



(10) **DE 10 2012 022 880 A1** 2013.06.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 022 880.5**

(22) Anmeldetag: **23.11.2012**

(43) Offenlegungstag: **27.06.2013**

(51) Int Cl.: **C07D 403/10** (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/54 (2013.01)

H01L 51/46 (2013.01)

H01L 51/30 (2013.01)

H01S 5/36 (2013.01)

(30) Unionspriorität:

11010151.6 **22.12.2011** **EP**

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Scheurich, René Peter, 64846, Groß-Zimmern, DE;
Pan, Junyou, 60320, Frankfurt, DE; Parham, Amir
Hossain, 65929, Frankfurt, DE; Rudolph, Thomas,
64291, Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektronische Vorrichtungen enthaltend organische Schichten**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen einer Formel (I) oder (II). Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer Verbindung einer Formel (I) oder (II) in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, besonders bevorzugt als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht. Nochmals weiterhin betrifft die Erfindung bestimmte Verbindungen der Formel (I) oder (II), welche sich zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung eignen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen einer Formel (I) oder (II). Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer Verbindung einer Formel (I) oder (II) in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, besonders bevorzugt als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht. Nochmals weiterhin betrifft die Erfindung bestimmte Verbindungen der Formel (I) oder (II), welche sich zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung eignen.

[0002] Die Entwicklung von funktionellen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ist aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Ziel ist hierbei unter anderem die Entwicklung von Verbindungen, welche ein verbessertes Eigenschaftsprofil der Vorrichtungen ermöglichen. Ebenfalls von Interesse ist die Bereitstellung von alternativen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen.

[0003] Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung unter anderem organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische Laserdioden (O-Laser), organische plasmonemittierende Dioden und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) verstanden.

[0004] Der Aufbau der oben genannten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

[0005] Betreffend die Leistungsdaten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sind, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, noch weitere Verbesserungen erforderlich. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen. Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

[0006] Weiterhin besteht Bedarf an Matrixmaterialien, insbesondere an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittierer, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen führen. Nochmals insbesondere besteht Interesse an der Bereitstellung von Matrixmaterialien für grün emittierende phosphoreszierende Dotanden. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. Bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittierer ist es wünschenswert, dass diese ein hochliegendes T₁-Niveau (Triplettniveau) aufweisen. Besonders relevant ist dies bei Matrixmaterialien für blau emittierende phosphoreszierende Emittierer.

[0007] Weiterhin ist die Bereitstellung neuer Elektronentransportmaterialien wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Bedarf an Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen.

[0008] Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittierer verwendet. Ebenfalls werden in dieser Funktion Ketone (WO 2004/093207), Phosphinoxide, Sulfone (WO 2005/003253) sowie Triazinverbindungen wie Triazinylspirobifluoren (vgl. WO 2010/015306) verwendet.

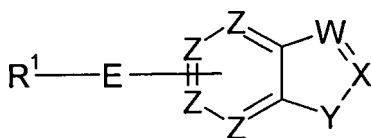
[0009] Im Stand der Technik bekannt ist die Verwendung von Benzimidazolverbindungen, welche mit Arylgruppen substituiert sind, in OLEDs (WO 2004/080975). Weiterhin bekannt sind für diese Verwendung Benzoxazol- und Benzothiazolverbindungen (WO 2010/027181).

[0010] In US 2009/184633, JP 2008/130754 und JP 2006/156847 werden Benzimidazolverbindungen, welche mit einer elektronenarmen Heteroarylgruppe substituiert sind, zur Verwendung in OLEDs offenbart.

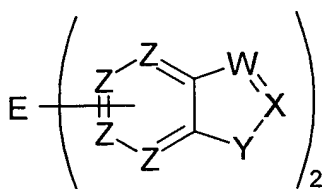
[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die technische Aufgabe zu Grunde, alternative Verbindungen bereitzustellen, welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wie beispielsweise OLEDs eignen, und welche insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittler und/oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden können.

[0012] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, dass sich Verbindungen der unten angegebenen Formel (I) oder (II) ausgezeichnet zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen eignen, besonders als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittler und/oder als Elektronentransportmaterialien.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist somit eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht eine oder mehrere Verbindungen einer Formel (I) oder (II) umfasst



Formel (I)



Formel (II),

wobei für die auftretenden Symbole gilt:

E ist eine divalente Gruppe gewählt aus S=O und S(=O)₂;

W, X sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder CR¹;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR¹, PR¹, O oder S;

Z ist gleich C, wenn ein Substituent gebunden ist, und ist anderenfalls bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R², CN, S1(R²)₃, N(R²)₂, NO₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², -C(=O)O-, -C(=O)NR²-, NR², P(=O)(R²), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

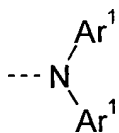
R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R³, CN, Si(R³)₃, N(R³)₂, NO₂, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C≡C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder

F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R^3 miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

wobei die Verbindung der Formel (I) oder (II) mindestens eine Gruppe R^1 enthält, welche gewählt ist aus

- aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können,
- heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, und
- Gruppen der Formel (A)



Formel (A)

wobei

Ar^1 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen bezeichnet, welches mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, und

wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet.

[0014] Folgende allgemeine Definitionen gelten in der vorliegenden Anmeldung:

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

[0015] Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen. Eine solche Gruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als kondensierte Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe bezeichnet.

[0016] Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacabazol, Benzocabolin, 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.

[0017] Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für Heteroaryloxygruppen.

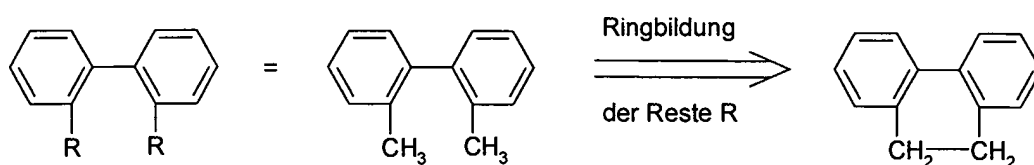
[0018] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in

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

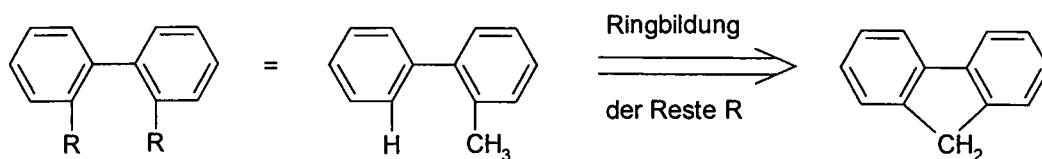
[0019] Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol oder Kombinationen dieser Gruppen.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-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.

[0021] Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



[0022] Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:



[0023] Es gelten die folgenden bevorzugten Ausführungsformen für die Verbindungen der Formel (I) und (II).

[0024] Bevorzugt ist E gleich S(=O)₂.

[0025] Die Gruppe E kann an einer beliebigen Position am Sechsring gebunden sein und ist bevorzugt in meta- oder in para-Position zur Gruppe Y gebunden.

[0026] Bevorzugt ist W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR¹. Besonders bevorzugt ist W gleich N.

[0027] Bevorzugt ist X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR¹. Besonders bevorzugt ist X gleich CR¹.

[0028] Bevorzugt ist Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR¹, O oder S, besonders bevorzugt NR¹.

[0029] Ganz besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der W gleich N ist, X gleich CR¹ ist und Y gleich NR¹ ist.

[0030] Bevorzugt weist die Verbindung der Formel (I) oder (II) keine kondensierte Arylgruppe mit mehr als 13 aromatischen Ringatomen auf. Es wurde gefunden, dass ohne das Vorhandensein einer kondensierten Arylgruppe mit mehr als 13 aromatischen Ringatomen in der Verbindung OLEDs mit deutlich verbesserten Eigenschaften bezüglich der Effizienz und der Lebensdauer erhalten werden können. Insbesondere gilt dies für OLEDs enthaltend die Verbindung in einer Schicht, welche einen oder mehrere phosphoreszierende Emitter enthält. Besonders bevorzugt weist die Verbindung der Formel (I) oder (II) keine kondensierte Arylgruppe mit mehr als 10 aromatischen Ringatomen auf.

[0031] Bevorzugt ist für den Fall dass an eine Gruppe Z kein Substituent gebunden ist, diese Gruppe Z gleich CR¹. Weiterhin ist es bevorzugt, dass 0, 1 oder 2 Gruppen Z pro aromatischem Sechsring gleich N sind und die restlichen Gruppen Z, an die kein Substituent gebunden ist, gleich CR¹ sind. Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen Z gleich N sind.

[0032] Bevorzugt ist R¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, Si(R²)₃, N(R²)₂, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -R²C=CR²-, Si(R²)₂, C=O, C=NR², -NR²-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR²- ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

[0033] Bevorzugt ist die Gruppe R¹, die an die Gruppe E gebunden ist, gewählt aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist die Gruppe R¹, die an die Gruppe E gebunden ist, gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können.

[0034] Bevorzugt ist R² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, Si(R³)₃, N(R³)₂, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch

$-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3-$, $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^3$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^3-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^2 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

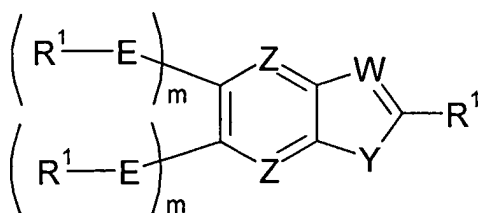
[0035] Bevorzugt ist an den Grundkörper der Verbindung der Formel (I) oder (II) mindestens eine Gruppe gebunden, welche gewählt ist aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, bevorzugt 12 bis 18 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche mit jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

[0036] Besonders bevorzugt enthält die Verbindung der Formel (I) oder (II) mindestens eine Gruppe R^1 , welche gewählt ist aus

- Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und die mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten;
- Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und die mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehreren Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten; und
- Carbazolderivaten, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

[0037] Unter Carbazolderivaten werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Carbazolderivate mit an-kondensierten Gruppen, wie beispielsweise Indenocarbazole oder Indolocarbazole, sowie Carbazolderivate, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome in den aromatischen Sechsringen durch Stickstoff ersetzt sind, verstanden.

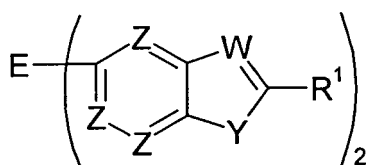
[0038] Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindung gemäß Formel (I) entsprechen der folgenden Formel



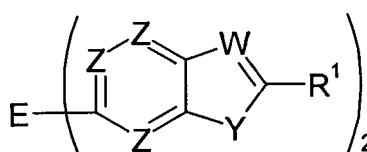
Formel (I-1)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten und m bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1 ist, wobei die Summe der Indices m gleich 1 ist. Bevorzugt sind die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der auftretenden Gruppen. Insbesondere bevorzugt ist Z gleich CR^1 oder C . Weiterhin ist bevorzugt E gleich $\text{S}(=\text{O})_2$.

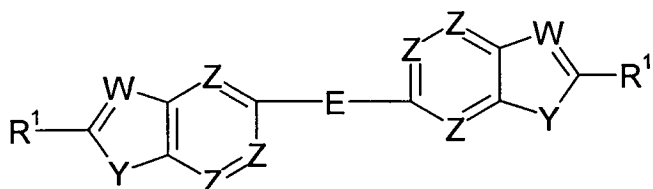
[0039] Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindung gemäß Formel (II) entsprechen den folgenden Formeln



Formel (II-1)



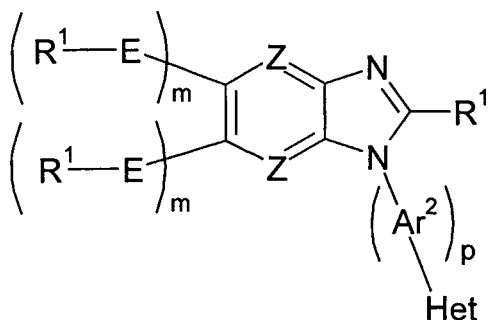
Formel (II-2)



Formel (II-3)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten. Bevorzugt sind die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der auftretenden Gruppen. Insbesondere bevorzugt ist Z gleich CR¹. Weiterhin ist bevorzugt E gleich S(=O)₂.

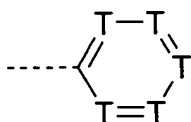
[0040] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (I) entspricht der folgenden Formel:



Formel (I-1-a)

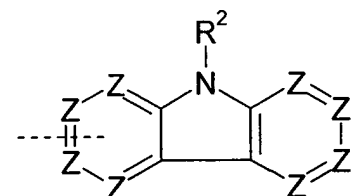
wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten und m bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1 ist, wobei die Summe der Indices m gleich 1 ist, und p gleich 0, 1 oder 2 ist; und

Ar² eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen darstellt, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, und Het eine Gruppe der Formel (Het-a) darstellt

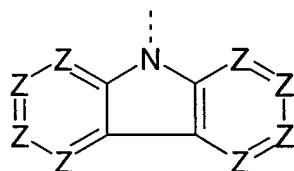


Formel (Het-a)

wobei T gleich N oder CR² ist, wobei mindestens eine Gruppe T gleich N ist, und die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet, oder Het eine Gruppe der Formel (Het-b) oder (Het-c) darstellt

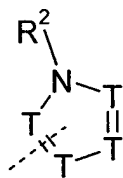


Formel (Het-b)

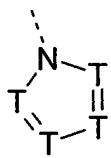


Formel (Het-c)

wobei die auftretenden Symbole wie oben definiert sind und die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet, oder Het eine Gruppe der Formel (Het-d) oder (Het-e) darstellt



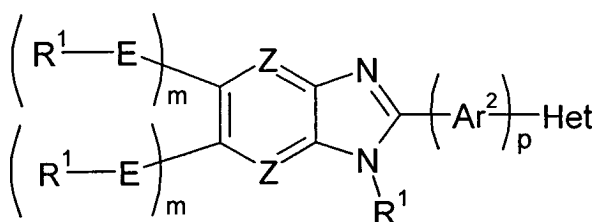
Formel (Het-d)



Formel (Het-e)

wobei T gleich N oder CR² ist und mindestens eine Gruppe T gleich N ist, und die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet.

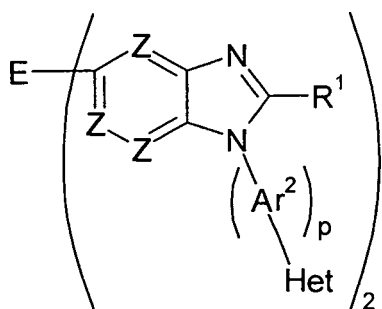
[0041] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (I) entspricht der folgenden Formel:



Formel (I-1-b)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

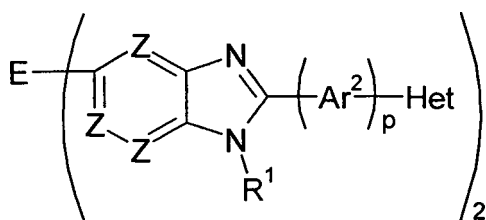
[0042] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (II) entspricht der folgenden Formel:



Formel (II-1-a)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

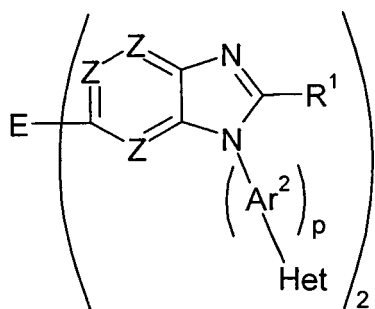
[0043] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (II) entspricht der folgenden Formel:



Formel (II-1-b)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

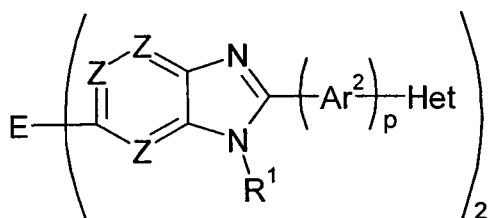
[0044] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (II) entspricht der folgenden Formel:



Formel (II-2-a)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

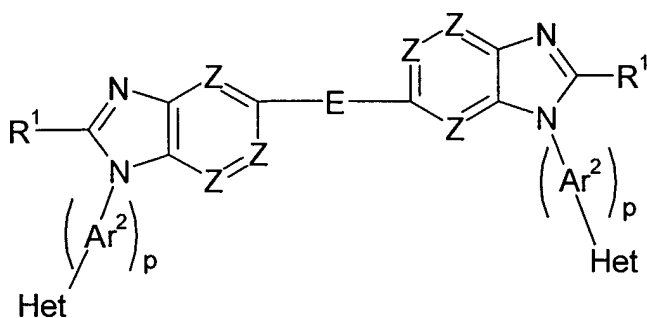
[0045] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (II) entspricht der folgenden Formel:



Formel (II-2-b)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

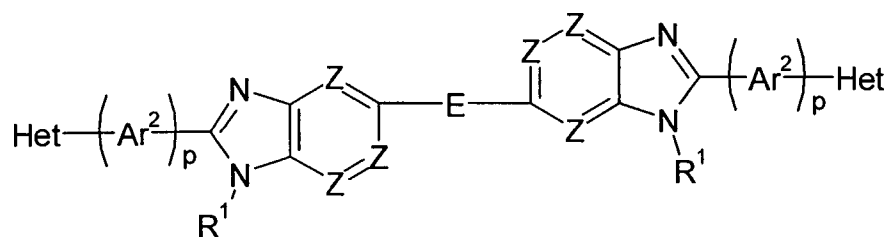
[0046] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (II) entspricht der folgenden Formel:



Formel (II-3-a)

wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

[0047] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel (II) entspricht der folgenden Formel:



Formel (II-3-b)

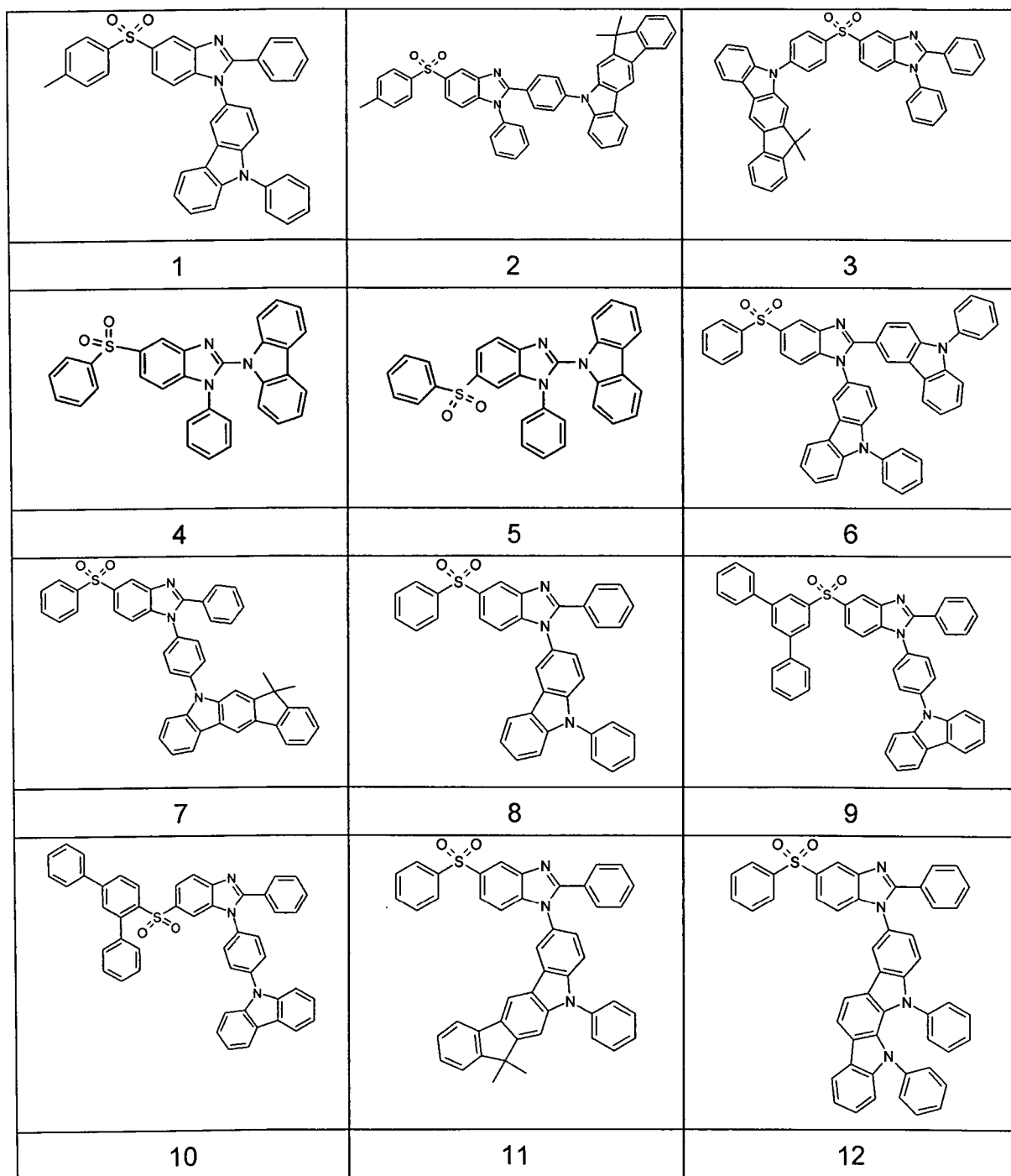
wobei für die auftretenden Gruppen die oben angegebenen Definitionen gelten.

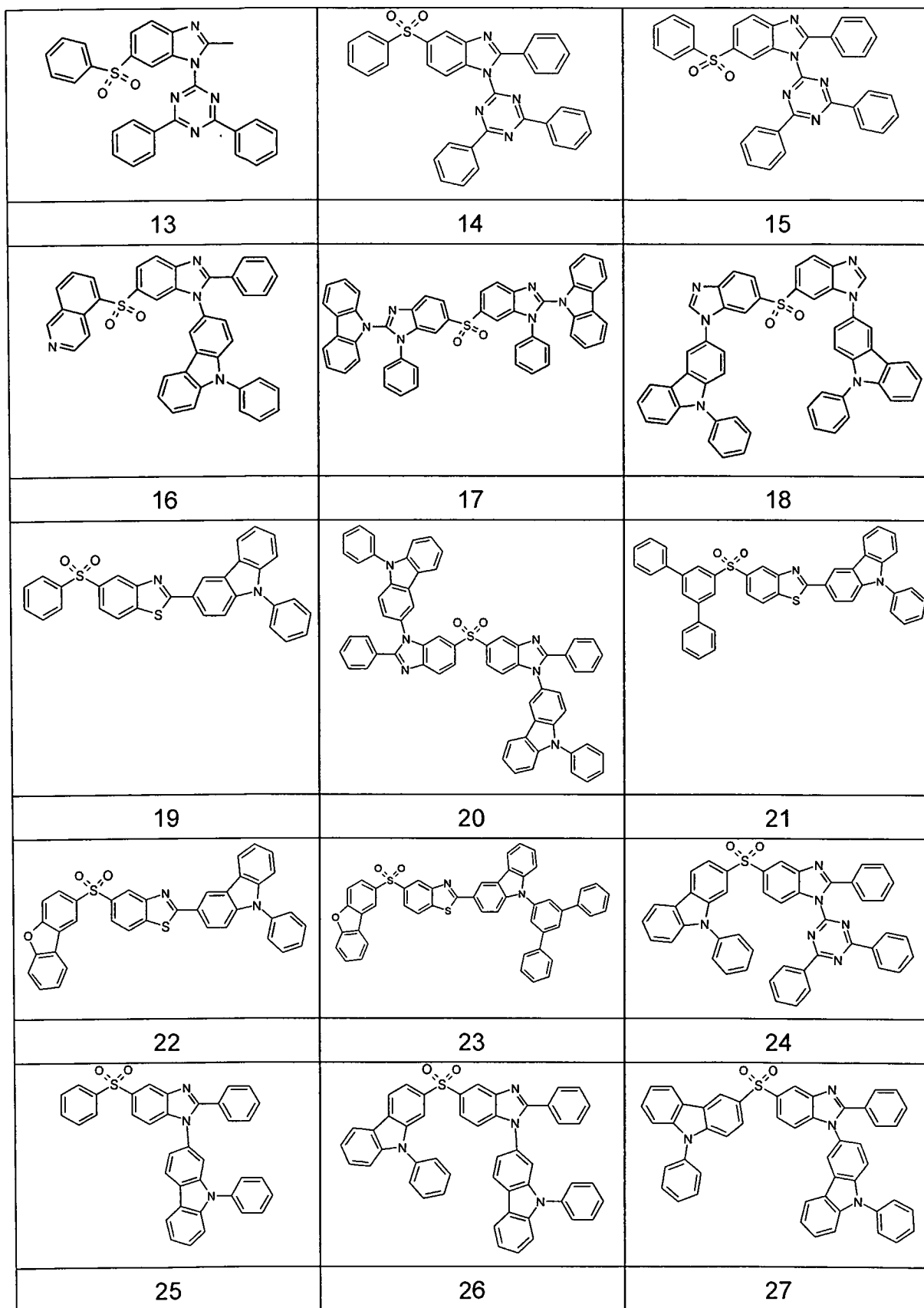
[0048] Bevorzugt ist für Verbindungen der Formel (I-1-a), (I-1-b), (II-1-a), (II-1-b), (II-2-a), (II-2-b), (II-3-a) und (II-3-b) Z gleich CR¹ und E gleich S(=O)₂. Bevorzugt ist p gleich 0.

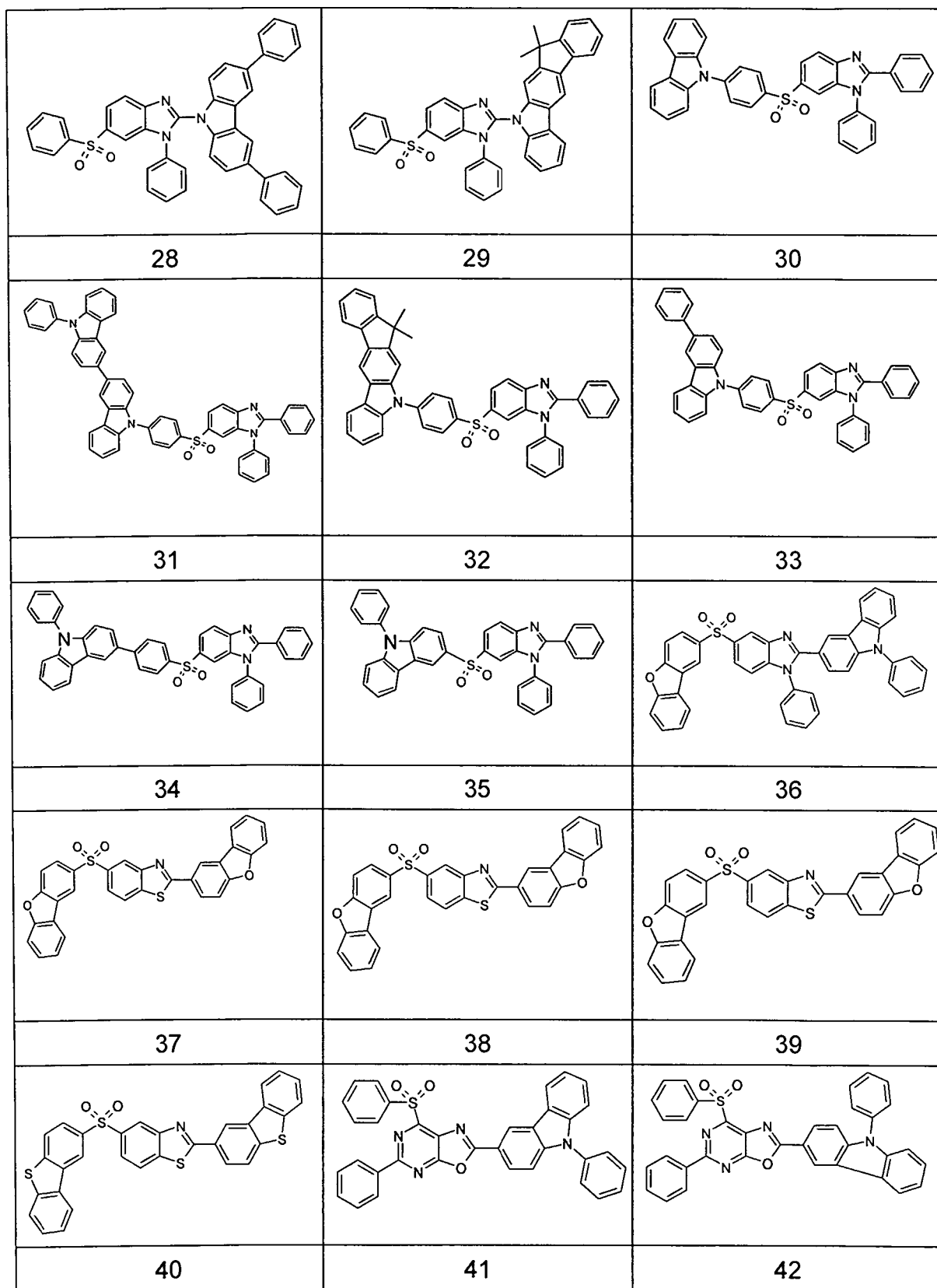
[0049] Bevorzugt sind in Gruppen der Formel (Het-a) zwei oder drei Gruppen T gleich N. Besonders bevorzugt sind Gruppen (Het-a) gewählt aus Pyrimidyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl und Triazinyl, welche wahlweise mit Resten R² substituiert sein können.

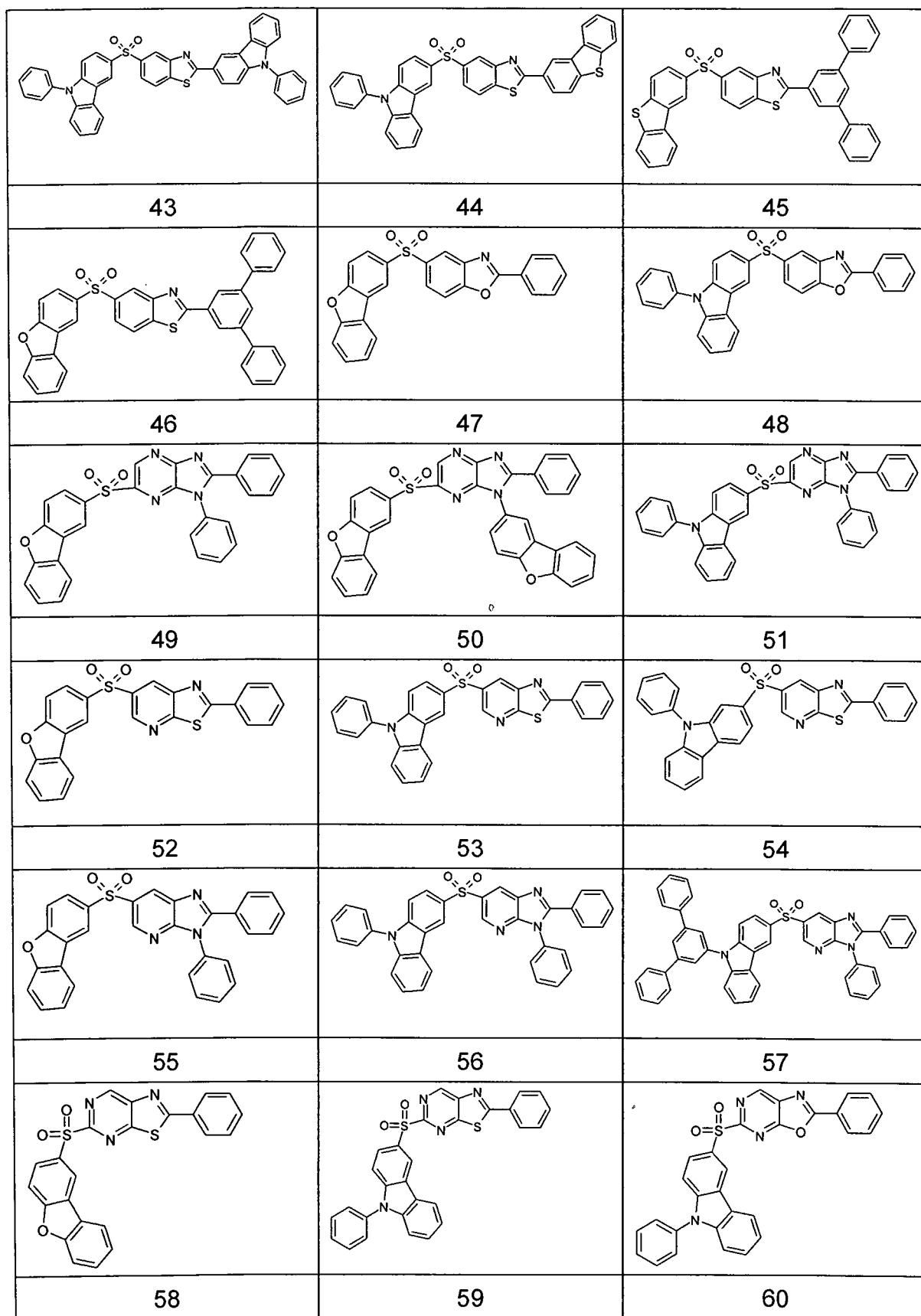
[0050] Die Verbindungen der Formel (I-1-a), (I-1-b), (II-1-a), (II-1-b), (II-2-a), (II-2-b), (II-3-a) und (II-3-b) sind als solche Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

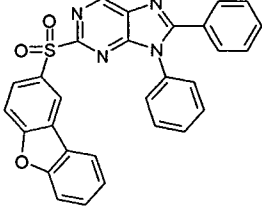
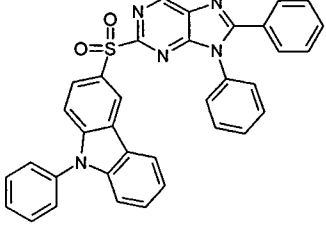
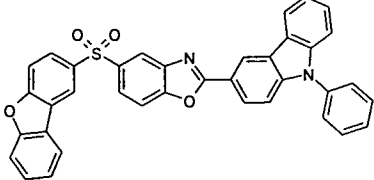
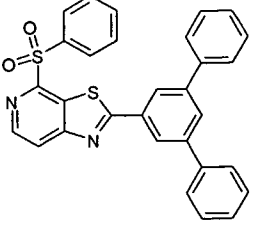
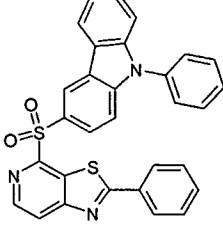
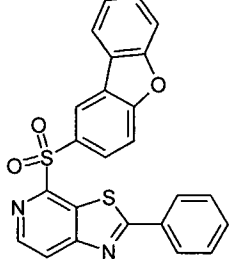
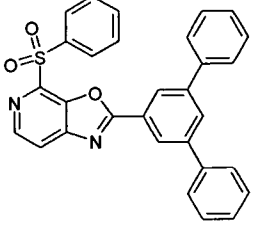
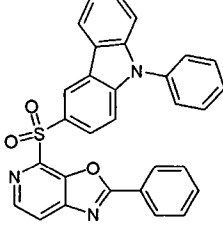
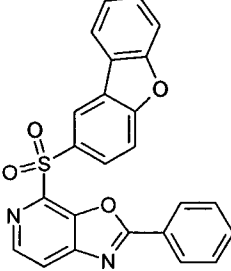
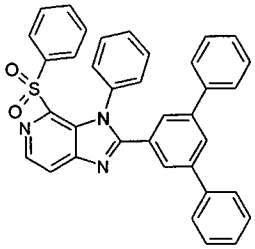
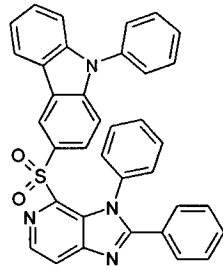
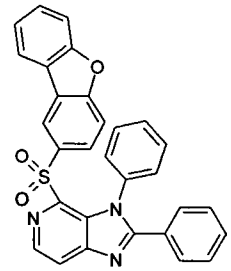
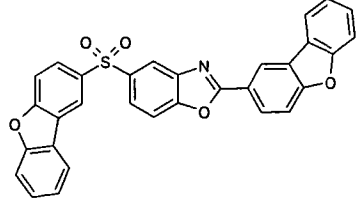
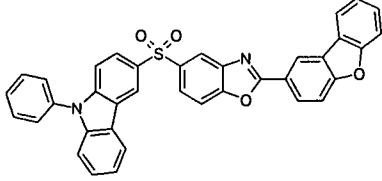
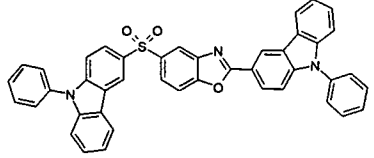
[0051] Die folgenden Verbindungen stellen Beispiele für Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) dar.

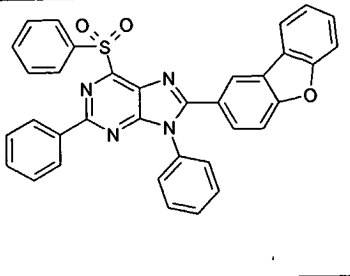
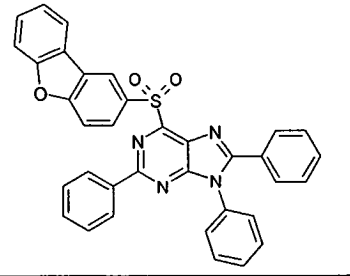
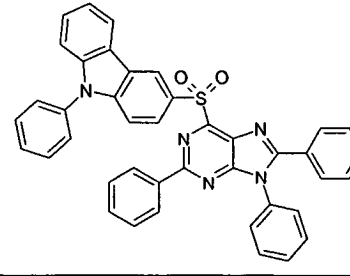
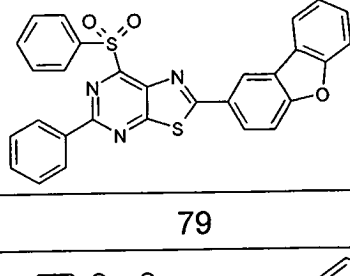
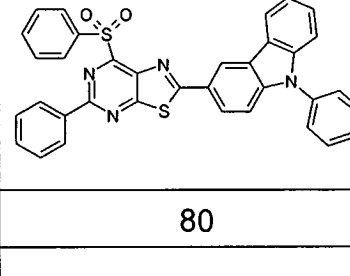
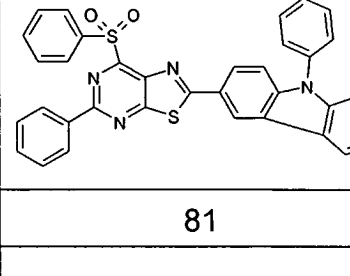
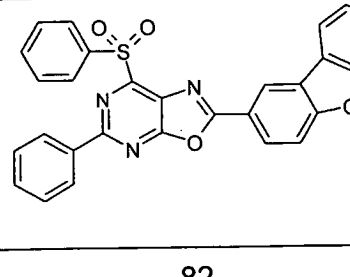








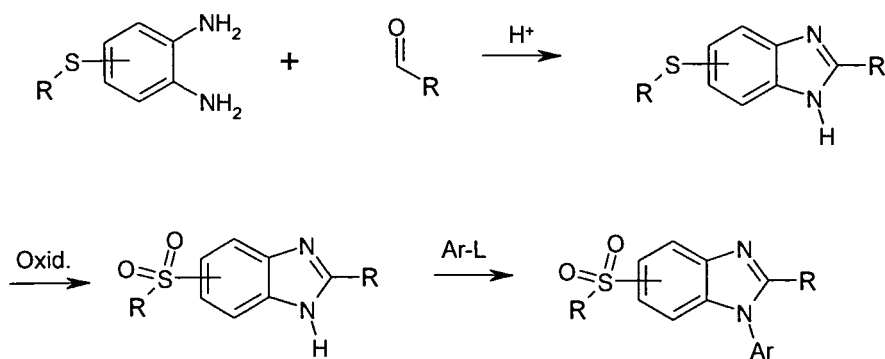
		
61	62	63
		
64	65	66
		
67	68	69
		
70	71	72
		
73	74	75

		
76	77	78
		
79	80	81
		
82		

[0052] Die Verbindungen gemäß Formel (I) und (II) können durch geeignete Kombination von dem Fachmann bekannten organischen Reaktionen hergestellt werden, beispielsweise Buchwald-Kupplung und Kondensationsreaktionen zwischen Aminen und Aldehyden.

[0053] Im Folgenden werden exemplarische Reaktionswege zur Herstellung der Verbindungen gezeigt. Der Fachmann kann im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens von diesen Reaktionswegen abweichen bzw. sie modifizieren, um weitere unter den Umfang der Formeln (I) und (II) fallende Verbindungen herzustellen.

Schema 1



Ar: Aryl- oder Heteroarylgruppe

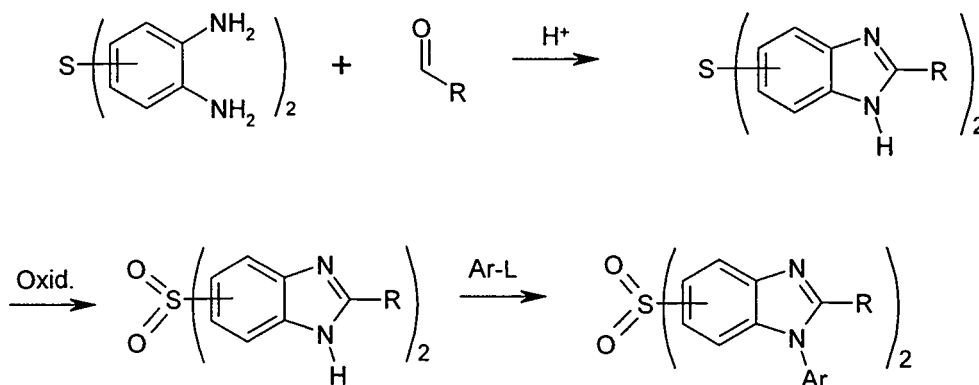
R: organischer Rest

L: Abgangsgruppe, beispielsweise Halogenid, Tosylat oder Mesylat

[0054] Gemäß dem in Schema 1 gezeigten Reaktionsweg wird aus einem 1,2-Diaminobenzol mit einer Thio-Gruppe über eine Kondensationsreaktion mit einem Aldehyd eine thio-substituierte Benzimidazolgruppe hergestellt. Über eine Oxidationsreaktion wird daraus das entsprechende Sulfoxid-Derivat hergestellt. Die freie N-

H-Gruppe des Benzimidazols wird anschließend mit einer Aryl- oder Heteroarylgruppe substituiert, beispielsweise über eine Buchwald-Kupplung.

Schema 2



Ar: Aryl- oder Heteroarylgruppe

R: organischer Rest

L: Abgangsgruppe, beispielsweise Halogenid, Tosylat oder Mesylat

[0055] In Schema 2 ist ein analoger Reaktionsweg zur Herstellung von Derivaten gemäß Formel (II) gezeigt. Die Reaktionen entsprechen den bei Schema 1 diskutierten.

[0056] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der (I-1-a), (I-1-b), (II-1-a), (II-1-b), (II-2-a), (II-2-b), (II-3-a) und (II-3-b), dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Kondensations-Reaktion zwischen einem Aldehyd und einer Arylverbindung, welche mindestens eine Aminogruppe enthält, umfasst ist.

[0057] Bevorzugt umfasst das Verfahren weiterhin mindestens eine Oxidationsreaktion. Ebenfalls bevorzugt umfasst das Verfahren weiterhin mindestens eine übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion, bevorzugt eine Buchwald-Kupplungsreaktion.

[0058] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

[0059] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I-1-a), (I-1-b), (II-1-a), (II-1-b), (II-2-a), (II-2-b), (II-3-a) und (II-3-b), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, mit R¹ oder R² substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nichtkonjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß den oben genannten Formeln direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß den oben genannten Formeln über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

[0060] Für die Wiederholeinheiten in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für die erfindungsgemäßen Verbindungen beschrieben.

[0061] Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

[0062] Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

[0063] Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der oben genannten Formeln führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

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

[0064] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225, WO 2004/037887 und WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

[0065] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

[0066] Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Miniemulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

[0067] Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I-1-a), (I-1-b), (II-1-a), (II-1-b), (II-2-a), (II-2-b), (II-3-a) und (II-3-b) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß diesen Formeln sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0068] Die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und in unterschiedlichen Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt.

[0069] Bevorzugt ist allgemein die Verwendung der Verbindungen in einer elektronentransportierenden Schicht oder in einer emittierenden Schicht.

[0070] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) in elektronischen Vorrichtungen. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen plasmonemittierenden Dioden und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

[0071] Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält bevorzugt eine Anode, eine Kathode sowie eine oder mehrere organische Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) oder (II) enthält. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält weiterhin bevorzugt mindestens eine elektrolumineszierende Schicht. Die elektrolumineszierende Schicht kann eine Verbindung der Formel (I) oder (II) enthalten, die Verbindung der Formel (I) oder (II) kann jedoch auch ausschließlich in einer anderen Schicht der Vorrichtung vorliegen, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht.

[0072] Diese anderen Schichten, welche wahlweise in der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung vorliegen können, sind beispielsweise ausgewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

[0073] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

[0074] Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden aufweist. Weiterhin kann die Verbindung auch einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden aufweisen. Gemäß einer möglichen Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung mindestens einen phosphoreszierenden Dotanden und mindestens einen fluoreszierenden Dotanden auf. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann jedoch auch ausschließlich einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden aufweisen.

[0075] Als phosphoreszierende Dotanden (= 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, Platin oder Kupfer enthalten.

[0076] Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

[0077] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.

[0078] Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

[0079] Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt typischerweise zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

[0080] Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Auch im Fall von mixed-Matrix-Systemen sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

[0081] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften und das andere ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Bevorzugt stellen die erfindungsgemäßen Verbindungen dabei das Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar.

[0082] Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen.

[0083] Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen. Die Dotandverbindung bzw. die Dotandverbindungen zusammen haben erfindungsgemäß einen Anteil von 0.1 bis 50.0 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 0.5 bis 20.0 Vol.-% an der Gesamtmischung. Entsprechend haben die Matrixkomponenten zusammen einen Anteil von 50.0 bis 99.9 Vol.-% an der Gesamtmischung und bevorzugt einen Anteil von 80.0 bis 99.5 Vol.-% an der Gesamtmischung.

[0084] Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems eingesetzt werden können, sind aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N, N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq.

[0085] Für phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen gelten dieselben Bevorzugungen wie oben angegeben.

[0086] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsschicht einge-

setzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierende und/oder phosphoreszierende Emitter enthalten. Wenn die Verbindungen als Elektronentransportmaterial eingesetzt werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie dotiert sind, beispielsweise mit Alkalimetallkomplexen, wie z. B. Liq (Lithiumhydroxychinolinat). Auch eignet sich die Kombination der erfindungsgemäßen Verbindung in einer Elektronentransportschicht mit einer Elektroneninjectionsschicht. Als Materialien für die Elektroneninjectionsschicht eignen sich beispielsweise Alkali- oder Erdalkalifluoride, wie z. B. LiF.

[0087] In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht eingesetzt. Unter einer Lochblockierschicht wird eine Schicht verstanden, die auf Kathodenseite direkt an eine emittierende Schicht angrenzt.

[0088] Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen für die jeweiligen Funktionen bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt.

[0089] Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind.

[0090] Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind.

[0091] Bevorzugte Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

[0092] Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden, zur Verwendung als Einzelmatrix oder als Mixed-Matrix, wurden oben angegeben.

[0093] Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953–1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

[0094] Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449) oder Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 und US 5061569 offenbart werden.

[0095] Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

[0096] Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

[0097] Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

[0098] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10⁻⁷ mbar.

[0099] 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).

[0100] 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, Tiefdruck (Gravur), Slot-Die-Printing, Slot-Die-Coating, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) oder Formel (II) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

[0101] Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

[0102] Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z. B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

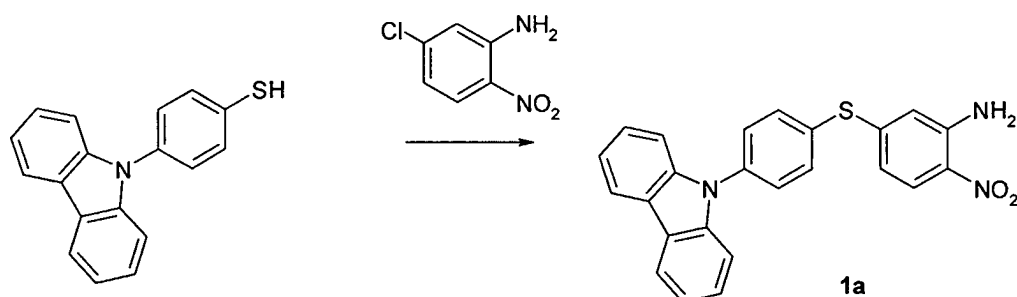
[0103] Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen weisen bevorzugt einen oder mehrere der unten angegebenen Vorteile auf:

- bei Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) in den Vorrichtungen, insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, können eine hohe Leistungseffizienz und eine niedrige Betriebsspannung der Vorrichtungen erreicht werden
- bei Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) wird eine lange Lebensdauer der elektronischen Vorrichtung erhalten.
- die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) weisen deutlich bessere Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften auf im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten Materialien, insbesondere im Vergleich zu carbazolbasierten Matrixmaterialien

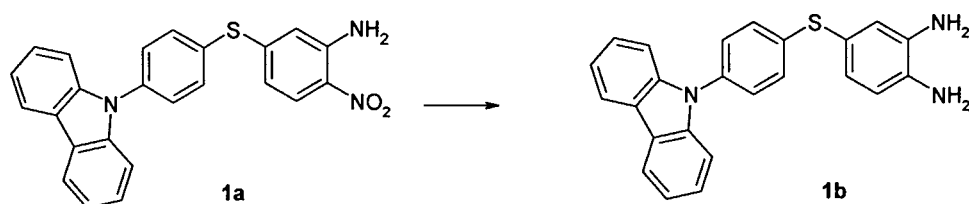
[0104] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die Erfindung ist nicht auf den Umfang der explizit offenbarten Beispiele beschränkt.

Ausführungsbeispiele

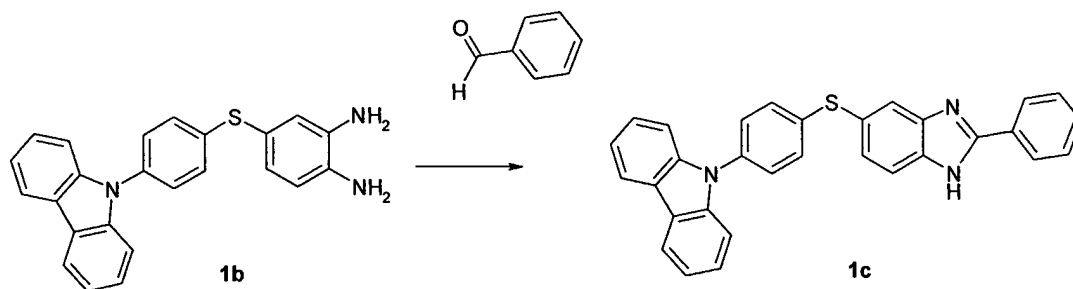
1) Synthese von Verbindung 1



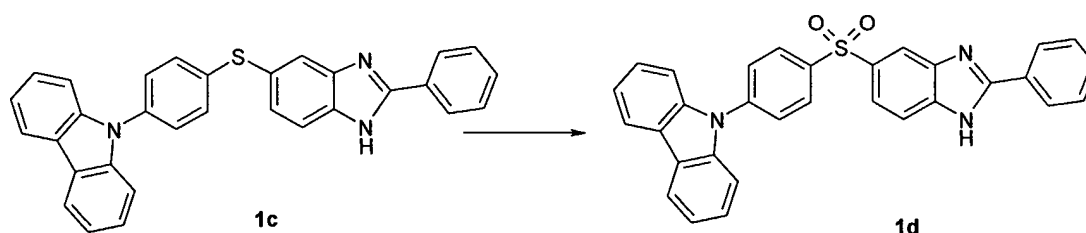
[0105] 15.7 g (90.8 mmol) 5-Chlor-2-nitroanilin und 10.2 g (90.8 mmol) Natrium-tert-butylat werden zu einer Lösung aus 23.8 g (86.5 mmol) 4-(9H-Carbazol-9-yl)-Benzenthio in 600 ml Propanol gegeben und für 4 h zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird in 1000 mL Wasser gegossen, der beige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Gehalt an Produkt beträgt gemäß ¹H-NMR ca. 97% bei einer Gesamtausbeute von 33.8 g (95%).



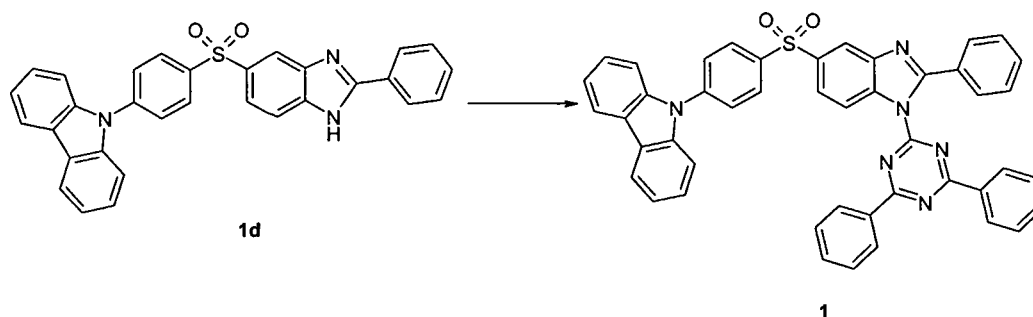
[0106] 56.4 g (323.2 mmol) Na₂S₂O₄ werden zu einer Lösung aus 33.2 g (80.8 mmol) 5-[(4-N-Carbazolphenyl)thio]-2-nitro-benzenamin in 1200 ml Ethanol und 300 ml Wasser portionsweise zugegeben und anschließend für 4 h zum Sieden erhitzt. Das Ethanol wird im Vakuum abdestilliert und die Mischung mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit 4 × 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Der Gehalt an Produkt beträgt gemäß HPLC 98% bei einer Gesamtausbeute von 30.2 g (98%).



[0107] 5 g (50 mmol) Benzaldehyd wird tropfenweise zu 19 g (50 mmol) 5[(4-N-Carbazolphenyl)thio]-1,2-benzendiamin in 300 ml DMF und 10 ml konz. Schwefelsäure gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird auf 500 g Eis gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 4 × 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation. Der Gehalt an Produkt beträgt gemäß HPLC 98% bei einer Gesamtausbeute von 11.4 g (49%).

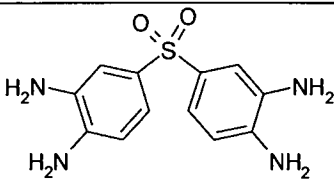
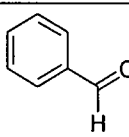
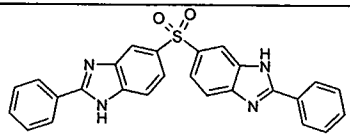
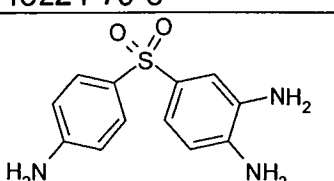
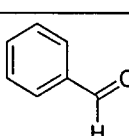
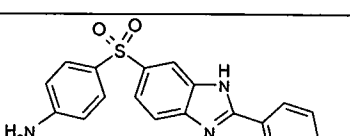
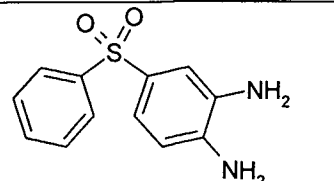
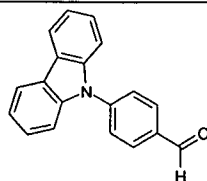
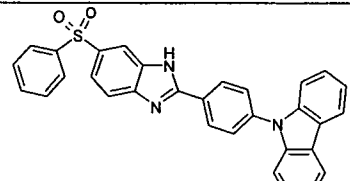


[0108] Unter Schutzgas werden 22.9 g (49 mmol) 5[(2-Phenyl-1H-benzimidazol-5-yl)thio]-9-Phenyl-N-carbazol in 0.3 L Eisessig vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 33 mL (619 mmol) 30% H₂O₂-Lösung zugetropft und über Nacht gerührt. Das Gemisch wird mit Na₂SO₃ Lösung versetzt, die Phasen werden getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Gehalt an Produkt beträgt gemäß ¹H-NMR ca. 98% bei einer Gesamtausbeute von 23.2 g (95%).

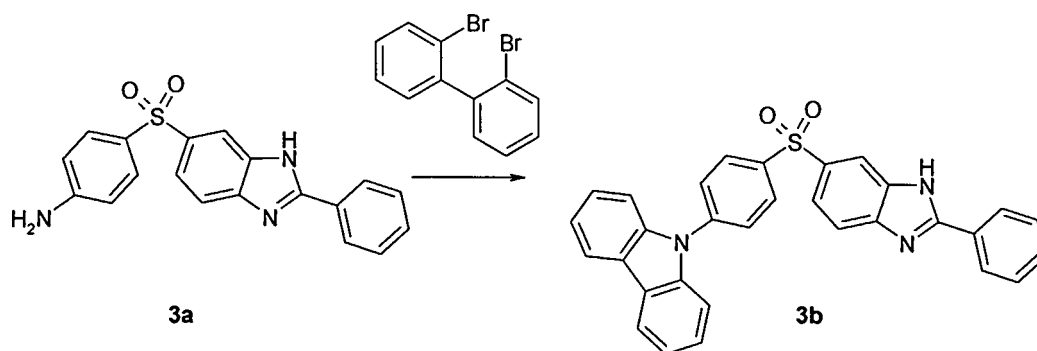


[0109] 14.3 g (28.2 mmol) 5[(2-Phenyl-1H-benzimidazol-5-yl)sulfonyl]-9-phenyl-N-carbazol werden in 225 ml Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 1.5 g NaH, 60%ig in Mineralöl (37.5 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin (8.5 g, 31.75 mmol) in 75 ml Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und im Toluol umkristallisiert, abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 17.36 g (23.7 mmol, 83%).

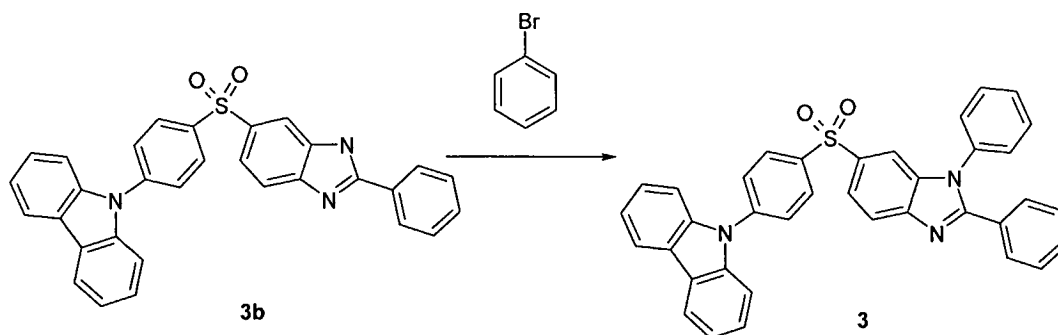
2) Synthesen von Vorstufen analog zu Schritt 3 in Beispiel 1

	Edukt	Edukt	Produkt	Aus- beute
2a	 13224-79-8		 2a	46%
3a	 17828-44-3		 3a	46%
4a	 43156-48-5		 4a	53%

3) Synthese der Verbindung 3



[0110] 15.6 g (50 mmol) 2,2-Dibrom-1,1-biphenyl werden in 500 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 2.3 g (2.5 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 10 mL 1M t-Bu₃P in Toluol und 11.5 g (120 mmol) Natrium tert-butoxid zugegeben. Anschließend werden 19.9 g (40 mmol) 4-(2-Phenyl-3H-benzimidazol-5-sulfonyl)-phenylamin zugegeben. Der Ansatz wird 20 h auf 110°C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und es werden 400 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, und unter vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan/iso-Propanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 12.8 g (25.6 mmol), entsprechend 45% der Theorie.



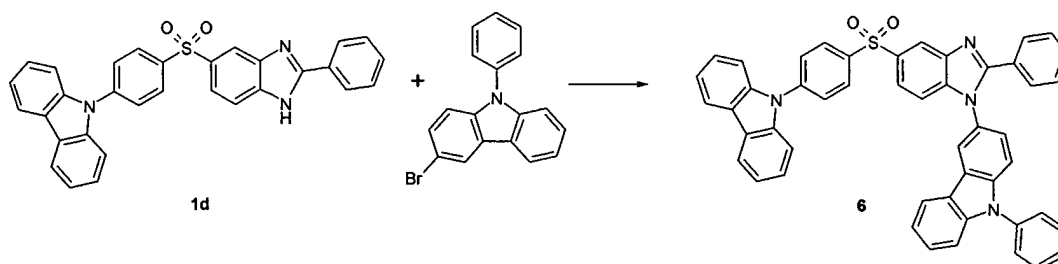
[0111] 6.6 g (42.12 mmol) Brombenzol, 23.4 g (47 mmol) 9-[4-(2-Phenyl-3H-benzimidazol-5-sulfonyl)-phenyl]-9H-carbazol und 29.2 g Rb_2CO_3 werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.95 g (4.2 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 12.6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphinlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9%. Ausbeute: 19.4 g (33 mmol), 72% der Theorie.

4) Synthese von Verbindung 5

[0112] Analog zum letzten Schritt in Beispiel 1 kann die folgende Verbindung 5 erhalten werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Ausbeute
5	 1026222-45-6		 5	57%

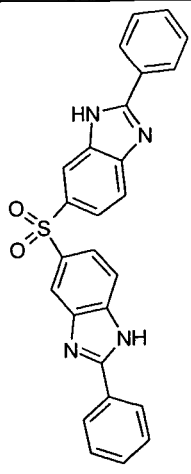
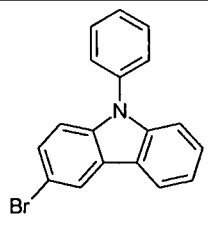
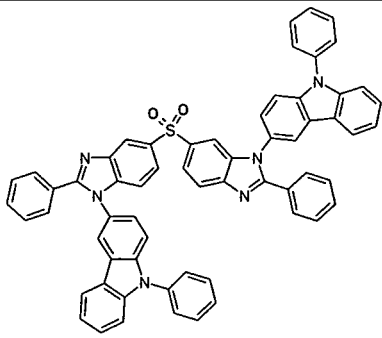
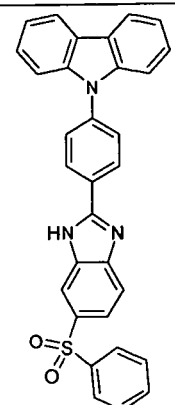
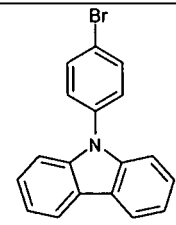
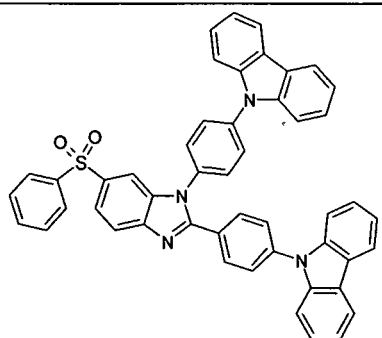
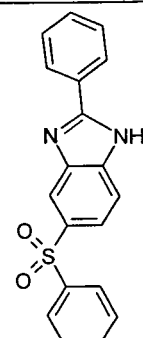
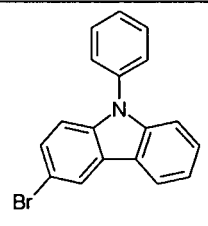
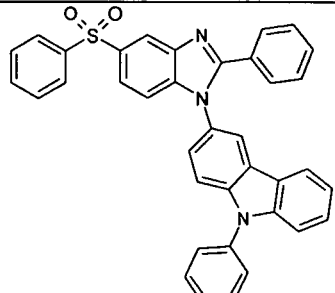
5) Synthese von Verbindung 6

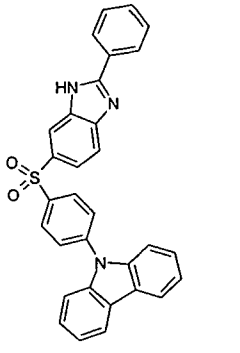
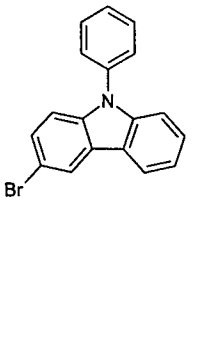
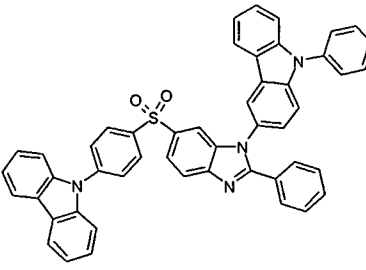
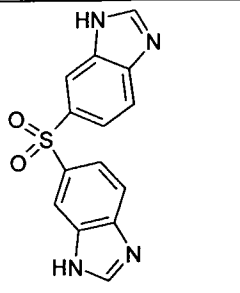
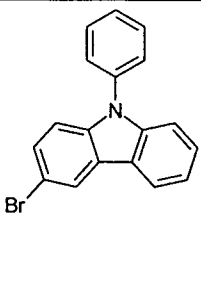
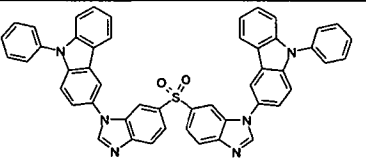


[0113] 13.5 g (42.12 mmol) 3-Bromo-9-phenyl-9H-carbazol, 23.3 g (47 mmol) 5[(2-Phenyl-1H-benzimidazol-5-yl)sulfonyl]-9-phenyl-N-carbazol und 29.2 g Rb_2CO_3 werden in 250 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.95 g (4.2 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 12.6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphinlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99.9%. Ausbeute: 26 g (35 mmol), 75% der Theorie.

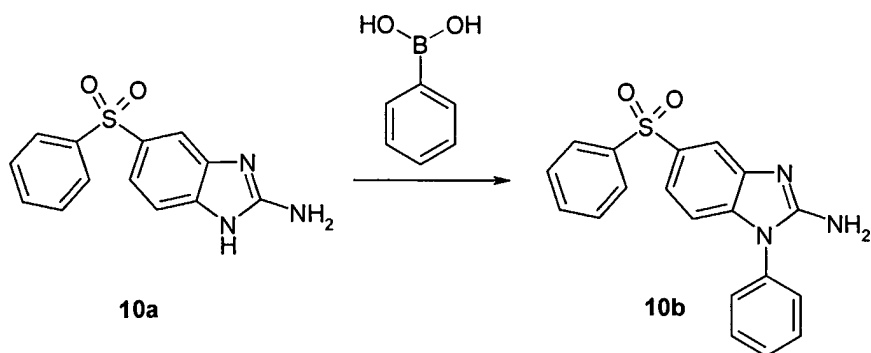
6) Synthesen der Verbindungen 2, 4, 7, 8 und 9

[0114] Analog zum oben beschriebenen Schritt können folgende Verbindungen erhalten werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Aus- beute
2	 <p>2a</p>		 <p>2</p>	46%
4	 <p>4a</p>	 <p>57102-42-8</p>	 <p>4</p>	48%
7			 <p>7</p>	72%

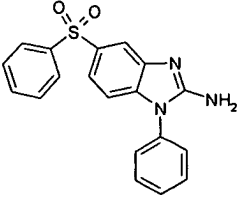
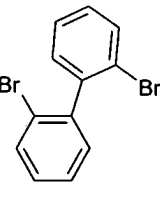
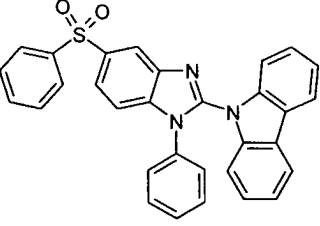
8	 1d		 8	47%
9	 102790-49-8		 9	39%

7) Synthese der Verbindung 10



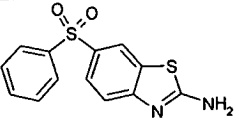
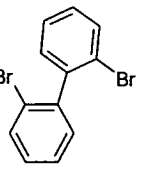
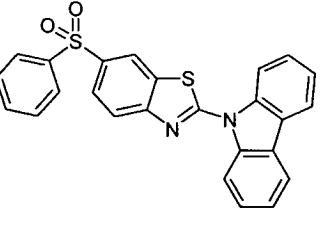
[0115] 33 g (120 mmol) 5-Phenylsulfonyl-1H-benzimidazol-2-ylamin werden in 300 ml MeOH mit 12.1 g (100 mmol) Phenylboronsäure versetzt. Zu dieser Lösung wird 0.78 g (5.5 mmol) Cu_2O zugegeben und bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt und es wird 400 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 28 g (80 mmol), entsprechend 67% der Theorie.

[0116] Entsprechend dem ersten Schritt der Synthese von Verbindung 3 wird aus der Zwischenstufe 10b die Verbindung 10 erhalten:

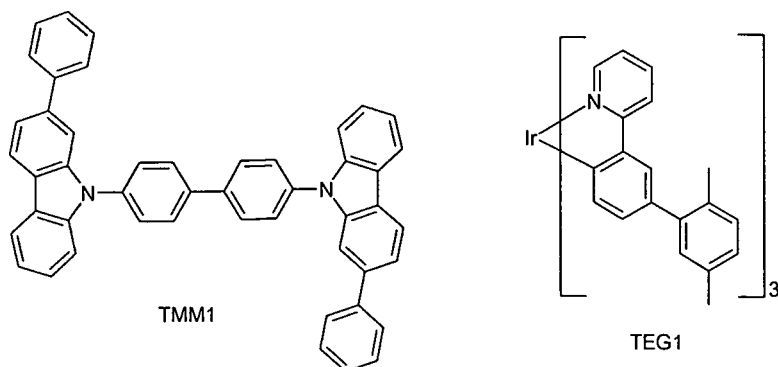
Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Aus- beute
10	 10b		 10	54%

8) Synthese der Verbindung 11

[0117] Entsprechend dem ersten Schritt der Synthese von Verbindung 3 kann die Verbindung 11 erhalten werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Aus- beute
11	 92972-56-0		 11	46%

[0118] Als Referenz-Materialien werden verwendet:



Beispiel 9: Lösungen und Zusammensetzungen enthaltend Matrixmaterialen und TEG1 für OLEDs

[0119] Lösungen Ref sowie A bis K, wie sie in Tabelle 1 zusammengefasst sind, werden wie folgt hergestellt: Zunächst werden 200 mg des TMM und 50 mg TEG1 in 10 ml Chlorbenzol gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird filtriert unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Lösungen

	Zusammensetzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Konzentration
Lösung-Ref	TMM1 + TEG1	75%:25%	15 mg/ml

Lösung A	1 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung B	5 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung C	6 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung D	7 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung E	2 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung F	4 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung G	8 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung H	9 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung I	10 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung J	11 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml
Lösung K	3 + TEG1	75%:25%	25 mg/ml

[0120] Die Lösungen werden verwendet, um die emittierende Schicht von OLEDs zu beschichten. Die entsprechende Feststoffzusammensetzung kann erhalten werden, indem das Lösemittel der Lösungen verdampft wird. Diese kann für die Herstellung weiterer Formulierungen verwendet werden.

Beispiel 10: Herstellung der OLEDs

[0121] OLED-Ref sowie die erfindungsgemäßen OLED-A bis OLED-K, welche alle den Aufbau IOT/PEDOT/Interlayer/EML/Kathode aufweisen, werden unter Verwendung der entsprechenden Lösungen, wie in Tabelle 2 zusammengefasst, gemäß der folgenden Vorschrift hergestellt:

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

Beispiel 11: Messungen und Vergleich der Ergebnisse

[0122] Die so erhaltenen OLEDs werden nach Standardmethoden charakterisiert. Dabei werden die folgenden Eigenschaften gemessen: UIL-Charakteristik, Elektrolumineszenzspektrum, Farbkoordinaten (CIEx und CIEy), Effizienz und Betriebsspannung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst, wobei OLED-Ref als Vergleich gemäß dem Stand der Technik dient. In Tabelle 3 steht U_{on} für die Einsatzspannung, und $U(100)$ für die Spannung bei 100 cd/m².

Tabelle 3: Messergebnisse mit OLED-Ref sowie OLED-A bis OLED-K

	Max. Eff. [cd/A]	U_{on} [V]	$U(100)$ [V]	CIEx @ 100 cd/m ²	CIEy @ 100 cd/m ²
OLED-Ref	8,2	3,8	6,5	0,33	0,62
OLED-A	27,0	3,0	4,5	0,33	0,62
OLED-B	24,5	2,5	3,6	0,33	0,62
OLED-C	32,3	2,6	4,0	0,34	0,62
OLED-D	29,2	2,6	3,7	0,33	0,62
OLED-E	16,4	2,9	4,6	0,33	0,62
OLED-F	30,3	2,6	4,0	0,35	0,62

OLED-G	30,4	2,6	4,0	0,34	0,62
OLED-H	27,0	2,7	4,2	0,34	0,61
OLED-I	18,7	3,3	5,6	0,34	0,62
OLED-J	28,8	2,7	3,8	0,33	0,62
OLED-K	32,7	2,7	4,9	0,35	0,61

[0123] Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, werden unter Verwendung der erfindungsgemäßen Matrixmaterialien deutlich verbesserte phosphoreszierende OLEDs in Bezug auf Betriebsspannung und Effizienz erhalten. Alle OLEDs zeigen vergleichbare Farbkoordinaten.

[0124] Es ist ebenfalls möglich (nicht explizit gezeigt), die erfindungsgemäßen Verbindungen als Triplett-Matrixmaterialien in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial (Mixed-Matrix) zu verwenden.

[0125] Weiterhin ergibt auch die Verwendung mit anderen Triplett-Emittern als TEG1 gute Ergebnisse.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 4539507 [0004]
- US 5151629 [0004]
- EP 0676461 [0004]
- WO 1998/27136 [0004]
- WO 2004/093207 [0008, 0084]
- WO 2005/003253 [0008, 0084]
- WO 2010/015306 [0008, 0084]
- WO 2004/080975 [0009]
- WO 2010/027181 [0009]
- US 2009/184633 [0010]
- JP 2008/130754 [0010]
- JP 2006/156847 [0010]
- EP 842208 [0061]
- WO 2000/22026 [0061]
- EP 707020 [0061]
- EP 894107 [0061]
- WO 2006/061181 [0061]
- WO 1992/18552 [0061]
- WO 2004/070772 [0061]
- WO 2004/113468 [0061]
- EP 1028136 [0061]
- WO 2005/014689 [0061]
- WO 2007/006383 [0061]
- WO 2004/041901 [0061]
- WO 2004/113412 [0061]
- WO 2005/040302 [0061]
- WO 2005/104264 [0061]
- WO 2007/017066 [0061]
- WO 2007/068325 [0061]
- WO 2006/003000 [0061]
- WO 2003/048225 [0064]
- WO 2004/037887 [0064, 0064]
- WO 2002/067343 A1 [0065]
- WO 2005/026144 A1 [0065]
- WO 2002/072714 [0067]
- WO 2003/019694 [0067]
- WO 2005/011013 [0073]
- US 2005/0069729 [0084, 0084]
- WO 2005/039246 [0084]
- JP 2004/288381 [0084]
- EP 1205527 [0084]
- WO 2008/086851 [0084]
- WO 2011/088877 [0084]
- WO 2011/128017 [0084]
- WO 2010/136109 [0084]
- WO 2011/000455 [0084]
- EP 1617710 [0084]
- EP 1617711 [0084]
- EP 1731584 [0084]
- JP 2005/347160 [0084]
- WO 2007/063754 [0084, 0084]
- WO 2008/056746 [0084, 0084]
- WO 2010/006680 [0084]
- WO 2007/137725 [0084]
- WO 2005/111172 [0084]
- WO 2006/117052 [0084, 0091]
- EP 652273 [0084]
- WO 2009/062578 [0084]
- WO 2010/054729 [0084]
- WO 2010/054730 [0084]
- WO 2000/70655 [0090]
- WO 2001/41512 [0090]
- WO 2002/02714 [0090]
- WO 2002/15645 [0090]
- EP 1191613 [0090]
- EP 1191612 [0090]
- EP 1191614 [0090]
- WO 2005/033244 [0090]
- WO 2005/019373 [0090]
- US 2005/0258742 [0090]
- EP 676461 [0091, 0091, 0094]
- WO 2004/081017 [0091]
- WO 2004/058911 [0091]
- WO 2005/084081 [0091]
- WO 2005/084082 [0091]
- WO 2006/048268 [0091]
- WO 2008/145239 [0091]
- WO 06/122630 [0094]
- WO 06/100896 [0094]
- EP 1661888 [0094, 0094]
- WO 01/049806 [0094, 0094]
- US 5061569 [0094, 0094]
- WO 95/09147 [0094]
- WO 08/006449 [0094]
- WO 07/140847 [0094]
- JP 2001/226331 [0094]
- EP 650955 [0094, 0094]
- US 4780536 [0094]
- WO 98/30071 [0094]
- EP 891121 [0094]
- JP 2006/253445 [0094]
- WO 06/073054 [0094]

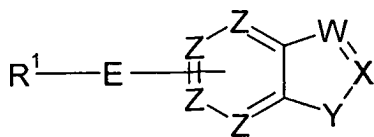
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36 [0065]

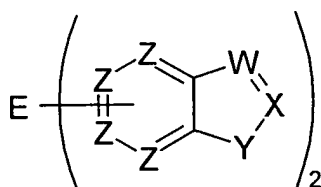
- Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403–458 [0065]
- Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62–6 [0065]
- Charge-Generation Layers, (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) [0072]
- Y. Shirota et al., *Chem. Rev.* 2007, 107(4), 953–1010 [0093]
- M. S. Arnold et al., *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 053301 [0099]

Patentansprüche

1. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht eine oder mehrere Verbindungen einer Formel (I) oder (II) umfasst



Formel (I)



Formel (II),

wobei für die auftretenden Symbole gilt:

E ist eine divalente Gruppe gewählt aus S=O und S(=O)₂;

W, X sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder CR¹;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR¹, PR¹, O oder S;

Z ist gleich C, wenn ein Substituent gebunden ist, und ist anderenfalls bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R², CN, Si(R²)₃, N(R²)₂, NO₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, C=O, C=S, C=NR², -C(=O)O-, -C(=O)NR²-, NR², P(=O)(R²), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

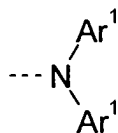
R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R³, CN, Si(R³)₃, N(R³)₂, NO₂, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C≡C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten R³ miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

wobei die Verbindung der Formel (I) oder (II) mindestens eine Gruppe R¹ enthält, die gewählt ist aus

- aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können,
- heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können, und

– Gruppen der Formel (A)

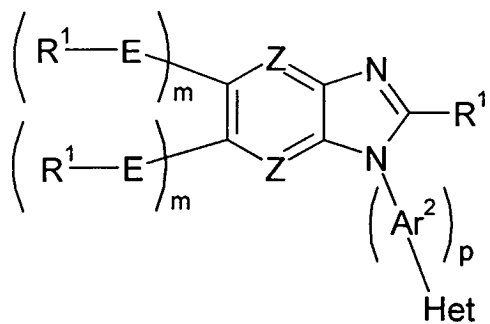


Formel (A)

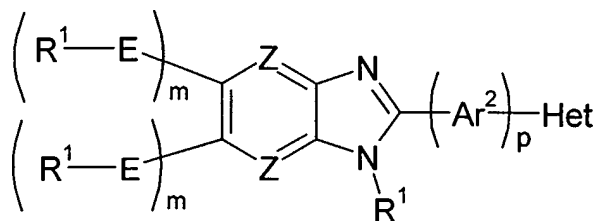
wobei

Ar¹ ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen bezeichnet, welches mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, und wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet.

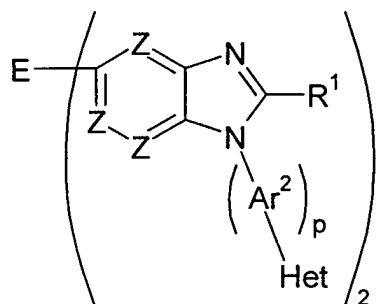
2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E gleich S(=O)₂ ist.
3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe E in meta- oder in para-Position zur Gruppe Y gebunden ist.
4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass W gleich N ist.
5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X gleich CR¹ ist.
6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Y gleich NR¹ ist.
7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R¹, die an die Gruppe E gebunden ist, gewählt ist aus aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können.
8. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) oder (II) mindestens eine Gruppe R¹ enthält, die gewählt ist aus
 - Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und die mindestens einen heteroaromatischen Fünfring mit zwei oder mehr Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten;
 - Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und die mindestens einen heteroaromatischen Sechsring mit einem oder mehreren Heteroatomen gewählt aus N, O und S enthalten; und
 - Carbazolderivaten, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können.
9. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung ausgewählt ist aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen plasmonemittierenden Dioden und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).
10. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht enthalten ist oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht oder einer Elektroneninjectionsschicht enthalten ist.
11. Verbindung einer Formel (I-1-a), Formel (I-1-b), Formel (II-1-a), Formel (II-1-b), Formel (II-2-a), Formel (II-2-b), Formel (II-3-a) oder Formel (II-3-b)



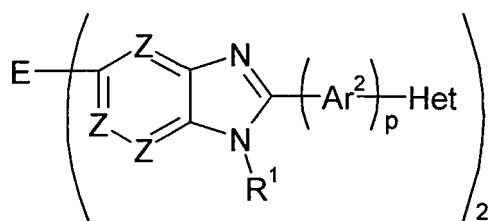
Formel (I-1-a)



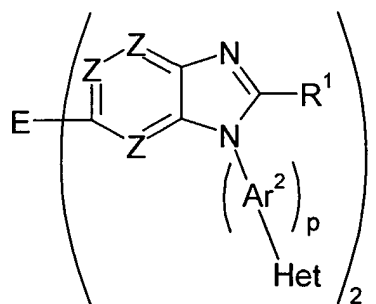
Formel (I-1-b)



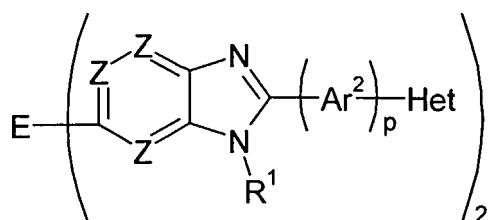
Formel (II-1-a)



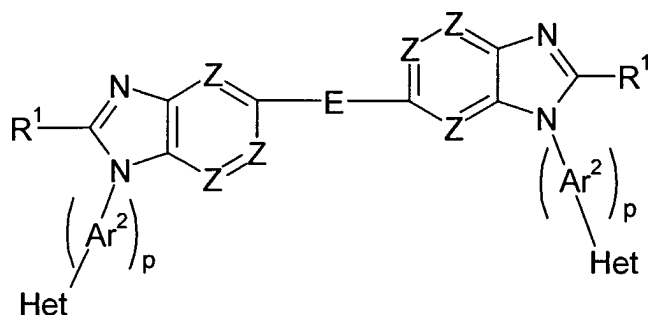
Formel (II-1-b)



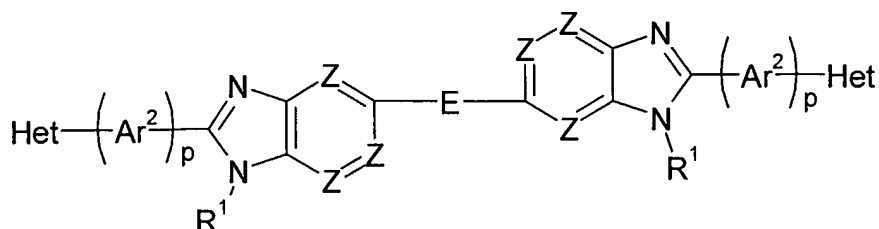
Formel (II-2-a)



Formel (II-2-b)



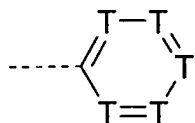
Formel (II-3-a)



Formel (II-3-b),

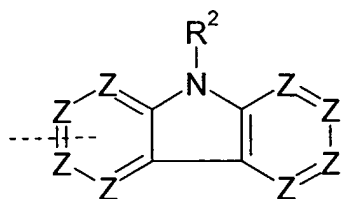
wobei die auftretenden Gruppen wie in Anspruch 1 definiert sind und weiterhin m bei jedem Auftreten gleich 0 oder 1 ist, wobei die Summe der Indices m gleich 1 ist, und p gleich 0, 1 oder 2 ist; und

Ar² eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen darstellt, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, und Het eine Gruppe der Formel (Het-a) darstellt

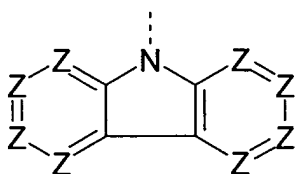


Formel (Het-a)

wobei T gleich N oder CR² ist, wobei mindestens eine Gruppe T gleich N ist, und die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet, oder Het eine Gruppe der Formel (Het-b) oder (Het-c) darstellt

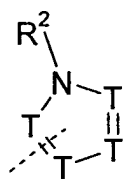


Formel (Het-b)

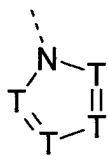


Formel (Het-c)

wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet, oder Het eine Gruppe der Formel (Het-d) oder (Het-e) darstellt



Formel (Het-d)



Formel (Het-e)

wobei T gleich N oder CR² ist und mindestens eine Gruppe T gleich N ist, und die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet.

12. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach Anspruch 11, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen mit R¹ oder R² substituierten Positionen lokalisiert sein können.

13. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 11 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 12 sowie mindestens ein Lösungsmittel.

14. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Kondensations-Reaktion zwischen einem Aldehyd und einer Arylverbindung, welche mindestens eine Aminogruppe enthält, umfasst ist.

15. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 11 oder eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers nach Anspruch 12 in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen