

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Mai 2010 (20.05.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/054729 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007361
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Oktober 2009 (14.10.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102008056688.8  
11. November 2008 (11.11.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt (DE). **JOOSTEN, Dominik** [DE/DE]; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt (DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Im Bruehl 101, 63329 Egelsbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2010/054729 A2

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to compounds having a partial structure according to the formula (1) and to the use thereof in organic electroluminescent devices and organic electroluminescent devices comprising such compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen mit einer Teilstruktur gemäß der Formel (1) und deren Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten.

## Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend derartige Materialien.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei wird generell zwischen fluoreszierenden

10

und phosphoreszierenden OLEDs unterschieden. Als emittierende Materialien werden hierbei zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-

15

emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplett-emission zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf. So sind bei den physikalischen Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer noch Verbesserungen wünschenswert für die Verwendung von Triplettemit-  
tern in hochwertigen und langlebigen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, also grün und insbesondere blau, emittieren. So sind bislang keine Devices mit blau emittierenden Triplettemit-  
tern bekannt, welche die technischen Anforderungen für eine industrielle Anwendung erfüllen.

20

25

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter insbesondere Iridiumkomplexe eingesetzt. Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmit-  
tern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien, wie Matrixmaterialien, Lochblockiermaterialien, Lochtransportmaterialien und Elektronen- bzw. Exzitonenblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-

30

35

- 2 -

Eigenschaften führen. Auch für fluoreszierende OLEDs gibt es bei diesen Materialien noch Verbesserungsbedarf.

5 In der US 2004/0048101 werden elektronenblockierende Schichten und diese enthaltende OLEDs offenbart, die einen Metallkomplex umfassen, der zwischen einem und drei bidentaten Liganden enthalten kann. Diese Liganden bestehen aus einem Pyrazolring, der in 1-Position mit einem Phenylring verknüpft ist. Die Liganden binden jeweils über die 2-Position der beiden Ringe an das Metallatom. Der Metallkomplex enthält  
10 gegebenenfalls weitere mono- oder bidentate Liganden. Das Metallatom ist bevorzugt Iridium.

15 Die US 2008/0093988 offenbart einen bestimmten OLED-Aufbau mit mehreren emittierenden Schichten. Dabei ist dieser Device-Aufbau durch die Anwesenheit einer elektronen- bzw. exzitonenblockierenden Schicht zwischen den emittierenden Schichten charakterisiert. Für diese Schicht wird ein Lochtransportmaterial in Kombination mit Ir(ppy)<sub>3</sub> eingesetzt.

20 Die WO 04/084260 offenbart OLEDs umfassend eine Schicht, die ein Lochtransportmaterial und ein elektronenblockierendes Material enthält, wobei diese Schicht bevorzugt Verbindungen mit einer Triarylstruktur enthält, die auch als sich wiederholende Einheit in einem Polymer auftreten kann.

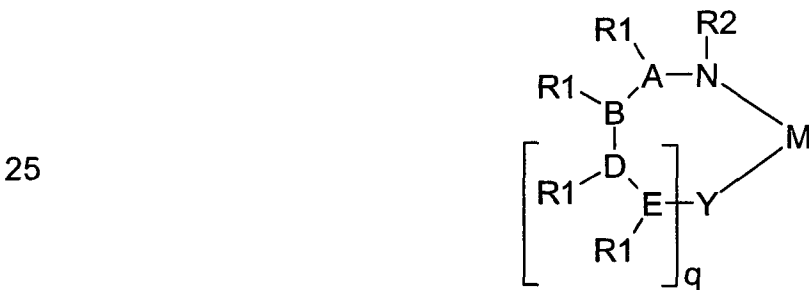
25 Die WO 07/120788 offenbart OLEDs mit einer zwischen den Elektroden befindlichen organischen Schicht, die eine Phthalimidverbindung enthält. Dabei wird die Phthalimidverbindung unter anderem in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt.

30 Aus der WO 08/034758 sind OLEDs bekannt, die in mindestens einer der Schichten mindestens eine Verbindung mit wenigstens einem Strukturelement des Carbazols enthalten, wobei das Stickstoffatom des Carbazols mit verschiedenen organischen Resten substituiert oder selbst gänzlich durch andere Heteroatome oder funktionelle Gruppen, die Heteroatome enthalten, ersetzt sein kann. Die vorgenannte Verbindung kann dabei die  
35 Funktion eines Lochblockier- und/oder Exzitonenblockiermaterials erfüllen.

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

10 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Betriebsspannung. Dies gilt insbesondere für blau und grün phosphoreszierende  
 15 Elektrolumineszenzvorrichtungen. Diese Verbindungen und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen enthaltend mindestens eine Teilstruktur gemäß Formel (1),



Formel (1),

30 worin

M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge oder Sn;

35 q 0 oder 1 ist;

- 4 -

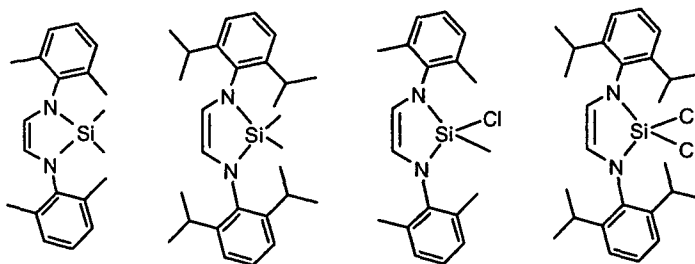
- 5 A, B, D und E jeweils ein C-Atom ist; dabei liegt zwischen A und B eine Doppelbindung bzw. eine aromatische Bindung vor, wenn A nicht mit N ein aromatisches System aufspannt, und es liegt zwischen A und B eine Einfachbindung vor, wenn A mit N ein aromatisches System aufspannt; weiterhin liegt zwischen D und E eine Doppelbindung bzw. eine aromatische Bindung vor, wenn E nicht mit Y ein aromatisches System aufspannt, und es liegt zwischen D und E eine Einfachbindung vor, wenn E mit Y ein aromatisches System aufspannt;
- 10 Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NR<sub>2</sub>, O und S;
- 15 R1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C, Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sub>3</sub>, P(=O)(R<sub>3</sub>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub>, O, S oder CONR<sub>3</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein können, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sub>1</sub> ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann;
- 30
- 35 R2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann, wobei eine oder

- 5 -

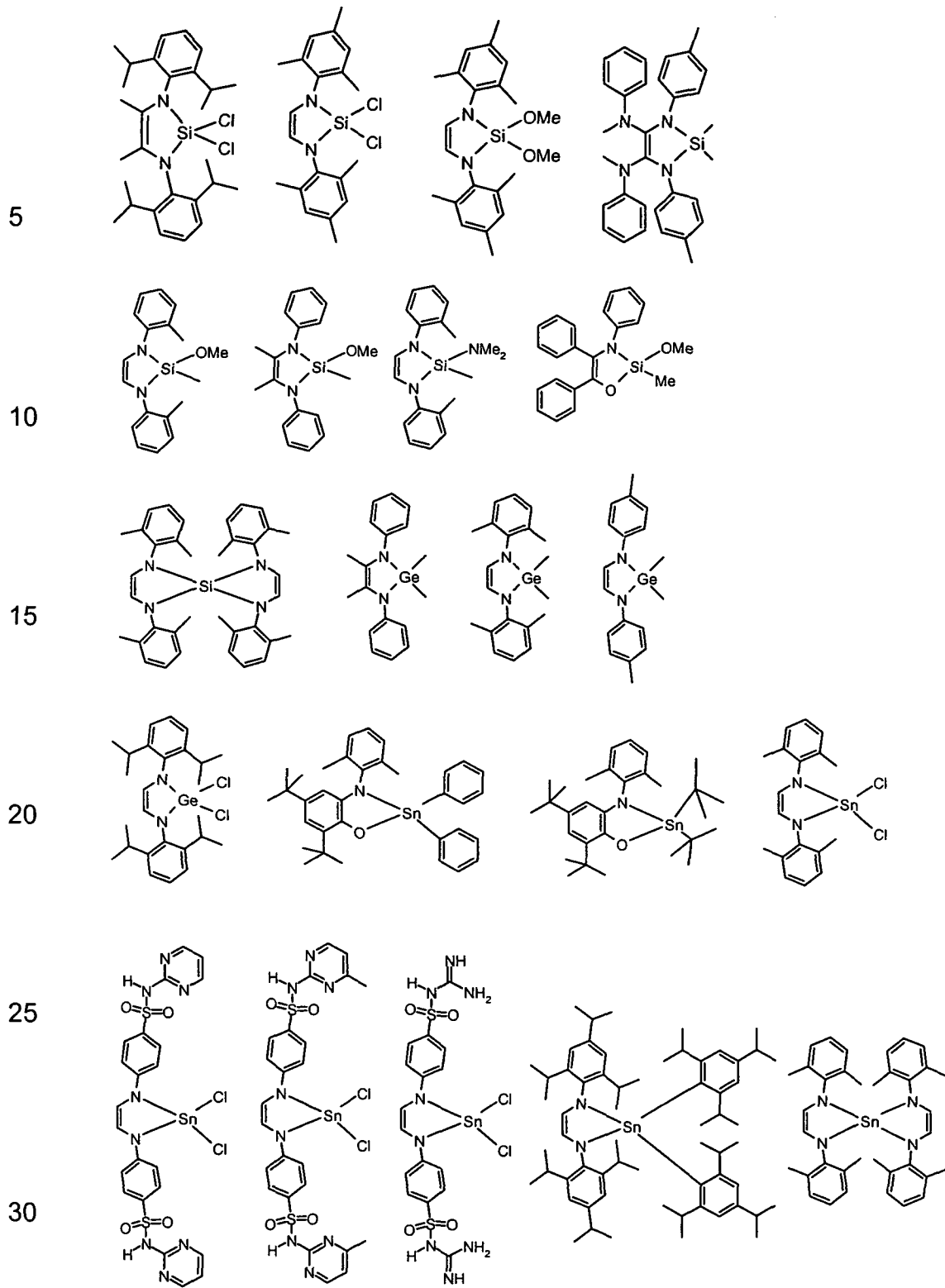
mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C oder C=O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme; mit der Maßgabe, dass in der Struktur gemäß Formel (1) mindestens eine Gruppe R<sub>2</sub> vorhanden ist, welche ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem darstellt, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann; dabei können optional solche R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die in der Teilstruktur gemäß Formel (1) in 1,2-Position zueinander benachbart stehen, ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann;

R<sub>3</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sub>3</sub> miteinander ein mono- oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgeschlossen:



35



- 7 -

Dabei kann die Bindung zwischen M und N bzw. Y entweder koordinativ, also wie in einem Ligandenfeld, oder kovalent sein, wobei die Bindungsart durch das Metall bzw. Halbmetall M bestimmt wird.

5 Bevorzugt ist der Ligand bzw. die Gruppe, die an M bindet bzw. koordiniert, nicht Teil einer Porphinstruktur bzw. eines Porphyrinderivats. Bevorzugt enthält diese Struktur also keine vier Pyrrolgruppen bzw. Pyrrol-derivate, welche zu einer cyclischen Struktur gebunden sind.

10 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 Aryl-  
15 gruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, etc., verstanden.

20 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 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  
25 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 %  
30 der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere

35



Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe, die typischerweise 1 bis 40  
5 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl,  
10 Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy,  
15 n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio,  
20 i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch  
30 R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C, Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sub>3</sub>, P(=O)(R<sub>3</sub>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub>, O, S oder CONR<sub>3</sub> ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub>, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder Cl, besonders bevorzugt F ersetzt sein. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch  
35

jeweils mit den oben genannten Resten R2 oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen, die nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung der an M koordinierenden oder kovalent bindenden Reste bzw. Liganden so gewählt wird, dass sie die Ladung von M kompensieren.

In den Verbindungen der vorliegenden Erfindung können R1, R2, R3 und Y jeweils unabhängig voneinander bei jedem Auftreten in einer Struktur oder Teilstruktur entweder gleich oder verschieden sein. Insbesondere können solche R1 und R2, die in der Teilstruktur gemäß Formel (1) in 1,2-Position zueinander benachbart stehen, ein monocyclisches oder poly-

cyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Bevorzugt bilden in diesen Fällen in 1,2-Position zueinander benachbart stehende R1 dann miteinander kein Ringsystem.

5 Durch die vorliegende Erfindung werden insbesondere Verbindungen bereitgestellt, enthaltend die oben aufgeführte Teilstruktur der Formel (1), wobei  $q = 0$  ist, zwischen A und B eine Einfachbindung besteht, solche R1 und R2, die in der Teilstruktur gemäß Formel (1) in 1,2-Position zueinander benachbart stehen, ein monocyclisches oder polycyclisches,  
10 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

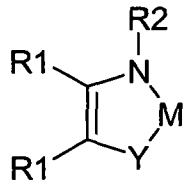
Durch die vorliegende Erfindung werden weiterhin insbesondere Verbindungen bereitgestellt, enthaltend die oben aufgeführte Teilstruktur der Formel (1), wobei  $q = 0$  ist, zwischen A und B eine Doppelbindung  
15 besteht, und die zwei in der Teilstruktur gemäß Formel (1) zueinander benachbart stehenden Substituenten R1 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem, bilden.

20 Durch die vorliegende Erfindung werden weiterhin insbesondere Verbindungen bereitgestellt, enthaltend die oben aufgeführte Teilstruktur der Formel (1), wobei  $q = 1$  ist, zwischen A und B eine Doppelbindung besteht, zwischen D und E eine Doppelbindung besteht, zwei oder jeweils zwei in  
25 der Teilstruktur gemäß Formel (1) in 1,2-Stellung zueinander benachbart stehende Substituenten R1 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, insbesondere ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem bilden.

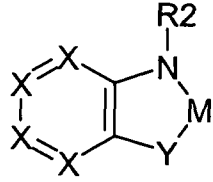
30 Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen, enthaltend eine Teilstruktur gemäß Formel (2) bis (8),

35

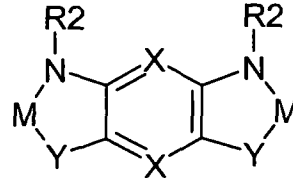
5



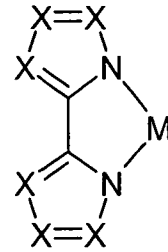
Formel (2)



Formel (3)

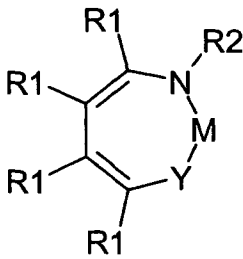


Formel (4)

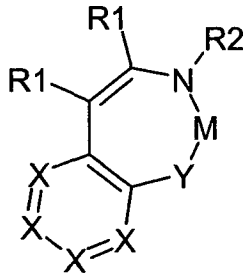


Formel (5)

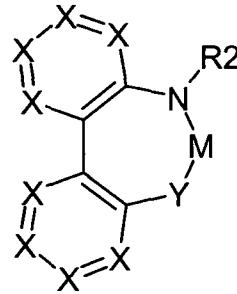
10



Formel (6)



Formel (7)



Formel (8)

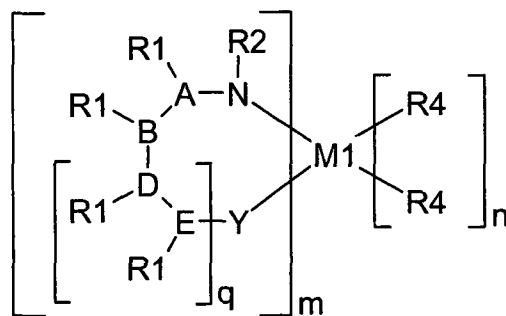
15

worin M, R1, R2, R3 und Y wie oben definiert sind und X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus CR1 und N.

20

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß einer oder mehrerer der oben aufgeführten Ausführungsformen mit einer Struktur gemäß Formel (9),

25



30

Formel (9)

35

worin A, B, D, E, R1, R2, R3, Y und q wie oben definiert sind und weiterhin gilt:

- 12 -

M1 ist Si, Ge oder Sn;

5 R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, I, N(R3)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen  
10 oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, Ge(R3)<sub>2</sub>, Sn(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O, S oder CONR3 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,  
15 das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein können, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr Substituenten R4 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches,  
20 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann;

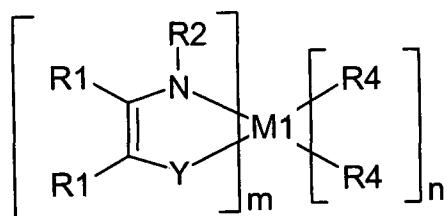
m ist 1 oder 2;

25 n ist (2 - m).

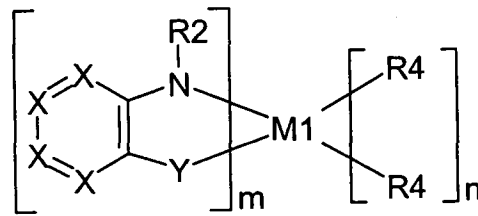
In einer bevorzugten Ausführungsform der Formel (9) ist q = 0.

30 Bevorzugte Verbindungen der Formel (9) sind weiterhin die Verbindungen gemäß einer der Formeln (10) bis (17),

35

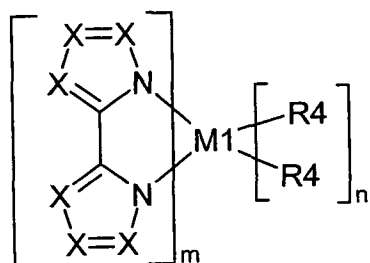


Formel (10)

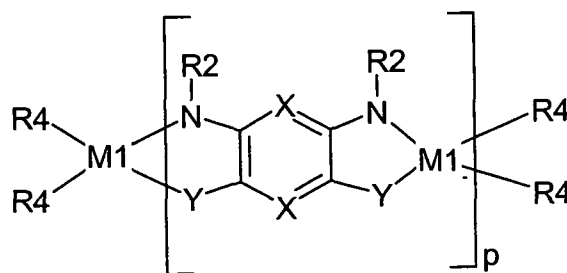


Formel (11)

5



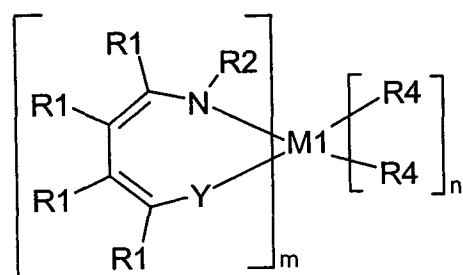
Formel (12)



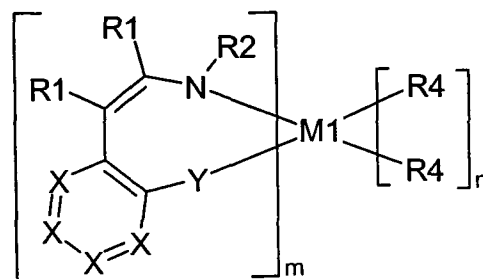
Formel (13)

10

15



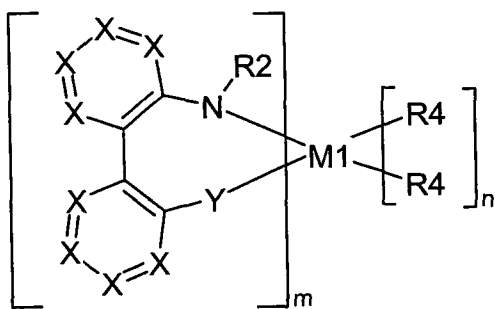
Formel (14)



Formel (15)

20

25

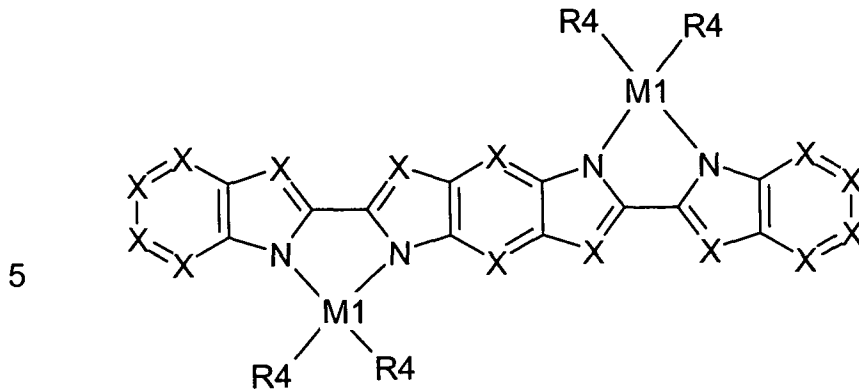


Formel (16)

30

35

- 14 -



Formel (17)

10 worin M1, R1, R2, R3, R4, X, Y, m und n wie oben definiert sind und p eine ganze Zahl von 1 bis 100.000, bevorzugt 1 bis 10.000, besonders bevorzugt 1 bis 100, ganz besonders bevorzugt 1 ist.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (9) bis (17) ist  $m = 2$  und  $n = 0$ .

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (9) bis (17), in denen M1 für Si oder Ge steht, insbesondere Si.

20 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9) bis (17), in denen Y für NR2 oder O steht, insbesondere NR2.

25 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9) bis (17), in denen X für CR1 steht.

30 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9) bis (17), in denen R4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, Ge(R3)<sub>2</sub>, Sn(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O, S oder CONR3 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem

35

mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr Substituenten R4 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann.

- Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9) bis (17), wobei
- (i)  $q = 0$  ist und zwischen A und B ein Einfachbindung besteht;
  - (ii) M1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, Sn, bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, am meisten bevorzugt Si ist;
  - (iii) Y gleich NR2 ist;
  - (iv) R1 und R2, die in der Struktur gemäß Formel (1) in 1,2-Position zueinander benachbart stehen, bevorzugt zusammen mit dem zu R1 sich in 1-Stellung befindlichen C-Atom und dem zu R2 sich in 1-Stellung befindlichen N-Atom, ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, weiter bevorzugt zusammen mit dem zu R1 sich in 1-Stellung befindlichen C-Atom und dem zu R2 sich in 1-Stellung befindlichen N-Atom ein monocyclisches heteroaromatisches Ringsystem, am meisten bevorzugt einen Pyrrolring bilden, wobei das Ringsystem mit einem oder mehreren Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl oder CN, bevorzugt F oder Cl, am meisten bevorzugt F ersetzt sein können, substituiert sein kann, wobei das Ringsystem bevorzugt unsubstituiert ist; und
  - (v)  $m = 1$  oder  $2$  und  $n = (2 - m)$ , bevorzugt  $m = 2$  und  $n = 0$  ist.

Bevorzugte Ausführungsformen sind weiterhin Verbindungen gemäß einer der oben genannten Formeln, wobei

- (i)  $q = 1$  ist, zwischen A und B eine Doppelbindung bzw. aromatische Bindung besteht und zwischen D und E eine Doppelbindung bzw. aromatische Bindung besteht;
- (ii) M1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, Sn, bevorzugt bestehend aus Si oder Ge, am meisten bevorzugt Si ist;



- 16 -

- (iii) Y gleich NR<sub>2</sub> ist;
- (iv) R<sub>2</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R<sub>2</sub> miteinander ein mono- oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, bevorzugt R<sub>2</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sein können, am meisten bevorzugt R<sub>2</sub> ein Phenylring ist, wobei das Ringsystem mit einem oder mehreren Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl oder CN, bevorzugt F oder Cl, am meisten bevorzugt F ersetzt sein können, substituiert sein kann, wobei das Ringsystem bevorzugt unsubstituiert ist;
- (v) die zwei an A und B benachbarten Substituenten R<sub>1</sub>, bevorzugt zusammen mit A und B, und die zwei an D und E benachbarten Substituenten R<sub>1</sub>, bevorzugt zusammen mit D und E, jeweils ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, weiter bevorzugt die zwei an A und B benachbarten Substituenten R<sub>1</sub> zusammen mit A und B, und die zwei an D und E benachbarten Substituenten R<sub>1</sub> zusammen mit D und E, jeweils ein monocyclisches aromatisches Ringsystem, am meisten bevorzugt jeweils einen Phenylring bilden, wobei das Ringsystem mit einem oder mehreren Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl oder CN, bevorzugt F oder Cl, am meisten bevorzugt F ersetzt sein können, substituiert sein kann, wobei das Ringsystem bevorzugt unsubstituiert ist; und
- (vi) m 1 oder 2 und n = (2 - m), bevorzugt m = 2 und n = 0 ist.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der oben aufgeführten Formeln, in denen:

35

- 17 -

M1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, bevorzugt Si;

R1 definiert wie oben definiert ist;

5 R2 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, in dem optional ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sind, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R3 substituiert sein kann;

10 X gleich CR1 ist;

Y gleich NR2 ist.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R2 für Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann.

20 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, welche symmetrisch aufgebaut sind und gleich substituiert sind. Diese Bevorzugung lässt sich durch die leichtere synthetische Zugänglichkeit dieser Verbindungen begründen.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen hat sich das im Folgenden beschriebene Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt. Dazu wird eine Verbindung  $M(\text{Hal})_{2m}(\text{R4})_{2n}$ , insbesondere eine Verbindung  $M(\text{Hal})_4$ , wobei Hal für Cl, Br oder I steht, mit einem entsprechenden Diamin, einem Aminoalkohol, einem Aminothiol oder der jeweiligen deprotonierten Verbindung umgesetzt.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen durch Umsetzung von  $M(\text{Hal})_{2m}(\text{R4})_{2n}$ , insbesondere  $M\text{Hal}_4$ , wobei M, m und n die oben genannte Bedeutung haben und Hal für Cl, Br oder I steht, mit einem entsprechenden Diamin, einem Aminoalkohol, einem Aminothiol oder der jeweiligen deprotonierten Verbindung.

35

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

Eine weitere Möglichkeit der Polymerisation besteht in der Umsetzung einer Verbindung  $MHal_4$ , wobei Hal für Cl, Br oder I steht, beispielsweise  $SiCl_4$ , mit einem Tetramin, welches dann den Liganden bildet.

Eine weitere Möglichkeit zur Polymerisation besteht darin, die oben genannten erfindungsgemäßen Verbindungen mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen zu funktionalisieren und diese dann zu polymerisieren. Beispiele für solche funktionellen Gruppen sind Alkene bzw. Alkenderivate oder Oxetane. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Polymere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

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

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1) bis (17) zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind.

5 Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468),

10 Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und

15 Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten. Außerdem können die Polymere entweder einpolymerisiert oder als Blend eingemischt Triplett-Emitter enthalten. Gerade die Kombination von Einheiten gemäß den Formeln (1)

20 bis (17) mit Triplett-Emittern führt zu besonders guten Ergebnissen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Strukturen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren

25 gemäß SUZUKI oder mit primären oder sekundären Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Verbindungen, in welchen ein Hauptgruppenelement oder ein Übergangsmetall mit einem oder mehreren Substituenten bzw. Liganden, wie oben

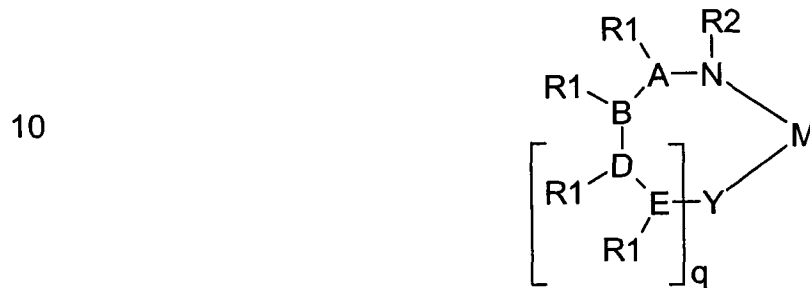
30 beschrieben, substituiert bzw. koordiniert ist, insbesondere die oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, eignen sich besonders für die Verwendung in einem organischen elektronischen Bauteil. Dabei wird unter einem organischen elektronischen Bauteil eine Vorrichtung

35 verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine

- 20 -

organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung enthaltend mindestens eine Teilstruktur gemäß Formel (1\*)



Formel (1\*),

15

worin gilt:

20 M ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo und W;

25 R2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigten oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R3C=CR3, C≡C oder C=O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme; dabei können optional solche R1 und R2, die in der Teilstruktur gemäß Formel (1\*) in 1,2-Position zueinander benachbart stehen, ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem

30

35

bilden, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann;

die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben genannten Bedeutungen;

5

oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers enthaltend diese Teilstruktur in organischen elektronischen Bauteilen.

10

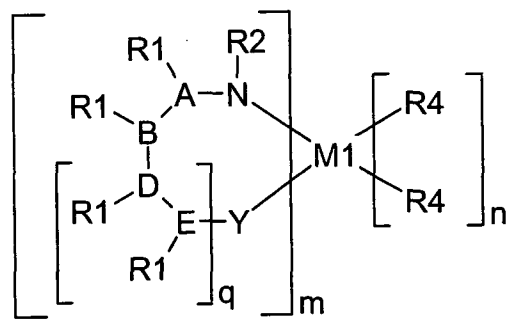
Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Bauteile, insbesondere organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), organische Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting device“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), besonders bevorzugt phosphoreszierende OLEDs, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen mit einer Teilstruktur der oben abgebildeten Formel (1\*) bzw. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend diese Teilstruktur.

20

25

Besonders bevorzugt sind organische elektronische Vorrichtungen, enthaltend Verbindungen der Formel (9\*),

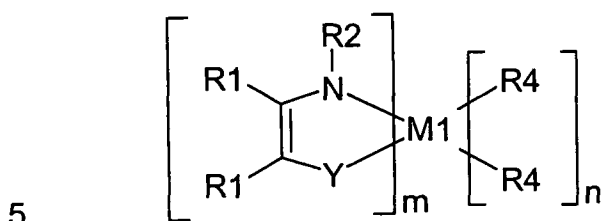
30



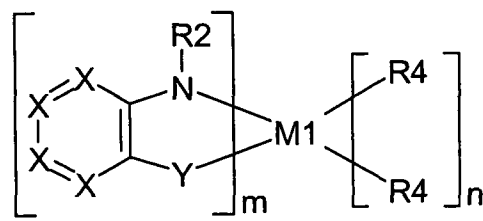
Formel (9\*)

35

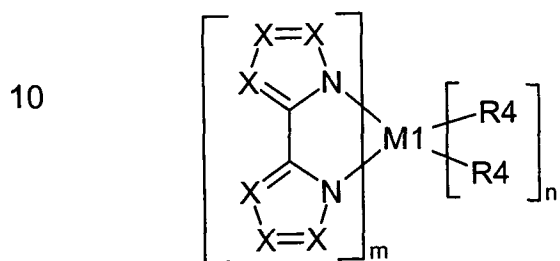
bzw. insbesondere der Formeln (10\*) bis (17\*),



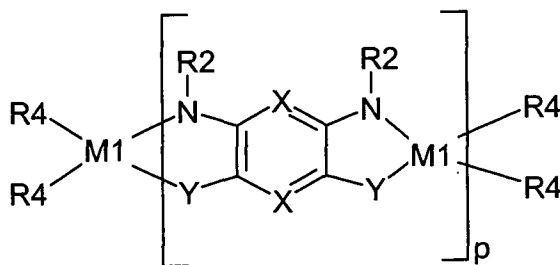
Formel (10\*)



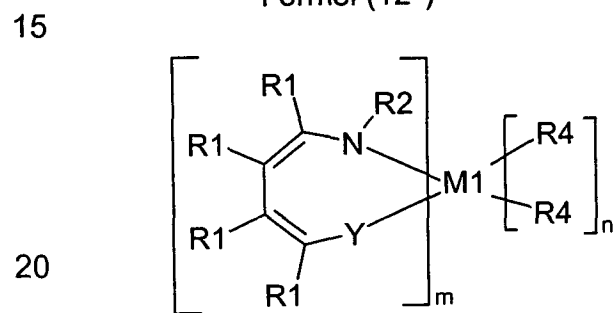
Formel (11\*)



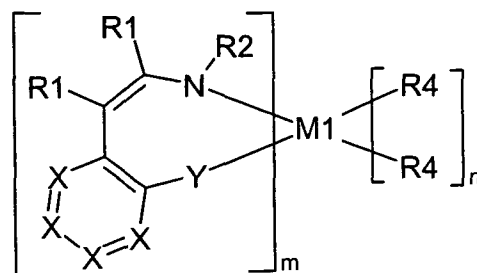
Formel (12\*)



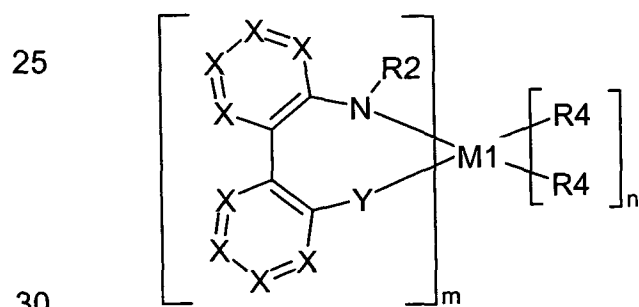
Formel (13\*)



Formel (14\*)

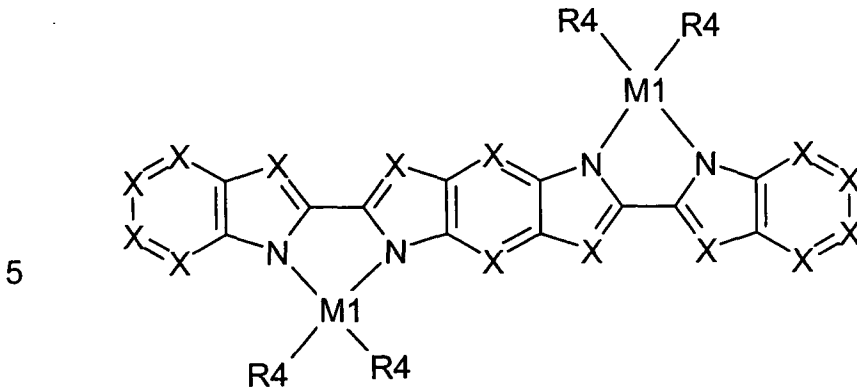


Formel (15\*)



Formel (16\*)

- 23 -



Formel (17\*)

10

worin R2 die oben bei Formel (1\*) aufgeführten Bedeutungen hat, M1 ausgewählt ist aus Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo und W und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die oben bei Formel (1) bis (17) genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:

15

m ist 1 oder 2 für M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr oder Hf, und 1, 2 oder 3 für M1 = Cr, Mo oder W;

20

n ist (2 – m) für M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr oder Hf, und (3 – m) für M1 = Cr, Mo oder W.

Für die verwendeten Symbole gilt dieselbe Bevorzugung, wie oben beim Stoffschutz ausgeführt.

25

Bevorzugt sind daher Verbindungen gemäß den Formeln (9\*) bis (17\*) mit m = 2 und n = 0.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), in denen M1 für Si oder Ge steht, insbesondere Si.

30

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), in denen Y für NR2 oder O steht, insbesondere NR2.

35

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), in denen X für CR1 steht.



Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), in denen R4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, Ge(R3)<sub>2</sub>, Sn(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O, S oder CONR3 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr Substituenten R4 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), in denen:

- 20 M1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si und Ge, bevorzugt Si;
- R1 definiert wie oben definiert ist;
- 25 R2 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, in dem optional ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sind, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R3 substituiert sein kann;
- 30 X gleich CR1 ist;
- Y gleich NR2 ist.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*) steht R2 für Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl,

- 25 -

welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann.

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 und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

Die Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß den Formeln (9\*) bis (17\*) in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht in

einer phosphoreszierenden OLED oder in einer emittierenden Schicht als Matrix für phosphoreszierende Emitter eingesetzt. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen für die Verbindungen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß den Formeln (9) bis (17).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1\*) bzw. gemäß Formel (9\*) bis (17\*) als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder 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 Verbindung gemäß Formel (9\*) bis (17\*) als Matrixmaterial enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, gilt hierfür das oben ausgeführte.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1\*) bzw. (9\*) bis (17\*) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand  $> 1$ , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Iridium- und Platinkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1\*) bzw. (9\*) bis (17\*) und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1\*) bzw. (9\*) bis (17\*) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008033943.1, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008036982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746 oder Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578.

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

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik

- 28 -

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. Bevorzugte Liganden sind 2-Phenylpyridin-Derivate, 7,8-Benzochinolin-Derivate, 2-(2-Thienyl)pyridin-Derivate, 2-(1-Naphthyl)pyridin-Derivate, 1-Phenylisochinolin-Derivate oder 2-Phenylchinolin-Derivate. Alle diese Verbindungen können substituiert sein, z. B. für Blau mit Fluor-, Cyano- und/oder Trifluormethylsubstituenten. Auxiliäre Liganden sind bevorzugt Acetylacetonat oder Pikrinsäure.

Insbesondere geeignet sind auch Komplexe von Pt oder Pd mit tetradentaten Liganden (US 2007-0087219 A1), Pt-Porphyrinkomplexe mit vergrößertem Ringsystem (US 2009/0061681 A1) und Ir-Komplexe geeignet, z. B. 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H, 23H-porphyrin-Pt(II), Tetraphenyl-Pt(II)-tetrabenzoporphyrin (US 2009/0061681 A1), *Cis*-Bis(2-phenylpyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Pt(II), *Cis*-Bis(2-(2'-thienyl)pyridinato-N,C<sup>3'</sup>)Pt(II), *Cis*-Bis(2-(2'-thienyl)chinolinato-N,C<sup>5'</sup>)Pt(II), (2-(4,6-Difluorophenyl)pyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Pt(II)(acetylacetonat), oder Tris(2-phenylpyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>), Bis(2-phenylpyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III)(acetylacetonat) (Ir(ppy)<sub>2</sub>-acetylacetonat, US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et.al. Nature 403, (2000), 750-753), Bis(1-phenylisochinolinato-N,C<sup>2'</sup>)(2-phenylpyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Iridium(III), Bis(2-phenylpyridinato-N,C<sup>2'</sup>)(1-phenylisochinolinato-N,C<sup>2'</sup>)Iridium(III), Bis(2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C<sup>3'</sup>)Iridium(III)-(acetylacetonat), Bis(2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Iridium(III)-(picolinat) (Firpic), Bis(2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III)-(tetrakis(1-pyrazolyl)borat), Tris(2-(biphenyl-3-yl)-4-tert-butylpyridin)iridium(III), (ppz)<sub>2</sub>Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), (45ooppz)<sub>2</sub>Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1), Derivate von 2-Phenylpyridin-Ir-Komplexen, wie z. B. Tris(2-phenylisochinolinato-N,C)Ir(III), Bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C<sup>3'</sup>)Ir(acetylacetonat) ([Btp<sub>2</sub>Ir(acac)]), Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624). Weitere phosphoreszierende Emitter mit tridentaten Liganden werden beschrieben in US 6824895. Rot emittierende phosphoreszente Komplexe findet man in US 6835469, US 6830828 und US 2001/0053462.

35

- 29 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1\*) bzw. (9\*) bis (17\*) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht eingesetzt. Dabei wird unter einer Lochinjektionsschicht eine Schicht verstanden, welche direkt an eine elektrisch leitfähige Schicht angrenzt. Unter einer Lochtransportschicht wird eine Schicht verstanden, welche zwischen einer Lochinjektionsschicht und der emittierenden Schicht bzw. einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht liegt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein.

In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1\*) bzw. (9\*) bis (17\*) in einer Elektronenblockierschicht bzw. einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt. Unter einer Elektronenblockierschicht wird eine Schicht verstanden, welche auf Anodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt. Diese kann auch Exzitonen-blockierende Eigenschaften aufweisen. Durch die Lage von HOMO und LUMO des Materials der Elektronenblockierschicht wird der Übertritt von Elektronen aus der emittierenden Schicht in die Lochtransportschicht verringert. Insbesondere bei phosphoreszierenden OLEDs kann die Verwendung einer solchen Elektronenblockierschicht zu Vorteilen führen.

Es ist weiterhin möglich, die erfindungsgemäße Verbindung sowohl in einer Elektronenblockierschicht bzw. Exzitonenblockierschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu 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 Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 05/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht

- 30 -

als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 09/030981 beschrieben.

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 von üblicherweise kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

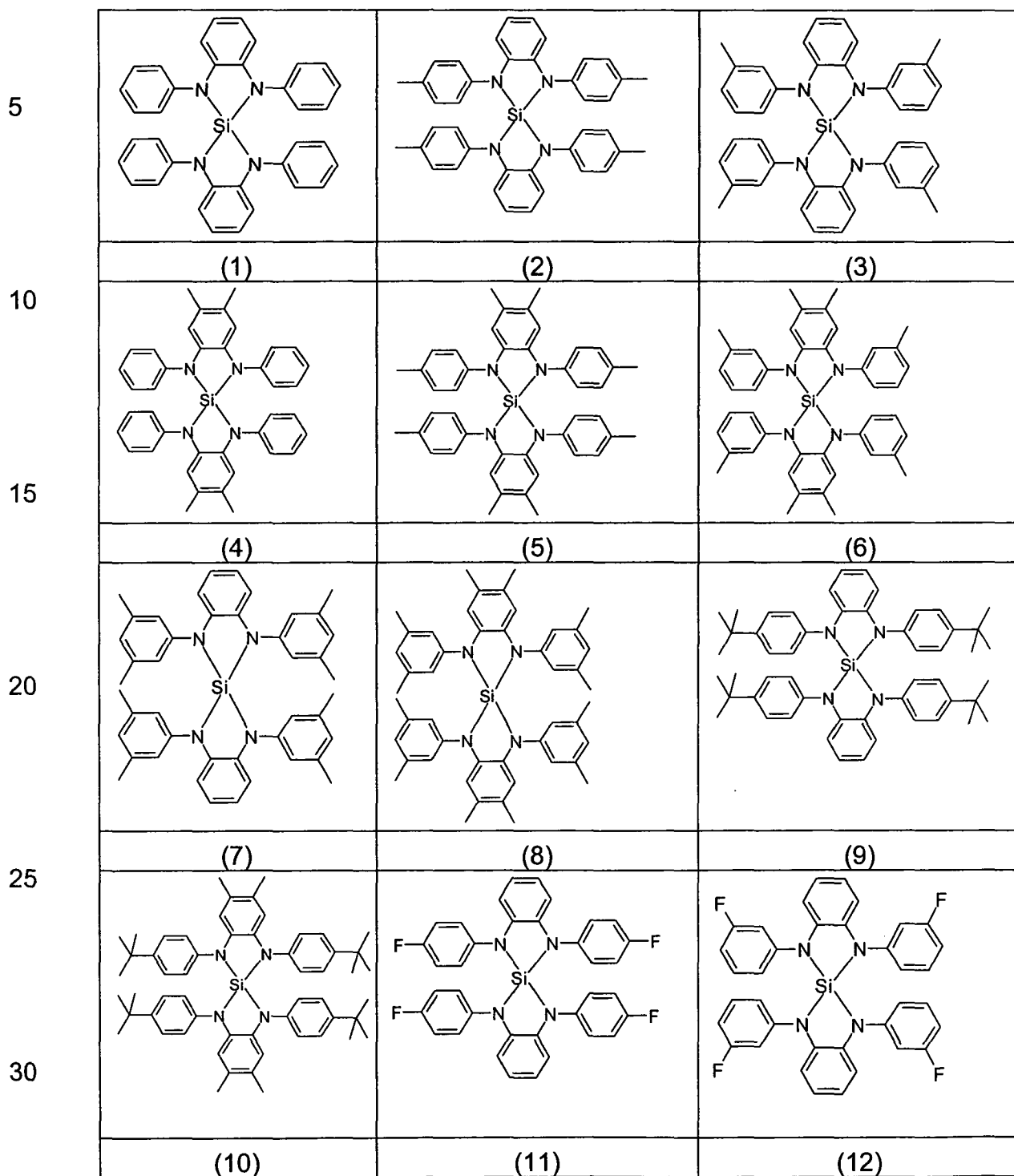
Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  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. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

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

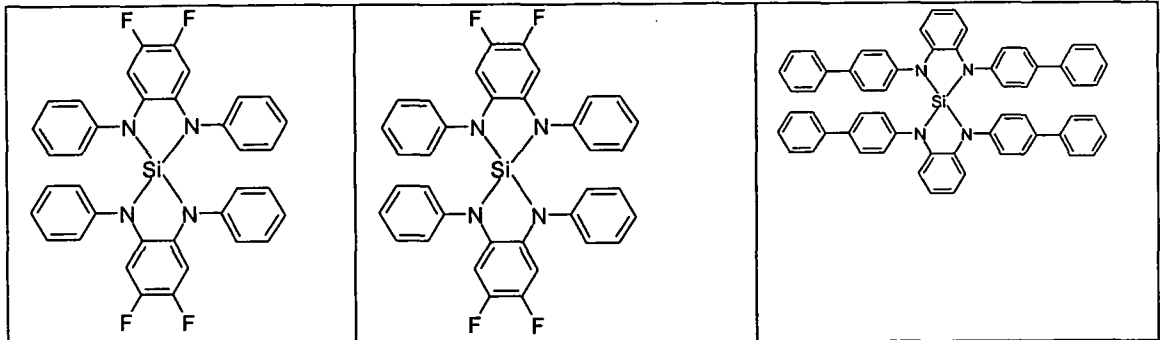
Beispiele für bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen bzw. Verbindungen, wie sie

bevorzugt in organischen elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden können, sind die Verbindungen der folgenden Strukturen (1) bis (284).





5

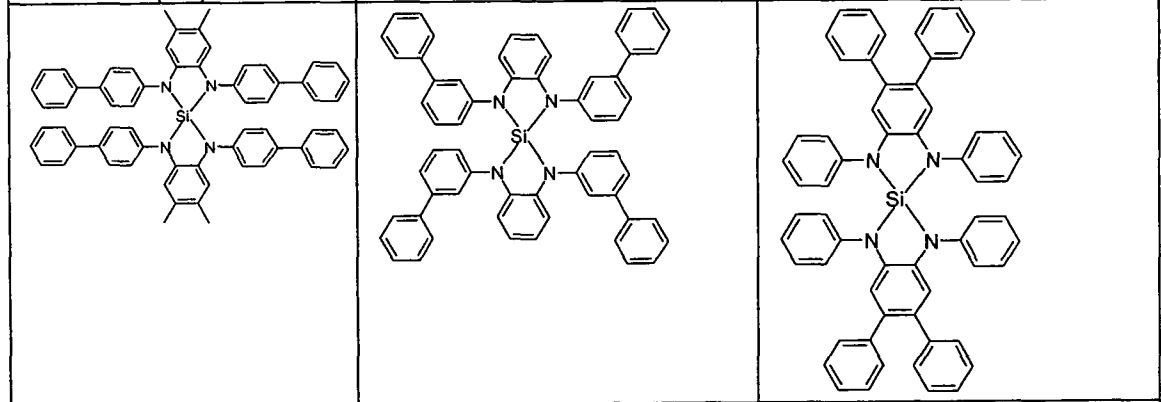


(13)

(14)

(15)

10



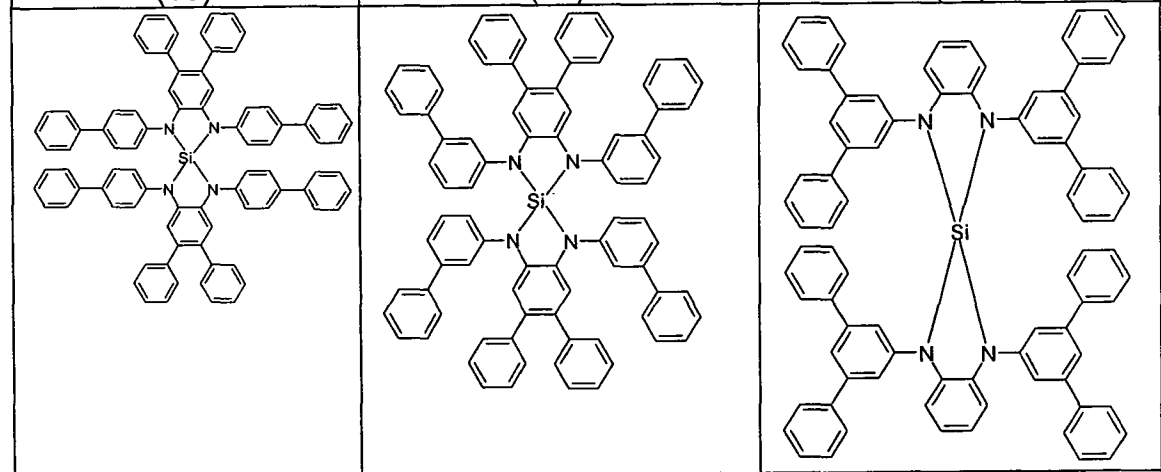
(16)

(17)

(18)

15

20



(19)

(20)

(21)

25

30

35

5

10

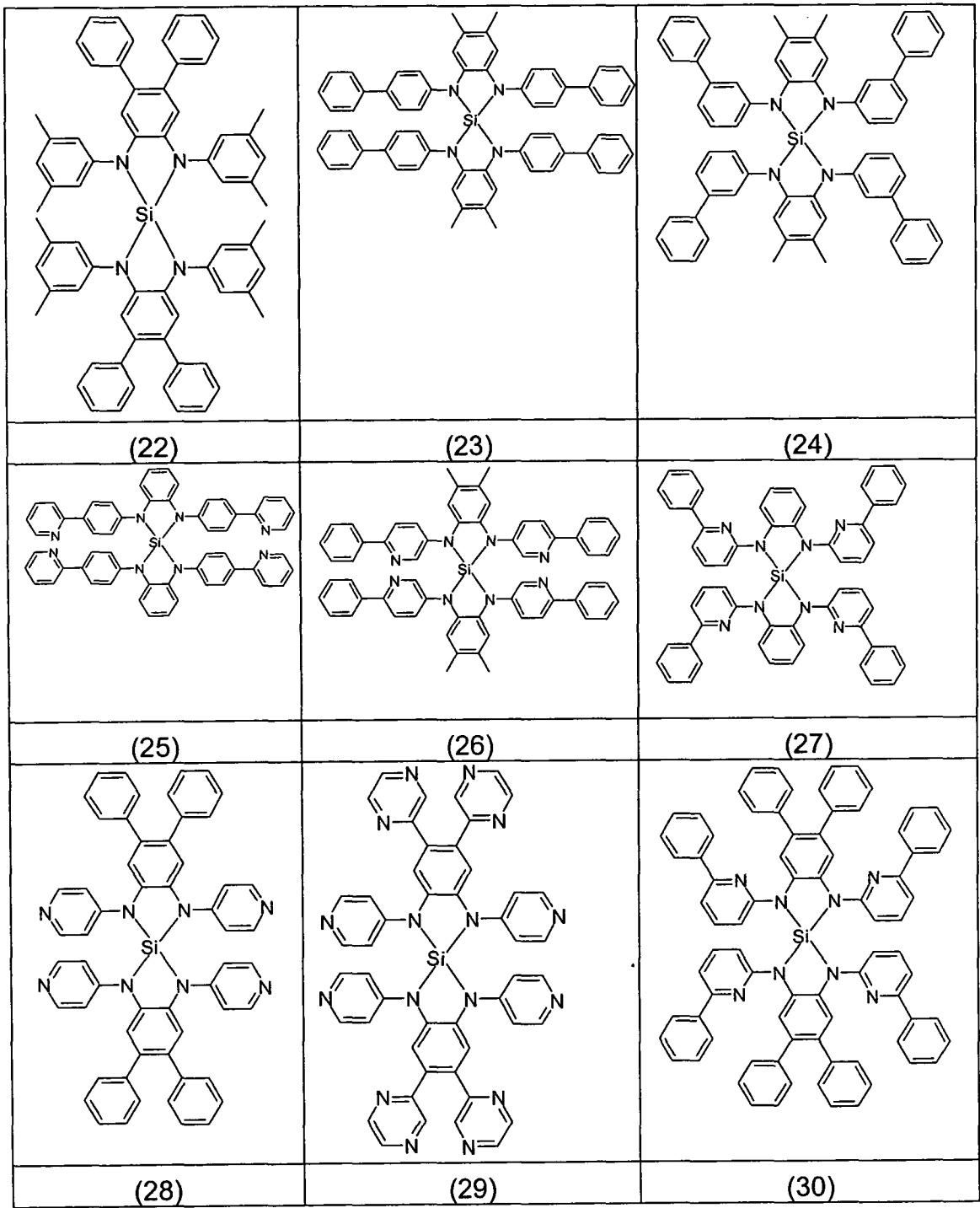
15

20

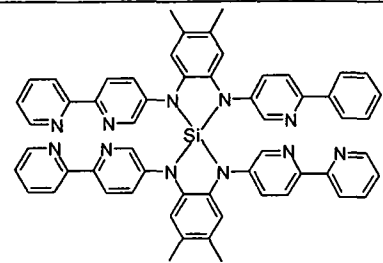
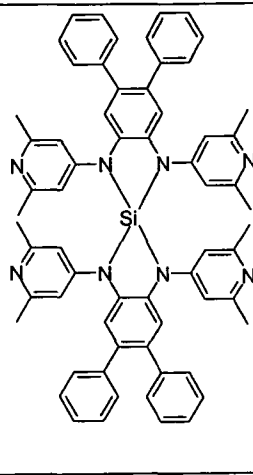
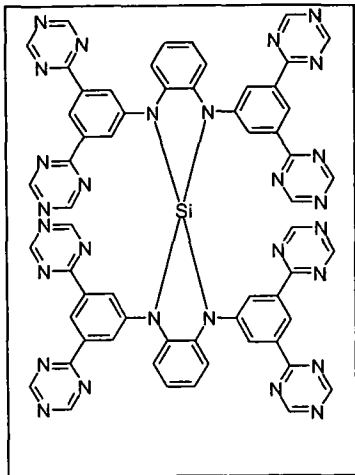
25

30

35



5



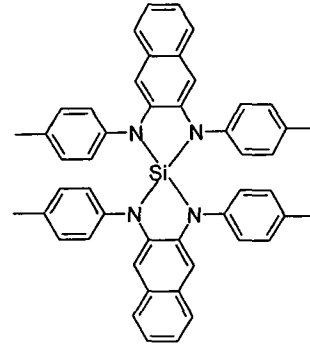
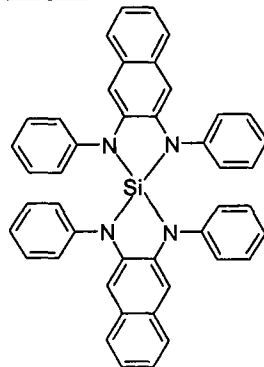
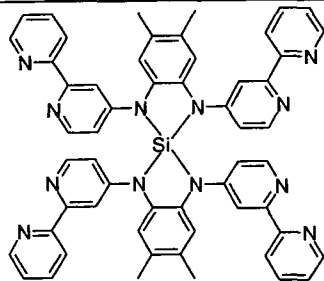
10

(31)

(32)

(33)

15



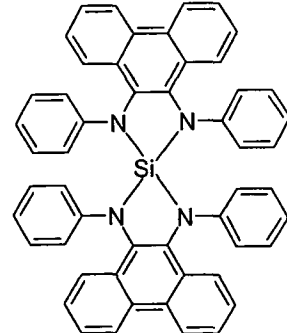
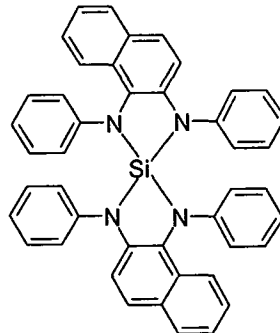
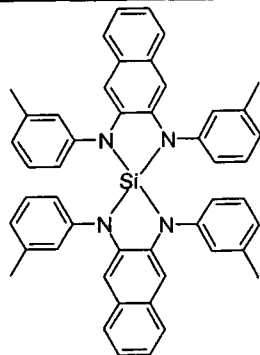
20

(34)

(35)

(36)

25



30

(37)

(38)

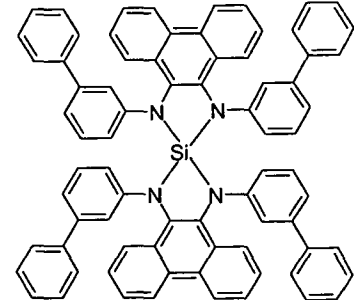
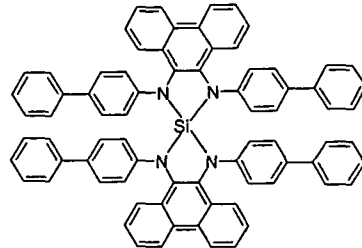
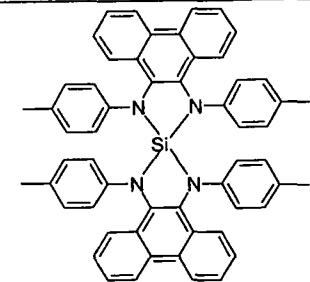
(39)

35

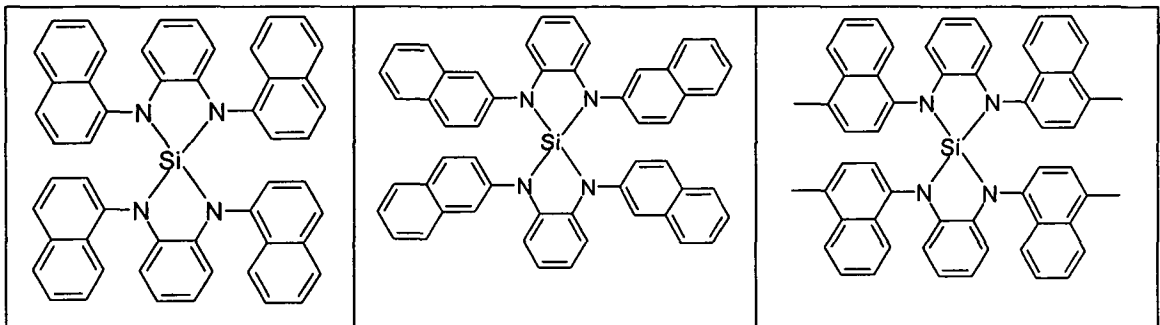
(40)

(41)

(42)



5

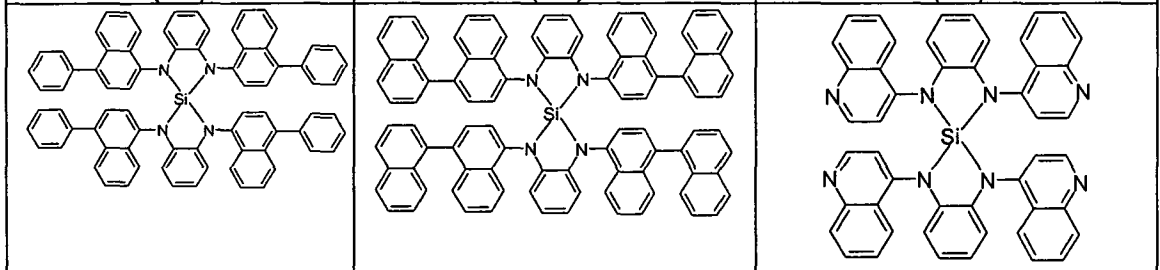


(43)

(44)

(45)

10

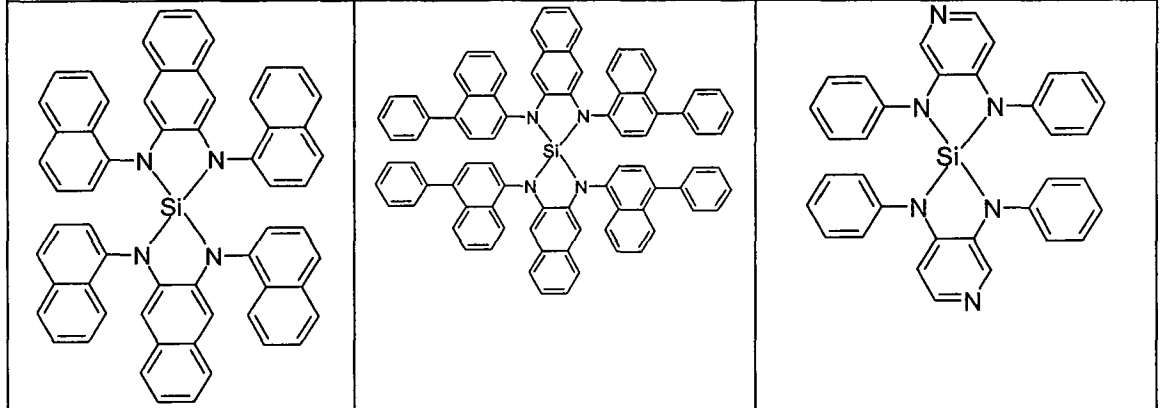


(46)

(47)

(48)

15



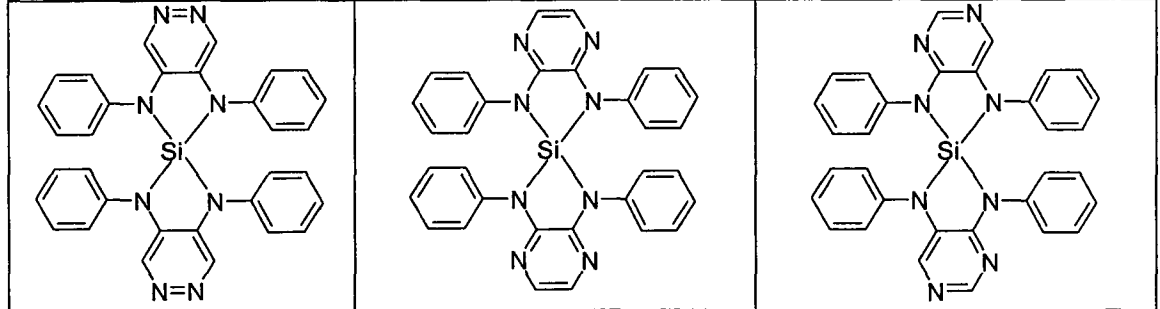
20

(49)

(50)

(51)

25



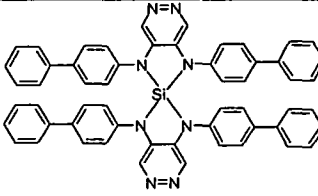
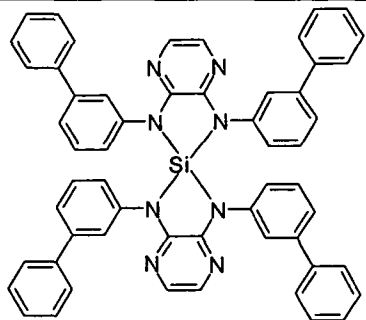
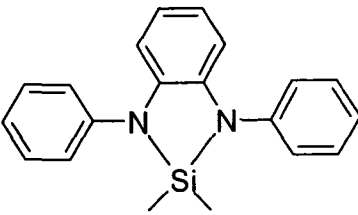
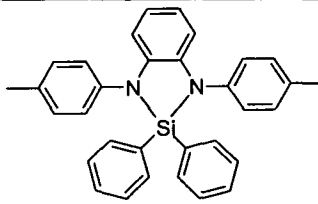
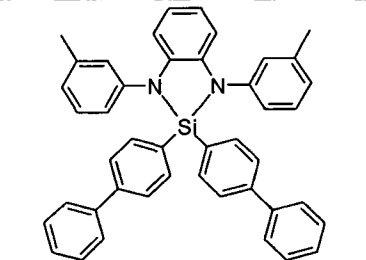
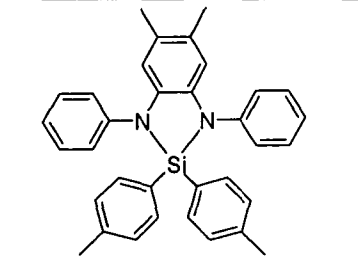
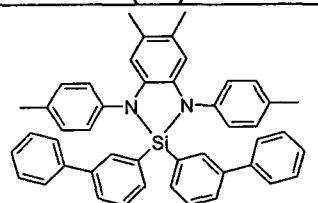
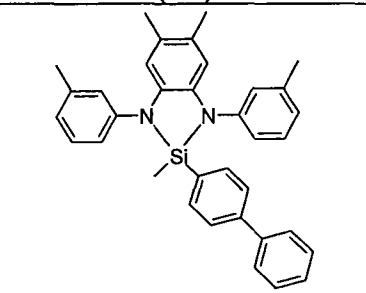
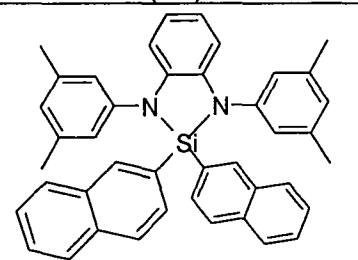
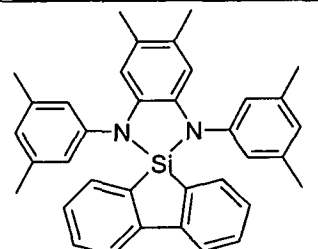
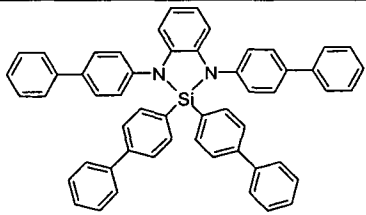
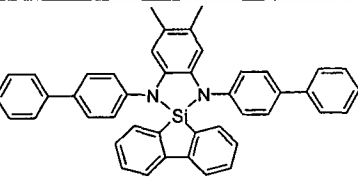
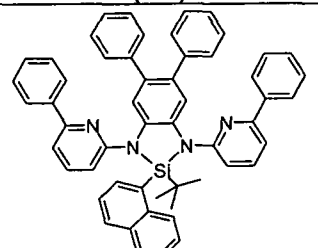
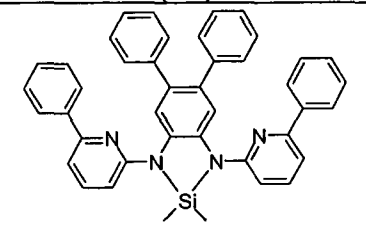
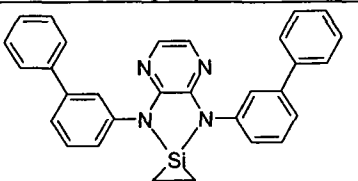
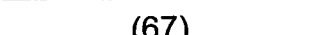
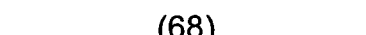
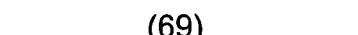
30

(52)

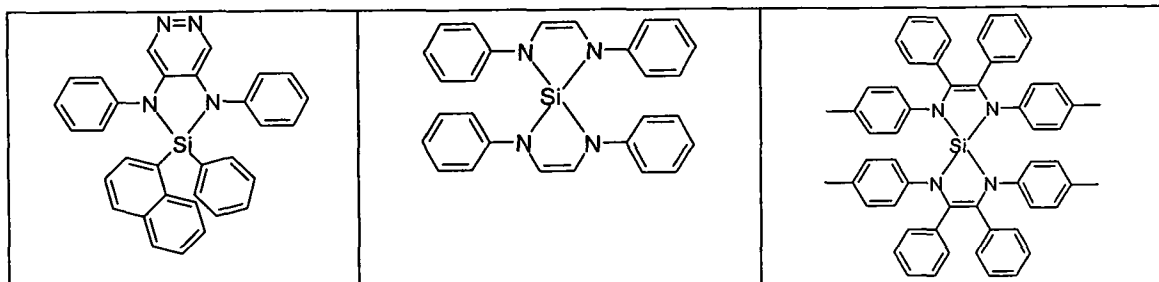
(53)

(54)

35

5			
	(55)	(56)	(57)
10			
	(58)	(59)	(60)
15			
	(61)	(62)	(63)
20			
	(64)	(65)	(66)
25			
	(67)	(68)	(69)
30			
35			

5

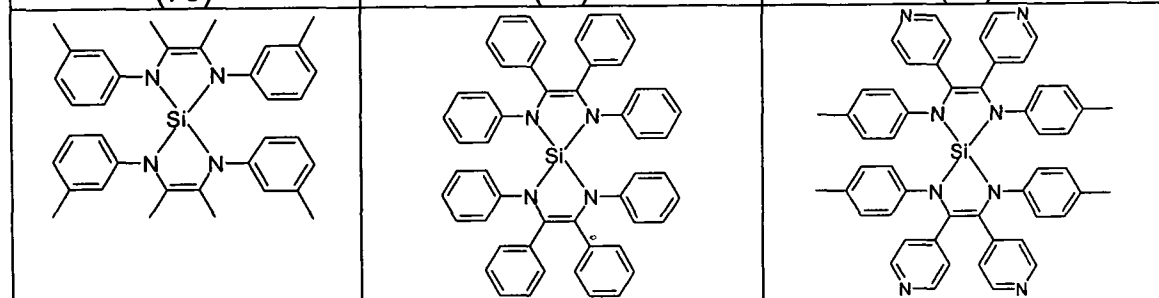


(70)

(71)

(72)

10

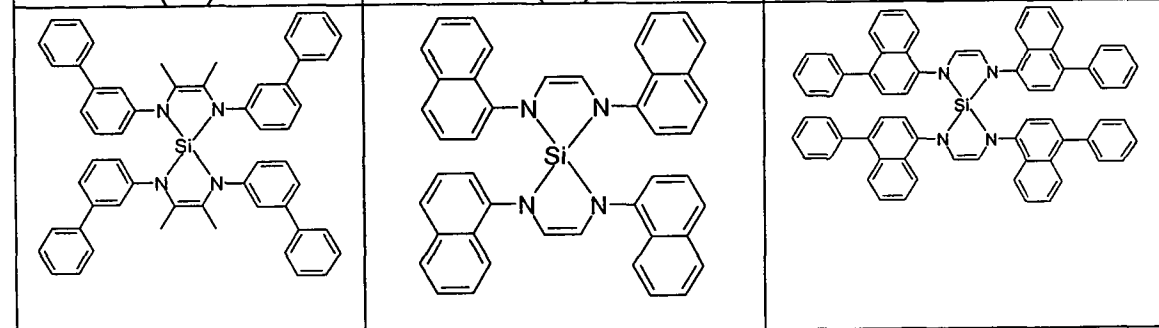


(73)

(74)

(75)

15

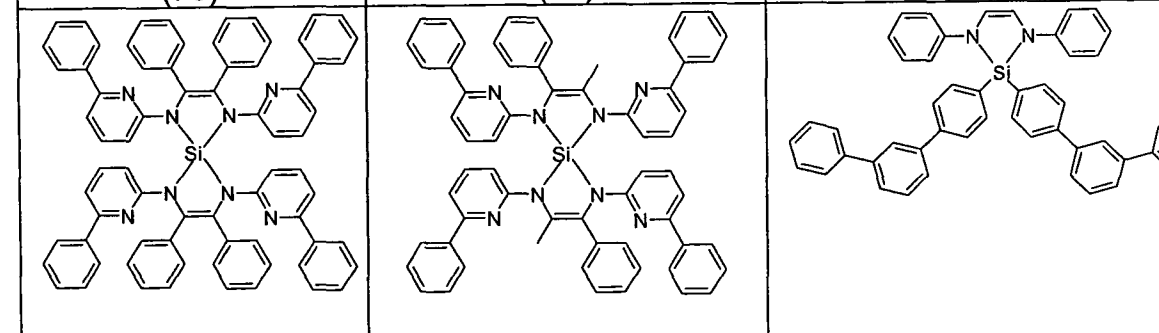


(76)

(77)

(78)

25

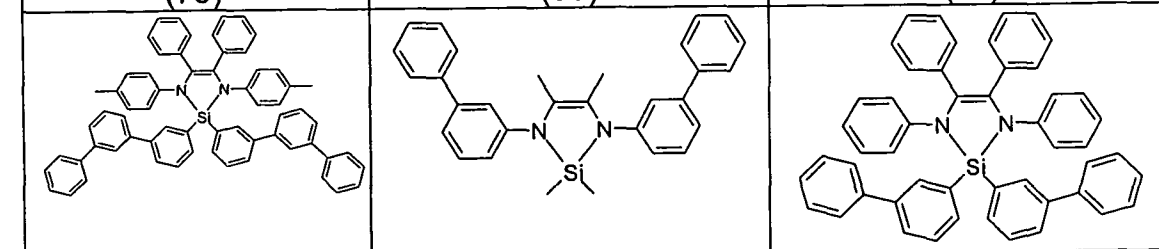


(79)

(80)

(81)

30



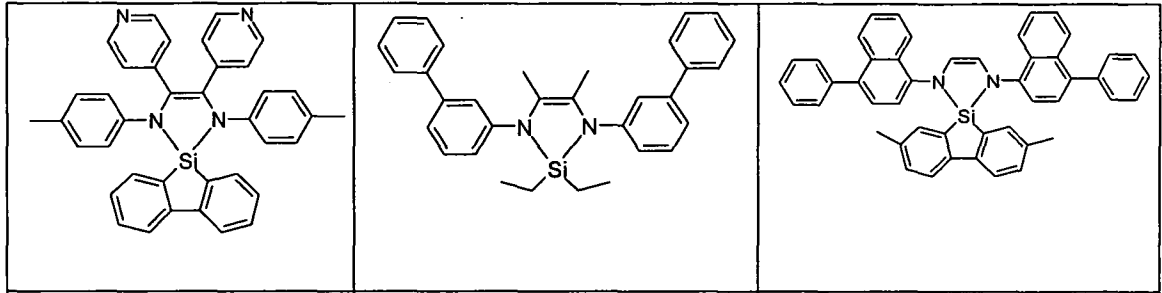
(82)

(83)

(84)

35

5

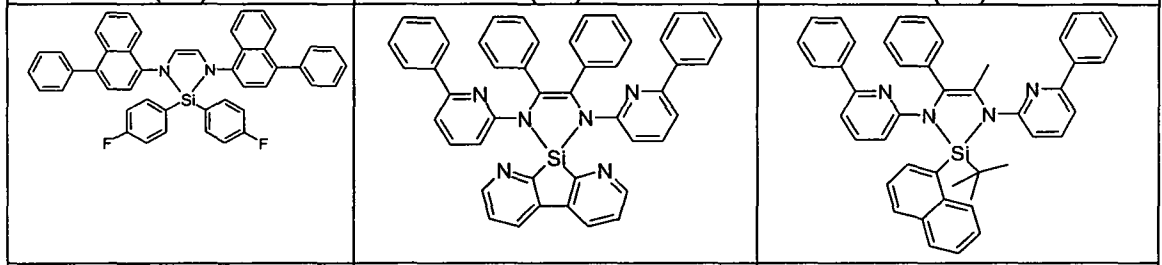


(85)

(86)

(87)

10

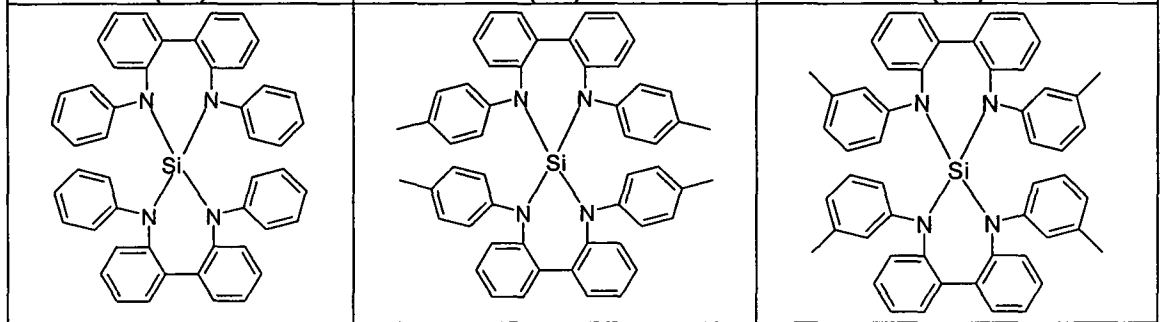


(88)

(89)

(90)

15

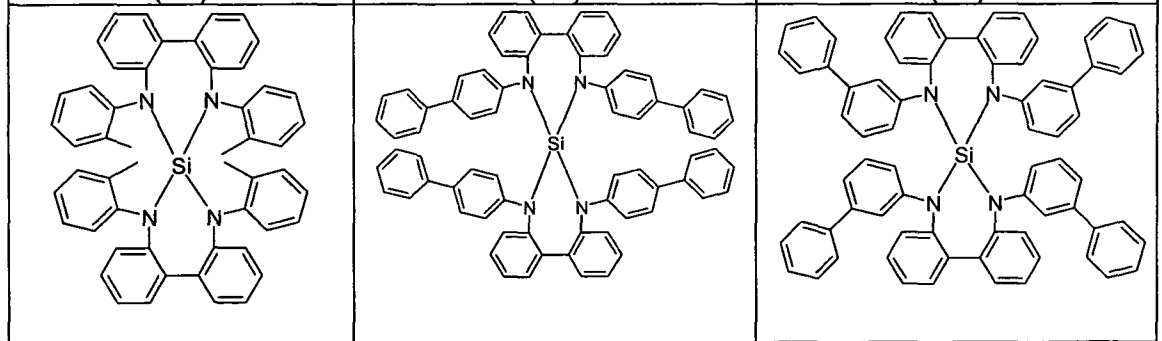


(91)

(92)

(93)

20



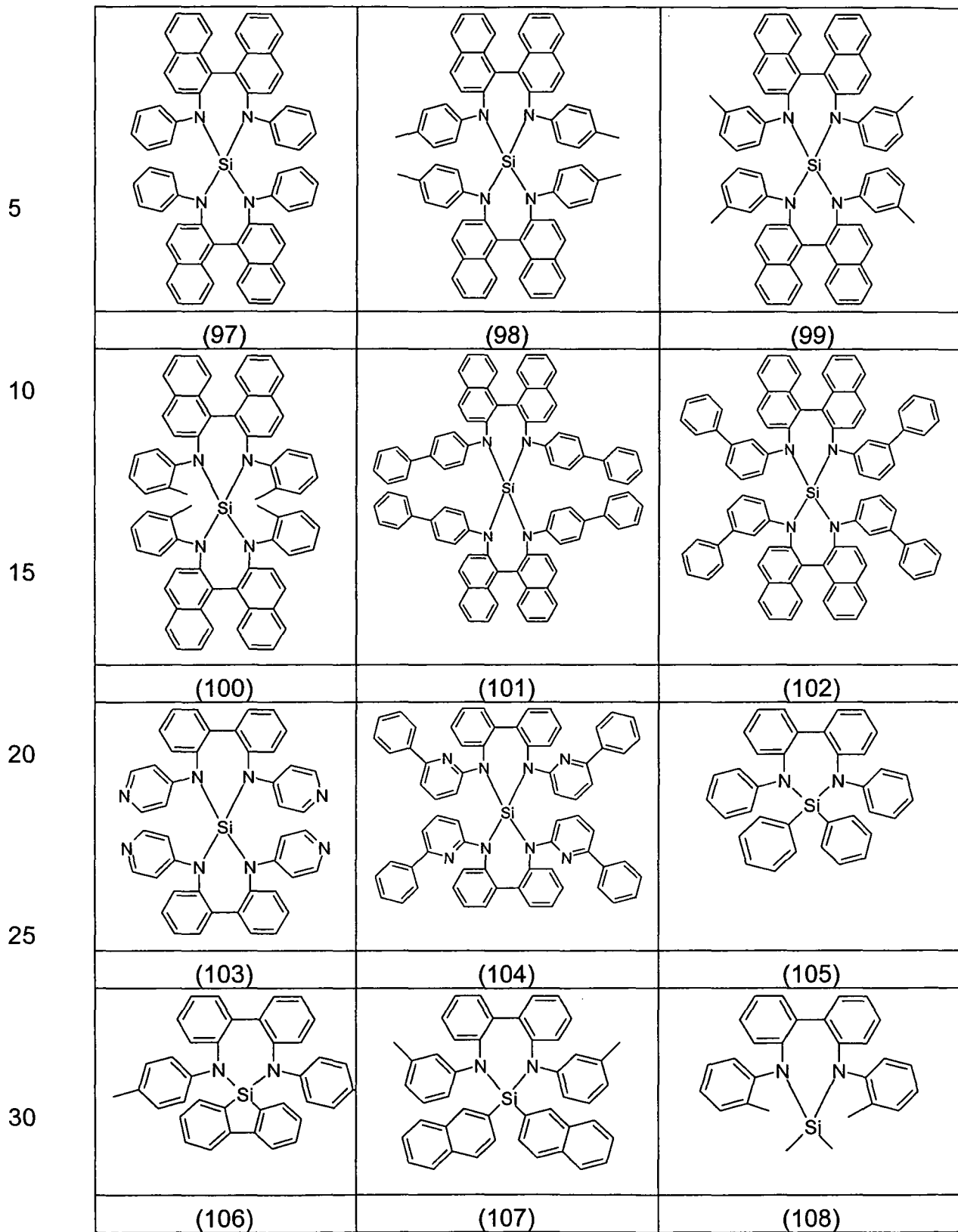
(94)

(95)

(96)

30

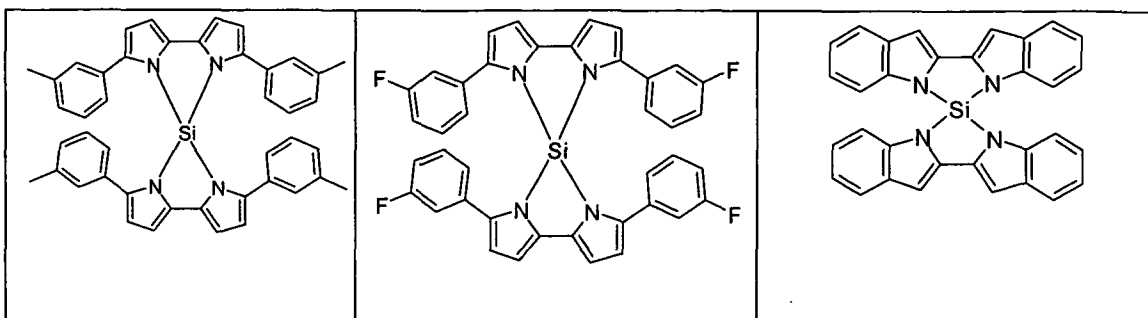
35





5			
	(109)	(110)	(111)
10			
	(112)	(113)	(114)
20			
	(115)	(116)	(117)
25			
	(118)	(119)	(120)
35			

5

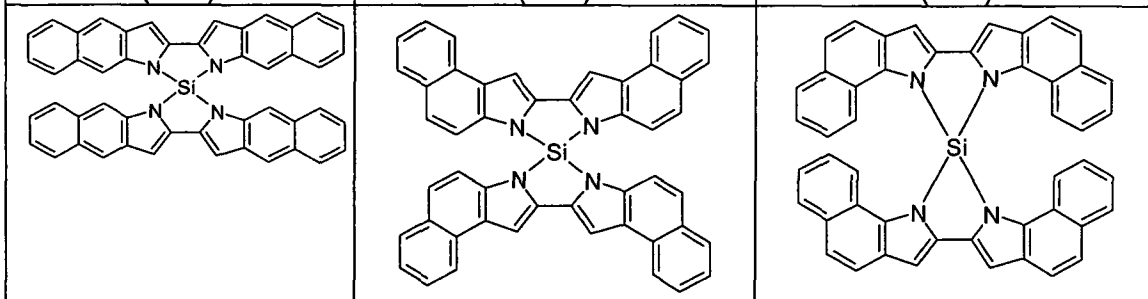


(121)

(122)

(123)

10

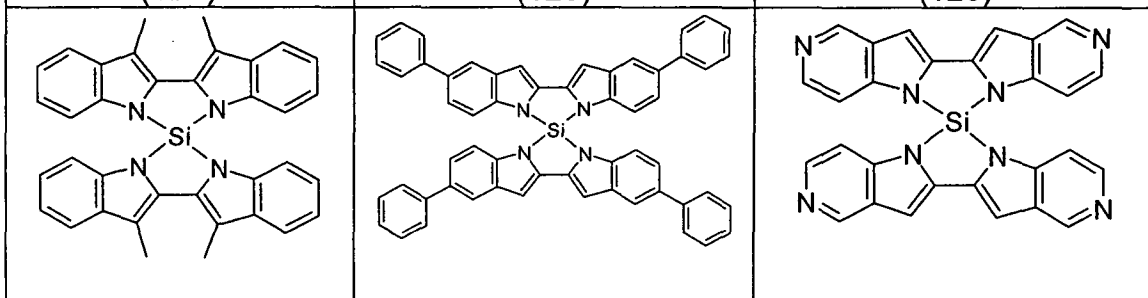


(124)

(125)

(126)

15

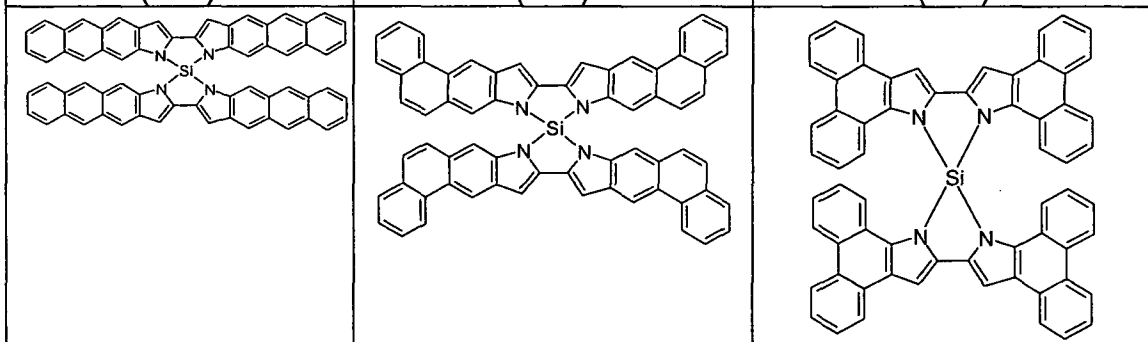


(127)

(128)

(129)

20

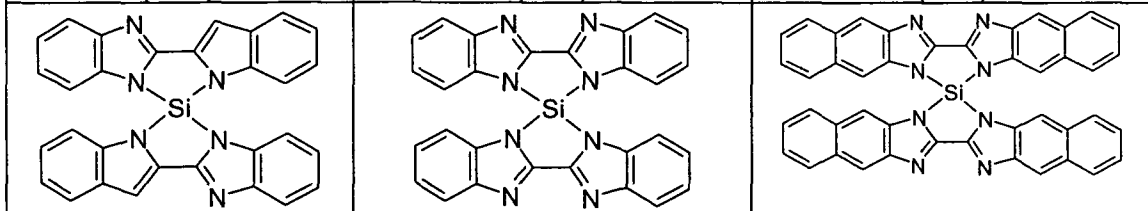


(130)

(131)

(132)

25



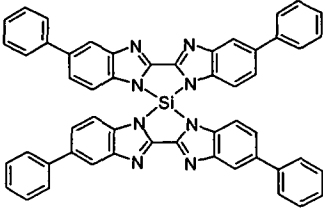
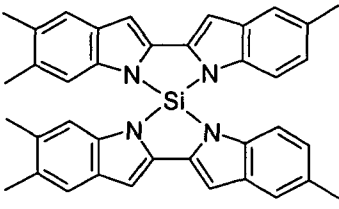
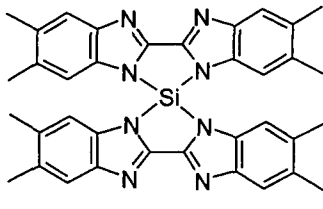

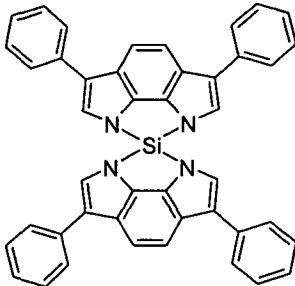
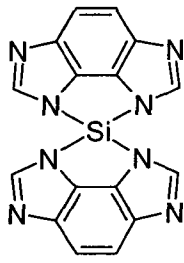
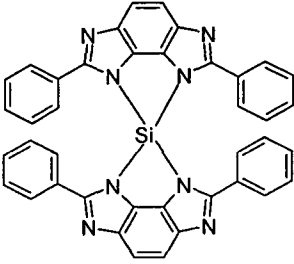
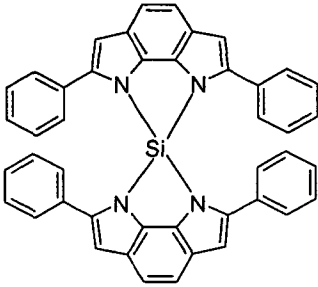
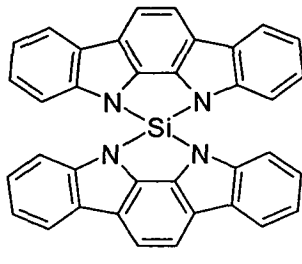
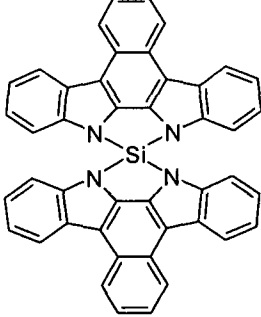
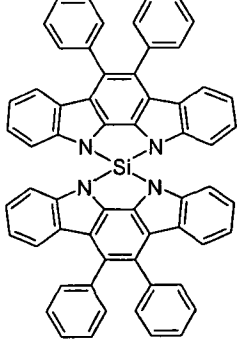
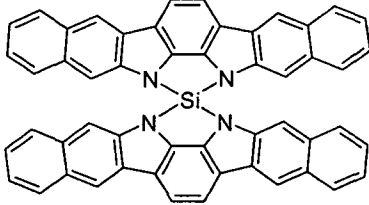
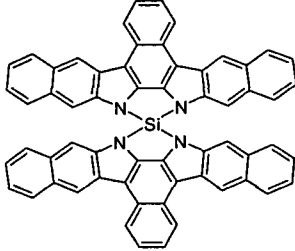
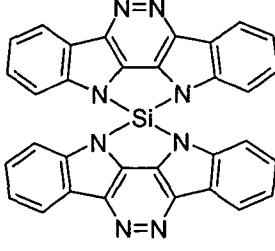
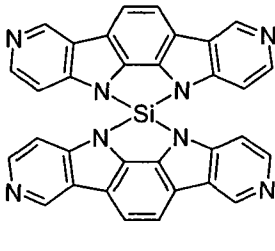
(133)

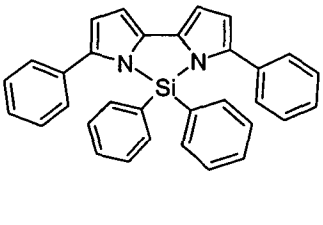
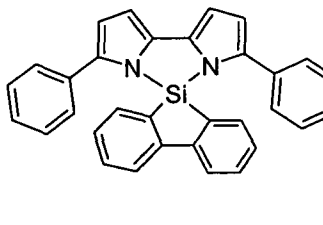
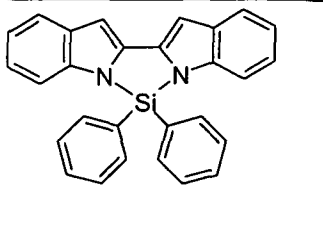
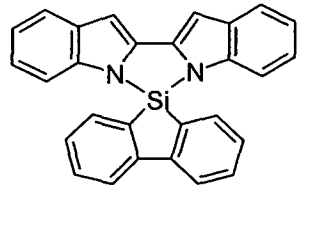
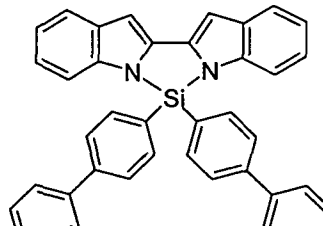
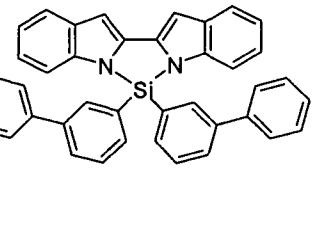
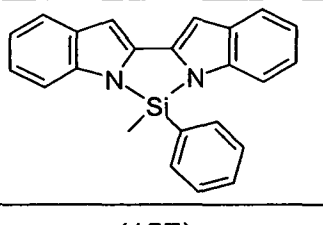
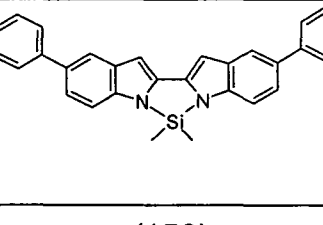
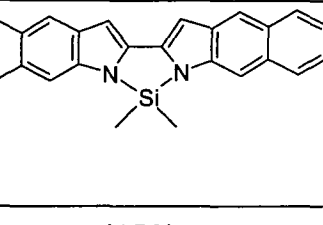
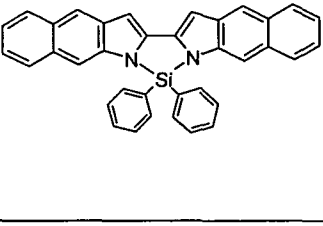
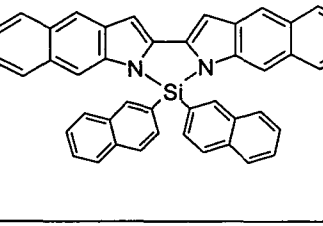
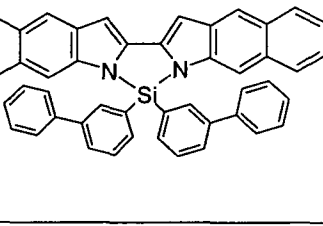
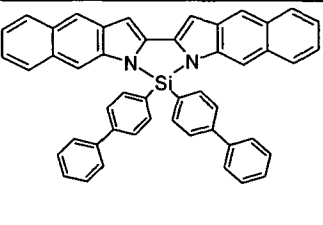
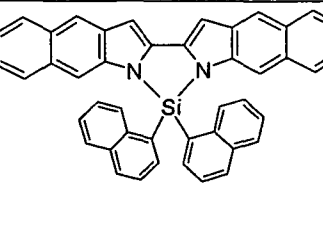
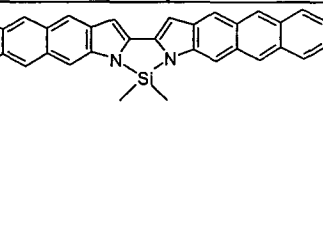
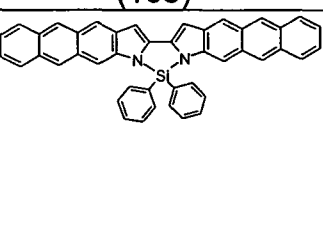
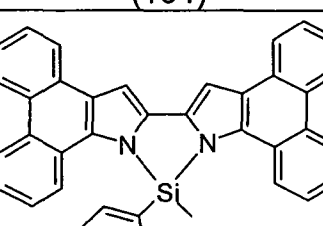
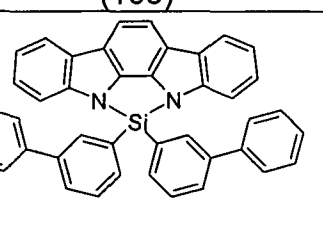
(134)

(135)

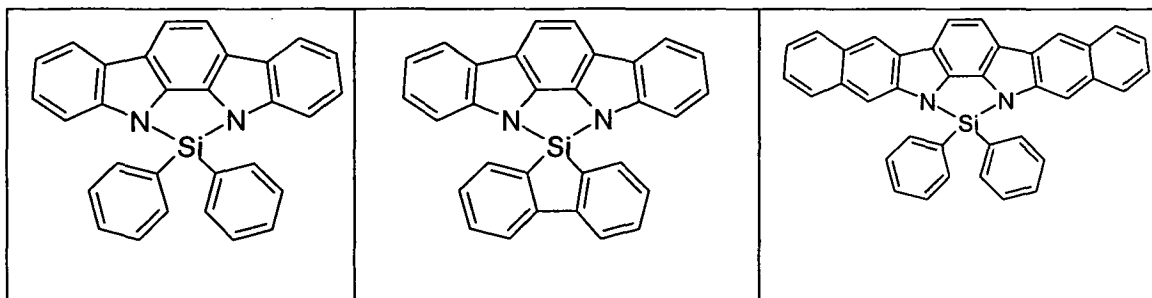
30

35

5			
	(136)	(137)	(138)
10			
	(139)	(140)	(141)
15			
20	(142)	(143)	(144)
25			
30	(145)	(146)	(147)
35			
	(148)	(149)	150)

			
5	(151)	(152)	(153)
			
10	(154)	(155)	(156)
			
15	(157)	(158)	(159)
			
20	(160)	(161)	(162)
			
25	(163)	(164)	(165)
			
30	(166)	(167)	(168)
35			

5

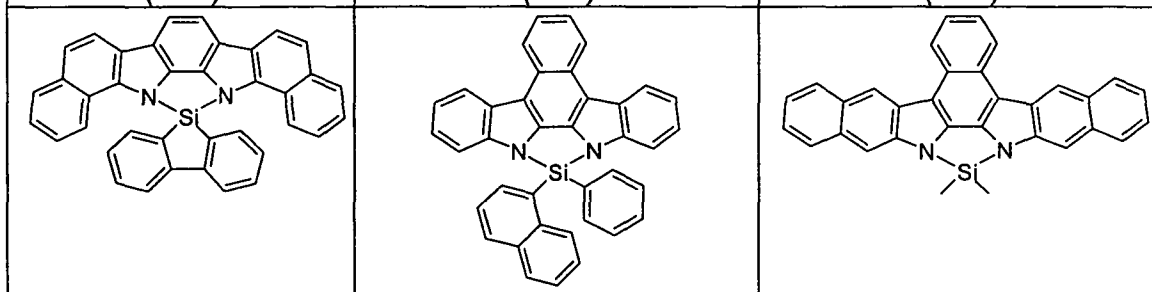


(169)

(170)

(171)

10

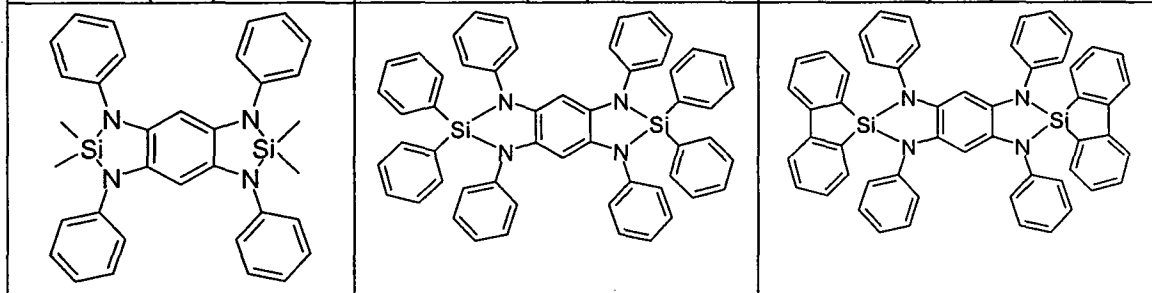


(172)

(173)

(174)

15

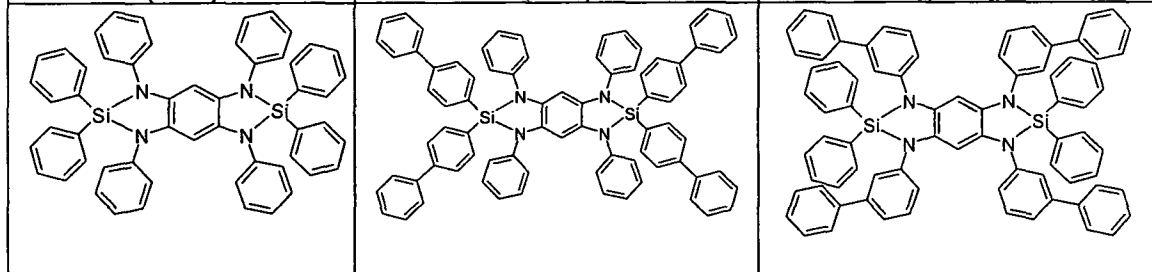


(175)

(176)

(177)

20

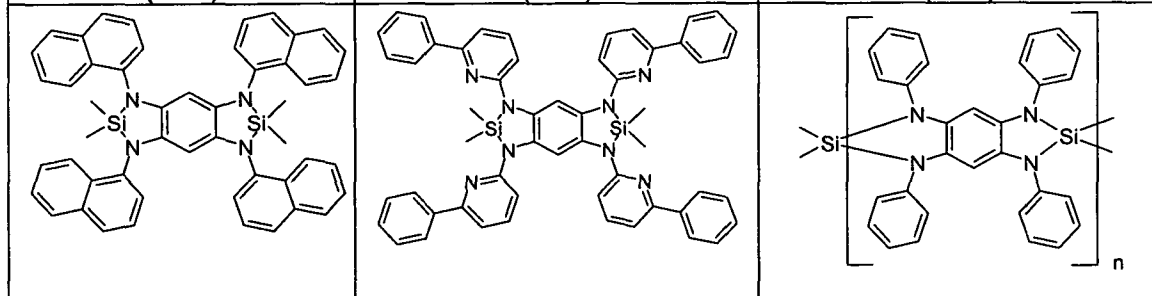


(178)

(179)

(180)

25



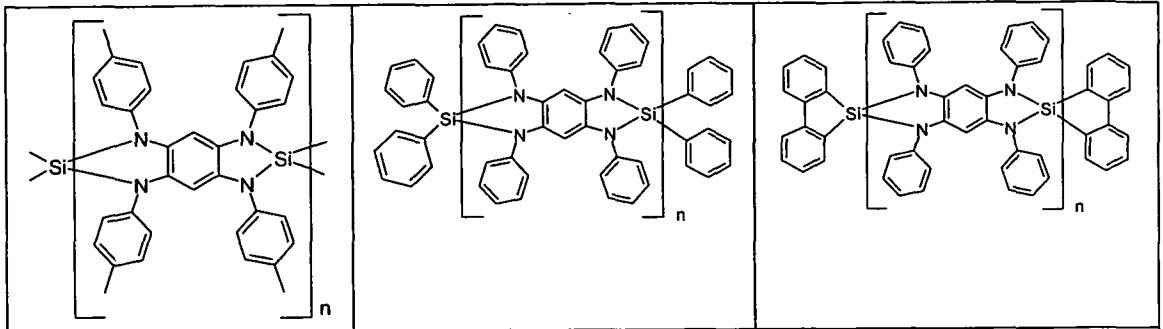
(181)

(182)

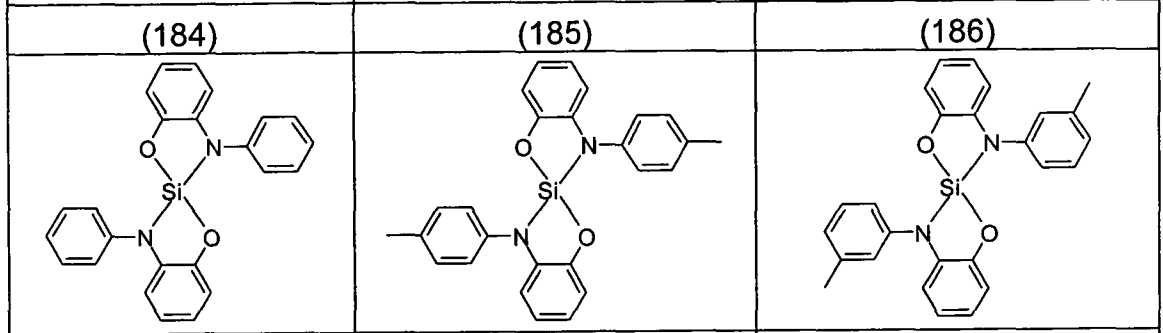
(183)

35

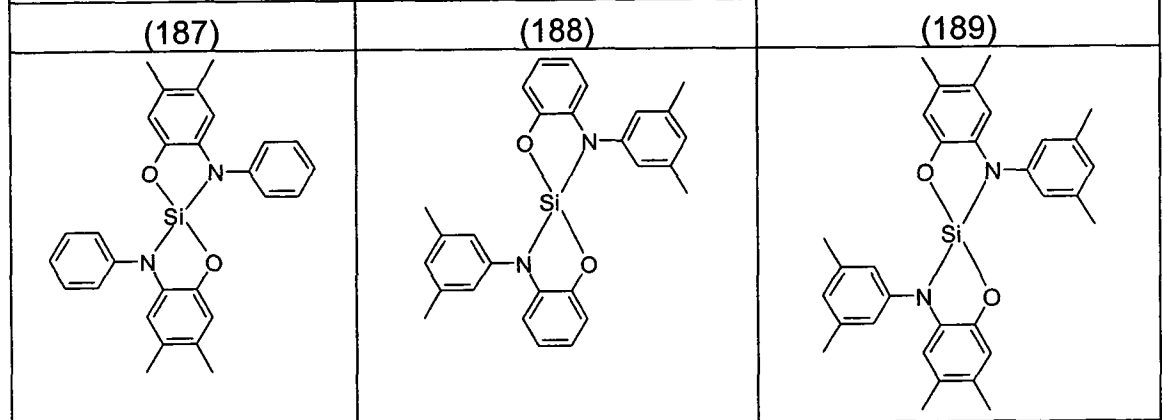
5



10

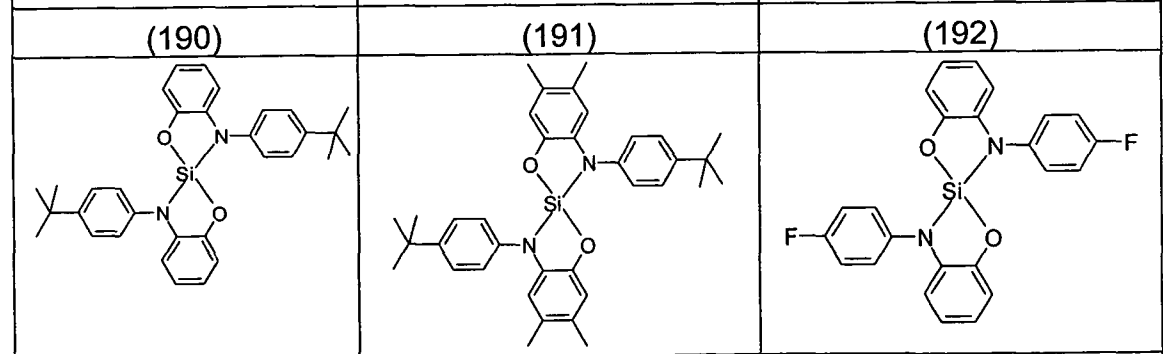


15

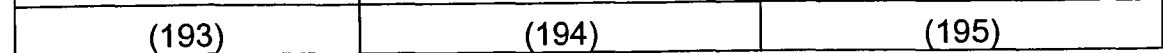


20

25

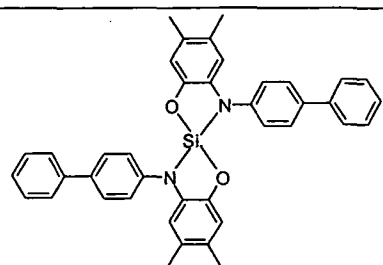
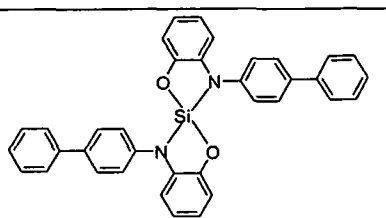
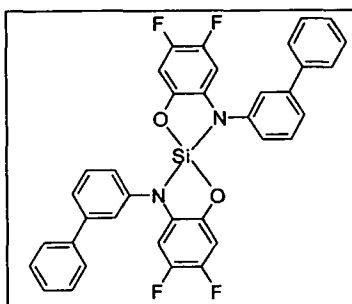


30



35

5

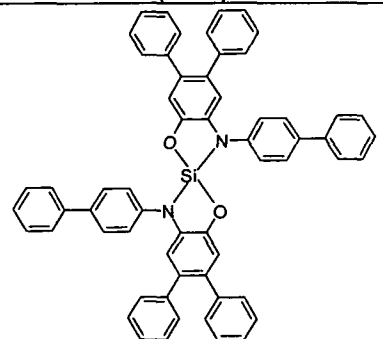
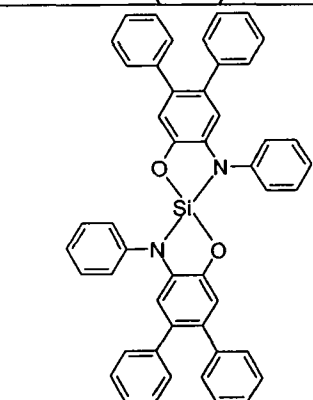
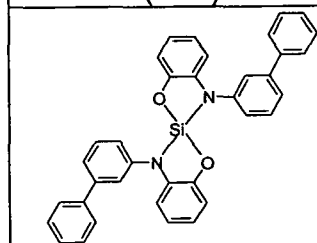


10

(196)

(197)

(198)

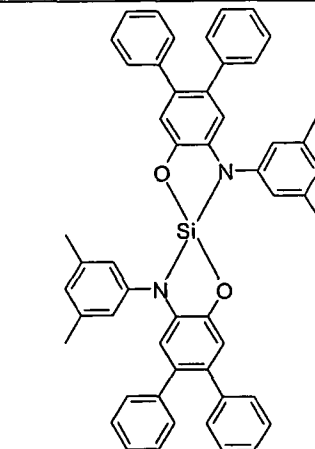
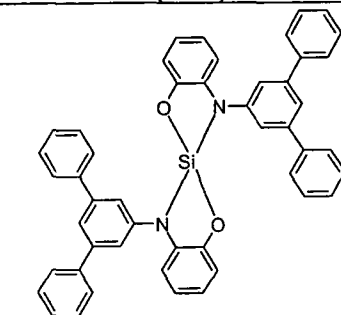
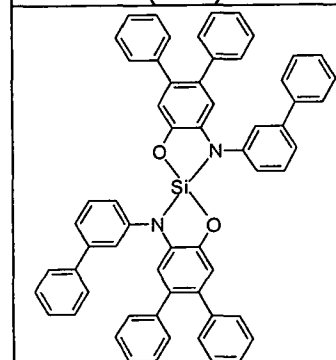


15

(199)

(200)

(201)



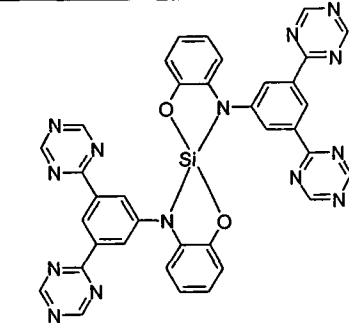
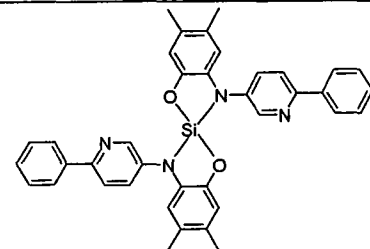
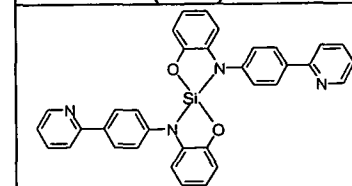
20

25

(202)

(203)

(204)



30

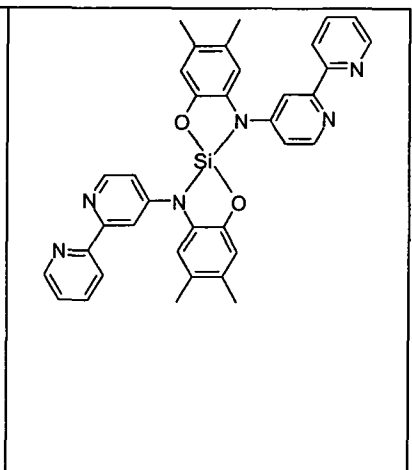
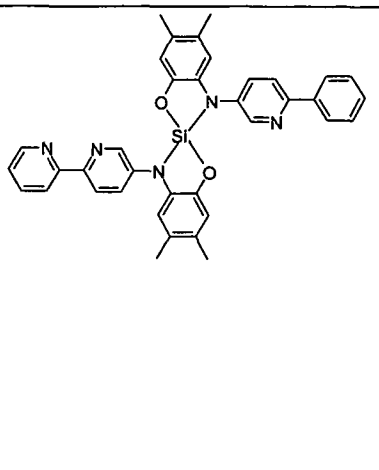
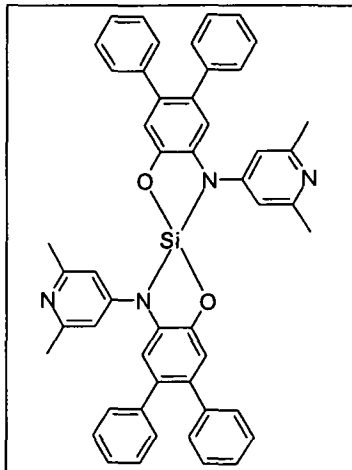
35

(205)

(206)

(207)

5



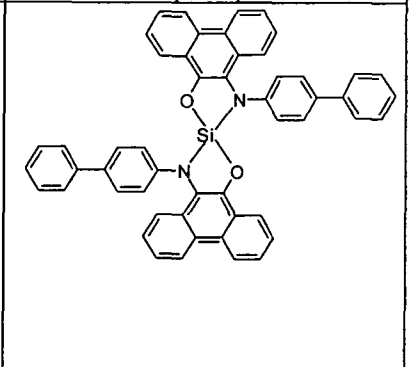
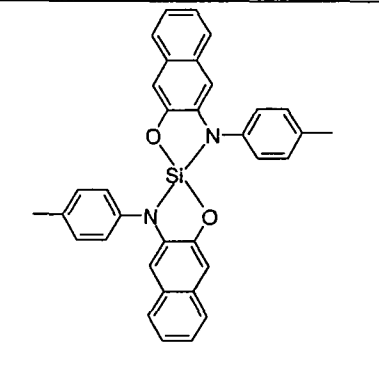
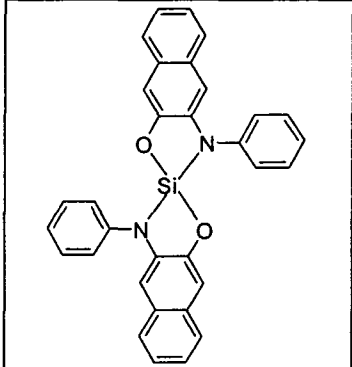
10

(208)

(209)

(210)

15



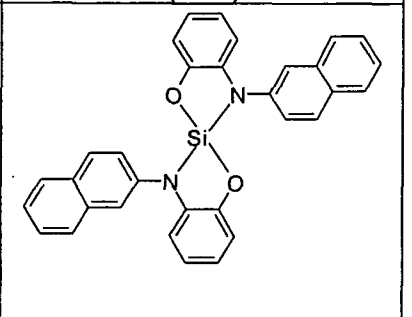
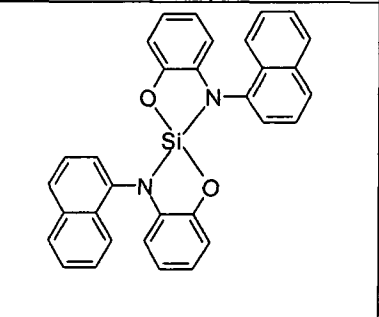
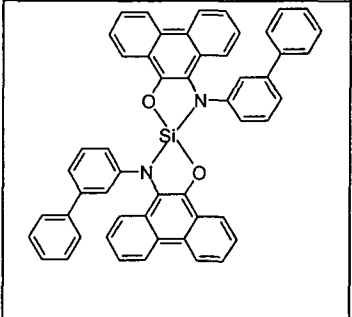
20

(211)

(212)

(213)

25

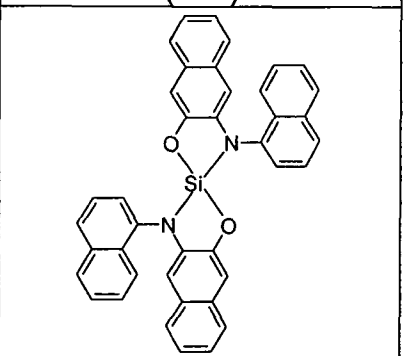
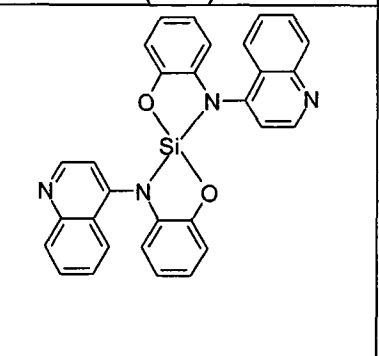
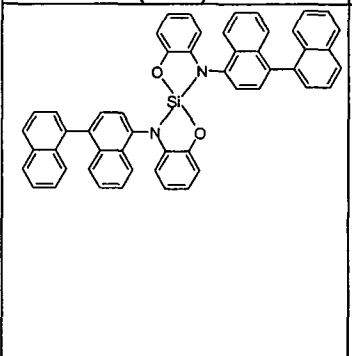


30

(214)

(215)

(216)



35

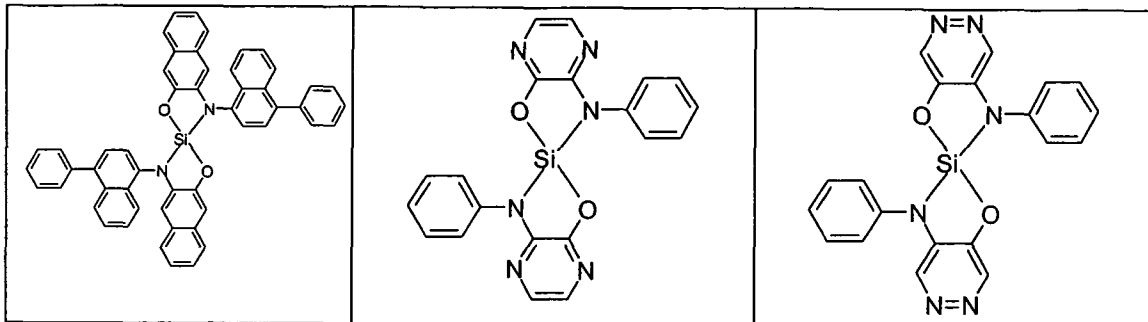
(217)

(218)

(219)



5

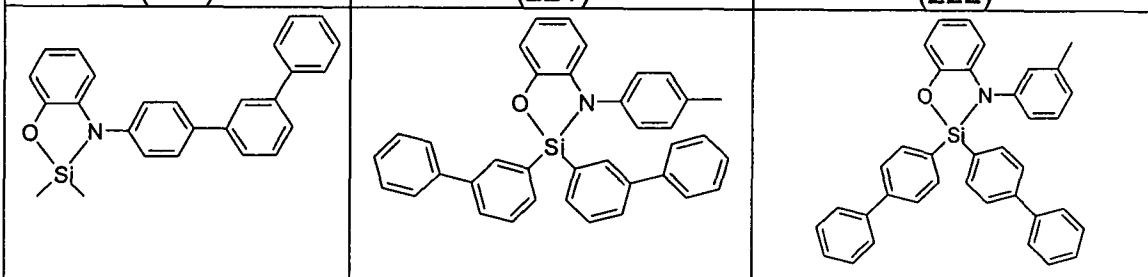


(220)

(221)

(222)

10

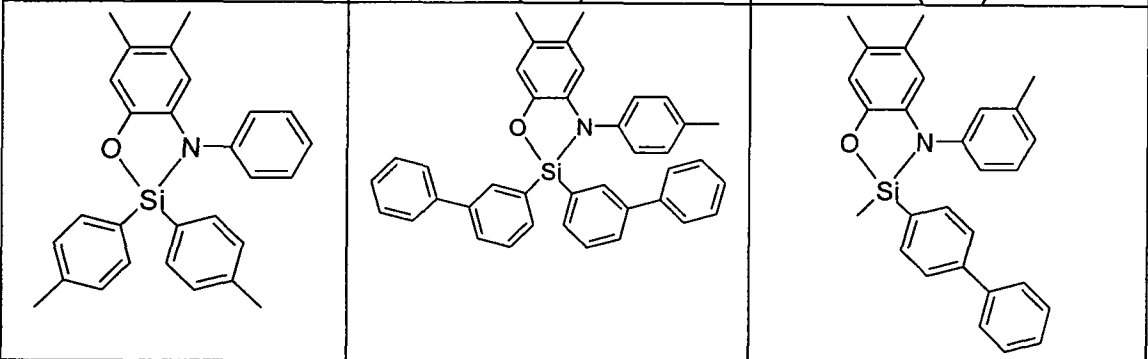


(223)

(224)

(225)

15



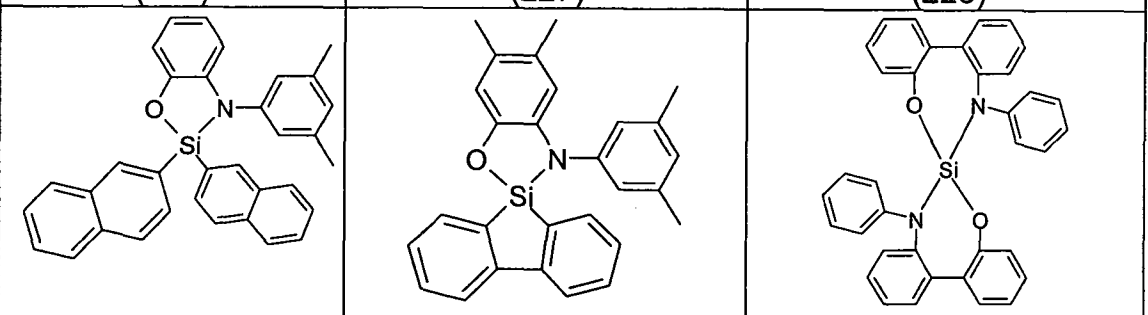
20

(226)

(227)

(228)

25



30

(229)

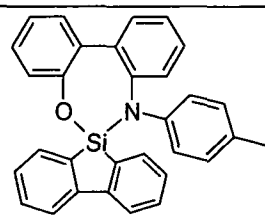
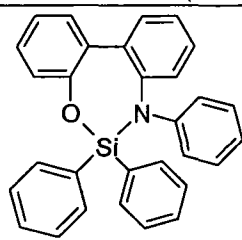
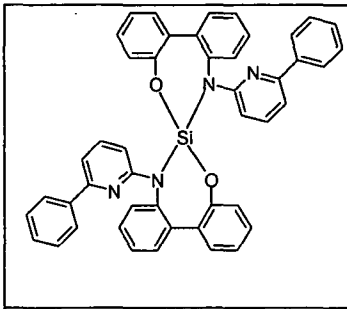
(230)

(231)

35

5			
	(232)	(233)	(234)
10			
15			
20			
25			
30			
35	(238)	(239)	(240)
	(241)	(242)	(243)

5

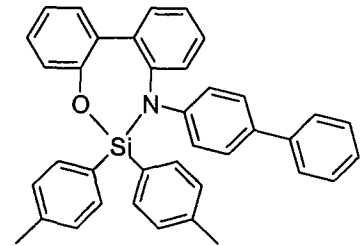
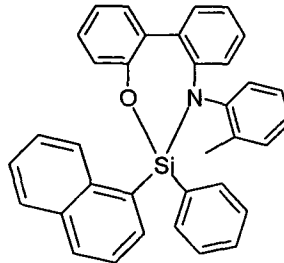
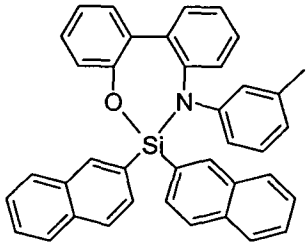


(244)

(245)

(246)

10

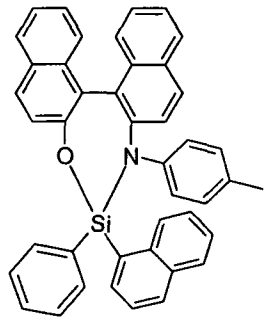
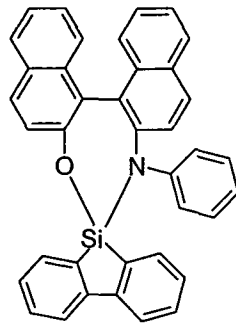
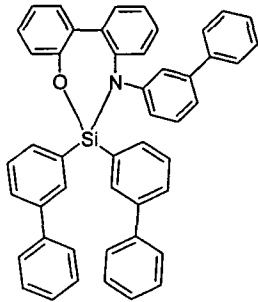


(247)

(248)

(249)

15



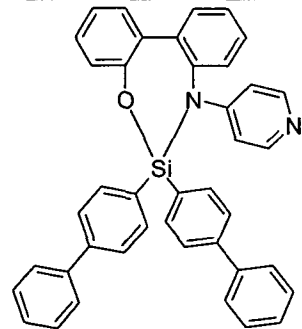
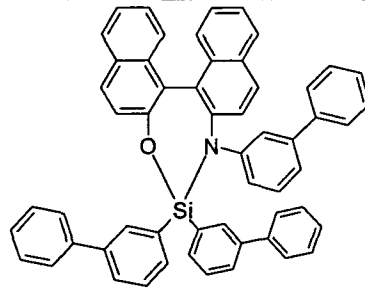
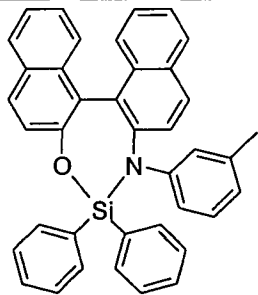
20

(250)

(251)

(252)

25



30

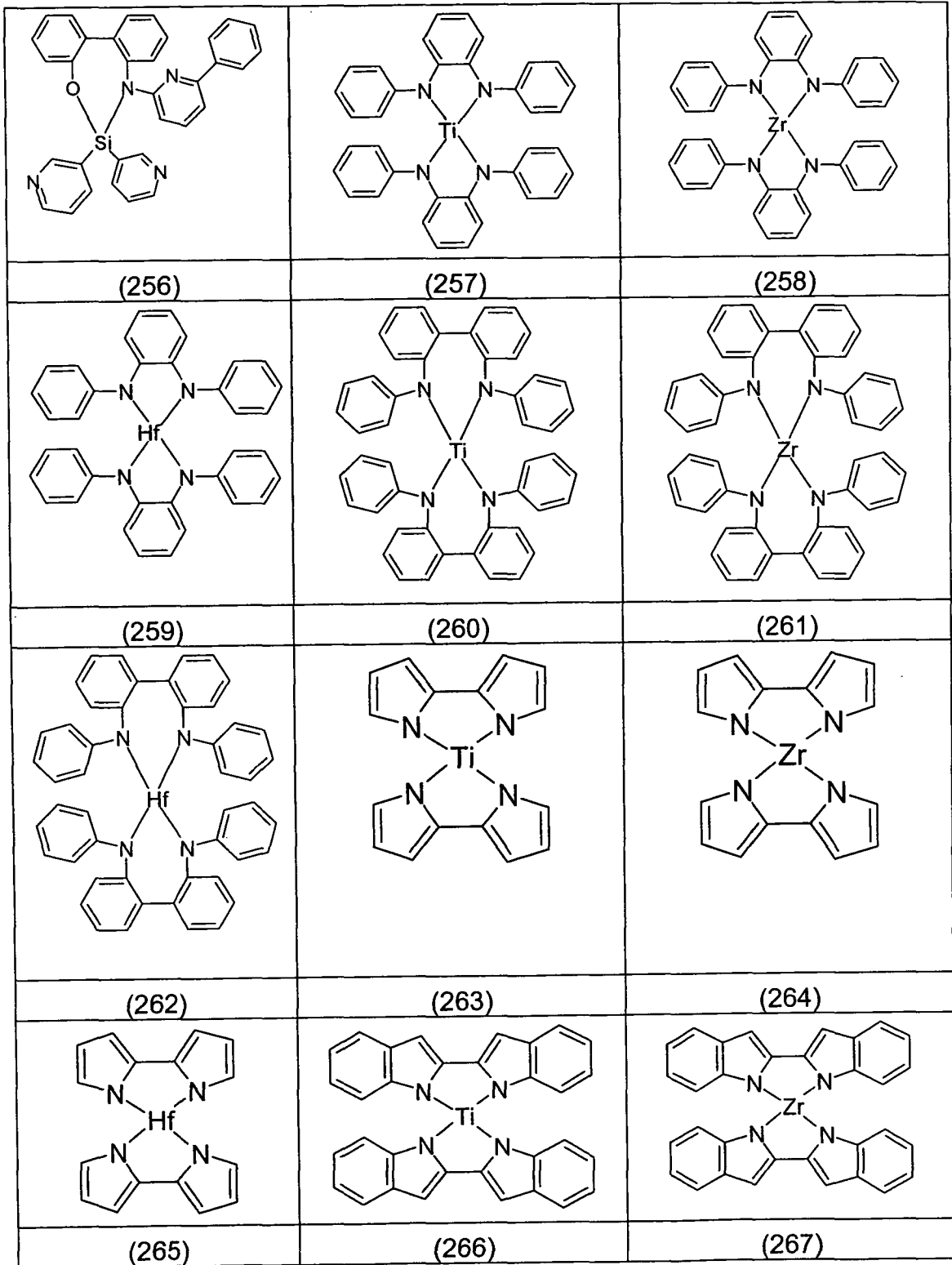
(253)

(254)

(255)

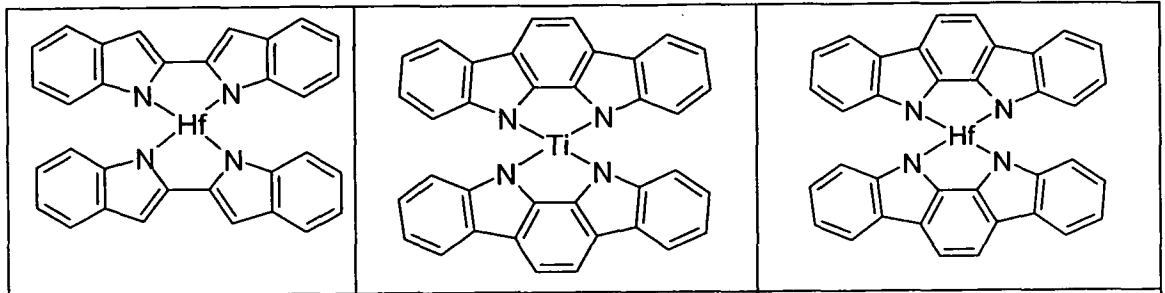
35

5



35

5

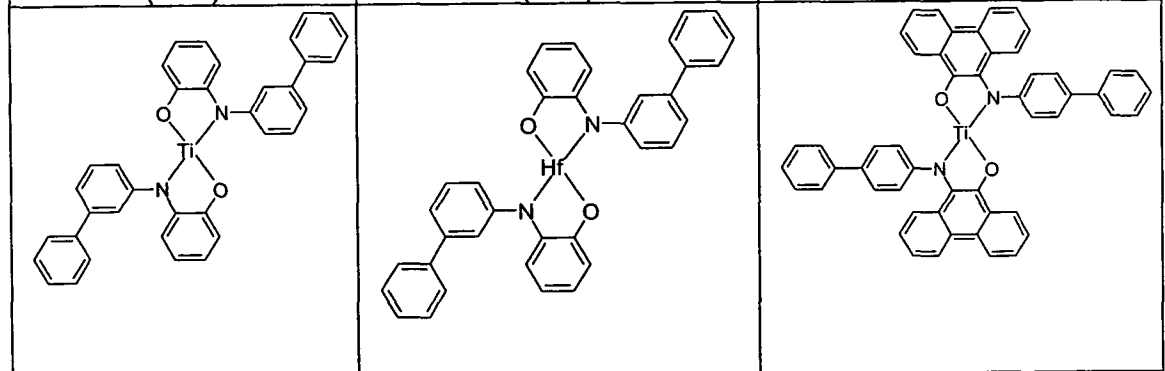


(268)

(269)

(270)

10

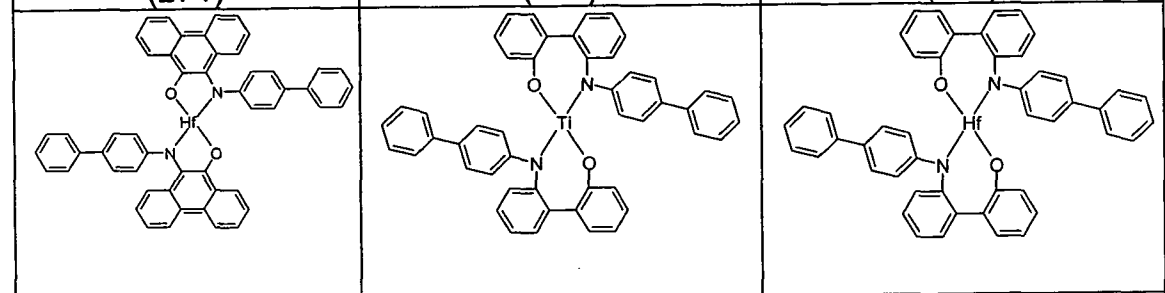


(271)

(272)

(273)

15

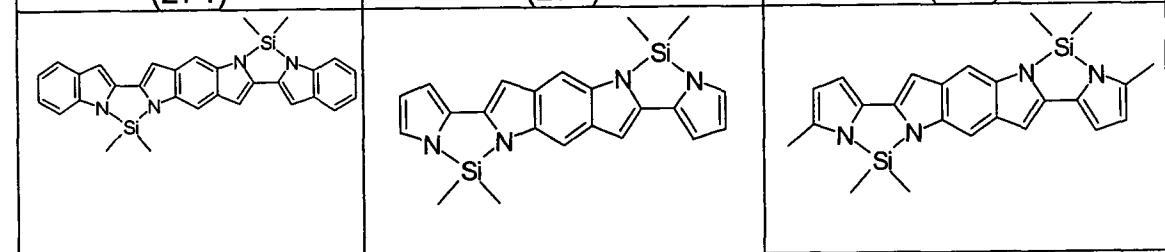


(274)

(275)

(276)

20



(277)

(278)

(279)

25



(280)

30

35

- 53 -

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

- 5 1. Im Gegensatz zu vielen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*) eine hohe thermische Stabilität auf.
- 10 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatzspannungen.
- 15 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), eingesetzt in der elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen insbesondere zu sehr hohen Effizienzen von phosphoreszierenden OLEDs.
- 20 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die Verbindungen gemäß Formel (9\*) bis (17\*), eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, führen zu hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die
- 25 Verbindungen in Kombination mit einem weiteren Hostmaterial und einem phosphoreszierenden Emitter eingesetzt werden.

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

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen und diese in organischen elektronischen

35 Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren

- 54 -

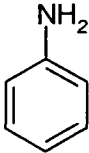
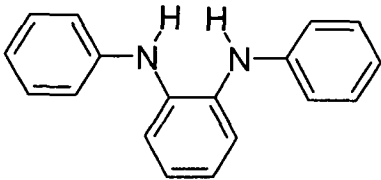
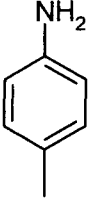
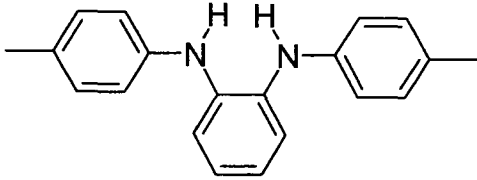
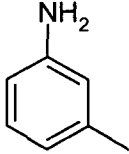
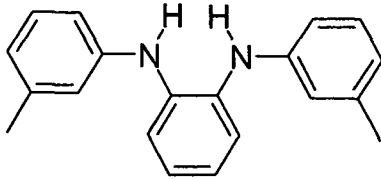
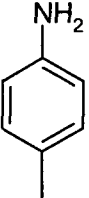
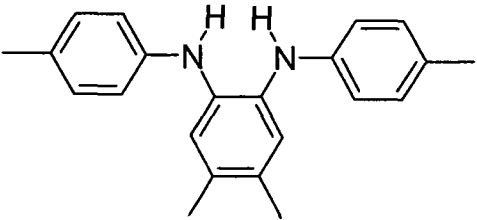
anwenden und so die Erfindung im gesamten offenbaren Bereich ausführen.

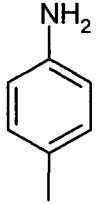
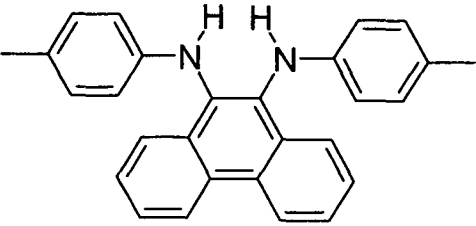
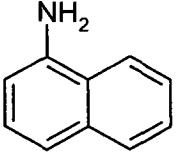
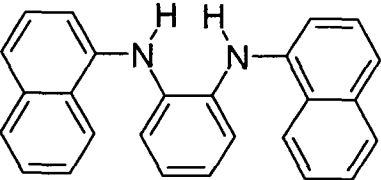
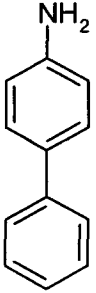
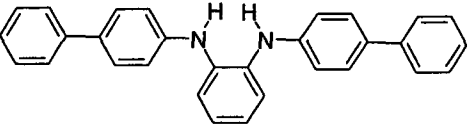
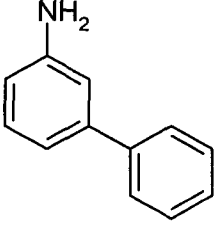
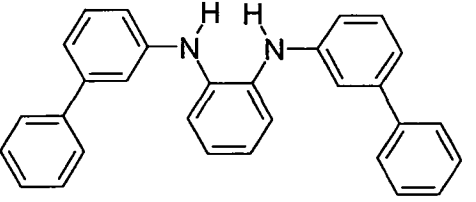
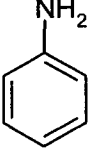
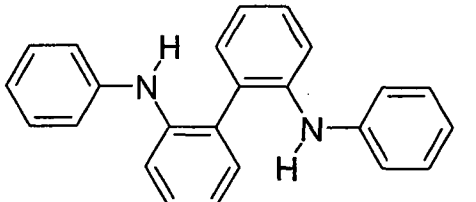
### Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

### Beispiel 1-9: Synthese der Diamine

Die nachfolgend aufgeführten Diamine können aus den entsprechenden Dibrom-Aromaten durch Umsetzung mit den entsprechenden Arylaminen analog zu T. Wenderski et al., *Tetrahedron Letters*, 45(37), 2004, 6851 dargestellt werden.

Bsp.	Anilin	o-Phenylendiamin	Ausbeute
1			85.0 %
2			88.5 %
3			72.3%
4			61.4 %

5			77.5 %
10			41.2 %
15			76.9 %
20			67.1 %
25			53.3 %

30

**Beispiel 10-18: Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen**

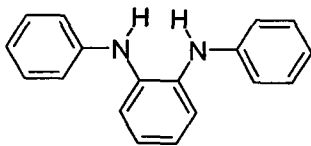
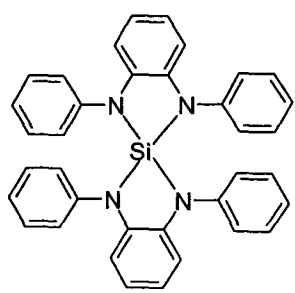
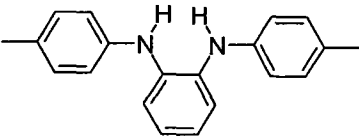
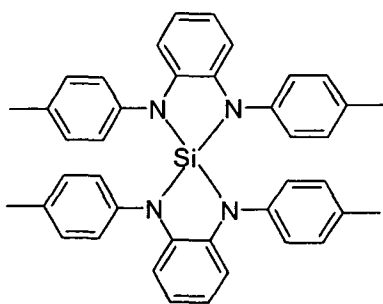
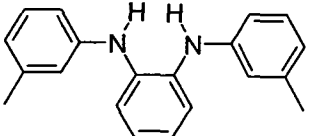
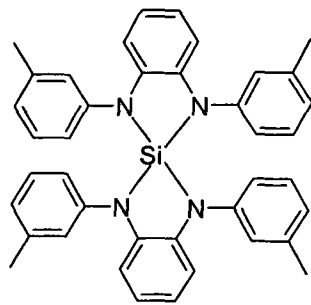
Eine Lösung von 300 mmol des entsprechenden Diamins gemäß Beispiel 1 bis 9 in 2000 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 240 ml (600 mmol) *n*-Butyllithium, 2.5 molar in *n*-Hexan versetzt. Nach vollendeter Zugabe und Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h

35



- 56 -

nachgerührt und dann tropfenweise mit einem Gemisch von 25.5 g (150 mmol) Siliciumtetrachlorid und 100 ml Diethylether versetzt. Nach vollendeter Zugabe und Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h nachgerührt, dann wird der Diethylether im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in ca. 300 ml Toluol aufgenommen und an Aluminiumoxid, basisch, Aktivitätsstufe 1 chromatographiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird anschließend viermal aus Toluol / Ethanol (1:2, ca. 6 ml / g) umkristallisiert und dann zweimal im Hochvakuum ( $p = 10^{-5}$  mbar) sublimiert.

Bsp.	Diamin	Erfindungsgemäße Verbindung	Ausbeute
10			44.0 %
11			33.8 %
12			27.1 %

5

10

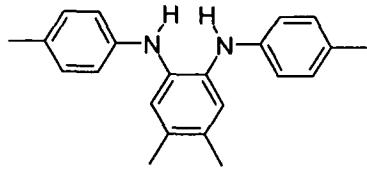
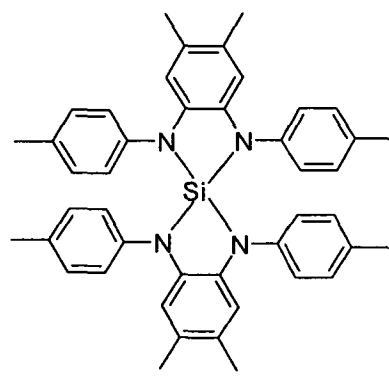
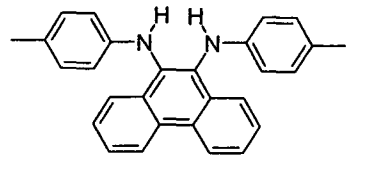
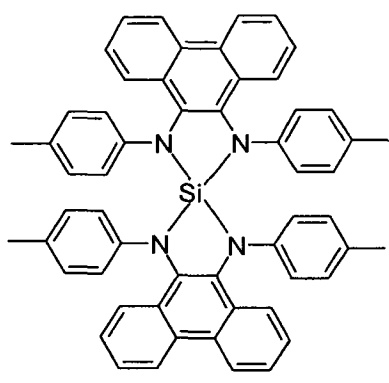
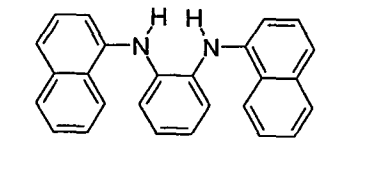
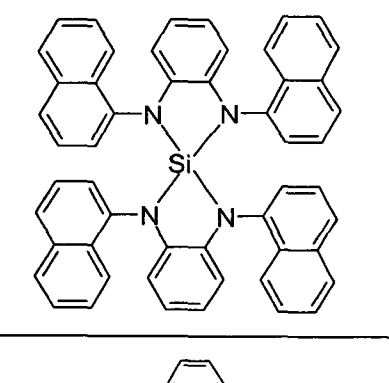
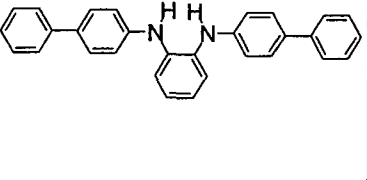
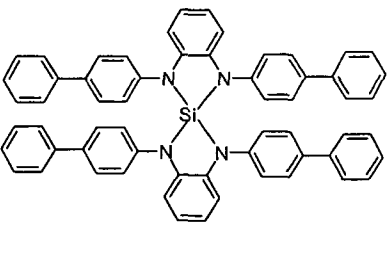
15

20

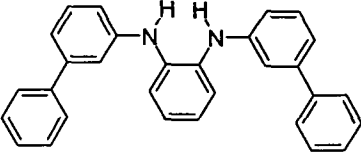
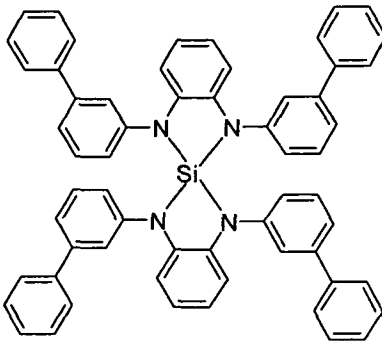
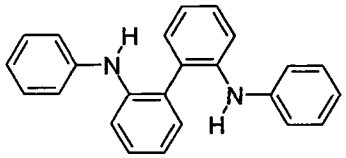
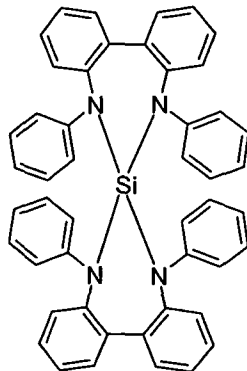
25

30

35

<p>13</p> 		<p>36.8 %</p>
<p>14</p> 		<p>53.3 %</p>
<p>15</p> 		<p>61.0 %</p>
<p>16</p> 		<p>55.4 %</p>

- 58 -

17			32.0 %
18			17.9 %

### Beispiel 19-22: Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen

Eine Lösung von 300 mmol des entsprechenden Diamins gemäß Beispiel 1 bzw. 5 in 2000 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 240 ml (600 mmol) *n*-Butyllithium, 2.5 molar in *n*-Hexan versetzt. Nach vollendeter Zugabe und Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h nachgerührt und dann tropfenweise mit einem Gemisch von 150 mmol des entsprechenden Dichlor-diarylsilans bzw. -dialkylsilans und 100 ml Diethylether versetzt. Nach vollendeter Zugabe und Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h nachgerührt, dann wird der Diethylether im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in ca. 300 ml Toluol aufgenommen und an Aluminiumoxid, basisch, Aktivitätsstufe 1 chromatographiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird anschließend viermal aus Toluol / Ethanol (1:2, ca. 6 ml / g) umkristallisiert und dann zweimal im Hochvakuum ( $p = 10^{-5}$  mbar) sublimiert.

Bsp.	Diamin	Erfindungsgemäße Verbindung	Ausbeute
5 19			71.7 %
10 20			58.5 %
15 21			72.0 %
20 22			66.1 %

### Herstellung der OLEDs

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

30 In den folgenden Beispielen 23 bis 46 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten

35

- 60 -

5 Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht(HIL1, mit HIL1, 20 nm) / Lochtransportschicht (HTL, mit HTM1 20nm) / Elektronenblockerschicht (EBL, 20 nm) / Emissionsschicht (EML, 40 nm) / Elektronentransportschicht (ETL, mit ETL1 20 nm) /  
10 Elektroneninjectionsschicht (EIL, mit LiF 1 nm) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs, insbesondere der Aufbau der EBL, EML und HBL, ist Tabelle 1 für grün emittierende OLEDs und Tabelle 2 für blau emittierende OLEDs zu entnehmen. Die zur Herstellung der  
15 OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

20 Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M1:M2:TEG1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,  
25 dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.

30 Die noch nicht optimierte 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-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte  $I_0$  auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf  $0.5 \cdot I_0$  (auf 50%) abgefallen ist, also von z.B. 8000 cd/m<sup>2</sup> auf 4000 cd/m<sup>2</sup>. Die in den Tabellen angebebenen Effizienzen und Spannungen beziehen sich auf die entsprechenden Werte bei einer Betriebshelligkeit von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

35

- 61 -

Wie aus den oben aufgeführten Beispielen deutlich zu erkennen ist, eignen sich die erfindungsgemäßen Materialien besonders gut für die Verwendung als Elektronenblockiermaterialien bzw. Exzitonenblockiermaterialien. In dieser Funktion führen sie in einer phosphoreszierenden OLED zu einer deutlichen Effizienzsteigerung sowie bei blau phosphoreszierenden Emitttern zu einer niedrigeren Betriebsspannung.

5

Tabelle 1

Bsp	EBL	EML	HBL	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Farbe CIE x/y	LD50 [h]
10 23	- (Vgl.)	M1:TEG1 (15%)	-	32.8	4.3	0.33/0.61	32000
24	Bsp. 10	M1:TEG1 (15%)	-	53.2	4.6	0.33/0.61	26000
25	Bsp. 11	M1:TEG1 (15%)	-	43.8	4.4	0.33/0.61	29000
15 26	Bsp. 13	M1:TEG1 (15%)	-	49.0	4.5	0.33/0.61	27000
27	-	M1: Bsp.10 (10%): TEG1(10%)	M1	38.6	4.7	0.32/0.62	28000
28	Bsp. 10	M1: Bsp.10 (10%): TEG1(10%)	M1	54.6	5.9	0.32/0.62	15000
20 29	Bsp. 10	M1: Bsp. 10 (30%): TEG2(10%)	M1	48.0	4.4	0.36/0.60	50000
30	Bsp. 10	M1: TEG1 (3%): TEG3(10%)	M1	60.5	5.6	0.34/0.62	12000
31	Bsp. 10	M2: Bsp. 10 (10%): TEG1(5%)	M2	59.8	6.8	0.28/0.63	10000
25 32	Bsp. 11	M1: Bsp.11 (20%): TEG1(10%)	M1	55.3	5.6	0.30/0.63	28000

Tabelle 2

Bsp	EBL	EML	HBL	Effizienz [cd/A]	Spannung [V]	Farbe CIE x/y
30 34	- (Vgl.)	M1:TEB1 (15%)	-	2.1	7.8	0.16/0.26
35	Bsp. 10	M1:TEB1 (10%)	-	16.5	8.2	0.16/0.27
36	Bsp. 11	M1:TEB1 (15%)	-	15.9	8.8	0.16/0.26
37	Bsp. 12	M1:TEB1 (15%)	-	16.9	6.8	0.16/0.27
38	Bsp. 13	M1:TEB1 (15%)	-	15.9	6.9	0.16/0.26
35 39	Bsp. 14	M1:TEB1 (15%)	-	16.3	7.0	0.16/0.26

5

10

40	Bsp. 10	M1:Bsp.10 (10%): TEB1 (5%)	M1	21.6	8.0	0.16/0.28
41	Bsp. 10	M1:Bsp.10 (10%): TEB2 (5%)	M1	31.5	5.3	0.15/0.34
42	Bsp. 10	M2:Bsp.10 (10%): TEB1 (5%)	M2	32.1	8.0	0.14/0.26
43	Bsp. 10	M2:Bsp.10 (10%): TEB2 (5%)	M2	39.3	6.0	0.14/0.32
44	Bsp. 11	M1:Bsp.11 (10%): TEB1 (10%)	M1	17.6	8.5	0.15/0.29
45	Bsp. 11	M2:Bsp.11 (10%): TEB1 (10%)	M2	29.9	9.2	0.15/0.26
46	Bsp. 13	M1:Bsp. 13(10%): TEB1:(10%)	M1	6.2	8.4	0.15/0.25

15

20

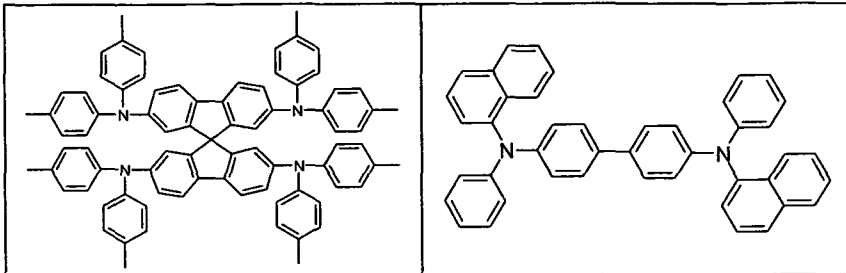
25

30

35

Tabelle 3: Strukturformeln der verwendeten Materialien

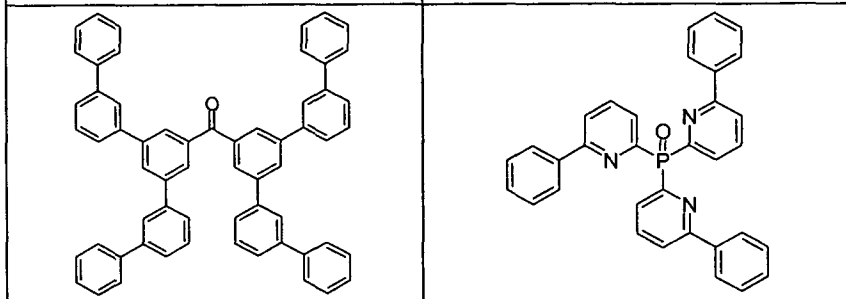
5



HIL1

HTM1 (NPB)

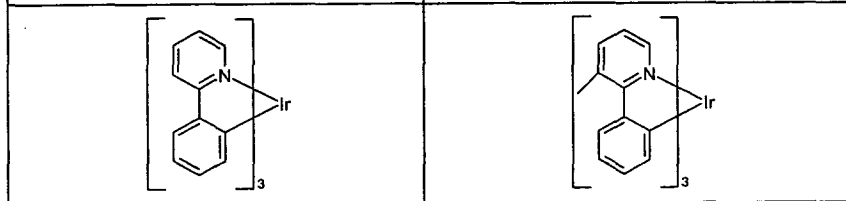
10



M1

M2

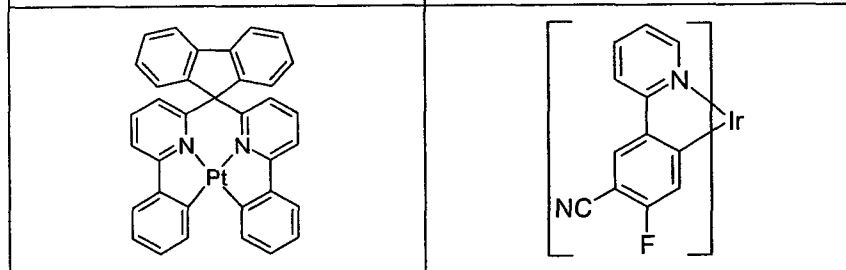
15



TEG1

TEG2

20

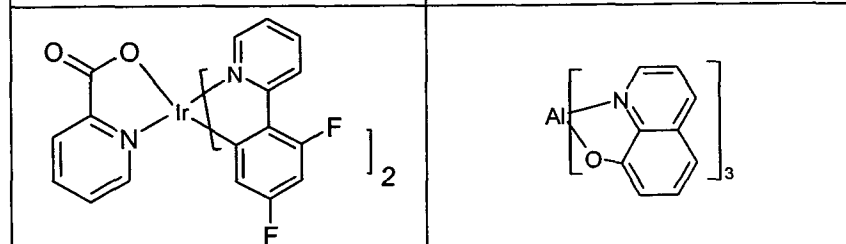


TEG3

TEB1

25

30



TEB2

ETM1 (Alq)

35

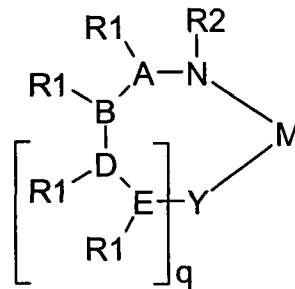


- 64 -

### Patentansprüche

1. Verbindungen enthaltend mindestens eine Teilstruktur gemäß Formel (1),

5



10

Formel (1),

worin

15

M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge oder Sn;

q 0 oder 1 ist;

20

A, B, D und E jeweils ein C-Atom ist; dabei liegt zwischen A und B eine Doppelbindung bzw. eine aromatische Bindung vor, wenn A nicht mit N ein aromatisches System aufspannt, und es liegt zwischen A und B eine Einfachbindung vor, wenn A mit N ein aromatisches System aufspannt; weiterhin liegt zwischen D und E eine Doppelbindung bzw. eine aromatische Bindung vor, wenn E nicht mit Y ein aromatisches System aufspannt, und es liegt zwischen D und E eine Einfachbindung vor, wenn E mit Y ein aromatisches System aufspannt;

25

30

Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NR<sub>2</sub>, O und S;

35

R<sub>1</sub> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder

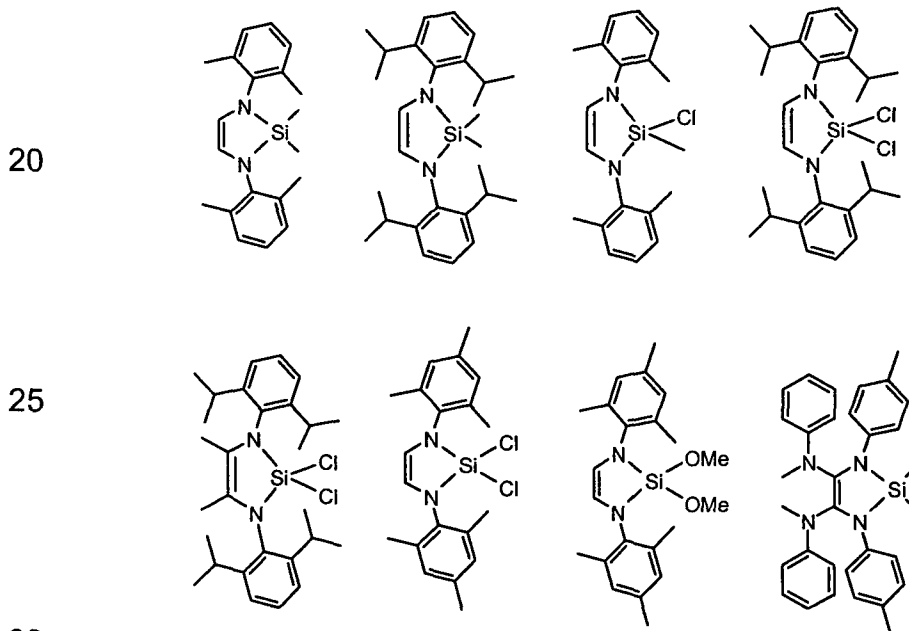
eine Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C, Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sub>3</sub>, P(=O)(R<sub>3</sub>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub>, O, S oder CONR<sub>3</sub> ersetzt sein können und wobei  
5 ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60  
10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein können, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R1 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder hetero-  
15 aromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann;

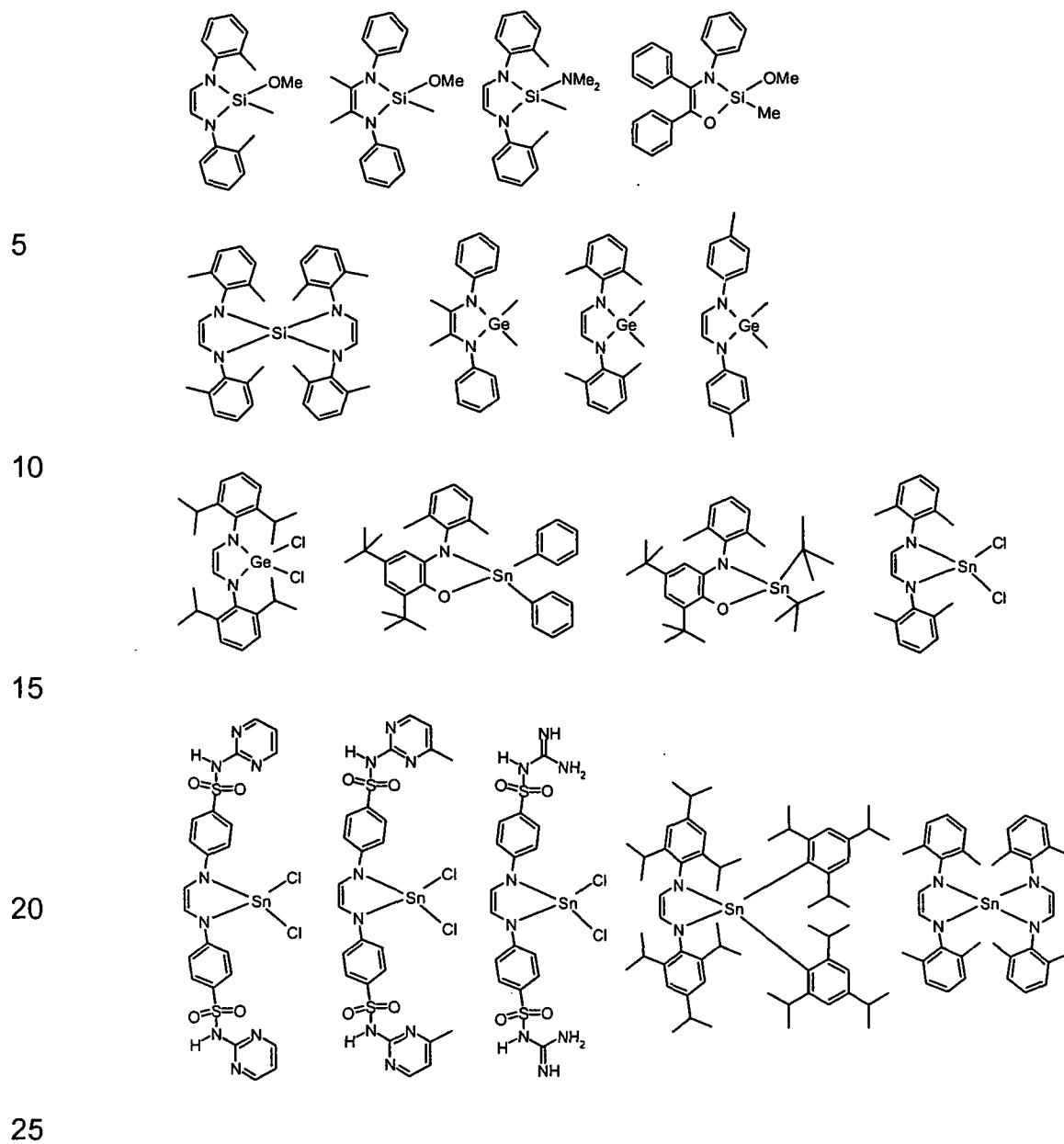
R2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkyl-  
20 gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C oder C=O ersetzt sein können und wobei ein  
25 oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme; mit der Maßgabe, dass in der  
30 Struktur gemäß Formel (1) mindestens eine Gruppe R2 vorhanden ist, welche ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem darstellt, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann; dabei können optional solche R1 und R2, die in der Teilstruktur gemäß Formel (1) in 1,2-  
35 Position zueinander benachbart stehen, ein monocyclisches oder

polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann;

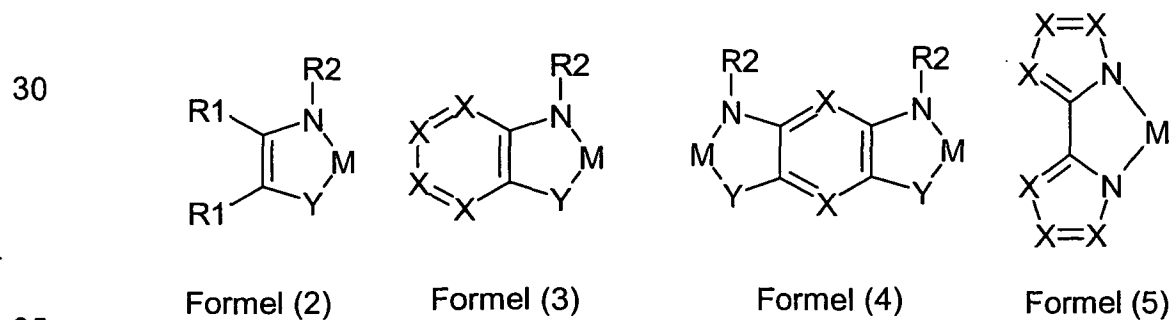
5 R3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

15 dabei sind die folgenden Verbindungen von der Erfindung ausgeschlossen:

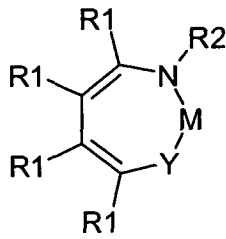




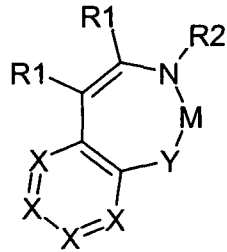
2. Verbindungen nach Anspruch 1, enthaltend eine Teilstruktur gemäß Formel (2) bis (8),



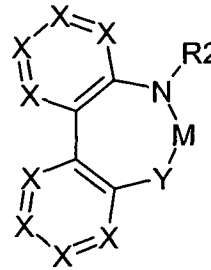
5



Formel (6)



Formel (7)



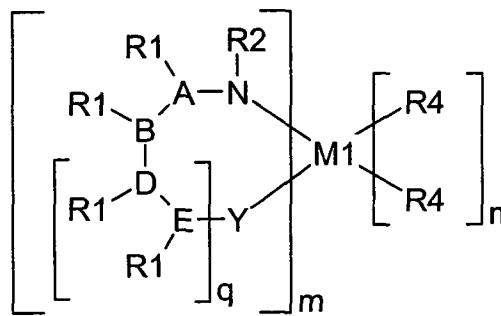
Formel (8)

10

worin M, R1, R2, R3 und Y wie in Anspruch 1 definiert sind und X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus CR1 und N.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2 mit einer Struktur gemäß Formel (9),

15



20

Formel (9)

25

worin A, B, D, E, R1, R2, R3, Y und q wie in Anspruch 1 definiert sind und weiterhin gilt:

M1 ist Si, Ge oder Sn;

30

R4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, I, N(R3)<sub>2</sub>, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-

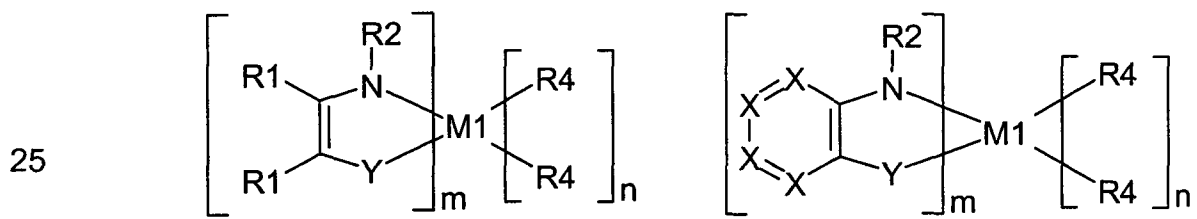
35

benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C, Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sub>3</sub>, P(=O)(R<sub>3</sub>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub>, O, S oder CONR<sub>3</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring-system mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein können, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr Substituenten R<sub>4</sub> ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R<sub>3</sub> substituiert sein kann;

m ist 1 oder 2;

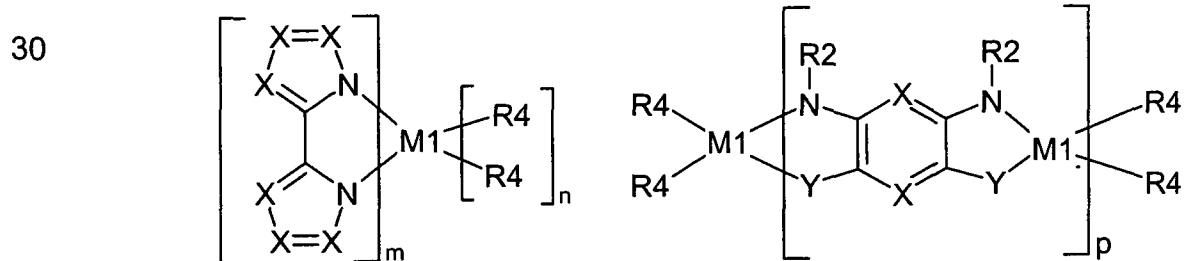
n ist (2 – m).

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 gemäß einer der Formeln (10) bis (17),



Formel (10)

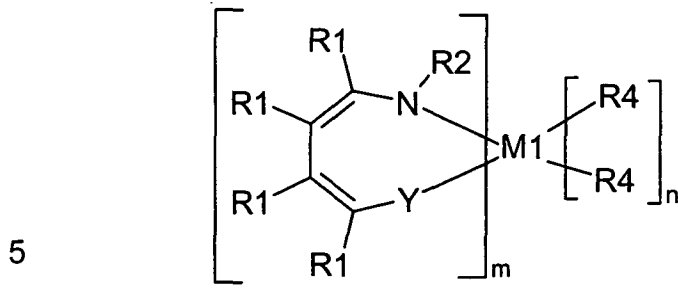
Formel (11)



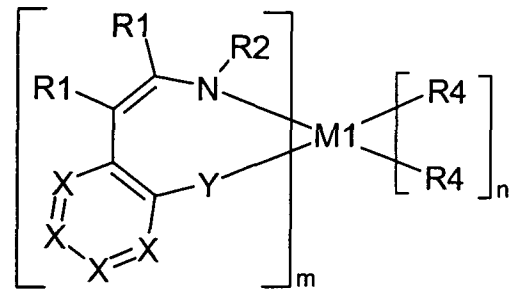
35

Formel (12)

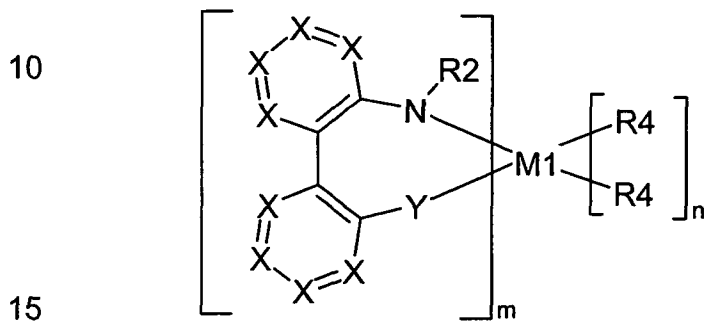
Formel (13)



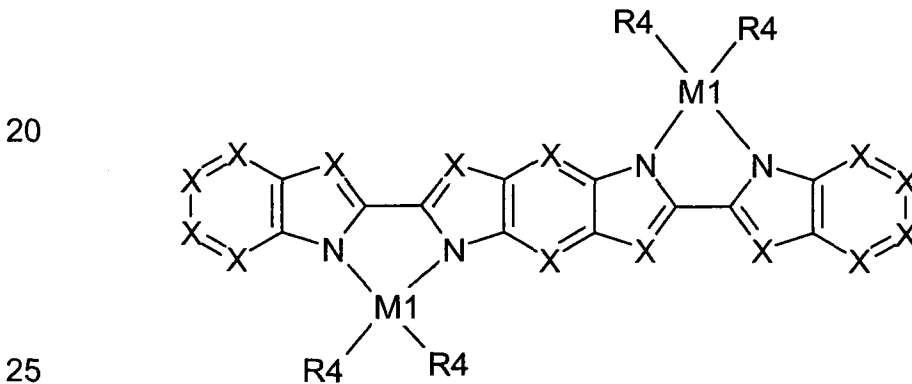
Formel (14)



Formel (15)



Formel (16)



Formel (17)

worin M1, R1, R2, R3, R4, X, Y, m und n wie in den Ansprüchen 1 bis 3 definiert sind und p eine ganze Zahl von 1 bis 100.000, bevorzugt 1 bis 10.000, besonders bevorzugt 1 bis 100, ganz besonders bevorzugt 1 ist.

5. Verbindungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass m = 2 und n = 0 ist.

- 71 -

6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass M1 für Si oder Ge steht, insbesondere für Si.
- 5 7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y für NR2 oder O steht, insbesondere NR2.
- 10 8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass X für CR1 steht.
- 15 9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R4 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R3C=CR3, C≡C, Si(R3)<sub>2</sub>, Ge(R3)<sub>2</sub>, Sn(R3)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR3, P(=O)(R3), SO, SO<sub>2</sub>, NR3, O, S oder CONR3 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr Substituenten R4 ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann.
- 20
- 25
- 30 10. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, in denen:
- M1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, bevorzugt Si;
- 35



- 72 -

R1 wie in Anspruch 1 definiert ist;

R2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, in dem optional ein oder mehrere H-Atome durch F-Atome ersetzt sind, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R3 substituiert sein kann;

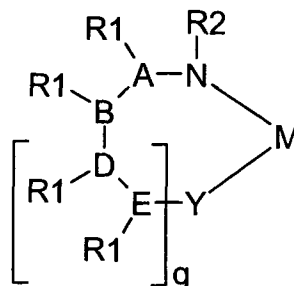
X gleich CR1 ist;

Y gleich NR2 ist.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung von  $M(\text{Hal})_{2m}(\text{R4})_{2n}$ , insbesondere  $M\text{Hal}_4$ , wobei M, m und n die in Anspruch 1 und 3 genannte Bedeutung haben und Hal für Cl, Br oder I steht, mit einem entsprechenden Diamin, einem Aminoalkohol, einem Aminothiol oder der jeweiligen deprotonierten Verbindung.

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

13. Verwendung einer Verbindung enthaltend mindestens eine Teilstruktur gemäß Formel (1\*)



Formel (1\*),

- 73 -

worin gilt:

M ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo und W;

5 R2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigten oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sub>3</sub>C=CR<sub>3</sub>, C≡C  
10 oder C=O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R3 substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme; dabei können optional solche R1 und R2, die in der  
15 Teilstruktur gemäß Formel (1\*) in 1,2-Position zueinander benachbart stehen, ein monocyclisches oder polycyclisches, gerade oder angular anelliertes, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, das mit einem oder  
20 mehreren Resten R3 substituiert sein kann;

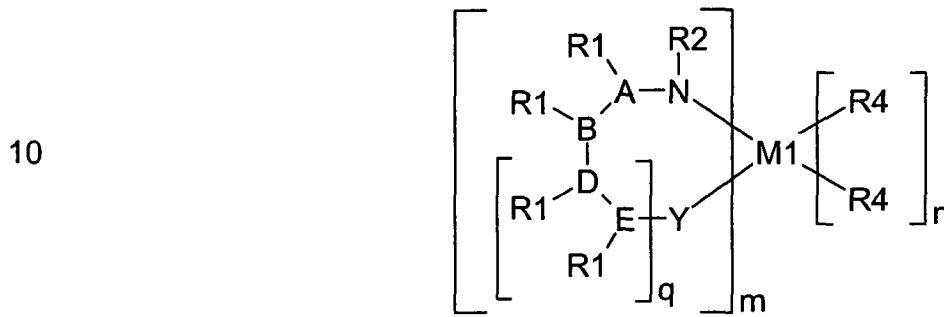
die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen;

25 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers enthaltend diese Teilstruktur in organischen elektronischen Bauteilen.

14. Elektronische Vorrichtung, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLEDs), organische integrierte Schaltung (O-ICs),  
30 organischer Feld-Effekt-Transistor (O-FETs), organischer Dünnschichttransistor (O-TFTs), organischer lichtemittierender Transistor (O-LETs), organische Solarzelle (O-SCs), organischer optischer Detektor, organischer Photorezeptor, organisches Feld-Quench-Device (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zelle (LECs),  
35 organische Laserdiode (O-Laser) und „organic plasmon emitting

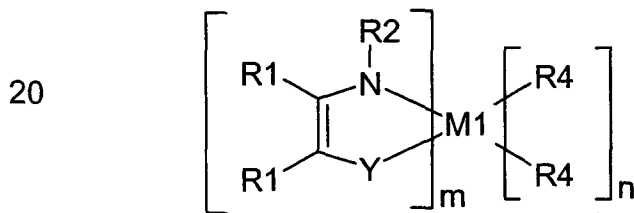
device“, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen mit einer Teilstruktur der Formel (1\*) gemäß Anspruch 13 bzw. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend diese Teilstruktur.

- 5 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (9\*),

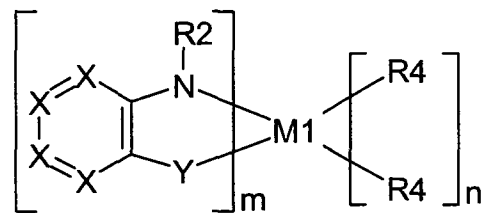


Formel (9\*)

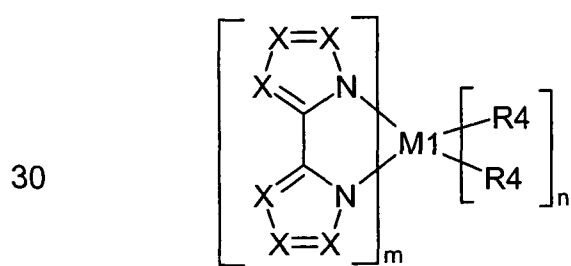
bzw. insbesondere der Formeln (10\*) bis (17\*),



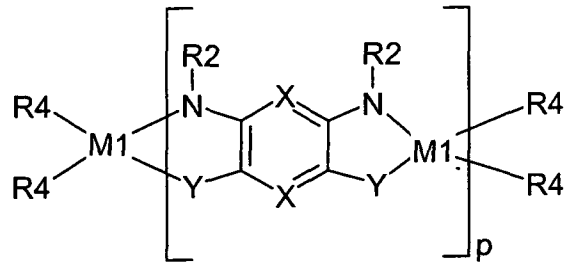
Formel (10\*)



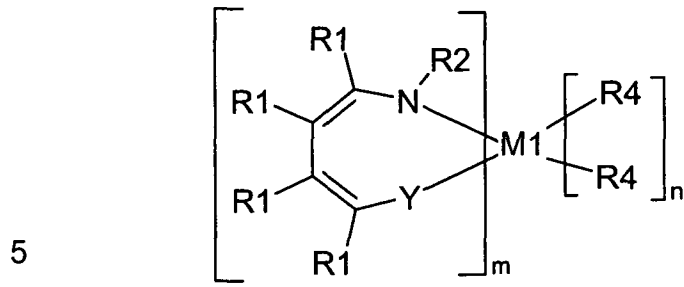
Formel (11\*)



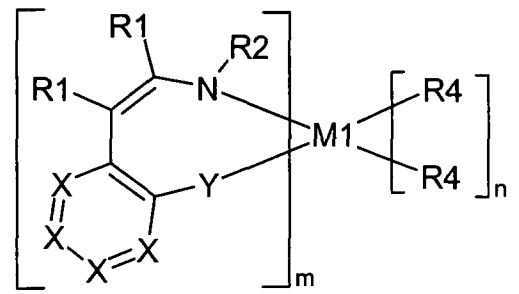
Formel (12\*)



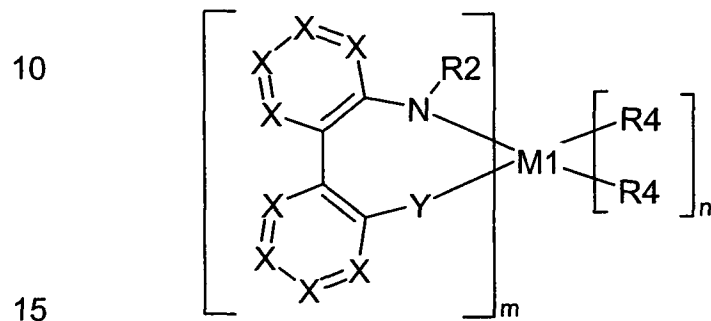
Formel (13\*)



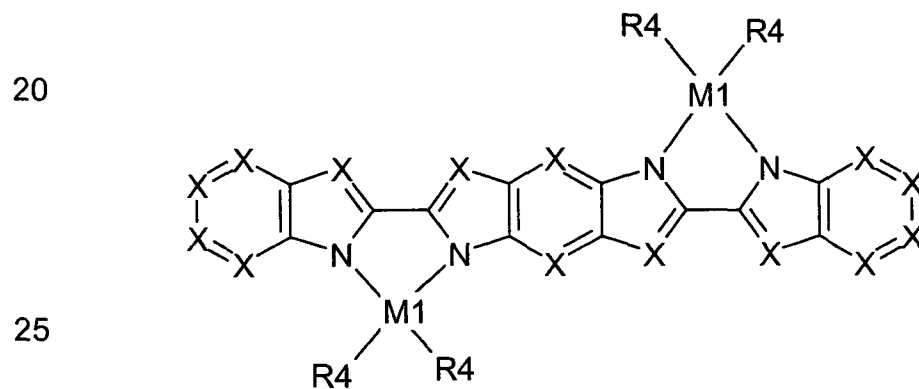
Formel (14\*)



Formel (15\*)



Formel (16\*)



Formel (17\*)

30

worin R2 die in Anspruch 16 aufgeführten Bedeutungen hat, M1 ausgewählt ist aus Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo und W, und die weiteren verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 bis 5 genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:

35

m ist 1 oder 2 für M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr oder Hf, und 1, 2 oder 3 für M1 = Cr, Mo oder W;

- 76 -

n ist (2 – m) für M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr oder Hf, und (3 – m) für M1 = Cr, Mo oder W.

- 5 16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14 oder 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1\*)  
bzw. Formel (9\*) bis (17\*) elektronenblockierenden bzw. exzitonen-  
blockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht und/oder  
in einer Lochinjektionsschicht und/oder als Matrixmaterial für fluores-  
zierende oder phosphoreszierende Emitter und/oder als Matrixmaterial  
10 für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter in Kombination  
mit einem weiteren Matrixmaterial eingesetzt wird.

15

20

25

30

35