

CARBAZOLDERIVATE FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

Die vorliegende Erfindung beschreibt Carbazol-Derivate, insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.

Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettemittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien wie zum Beispiel Matrixmaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Indolocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746) oder Indenocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455), insbesondere solche, die mit elektronenarmen Heteroaromaten wie Triazin substituiert sind, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Weiterhin werden beispielsweise Bisdibenzofuranderivate (z. B. gemäß EP 2301926) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Allerdings besteht bei Ver-

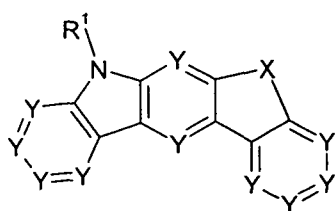
-2-

wendung dieser Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung der Vorrichtung.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder insbesondere in einer phosphoreszierenden OLED eignen, insbesondere als Matrixmaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich auch für grün und gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen, und die
10 zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien haben einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

15 Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung der folgenden Formel (1),



Formel (1)

30 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

X ist ausgewählt aus C(R¹)₂, O, S, PR¹, P(=O)R¹ oder BR¹;

35

-3-

- 5 R, R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, 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 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, 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 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 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 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, bzw. zwei Substituenten R^1 zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 25 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;
- 30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^3)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^3=CR^3Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , 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^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte
- 35

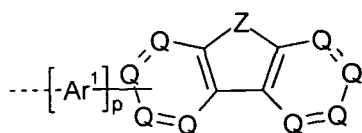
-4-

CH₂-Gruppen durch R³C=CR³, C≡C, Si(R³)₂, C=O, C=NR³,
 P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, O, S oder CONR³ ersetzt sein können
 und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder
 NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaroma-
 tisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das
 jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann,
 oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aroma-
 tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substi-
 tuiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5
 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere
 Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser
 Systeme;

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein alipha-
 tischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Aryl-
 oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder eine Kombi-
 nation dieser Gruppen;

mit der Maßgabe, dass, wenn eine oder mehrere der Gruppen R, R¹, R²,
 R³, Ar oder Ar¹ Heteroarylgruppen enthalten, welche nicht den Formeln
 (2), (3) oder (4) entsprechen, es sich dabei nicht um elektronenarme
 Heteroarylgruppen handelt;

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R vorhanden ist,
 die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Gruppe der
 folgenden Formel (2) steht,



Formel (2)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe der Formel (2)
 andeutet, R² die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

-5-

Q ist C, wenn die Gruppe der Formel (2) über diese Gruppe mit Ar^1 bzw. mit dem restlichen Molekül verknüpft ist; bzw. ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^2 oder N in den sonstigen Fällen;

5 Z ist NR^2 oder S;

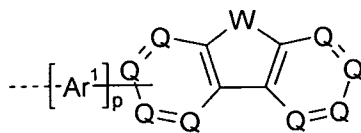
Ar^1 ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

10

p ist 0 oder 1;

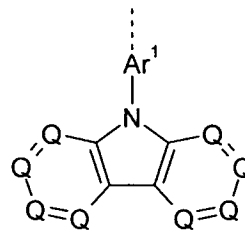
und/oder dass mindestens eine Gruppe R^1 vorhanden ist, die für eine Gruppe der folgenden Formel (3) oder (4) steht,

15



20

Formel (3)



Formel (4)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe der Formel (3) bzw. (4) andeutet, R^2 , Ar^1 , Q und p die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

25

W ist NR^2 , O oder S.

30

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer

35

Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus,

-6-

beispielsweise Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Dibenzofuran, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder 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 C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 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 kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, als aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Anmeldung bezeichnet.

Eine elektronenarme Heteroarylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist definiert als 5-Ring-Heteroarylgruppe mit mindestens zwei Heteroatomen, beispielsweise Imidazol, Oxazol, Oxadiazol, etc., oder als 6-Ring-Heteroarylgruppe mit mindestens einem Heteroatom, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, etc.. Dabei können an diese Gruppen auch noch weitere 6-Ring-Aryl- oder 6-Ring-Heteroarylgruppen ankondensiert sein, wie beispielsweise in Benzimidazol oder Chinolin.

-7-

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

5 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, Pentafluor-ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclo-

10 pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclo-octenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methyl-

15 butoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio,

20 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allge-

25 mein können Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl

30 oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten

35 Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am

-8-

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, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, 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 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination dieser Systeme. Dabei können diese Gruppen jeweils durch die oben genannten Reste substituiert sein.

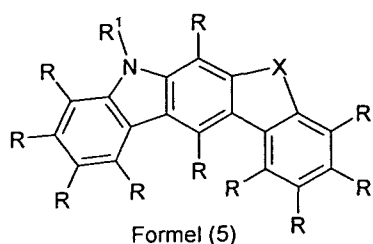
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R^1 , der an das Stickstoffatom bindet, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder für eine Gruppe der oben genannten Formel (3) oder (4).

-9-

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen steht X für $C(R^1)_2$. In diesem Fall stehen die Reste R^1 , die an dieses Kohlenstoffatom binden, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten bevorzugt für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60, bevorzugt mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Dabei können die beiden Reste R^1 , die an dasselbe Kohlenstoffatom binden, auch miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe Y pro Cyclus für N und die verbleibenden Gruppen Y stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR. Besonders bevorzugt steht Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR.

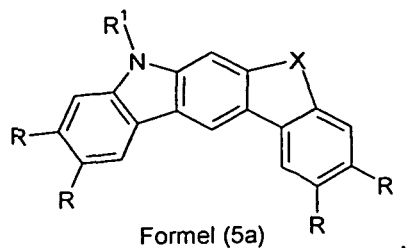
Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (1) sind daher die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (5),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und, wie oben beschrieben, mindestens eine der Gruppen der Formel (2) bis (4) vorhanden ist.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Strukturen gemäß Formel (5) sind die Strukturen gemäß der folgenden Formel (5a),

-10-

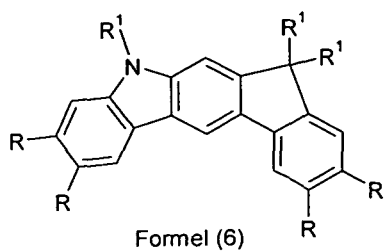


5

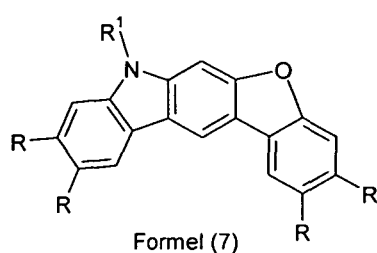
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

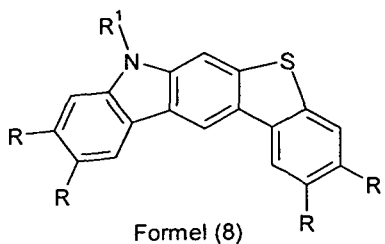
Besonders bevorzugt sind Strukturen der folgenden Formeln (6), (7) und (8),



15

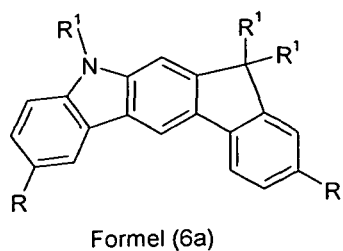


20

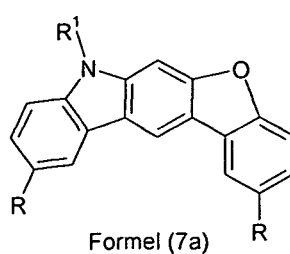


25

und ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der folgenden Formeln (6a), (7a) und (8a),

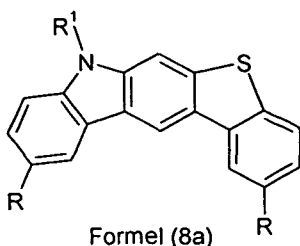


30



35

-11-

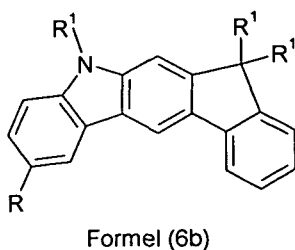


5

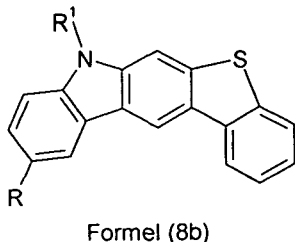
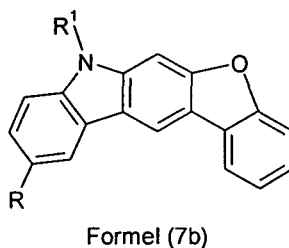
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der folgenden Formeln (6b), (7b) und (8b),

10



15



20

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

Dabei können auch zwei Reste R^1 , die in Formel (6) bzw. (6a) bzw. (6b) an dasselbe C-Atom gebunden sind, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren, und so insgesamt ein Spirosystem aufspannen.

30

Besonders bevorzugt sind Indenocarbazolderivate, also die Verbindungen der Formel (6) bzw. (6a) bzw. (6b).

35

-12-

Wie oben beschrieben, enthält die erfindungsgemäße Verbindung mindestens eine Gruppe R gemäß Formel (2) und/oder mindestens eine Gruppe R¹ gemäß Formel (3) oder (4).

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Verbindung gemäß Formel (1) eine, zwei oder drei Gruppen gemäß einer oder mehreren der Formeln (2) bis (4), besonders bevorzugt eine oder zwei Gruppen gemäß einer oder mehreren der Formeln (2) bis (4), ganz besonders bevorzugt genau eine Gruppe gemäß einer der Formeln (2) bis (4).

10 Wenn die erfindungsgemäße Verbindung eine Gruppe der Formel (3) oder (4) aufweist, so ist diese Gruppe der Formel (3) oder (4) bevorzugt an das Stickstoffatom der Verbindung gebunden, also bevorzugt nicht an die Gruppe X.

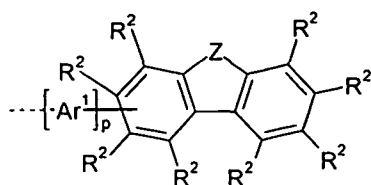
15 Im Folgenden werden die bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen gemäß den Formeln (2) bis (4) beschrieben.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in den Gruppen der Formeln (2) bis (4) jeweils maximal eine Gruppe Q pro Cyclus für N und die verbleibenden Gruppen Q stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR² bzw. für C, wenn an diese Gruppe die Gruppe Ar¹ bzw. das restliche Molekül angeknüpft ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Q für C, wenn die Gruppe der Formel
25 (2) oder (3) über diese Gruppe mit Ar¹ bzw. mit dem restlichen Molekül verknüpft ist, und die verbleibenden Gruppen Q stehen gleich oder verschieden für CR², bzw. in Formel (4) stehen alle Q für CR².

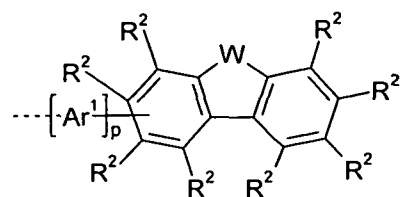
30 Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2) bis (4) sind daher die Gruppen der folgenden Formeln (2a) bis (4a),

35

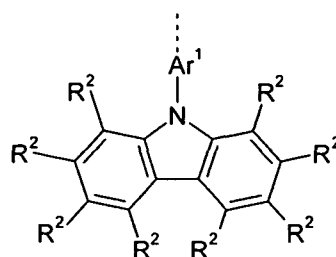
-13-



Formel (2a)



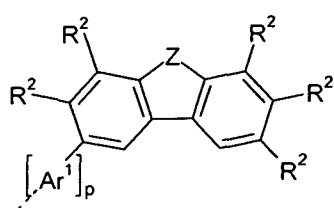
Formel (3a)



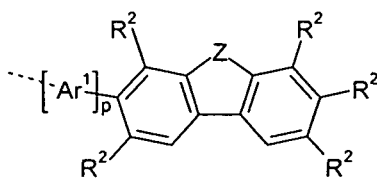
Formel (4a)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe mit dem restlichen Molekül andeutet und die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und in Formel (2a) und (3a) an der Position, an die die Gruppe Ar¹ bzw. das restliche Molekül verknüpft ist, keine Gruppe R² gebunden ist.

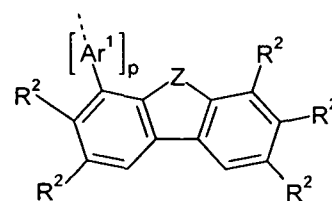
Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (2a) bis (4a) sind die Strukturen der Formeln (2b), (2c), (2d), (3b), (3c), (3d) und (4b),



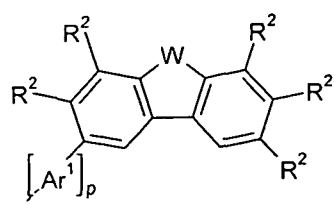
Formel (2b)



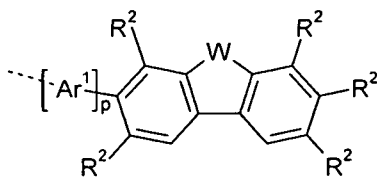
Formel (2c)



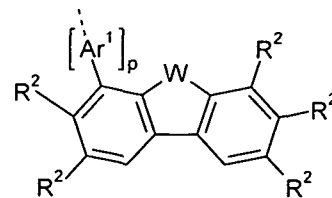
Formel (2d)



Formel (3b)

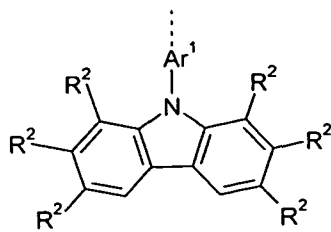


Formel (3c)



Formel (3d)

-14-



Formel (4b)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe mit dem restlichen Molekül andeutet und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Bevorzugt steht in den oben genannten Strukturen Z und W für NR^2 , wobei R^2 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht gemäß der oben genannten Definition, welches auch durch die oben genannten Reste substituiert sein kann.

Bevorzugt stehen weiterhin in den oben genannten Strukturen die Reste R^2 , welche an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, für H.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index $p = 0$.

Besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formeln (2b), (3b) und (4b).

Wenn eine Gruppe Ar^1 vorhanden ist, steht diese bevorzugt für ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches bevorzugt keine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten Sechsringen enthält. Bevorzugte Gruppen Ar^1 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ortho-, meta- oder para-Benzol, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, Terphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Terphenyl, Quaterphenyl, insbesondere ortho-, meta- oder para-Quaterphenyl, Fluoren, Furan, Benzofuran, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol oder Carbazol. Dabei können diese Gruppen durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein, sind aber bevorzugt unsub-

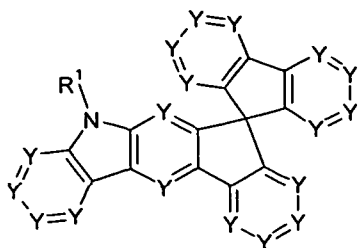
stituiert. Wenn Ar^1 für Fluoren steht, so ist dieses bevorzugt in 9-Position durch zwei Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen substituiert.

Die oben genannten Ausführungsformen der Erfindung sind beliebig miteinander kombinierbar. Insbesondere sind die oben aufgeführten allgemeinen Formeln (1) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen beliebig mit den Formeln (2) bis (4) bzw. den entsprechenden bevorzugten Ausführungsformen sowie mit den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen für die weiteren Symbole und Indizes beliebig kombinierbar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf. So ist es insbesondere möglich, jede der Formeln (5), (5a), (6), (6a), (6b), (7), (7a), (7b), (8), (8a) bzw. (8b) mit jeder der Formeln (2a), (2b), (2c), (2d), (3a), (3b), (3c), (3d), (4a) bzw. (4b) zu kombinieren.

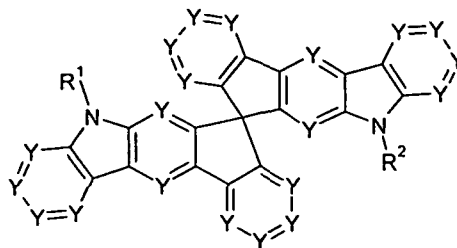
Wenn in der Verbindung der allgemeinen Formel (1) ein oder mehrere Reste R vorhanden sind, die ungleich H oder D sind und die nicht für eine Gruppe der Formel (2) oder (3) stehen, so sind diese Reste bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{N}(\text{Ar})_2$, bevorzugt Diphenylamino, einem substituierten oder unsubstituierten Arylamin, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Dabei ist das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem vorzugsweise ausgewählt aus substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, Naphthyl, Thiophen, Dibenzothiophen, Dibenzofuran, Triphenylamin oder Kombinationen dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X in Formel (1) für $\text{C}(\text{R}^1)_2$, wobei die Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden, so dass eine Struktur der folgenden Formel (9) oder (10) entsteht:

-16-



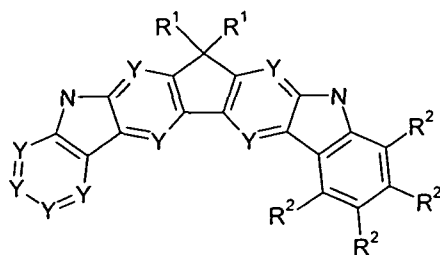
Formel (9)



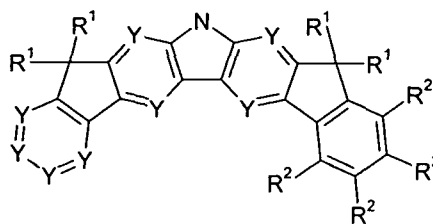
Formel (10)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Y bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ steht.

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden zwei benachbarte Reste R am Grundkörper der Formel (1) ein aromatisches Ringsystem, so dass eine Struktur der folgenden Formel (11) oder (12) entsteht:



Formel (11)



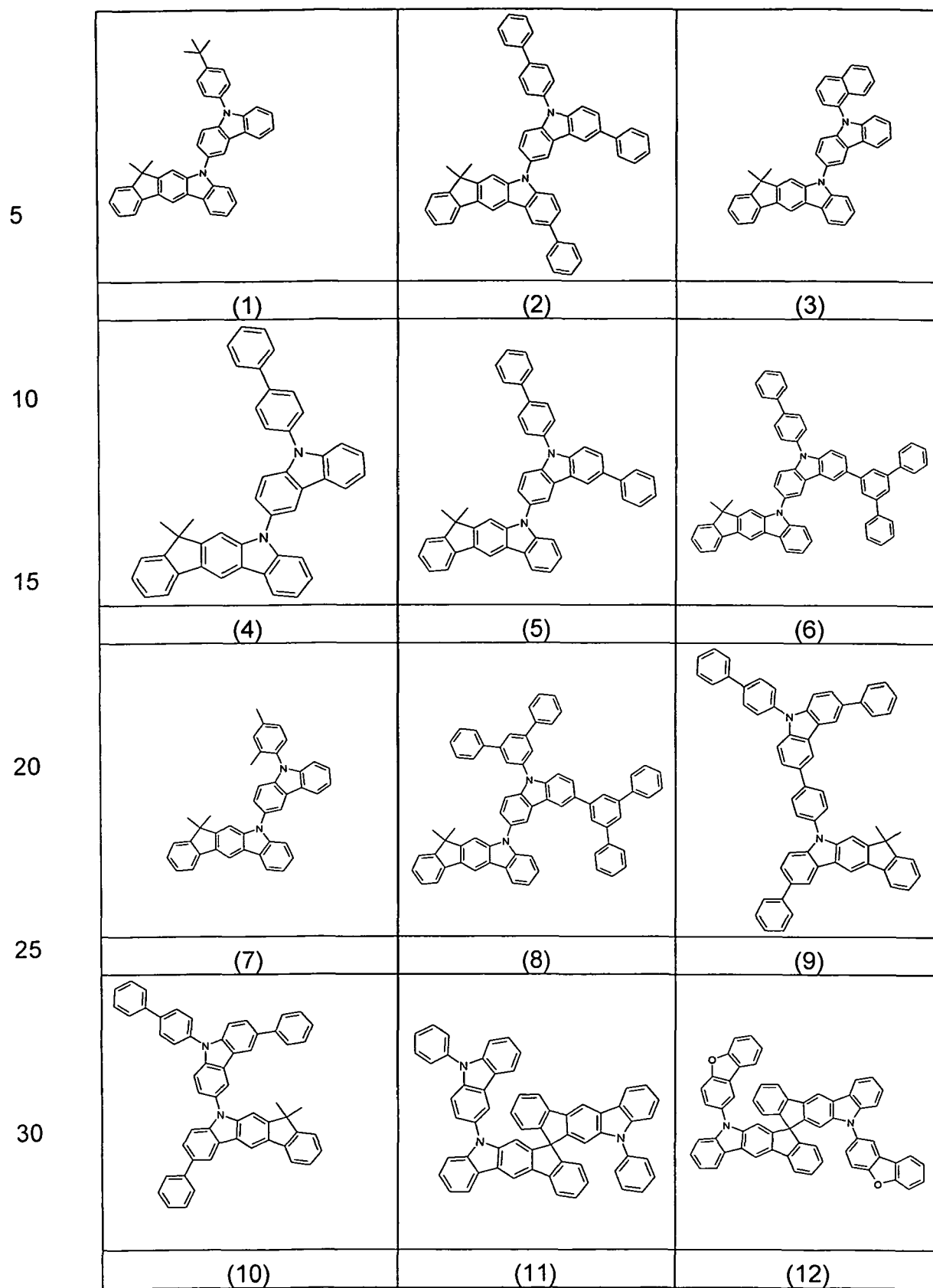
Formel (12)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Y bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ steht.

Für die Verbindungen gemäß den Formeln (9) bis (12) gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

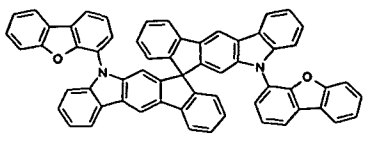
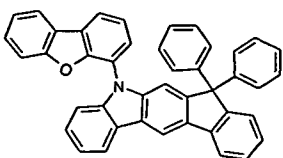
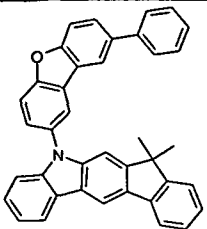
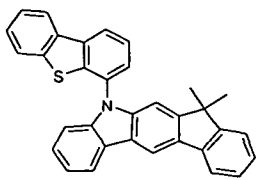
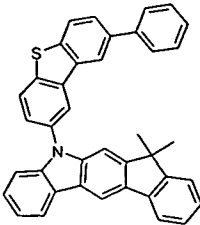
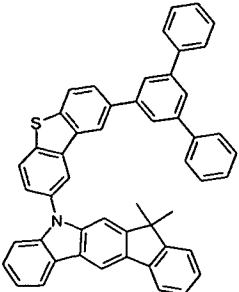
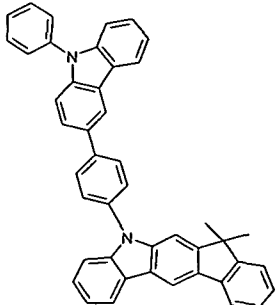
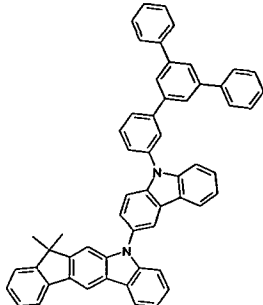
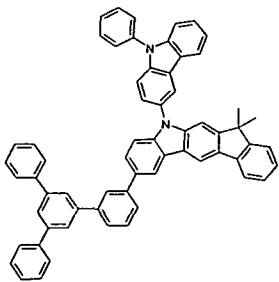
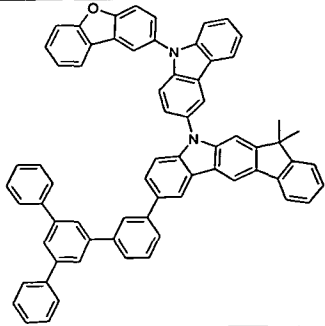
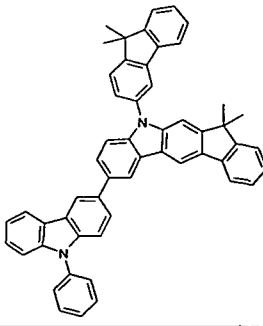
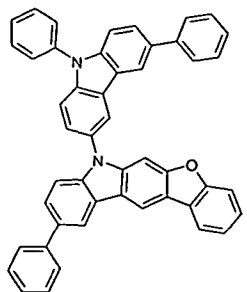
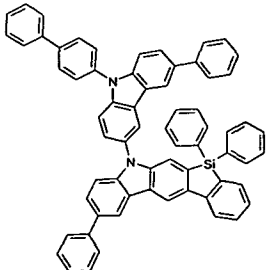
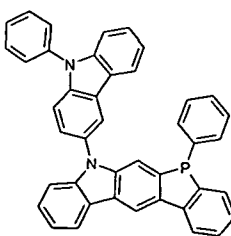
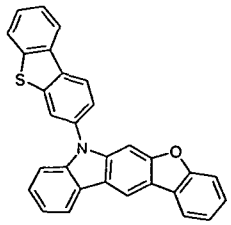
Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind die nachstehend gezeigten Strukturen.

-17-

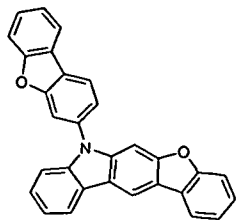
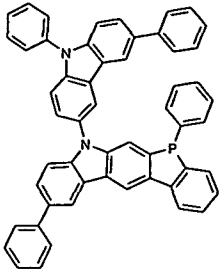
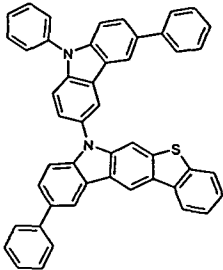
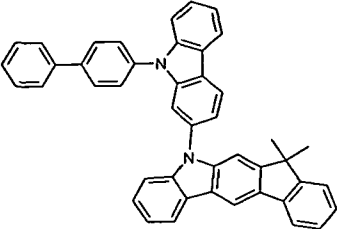
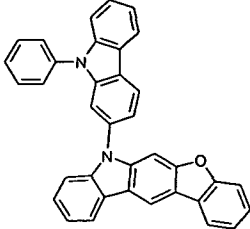
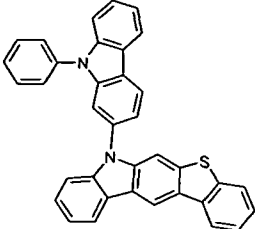
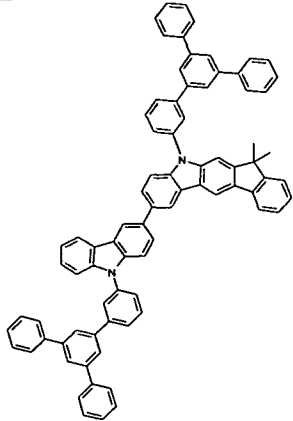
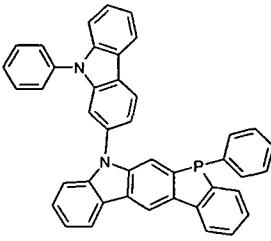
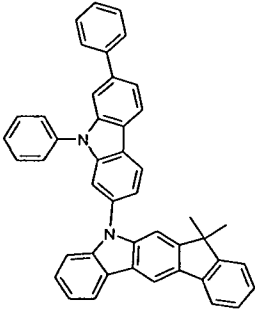
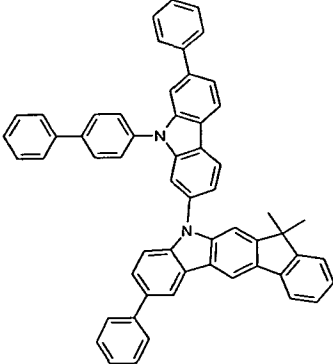
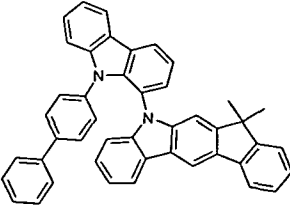
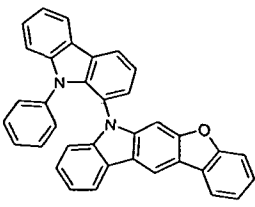


35

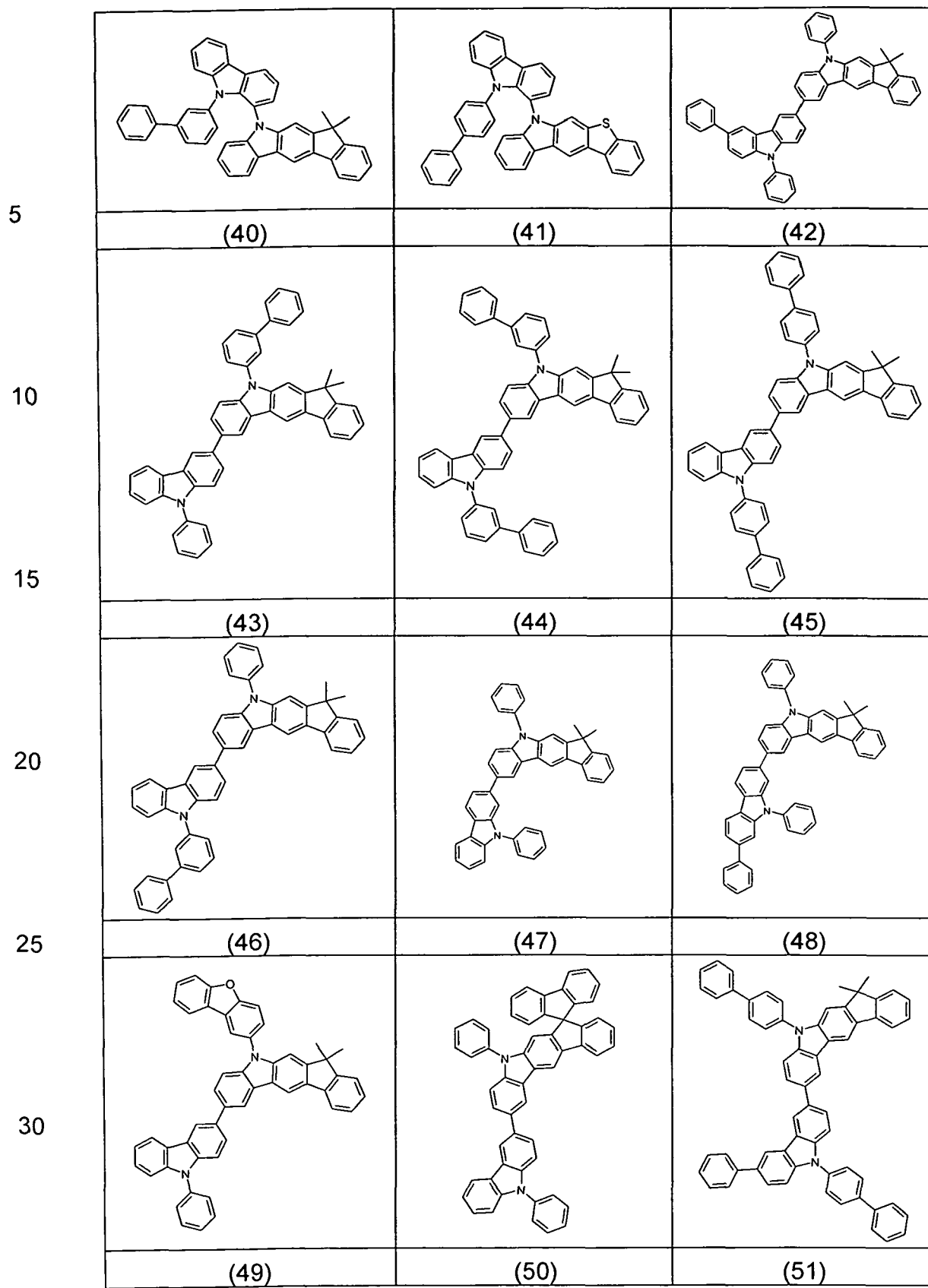
-18-

5			
	(13)	(14)	(15)
10			
	(16)	(17)	(18)
15			
	(19)	(20)	(21)
20			
	(22)	(23)	(24)
25			
	(25)	(26)	(27)
30			
35			

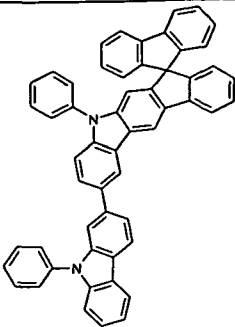
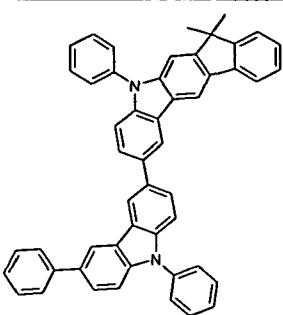
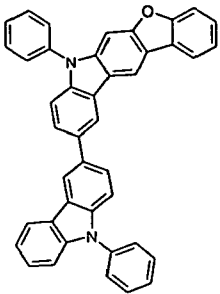
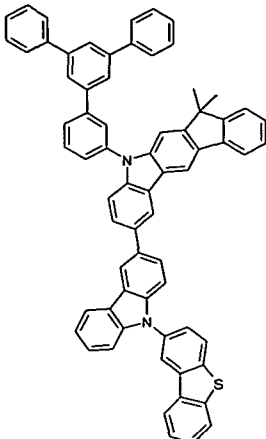
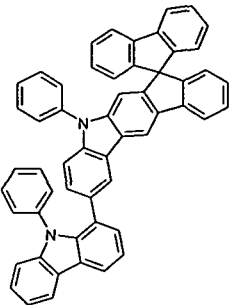
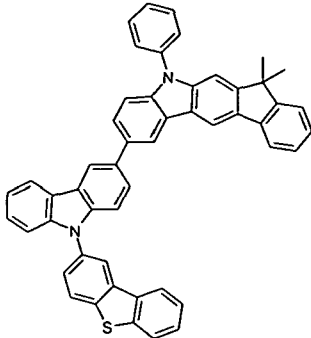
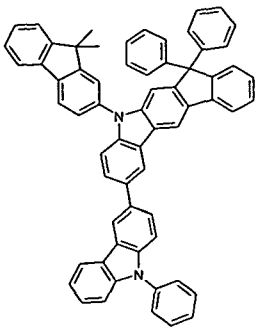
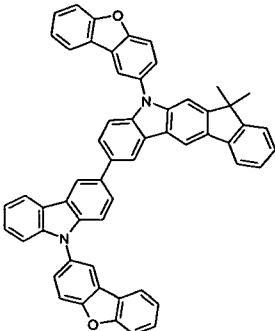
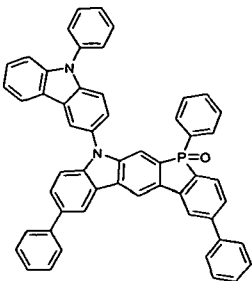
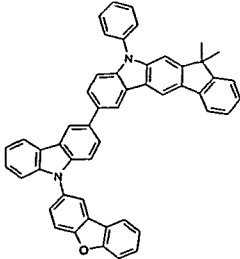
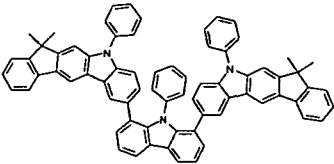
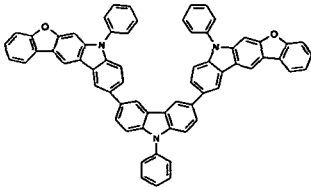
-19-

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

-20-

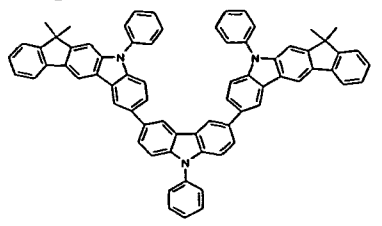
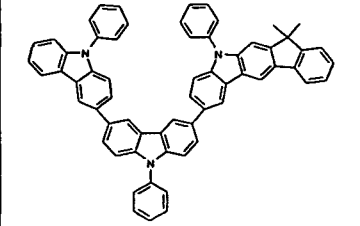
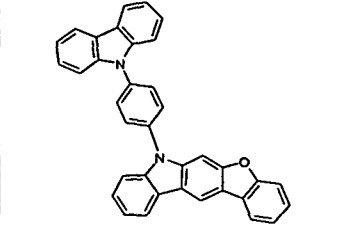
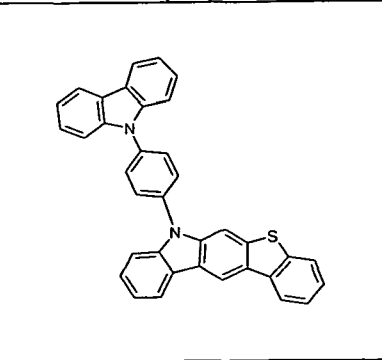
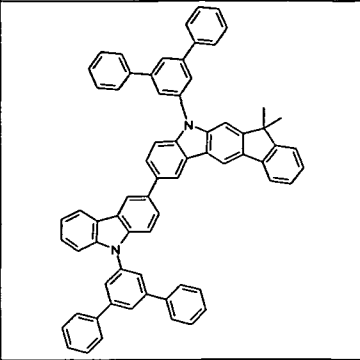
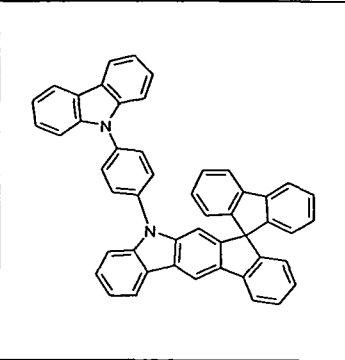
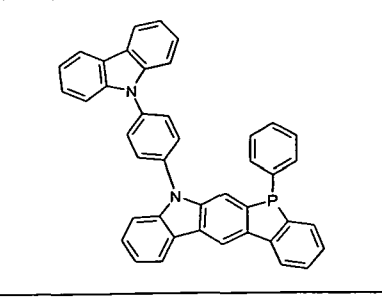
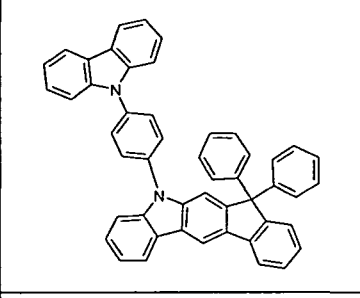
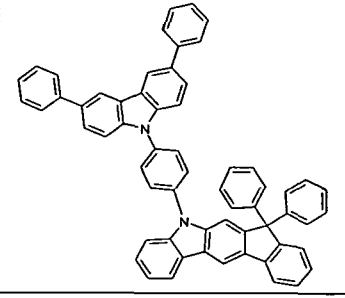
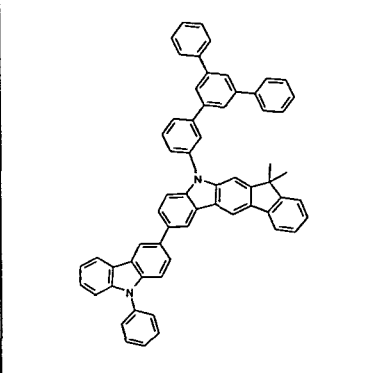
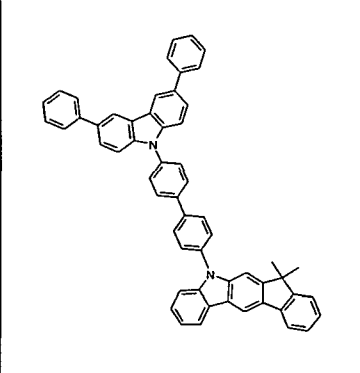
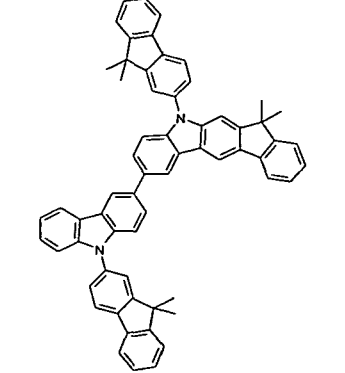


-21-

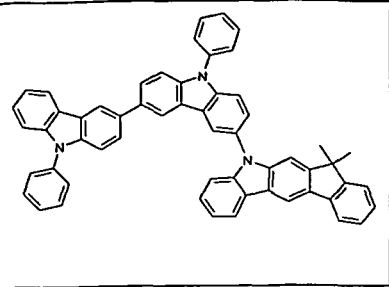
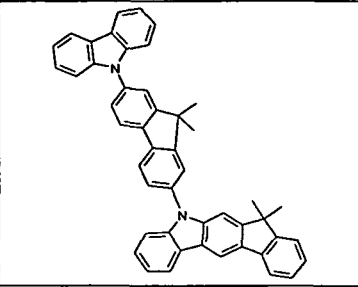
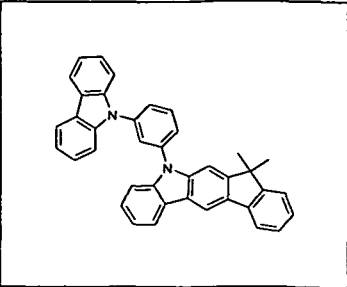
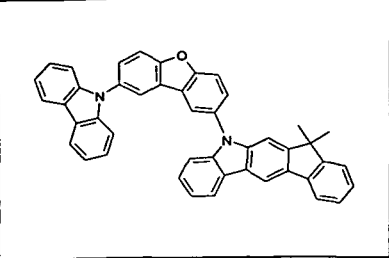
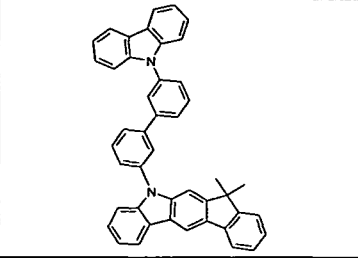
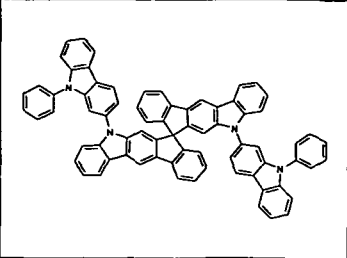
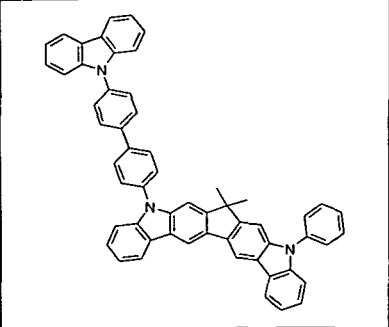
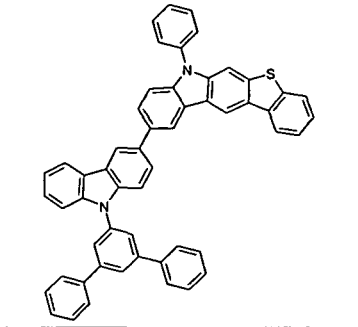
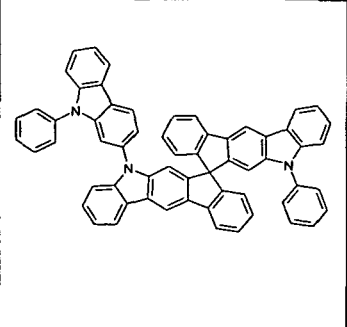
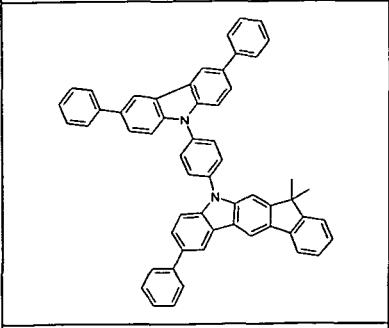
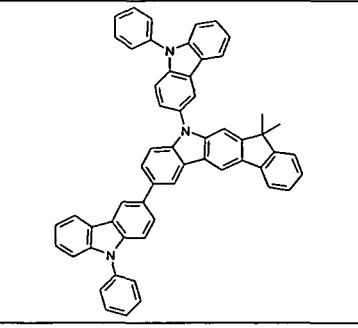
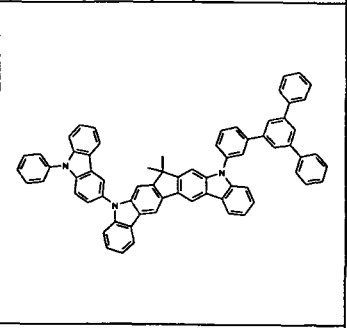
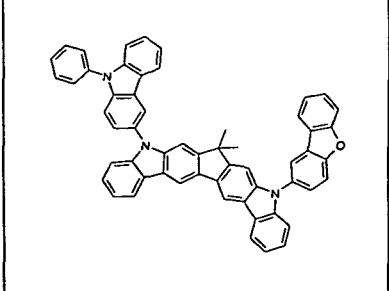
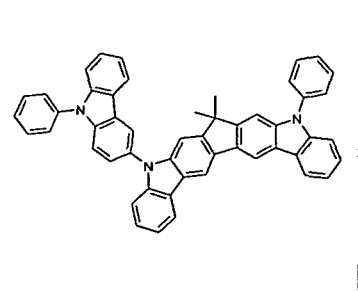
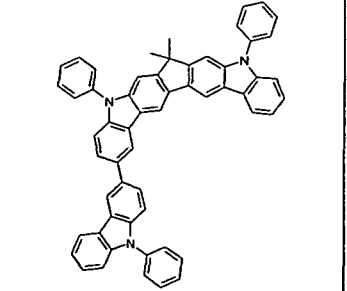
5			
	(52)	(53)	(54)
10			
15	(55)	(56)	(57)
20			
25	(58)	(59)	(60)
30			
	(61)	(62)	(63)

35

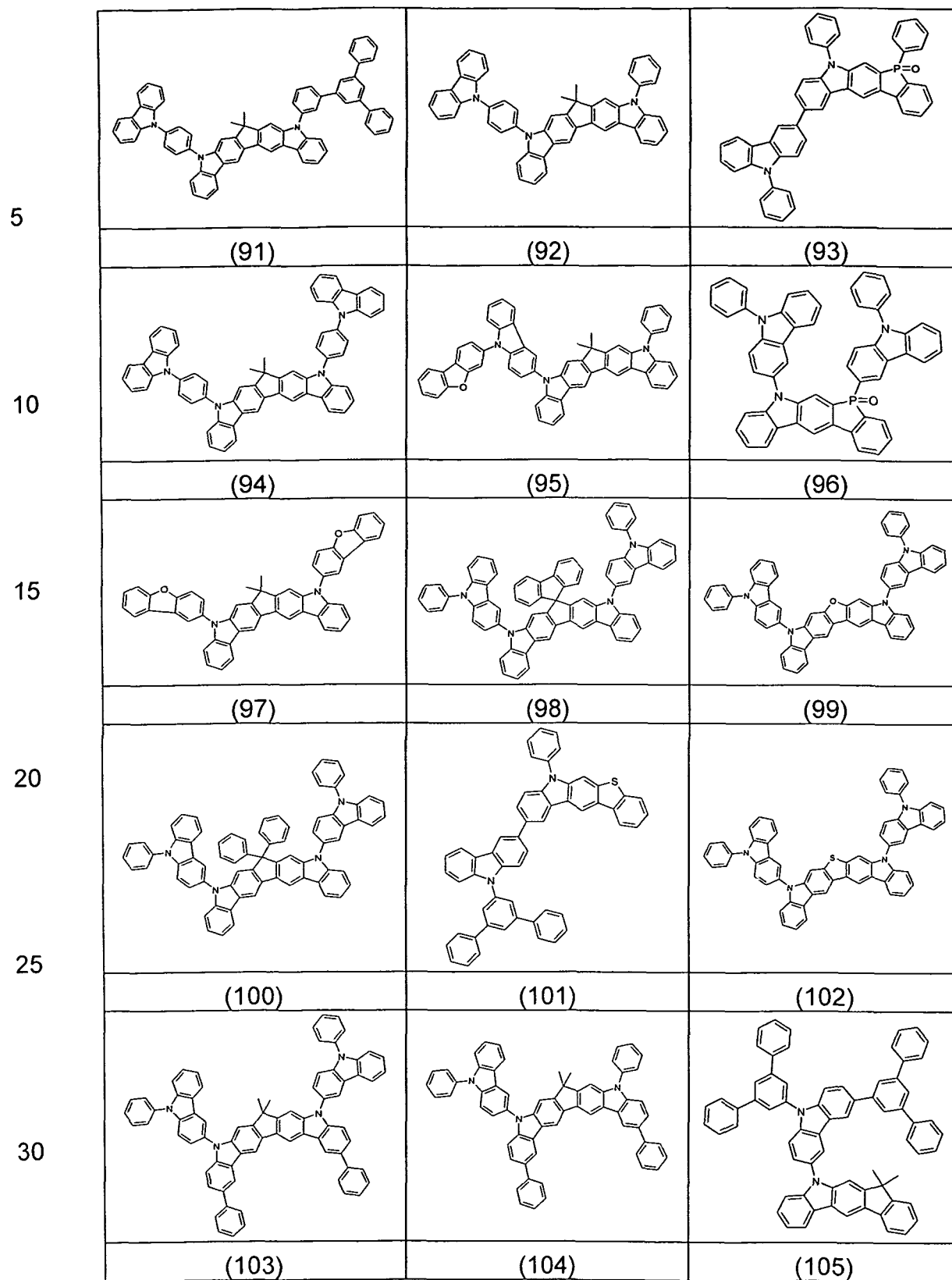
-22-

			
5	(64)	(65)	(66)
10			
15	(67)	(68)	(69)
20			
25	(70)	(71)	(72)
30			
	(73)	(74)	(75)

-23-

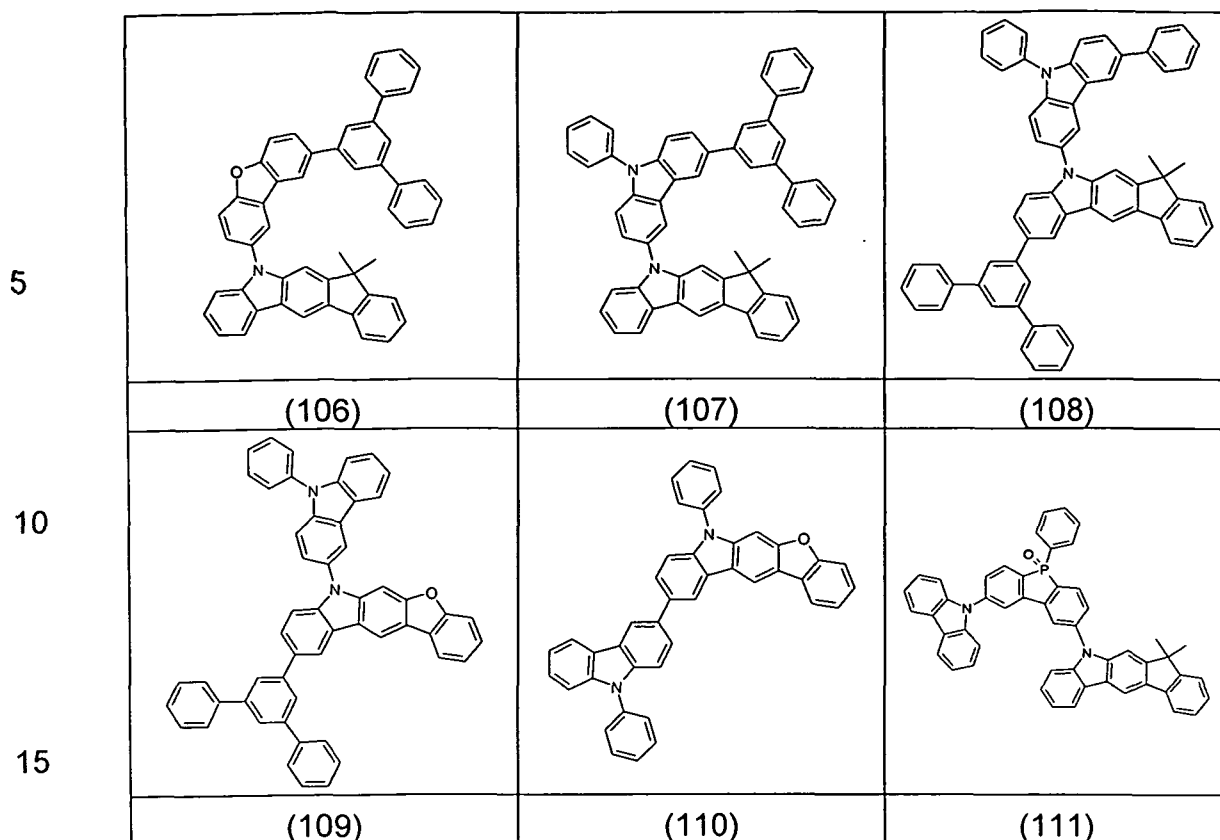
5	 (76)	 (77)	 (78)
10	 (79)	 (80)	 (81)
15	 (82)	 (83)	 (84)
20	 (85)	 (86)	 (87)
25	 (88)	 (89)	 (90)
30			
35			

-24-



35

-25-



Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung, Ullmann-Kupplung, Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Dabei wird bevorzugt eine Einheit gemäß einer der Formeln (2) bis (4) an den Indenocarbazol-Grundkörper bzw. das entsprechende Derivat mit O oder S in der Brücke durch eine Suzuki-Kupplung, eine Ullmann-Kupplung oder eine Hartwig-Buchwald-Kupplung eingeführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (2), (3) oder (4) durch eine Suzuki-Kupplung, eine Ullmann-Kupplung oder durch eine Hartwig-Buchwald-Kupplung eingeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn

die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird, insbesondere ein phosphoreszierender Dotand. Geeignete Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt.

5

Für die Verarbeitung aus Lösung bzw. aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Lösungen bzw. Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Mischungen erforderlich. Es kann bevorzugt sein, Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

10

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, eine Suspension oder eine Miniemulsion, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder Mischung und ein oder mehrere Lösemittel, insbesondere organische Lösemittel. 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.

20

25

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

30

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

35

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen. Dabei gelten die oben für die Verbindung ausgeführten Bevorzugungen auch für die elektronischen Vorrichtungen.

5

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

15

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder
25 Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Interlayer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann
30 die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden
35 Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet,

die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es kann sich dabei um fluores-

5 zierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt

10 werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittier, insbesondere für phosphoreszierende Emittier, und/oder in einer Elektronentransportschicht

15 und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

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

30 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien

35 (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfin-

5 dung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit Spinmultiplizität > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

10 Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emmitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders
15 bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emmitter und Matrixmaterial.

20 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emmitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphin-
25 oxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten
30 Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrix-
35 materialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO

-30-

005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 11003232.3, Triphenylenderivaten, z. B. gemäß WO 2012/048781, oder Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 oder WO 2011/137951. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339 oder WO 2012/007086 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen

Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

Weiterhin ist es möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Lochtransportschicht oder in einer Lochinjektionsschicht oder in einer Exzitonen- bzw. Elektronenblockierschicht einzusetzen.

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

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

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).

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. Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, die emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und die Elektronentransportschicht aufzudampfen.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

-33-

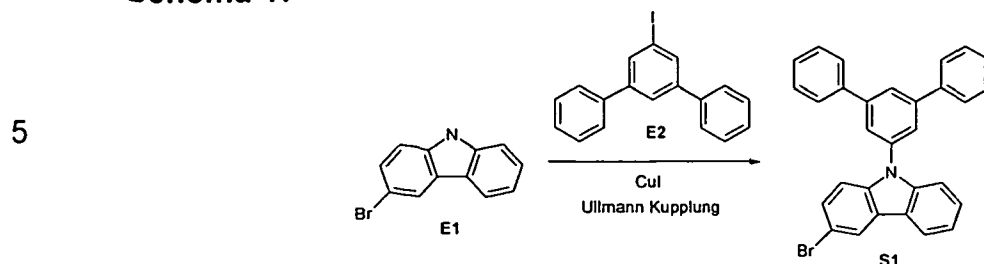
1. Die Leistungseffizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik.
2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt.
3. Die erfindungsgemäßen organische Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine verringerte Betriebsspannung auf.
4. Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter verwendet werden, ist es möglich, mit nur einer geringen Emitterkonzentration im Bereich von weniger als 10 Vol.% bereits sehr gute Ergebnisse zu erzielen.
5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine sehr gute thermische Stabilität auf.

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

Beispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Zu den literaturbekannten Verbindungen sind jeweils auch die entsprechenden CAS-Nummern angegeben.

-34-

Teil A: Synthese der Vorstufen**Schema 1:****S1: 3-Brom-9-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-9H-carbazol**

10
15
20

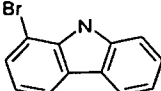
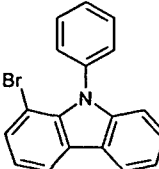
10 g (41 mmol) 3-Brom-9H-carbazol (CAS 86-74-8) und 16 g (45 mmol, 1.1 eq) 5'-Iod-[1,1';3',1'']terphenyl werden zusammen mit 51 g (270 mmol, 6.6 eq) elementarem Kupfer, 115 g (540 mmol, 13 eq) Kaliumcarbonat und 0.52 g (4.5 mmol, 0.11 eq) 18-Krone-6 in 500 ml p-Xylol gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch dreimal mit Wasser extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mittels Säulenchromatographie (Ethylacetat/Heptan) aufgereinigt. Es werden 17 g (36 mmol, 53%) des Produkts erhalten.

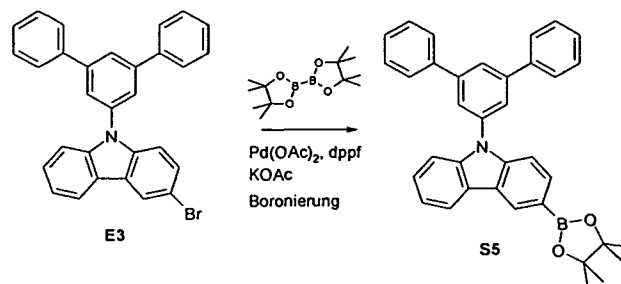
20

Analog werden folgende Synthons dargestellt:

Bsp.	E1	E2	Produkt	Ausbeute [%]
S2	 CAS 86-74-8	 CAS 20442-79-9		48
S3	 CAS 86-74-8	 CAS 28320-31-2		63

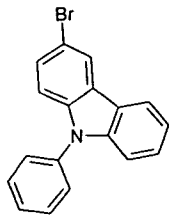
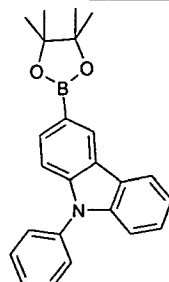
-35-

S4	 CAS 16807-11-7	 CAS 591-50-4	 54
-----------	---	---	---

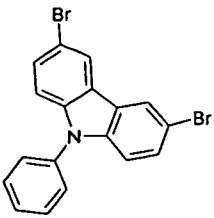
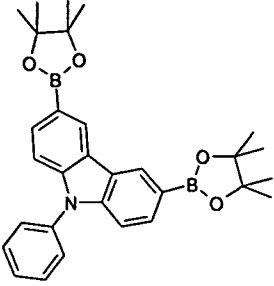
Schema 2:**S5: 9-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-yl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol**

20 g (42 mmol) 3-Brom-9-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-9H-carbazol **S1**, 13 g (50 mmol, 1.2 eq.) Bis(pinacolato)-diboran (CAS 73183-34-4) und 12 g (130 mmol, 3 eq.) Kaliumacetat werden in 300 ml 1,4-Dioxan vorgelegt und für 30 Minuten mit Stickstoff entgast. Anschließend werden 470 mg (0.84 mmol, 0.02 eq) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen und 190 mg (0.84 mmol, 0.02 eq) Palladium(II)acetat zugegeben und auf 100 °C Innentemperatur erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz mit Ethylacetat versetzt und dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird eingengt und der Boronester aus Heptan gefällt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 20 g (38 mmol, 91%) des Produkts erhalten.

Analog werden folgende Synthons hergestellt:

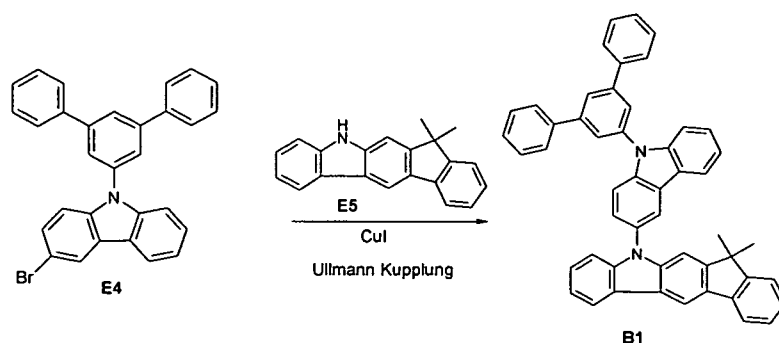
Bsp.	Edukt E3	Produkt	Ausbeute [%]
S6	 CAS 1153-85-1		97

-36-

S7	 CAS 57103-20-5	 2.4 Äquivalente des Diborans	89
------------------	---	--	------------------

Teil B: Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen

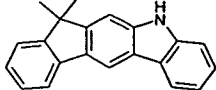
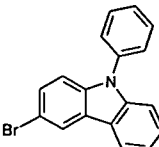
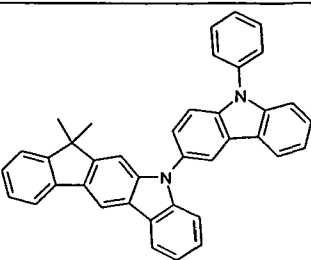
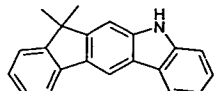
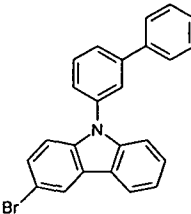
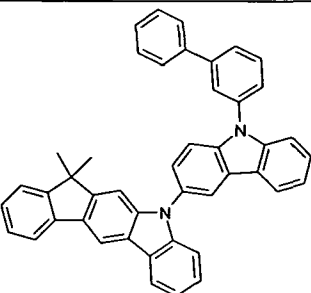
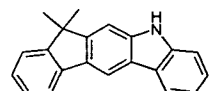
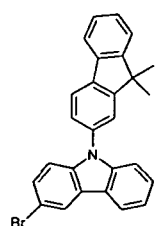
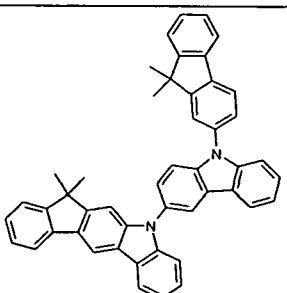
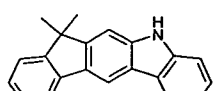
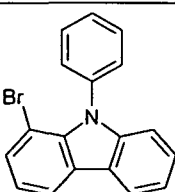
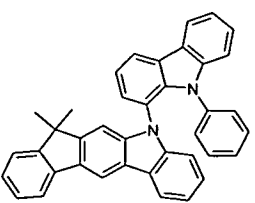
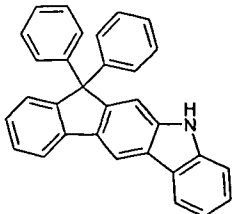
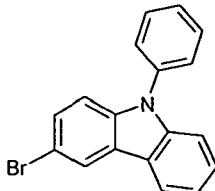
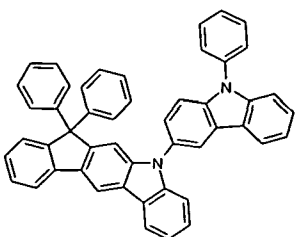
Schema 3:



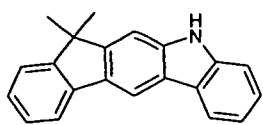
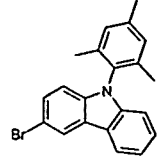
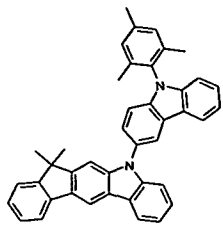
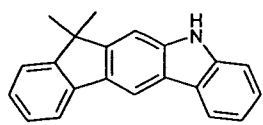
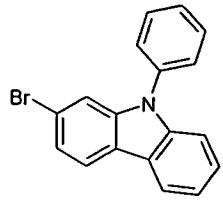
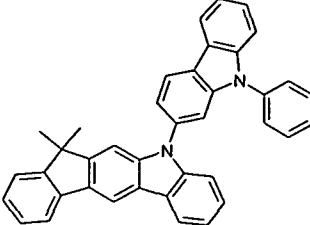
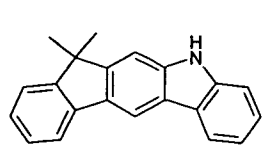
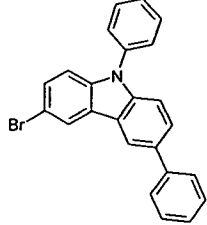
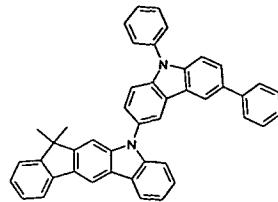
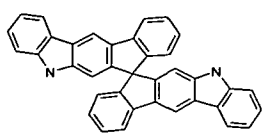
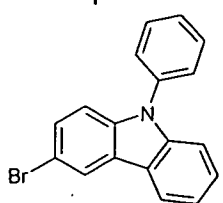
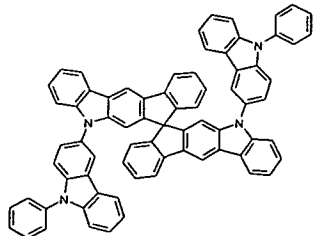
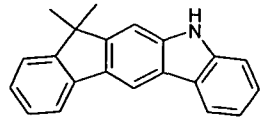
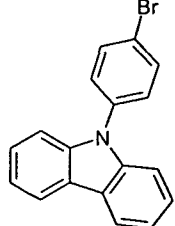
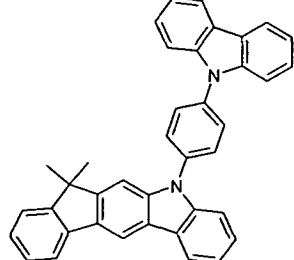
B1: 12,12-Dimethyl-10-(9-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-9H-carbazol-3-yl)-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

7.6 g (33 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren (WO 2010/136109), 17 g (36 mmol, 1.1 eq) 3-Brom-9-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-yl-9H-carbazol **S1** und 12.1 g (12 mmol, 0.36 eq) Kupfer(I)-iodid werden mit 150 g (706 mmol, 4 eq) Kaliumphosphat in 1 L 1,4-Dioxan suspendiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 30 Minuten entgast und unter Schutzgas 17.6 ml (147 mmol, 0.83 eq) *trans*-Cyclohexylamin zugegeben. Der Ansatz wird 12 h unter Rückfluss erhitzt und nach beendeter Reaktion mit Dichlormethan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, in Toluol gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mehrmals aus Toluol/Heptan umkristallisiert und abschließend sublimiert. Es werden 17.6 g (33.5 mmol, 57 %) eines farblosen Feststoffs mit einer HPLC-Reinheit >99.9% erhalten.

Analog **B1** werden folgende Verbindungen dargestellt:

Bsp.	E5	E4	Produkt	Aus- beute [%]
5 10 B2	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1		54
15 B3	 WO 2010/136109	 S2		74
20 B4	 WO 2010/136109	 S3		65
25 B5	 WO 2010/136109	 S4		53
30 B6	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1		59
35				

-38-

B7	 WO 2010/136109	 CAS 1141017-78-8		49
B8	 WO 2010/136109	 CAS 94994-62-4		53
B9	 WO 2010/136109	 CAS 1160294-85-8		45
B10	 WO 2010/136109	2.2 Äquivalente  CAS 1153-85-1		64
B11	 WO 2010/136109	 CAS 57102-42-8		61

-39-

5

10

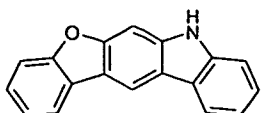
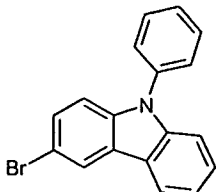
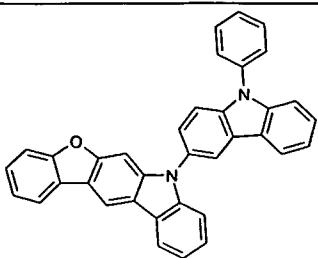
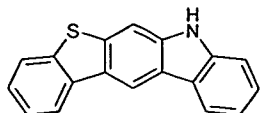
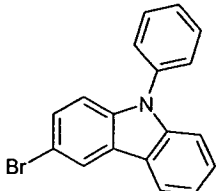
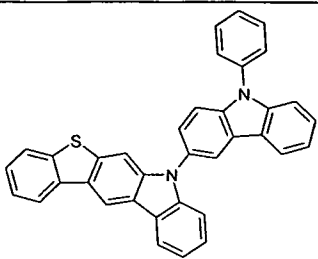
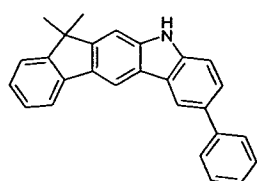
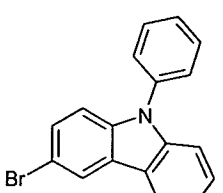
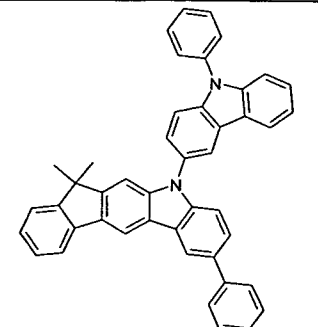
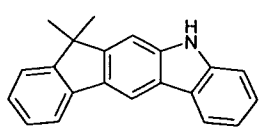
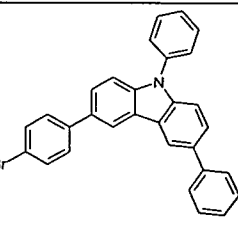
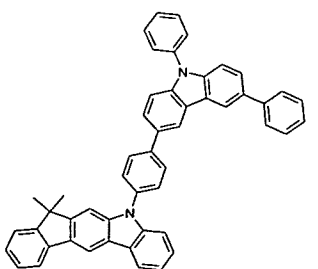
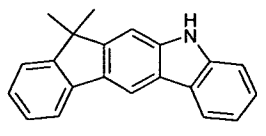
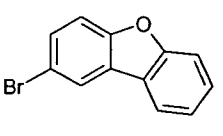
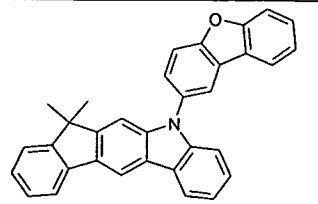
15

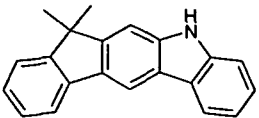
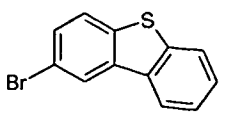
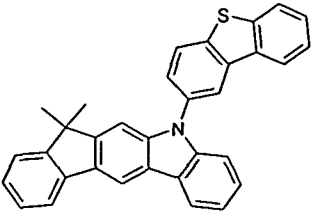
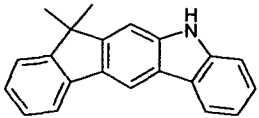
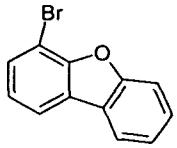
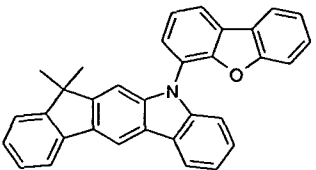
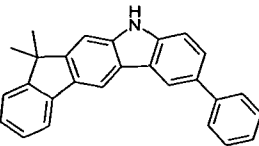
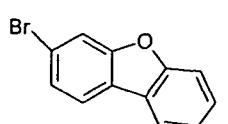
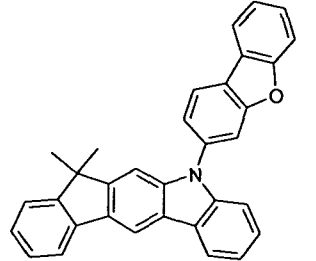
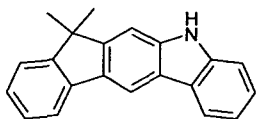
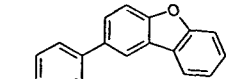
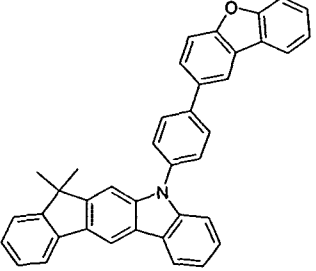
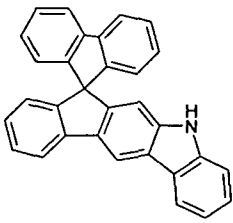
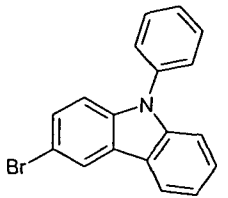
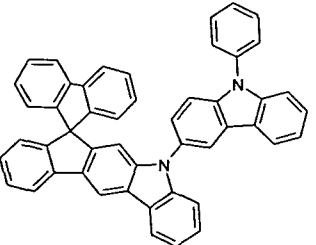
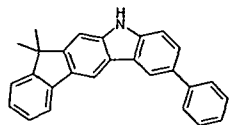
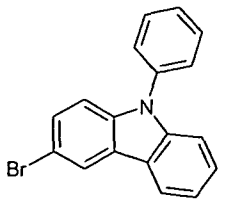
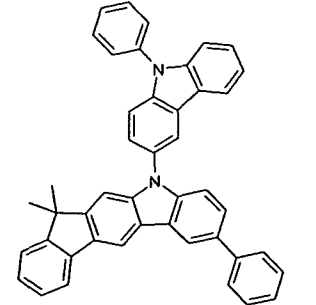
20

25

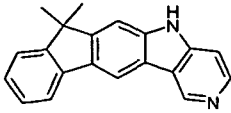
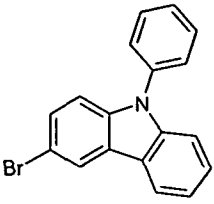
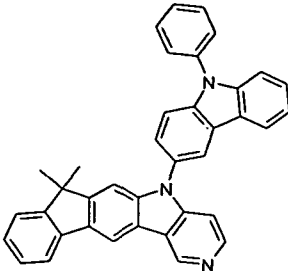
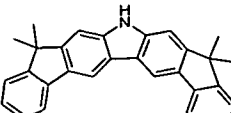
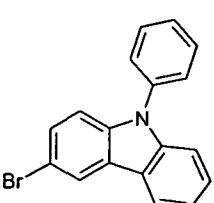
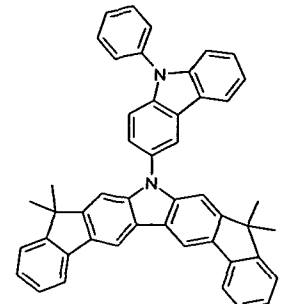
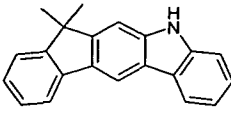
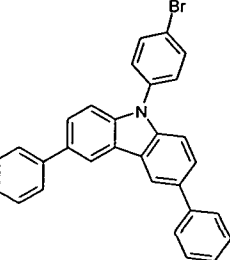
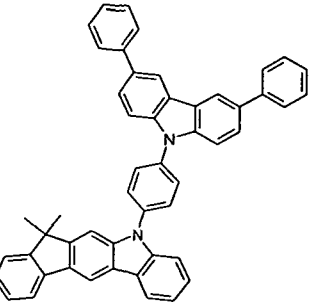
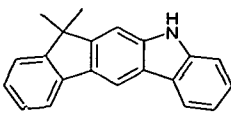
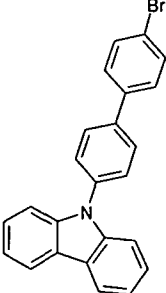
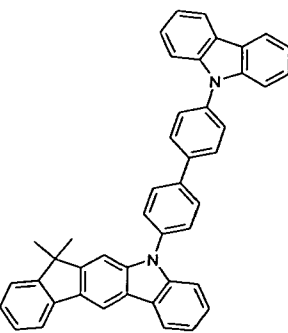
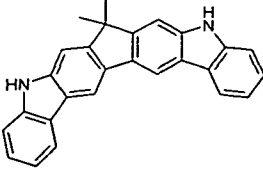
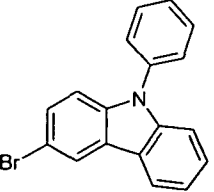
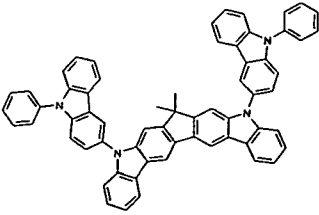
30

35

B12	 CAS 1246308-83- 7	 CAS 1153-85-1	 57
B13	 CAS 1255309-04- 6	 CAS 1153-85-1	 48
B14	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1	 78
B15	 WO 2010/136109	 CAS 1186644- 47-2	 58
B16	 WO 2010/136109	 CAS 86-76-0	 54

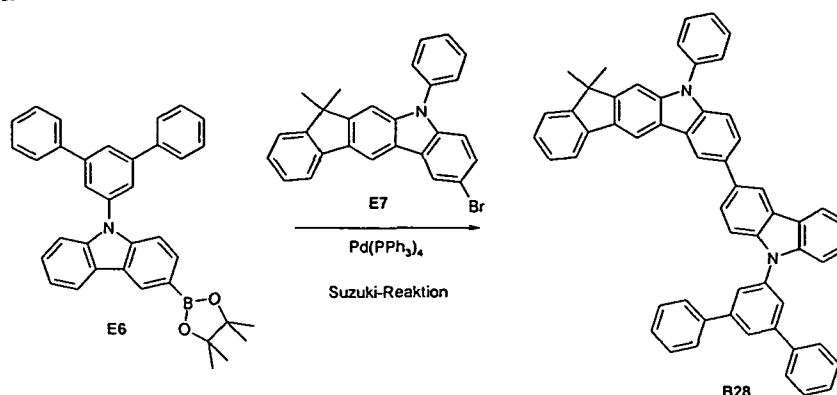
B17	 WO 2010/136109	 CAS 22439-61-8		45
B18	 WO 2010/136109	 CAS 89827-45-2		57
B19	 WO 2010/136109	 CAS 26608-06-0		51
B20	 WO 2010/136109	 CAS 955959-86-1		54
B21	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1		62
B22	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1		43

-41-

B23	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1		54
B24	 WO 2010/136109	 CAS 1153-85-1		56
B25	 WO 2010/136109	 CAS 607739-92-4		54
B26	 WO 2010/136109	 CAS 212385-73-4		53
B27	 WO 2010/136109	2.2 Äquivalente  CAS 1153-85-1		45

-42-

Schema 4:



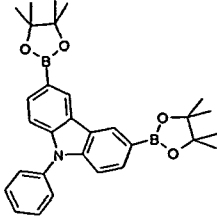
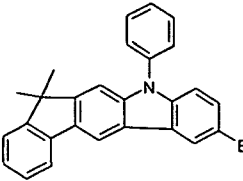
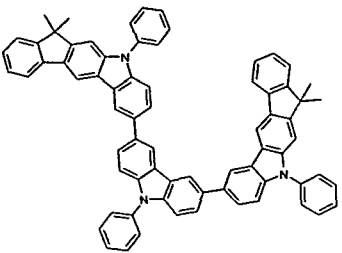
B28: 12,12-Dimethyl-10-phenyl-7-(9-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-9H-carbazol-3-yl)-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

In 250 ml Aceton werden 20 g (38 mmol) 9-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-yl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazol **S5** und 17 g (38 mmol, 1 eq) 7-Brom-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (WO 2010/136109) vorgelegt und mit 62 ml (84 mmol, 2.2 eq) Tetraethylammoniumhydroxid (20%-ige Lösung in Wasser) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten mit Stickstoff entgast und anschließend werden 0.88 g (0.76 mmol, 0.02 eq) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben und über Nacht bei 50 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mittels Heißextraktion, mehrfacher Umkristallisation aus Heptan/Toluol und abschließender Sublimation aufgereinigt. Es werden 14 g (19 mmol, 51%) des Produktes mit einer HPLC-Reinheit >99.9% erhalten werden.

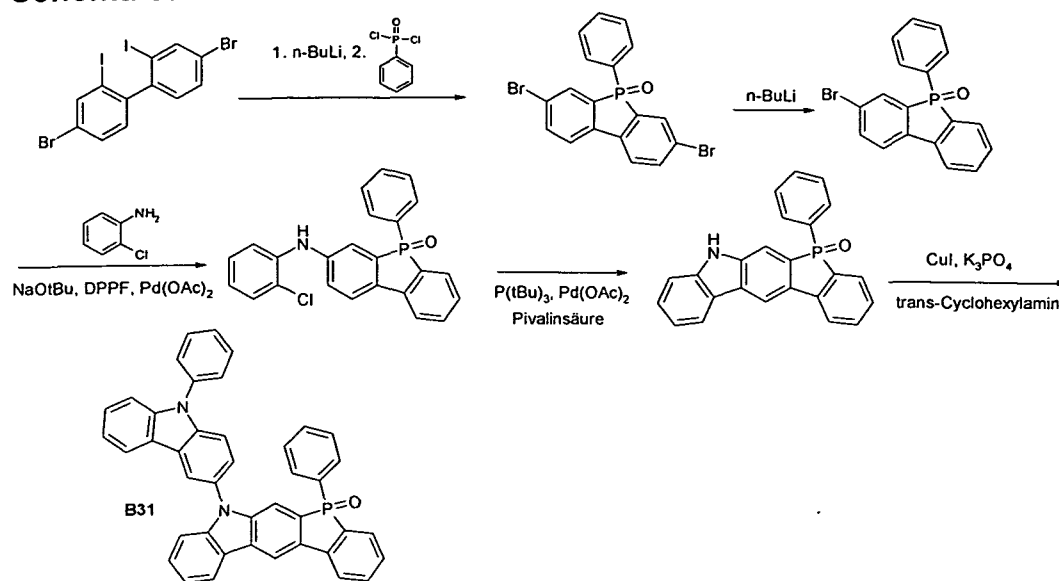
Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:

Bsp.	E6	E7	Produkt	Ausbeute [%]
B29	S6	WO 2010/136109		63

-43-

B30	 S7	2 Äquivalente  WO 2010/136109		53
------------	--	--	--	-----------

Schema 5:

**3,7-Dibrom-5-phenyl-dibenzophosphol-5-oxid:**

Zu einer Lösung aus 30 g (53 mmol) 4,4'-Dibrom-2,2'-diiod-biphenyl in 500 ml trockenem THF werden 66 ml (106 mmol, 2.0 eq) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) bei -78°C gegeben und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gerührt. Anschließend werden 11 g (56 mmol, 1.06 eq) Dichlorophenylphosphinoxid zugetropft und das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Hydrolyse mit Wasser wird die organische Phase mit Ether extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/Ethylacetat 6:1). Es werden 20 g (45 mmol, 85%) des Produkts erhalten.

-44-

3-Brom-5-phenyl-dibenzophosphol-5-oxid:

20 g (45 mmol) 3,7-Dibrom-5-phenyl-dibenzophosphol-5-oxid in 400 ml trockenem THF werden auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit 28 ml (45 mmol, 1.0 eq) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1 h wird das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 50 ml 1M HCl zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Anschließend wird mit Ethylacetat extrahiert, mit Wasser gewaschen und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Produkt ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet. Es werden 16 g (43 mmol, 96 %) des Monobromids erhalten.

(2-Chlor-phenyl)-(5-oxo-5-phenyl-5H-5lambda*5*-dibenzophosphol-3-yl)-amin:

In 400 ml Toluol werden 16 g (43 mmol) 3-Brom-5-phenyl-dibenzophosphol-5-oxid zusammen mit 6.6 ml (52 mmol, 1.2 eq) 2-Chloranilin und 11 g (112 mmol, 2.6 eq) Natrium-tert-butylat vorgelegt und mit 480 mg (0.86 mmol, 0.2 eq) DPPF und 97 mg (0.43 mmol, 0.01 eq) Palladiumacetat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und nach beendeter Reaktion mit 200 ml Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und über Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Heptan/Ethylacetat 5:1). Es werden 16 g (39 mmol, 91 %) des Produkts erhalten.

12-Phenyl-10H-10-aza-12-phospha-indeno[2,1-b]fluorene 12-oxid:

16 g (39 mmol) (2-Chlorphenyl)-(5-oxo-5-phenyl-5H-5lambda*5*-dibenzophosphol-3-yl)-amin und 14 g (100 mmol, 2.6 eq) Kaliumcarbonat werden in 250 ml NMP vorgelegt und mit 1.4 g (13 mmol, 0.34 eq) Pivalinsäure versetzt. Anschließend werden 3.1 ml einer 1M Tri-tert-Butylphosphin-Lösung in Toluol (3.1 mmol, 0.08 eq) und 440 mg (2.0 mmol, 0.05 eq) Palladiumacetat zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 130 °C Innentemperatur erhitzt. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 300 ml Toluol und 100 ml Wasser zugegeben. Die wässrige

Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, die vereinten organischen Phasen ebenfalls dreimal mit Wasser gewaschen und abschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie aufgereinigt. Es werden 13 g (35 mmol, 89 %) des Produkts erhalten.

B31: 12-Phenyl-10-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-10H-10-aza-12-phospha-indeno[2,1-b]fluoren 12-oxid:

Das Experiment wird analog **B1** durchgeführt. Es werden 14 g (23 mmol, 67 %) des Zielproduktes **B31** erhalten.

Teil C: Vergleich der thermischen Stabilität

Schmilzt man 100 mg der Verbindung ICvCbz1 in einer Glasampulle unter Vakuum (Druck ca. 10^{-2} mbar) ab und lagert diese bei 310 °C für 14 Tage in einem Ofen, so verändert sich die Reinheit gemäß HPLC von 99.7% auf 89.2%. Mit der Verbindung B29 ändert sich die Reinheit gemäß HPLC bei gleicher Vorgehensweise von 99.8% auf 99.6%, d. h. es entstehen unter gleicher thermischer Belastung weit weniger Zersetzungsprodukte. Dies ist ein wesentlicher technischer Vorteil, da die Materialien in der technischen Produktion organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen lange Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Teil D: Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen V1 bis E17 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese

beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) und abschließend eine 100 nm dicke Aluminiumkathode. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1:IC2:TEG1 (30%:60%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 30%, IC2 in einem Volumenanteil von 60% und TEG1 in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analoges gilt für die Elektronentransportschicht.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L0 auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von L0 = 10000 cd/m² und L1 = 70% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebens-

-47-

dauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 10000 cd/m² auf 7000 cd/m² absinkt.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V8 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E17 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Komponente eines Mixed-Matrix Systems

In den folgenden Beispielen werden Daten von OLEDs gezeigt, bei denen das Mischungsverhältnis so gewählt ist, dass eine maximale Lebensdauer erhalten wird.

Vergleicht man die Beispiele V2 und E1, so sieht man, dass die erfindungsgemäße Verbindung B2, welche einen Carbazol-Substituenten am Stickstoff trägt, gegenüber der Verbindung IC2 gemäß dem Stand der Technik mit einem Terphenyl-Substituenten deutliche bessere Werte liefert. Die Leistungseffizienz wird mit B2 um fast 15%, die Lebensdauer um etwa 20% verbessert.

Ebenso erhält man eine deutliche Verbesserung beim Austausch eines Indenocarbazol- gegen einen Carbazol-Substituenten (Beispiele V1 und E2). In diesem Fall erhöht sich die Lebensdauer fast auf das Doppelte, die Verbesserung in der Leistungseffizienz ist mit 20% ebenfalls sehr hoch. Auch gegenüber dem Bis-Carbazol BCbz1 erhält man mit B29 eine deutlich bessere Lebensdauer und Leistungseffizienz (Beispiele V3 und E2).

-48-

Bei Austausch eines verbrückten Carbazols gegen ein unverbrücktes Carbazol (Beispiele V5 und E2) steigert sich die Lebensdauer um 60%. Zwar erhält man mit der Verbindung ICvCbz1 gemäß dem Stand der Technik eine etwas bessere Quanteneffizienz als mit der erfindungs-
 5 gemäßen Verbindung B29, aufgrund der besseren Spannung ergibt sich aber die gleiche Leistungseffizienz.

Reduziert man bei OLEDs enthaltend Materialien gemäß dem Stand der Technik die Emitterkonzentration auf deutlich unter 10%, so verringern
 10 sich Effizienz und Lebensdauer signifikant. Bei Einsatz der Verbindung IC2 z.B. verringert sich die externe Quanteneffizienz um fast 10% bei Verringerung der Emitterkonzentration von 10% auf 4%. Viel signifikanter ist die Verschlechterung der Lebensdauer um einen Faktor von mehr als 1.5 (Beispiele V7 und V8). Mit erfindungsgemäßen Materialien hingegen ist
 15 keine Leistungseinbuße (Beispiel E1 verglichen mit E12) oder sogar eine leichte Verbesserung zu beobachten (Beispiel E2 verglichen mit E13-E15).

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs somit wesentliche
 20 Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik in einigen oder allen Parametern. Weiterhin lassen sich mit erfindungsgemäßen Materialien OLEDs mit geringen Emitterkonzentrationen ohne Leistungseinbußen realisieren.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:BIC1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC2:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:BCbz1:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (70%:20%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:ICvCbz1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
V6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:BIC2:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm

-49-

5

10

15

20

25

30

V7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	PA1 90nm	IC1:IC2:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
V8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	PA1 90nm	IC1:IC2:TEG1 (32%:64%:4%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B2:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B29:TEG1 (55%:35%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B30:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:B26:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B27:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B5:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B8:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B14:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B12:TEG1 (25%:65%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B24:TEG1 (50%:50%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B18:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B2:TEG1 (32%:64%:4%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B29:TEG1 (60%:39%:1%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B29:TEG1 (59%:37%:4%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B29:TEG1 (57%:36%:7%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E16	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B10:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm
E17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B23:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm

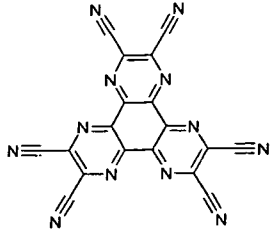
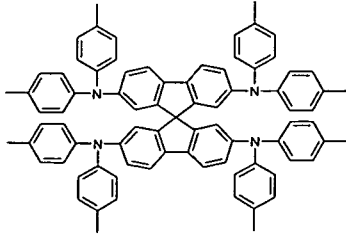
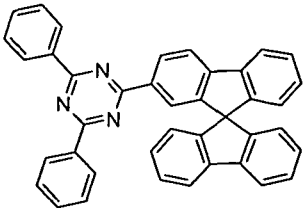
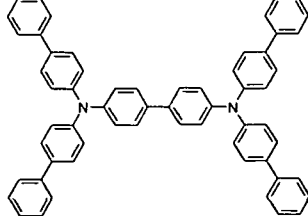
Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	L0	L1 %	LD (h)
V1	3.6	51	44	14.1%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	240
V2	3.6	52	46	14.5%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	270

35

V3	3.6	56	49	15.6%	0.34/0.62	10000 cd/m²	70	220
V4	3.2	54	54	15.1%	0.33/0.62	10000 cd/m²	80	190
V5	3.5	58	52	16.1%	0.32/0.63	10000 cd/m²	70	280
V6	3.8	51	43	14.3%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	210
V7	3.5	53	48	14.7%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	240
V8	3.5	49	44	13.6%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	140
E1	3.4	56	52	15.6%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	320
E2	3.3	55	52	15.5%	0.34/0.62	10000 cd/m²	70	450
E3	3.4	57	54	16.0%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	410
E4	3.4	55	51	15.2%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	270
E5	3.2	57	56	15.9%	0.33/0.63	10000 cd/m²	80	250
E6	3.5	53	48	14.8%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	290
E7	3.5	55	49	15.2%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	300
E8	3.6	55	49	15.4%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	330
E9	3.6	53	46	14.6%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	250
E10	3.4	58	54	16.2%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	330
E11	3.5	55	49	15.3%	0.32/0.62	10000 cd/m²	70	270
E12	3.3	55	52	15.3%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	310
E13	3.3	61	58	16.9%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	510
E14	3.2	63	62	17.7%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	460
E15	3.3	59	57	16.6%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	480
E16	3.5	54	49	15.1%	0.33/0.63	10000 cd/m²	70	290
E17	3.4	57	52	15.8%	0.33/0.62	10000 cd/m²	70	310

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

	
HATCN	SpA1
	
ST1	BPA1

-51-

5

10

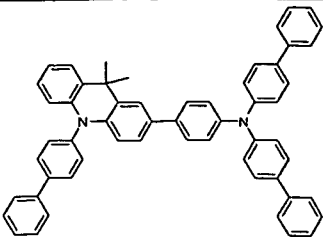
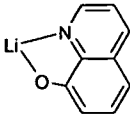
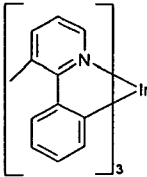
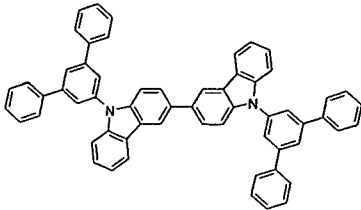
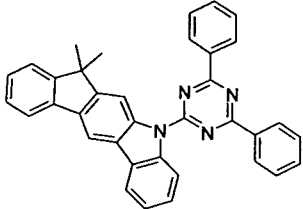
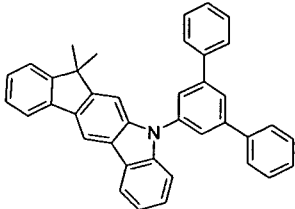
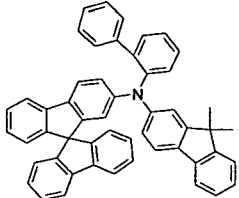
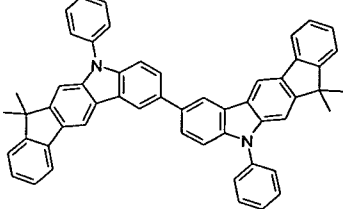
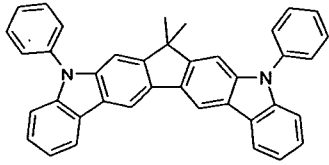
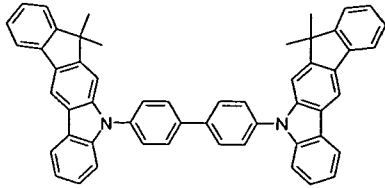
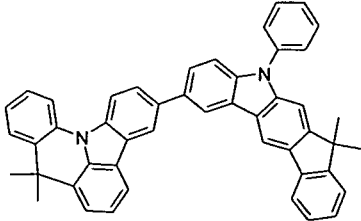
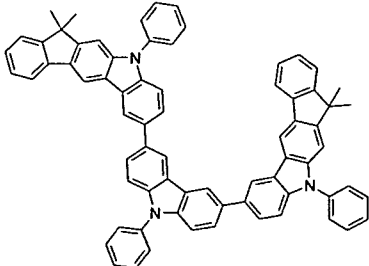
15

20

25

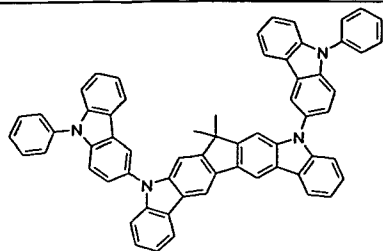
30

35

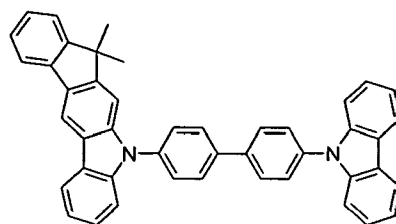
	
PA1	LiQ
	
TEG1	BCBz1
	
IC1	IC2
	
SpMA1	BIC1
	
IC3	BIC2
	
ICvCBz1	B30

-52-

5

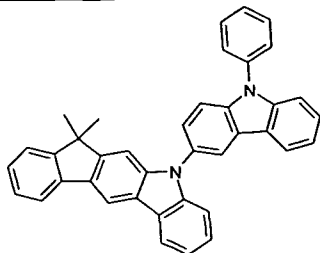


B27

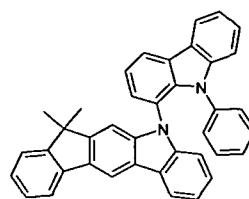


B26

10

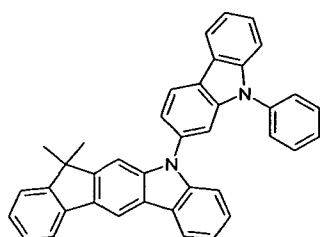


B2

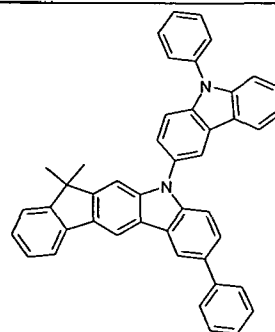


B5

15

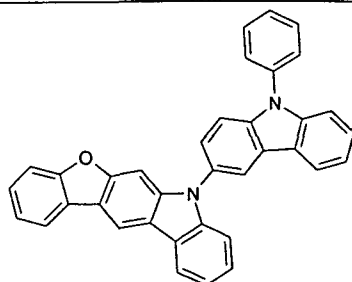


B8

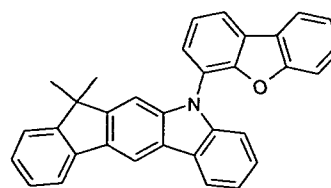


B14

20



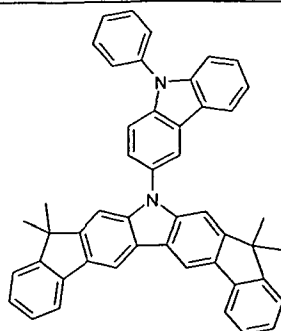
B12



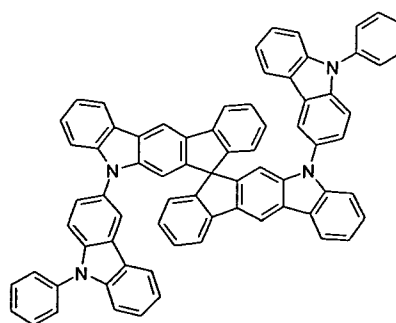
B18

25

30



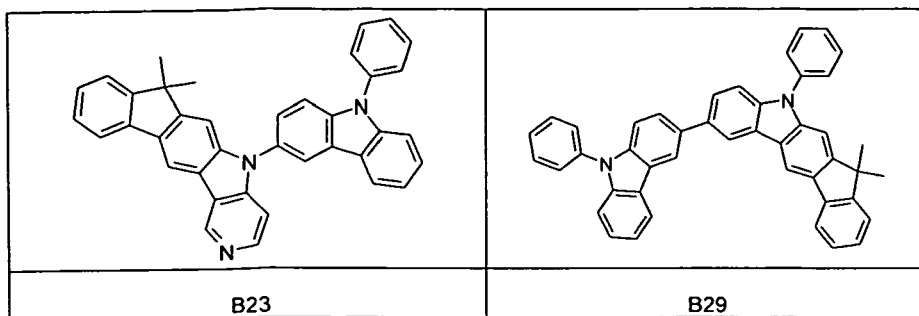
B24



B10

35

-53-



5

10

15

20

25

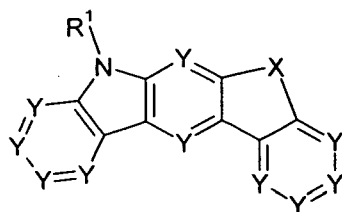
30

35

-54-

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

X ist ausgewählt aus $C(R^1)_2$, O, S, PR^1 , $P(=O)R^1$ oder BR^1 ;

R , R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, 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 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, 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 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 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

-55-

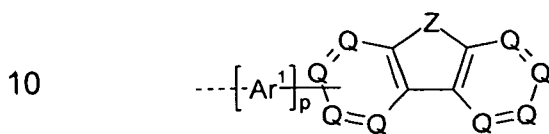
zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, bzw. zwei Substituenten R^1 zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

- 5 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;
- 10 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^3)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^3=CR^3Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder
- 15 Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere
- 20 H-Atome durch D, 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^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
- 25 atomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;
- 30 R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder eine Kombination dieser Gruppen;
- 35

-56-

mit der Maßgabe, dass, wenn eine oder mehrere der Gruppen R, R¹, R², R³, Ar oder Ar¹ Heteroarylgruppen enthalten, welche nicht den Formeln (2), (3) oder (4) entsprechen, es sich dabei nicht um elektronenarme Heteroarylgruppen handelt;

5 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R vorhanden ist, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Gruppe der folgenden Formel (2) steht,



Formel (2) ,

15 wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe der Formel (2) andeutet, R² die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

20 Q ist C, wenn die Gruppe der Formel (2) über diese Gruppe mit Ar¹ bzw. mit dem restlichen Molekül verknüpft ist; bzw. ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR² oder N in den sonstigen Fällen;

25 Z ist NR² oder S;

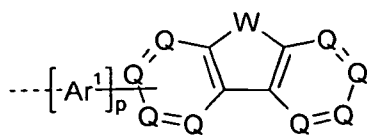
Ar¹ ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann;

30 p ist 0 oder 1;

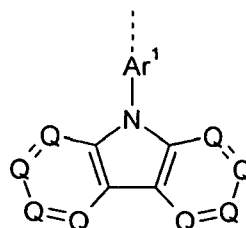
und/oder dass mindestens eine Gruppe R¹ vorhanden ist, die für eine Gruppe der folgenden Formel (3) oder (4) steht,

35

-57-



Formel (3)



Formel (4)

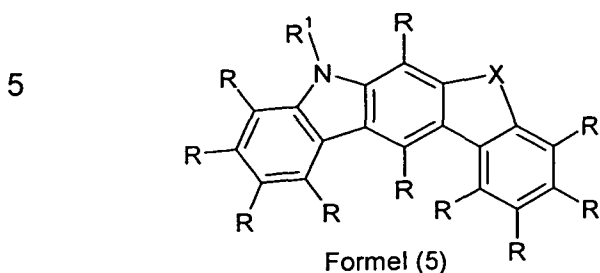
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe der Formel (3) bzw. (4) andeutet, R^2 , Ar^1 , Q und p die oben genannten Bedeutungen aufweisen und weiterhin gilt:

W ist NR^2 , O oder S.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^1 , der an das Stickstoffatom bindet, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder für eine Gruppe der Formel (3) oder (4) steht.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X für $C(R^1)_2$ steht, wobei R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, steht; dabei können die Reste R^1 auch miteinander ein aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden.
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass maximal eine Gruppe Y pro Cyclus für N steht und die verbleibenden Gruppen Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR stehen.

-58-

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 ausgewählt aus Verbindungen gemäß Formel (5),

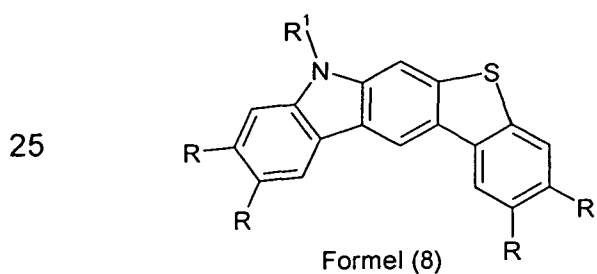
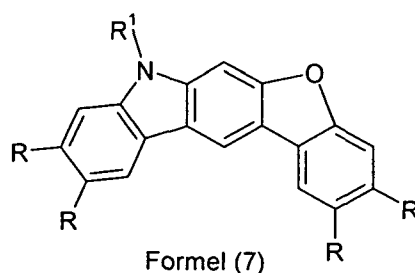
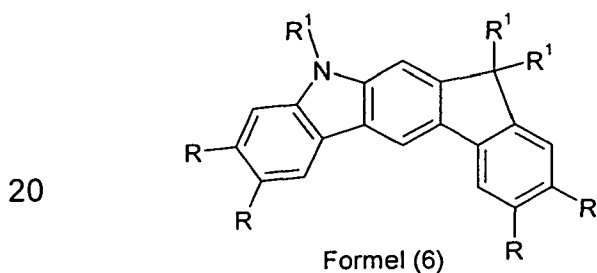


10

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

6. Verbindung nach Anspruch 5, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (6), (7) oder (8),

15



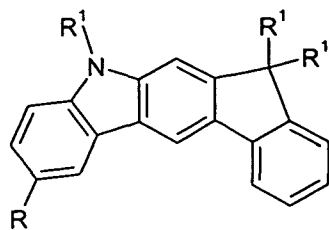
30

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

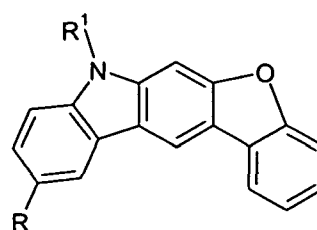
7. Verbindung nach Anspruch 6, ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (6b), (7b) oder (8b),

35

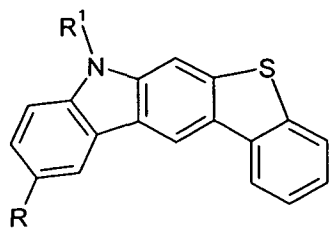
-59-



Formel (6b)



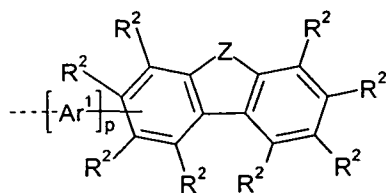
Formel (7b)



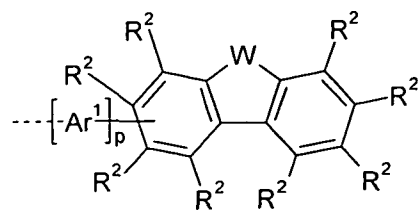
Formel (8b)

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

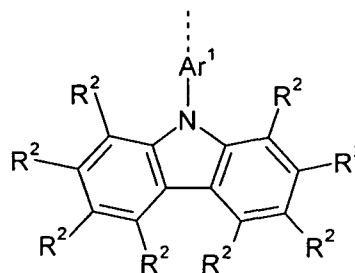
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen der Formeln (2) bis (4) ausgewählt sind aus den Gruppen der Formeln (2a) bis (4a),



Formel (2a)



Formel (3a)



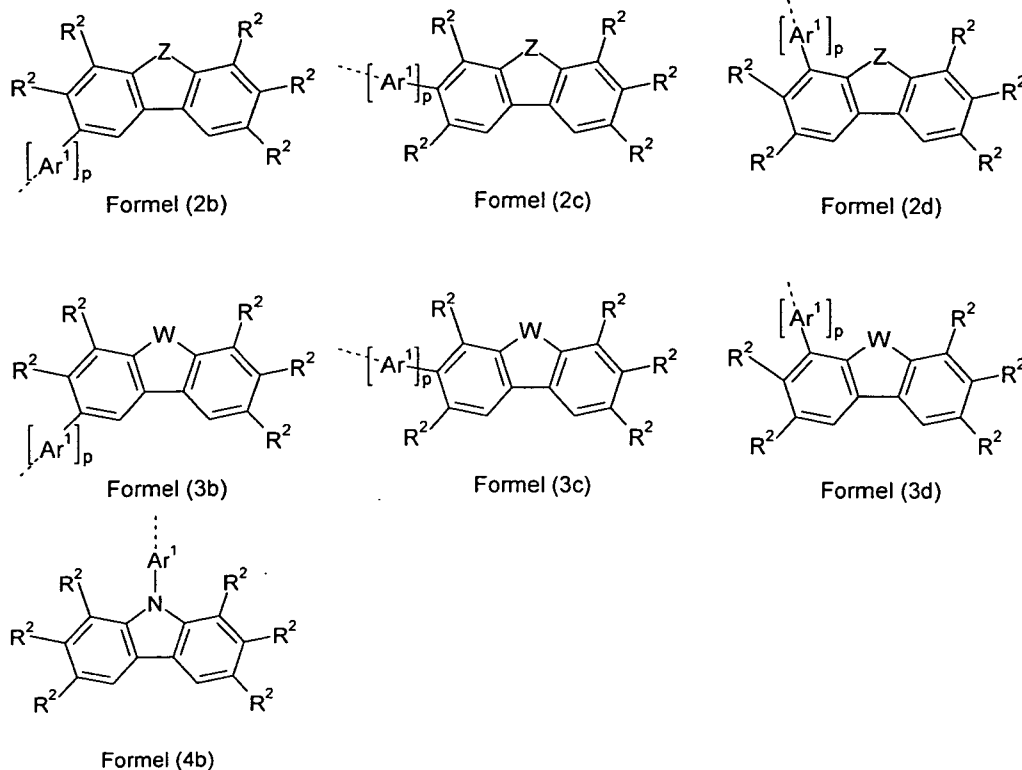
Formel (4a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und in Formel (2a) und (3a) an der

-60-

Position, an der die Gruppe mit Ar^1 bzw. dem restlichen Molekül verknüpft ist, keine Gruppe R^2 gebunden ist.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen der Formeln (2) bis (4) ausgewählt sind aus den Strukturen der Formeln (2b), (2c), (2d), (3b), (3c), (3d) oder (4b),



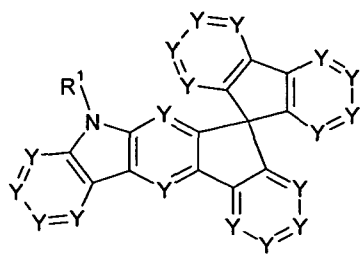
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe mit dem restlichen Molekül andeutet und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

10. Verbindung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^2 , welche in Formel (2a) bis (4b) an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, für H stehen.

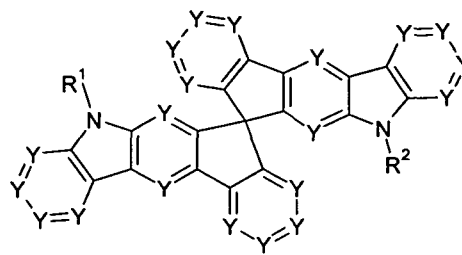
-61-

11. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Z bzw. W für NR^2 steht, wobei R^2 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem steht.

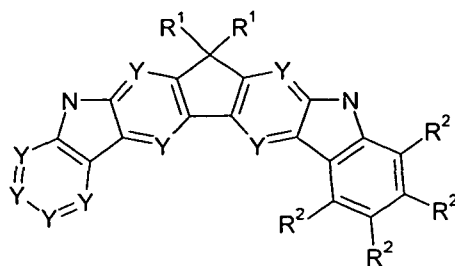
12. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, ausgewählt aus Strukturen der Formel (9), (10), (11) oder (12),



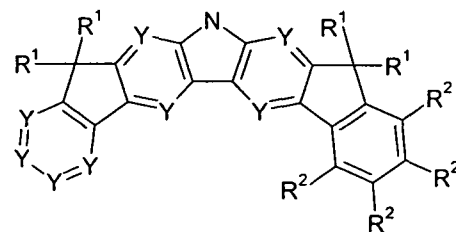
Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)



Formel (12)

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

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (2), (3) oder (4) durch eine Suzuki-Kupplung, eine Ullmann-Kupplung oder durch eine Hartwig-Buchwald-Kupplung eingeführt wird.

14. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 und mindestens einen fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Dotanden.

-62-

15. Formulierung, insbesondere eine Lösung, eine Suspension oder eine Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder eine Mischung nach Anspruch 14 und ein oder mehrere Lösemittel.
- 5 16. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder einer Mischung nach Anspruch 14 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 10 17. Elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Laserdioden und „organic plasmon emitting devices“, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der
- 15 Ansprüche 1 bis 12 oder eine Mischung nach Anspruch 14.
- 20 18. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Matrixmaterial für eine phosphoreszierende
- 25 Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.

30

35