	8,2	3,8	6,5	0,33	0,62
OLED1	26,1	3,1	4,9	0,34	0,62
OLED2	24,5	2,5	3,6	0,33	0,62
OLED3	16,4	3,0	4,9	0,34	0,63
OLED4	14,6	3,1	5,2	0,34	0,62
OLED5	13,4	3,1	4,9	0,33	0,62
OLED6	14,3	3,3	5,4	0,34	0,62
OLED7	10,4	2,8	4,4	0,30	0,58
OLED8	12,9	2,5	3,6	0,33	0,62
OLED9	14,7	3,3	5,4	0,34	0,62
OLED11	23,0	2,8	4,3	0,34	0,62
OLED12	27,0	2,7	3,8	0,33	0,62

- 77 -

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, werden unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien durchweg deutlich verbesserte phosphoreszierende OLEDs in Bezug auf Betriebsspannung und Effizienz erhalten. Alle OLEDs zeigen vergleichbare Farbkoordinaten.

5 Die beobachteten technischen Effekte sind nicht auf das gezeigte System beschränkt. Sie können beispielsweise auch mit anderen phosphoreszierenden Emittern und bei Verwendung von zusätzlichen Co-Matrices erzielt werden.

10

15

20

25

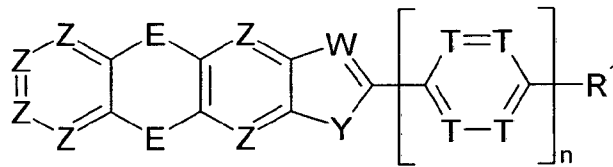
30

35

## Patentansprüche

1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I)

5



10

Formel (I)

wobei gilt:

15

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einer Einfachbindung, B(R<sup>1</sup>), C=O, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>), P(=O)R<sup>1</sup>, O, S, S=O und S(=O)<sub>2</sub>, wobei nicht beide Gruppen E eine Einfachbindung sein dürfen;

20

T ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N;

W ist CR<sup>1</sup> oder N;

Y ist N(R<sup>1</sup>), O oder S;

25

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

30

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, C(=O)R<sup>3</sup>, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -

35

- 79 -

- 5  $R^3C=CR^3$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O$ -,  
 $-C(=O)NR^3$ -,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O$ -,  $-S$ -,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt  
 sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den  
 oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein  
 können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches  
 Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das  
 jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein  
 kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis  
 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere  
 Reste  $R^3$  substituiert sein kann;
- 10  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  
 $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  
 $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1  
 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-  
 oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl-  
 oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben  
 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  
 $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  
 $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -  
 15  $R^3C=CR^3$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O$ -,  
 $-C(=O)NR^3$ -,  $NR^3$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O$ -,  $-S$ -,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt  
 sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den  
 oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein  
 können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches  
 Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das  
 jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein  
 kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis  
 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere  
 Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  
 $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen aliphatischen  
 oder heteroaliphatischen Ring bilden können;
- 25  $R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F,  
 $C(=O)R^4$ , CN,  $Si(R^4)_3$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $P(=O)(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  
 $S(=O)_2R^4$ , eine geradkettige Alkyl-, oder Alkoxygruppe mit 1  
 30
- 35

- 80 -

bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-  
 oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl-  
 oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben  
 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  
 $R^4$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  
 5  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -  
 $R^4C=CR^4$ -,  $-C\equiv C$ -,  $Si(R^4)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^4$ -,  $-C(=O)O$ -,  
 $-C(=O)NR^4$ -,  $NR^4$ ,  $P(=O)(R^4)$ -,  $-O$ -,  $-S$ -,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt  
 sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den  
 oben genannten Gruppen durch D, F oder CN ersetzt sein  
 10 können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches  
 Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das  
 jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^4$  substituiert sein  
 kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis  
 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere  
 15 Reste  $R^4$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  
 $R^3$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden  
 können;

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

25 n ist gleich 0 oder 1;

wobei mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  in der Verbindung der  
 Formel (I) gewählt ist aus einem aromatischen oder  
 30 heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen  
 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert  
 sein kann.

35

- 81 -

2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  in der Verbindung der Formel (I) gewählt ist aus einer Gruppe enthaltend mindestens eine der folgenden Gruppen:

5 - Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten;

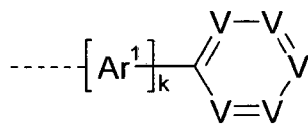
10 - Heteroarylgruppen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehreren Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten; und

- Carbazolgruppen.

15

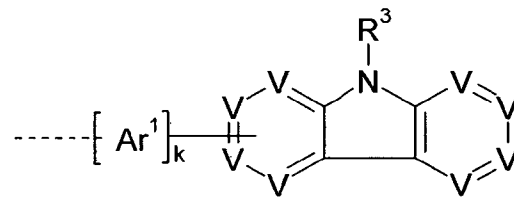
3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  in der Verbindung der Formel (I) gewählt ist aus Gruppen der Formeln (Het-a) bis (Het-e)

20



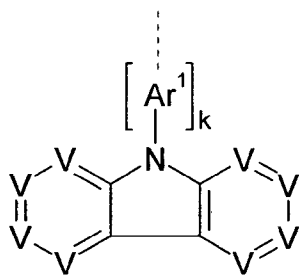
25

Formel (Het-a)

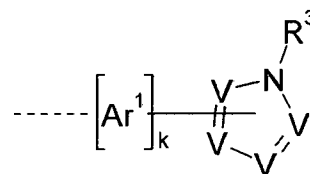


Formel (Het-b)

30



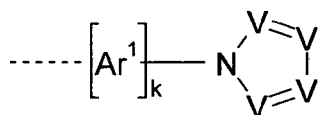
Formel (Het-c)



Formel (Het-d)

35

- 82 -



Formel (Het-e),

5

wobei

$Ar^1$  ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann;

10

$V$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $N$  oder  $CR^3$  ist;

$k$  gleich 0 oder 1 ist;

15

die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet;

und wobei in Formel (Het-a), (Het-d) und (Het-e) mindestens eine Gruppe  $V$  im Ring gleich  $N$  ist.

20

4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Index  $n$  in Formel (I) gleich 1 ist.

25

5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Gruppen  $Z$  in Formel (I) gleich  $CR^2$  sind.

30

6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe  $W$  in Formel (I) gleich  $CR^1$  ist.

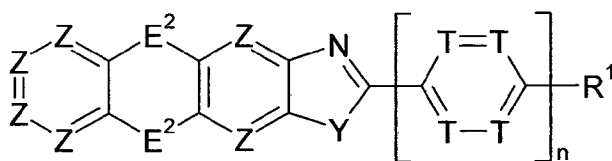
35

7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe E in Formel (I) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, C=O, N(R<sup>1</sup>), O, S, S=O oder S(=O)<sub>2</sub> ist, wobei nicht beide Gruppen E eine Einfachbindung sein dürfen.

8. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

9. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung der Formel (I) in einer Elektronentransportschicht enthält, oder dass sie die Verbindung der Formel (I) in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden enthält.

10. Verbindung der Formel (I-1)



35 Formel (I-1),

wobei gilt:

5  $E^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, C=O, N(R<sup>1</sup>), O oder S, wobei nicht beide Gruppen  $E^2$  eine Einfachbindung sein dürfen;

die restlichen Symbole sind definiert wie in Anspruch 1;

10 und wobei mindestens eine Gruppe R<sup>1</sup> gewählt ist aus Gruppen der Formeln (Het-a) bis (Het-e), wie in Anspruch 3 definiert.

11. Verbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I-1) die Gruppe Y gleich NR<sup>1</sup> ist.

15

12. Verbindung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I-1) die Gruppe  $E^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung, NR<sup>1</sup>, O, oder S ist, wobei nicht beide Gruppen  $E^2$  eine Einfachbindung sein können.

20

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I-1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst der heteroaromatische Grundkörper hergestellt wird, und anschließend eine oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen eingeführt werden.

25

14. Oligomer, Polymer oder Dendrimer, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I-1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I-1) mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können.

30  
35

- 85 -

15. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I-1) nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 14 sowie mindestens ein Lösungsmittel.

5

10

15

20

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/003309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01L51/00	C07D495/00 C07D471/04
ADD.	C09B57/00	C09B11/28 C09B15/00 C09B17/00 C09B19/00
	C09B21/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L C07D C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. G. MAISURADZE ET AL.: "Synthesis of novel heterocyclic systems, nemzo[b]furobenzimidazoles", CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS, vol. 48, no. 7, October 2012 (2012-10), pages 1125-1126, XP002695063,	13
A	the whole document	1,10
A	----- WO 2011/126225 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; LEE SOO YONG [KR]; CHO YOUNG JUN [KR]) 13 October 2011 (2011-10-13) cited in the application the whole document	1-15
A	----- US 6 333 146 B1 (KOBAYASHI KATSUMI [JP] ET AL) 25 December 2001 (2001-12-25) the whole document	1-15
	-----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
19 November 2013	26/11/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Königstein, C	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003309

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011126225	A1	13-10-2011	KR 20110113297 A	17-10-2011
			TW 201204729 A	01-02-2012
			WO 2011126225 A1	13-10-2011
-----				
US 6333146	B1	25-12-2001	US 6333146 B1	25-12-2001
			US 2002076666 A1	20-06-2002
			US 2004063962 A1	01-04-2004
			US 2007004923 A1	04-01-2007
-----				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2013/003309

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	H01L51/00	C07D495/00	C07D471/04		
ADD.	C09B57/00	C09B11/28	C09B15/00	C09B17/00	C09B19/00
	C09B21/00				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					

<b>B. RECHERCHIERTER GEBIETE</b>
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L C07D C09B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. G. MAISURADZE ET AL.: "Synthesis of novel heterocyclic systems, nemzo[b]furobenzimidazoles", CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS, Bd. 48, Nr. 7, Oktober 2012 (2012-10), Seiten 1125-1126, XP002695063,	13
A	----- das ganze Dokument	1,10
A	WO 2011/126225 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; LEE SOO YONG [KR]; CHO YOUNG JUN [KR]) 13. Oktober 2011 (2011-10-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	----- US 6 333 146 B1 (KOBAYASHI KATSUMI [JP] ET AL) 25. Dezember 2001 (2001-12-25) das ganze Dokument	1-15
	-----	

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

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. November 2013	26/11/2013

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

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003309

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011126225 A1	13-10-2011	KR 20110113297 A	17-10-2011
		TW 201204729 A	01-02-2012
		WO 2011126225 A1	13-10-2011
-----			
US 6333146 B1	25-12-2001	US 6333146 B1	25-12-2001
		US 2002076666 A1	20-06-2002
		US 2004063962 A1	01-04-2004
		US 2007004923 A1	04-01-2007
-----			