



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 002 714 A1** 2008.07.31

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 002 714.3**

(22) Anmeldetag: **18.01.2007**

(43) Offenlegungstag: **31.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 209/80** (2006.01)

C07D 209/86 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Parham, Amir, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Kröber,
Jonas, Dr., 60311 Frankfurt, DE; Büsing, Arne, Dr.,
65929 Frankfurt, DE; Vestweber, Horst, Dr., 34630
Gilserberg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Neue Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß Formel (1) und deren Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere als Matrixmaterial in phosphoreszierenden Vorrichtungen.

Beschreibung

[0001] Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

[0002] Eine Entwicklung der letzten Jahre ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können.

[0003] Generell gibt es bei OLEDs, die Triplet-Emission zeigen, immer noch erhebliche Probleme. So ist die operative Lebensdauer allgemein noch zu gering, was bislang noch der Einführung von phosphoreszierenden OLEDs in hochwertigen und langlebigen Vorrichtungen entgegensteht. In phosphoreszierenden OLEDs wird als Matrixmaterial häufig 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl (CBP) verwendet. Die Nachteile sind kurze Lebensdauern der damit hergestellten Devices und hohe Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen. Außerdem weist CBP eine nicht ausreichend hohe Glasübergangstemperatur auf. Trotz aller Nachteile, die CBP aufweist, wird dieses weiterhin als Triplet-Matrixmaterial verwendet, da auch mit alternativen Matrixmaterialien die oben beschriebenen Probleme noch nicht zufrieden stellend gelöst werden.

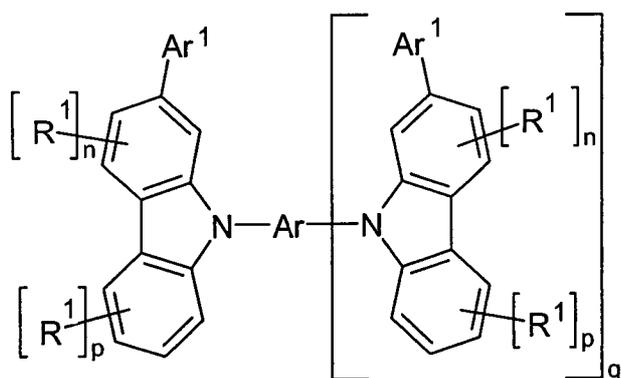
[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von Carbazolderivaten, welche die oben aufgeführten Probleme nicht aufweisen und welche insbesondere eine höhere Glasübergangstemperatur aufweisen, ohne dass sich dadurch die anderen Deviceeigenschaften negativ verändern. Weiterhin ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung von Carbazolderivaten, welche bei Verwendung als Triplet-Matrixmaterial in OLEDs zu verbesserten Effizienzen und Lebensdauern führen.

[0005] Überraschend wurde gefunden, dass Derivate von CBP und andere Carbazolderivate, in welchen das Carbazol in 2-Position durch eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe substituiert ist, hier deutliche Verbesserungen zeigt. Insbesondere führt dies zu Derivaten mit deutlich erhöhter Glasübergangstemperatur und im Device zu längeren Lebensdauern und höheren Effizienzen, ohne dass sich die anderen elektronischen Eigenschaften der Verbindung negativ verändern. Diese Materialien und deren Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0006] US 6,562,982 offenbart Derivate von CBP, welche in 3,6-Position mit Arylgruppen substituiert sind, als Ladungstransportverbindungen für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Glasübergangstemperaturen dieser Verbindungen sind nicht angegeben. Allerdings stehen in diesen Verbindungen die Arylsubstituenten in Konjugation mit dem Stickstoff des Carbazols und haben damit einen deutlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindung. Es ist daher so nicht möglich, CBP-Derivate zu erhalten, welche vergleichbare elektronische Eigenschaften wie CBP haben.

[0007] In JP 2004/288381 werden Carbazolderivate als Triplet-Matrixmaterialien offenbart, welche mit fluorierten Aromaten substituiert sind. Dabei sind die fluorierten Arylsubstituenten in der 2- oder in der 3-Position am Carbazol gebunden. Durch die hohe Elektronegativität des Fluors haben diese Substituenten jedoch einen starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar ist bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, $N(Ar^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $-CR^2=CR^2(Ar^2)$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine Gruppe Ar^1 oder F;

Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

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

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

q ist 1, 2, 3, 4 oder 5.

[0009] Wenn der Index q gleich 1 ist, bedeutet dies, dass Ar eine bivalente Gruppe darstellt. Wenn der Index q größer als 1 ist, bedeutet dies, dass insgesamt drei oder mehr Carbazolgruppen an das aromatische Ringsystem Ar gebunden sind. Ar ist für $q = 2$ eine trivalente Gruppe und für $q > 2$ eine entsprechend höhervalente Gruppe. Bevorzugt ist der Index $q = 1$ oder 2, besonders bevorzugt ist $q = 1$.

[0010] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine Glasübergangstemperatur T_g von mehr als $120^\circ C$ auf, besonders bevorzugt mehr als $140^\circ C$.

[0011] Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

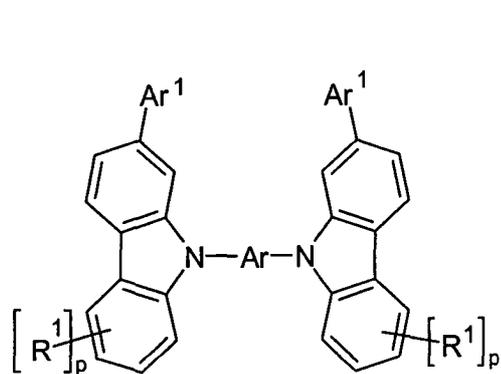
[0012] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5

ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamine, 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 Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Das aromatische Ringsystem enthält bevorzugt keine Metallatome.

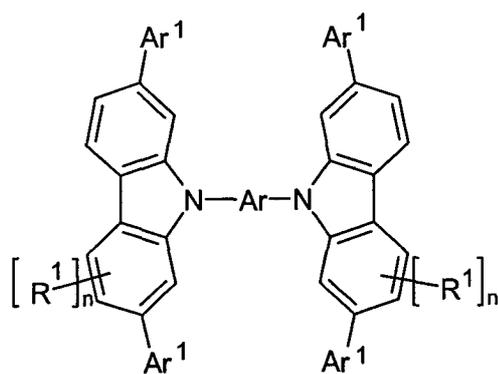
[0013] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, 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, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Indizes n in Verbindungen der Formel (1) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1. Besonders bevorzugt sind die Indizes $n = 0$.

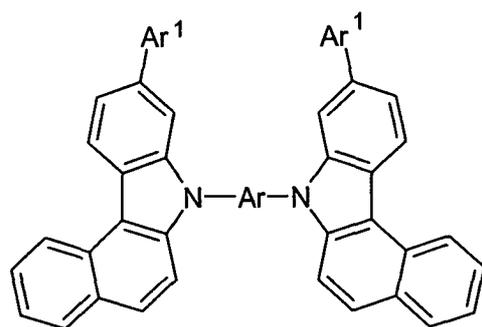
[0015] Bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) sind die Verbindungen gemäß den Formeln (2) bis (7),



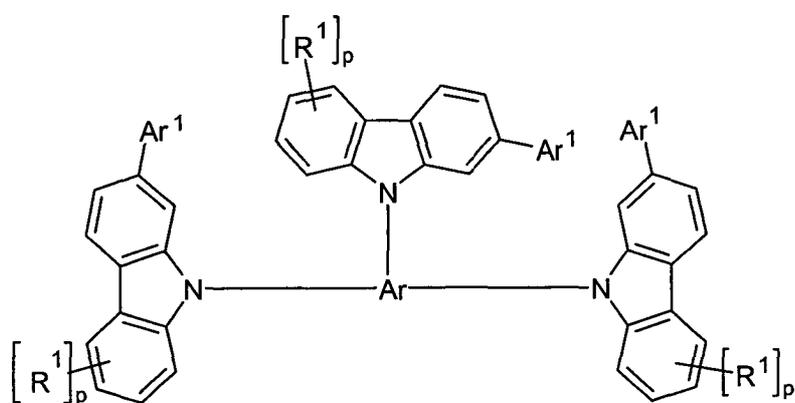
Formel (2)



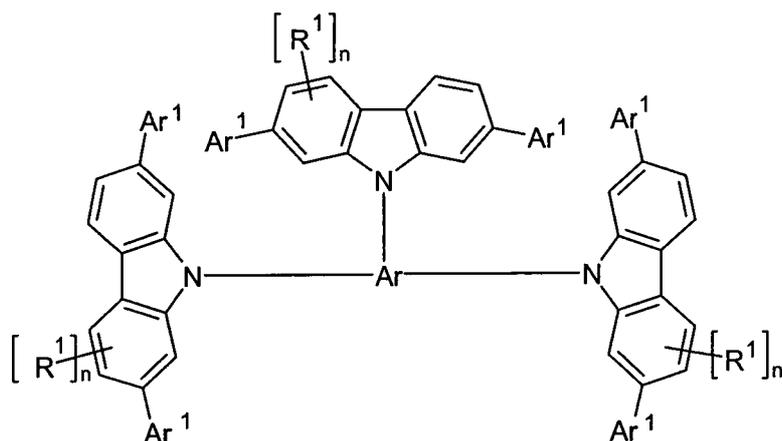
Formel (3)



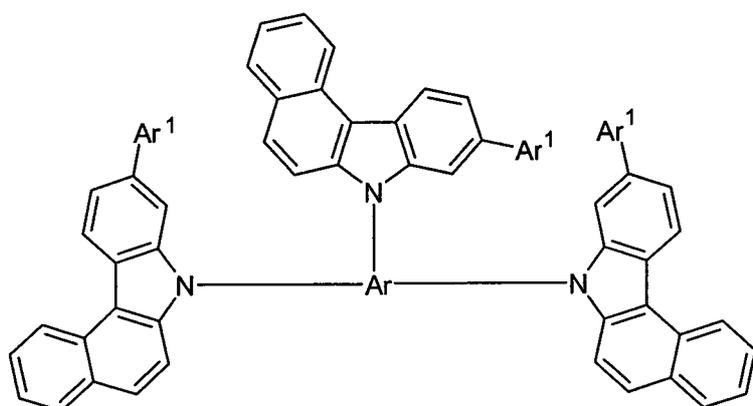
Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)



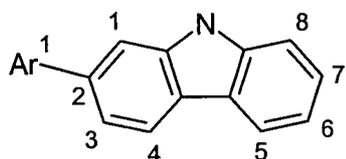
Formel (7)

wobei die Symbole und Indizes die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formel (2) oder Formel (5) ist der Index p gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1. Wenn der Index p gleich 1 ist, ist der Substituent R^1 bevorzugt in der 5-Position oder in der 7-Position des Carbazols gebunden, besonders bevorzugt in der 5-Position. Wenn der Index p gleich 2 ist, sind die Substituenten R^1 bevorzugt in der 5- und in der 7-Position des Carbazols gebunden.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (3) bzw. Formel (6) ist der Index n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1. Wenn der Index n gleich 1 ist, ist der Substituent R^1 bevorzugt in der 5-Position des Carbazols gebunden.

[0018] Der Übersichtlichkeit halber ist in der folgenden Formel die Nummerierung der Positionen des Carbazols dargestellt:



Bevorzugte Gruppen Ar und Ar^1 in Formel (1) bzw. in den Formeln (2) bis (7) enthalten nur Phenyl- und/oder Naphthylgruppen, jedoch keine größeren kondensierten aromatischen Systeme. Daher sind bevorzugte Gruppen Ar und Ar^1 aromatische Ringsysteme, welche aufgebaut sind aus Phenyl- und/oder Naphthylgruppen oder Verknüpfungen dieser Systeme, wie beispielsweise Biphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, etc.

[0019] Besonders bevorzugte Gruppen Ar sind gewählt aus 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1,3,5-Benzol, 4,4'-Biphenyl, 1,3,5-Triphenylbenzol, Triphenylamin, 2,7-Fluorenylen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, 2,7-Spirobifluorenylen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, Indenofluorenylen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann,

4,4'''-(1,1':2',1'',2'',1'''-Quarterphenyl), 4,4'-(2,2'-Dimethylbiphenyl), 4,4'-(1,1'-Binaphthyl), 4,4'-Stilbenyl oder Dihydrophenanthrenyl, welches durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann.

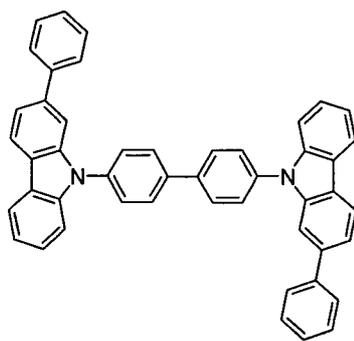
[0020] Besonders bevorzugte Gruppen Ar¹ sind gleich oder verschieden gewählt aus Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Triphenylamin, Naphthyldiphenylamin oder Dinaphthylphenylamin, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

[0021] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), bzw. Verbindungen gemäß den Formeln (2) bis (7), in denen das Symbol R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, N(Ar²)₂, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²- oder -O- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen oder Heteroarylgruppe mit 2 bis 16 C-Atomen oder eine Spirobifluorengruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme steht. Besonders bevorzugte Reste R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Phenyl-, Naphthyl- oder Spirobifluorenylgruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme. Bei Verbindungen, die aus Lösung verarbeitet werden, sind auch lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 C-Atomen bevorzugt. Brom, Boronsäure bzw. Boronsäurederivate als Substituenten sind vor allem für die Verwendung dieser Verbindung als Zwischenverbindung zur Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Verbindungen bevorzugt.

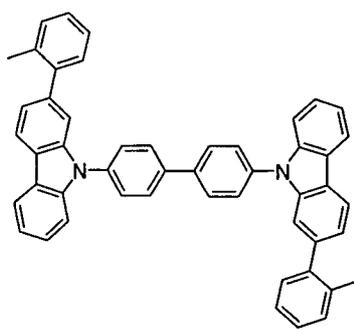
[0022] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), bzw. Verbindungen gemäß den Formeln (2) bis (7), in denen das Symbol R¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entsprechend dem bevorzugten Substituenten R definiert ist oder für Ar¹ oder F steht.

[0023] Weiterhin bevorzugt sind symmetrische Verbindungen, also Verbindungen, in denen alle Symbole Ar¹ gleich sind und die gleich substituiert sind.

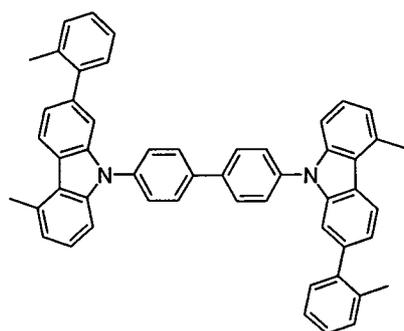
[0024] Beispiele für bevorzugte Verbindungen enthaltend Strukturelemente gemäß Formel (1) sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (69).



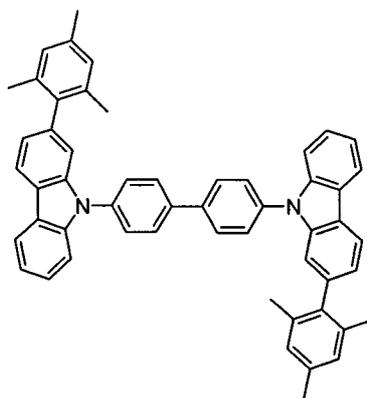
(1)



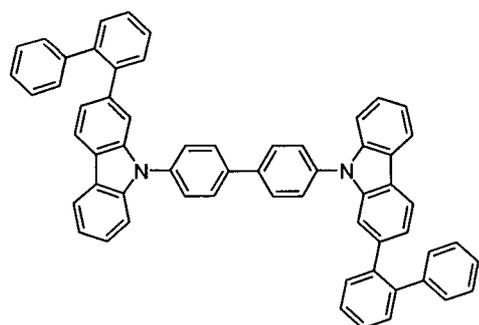
(2)



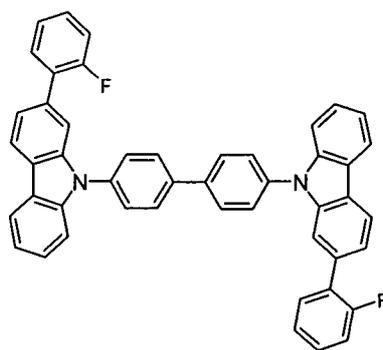
(3)



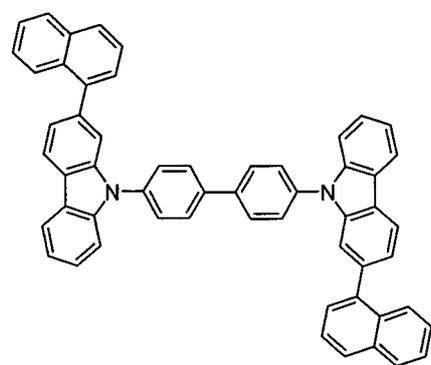
(4)



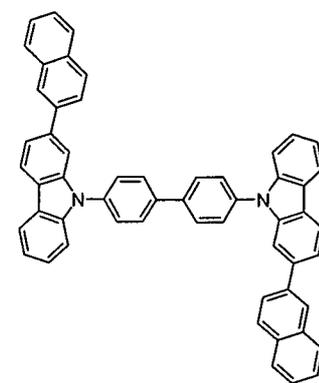
(5)



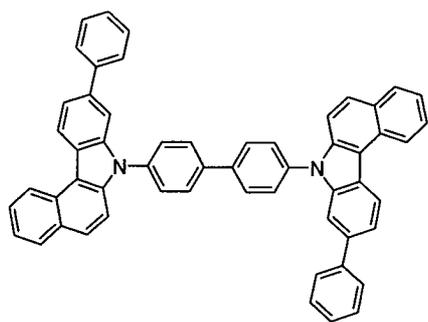
(6)



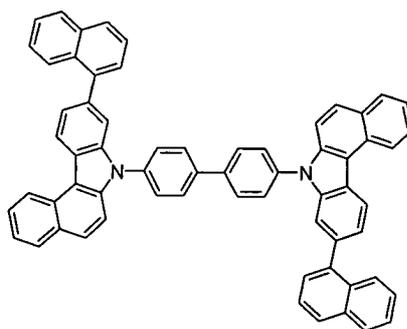
(7)



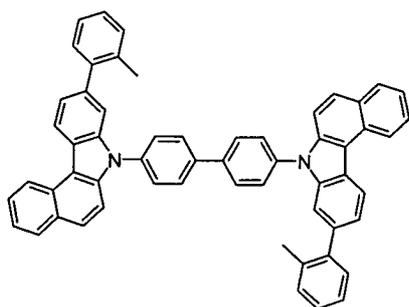
(8)



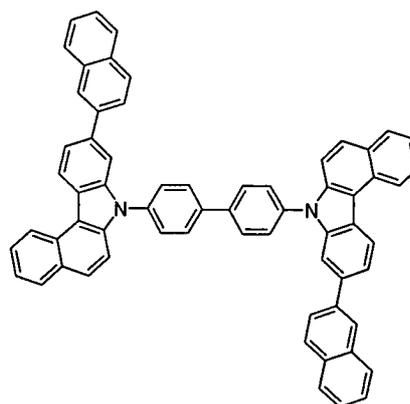
(9)



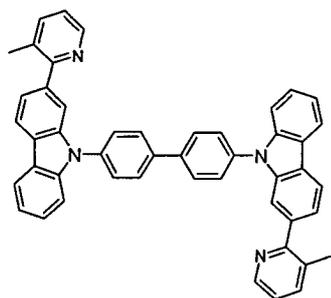
(10)



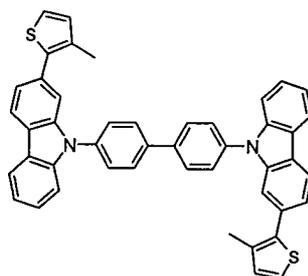
(11)



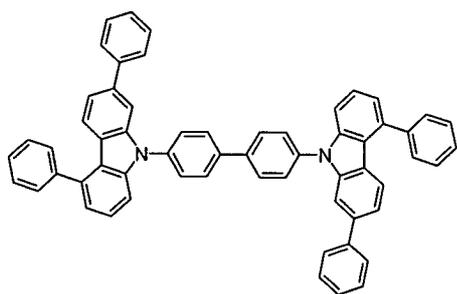
(12)



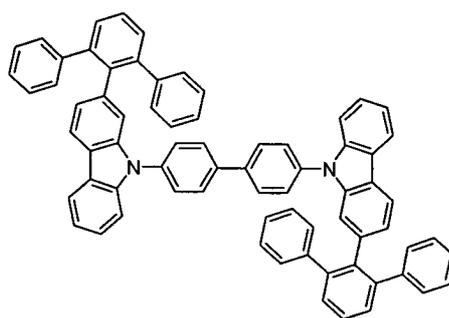
(13)



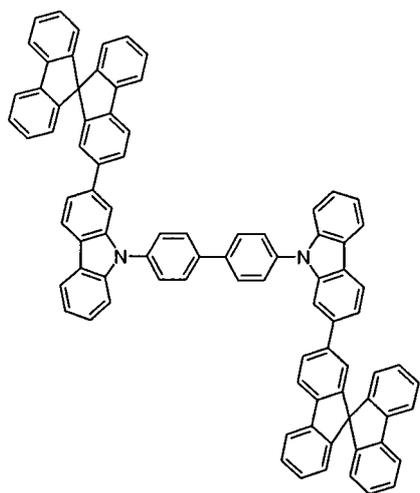
(14)



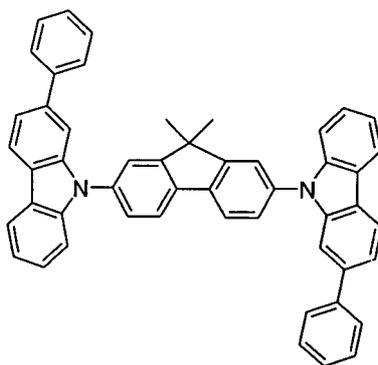
(15)



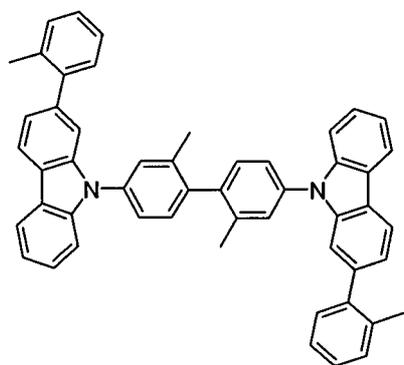
(16)



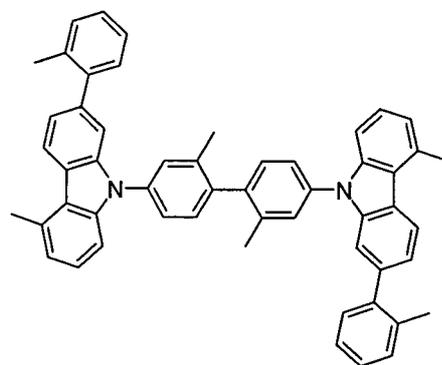
(17)



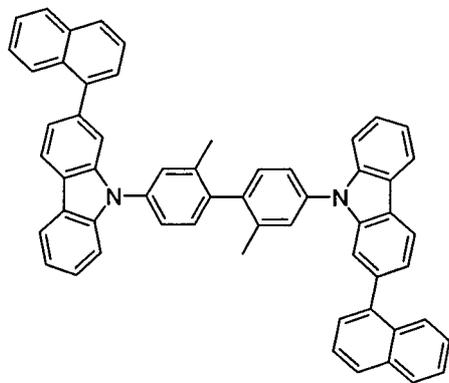
(18)



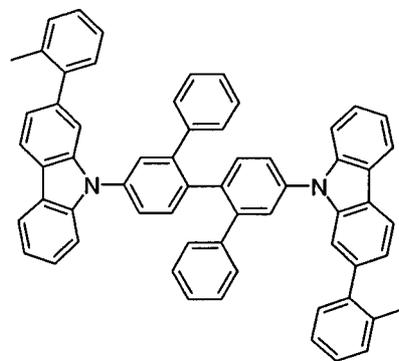
(19)



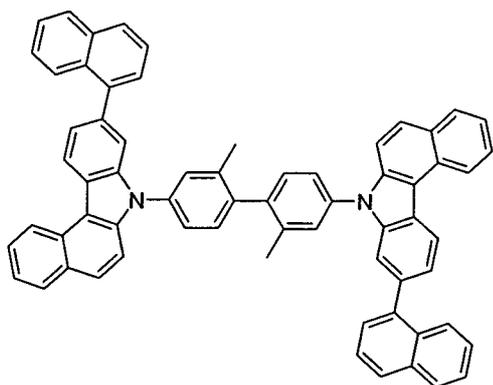
(20)



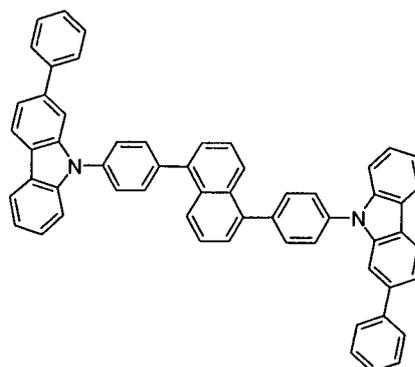
(21)



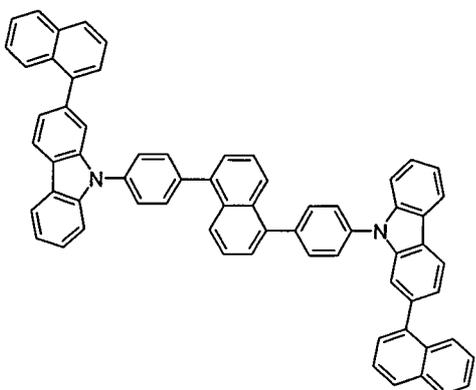
(22)



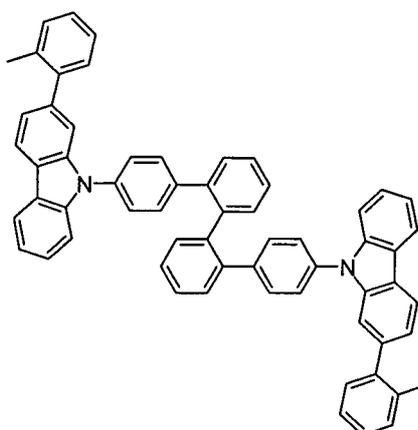
(23)



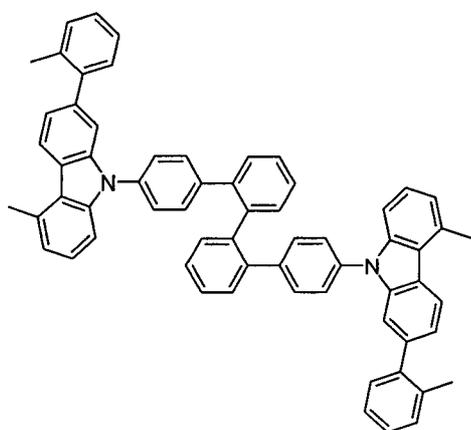
(24)



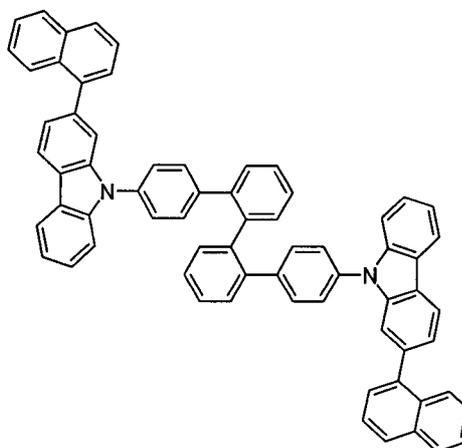
(25)



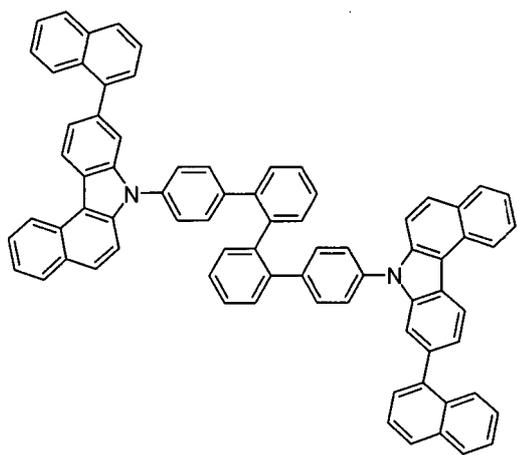
(26)



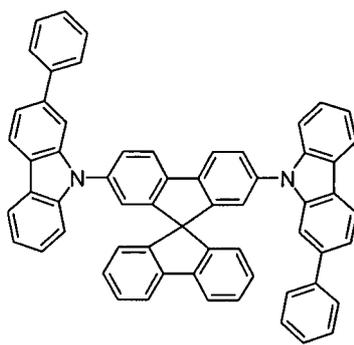
(27)



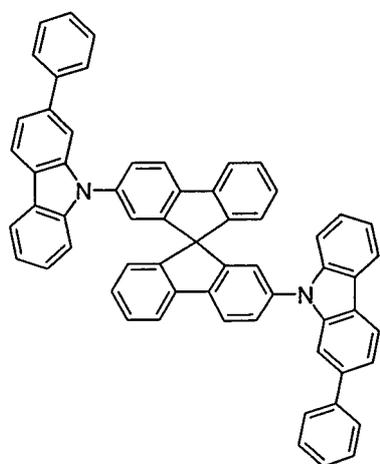
(28)



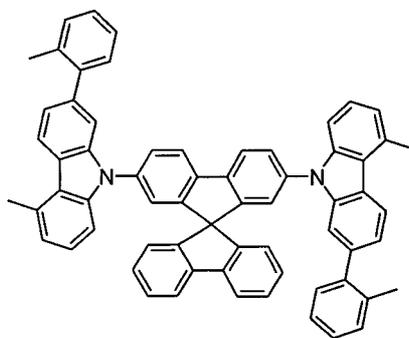
(29)



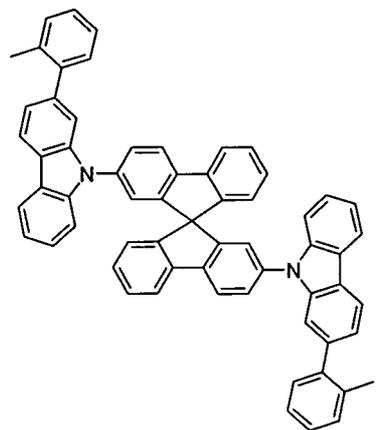
(30)



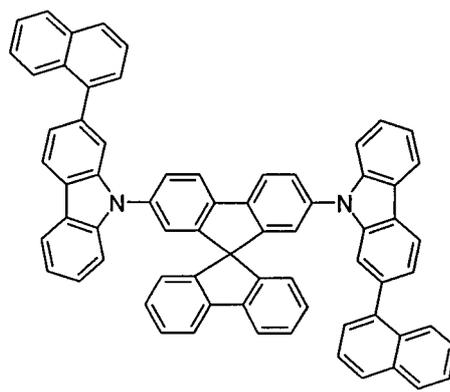
(31)



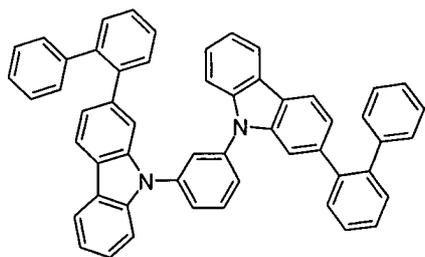
(32)



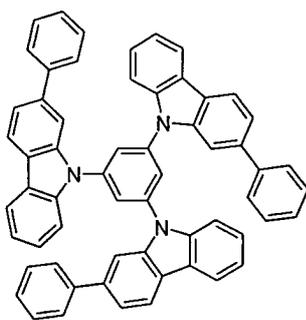
(33)



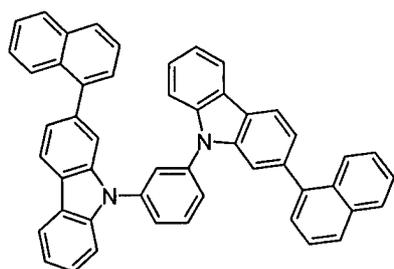
(34)



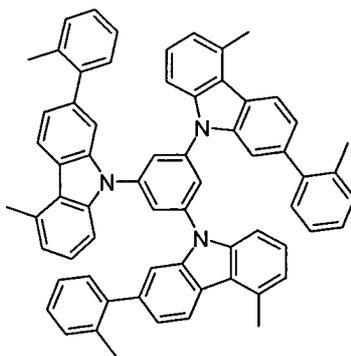
(35)



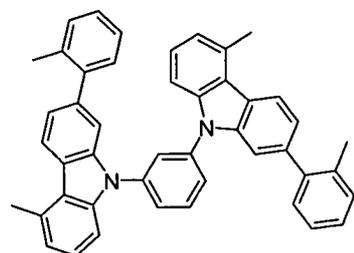
(36)



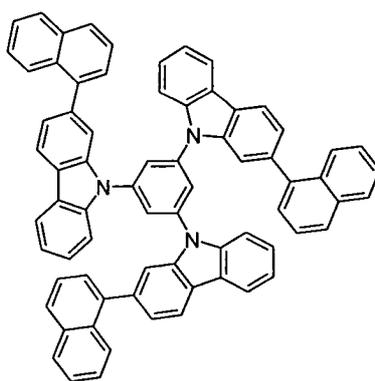
(37)



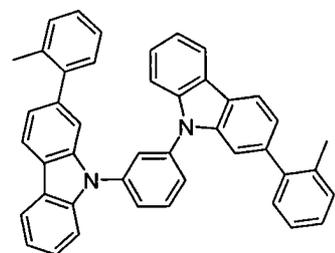
(38)



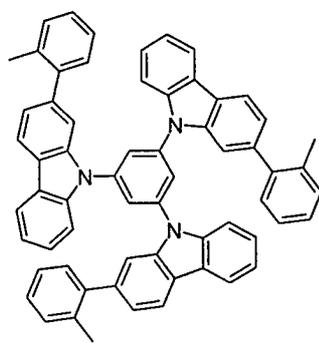
(39)



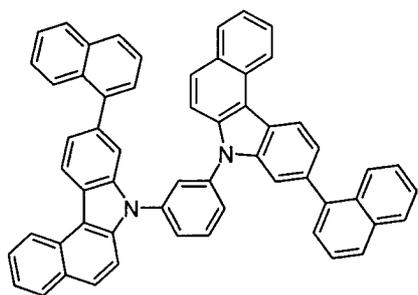
(40)



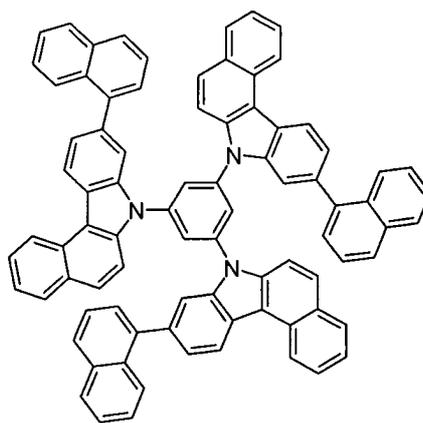
(41)



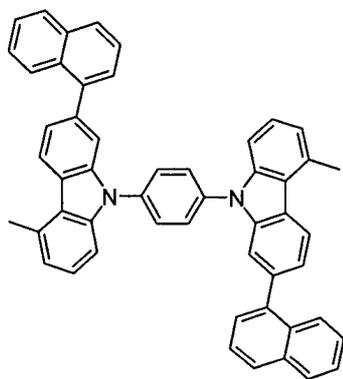
(42)



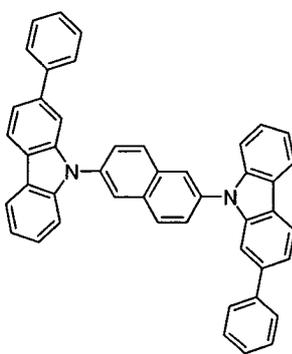
(43)



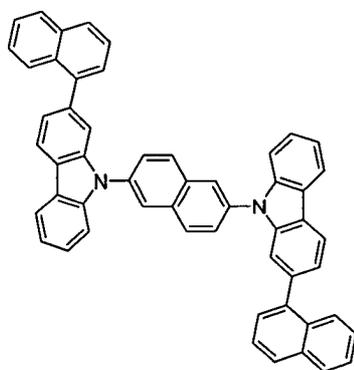
(44)



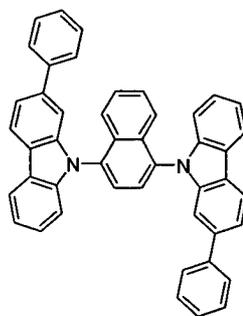
(45)



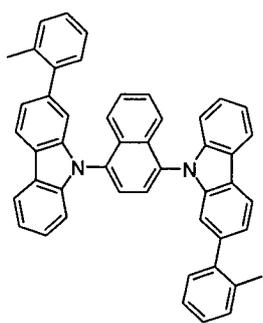
(46)



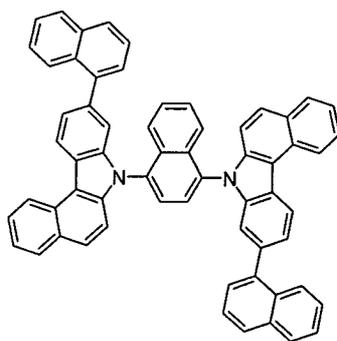
(47)



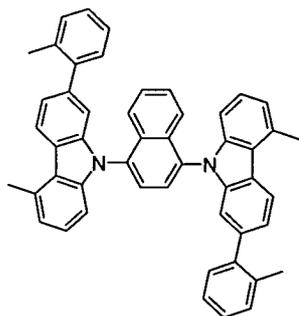
(48)



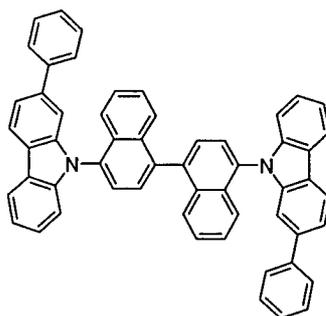
(49)



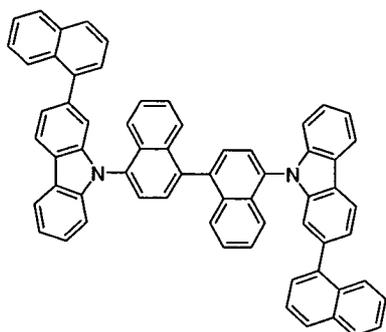
(50)



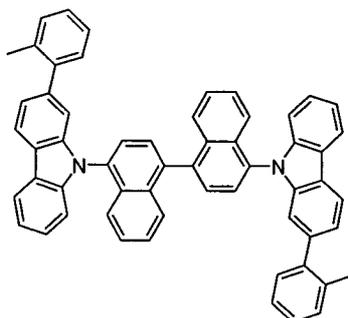
(51)



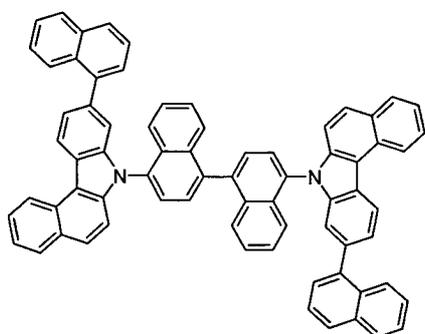
(52)



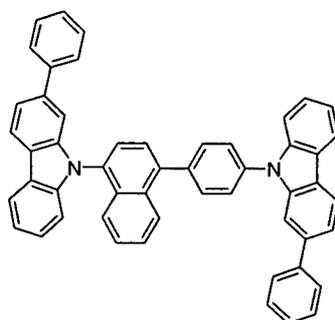
(53)



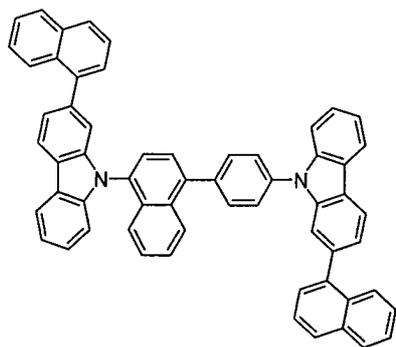
(54)



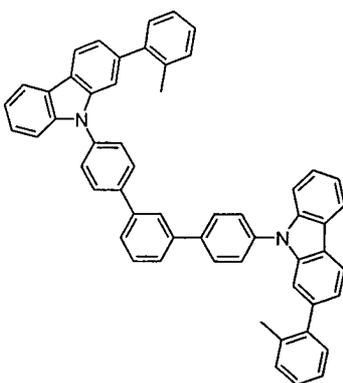
(55)



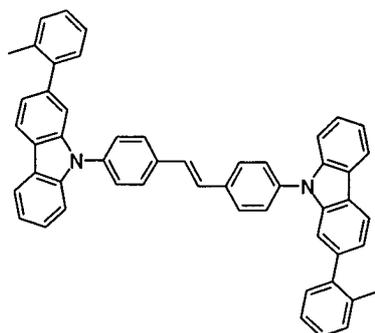
(56)



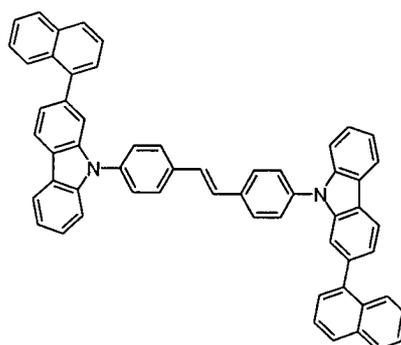
(57)



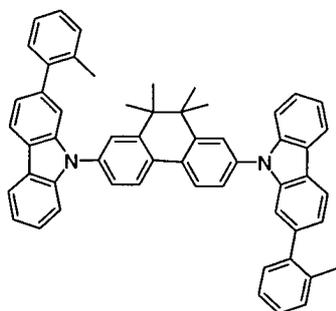
(58)



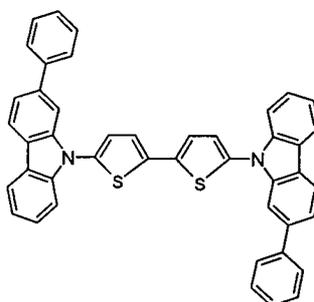
(59)



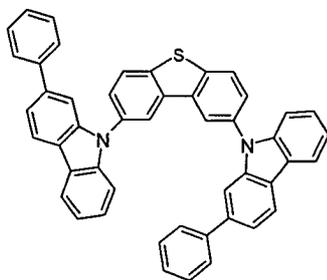
(60)



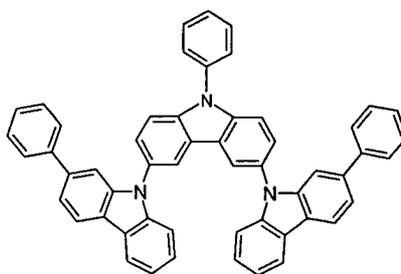
(61)



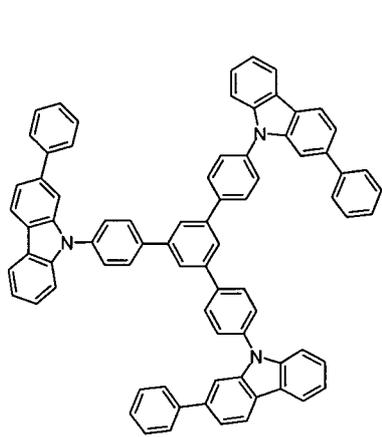
(62)



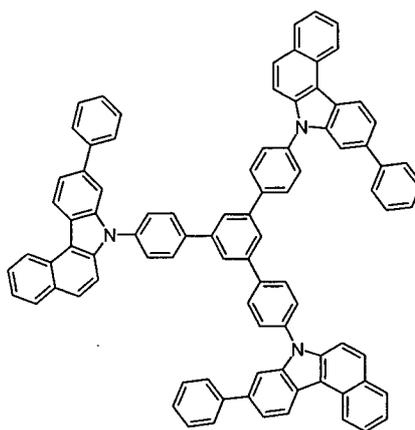
(63)



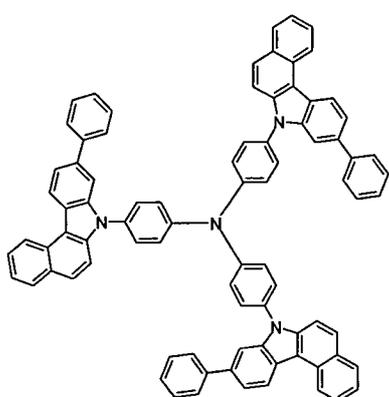
(64)



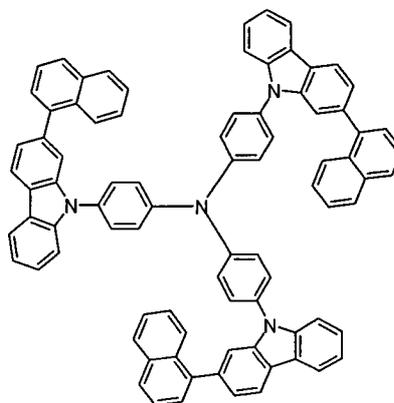
(65)



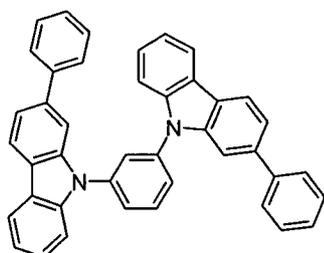
(66)



(67)



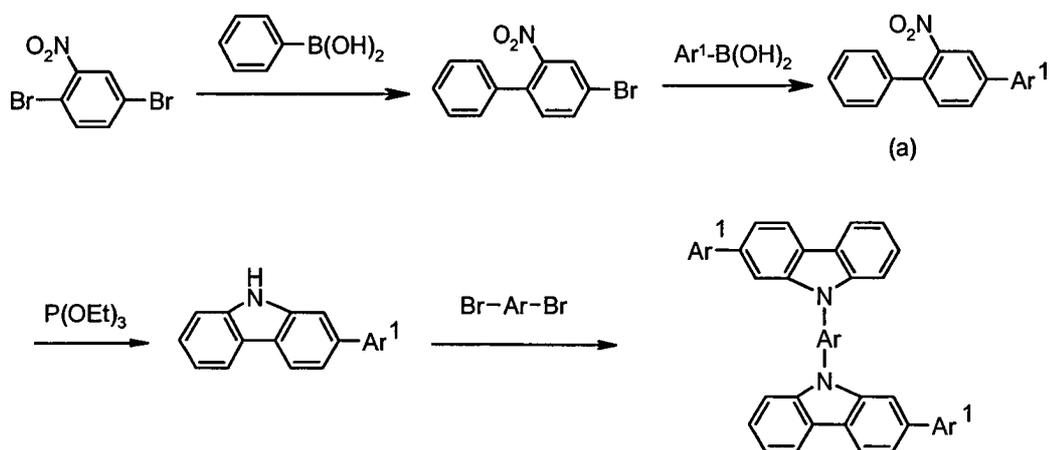
(68)



(69)

[0025] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach Standardmethoden der organischen Chemie synthetisiert werden. So ist bekannt, dass 2-Nitrobiphenylderivate mit einem Trialkylphosphit zu den entsprechenden Carbazolderivaten umgesetzt werden können (M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619–1624). Diese Reaktion lässt sich zum Aufbau von 2-Aryl-substituierten Carbazolderivaten verwenden, indem zunächst ein entsprechendes Aryl-substituiertes 2-Nitrobiphenylderivat aufgebaut wird, welches anschließend mit Trialkylphosphit umgesetzt wird. Das 2-Aryl-substituierte Carbazolderivat lässt sich mit einem Dibromaromaten in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung unter Standardbedingungen zur Verbindung gemäß Formel (1) kuppeln. Die verschiedenen Ausführungsmethoden und Reaktionsbedingungen der Hartwig-Buchwald-Kupplung sind dem Fachmann der organischen Synthese bekannt. Statt eines Dibromaromaten lassen sich auch entsprechende Verbindungen mit anderen Abgangsgruppen, beispielsweise Chlor, Iod, Triflat, Tosylat oder allgemein Sulfonate, verwenden. Durch Verwendung von trisubstituierten Aromaten oder Verbindungen mit nochmals mehr Abgangsgruppen lassen sich entsprechend Verbindungen gemäß Formel (1) synthetisieren, in denen der Index q für 2 oder mehr steht.

[0026] Die Synthese von Verbindungen gemäß Formel (1) ist im folgenden Schema 1 abgebildet, wobei der Übersichtlichkeit halber q = 1 gewählt wurde und keine Substituenten R oder R¹ abgebildet sind: Schema 1:



[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (1), ausgehend von einem 4-Aryl-2-nitro-1,1'-biphenyl (a) oder 4-Heteroaryl-2-nitro-1,1'-biphenyl (a), wobei die Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und das Biphenyl auch durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, welches mit einem Trialkylphosphit, wobei die Alkylgruppe 1 bis 10 C-Atome aufweist, zum entsprechenden Carbazol umgesetzt wird, gefolgt von einer Hartwig-Buchwald-Kupplung mit einer aromatischen Verbindung, welche mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist. Die reaktiven Gruppen für die Hartwig-Buchwald-Kupplung sind bevorzugt gewählt aus Chlor, Brom, Iod, Triflat, Tosylat oder OSO₂-R², wobei R² dieselbe Bedeutung hat, wie oben ausgeführt.

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), insbesondere als Triplett-Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs, aber auch als Lochtransportmaterialien.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0030] Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.

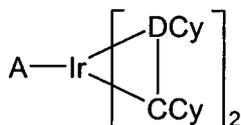
[0031] Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten und/oder 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). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung enthält. Besonders bevorzugt weisen die Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

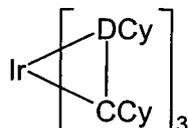
[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrix für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. Diese phosphoreszierenden Dotanden enthalten mindestens eine Verbindung, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und

außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzmitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

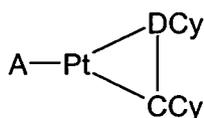
[0034] Besonders bevorzugte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten als phosphoreszierenden Emitter mindestens eine Verbindung der Formeln (8) bis (11),



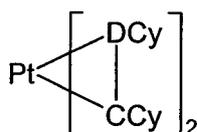
Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

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

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

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

R^1 hat dieselbe Bedeutung, wie oben beschrieben.

[0035] Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R^1 auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen.

[0036] Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 entnommen werden.

[0037] Generell eignen sich phosphoreszierende Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden.

[0038] Die erfindungsgemäße Mischung enthält zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% des phosphoreszierenden Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die erfindungsgemäße Mischung zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial eingesetzt. Die Verbindung wird dann bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektionsschicht in einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLED eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht liegt. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert werden, beispielsweise mit F_4 -TCNQ oder mit Verbindungen, wie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben.

[0040] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

[0041] 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.

[0042] 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 oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig.

[0043] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Verbindungen weisen eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur als CBP auf, welches gemäß dem Stand der Technik als Triplett-Matrixmaterial verwendet wird.
2. Auch die Lebensdauer der Vorrichtungen verbessert sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Triplett-Matrixmaterialien.
3. Weiterhin verbessert sich die Effizienz der Vorrichtungen bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Triplett-Matrixmaterialien.

[0044] Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Vorrichtungen die gleiche Emissionsfarbe wie die Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik.

[0045] Im vorliegenden Anmeldetext wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. für organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), organische Laserdioden (O-Laser) oder organische Photorezeptoren.

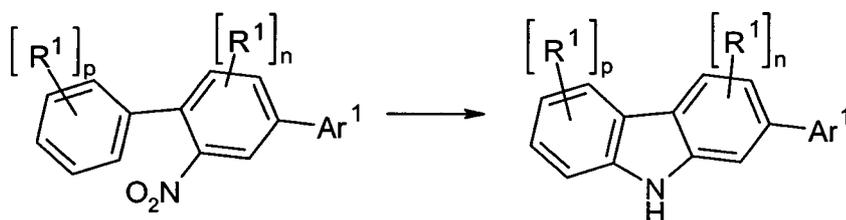
[0046] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0047] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele:

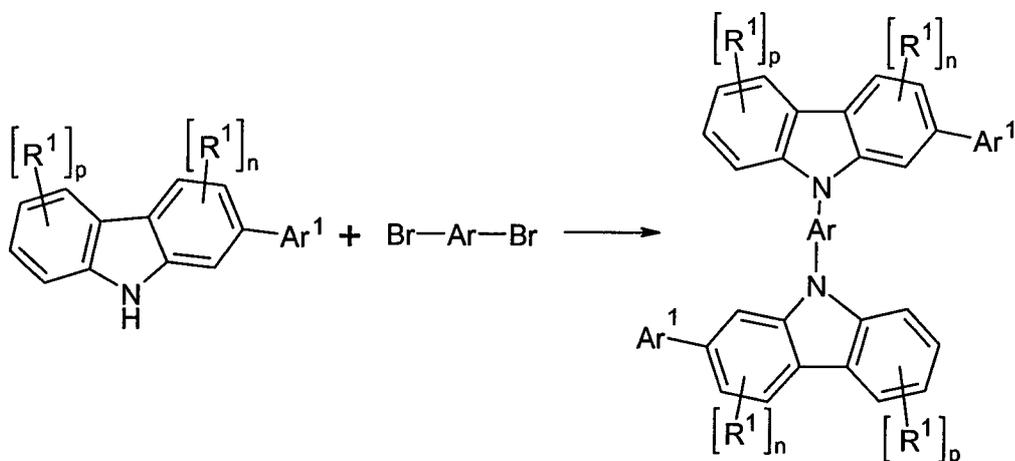
[0048] Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte können von ALDRICH bezogen werden. 4-Brom-2-nitrobiphenyl und 2'-Nitro-p-terphenyl werden nach Literaturmethode hergestellt (M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619–1624).

Beispiel 1: Allgemeine Synthesevorschrift zur Carbazolsynthese



[0049] Eine Mischung aus 238 mmol des entsprechenden Nitroaromaten und 290.3 ml (1669 mmol) Triethylphosphit wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das restliche Triethylphosphit abdestilliert (72–76°C/9 mm Hg). Der Rückstand wird mit Wasser/MeOH (1:1) versetzt, der Feststoff abfiltriert und umkristallisiert.

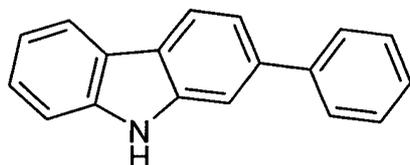
Beispiel 2: Allgemeine Synthesevorschrift zur Hartwig-Buchwald-Kupplung



[0050] Eine entgaste Lösung von 176 mmol des Carbazol-Derivats und 64.2 mmol des Dibromaromaten in 250 ml Xylol wird 1 h lang mit N_2 gesättigt. Danach wird die Lösung zuerst mit 3 ml (12.2 mmol) $P(tBu)_3$, dann mit 0.5 g (2.45 mmol) Palladiumacetat versetzt und anschließend 81.9 g (956 mmol) K_3PO_4 im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 4×50 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation.

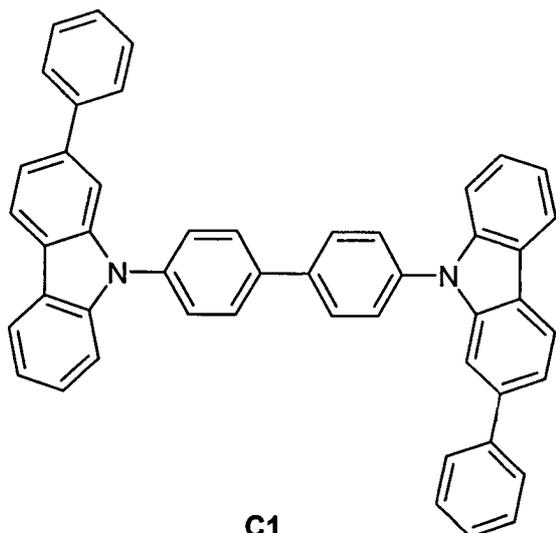
Beispiel 3: Synthese von Bis-[2-phenylcarbazoly]biphenyl (Cl)

a) Synthese von 2-Phenyl-9H-carbazol



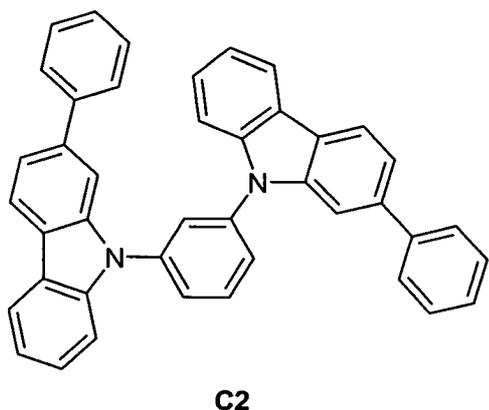
[0051] Die Synthese dieser Verbindung ist in der Literatur (M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619–1624) beschrieben.

b) Umsetzung mit 4,4'-Dibrombiphenyl zu Bis-[2-phenylcarbazolyl]biphenyl



[0052] Die Synthese wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift nach Beispiel 2 unter Verwendung von 4,4'-Dibrombiphenyl durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wird mit Dioxan, dann mit MeOH und anschließend mit Essigsäureethylester heiß ausgerührt; Ausbeute: 39 g, 96% d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.

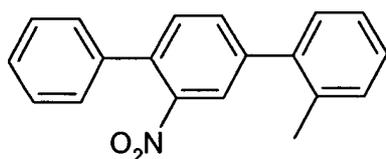
Beispiel 4: Synthese von 1,3-Bis-[2-phenylcarbazolyl]benzol (C2) durch Umsetzung von 2-Phenyl-9H-carbazol mit 1,3-Dibrombenzol



[0053] Die Synthese wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift nach Beispiel 2 unter Verwendung von 1,3-Dibrombenzol durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 29.5 g, 91% d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.

Beispiel 5: Synthese von Bis-[2-o-tolylcarbazolyl]biphenyl (C3)

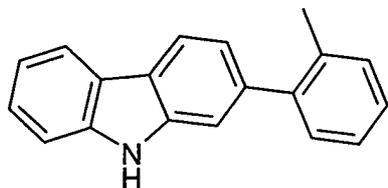
a) 2-Methyl-2'-nitro-p-terphenyl



[0054] Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 25 g (183.8 mmol) o-Tolylboronsäure, 51.1 g (183.8 mmol) 4-Brom-2-nitrobiphenyl und 66.5 g (212.7 mmol) Kaliumcarbonat in einem Gemisch aus 250 ml Wasser und 250 ml THF wird mit 1.7 g (1.49 mmol) Pd(PPh₃)₄ versetzt und 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene einrotiert. Der graue Rück-

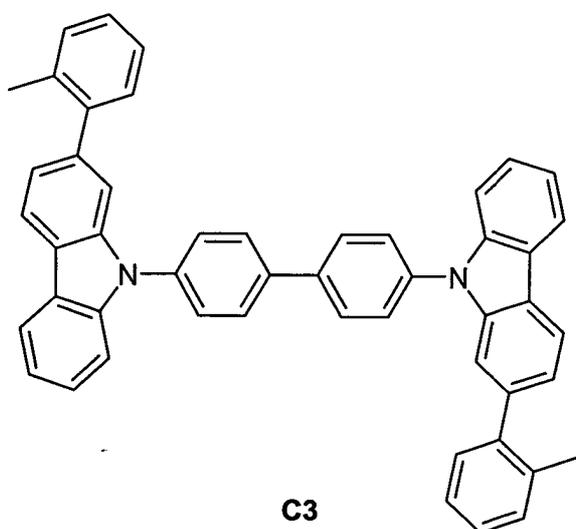
stand wird aus Hexan umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 50.5 g, 95% d. Th.; Reinheit: 99.5% n. HPLC.

b) 2-o-Tolyl-9H-carbazol



[0055] Die Synthese wird nach der allgemeinen Carbazolsynthese-Vorschrift nach Beispiel 1 durchgeführt, wobei das Terphenylderivat aus Beispiel 5a) verwendet wird. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 85 g, 80% d. Th.; Reinheit: 98.0% n. HPLC.

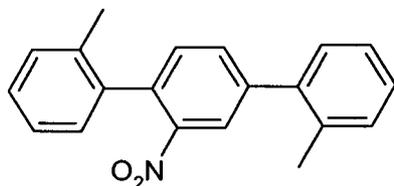
c) Umsetzung mit 4,4'-Dibrombiphenyl zu Bis-[2-o-tolylcarbazolyl]biphenyl



[0056] Die Synthese wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift nach Beispiel 2 unter Verwendung von 4,4'-Dibrombiphenyl durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 44 g, 94% d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.

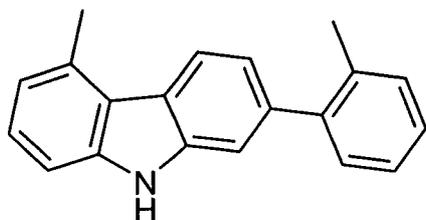
Beispiel 6: Synthese von Bis-[5-methyl-2-o-tolyl-carbazolyl]biphenyl (C4)

a) 2,2''-Dimethyl-2'-nitro-p-terphenyl



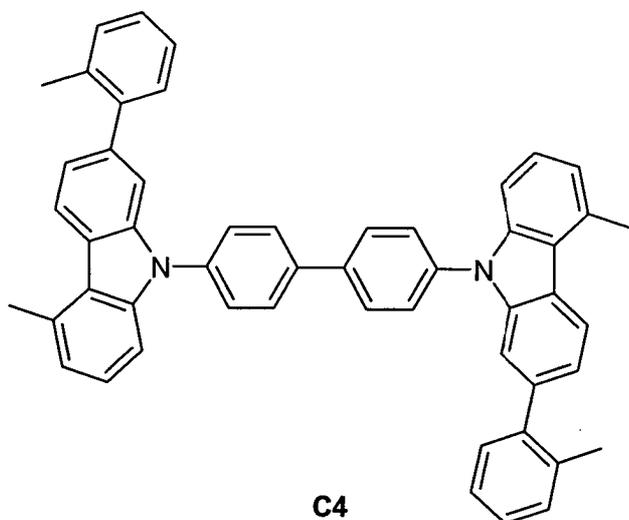
[0057] Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 155 g (1140 mmol) o-Tolylboronsäure, 133.4 g (474.9 mmol) 2,5-Dibrom-nitrobenzol und 305.3 g (1435 mmol) Kaliumcarbonat in einem Gemisch aus 250 ml Wasser und 250 ml THF wird mit 5.46 g (4.7 mmol) Pd(PPh₃)₄ versetzt und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der graue Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 50.5 g, 97% d. Th.; Reinheit: 99.2% n. HPLC.

b) 5-Methyl-2-o-tolyl-9H-carbazol



[0058] Die Synthese wird nach der allgemeinen Carbazolsynthese-Vorschrift nach Beispiel 1 durchgeführt, wobei das Terphenylderivat aus Beispiel 6a) verwendet wird. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 76 g, 70% d. Th.; Reinheit: 97.0% n. HPLC.

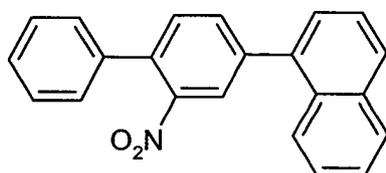
c) Umsetzung mit 4,4'-Dibrombiphenyl zu Bis-(5-methyl-2-o-tolylcarbazolyl)biphenyl



[0059] Die Synthese wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift nach Beispiel 2 unter Verwendung von 4,4'-Dibrombiphenyl durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 44 g, 90% d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.

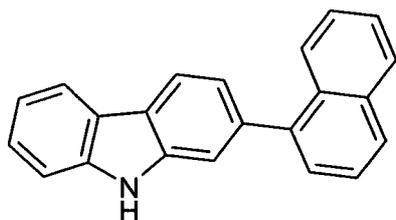
Beispiel 7: Synthese von Bis-[2-naphth-1-ylcarbazolyl]biphenyl (C5)

a) 4-Naphth-1-yl-2-nitro-biphenyl



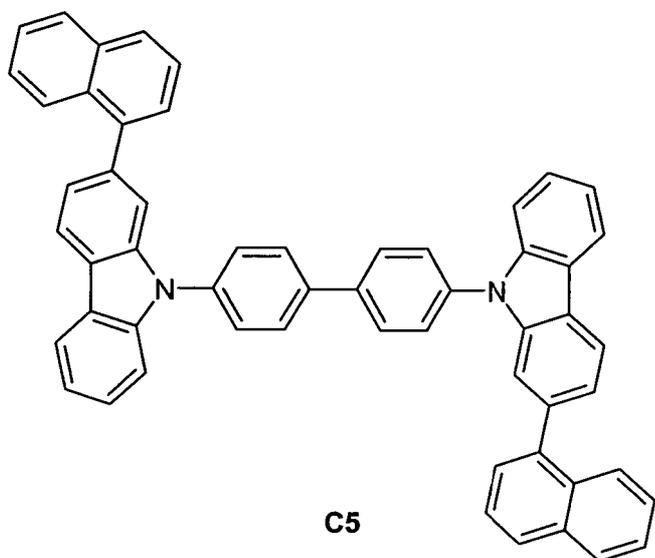
[0060] Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 46 g (268 mmol) 1-Naphthylboronsäure, 71 g (255.3 mmol) 4-Brom-2-nitrobiphenyl und 93 g (433.9 mmol) Kaliumcarbonat in einem Gemisch aus 700 ml Wasser und 700 ml THF wird mit 1.62 g (1.40 mmol) Pd(PPh₃)₄ versetzt und 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 400 ml Wasser und einmal mit 400 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der graue Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 83.1 g, 97.9% d. Th.; Reinheit: 99.0% n. HPLC.

b) 2-Naphth-1-yl-9H-carbazol



[0061] Die Synthese wird nach der allgemeinen Carbazolsynthese-Vorschrift nach Beispiel 1 durchgeführt, wobei die Verbindung aus Beispiel 7a) verwendet wird. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 55 g, 75% d. Th.; Reinheit: 97.0% n. HPLC.

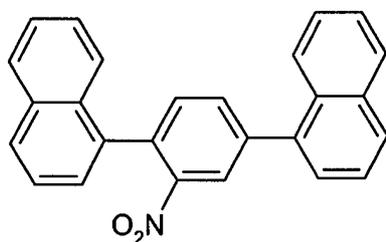
c) Umsetzung mit 4,4'-Dibrombiphenyl zu Bis-[2-naphth-1-ylcarbazolyl]biphenyl



[0062] Die Synthese wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift nach Beispiel 2 unter Verwendung von 4,4'-Dibrombiphenyl durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/ CH_2Cl_2 (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 41 g, 85% d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.

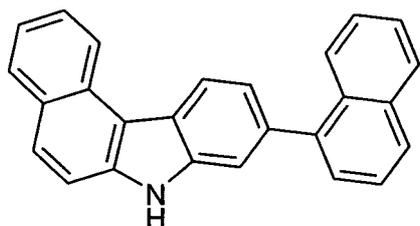
Beispiel 8: Synthese von Bis[9-naphth-1-yl-benzo[c]carbazolyl]biphenyl (C6)

a) 1-Nitro-2,5-dinaphth-1-yl-benzol



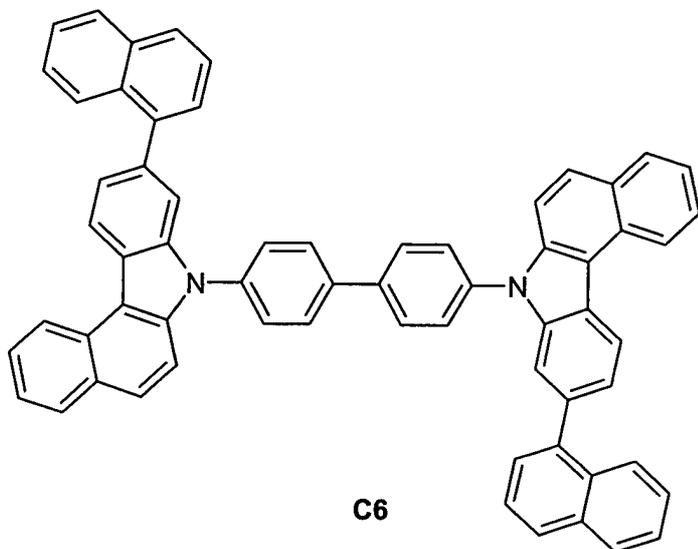
[0063] Eine gut gerührte, entgaste Suspension aus 67.8 g (190 mmol) 1-Naphthylboronsäure, 53.3 g (190 mmol) 2,5-Dibrom-nitrobenzol und 137.9 g (648.5 mmol) Kaliumcarbonat in einem Gemisch aus 250 ml Wasser und 250 ml THF wird mit 2.4 g (2.1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter, wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene einrotiert. Der graue Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 86.1 g, 71% d. Th.; Reinheit: 98.4% n. HPLC.

b) 9-Naphth-1-yl-7H-benzo[c]carbazol



[0064] Die Synthese wird nach der allgemeinen Carbazolsynthese-Vorschrift nach Beispiel 1 durchgeführt, wobei die Verbindung aus Beispiel 8a) verwendet wird. Der erhaltene Feststoff wird aus Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 49 g, 60% d. Th.; Reinheit: 97.9% n. HPLC.

c) Umsetzung mit 4,4'-Dibrombiphenyl zu Bis[9-naphthyl-benzo[c]carbazolyl]biphenyl



[0065] Die Synthese wird nach der allgemeinen Synthesevorschrift nach Beispiel 2 unter Verwendung von 4,4'-Dibrombiphenyl durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wird Hexan/CH₂Cl₂ (5:1) umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 49.5 g, 84% d. Th.; Reinheit: 99.9% n. HPLC.

Beispiel 9: Bestimmung der Glasübergangstemperaturen

[0066] Von den Verbindungen C1 bis C6 und von CBP (Bis-4,4'-(N,N'-carbazolyl)biphenyl) und 1,3-Bis(carbazolyl)benzol als Vergleichsverbindungen wird die Glasübergangstemperatur bestimmt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g erfolgt mit einem DSC-Gerät der Firma Netsch, DSC 204/1/G Phönix. Es werden dabei jeweils Proben in der Größe von 5–10 mg vermessen. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g wird die Probe nach dem Schmelzen aus dem DSC-Gerät entnommen und unverzüglich in flüssigen Stickstoff eingebracht, um eine maximale Kühlrate zu erreichen. Bei schnellem Heizen (20 K/min, bzw. wenn bei dieser Heizrate kein Ergebnis erhalten wird, bei 100 K/min) kann der T_g bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst. Wie man sieht, sind die Glasübergangstemperaturen der erfindungsgemäßen Verbindungen deutlich höher als die der entsprechenden Vergleichsverbindungen, bei denen die Carbazolgruppen nicht durch Arylgruppen substituiert sind.

Tabelle 1: Glasübergangstemperaturen

Verbindung	T _g in °C
CBP (Vergleich)	112–116
Cl	141
C3	132
C4	
C5	162
C6	198

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen

Verbindung	T _g in °C
1,3-Dicarbazolybenzol (Vergleich)	66
C2	110

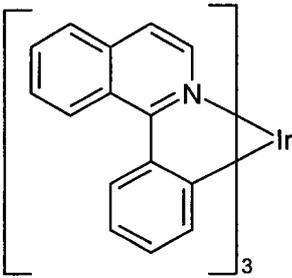
Beispiel 10: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten

[0067] Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wird ausschließlich der Host in der Emissionsschicht variiert.

[0068] Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial (Dotanden) Ir(piq)₃ besteht. Des Weiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial Cl und dem Gastmaterialien (Dotanden) Ir(piq)₃ und beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

Lochinjektionsschicht (HIL)	10 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolylamino)spiro-9,9'-bifluoren
Lochtransportschicht (HTL)	30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
Emissionsschicht (EML)	Host: CPB (aufgedampft; von ALDRICH und weiter gereinigt, zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazoly)biphenyl) als Vergleich oder C1. Dotand: Ir(piq) ₃ (10% Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526).
Lochblockierschicht (HBL)	BAIq 10 nm (bezogen von SynTec, Bis(2-methyl-8-chinolinolato)(para-phenylphenolato)aluminium(III))
Elektronenleiter (ETL)	20 nm AIQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al.

[0069] Die Struktur von Ir(piq)₃ ist der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet:



[0070] Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannung-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

[0071] Mit OLEDs hergestellt mit dem Standard-Host CBP erhält man unter den oben beschriebenen Bedingungen typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 7.9 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: $x = 0.68$, $y = 0.32$. Für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m^2 werden Spannungen von 6.0 V benötigt. Die Lebensdauer beträgt etwa 3000 h bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 (s. Tabelle 3). Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Host C1 bei ansonsten gleichem Aufbau maximale Effizienzen von 8.3 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: $x = 0.68$, $y = 0.32$, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 1000 cd/m^2 bei 5.9 V liegt (s. Tabelle 3). Die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 ist mit 3400 h höher als mit dem Referenzmaterial CBP (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Hostmaterialien mit $\text{Ir}(\text{piq})_3$ als Dotand

Experiment	EML	Max. Effizienz [cd/A]	Spannung [V] bei 100 cd/m^2	CIE (x, y)	Lebensdauer [h] Anfangshelligkeit 1000 cd/m^2
Beispiel 11 (Vergleich)	CBP:10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	7.9	6.0	0.68/0.32	3000
Beispiel 12	C1:10% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (30 nm)	8.3	5.9	0.68/0.32	3400

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

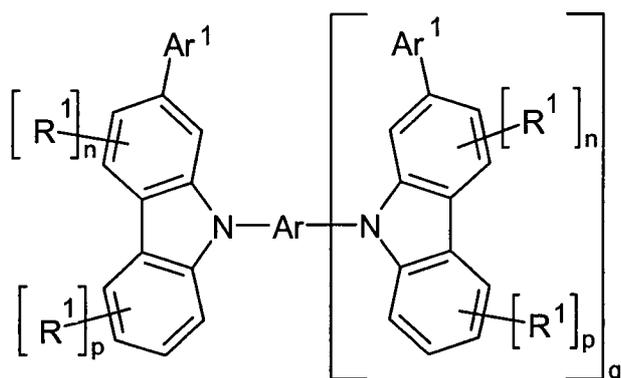
- US 4539507 [\[0001\]](#)
- US 5151629 [\[0001\]](#)
- EP 0676461 [\[0001\]](#)
- WO 98/27136 [\[0001\]](#)
- US 6562982 [\[0006\]](#)
- JP 2004/288381 [\[0007\]](#)
- WO 05/011013 [\[0032\]](#)
- WO 00/70655 [\[0036\]](#)
- WO 01/41512 [\[0036\]](#)
- WO 02/02714 [\[0036\]](#)
- WO 02/15645 [\[0036\]](#)
- EP 1191613 [\[0036\]](#)
- EP 1191612 [\[0036\]](#)
- EP 1191614 [\[0036\]](#)
- WO 05/033244 [\[0036\]](#)
- EP 1476881 [\[0039\]](#)
- EP 1596445 [\[0039\]](#)
- WO 05/003253 [\[0067\]](#)
- WO 03/0068526 [\[0068\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6 [\[0002\]](#)
- M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619–1624 [\[0025\]](#)
- 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 [\[0031\]](#)
- M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619–1624 [\[0048\]](#)
- M. Tavasli et al., Synthesis 2005, 1619–1624 [\[0051\]](#)

Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar ist bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

Ar^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, $N(Ar^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $-CR^2=CR^2(Ar^2)$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine Gruppe Ar^1 oder F;

Ar^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

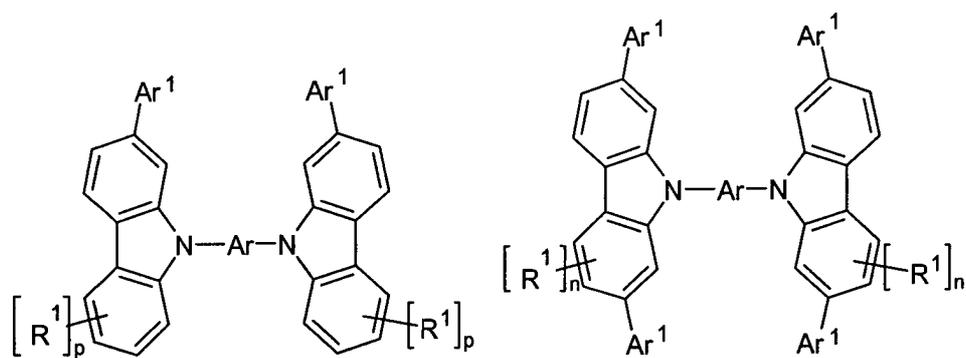
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

q ist 1, 2, 3, 4 oder 5.

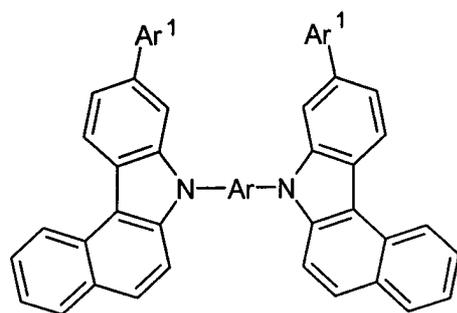
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Indizes n, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, 0 oder 1 sind, bevorzugt 0.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (2) bis (7),

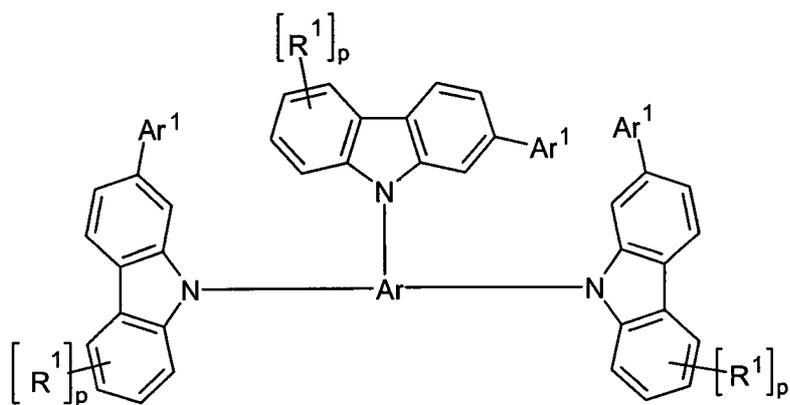


Formel (2)

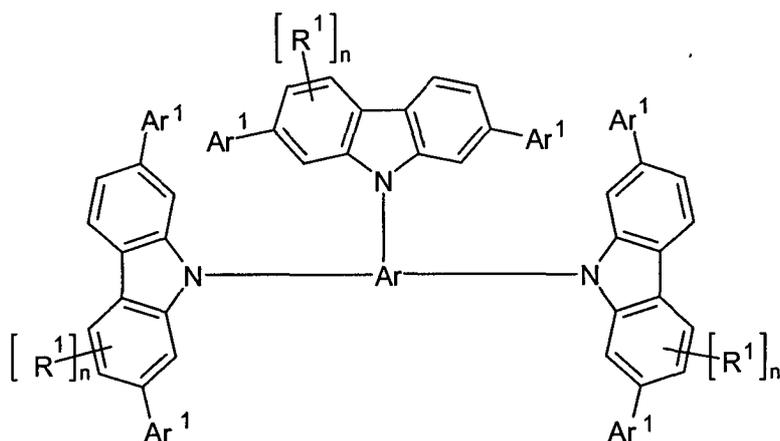
Formel (3)



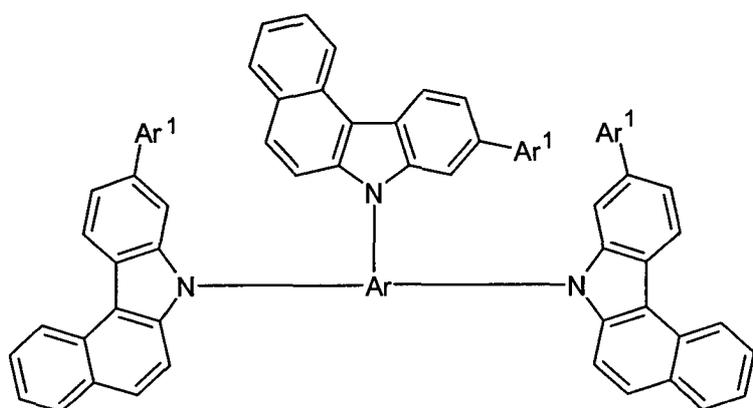
Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)



Formel (7)

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen haben.

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Index p gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1 ist.

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Substituent R^1 in der 5-Position oder in der 7-Position des Carbazols gebunden ist, wenn der Index $p = 1$ ist, bzw. dass die Substituenten R^1 in der 5- und in der 7-Position des Carbazols gebunden sind, wenn der Index $p = 2$ ist.

6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar und Ar^1 aromatische Ringsysteme sind, welche aufgebaut sind aus Phenyl- und/oder Naphthylgruppen oder Verknüpfungen dieser Systeme.

7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Ar gewählt ist aus 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1,3,5-Benzol, 4,4'-Biphenyl, 1,3,5-Triphenylbenzol, Triphenylamin, 2,7-Fluorenylen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, 2,7-Spirofluorenylen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, Indenofluorenylen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, 4,4'''-(1,1':2',1'',2'',1''''-Quarterphenyl), 4,4'-(2,2'-Dimethylbiphenyl), 4,4'-(1,1'-Binaphthyl), 4,4'-Stilbenyl oder Dihydrophenanthrenyl, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann.

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen Ar^1 gleich oder verschieden gewählt sind aus Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Triphenylamin, Naphthyldiphenylamin oder Dinaphthylphenylamin, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H , $N(Ar^2)_2$, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis

5 C-Atomen oder verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ oder $-\text{O}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen oder Heteroarylgruppe mit 2 bis 16 C-Atomen oder eine Spirobifluorengruppe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme steht.

10. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um symmetrische Verbindungen handelt, in denen alle Symbole Ar^1 gleich sind.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung eines 4-Aryl-2-nitro-1,1'-biphenyl oder 4-Heteroaryl-2-nitro-1,1'-biphenyl, wobei die Aryl- bzw. Heteroarylgruppe durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und das Biphenyl durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, mit einem Trialkylphosphit, wobei die Alkylgruppe 1 bis 10 C-Atome aufweist, zum entsprechenden Carbazol, gefolgt von einer Hartwig-Buchwald-Kupplung mit einer aromatischen Verbindung Ar, welche mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, welche bevorzugt gewählt sind aus Chlor, Brom, Iod, Triflat, Tosylat oder $\text{OSO}_2\text{-R}^2$, wobei R^2 dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 ausgeführt.

12. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

13. Organische elektronische Vorrichtung, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED, PLED), organischer Feld-Effekt-Transistor (O-FET), organischer Dünnschichttransistor (O-TFT), organischer lichtemittierender Transistor (O-LET), organische integrierte Schaltung (O-IC), organische Solarzelle (O-SC), organisches Feld-Quench-Device (O-FQD), lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC), organische Laserdiode (O-Laser) oder organischer Photorezeptor, enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht und gegebenenfalls weitere Schichten, gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers).

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Matrix für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Dotand mindestens eine Verbindung enthält, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84 enthält.

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen