

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

19. Juni 2014 (19.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/090368 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 209/88 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003456

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. November 2013 (15.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12008332.4 14. Dezember 2012 (14.12.2012) EP

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

(72) Erfinder: PARHAM, Amir Hossain; Roemischer Ring
26, 60486 Frankfurt am Main (DE). EBERLE, Thomas;
Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE). JATSCH,
Anja; Grosse Nelkenstrasse 28, 60488 Frankfurt am Main
(DE). PFLUMM, Christof; Birngartenweg 131, 64291
Darmstadt (DE). KROEBER, Jonas Valentin; Fahrgasse
4, 60311 Frankfurt am Main (DE). ANEMIAN, Rémi
Manouk; Copious 2-101, 1st Floor, Hannam-dong,
Yongsan-gu, Seoul 657-169 (KR).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present application relates to a compound of a formula (I) which has an indenocarbazole group, a carbazole group and an electron-poor group which is bound to the indenocarbazole group. The compound is suitable for use in electronic devices, in particular in organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Verbindung einer Formel (I), welche eine Indenocarbazolgruppe, eine Carbazolgruppe und eine an die Indenocarbazolgruppe gebundene elektronenarme Gruppe aufweist. Die Verbindung eignet sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.



WO 2014/090368 A1

Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft eine Verbindung einer Formel (I),
welche eine Indenocarbazol-, eine Carbazol- und eine elektronenarme
Heteroarylgruppe in einem Molekül aufweist. Die Verbindung kann in einer
5 elektronischen Vorrichtung verwendet werden.

Unter elektronischen Vorrichtungen im Sinne dieser Anmeldung werden
insbesondere sogenannte organische elektronische Vorrichtungen
verstanden (organic electronic devices), welche organische
10 Halbleitermaterialien als Funktionsmaterialien enthalten. Nochmals
insbesondere werden darunter organische Elektrolumineszenz-
vorrichtungen (OLEDs) und andere elektronische Vorrichtungen
verstanden, welche im Folgenden bei der detaillierten Beschreibung der
Erfindung aufgeführt sind.

15 Allgemein wird unter der Bezeichnung OLED eine elektronische
Vorrichtung verstanden, welche mindestens ein organisches Material
enthält und unter Anlegen einer elektrischen Spannung Licht emittiert. Der
genaue Aufbau von OLEDs ist unter anderem in US 4539507,
20 US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

Bei elektronischen Vorrichtungen, insbesondere OLEDs, besteht großes
Interesse an der Verbesserung der Leistungsdaten, insbesondere
Lebensdauer und Effizienz und Betriebsspannung. Eine wichtige Rolle
25 spielen dabei organische Emitterschichten, insbesondere die darin
enthaltenen Matrixmaterialien, und organische Schichten mit
elektronentransportierender Funktion.

Zur Lösung dieser technischen Aufgabe werden kontinuierlich neue
30 Materialien gesucht, die sich zur Verwendung als Matrixmaterialien in
emittierenden Schichten, insbesondere phosphoreszierenden
emittierenden Schichten, eignen. Weiterhin werden Materialien mit
elektronentransportierenden und/oder lochblockierenden Eigenschaften
zur Verwendung in entsprechenden Funktionsschichten gesucht.

35

- 2 -

Phosphoreszierende emittierende Schichten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind solche organischen Schichten, welche mindestens eine phosphoreszierende Emitterverbindung enthalten.

5 Emitterverbindungen einer emittierenden Schicht sind typischerweise Verbindungen, welche bei Betrieb der elektronischen Vorrichtung Licht emittieren.

10 Vom Begriff phosphoreszierende Emitter sind gemäß der vorliegenden Anmeldung Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, wie einem Quintett-Zustand.

15 Unter einem Matrixmaterial wird in einem System enthaltend zwei oder mehr Materialien diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist. Entsprechend wird unter einem Dotanden in einem System enthaltend zwei oder mehr Materialien diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Statt des Begriffs Matrixmaterial wird in vielen Fällen auch der Begriff
20 Hostmaterial verwendet.

25 Wird eine Emitterverbindung in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen in einer emittierenden Schicht verwendet, so ist ihr Anteil in der Mischung typischerweise der relativ kleinere. Sie kann in diesem Fall auch als Dotandverbindung bezeichnet werden. Die eine oder mehreren weiteren Verbindungen sind typischerweise in relativ größerem Anteil in der Mischung vorhanden und können daher gemäß der obenstehenden Definition als Matrixmaterialien bezeichnet werden.

30 Im Stand der Technik bekannt ist die Verwendung von Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Carbazolgruppen in elektronischen Vorrichtungen, beispielsweise aus WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851.

35

Weiterhin im Stand der Technik bekannt ist die Verwendung von Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Indenocarbazolgruppen in elektronischen Vorrichtungen, beispielsweise aus WO 2010/136109 und WO 2011/000455.

5 Weiterhin im Stand der Technik bekannt ist die Verwendung von Verbindungen enthaltend eine oder mehrere elektronenarme heteroaromatische Sechsringe in elektronischen Vorrichtungen, beispielsweise aus WO 2010/015306, WO 2007/063754 und
10 WO 2008/056746.

15 Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an alternativen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere zur Verwendung als Matrixmaterialien für phosphoreszierende emittierende Schichten von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

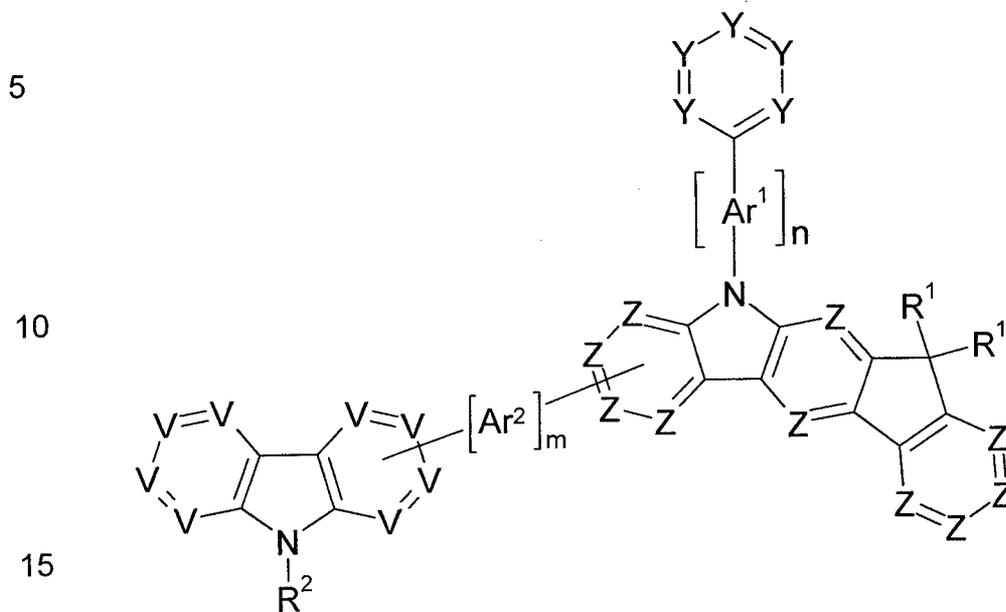
20 Nochmals weiterhin ist es im Stand der Technik bekannt, Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, welche sowohl einen oder mehrere elektronenarme heteroaromatische Sechsringe, eine oder mehrere Carbazolgruppen und eine oder mehrere Indenocarbazolgruppen aufweisen. Solche Verbindungen und ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen sind beispielsweise in WO 2010/136109, WO 2011/000455, WO 2012/069121 und WO 2012/014500 offenbart.

25 Es besteht jedoch weiterhin Verbesserungsbedarf gegenüber diesen Verbindungen, insbesondere in den Punkten Betriebsspannung, Leistungseffizienz und Lebensdauer von Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen.

30 Überraschend wurde nun gefunden, dass mit einer bestimmten isomeren Indenocarbazol-Verbindung, die über ihr N-Atom mit einem elektronenarmen Sechsring-Heteroaromaten verbunden ist, und die einen Carbazolsubstituenten über eines seiner Kohlenstoffatom gebunden trägt, hervorragende Leistungsdaten erzielt werden können. Insbesondere werden hervorragende Lebensdauer und Leistungseffizienz bei
35 Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen erreicht.

- 4 -

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit eine Verbindung einer Formel (I)



Formel (I), wobei gilt:

- 20 Y ist gleich N oder CR¹, wobei mindestens zwei Gruppen Y im Sechsring gleich N sein müssen;
- Z ist gleich CR¹ oder N;
- 25 V ist gleich CR² oder N;
- Ar¹ ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;
- 30 Ar² ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

35

- 5 -

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

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

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Br, Cl, I, $C(=O)R^4$, CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, eine

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

15

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

20

n ist gleich 0 oder 1;

m ist gleich 0 oder 1;

25

wobei der Index n gleich 0 ist, wenn in Formel (I) sowohl

a) nicht mehr als zwei Gruppen Y vorliegen, die gleich N sind, als auch

b) sich diese zwei Gruppen Y, die gleich N sind, in meta-Position zueinander am Sechsring befinden.

30

Unter der Bezeichnung, dass sich Gruppen Y, die gleich N sind, in meta-Position zueinander am Sechsring befinden, wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verstanden, dass die Gruppen Y, die gleich N sind, im Sechsring nicht benachbart sind, sondern dass genau eine andere

35

- 7 -

Gruppe Y zwischen ihnen liegt. Die Gruppen Y, die gleich N sind, sind damit so im Sechsring angeordnet, dass die jeweils übernächste Gruppe Y diejenige Gruppe ist, die gleich N ist, und die nächste Gruppe Y gleich CR¹ ist.

- 5 Es gelten im Rahmen der vorliegenden Anmeldungen folgende Definitionen für chemische Gruppen:

10 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 15 enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

20 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 25 vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

30 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, 35 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,
5 Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin,
Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-
Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol,
1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-
Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin,
10 Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin,
Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

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

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-
Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne
20 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
25 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
30 beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren,
Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im
Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen
zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder
cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe
35 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.

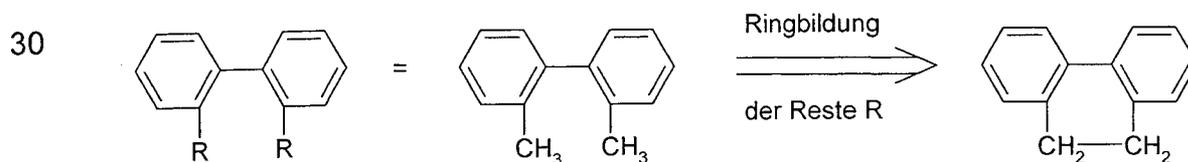
- 5 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,
10 Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen,
15 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,
20 Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-thiazol, 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,
25 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.

- 35 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen

- 10 -

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 CH₂-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.

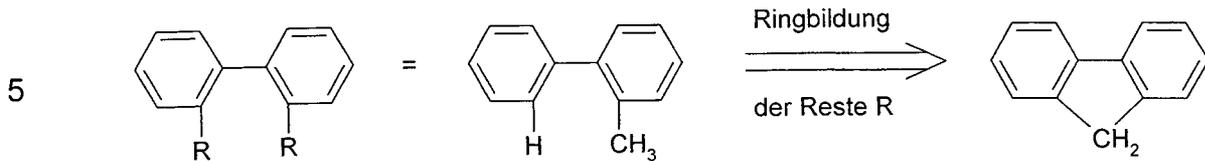
Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste

- 11 -

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:



Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Index m gleich 0.

10
Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Index n gleich 0, wenn nicht mehr als zwei Gruppen Y im Sechsring gleich N sind.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Index n gleich 0 oder 1, wenn genau drei Gruppen Y im Sechsring gleich N sind, und der Index n ist in allen anderen Fällen gleich 0.

15

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind höchstens drei Gruppen Z in einem aromatischen Ring gleich N, besonders bevorzugt höchstens zwei Gruppen Z in einem aromatischen Ring gleich N, und ganz besonders bevorzugt höchstens eine Gruppe Z in einem aromatischen Ring gleich N.

20

Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen Z in einem Sechsring gleich N sind.

25

Es ist insbesondere bevorzugt, dass Z gleich CR^1 ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind höchstens drei Gruppen V in einem aromatischen Ring gleich N, besonders bevorzugt höchstens zwei Gruppen V in einem aromatischen Ring gleich N, und ganz besonders bevorzugt höchstens eine Gruppe V in einem aromatischen Ring gleich N.

30

Weiterhin ist es bevorzugt, dass nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen V in einem Sechsring gleich N sind.

35

- 12 -

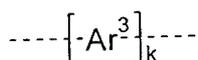
Es ist insbesondere bevorzugt, dass V gleich CR^2 ist.

Es ist für die Gruppe Y bevorzugt, dass genau zwei oder genau drei Gruppen Y im Ring gleich N sind, und die restlichen Gruppen Y gleich CR^1 sind. Es ist besonders bevorzugt, dass genau drei Gruppen Y im Ring
 5 gleich N sind, und die restlichen Gruppen Y gleich CR^1 sind. Weiterhin ist für die Gruppe Y bevorzugt, dass nicht mehr als zwei benachbarte Gruppen Y gleich N sind, besonders bevorzugt, dass keine benachbarten Gruppen Y gleich N sind.

10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden Reste R^1 in Gruppen Y, die CR^1 darstellen, einen Ring miteinander. Bevorzugt sind dies Reste R^1 in benachbarten Gruppen Y, welche CR^1 darstellen. Besonders bevorzugt bilden in diesem Fall die Reste R^1 in benachbarten Gruppen Y, welche CR^1 darstellen, einen ankondensierten Benzolring.
 15 Ganz besonders bevorzugt sind in diesem Fall genau zwei Gruppen Y gleich N.

Für die Gruppe Ar^1 ist bevorzugt, dass sie eine Gruppe der folgenden Formel (Ar^1-I) darstellt

20



Formel (Ar^1-I),

25 wobei die gestrichelten Linien die Bindungen an die Indenocarbazolgruppe und den Sechsring enthaltend die Gruppen Y darstellen,

Ar^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen ist, die mit
 30 einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei R^1 definiert ist wie oben; und

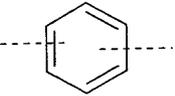
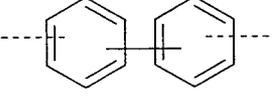
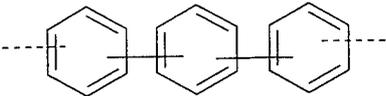
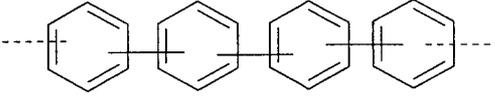
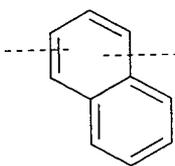
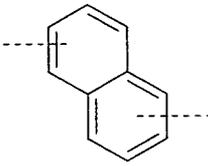
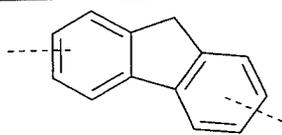
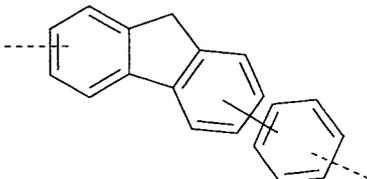
k 1, 2, 3 oder 4 ist, wobei der Index k so gewählt ist, dass die Zahl der aromatischen Ringatome der gesamten Gruppe Ar^1 die Zahl 40 nicht
 35 überschreitet.

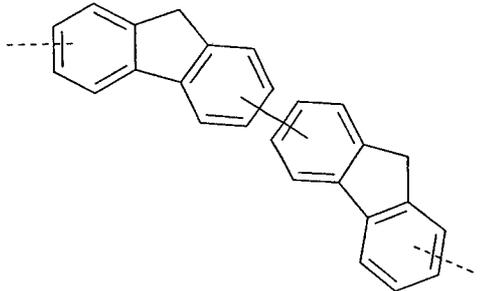
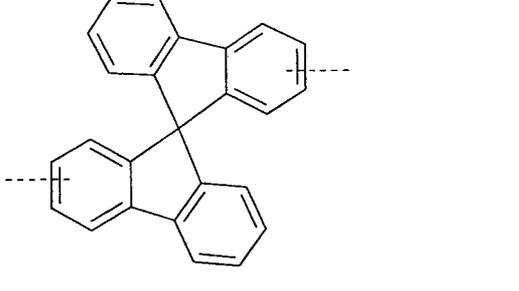
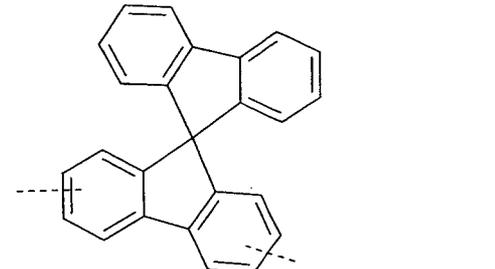
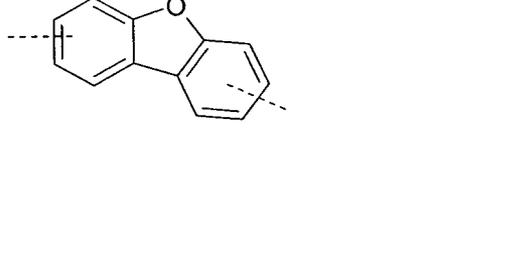
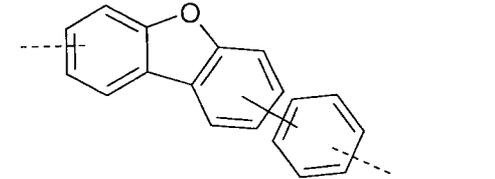
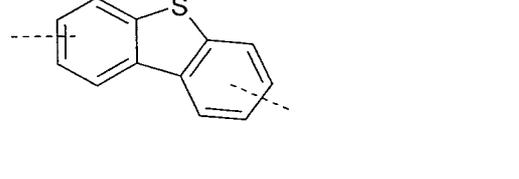
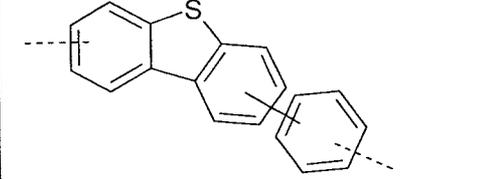
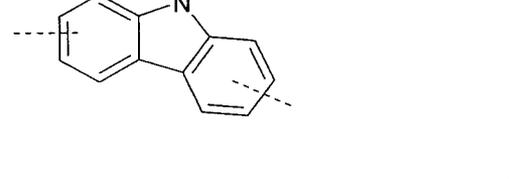
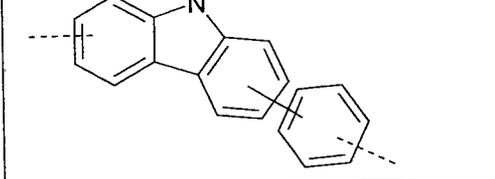
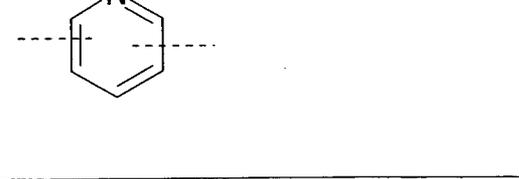
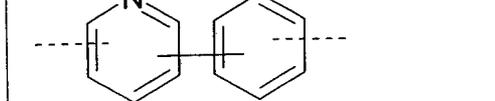
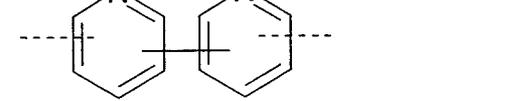
Ar³ ist bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, und ganz besonders bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Gruppen mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können.

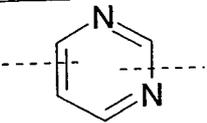
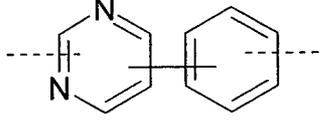
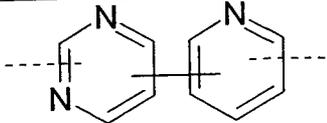
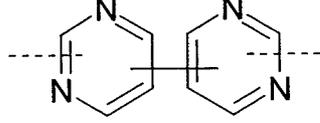
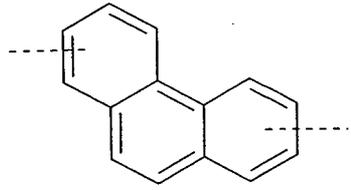
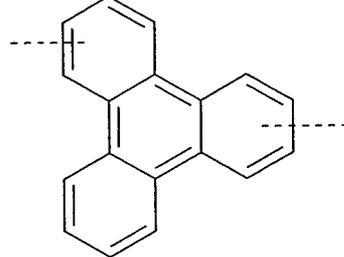
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bilden Reste R¹ dabei Ringe zwischen den Aryl- oder Heteroarylgruppen Ar³, an die sie binden. Insbesondere bevorzugt werden dabei zwei Gruppen Ar³, die Phenyl darstellen, zu einer Fluorenylgruppe verbunden.

Der Index k ist bevorzugt 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1 oder 2.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe Ar¹ entsprechen den im Folgenden angegebenen Formeln (Ar¹-I-1) bis (Ar¹-I-26)

| | | |
|----|---|--|
| 20 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ -I-1) | Formel (Ar ¹ -I-2) |
| |  |  |
| | Formel (Ar ¹ -I-3) | Formel (Ar ¹ -I-4) |
| 25 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ -I-5) | Formel (Ar ¹ -I-6) |
| 30 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ -I-7) | Formel (Ar ¹ -I-8) |
| 35 | | |

| | | |
|----|---|--|
| 5 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-9) | Formel (Ar ¹ - I-10) |
| 10 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-11) | Formel (Ar ¹ - I-12) |
| 15 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-13) | Formel (Ar ¹ - I-14) |
| 20 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-15) | Formel (Ar ¹ - I-16) |
| 25 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-17) | Formel (Ar ¹ - I-18) |
| 30 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-19) | Formel (Ar ¹ - I-20) |
| 35 | | |

| | | |
|----|---|--|
| |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-21) | Formel (Ar ¹ - I-22) |
| 5 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-23) | Formel (Ar ¹ - I-24) |
| 10 |  |  |
| | Formel (Ar ¹ - I-25) | Formel (Ar ¹ - I-26) |
| 15 | | |

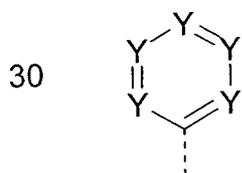
wobei die gestrichelten Linien die Bindungen an die Indenocarbazolgruppe und den Sechsring enthaltend die Gruppen Y darstellen, und wobei die Gruppen an allen freien Positionen mit Resten R¹ substituiert sein können.

20

Für die Gruppe Ar² ist bevorzugt, dass sie gewählt ist aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

25

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (Y)

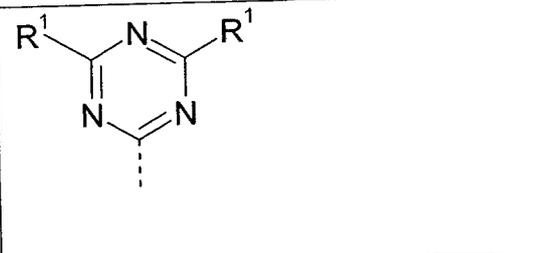
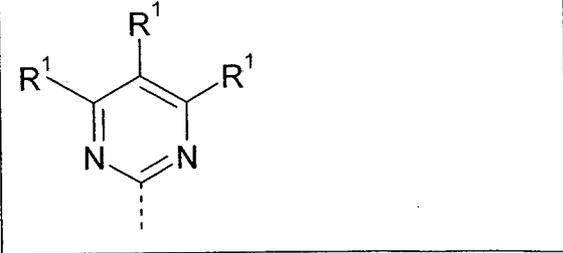
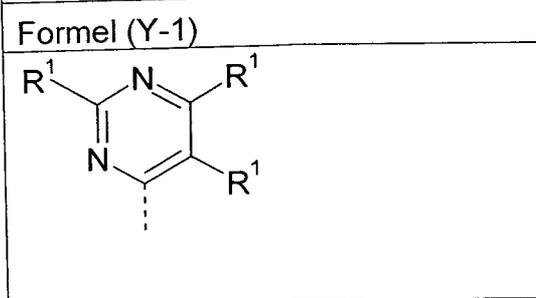
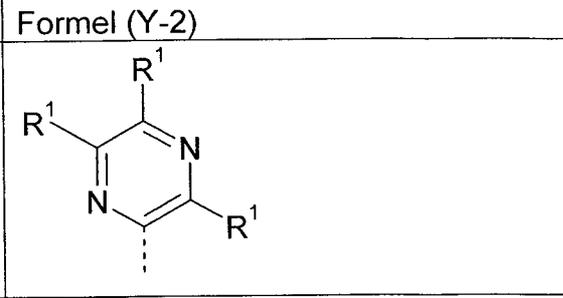
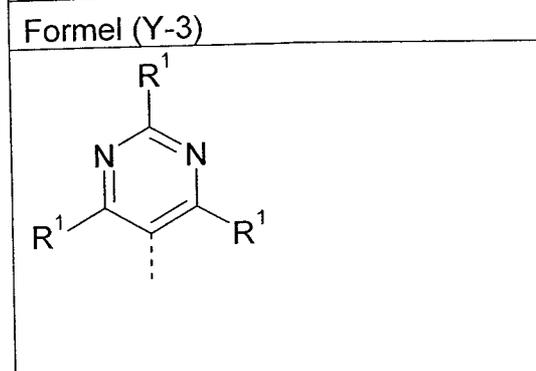
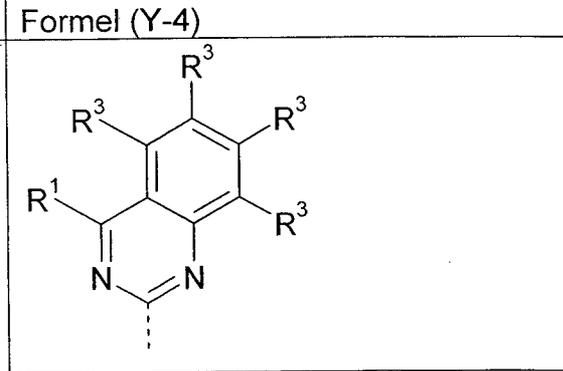


Formel (Y)

35

- 16 -

als Bestandteil der Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln (Y-1) bis (Y-6)

| | | |
|----|--|---|
| 5 |  |  |
| | Formel (Y-1) | Formel (Y-2) |
| 10 |  |  |
| 15 | Formel (Y-3) | Formel (Y-4) |
| 20 |  |  |
| | Formel (Y-5) | Formel (Y-6) |

25 wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet und wobei R^1 und R^3 wie oben definiert ist.

Besonders bevorzugt ist darunter Formel (Y-1).

30 Bevorzugt ist der Rest R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei in

35 den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -

- 17 -

5 $C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^3-$ 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^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

10 Bevorzugt ist der Rest R^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^3C=CR^3-$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^3-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder

15 heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann.

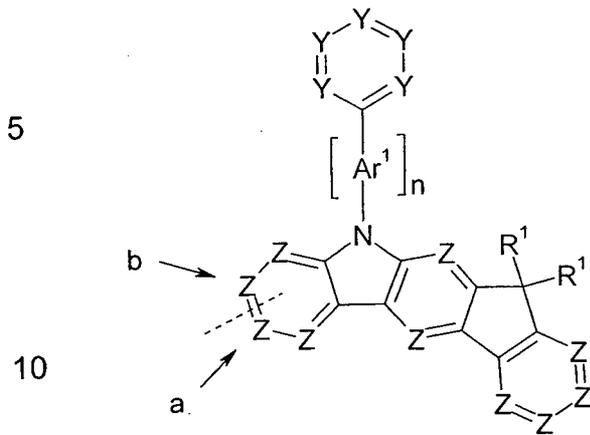
20 Bevorzugt ist der Rest R^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^4C=CR^4-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=NR^4$, $-NR^4-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^4-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder

25 heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können.

30 Bezüglich der Bindung der Gruppe Ar^2 an das Indenocarbazol ist es bevorzugt, dass diese in folgender Formel (I-A) in den mit „a“ und „b“ bezeichneten Positionen vorliegt, besonders bevorzugt in der mit „a“ bezeichneten Position. Entsprechendes gilt, wenn der Index m gleich 0 ist,

35 für die anstelle von Ar^2 bindende Carbazolgruppe.

In der Formel (I-A)



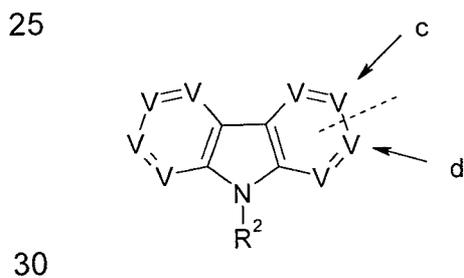
15

bezeichnet die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Formel (I),
und die oben genannten Positionen „a“ und „b“ sind mit Pfeilen
gekennzeichnet.

20

Bezüglich der Bindung der Gruppe Ar^2 an das Carbazol ist es bevorzugt,
dass diese in folgender Formel (I-B) in den mit „c“ und „d“ bezeichneten
Positionen vorliegt, besonders bevorzugt in der mit „c“ bezeichneten
Position. Entsprechendes gilt, wenn der Index m gleich 0 ist, für die
anstelle von Ar^2 bindende Indenocarbazolgruppe.

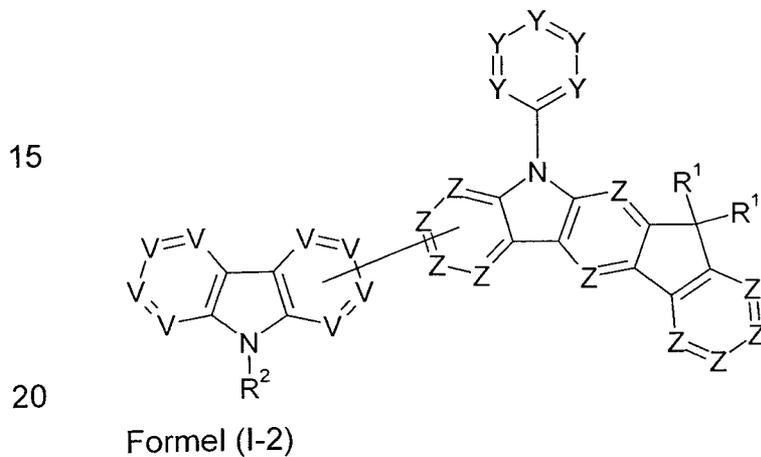
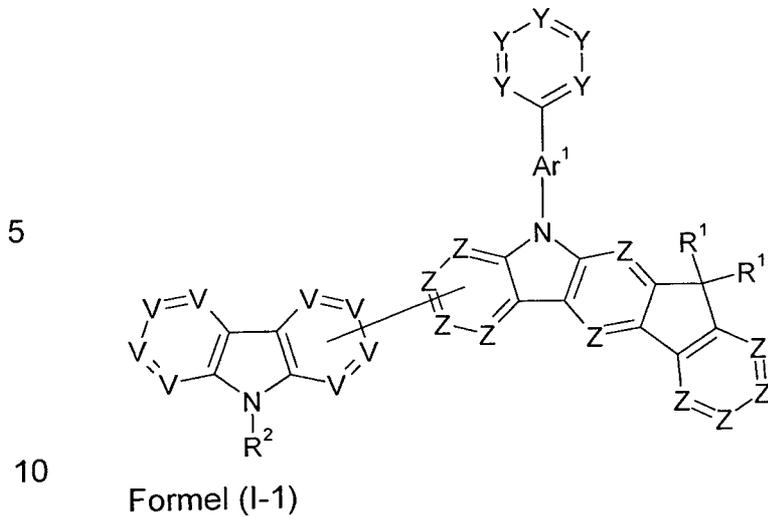
In der Formel (I-B)



bezeichnet die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Formel (I),
und die oben genannten Positionen „c“ und „d“ sind mit Pfeilen bezeichnet.

35

Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindung der Formel (I) entsprechen
einer der folgenden Formeln (I-1) und (I-2)



wobei die auftretenden Symbole wie oben definiert sind und für Formel (I-1) nicht der Fall auftreten darf, dass nicht mehr als zwei Gruppen Y vorliegen, die gleich N sind, und sich diese zwei Gruppen Y, die gleich N sind, in meta-Position zueinander am Sechsring befinden.

25

Bevorzugt sind für Formel (I-1) mehr als zwei, besonders bevorzugt genau drei Gruppen Y im Sechsring gleich N.

30

Weiterhin gelten für die Formeln (I-1) und (I-2) bevorzugt die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen Ar¹, Z, V, R¹ und R².

35

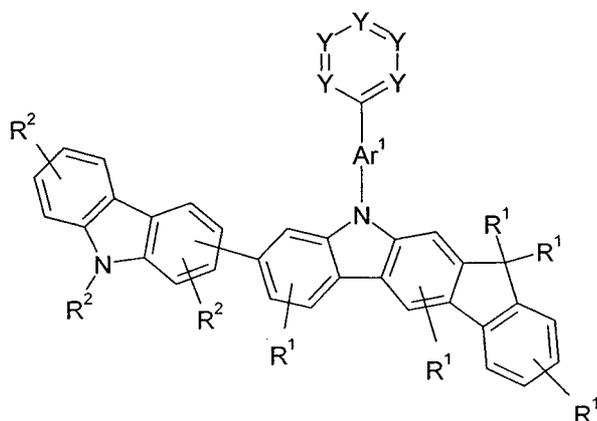
- 20 -

Weiterhin gelten die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen betreffend die Position der Bindung zwischen Indenocarbazol und Carbazol ebenfalls als bevorzugt.

5 Weiterhin bevorzugt entspricht der Sechsring enthaltend die Gruppen Y in den Formeln (I-1) und (I-2) bevorzugt einer der oben angegebenen Formeln (Y-1) bis (Y-6), besonders bevorzugt der Formel (Y-1).

Besonders bevorzugte Ausführungsformen für Verbindungen der Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln (I-1-1) bis (I-1-3) und (I-2-1) bis (I-2-3)

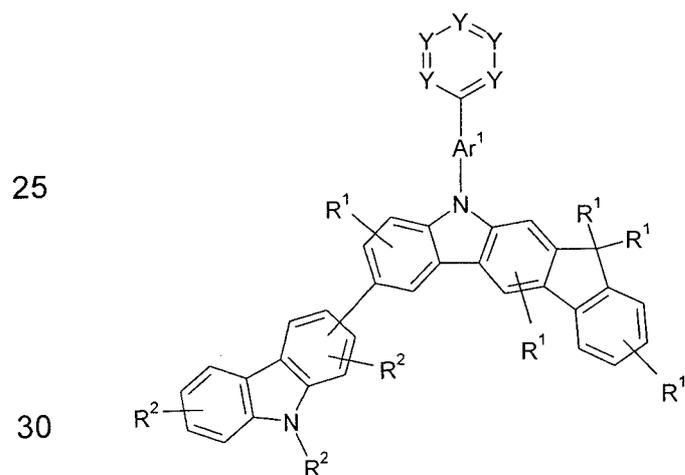
10



15

Formel (I-1-1)

20

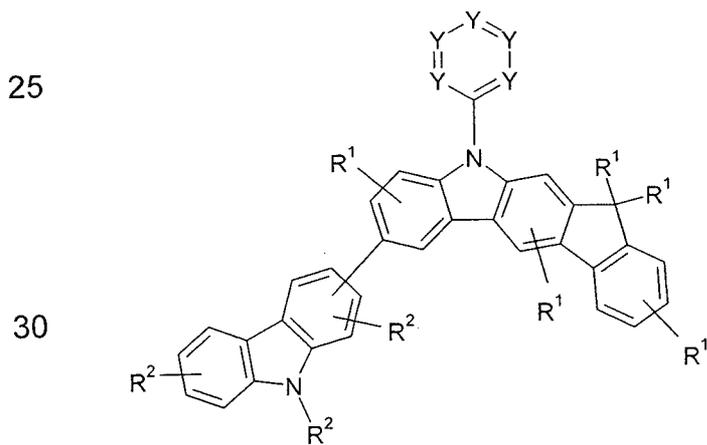
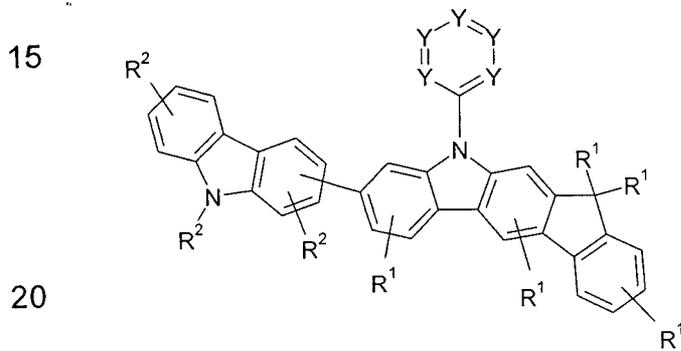
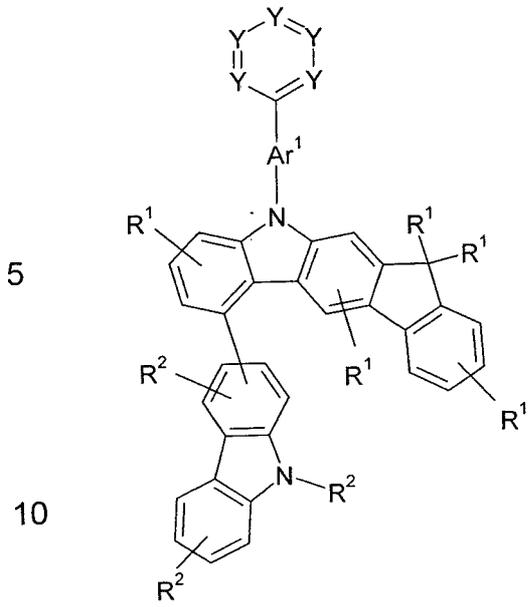


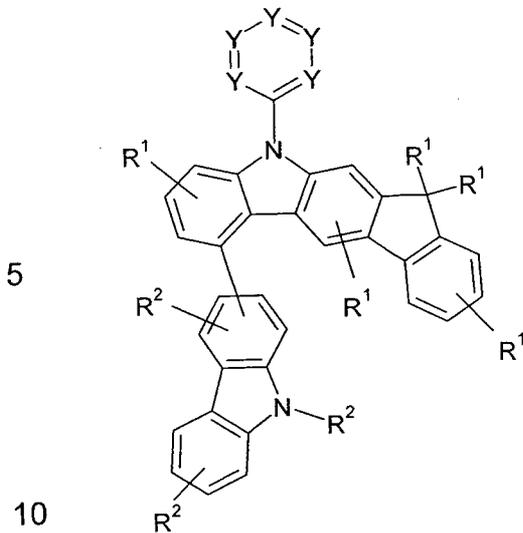
25

30

Formel (I-1-2)

35





Formel (I-2-3),

wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind,
 und wobei ein gebundener Rest R¹ bzw. R² an einem Sechsring bedeutet,
 15 dass alle freien Positionen des Sechsrings jeweils mit Resten R¹ bzw. R²
 substituiert sein können,
 und wobei für die Formeln (I-1-1) bis (I-1-3) mehr als zwei, bevorzugt
 genau drei Gruppen Y im Sechsring gleich N sind.

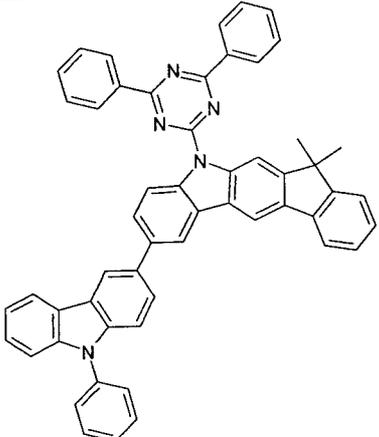
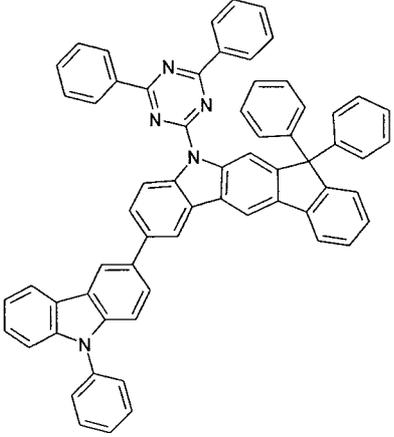
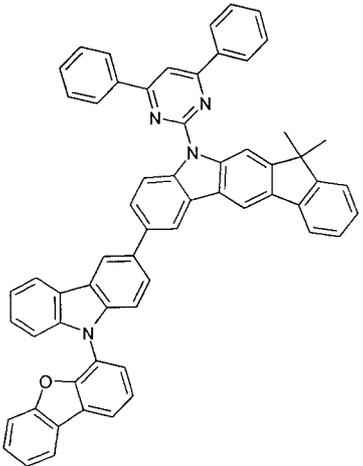
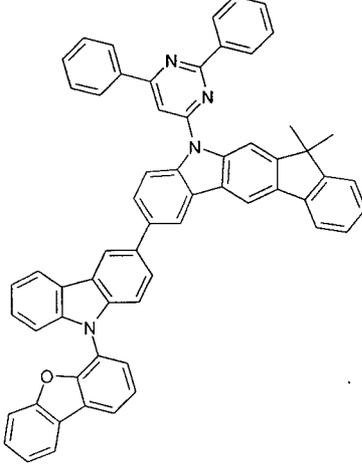
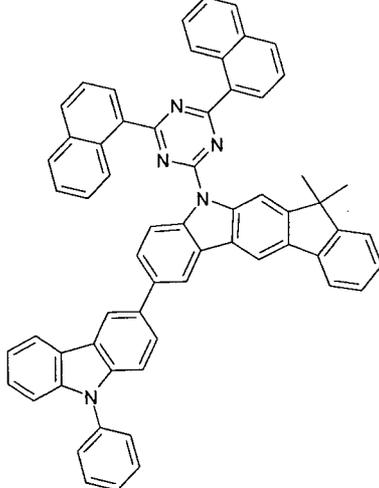
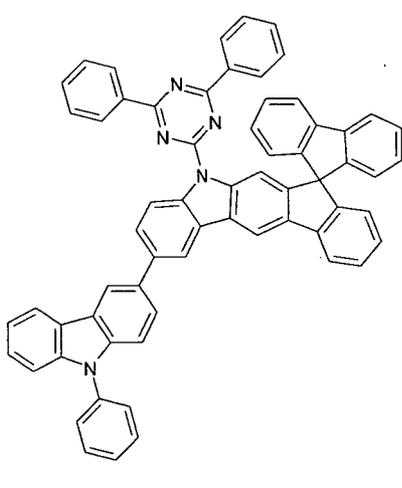
20 Weiterhin gelten für die Formeln (I-1-1) bis (I-1-3) und (I-2-1) bis (I-2-3)
 bevorzugt die oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der
 Gruppen Ar¹, R¹ und R².

25 Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Carbazol in den oben genannten
 Formeln in einer der Positionen „c“ und „d“ gebunden ist, wie oben für
 Formel (I-B) angegeben, besonders bevorzugt in Position „c“.

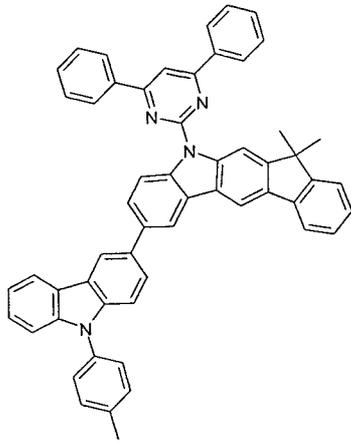
30 Weiterhin bevorzugt entspricht der Sechsring enthaltend die Gruppen Y in
 den oben genannten Formeln bevorzugt einer der oben angegebenen
 Formeln (Y-1) bis (Y-6), besonders bevorzugt der Formel (Y-1).

35 Besonders bevorzugt sind unter den Formeln (I-1-1) bis (I-1-3) und (I-2-1)
 bis (I-2-3) die beiden Formeln (I-1-2) und (I-2-2), insbesondere in
 Kombination mit den oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen
 der Gruppen R¹ und R² und Ar¹.

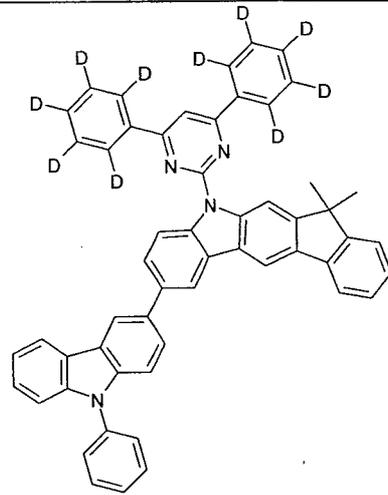
Die folgende Tabelle zeigt Beispiele für Verbindungen gemäß Formel (I):

| | | |
|-------------------------------|---|--|
| <p>5</p> <p>10</p> |  |  |
| | <p>1</p> | <p>2</p> |
| <p>15</p> <p>20</p> |  |  |
| | <p>3</p> | <p>4</p> |
| <p>25</p> <p>30</p> <p>35</p> |  |  |
| | <p>5</p> | <p>6</p> |

5

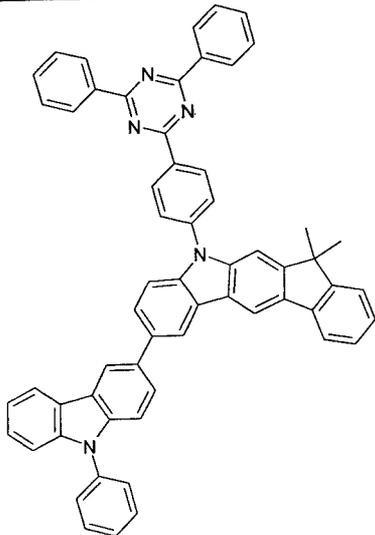


7

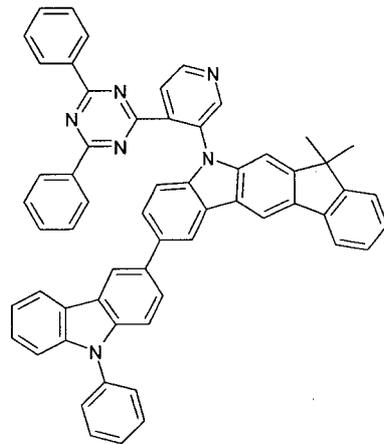


8

10



9



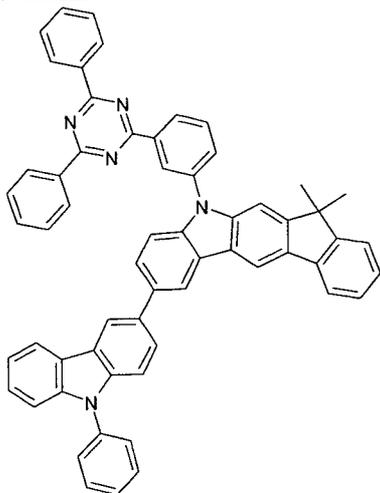
10

15

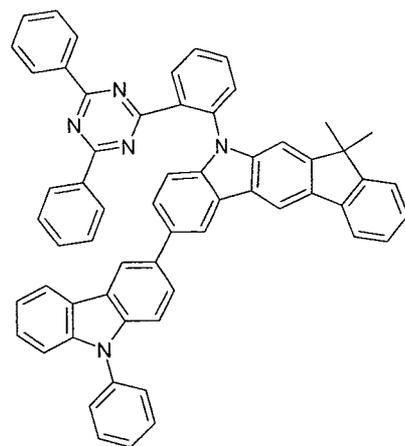
20

25

30

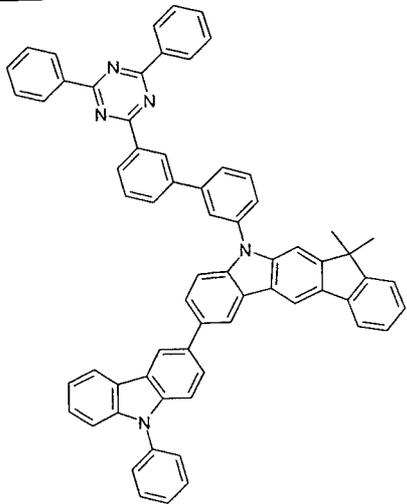
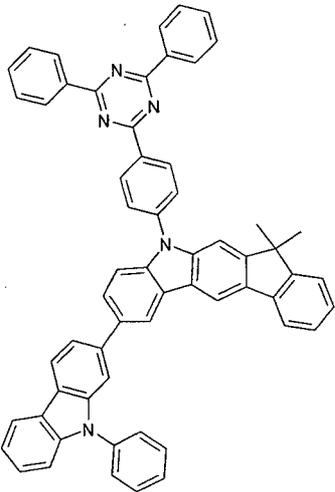
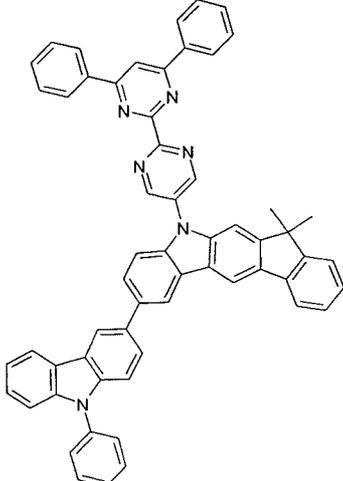
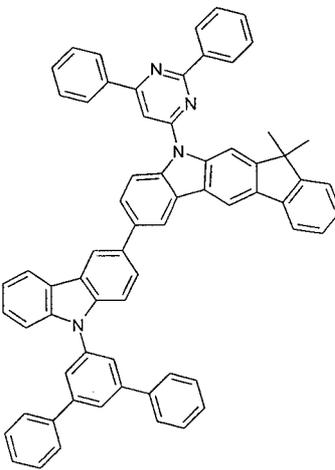
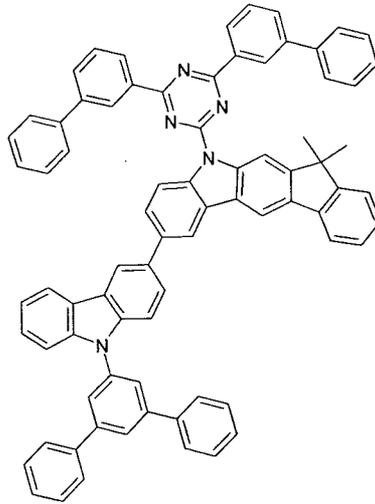
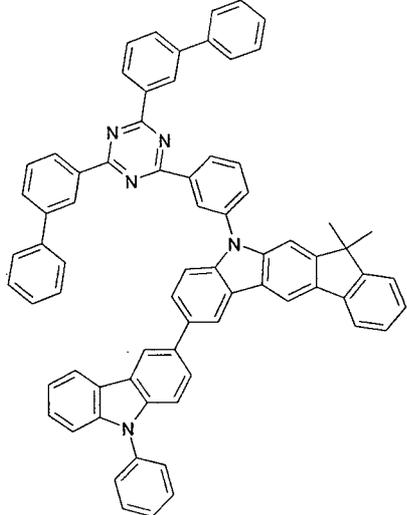


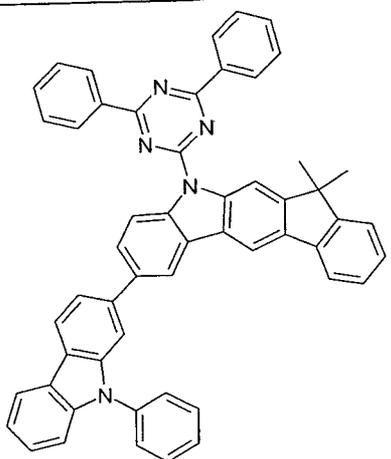
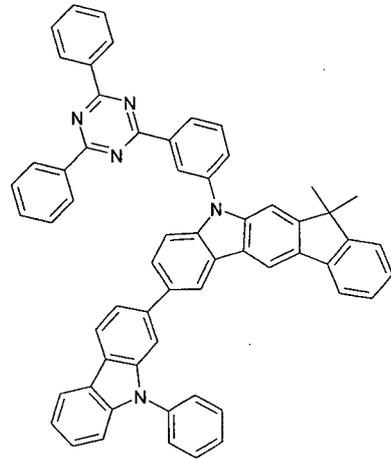
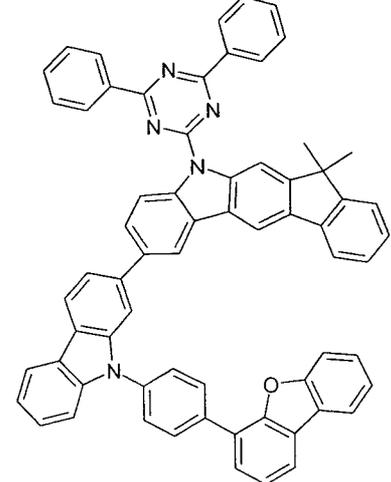
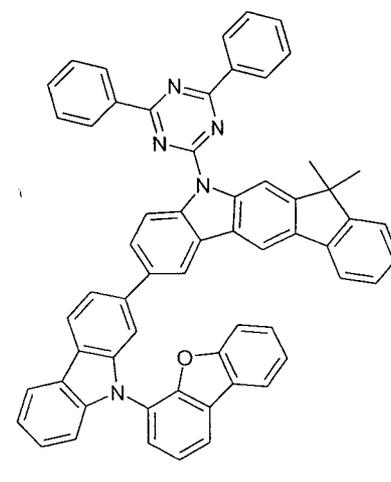
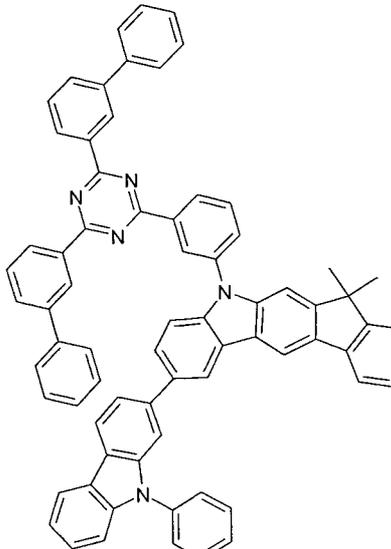
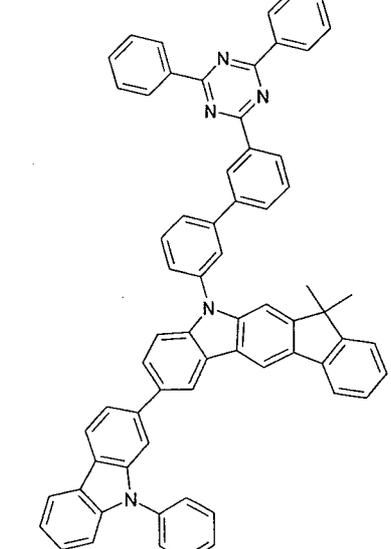
11



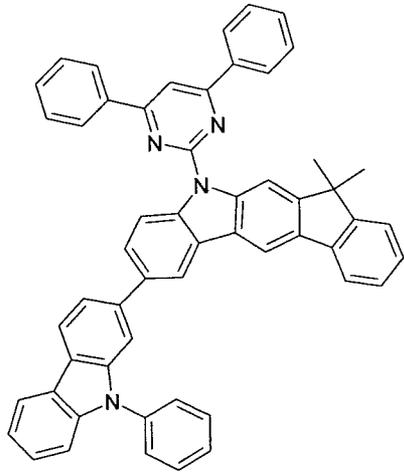
12

35

| | | |
|-----------|---|--|
| <p>5</p> |  |  |
| | <p>13</p> | <p>14</p> |
| <p>15</p> |  |  |
| | <p>15</p> | <p>16</p> |
| <p>25</p> |  |  |
| <p>35</p> | <p>17</p> | <p>18</p> |

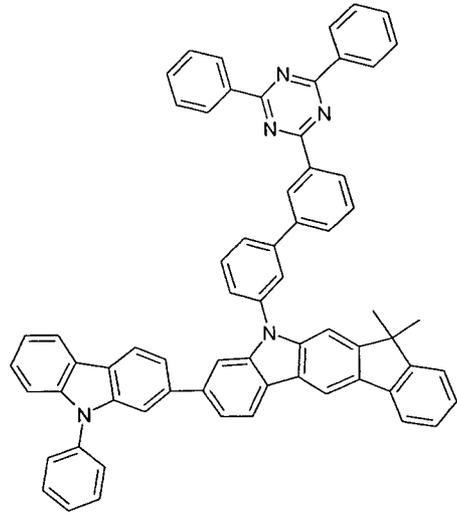
| | | |
|----|---|--|
| 5 |  |  |
| 10 | 19 | 20 |
| 15 |  |  |
| 20 | 21 | 22 |
| 25 |  |  |
| 35 | 23 | 24 |

5



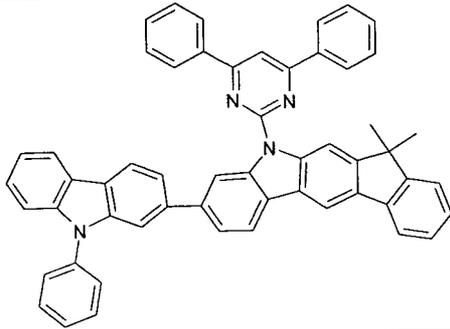
10

25

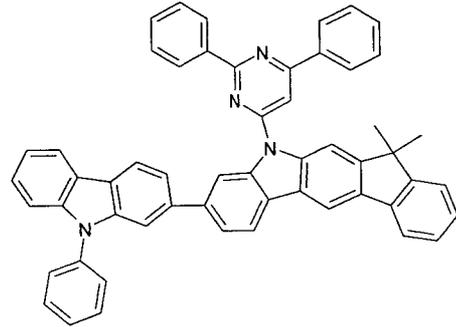


26

15



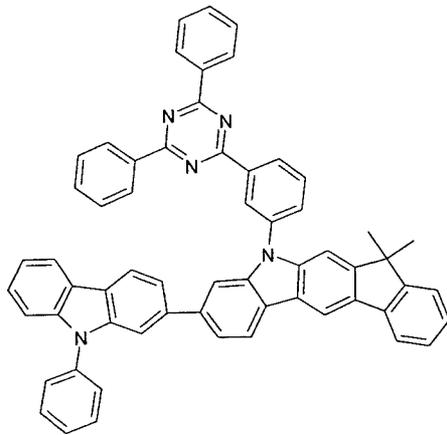
27



28

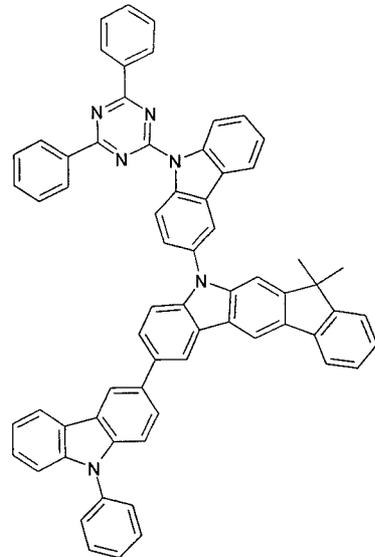
20

25



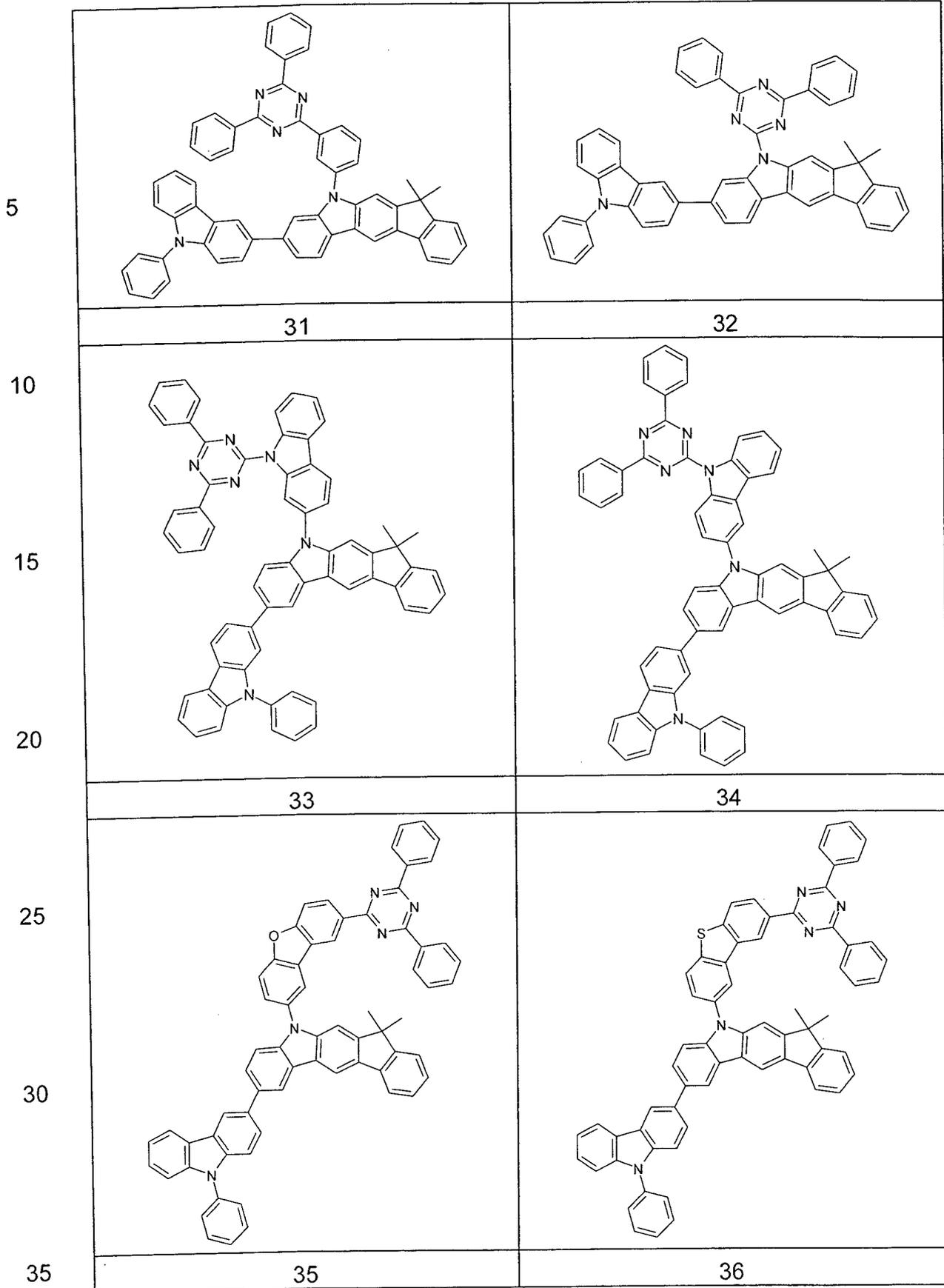
29

30

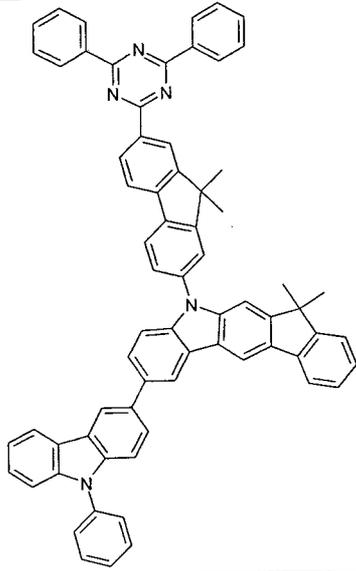


30

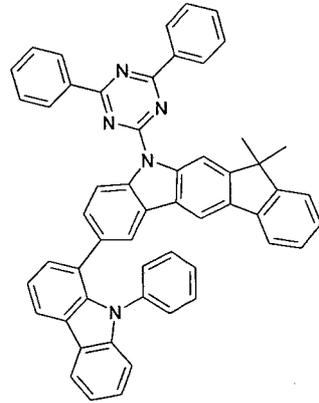
35



5



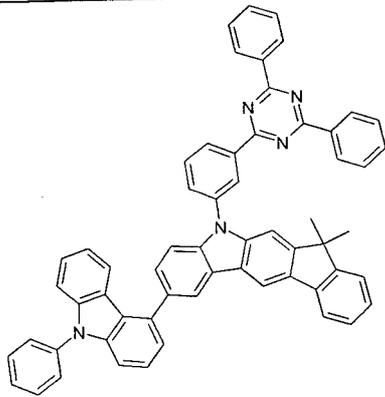
10



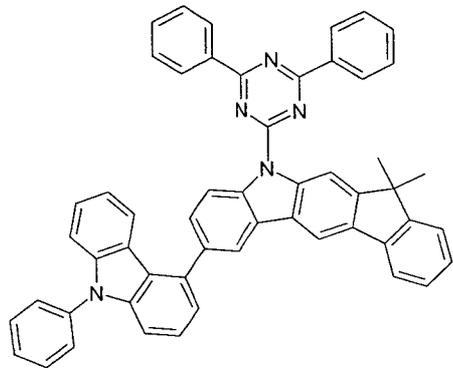
37

38

15



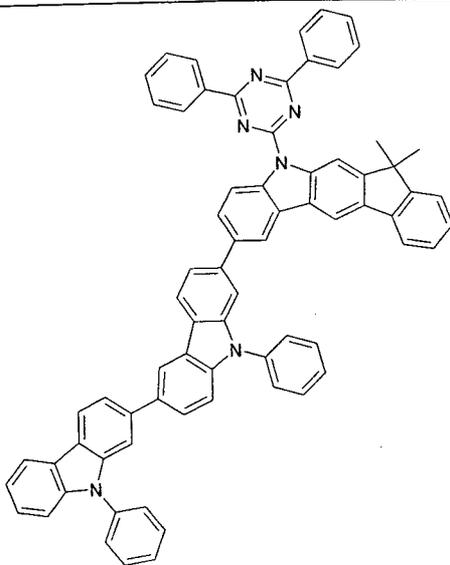
20



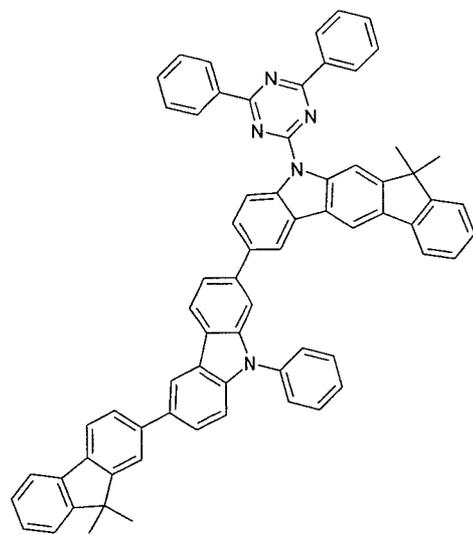
39

40

25



30

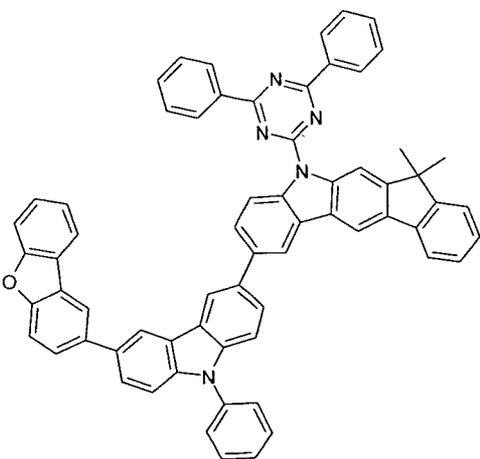


35

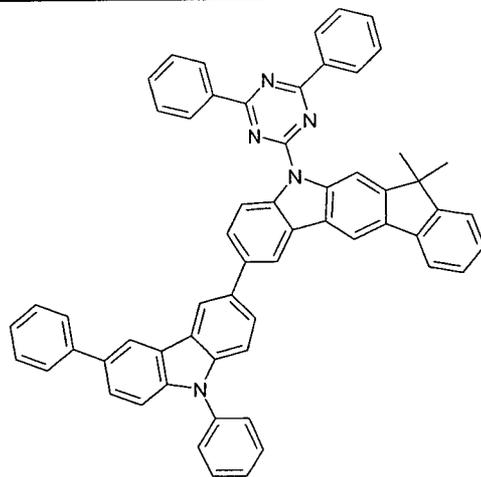
41

42

5

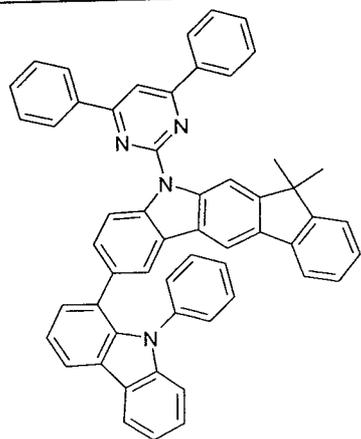


43

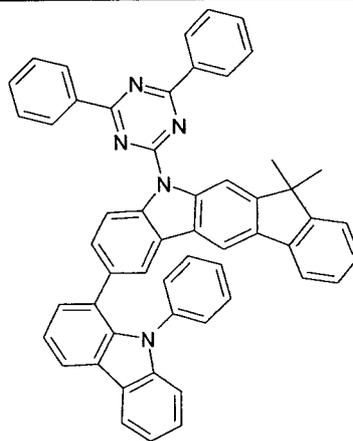


44

10



(45)



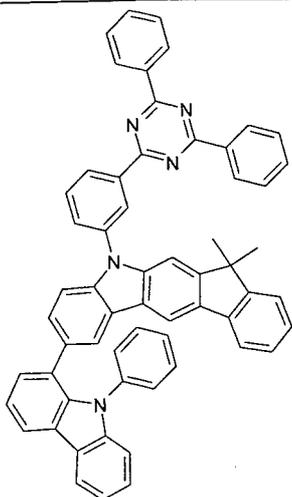
(46)

15

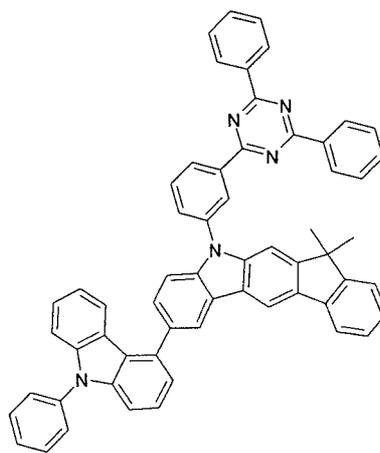
20

25

30



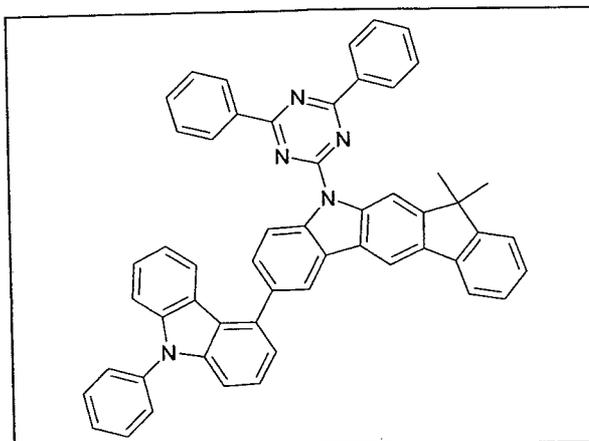
(47)



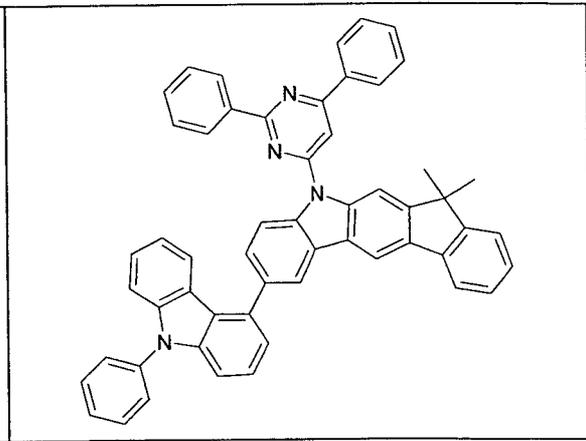
(48)

35

5

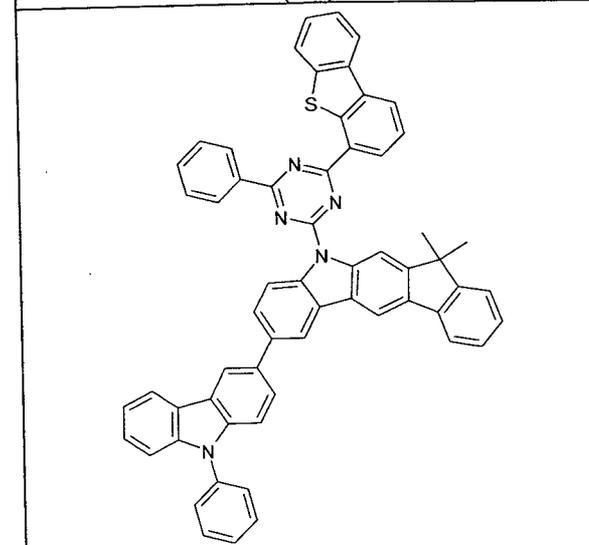


(49)

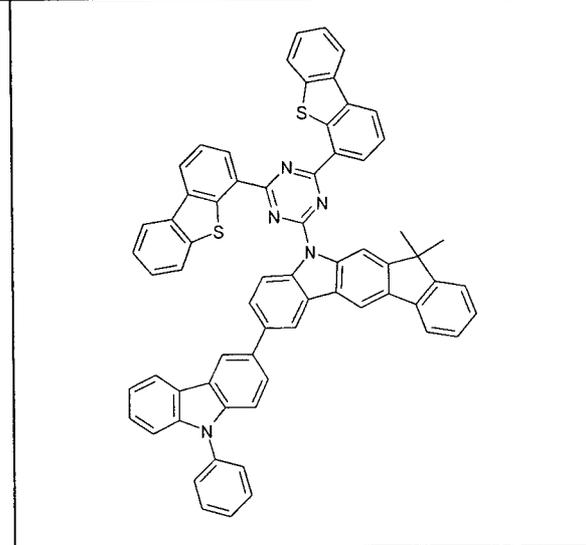


(50)

10



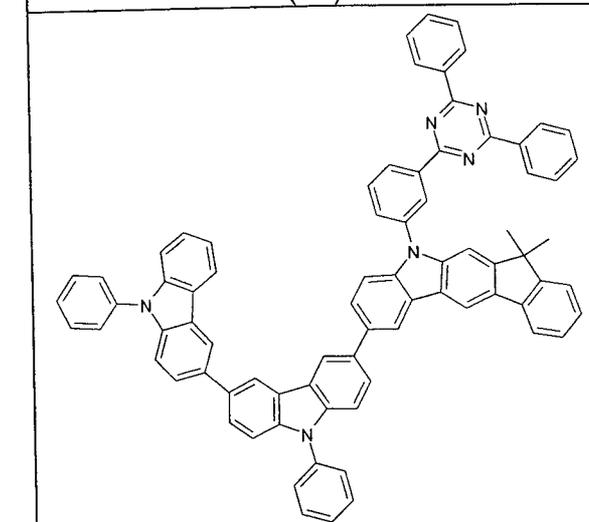
(51)



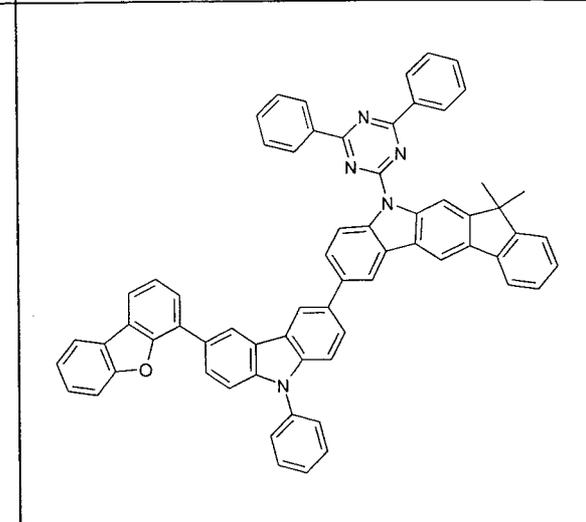
(52)

20

25



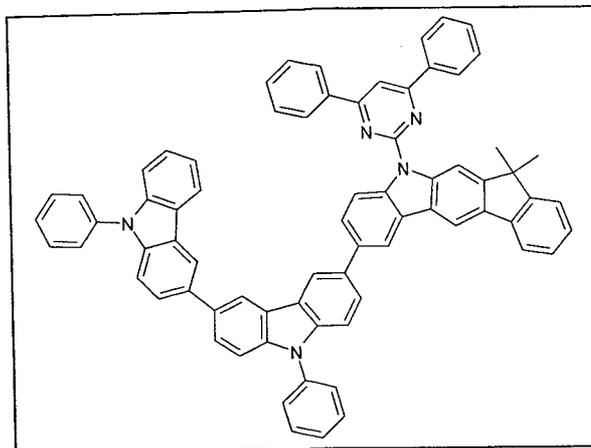
(53)



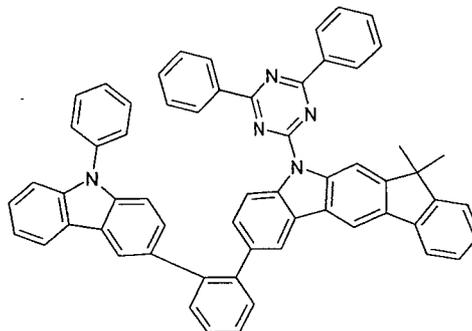
(54)

35

5

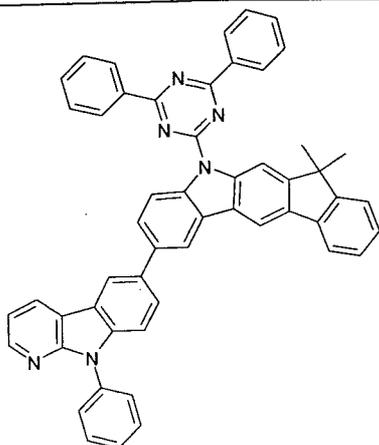


(55)

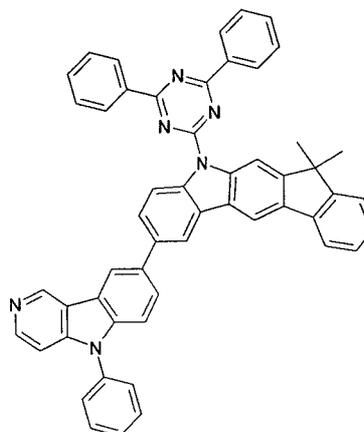


(56)

10

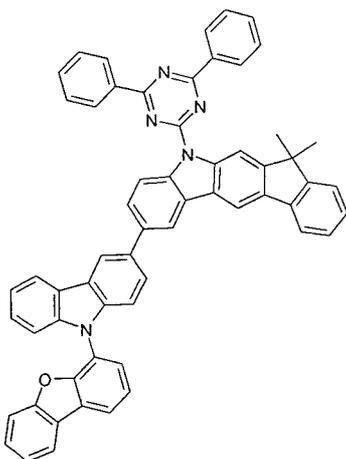


(57)

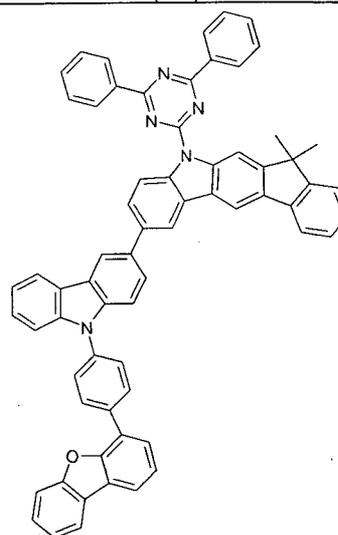


(58)

20

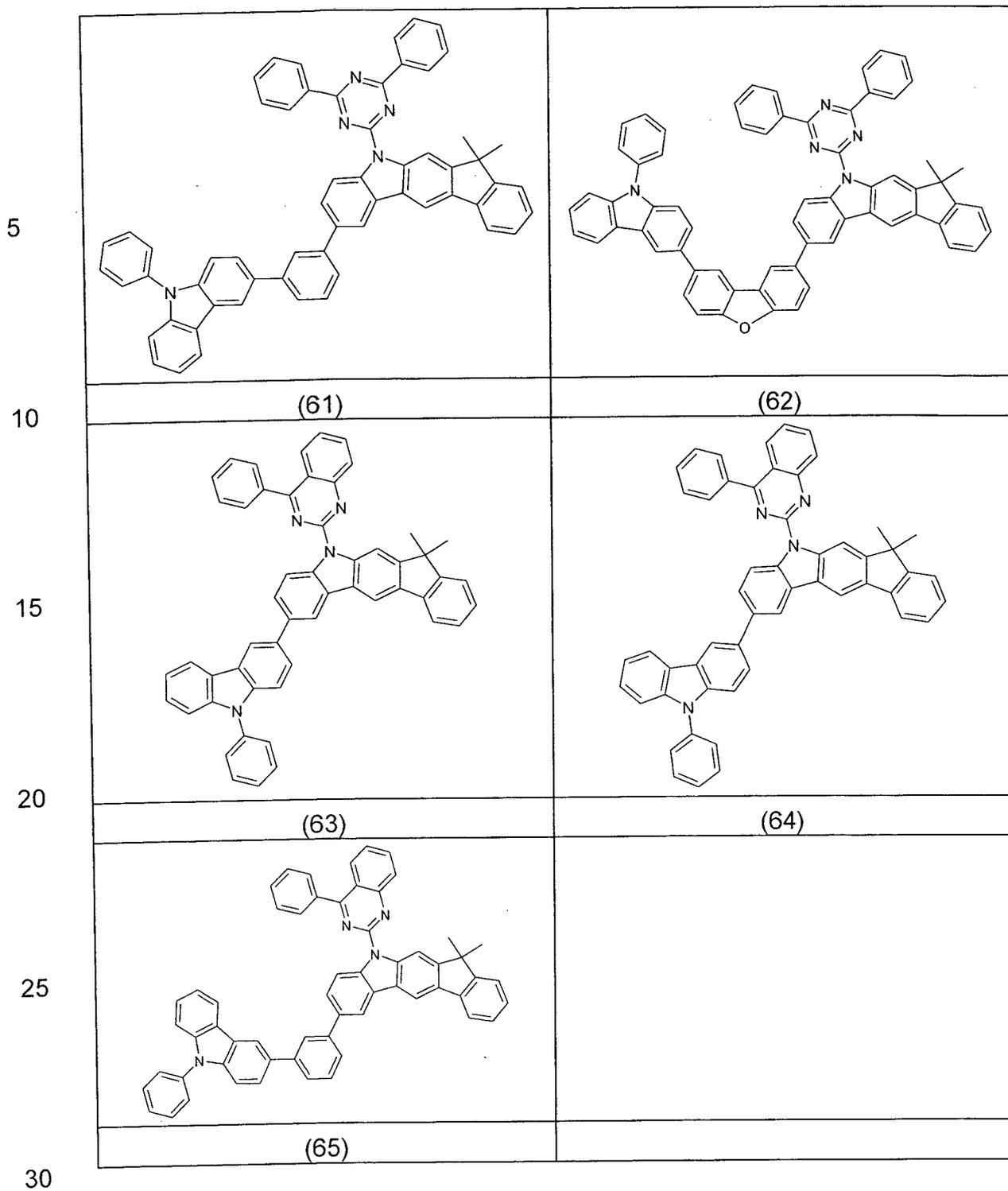


(59)



(60)

35



Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mittels bekannter Syntheseschritte der organischen Chemie hergestellt werden. Dazu zählen beispielsweise übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen wie Suzuki- und Buchwald-Kupplung, Bromierungen, und Halogenierungen.

- 34 -

Im Folgenden werden beispielhafte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen vorgestellt. Die gezeigten Verfahren sind besonders geeignet, um die erfindungsgemäßen Verbindungen herzustellen. Es sind jedoch alternative Verfahren denkbar und möglicherweise in bestimmten Fällen vorzuziehen. Entsprechend kann der Fachmann die im Folgenden gezeigten Verfahren im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens abwandeln.

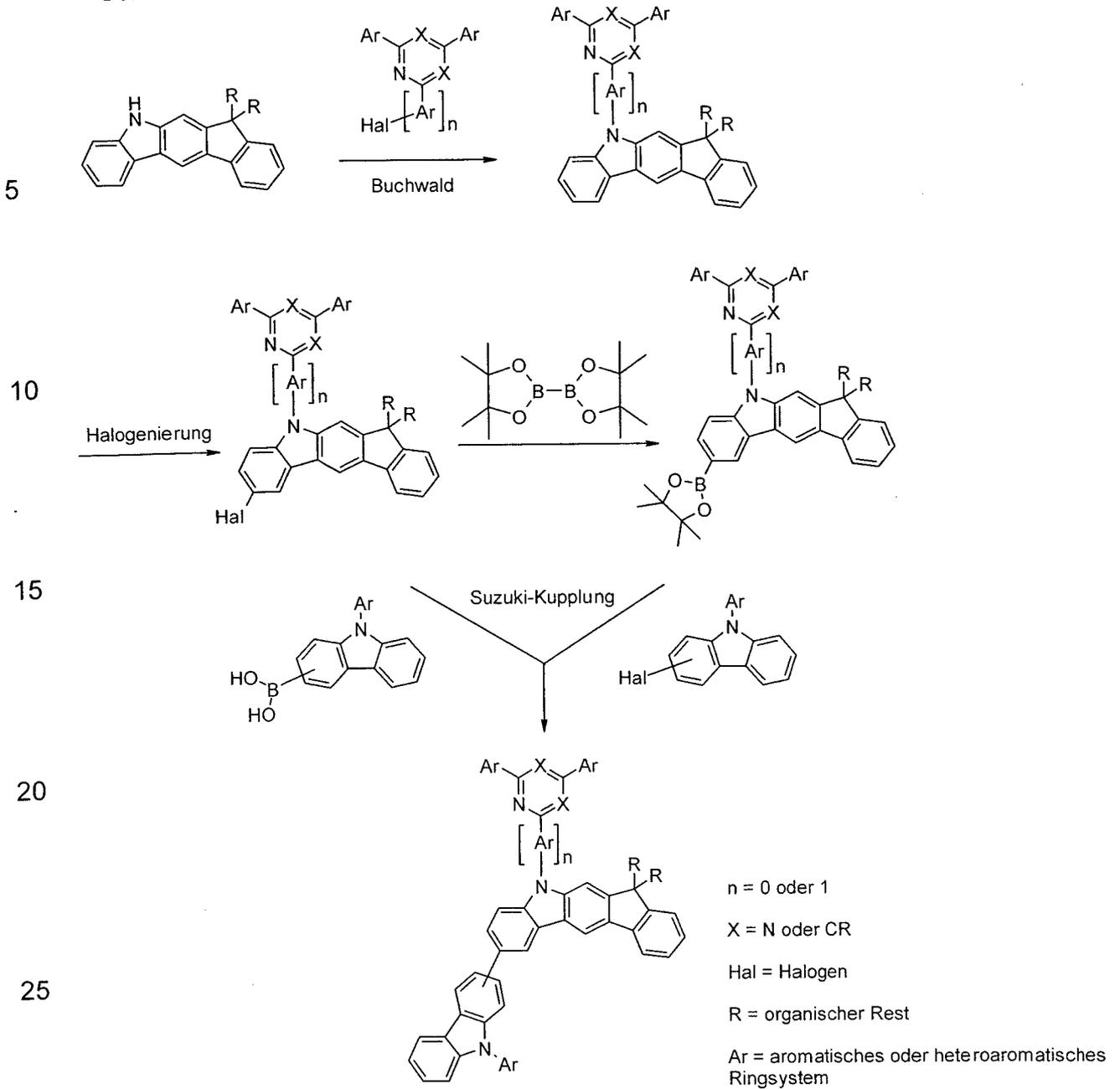
Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen wird bevorzugt wie in Schema 1 gezeigt vorgegangen. Die Verbindungen in Schema 1 können an freien Positionen mit beliebigen organischen Resten R substituiert sein.

Dabei wird eine Indenocarbazolverbindung in einem ersten Schritt mit einer halogenierten Arylverbindung enthaltend eine elektronenarme Heteroarylgruppe umgesetzt. Wie solche Indenocarbazolverbindungen hergestellt werden können, ist im Stand der Technik bekannt und durch die Ausführungsbeispiele dieser Anmeldung illustriert. Bevorzugt wird der erste Schritt unter den Bedingungen einer Buchwald-Kupplung durchgeführt. Anschließend wird eine Halogenierung am Indenocarbazol-Grundgerüst durchgeführt. Bevorzugt ist dies eine Bromierung, besonders bevorzugt mit dem Reagenz NBS.

Anschließend an diesen Schritt kann eine Suzuki-Kupplung mit einem Carbazol-Derivat durchgeführt werden, das einen Boronsäure-Substituenten trägt. Alternativ kann das halogenierte Produkt aus dem zweiten Schritt selbst in eine Boronsäure überführt werden und dann in einer Suzuki-Kupplung mit einem halogenierten Carbazol-Derivat umgesetzt werden.

Das erhaltene Produkt kann bereits die Zielverbindung darstellen und entspricht Formel (I). Es können sich jedoch weitere Schritte anschließen, beispielsweise um weitere funktionelle Gruppen oder Reste einzuführen.

Schema 1



Gegenstand der Erfindung ist somit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass eine Indenocarbazol-Verbindung mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem umgesetzt wird, welches eine elektronenarme Heteroarylgruppe enthält, wobei das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem an das Stickstoffatom des Indenocarbazols gekuppelt wird. Bevorzugt ist die Reaktion eine Buchwald-Kupplung

zwischen einem Indenocarbazol und einem halogenierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem.

Weiterhin bevorzugt wird das Reaktionsprodukt anschließend mit einer reaktiven funktionellen Gruppe versehen, beispielsweise durch
5 Halogenierung oder durch Umsetzung zu einer Boronsäure. Weiterhin bevorzugt wird anschließend eine Suzuki-Kupplung mit einem Carbazol-Derivat durchgeführt.

10 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
15 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.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R^1 oder R^2 substituierten Positionen
25 lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) 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
30 Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen
35 können die Einheiten gemäß Formel (I) 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 Formel (I) über eine
5 trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) in Oligomeren, Dendrimern
10 und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I) beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren
15 copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß
20 WO 04/070772 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
25 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)
30 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.

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

Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der Formel (I) 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;
- 10 (C) STILLE-Polymerisation; und
- (D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

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.

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.

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

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) 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.

Die Verbindung gemäß Formel (I) eignet sich für den Einsatz in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED). Abhängig von der Substitution kann die

Verbindung der Formel (I) in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht, besonders bevorzugt in Kombination mit einem phosphoreszierenden Emitter, und/oder die Verwendung als elektronentransportierendes Material, und/oder die Verwendung als lochblockierendes Material.

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

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I). Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen.

Besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht in der Vorrichtung enthalten ist, welche mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht in der Vorrichtung, gewählt aus emittierenden Schichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten und Lochblockierschichten, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

- 41 -

Unter einer Elektronentransportschicht wird eine beliebige zwischen Kathode und einer emittierenden Schicht angeordnete organische Schicht verstanden, welche elektronentransportierende Eigenschaften hat.

5 Unter einer Elektroneninjectionsschicht wird eine beliebige zwischen Kathode und einer emittierenden Schicht angeordnete organische Schicht verstanden, welche elektroneninjizierende Eigenschaften hat und unmittelbar an die Kathode angrenzt.

10 Unter einer Lochblockierschicht wird eine beliebige organische Schicht verstanden, welche sich zwischen emittierender Schicht und Kathode befindet und lochblockierende Eigenschaften aufweist. Bevorzugt befindet sich eine Lochblockierschicht gemäß der vorliegenden Anmeldung zwischen einer emittierenden Schicht und einer elektronentransportierenden Schicht, besonders bevorzugt direkt
15 kathodenseitig angrenzend an eine emittierende Schicht. Materialien der Lochblockierschicht zeichnen sich typischerweise durch ein tiefliegendes HOMO aus.

20 Außer Kathode, Anode und emittierender Schicht kann die elektronische Vorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten
25 (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
30 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.

35

Die Abfolge der Schichten der elektronischen Vorrichtung ist bevorzugt wie folgt:

- Anode-
- Lochinjektionsschicht-
- Lochtransportschicht-
- 5 -optional weitere Lochtransportschichten-
- emittierende Schicht-
- Elektronentransportschicht-
- Elektroneninjektionsschicht-
- Kathode-

10 Dabei soll erneut darauf hingewiesen werden, dass nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein müssen, und/oder dass zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein können.

15 Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese emittierenden Schichten 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
20 verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei bevorzugt mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und
25 orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig
30 emittierender Emittierverbindungen auch eine einzeln verwendete Emittierverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

35 Bevorzugt ist die Verbindung gemäß Formel (I) in der elektronischen Vorrichtung als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht enthalten,

besonders bevorzugt in Kombination mit einer oder mehreren phosphoreszierenden Emitterverbindungen. Die Emitterverbindungen liegen bevorzugt als Dotanden vor.

5 Die Begriffe Dotand, Matrixmaterial und phosphoreszierende Emitterverbindung sind dabei wie oben beschrieben definiert.

Bevorzugt in Kombination mit der Verbindung der Formel (I) als Matrixmaterial verwendete Emitterverbindungen sind die weiter unten aufgeführten phosphoreszierenden Emitterverbindungen.

10

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

15

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (I) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit Lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit Elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten Elektronentransportierenden und Lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen.

30

35

Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden

organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

5 Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen, bevorzugt einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden. Allgemein werden Mixed-Matrix-Systeme bevorzugt in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

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

Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen sind die in der obenstehenden Tabelle aufgeführten
20 phosphoreszierenden Dotanden.

Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung bevorzugt zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und
25 ganz 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 bevorzugt zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, besonders
30 bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und ganz 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.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die
35 Verbindung gemäß Formel (I) als Elektronentransportmaterial in einer

- 45 -

Elektronentransportschicht oder Elektroneninjectionsschicht oder Lochblockierschicht eingesetzt.

5 Im Folgenden sind Materialien angegeben, die bevorzugt in den oben genannten Funktionsschichten der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung vorhanden sind.

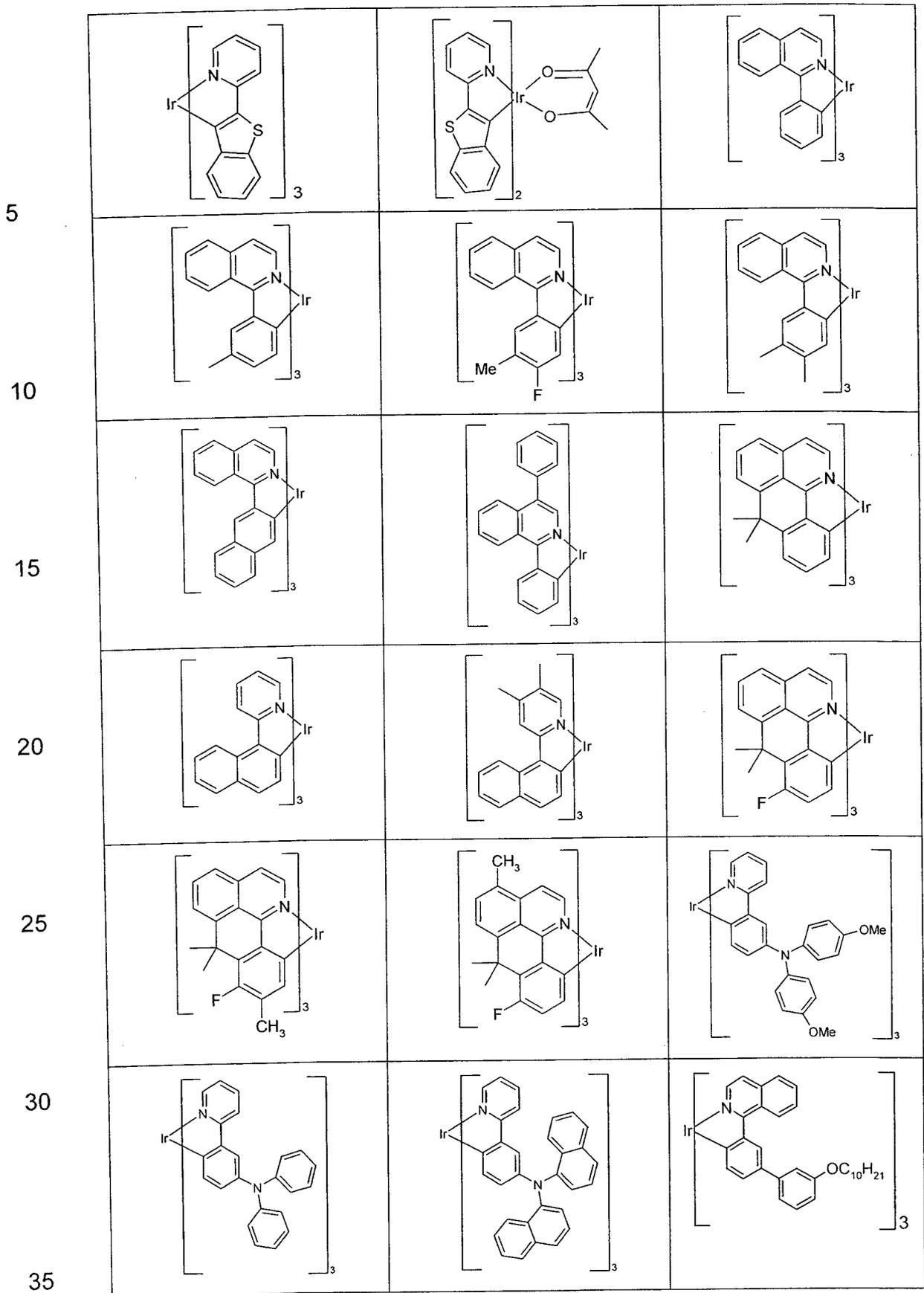
10 Als phosphoreszierende Emitter eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, 15 Platin oder Kupfer enthalten.

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

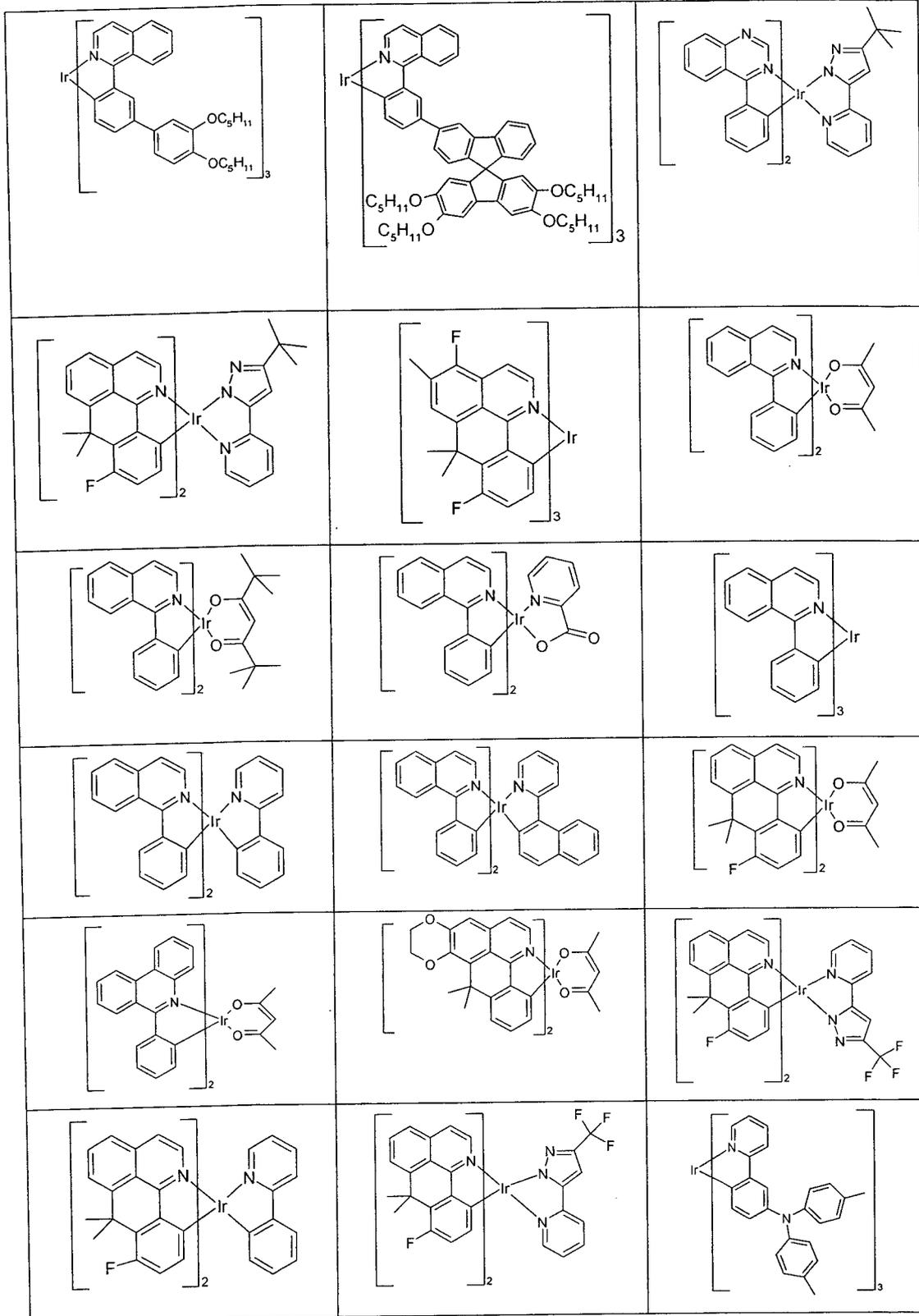
20 Beispiele für phosphoreszierende Emitter können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß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

30 Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen stellen besonders geeignete phosphoreszierende Dotanden dar.

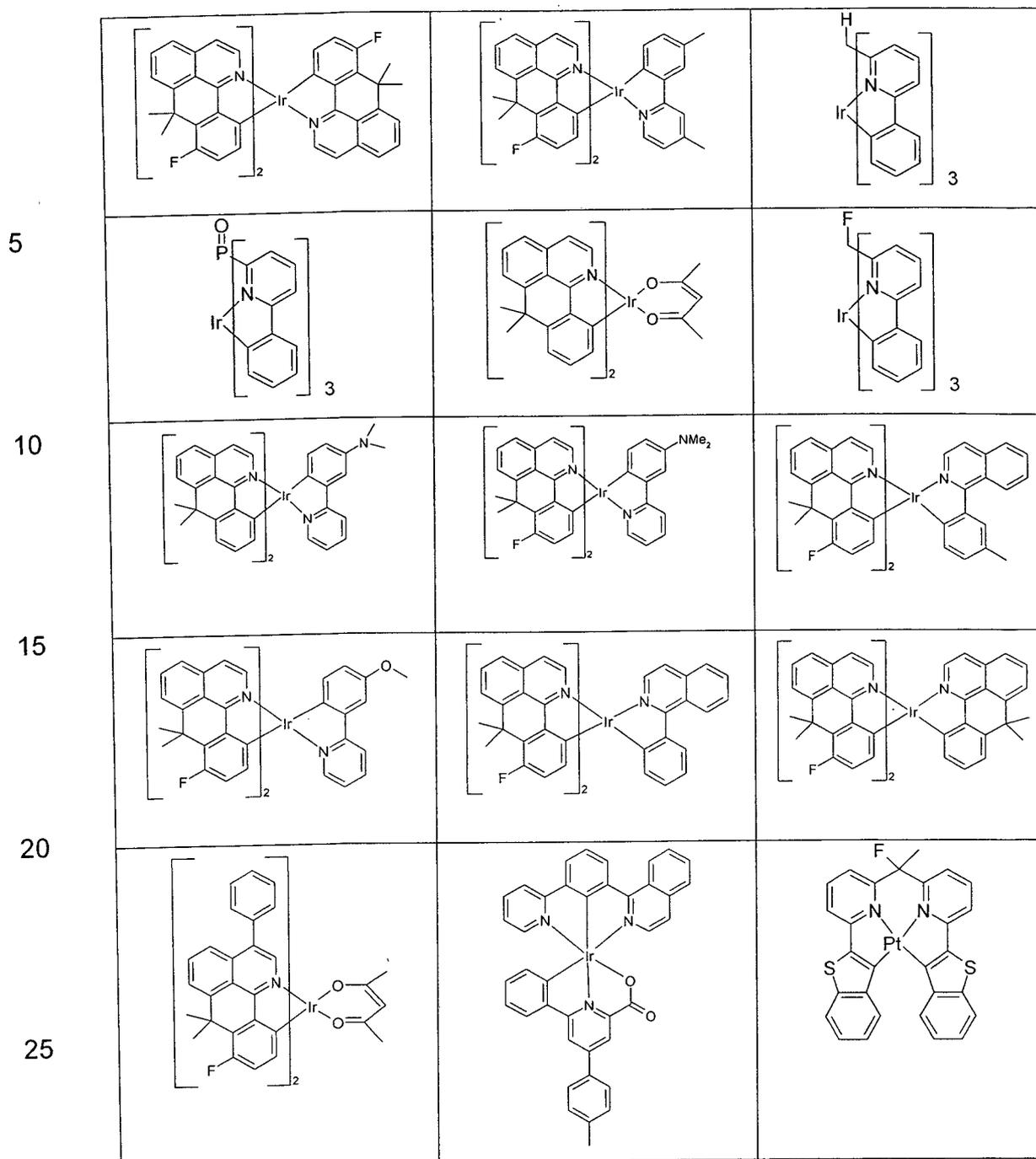
35



5

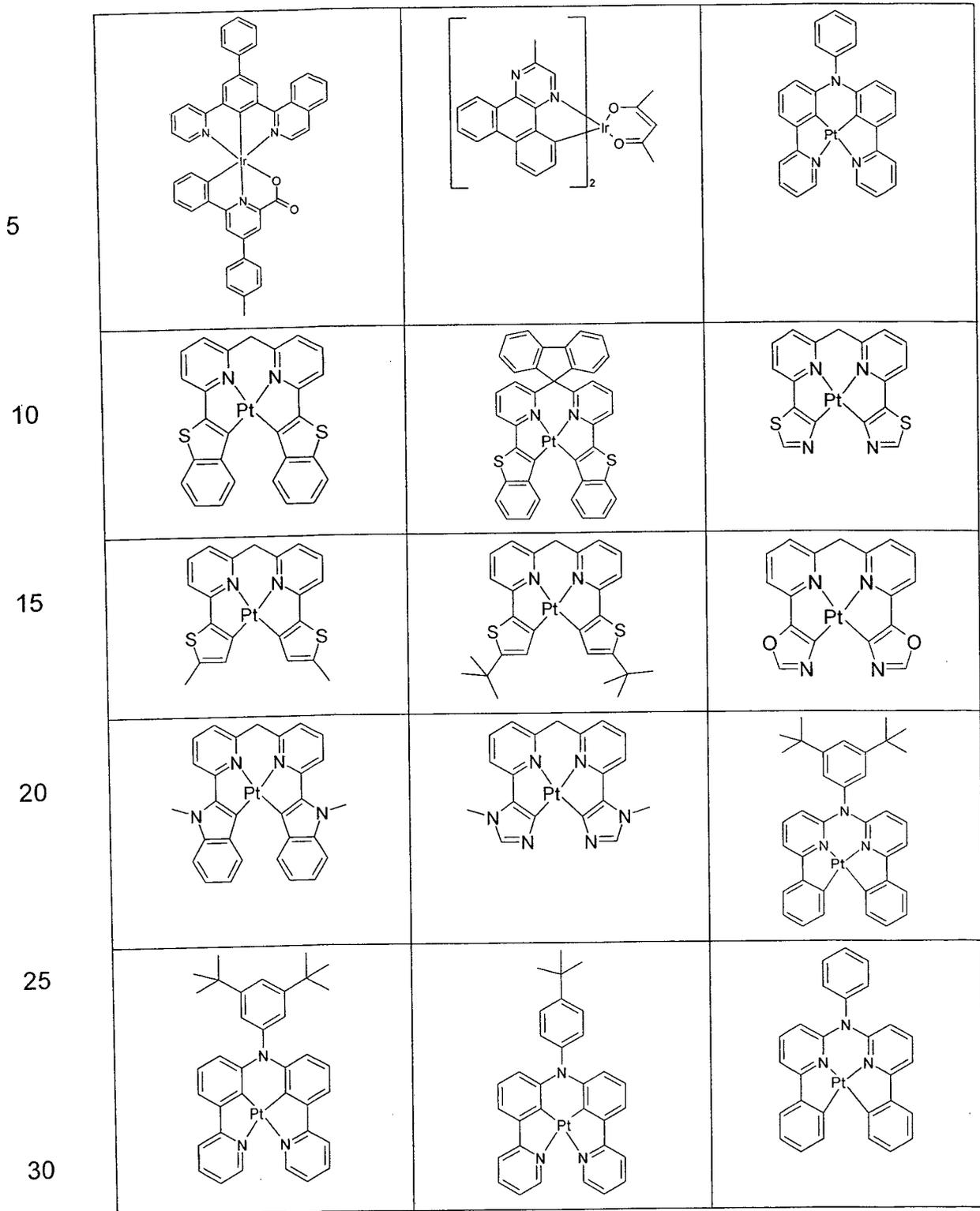


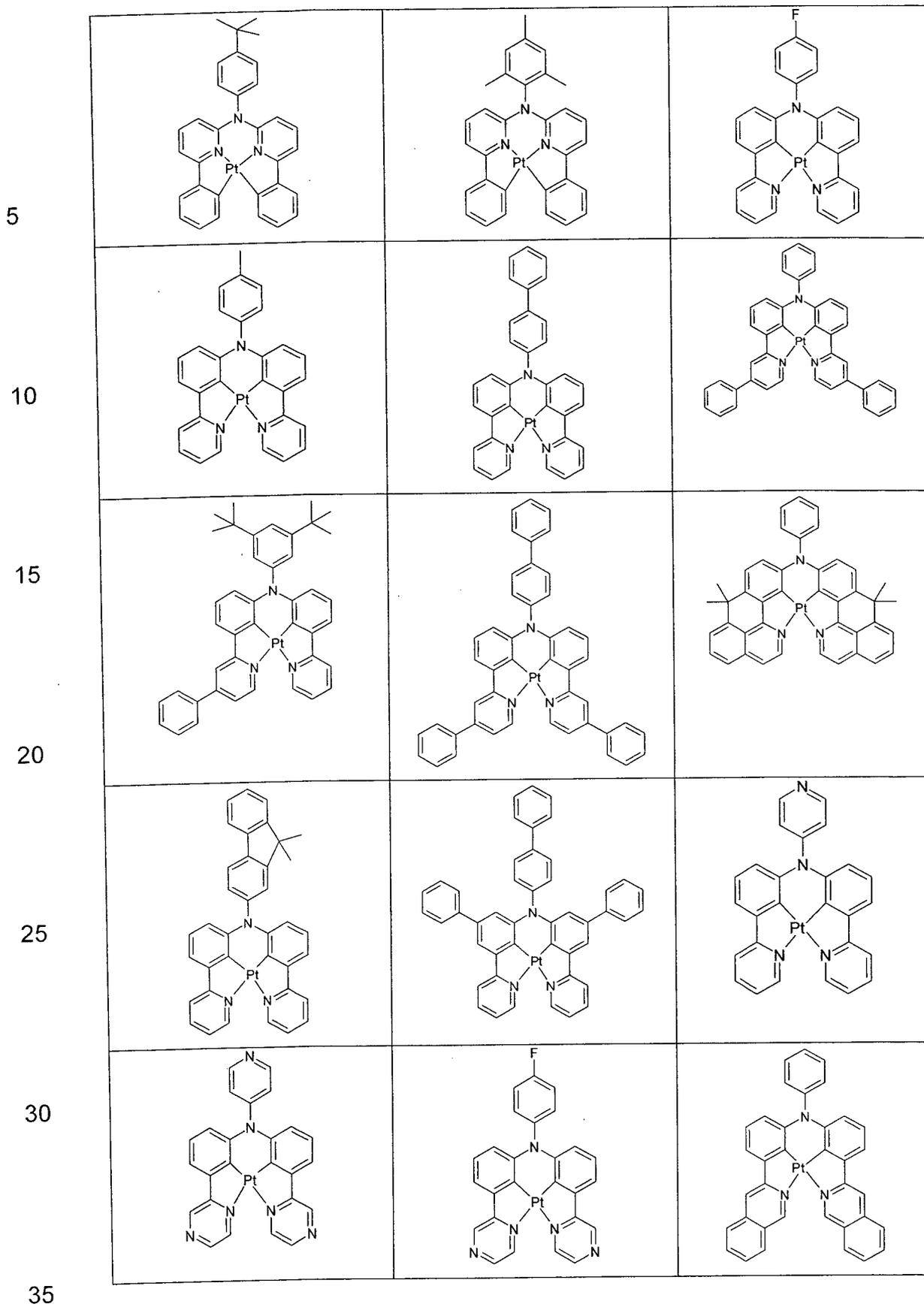
35

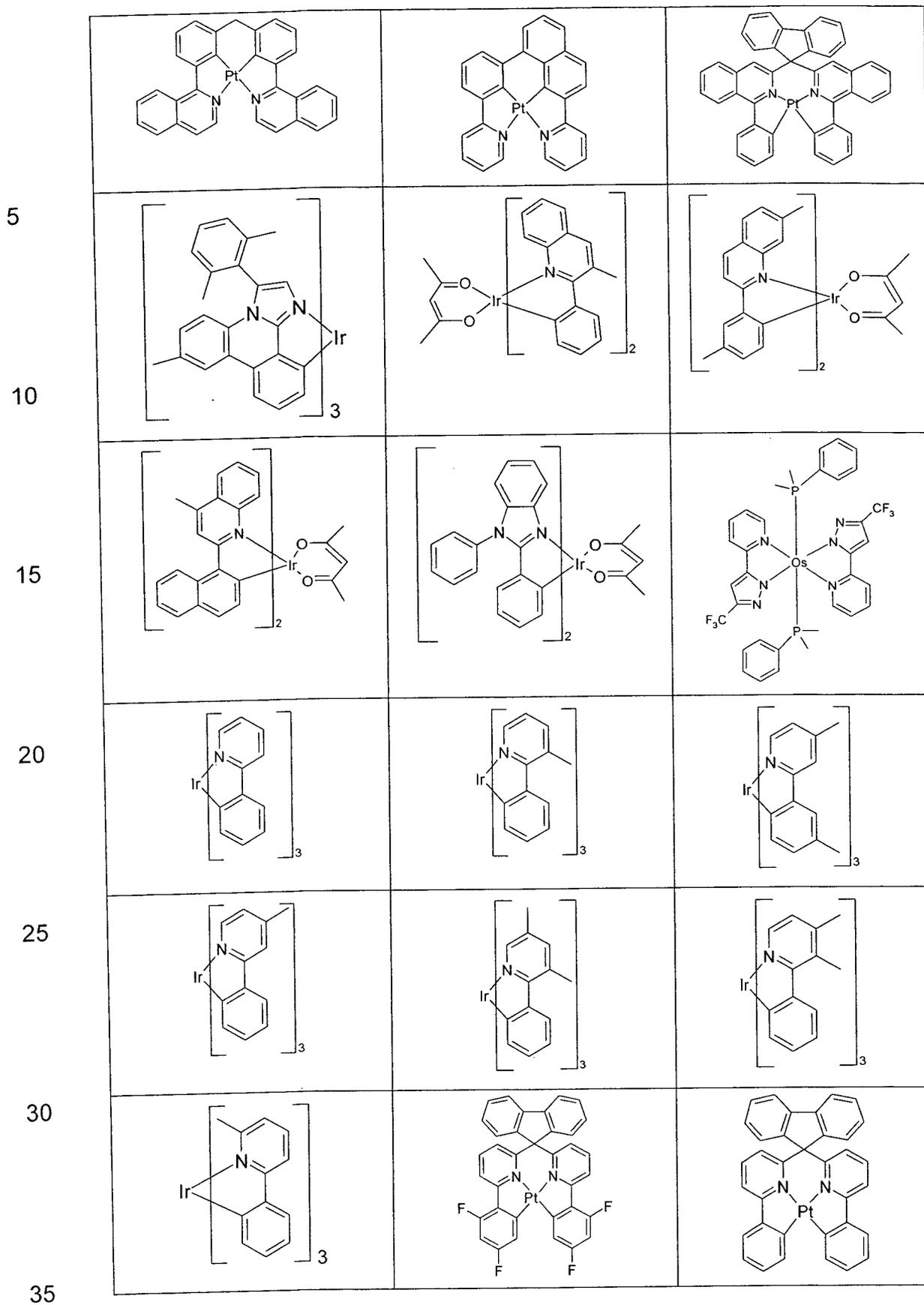


30

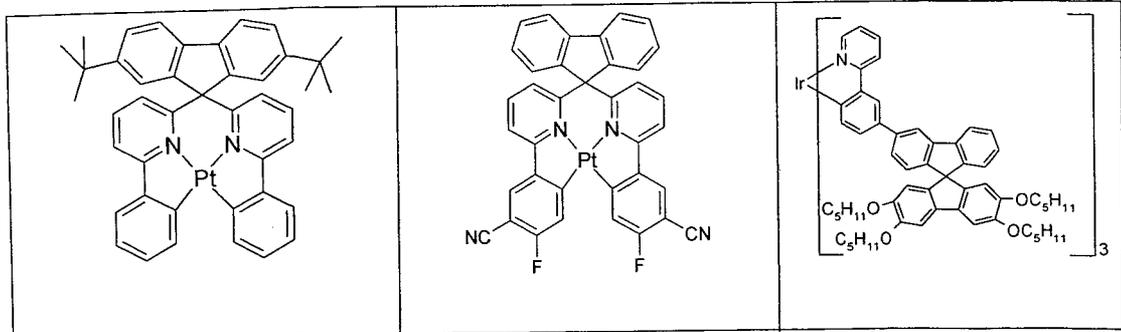
35



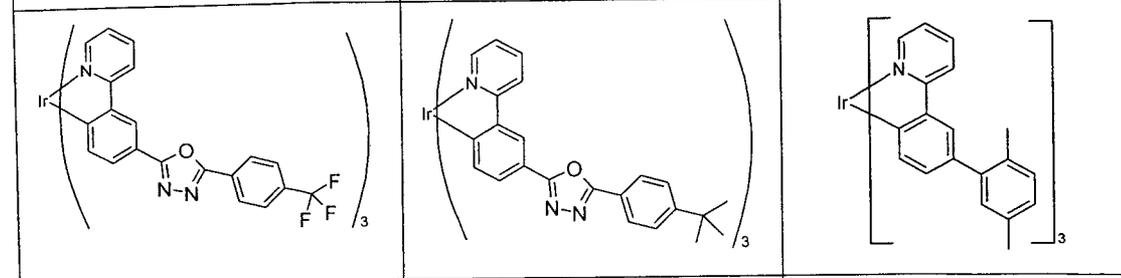




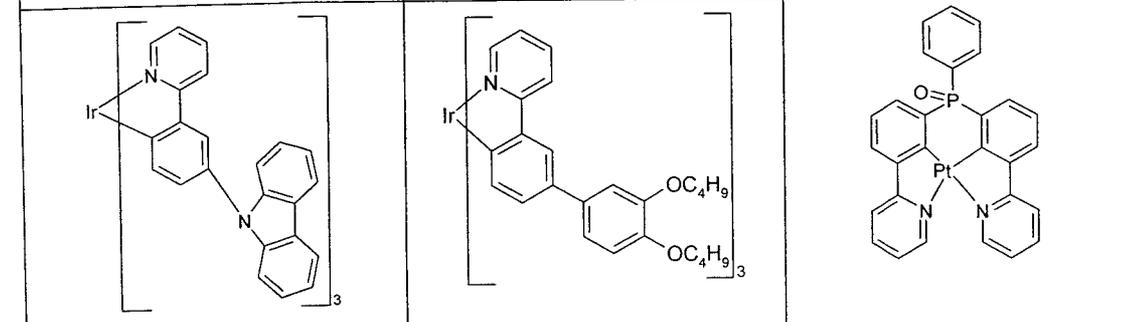
5



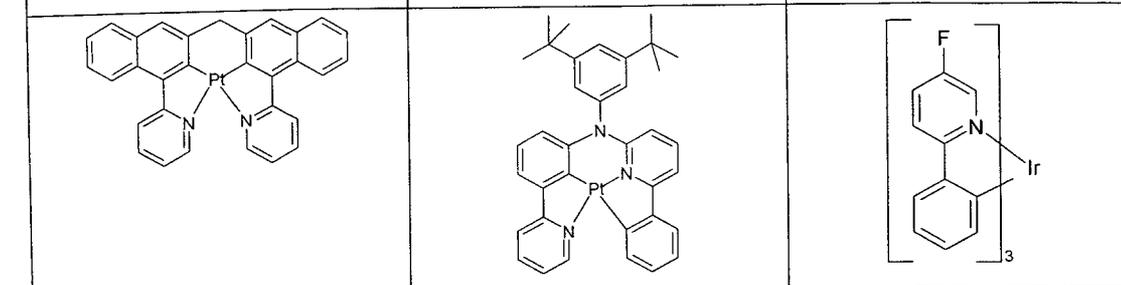
10



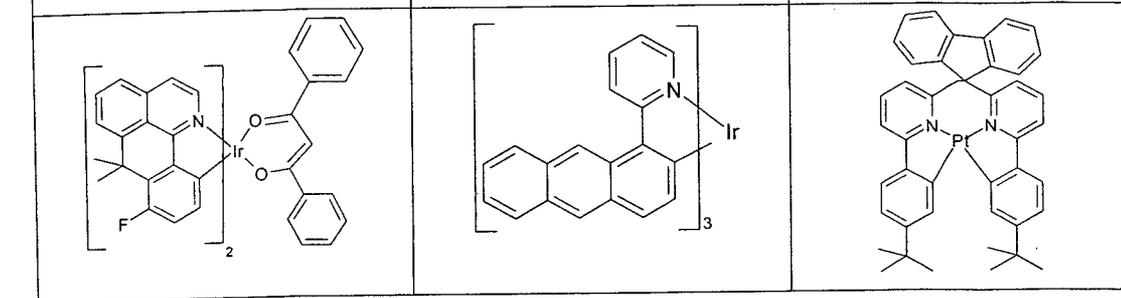
15



20

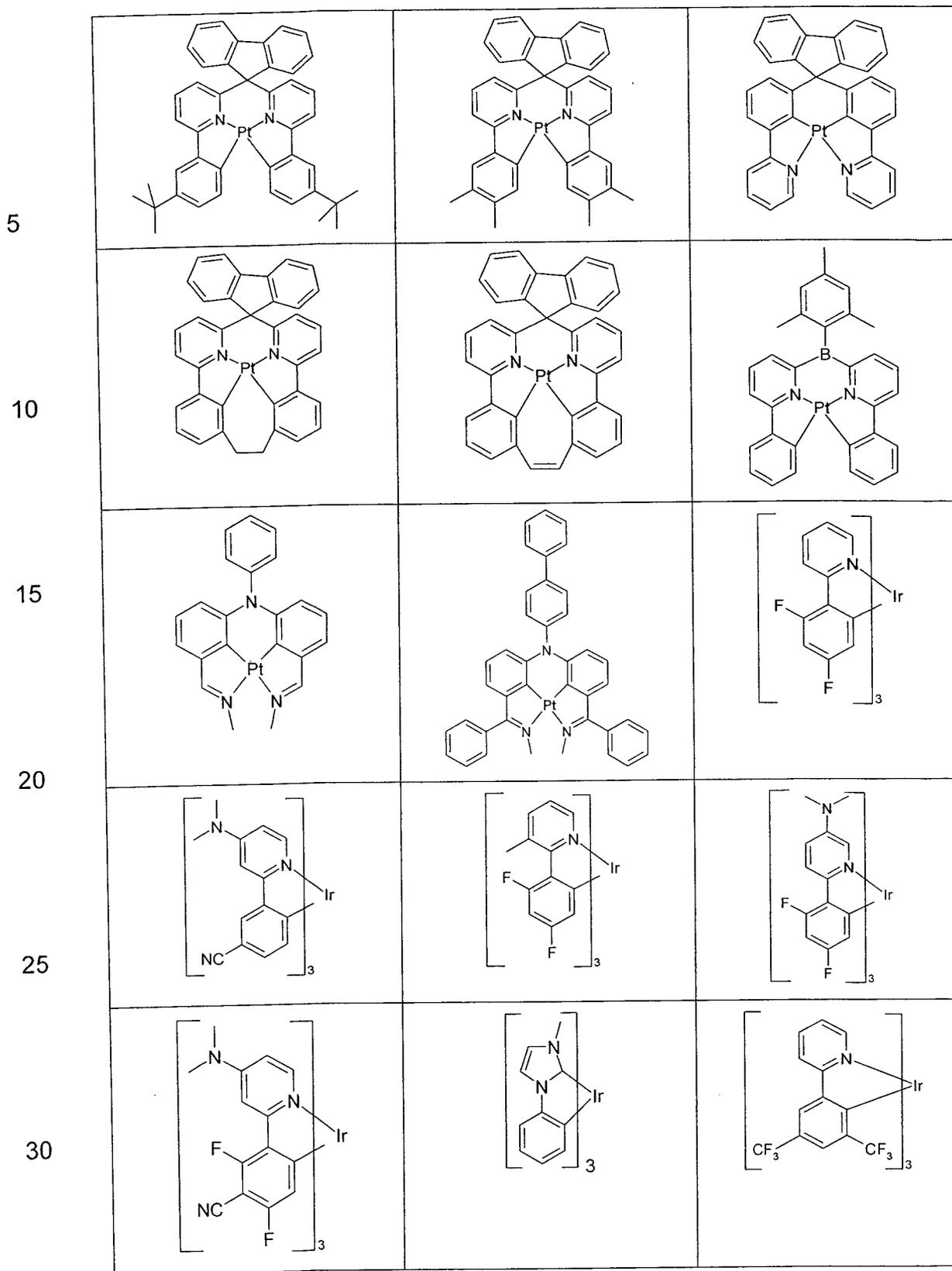


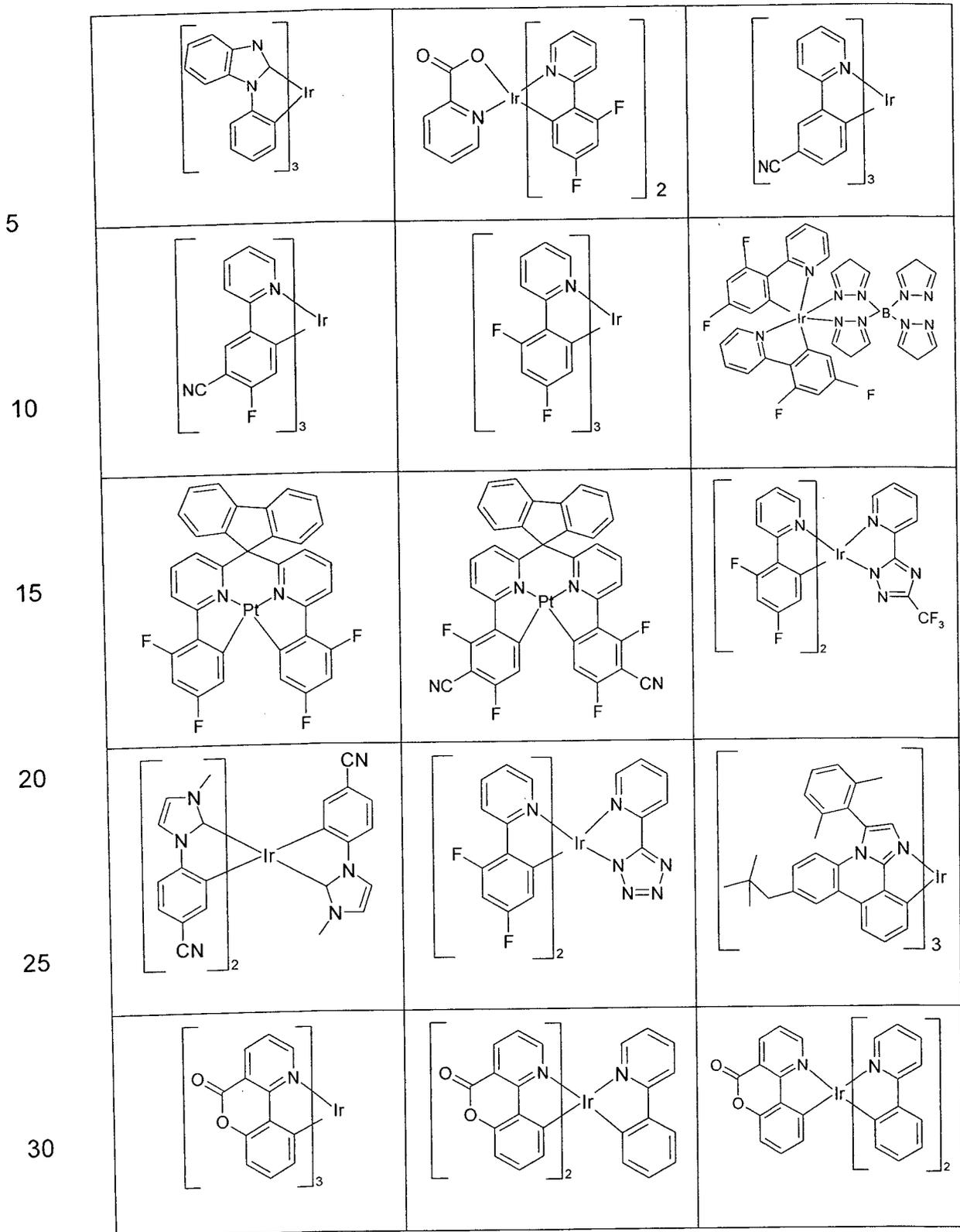
25

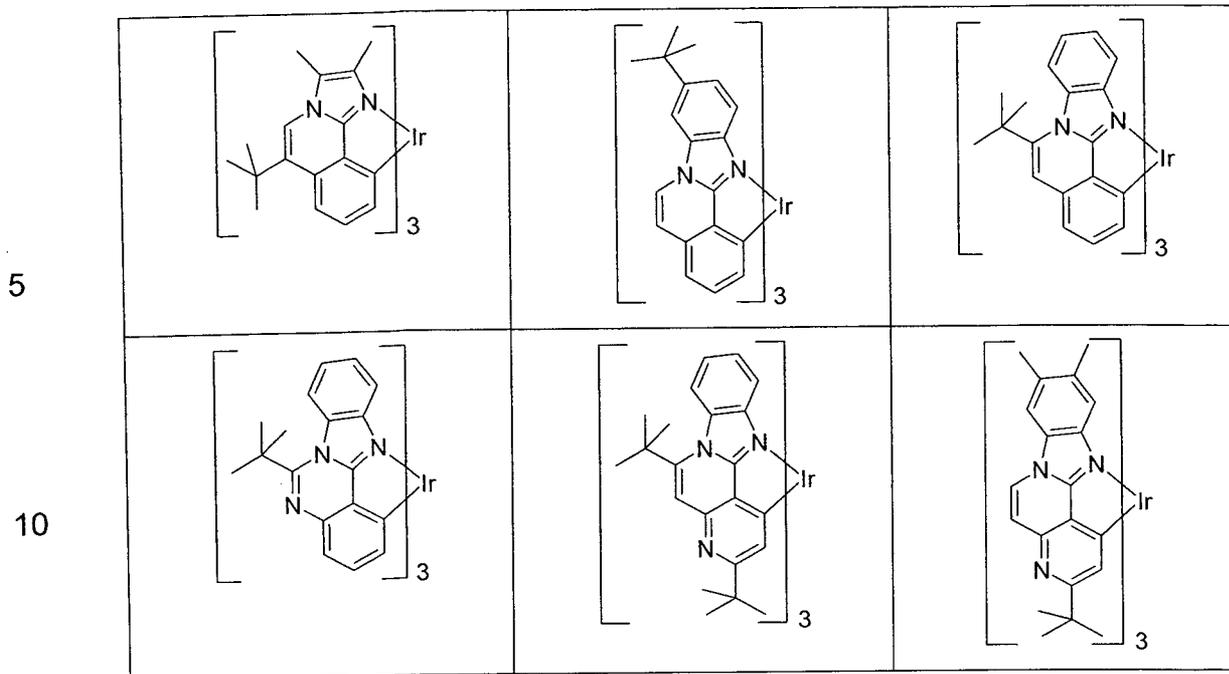


30

35







15 Bevorzugte fluoreszierende Emitter 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

20 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

25 Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Emitterverbindungen sind Indeno-

30 fluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder

35 WO 2006/122630, Benzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispiels-

- 56 -

weise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und der noch nicht offengelegten EP 12004426.8 offenbarten Pyren-Arylamine.
5 Ebenfalls bevorzugt sind die in der noch nicht offengelegten EP 12006239.3 offenbarten Benzoindenofluoren-Amine.

Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Emitter, kommen neben den erfindungsgemäßen Verbindungen Materialien verschiedener
10 Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461),
15 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.
20 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
25 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.
30 Arylengruppen aneinander gebunden sind. Bevorzugt sind weiterhin die in WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442, und EP 1553154 offenbarten Anthracenderivate, sowie die in EP 1749809, EP 1905754 und US 2012/0187826 offenbarten Pyren-Verbindungen.

35

Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen 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, 5 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 10 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 15 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 und Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730.

20 Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht 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**, 25 *107(4)*, 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

Als Materialien für die Elektronentransportschicht können neben den erfindungsgemäßen Verbindungen alle Materialien verwendet werden, wie 30 sie gemäß dem Stand der Technik als Elektronentransportmaterialien in der Elektronentransportschicht verwendet werden. Insbesondere eignen sich Aluminiumkomplexe, beispielsweise Alq₃, Zirkoniumkomplexe, beispielsweise Zrq₄, Benzimidazolderivate, Triazinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridinderivate, Pyrazinderivate, Chinoxalinderivate, 35 Chinolinderivate, Oxadiazolderivate, aromatische Ketone, Lactame,

Borane, Diazaphospholderivate und Phosphinoxidderivate. Weiterhin geeignete Materialien sind Derivate der oben genannten Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 und WO 2010/072300 offenbart werden.

- 5 Bevorzugt sind als Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluorenamine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluorenamine (z. B. gemäß den noch nicht offengelegten Anmeldungen EP 12005369.9, EP 12005370.7 und EP 12005371.5), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß WO 2013/083216) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).
- 10
- 15
- 20 Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metallegierungen 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,
- 25
- 30
- 35

Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

5 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
10 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
15 leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere. Weiterhin kann die Anode auch aus mehreren Schichten bestehen, beispielsweise aus einer inneren Schicht aus ITO und einer äußeren Schicht aus einem Metalloxid, bevorzugt Wolframoxid, Molybdänoxid oder Vanadiumoxid.

20 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.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem
30 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.

35 Bevorzugt ist ebenfalls eine elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD

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

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

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

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

Ausführungsbeispiele

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

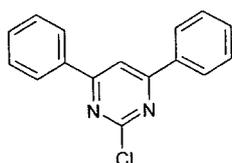
A) Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mittels dem Fachmann bekannten Syntheseverfahren dargestellt werden.

I) Synthesen von Vorstufen

Beispiel 1: 2-Chlor-4,6-diphenyl-pyrimidin

10



15

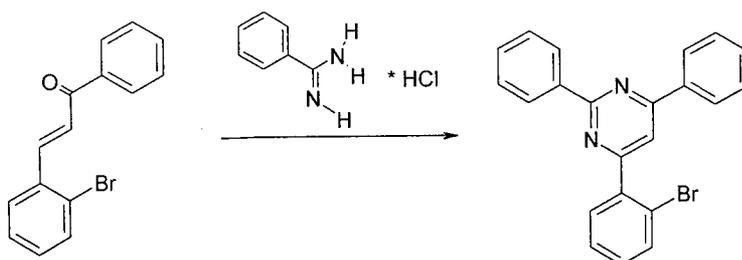
20

75 g (0,41 mmol) 1,3,5-Trichlorpyrimidin, 100 g (0,82 mol) Phenylboronsäure und 625 ml 4M NaHCO₃-Lösung werden in 2,5 L Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Zu dieser Suspension werden 2,3 g (10,23 mmol) Pd(OAc)₂ und 10,35 g (34 mmol) P(o-Tol)₃ gegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand wird aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 43 g (0,15 mol, 38%).

25

Beispiel 2: 4-(2-Brom-phenyl)-2,6-diphenyl-pyrimidin

30



35

23 g (409 mmol) Kaliumhydroxid werden in 500 mL Ethanol gelöst, bei Raumtemperatur mit 40 g (255 mmol) Benzamid-hydrochlorid und 129 g (452 mmol) (3-(Bromphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on, gelöst in 500 ml

- 62 -

Ethanol, versetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit etwas Ethanol gewaschen und getrocknet. Es verbleiben 55 g (129 mmol), 50 % des Produkts, in Form farbloser Kristalle.

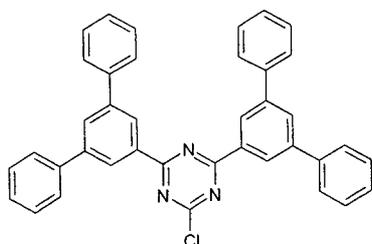
5 **Beispiel 3: 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-chloro-[1,3,5]triazin**



10

15 5,2 g Magnesium (0,215 mol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung aus 50 g Brombiphenyl (214 mmol) in 200 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem
 20 zweiten Kolben wird Cyanchlorid (17,2 g, 93 mmol) in 150 ml THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird dann das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 mL HCl versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen
 25 Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 32,8 g (78 mmol, 84%).

25 **Beispiel 4: 2-Chlor-4,6-bis-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-[1,3,5]triazin**



30

35 3,93 g Magnesium (162 mmol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung aus 50 g 5'-Brom-[1,1';3',1'']terphenyl (162 mmol) in 150 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung

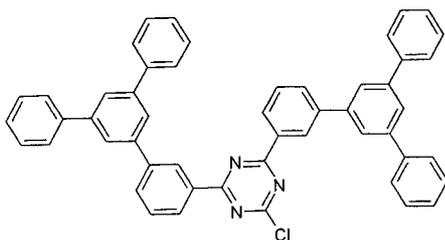
wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (13 g, 70 mmol) in 150 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 mL HCl versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 27,8 g (49 mol, 70%).

5

10

Beispiel 5: 2-Chlor-4,6-bis-(3-([3,1';5,1'']terphen-1-yl)-phen-1-yl)-1,3,5-triazin

15



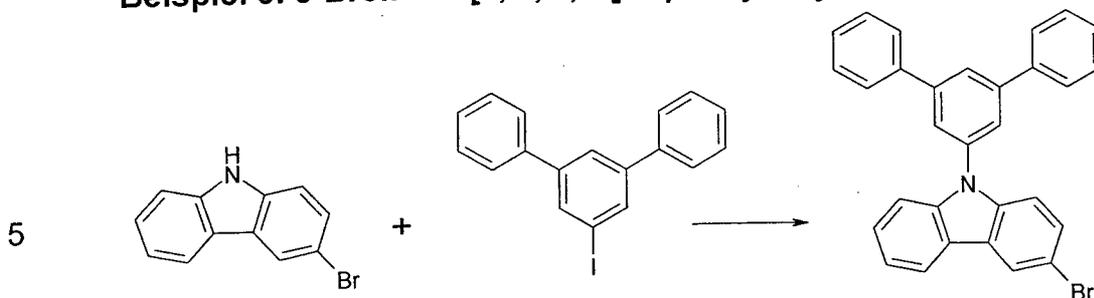
20

2,0 g Magnesium (81 mmol) werden in einem 500 mL Vierhalskolben vorgelegt, und eine Lösung von 31,2 g 5'-(3-Bromphenyl)-[1,1';3',1'']terphenyl (81 mmol) in 100 ml THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Kolben wird Cyanchlorid (6,4 g, 35 mmol) in 50 ml THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das abgekühlte Grignard-Reagenz zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 150 mL HCl versetzt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 6,8 g (9,4 mmol, 28%).

25

30

35

Beispiel 6: 3-Bromo-9-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-9H-carbazol

10
15

10 g (41 mmol) 3-Bromo-9H-Carbazol (CAS 86-74-8) und 16 g (45 mmol, 1.1 eq) 5'-Iodo-[1,1';3',1'']terphenyl werden zusammen mit 9.2 g (160 mmol, 4 eq) Kaliumhydroxid, 300 mg (1.6 mmol, 0.04 eq) 1,10-Phenanthrolin und 160 mg (1.6 mmol, 0.04 eq) Kupfer(I)-iodid in 250 ml p-Xylol gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch dreimal mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mittels Säulenchromatographie (Ethylacetat/Heptan) aufgereinigt. Es werden 17 g (36 mmol, 88%) des gewünschten Produkts erhalten.

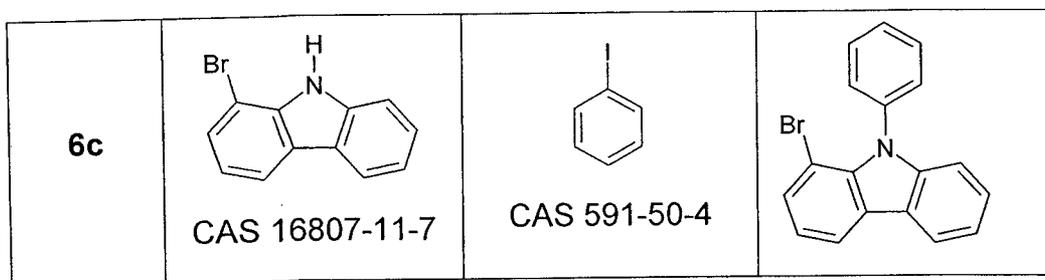
20

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

25

| Beispiel | Edukt 1 | Edukt 2 | Produkt |
|----------|-----------------|--------------------|---------|
| 6a | CAS 86-74-8 | CAS 20442-79-9 | |
| 6b | CAS 86-74-8 | CAS 28320-31-2 | |

35

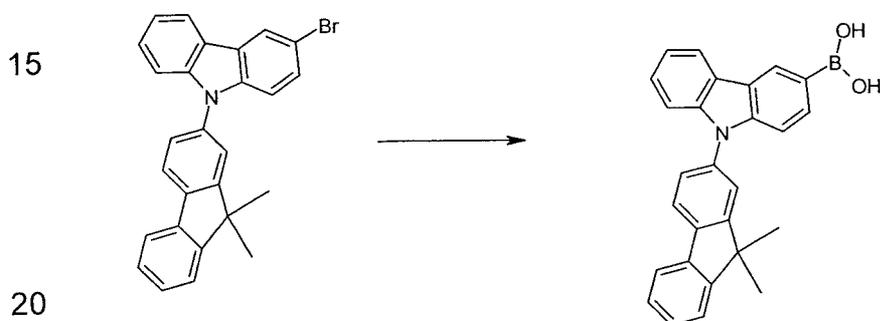


5

| Beispiel | Ausbeute |
|----------|----------|
| 6a | 94% |
| 6b | 91% |
| 6c | 96% |

10

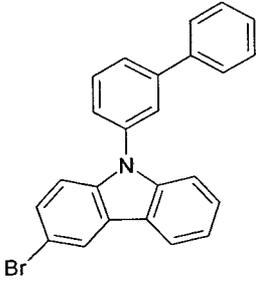
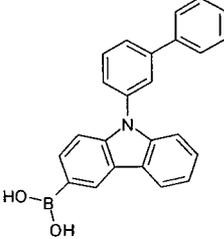
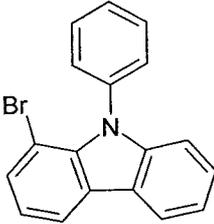
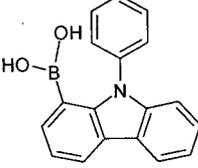
Beispiel 7: 9-(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-9H-carbazol-3-Boronsäure



22,3 g (51 mmol) 3-Bromo-9-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-9H-carbazol werden in 600 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 26.2 mL (65.7 mmol / 2.5 M in Hexan) n-BuLi innerhalb von ca. 5 min. versetzt und anschließend für 2.5h bei -78°C nachgerührt. Bei dieser Temperatur wird mit 7.3 mL (65.7 mmol) Borsäure-trimethylester möglichst zügig versetzt und die Reaktion langsam auf RT kommen gelassen (ca. 18h). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen und der ausgefallene Feststoff und die organische Phase werden mit Toluol azeotrop getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Toluol/Methylenchlorid bei ca. 40°C ausgerührt und abgesaugt. Man erhält 17,5 g (85%) des Produktes als weißen Feststoff.

35

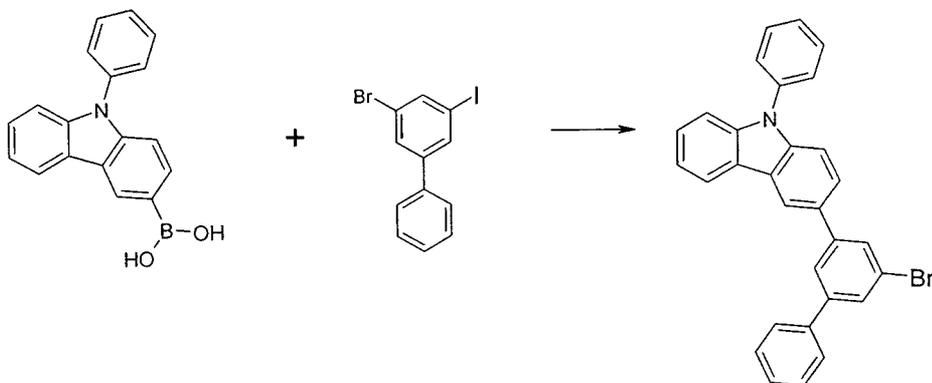
Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

| | Edukt | Produkt | Ausbeute |
|----------|---|---|----------|
| 5 7a |  |  | 79% |
| 10 7b |  |  | 81% |

15

Beispiel 8: 3-(5-Bromo-biphenyl-3-yl)-9-phenyl-9H-carbazol

20



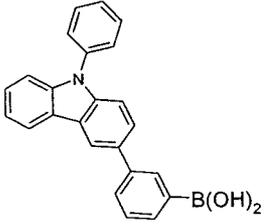
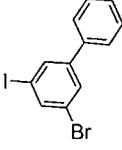
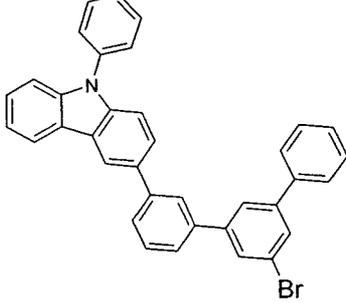
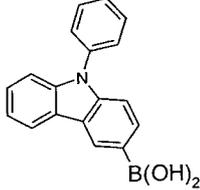
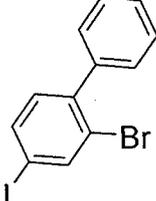
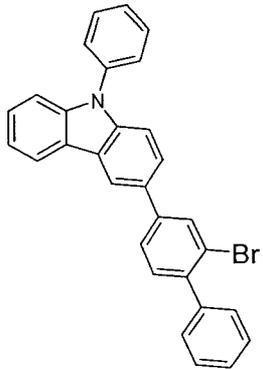
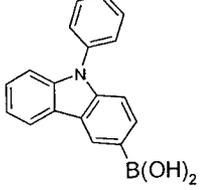
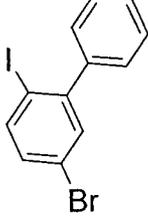
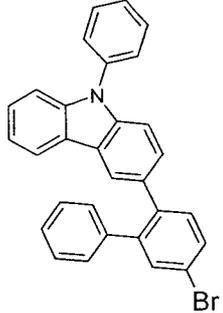
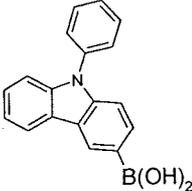
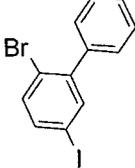
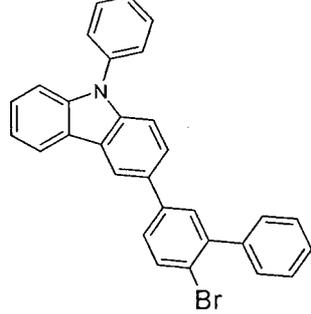
25

15.5 g (43.3 mmol) 3-Bromo-5-iodo-biphenyl und 13,7 g (48 mmol) (9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-boronsäure werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281 mL einer entgasten 2M K₂CO₃-Lösung und mit 2.5 g (2.2 mmol) Pd(OAc)₂ versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt. Die Reinheit beträgt 98 %. Ausbeute: 17,6 g (37 mmol, 78 %) der Theorie.

35

- 67 -

Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

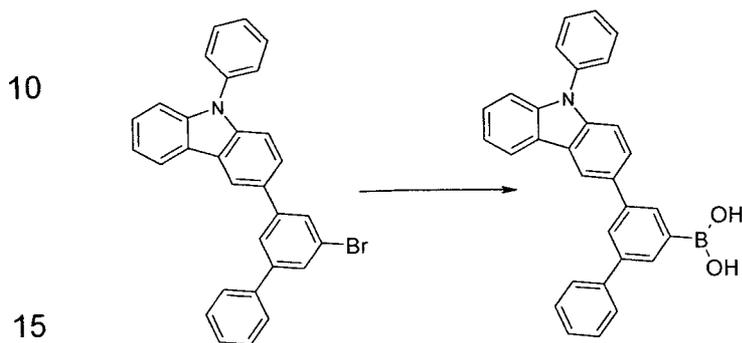
| | Edukt 1 | Edukt 2 | Produkt |
|----|--|---|---|
| 5 |  <p>854952-60-6</p> |  <p>136649-44-0</p> |  |
| 10 |  <p>854952-58-2</p> |  <p>900806-53-3</p> |  |
| 20 |  <p>854952-58-2</p> |  <p>4510-78-5</p> |  |
| 30 |  <p>854952-58-2</p> |  <p>1226452-23-8</p> |  |

35

| | Ausbeute |
|----|----------|
| 8a | 70% |
| 8b | 69% |
| 8c | 68% |
| 8d | 83% |

5

Beispiel 9: 3-(5-Boronsäure-biphenyl-3-yl)-9-phenyl-9H-carbazol



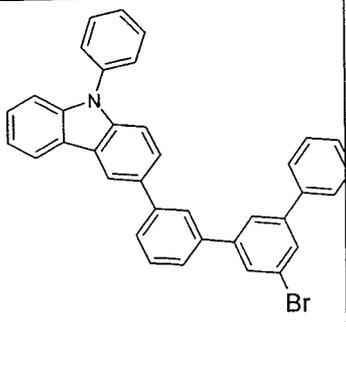
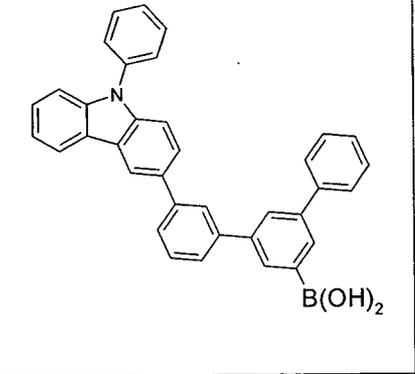
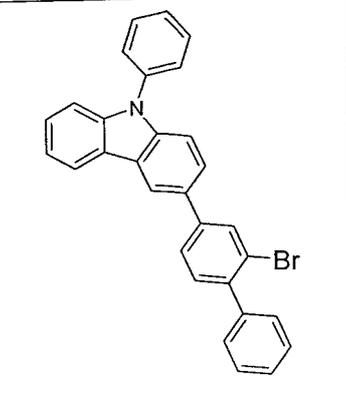
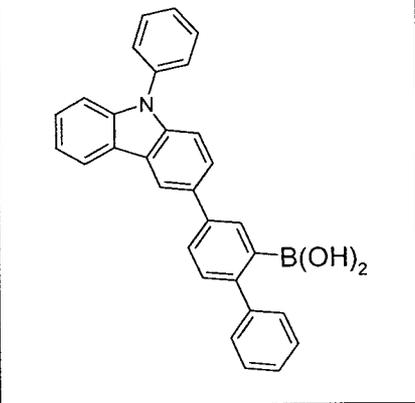
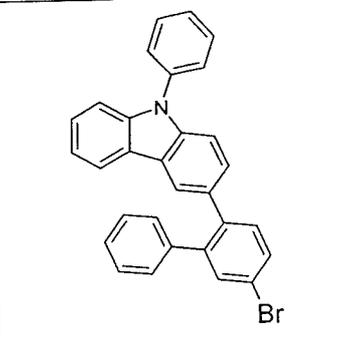
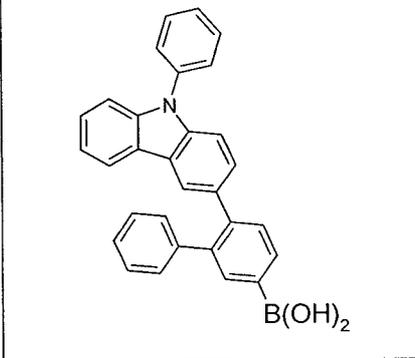
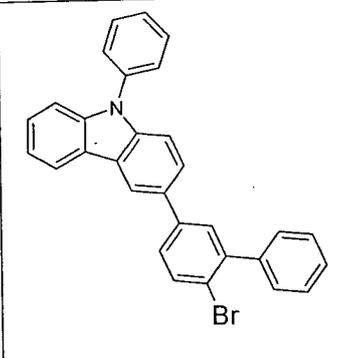
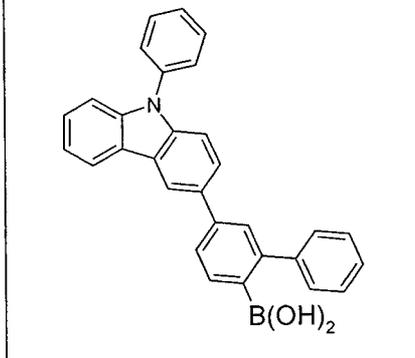
Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 128 g (270 mmol) 3-(5-Bromo-biphenyl-3-yl)-9-phenyl-9-H-carbazol in 1500 ml Diethylether wird tropfenweise mit 110 ml (276 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, kühlt erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und versetzt dann schnell mit einer Mischung von 40 ml (351 mmol) Trimethylborat in 50 ml Diethylether. Nach Erwärmen auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit 135 ml 2 N Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 300 ml n-Heptan aufgenommen, der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit n-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 112 g (256 mmol), 95 % d. Th.

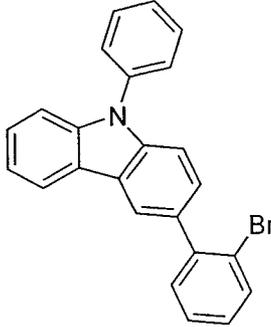
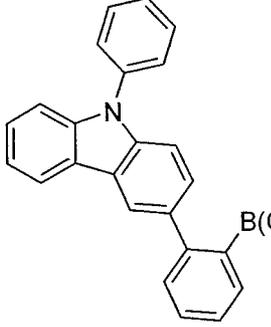
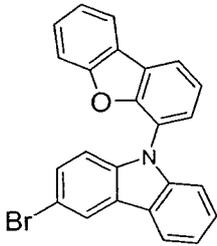
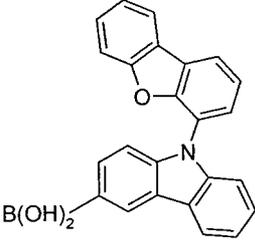
20

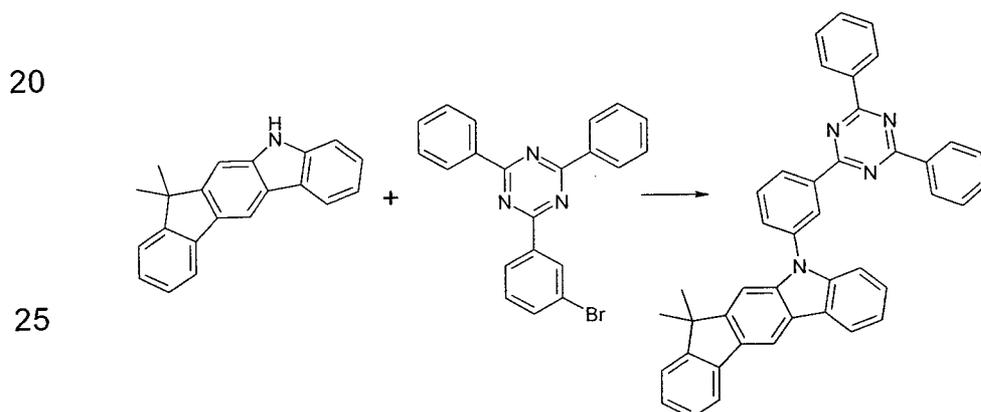
25

30 Analog können folgende Verbindungen erhalten werden:

35

| | Edukt | Produkt | Ausbeute |
|----|---|--|----------|
| 5 | 9a  |  | 64% |
| 10 | 9b  |  | 60% |
| 15 | 9c  |  | 63% |
| 20 | 9d  |  | 69% |

| | | | |
|----------------|---|---|-----|
| 5 9e |  1190100-35-6 |  $B(OH)_2$ | 59% |
| 10 15 9f |  1345970-20-8 |  $B(OH)_2$ | 83% |

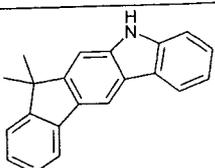
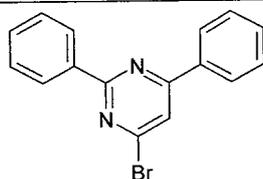
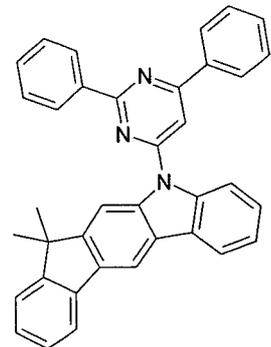
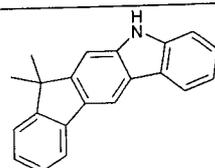
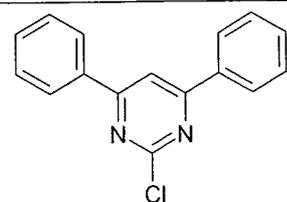
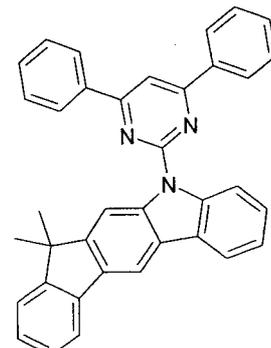
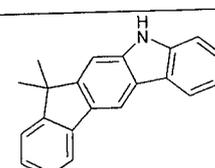
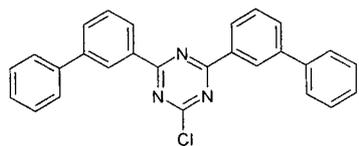
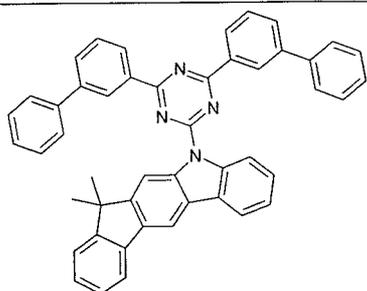
Beispiel 10e:

30 Unter Schutzgas werden 22 g (79,8 mmol) 2,12-Dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 34 g (87 mmol) des Triazins und 15,9 ml (15,9 mmol) 1 Mol/l Tri-tert-butylphosphin, 1,79 g (7,9 mmol) Palladiumacetat in 120 ml p-Xylol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur

35 Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus

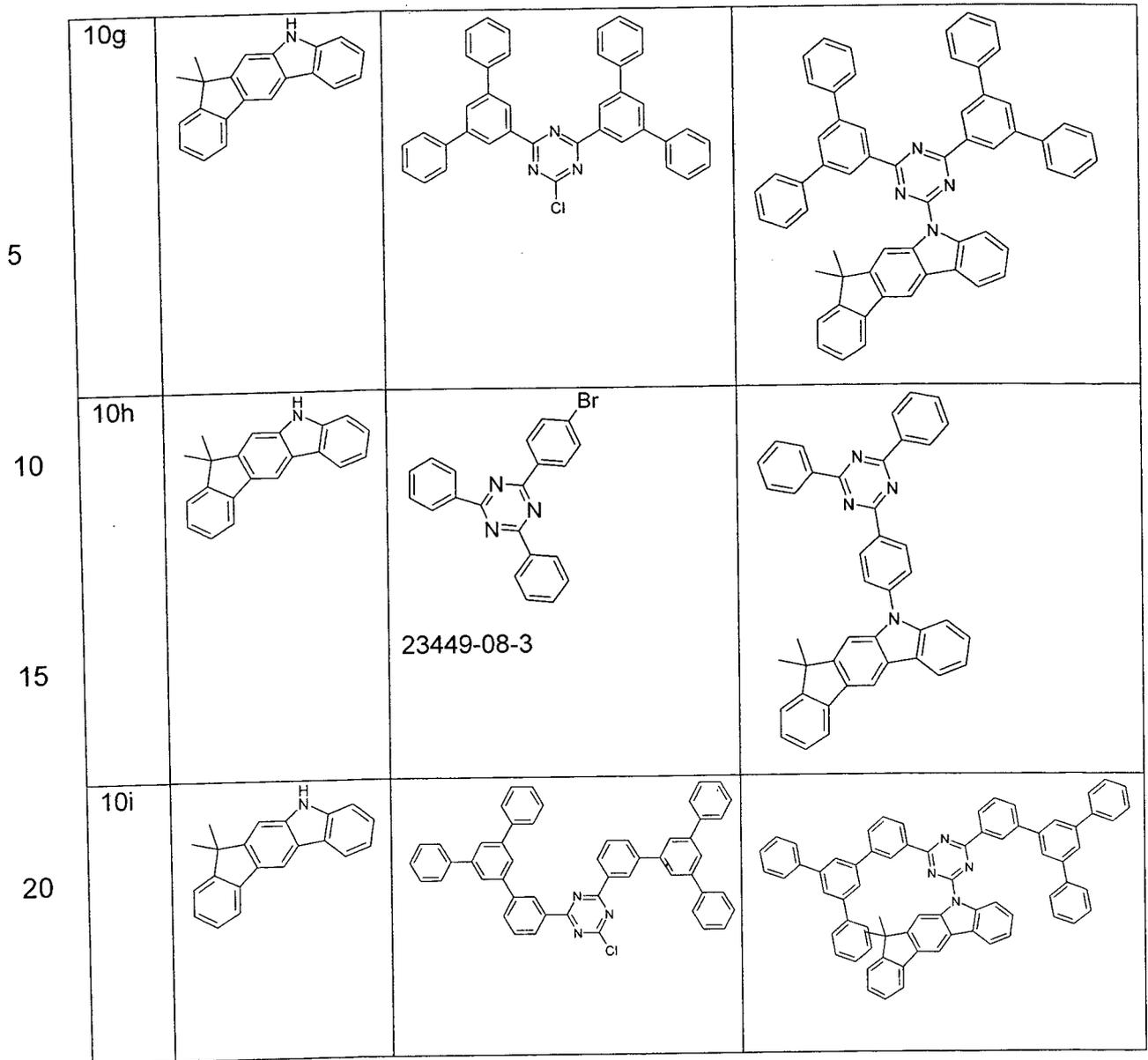
Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 38 g (64 mmol), 80 % der Theorie.

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

| 5 | Bsp. | Edukt 1 | Edukt 2 | Produkt |
|----|------|---|--|---|
| 10 | 10c |  |  40734-4-5 |  |
| 15 | 10d |  |  |  |
| 25 | 10f |  |  |  |

30

35

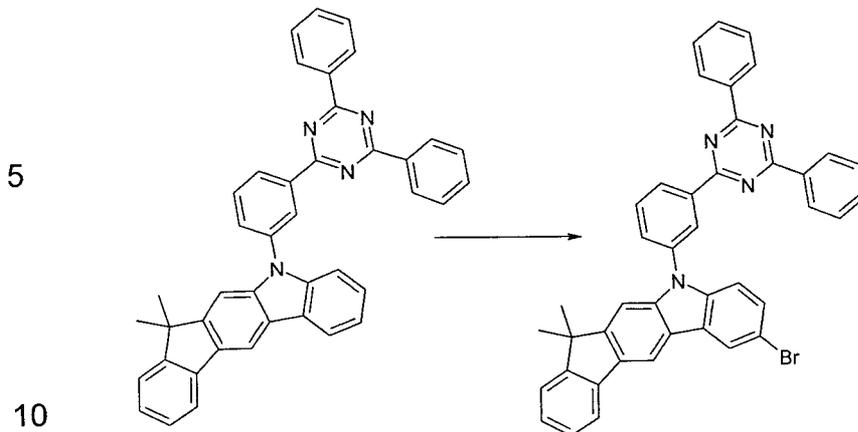


25

| Bsp. | Ausbeute |
|------|----------|
| 10c | 81% |
| 10d | 76% |
| 10f | 72% |
| 10g | 70% |
| 10h | 85% |
| 10i | 80% |

30

35

Beispiel 11e:

15

20

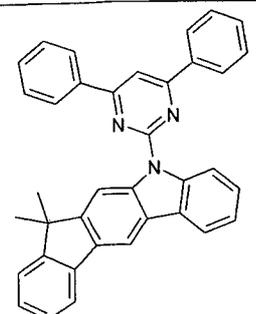
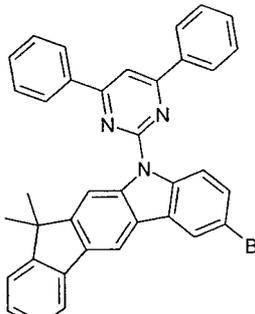
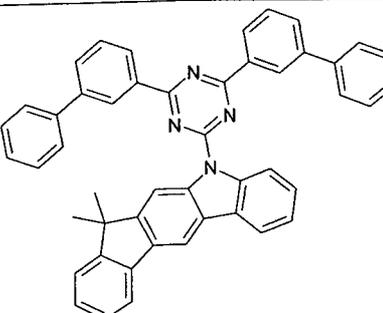
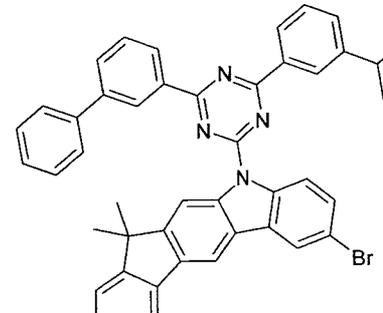
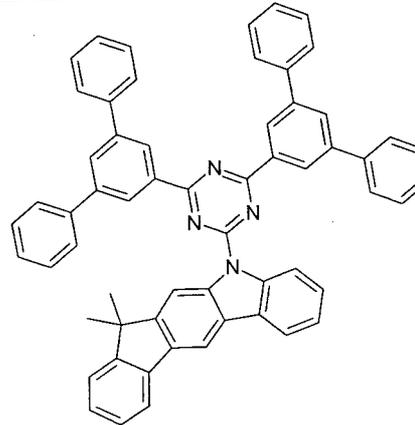
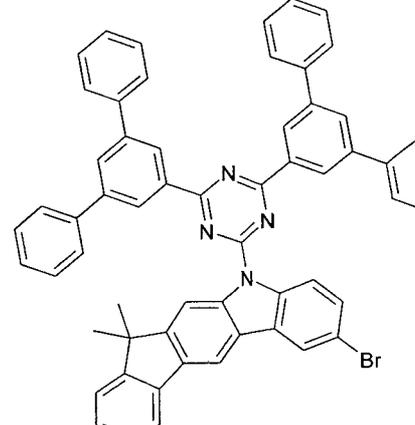
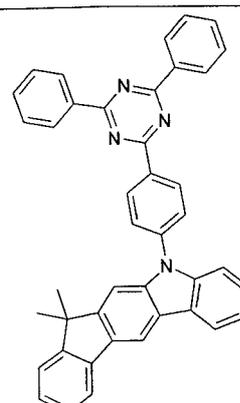
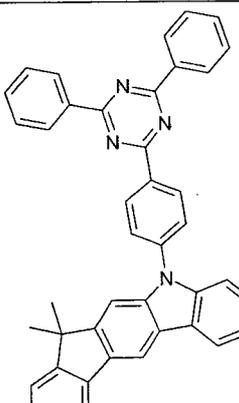
Es werden 23 g (40.18 mmol) des Edukts in 800 mL Acetonitril suspendiert und bei -20°C portionsweise mit 7.15 g (40.18 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt, so dass die Reaktionstemperatur nicht über -20°C steigt. Es wird für 18h nachgerührt und die Temperatur wird dabei auf RT kommen gelassen. Die Reaktionsmischung wird anschließend einrotiert, mit Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Es wird getrocknet, eingeeengt und anschließend aus Toluol bis auf eine Reinheit von 99.3% umkristallisiert. Man erhält 20,8 g (80%) des Produktes als weißen Feststoff.

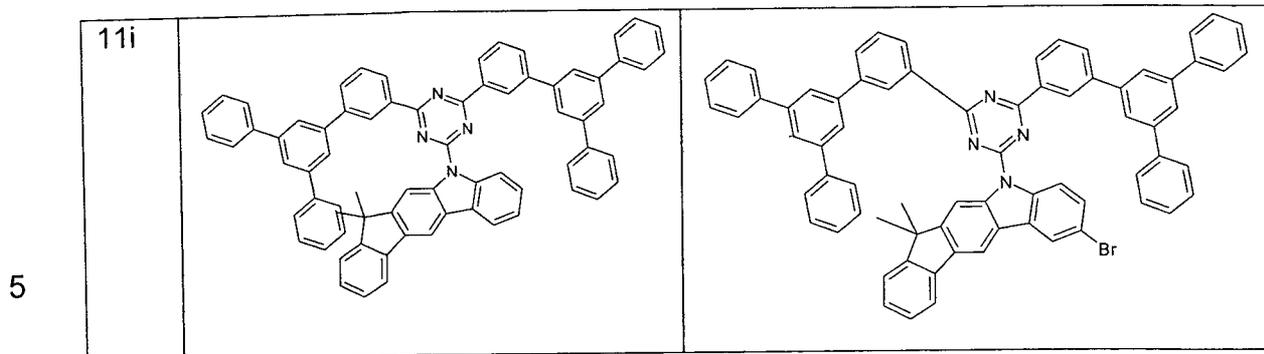
Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

25

30

| Bsp. | Edukt | Produkt |
|------|-------|---------|
| 11c | | |

| | | |
|-------------------------------|--|--|
| <p>5</p> | <p>11d</p>  |  |
| <p>10</p> | <p>11f</p>  |  |
| <p>15</p> <p>20</p> | <p>11g</p>  |  |
| <p>25</p> <p>30</p> <p>35</p> | <p>11h</p>  |  |



10

| Bsp. | Ausbeute |
|------|----------|
| 11c | 81% |
| 11d | 76% |
| 11f | 72% |
| 11g | 70% |
| 11h | 85% |
| 11i | 80% |

15

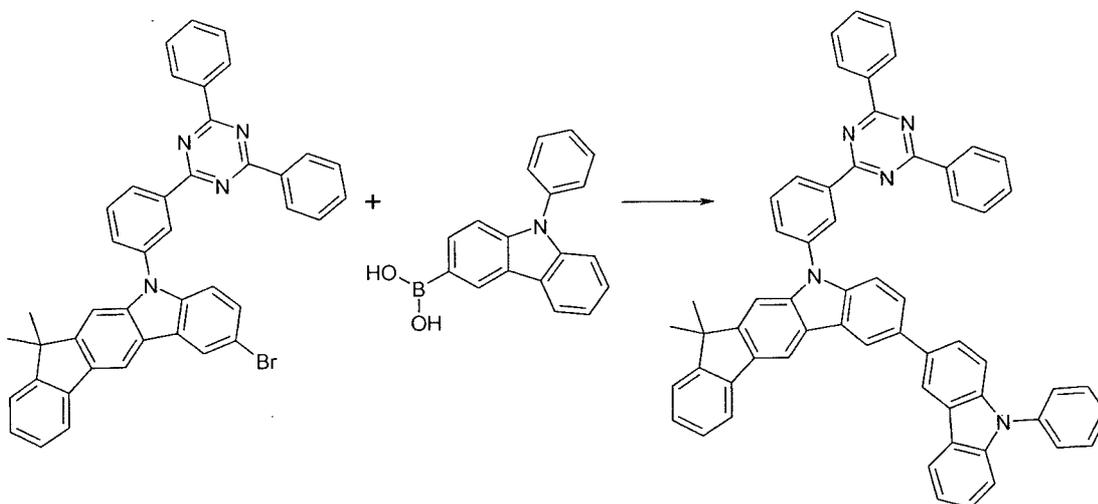
II) Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen

Beispiel 12f:

20

25

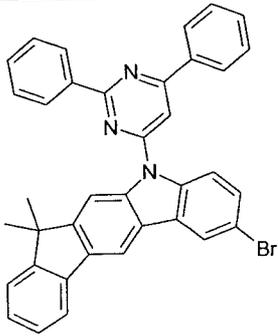
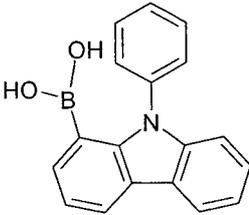
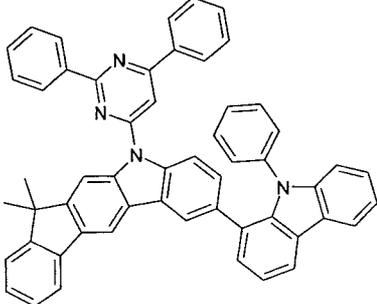
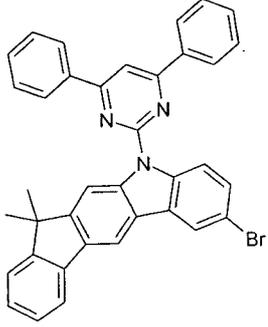
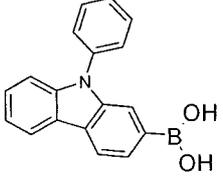
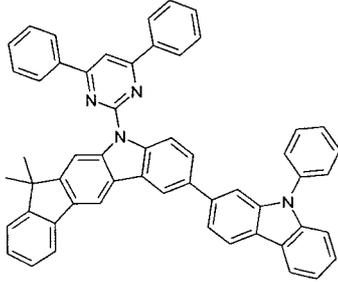
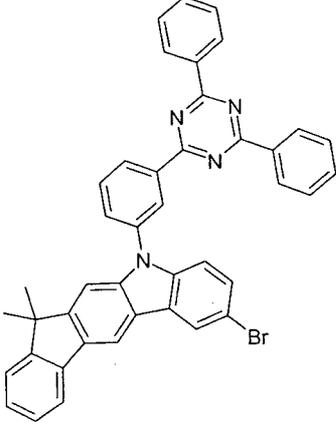
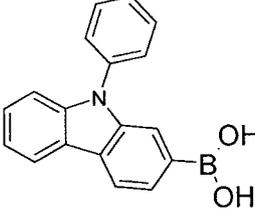
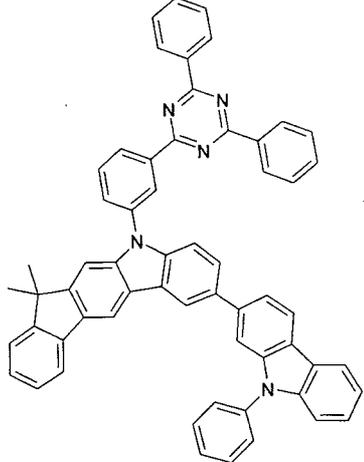
30

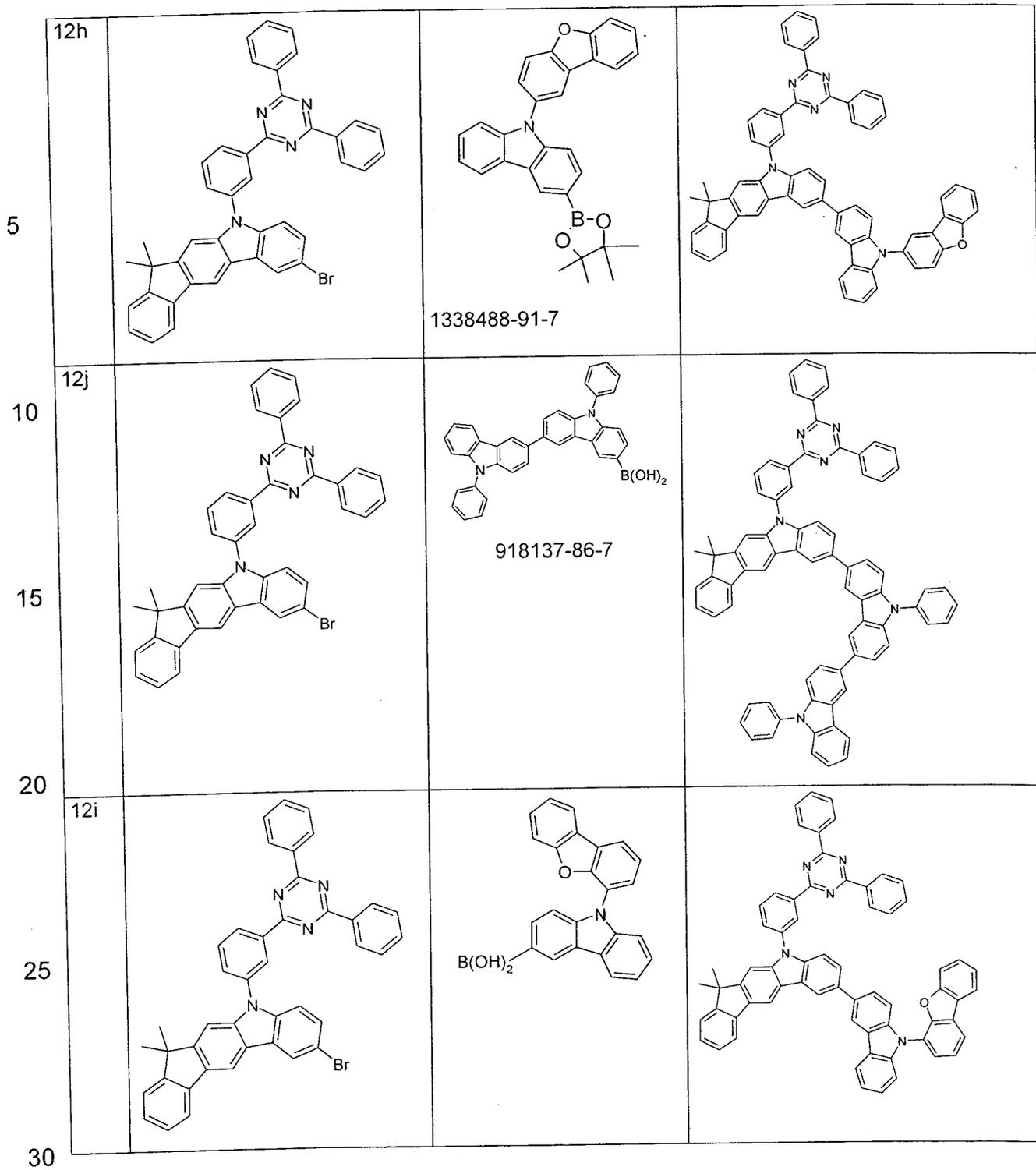


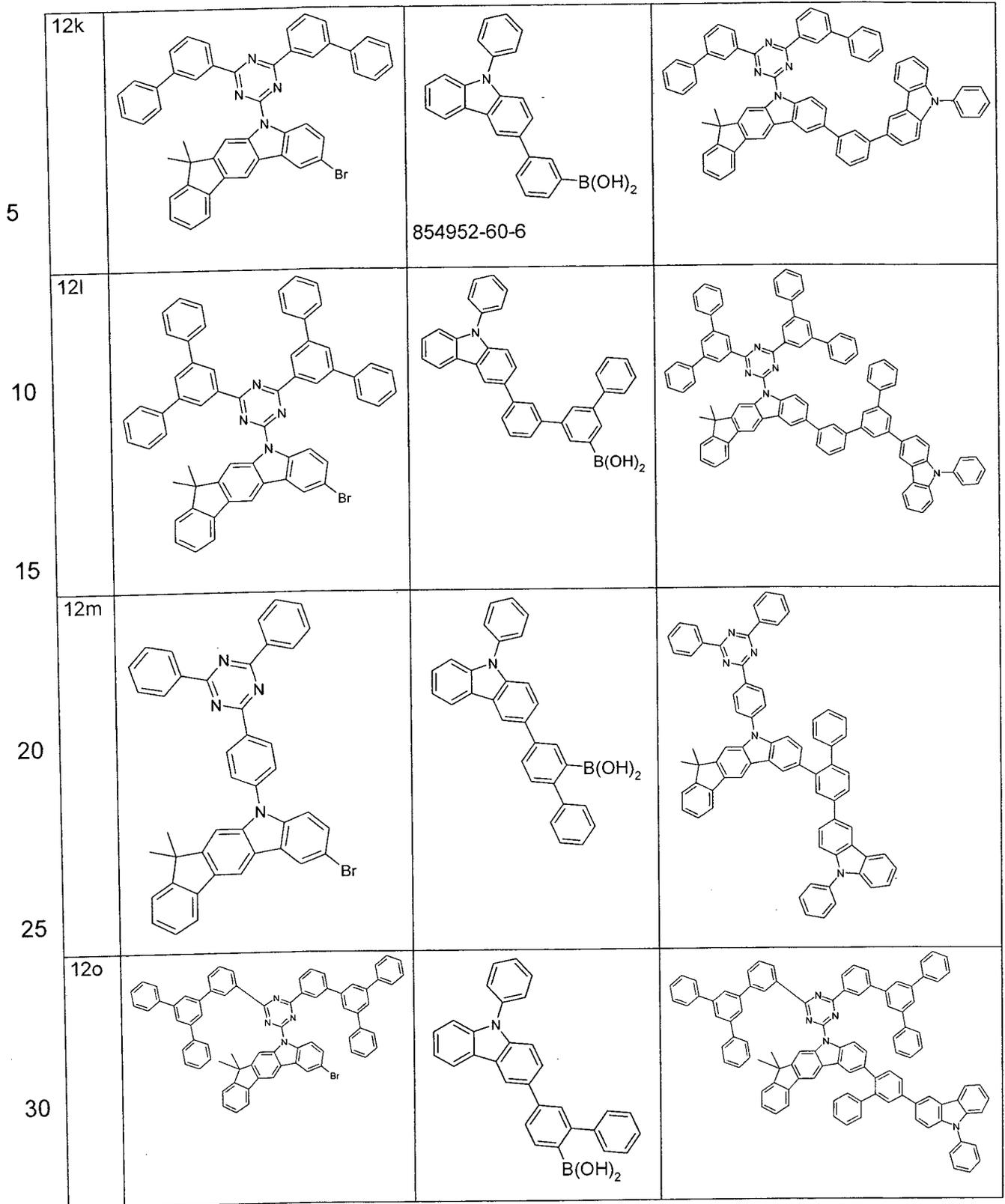
35

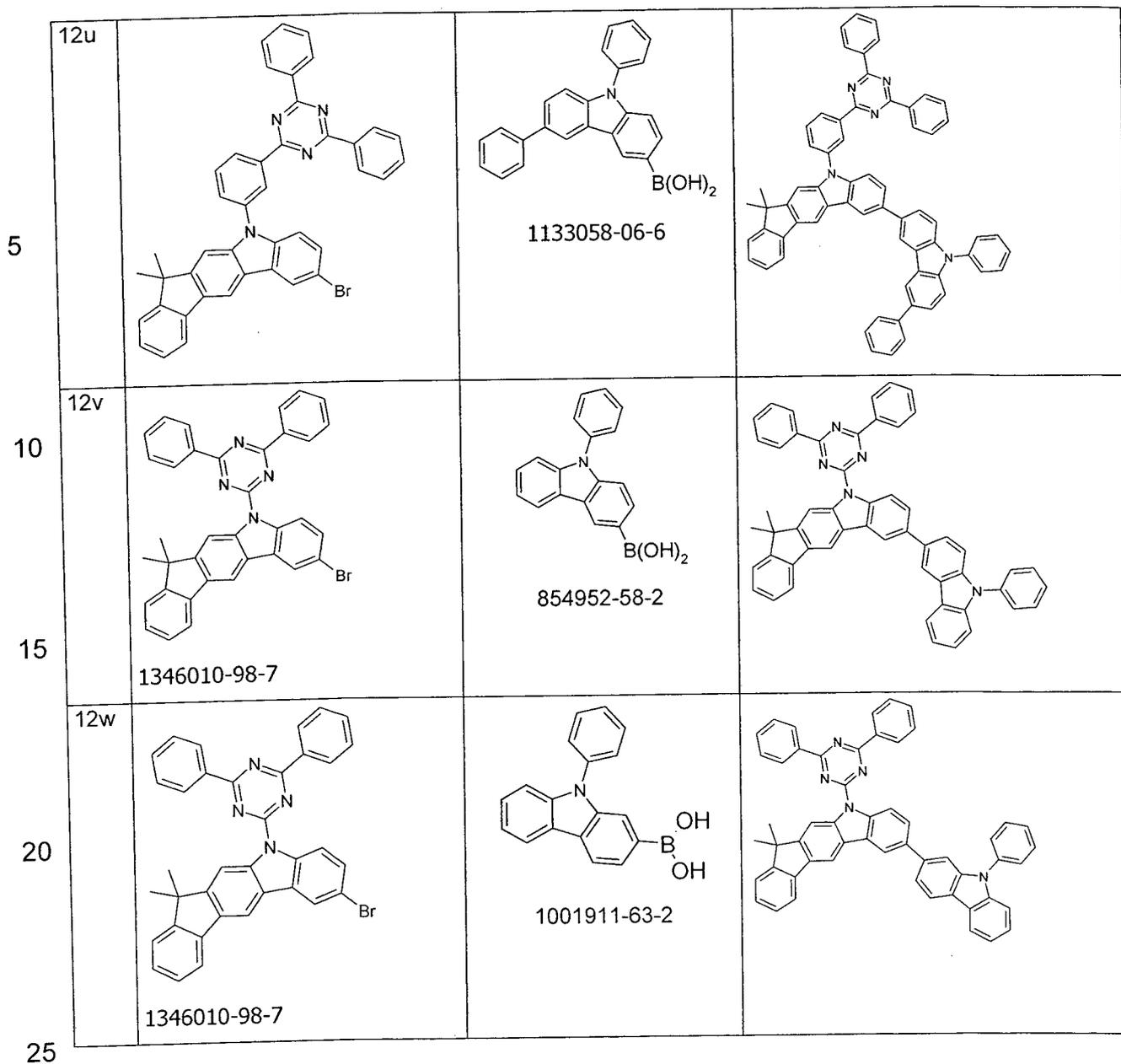
28,9 g (43,3 mmol) des Edukts und 13,7 g (48 mmol) 9-Phenyl-9H-carbazol-3-boronsäure werden in 80 mL Toluol gelöst und entgast. Es wird mit 281 mL einer entgasten Lösung von 2M K_2CO_3 und mit 2,5 g

(2,2 mmol) Pd(OAc)₂ versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80 °C für 48 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die abgekühlte Lösung wird mit Toluol aufgestockt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird via Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan (1:2) gereinigt und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-7}$ mbar) sublimiert. Die Reinheit beträgt 99,9%.
 5 Ausbeute: 28 g (31 mmol), 80 % der Theorie.

| Bsp. | Edukt 1 | Edukt 2 | Produkt |
|----------------|--|---|---|
| 10 15 | 12c  |  |  |
| 20 | 12e  |  1001911-63-2 |  |
| 25 30 35 | 12g  |  1001911-63-2 |  |







| Bsp. | Ausbeute |
|------|----------|
| 12c | 81% |
| 12e | 76% |
| 12g | 79% |
| 12h | 82% |
| 12j | 80% |
| 12i | 76% |
| 12k | 72% |
| 12l | 70% |

30

35

| | |
|-----|-----|
| 12m | 85% |
| 12o | 80% |
| 12u | 79% |
| 12v | 83% |
| 12w | 78% |

5

B) Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs

10 In den folgenden Beispielen V1 bis E9 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Beispiele V1 bis V7 sind dabei Vergleichsbeispiele, Beispiele E1 bis E9 sind dabei erfindungsgemäße Beispiele.

Die OLEDs werden wie folgt hergestellt:

15

Gereinigte Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

20

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Loch-transporterschicht (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

25

30

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien

35

durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie SdT1:TEG1 (90%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material SdT1 in einem Volumenanteil von 90% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

5

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Stromdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U10 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Stromdichte von 10 mA/cm² benötigt wird. SE10 und LE10 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 10 mA/cm² erreicht werden. EQE10 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsstromdichte von 10 mA/cm².

10

15

20

Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte auf einen gewissen Anteil L1 absinkt. Eine Angabe von L0;j0 = 4000 cd/m² und L1 = 80% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 4000 cd/m² auf 3200 cd/m² absinkt. Analog bedeutet L0;j0 = 20mA/cm², L1 = 70%, dass die Leuchtdichte bei Betrieb mit 20mA/cm² nach der Zeit LD auf 70% ihres Anfangswertes absinkt.

25

30

Die Daten, die mit den verschiedenen hergestellten OLEDs gemessen werden, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

35

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Alle verwendeten Materialien sind entweder als OLED-Materialien im Stand der Technik

bekannt, oder ihre Synthese und Verwendung ist in der vorliegenden Anmeldung beschrieben.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

5

In allen gemessenen Vorrichtungen werden bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in der emittierenden Schicht in Kombination mit Triplett-Emittern (Beispiele E1 bis E9, Verbindungen 12f, 12g, 12h, 12k, 12m, 12w) sehr gute Leistungsdaten, insbesondere Lebensdauer und Effizienz, erhalten.

10

Verglichen mit der Verbindung SdT5 gemäß dem Stand der Technik werden mit der erfindungsgemäßen Verbindung 12w deutlich verbesserte Effizienz und Lebensdauer erzielt (Beispiele V7, E7). Die Verbindung 12w unterscheidet sich von der Verbindung SdT5 durch das Merkmal, dass die CR₂-Gruppe und die NR-Gruppe des Indenocarbazols cis zueinander stehen und nicht trans.

15

Bei Einsatz der Verbindung SdT4, die eine Pyrimidin-Gruppe am Carbazol enthält, erhält man gute Leistungsdaten. Bei Austausch der Pyrimidin-Gruppe durch eine Triazin-Gruppe, wie in Verbindung 12f, ergibt sich allerdings eine um 75% verbesserte Lebensdauer (Beispiele V3, E1).

20

Das Vorhandensein einer Triazin-Gruppe gegenüber einer Pyrimidingruppe, gebunden über einen Linker an die Indenocarbazol-Einheit, ergibt daher überraschenderweise eine deutliche Verbesserung der Leistungsdaten.

25

Bei Verwendung der Verbindung 12w wird gegenüber der Vergleichsverbindung SdT3, die eine Phenylgruppe anstelle einer Triazingruppe trägt, eine Verbesserung der Leistungsdaten erhalten (E7, V6). Insbesondere verbessert sich die Lebensdauer deutlich und die Effizienz leicht.

30

35

Die Verwendung einer Triazingruppe anstelle einer Phenylgruppe als Substituent am Stickstoff der Indenocarbazolgruppe verbessert also deutlich die Leistungsdaten der OLED enthaltend die Verbindung.

5 Weiterhin werden mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bereits bei geringen Emittierkonzentrationen, wie beispielsweise 5 Vol-%, sehr gute Leistungsdaten erhalten, insbesondere sehr gute Lebensdauer und sehr gute Effizienz (Beispiele E2, E8 und E9).

10 Geringe Emittierkonzentrationen in der emittierenden Schicht sind für OLEDs von hohem Interesse, da die in den Emitter verwendeten Metalle wie Iridium und Platin sehr selten und damit teuer sind. Weiterhin sind die Komplexe häufig wenig temperaturstabil, so dass langsam aufgedampft werden muss. Die Aufdampfzeiten können verringert werden, wenn
15 Konzentrationen und damit die Mengen an aufzudampfendem Emitter geringer sind.

Die Leistungsdaten sind mit den erfindungsgemäßen Vorrichtungen gegenüber den Vergleichsvorrichtungen deutlich verbessert, wie die
20 folgenden Vergleiche zeigen. Mit Verbindung 12w erhält man beispielsweise bei leicht verbesserter Effizienz eine deutlich verbesserte Lebensdauer gegenüber den Vergleichsverbindungen SdT1 und SdT2, bei denen kein bzw. ein über Stickstoff statt über den aromatischen Ring gebundener Carbazolsubstituent vorhanden ist (Beispiele V2, V5, E8).
25 Insbesondere mit Verbindung 12f, bei der die Indenocarbazoleinheit über einen Phenylring mit der Triazineinheit verbunden ist, ergeben sich in diesem Fall sehr gute Leistungsdaten (Beispiel E2).

Zusammenfassend ergibt also die Kombination der Indenocarbazoleinheit mit der am aromatischen Ring gebundenen Carbazolgruppe
30 hervorragende Leistungsdaten, die eine deutliche Verbesserung gegenüber Verbindungen darstellen, in denen keine Carbazolgruppe vorhanden ist, oder die Carbazolgruppe über den Stickstoff gebunden ist.

Die erfindungsgemäßen Materialien ergeben bei Einsatz als
35 Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs somit wesentliche

Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik in allen Parametern,
vor allem bezüglich Lebensdauer und Leistungseffizienz.

Tabelle 1

| Bsp. | HTL Dicke | IL Dicke | EBL Dicke | EML Dicke | HBL Dicke | ETL Dicke |
|----------|--------------|--------------|---------------|--------------------------------|--------------|------------------------------|
| 5 V1 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT1:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 10 V2 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT1:TEG1 (95%:5%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| V3 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT4:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 15 V4 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT2:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 20 V5 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT2:TEG1 (95%:5%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| V6 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT3:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 25 V7 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | SdT5:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| E1 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12f:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 30 E2 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12f:TEG1 (95%:5%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 35 E3 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12g:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |

| | | | | | | | |
|----|----|--------------|--------------|----------------|-------------------------------|--------------|------------------------------|
| 5 | E4 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12h:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| | E5 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12k:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| | E6 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12m:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 10 | E7 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12w:TEG1 (90%:10%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| | E8 | SpA1 70nm | HATCN 5nm | SpMA1 90nm | 12w:TEG1 (95%:5%) 30nm | SDT1 10nm | ST2:LiQ (50%:50%) 30nm |
| 15 | E9 | SpA1 90nm | HATCN 5nm | SpMA1 130nm | 12f:TER1 (94%:6%) 40nm | --- | ST2:LiQ (50%:50%) 40nm |

20

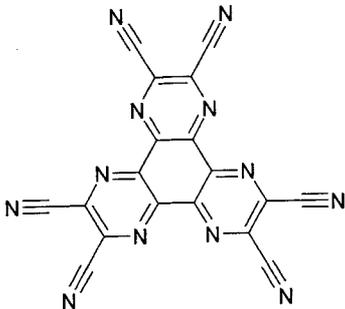
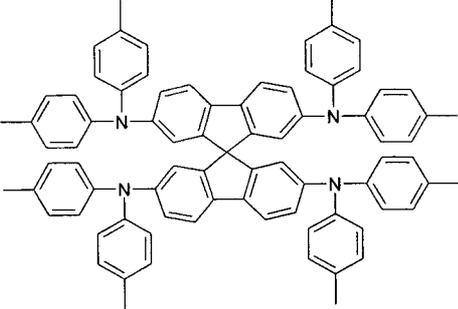
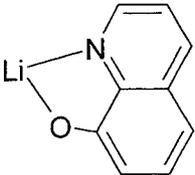
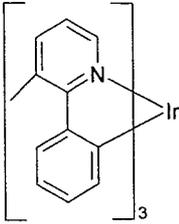
Tabelle 2: Daten der OLEDs

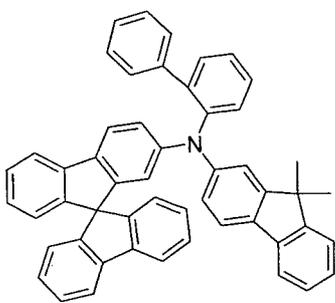
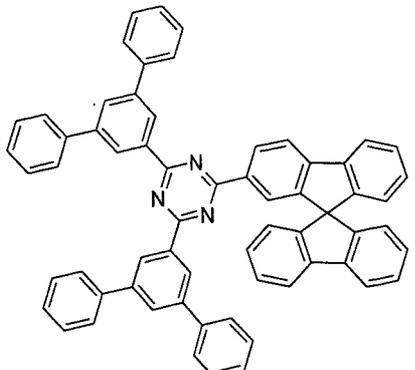
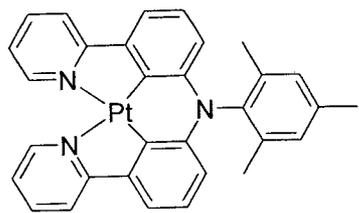
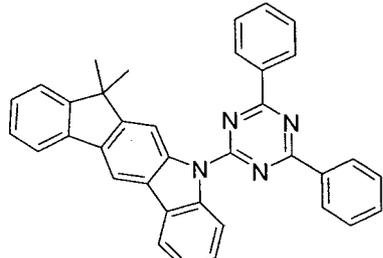
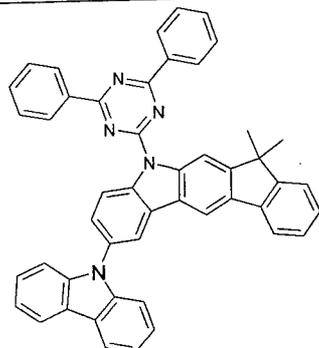
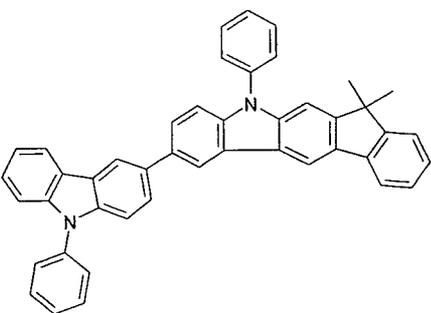
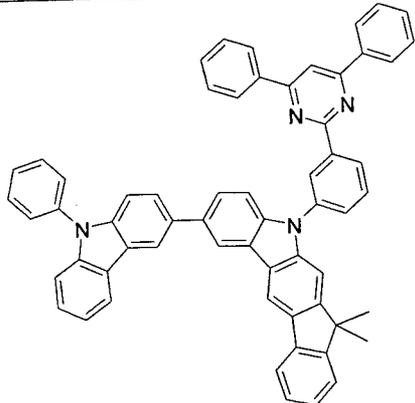
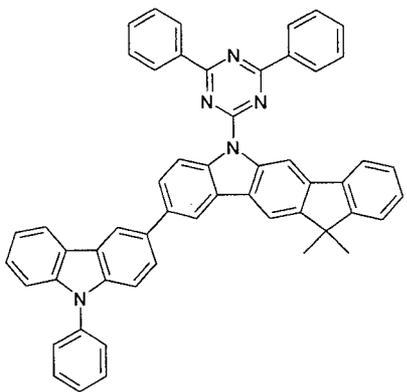
| Bsp. | U10 (V) | SE10 (cd/A) | LE10 (lm/W) | EQE10 | CIE x/ | L0;j0 | L1 % | LD (h) | |
|------|------------|----------------|----------------|-------|--------|-----------|----------------------|-----------|-----|
| 25 | V1 | 4.8 | 52 | 32 | 13.9% | 0.33/0.62 | 20mA/cm ² | 80 | 145 |
| | V2 | 4.7 | 46 | 31 | 12.4% | 0.34/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 130 |
| | V3 | 5.1 | 54 | 33 | 14.8% | 0.34/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 120 |
| 30 | V4 | 4.5 | 44 | 31 | 12.1% | 0.33/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 125 |
| | V5 | 4.6 | 39 | 27 | 10.8% | 0.34/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 110 |
| | V6 | 5.5 | 47 | 27 | 13.0% | 0.34/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 85 |

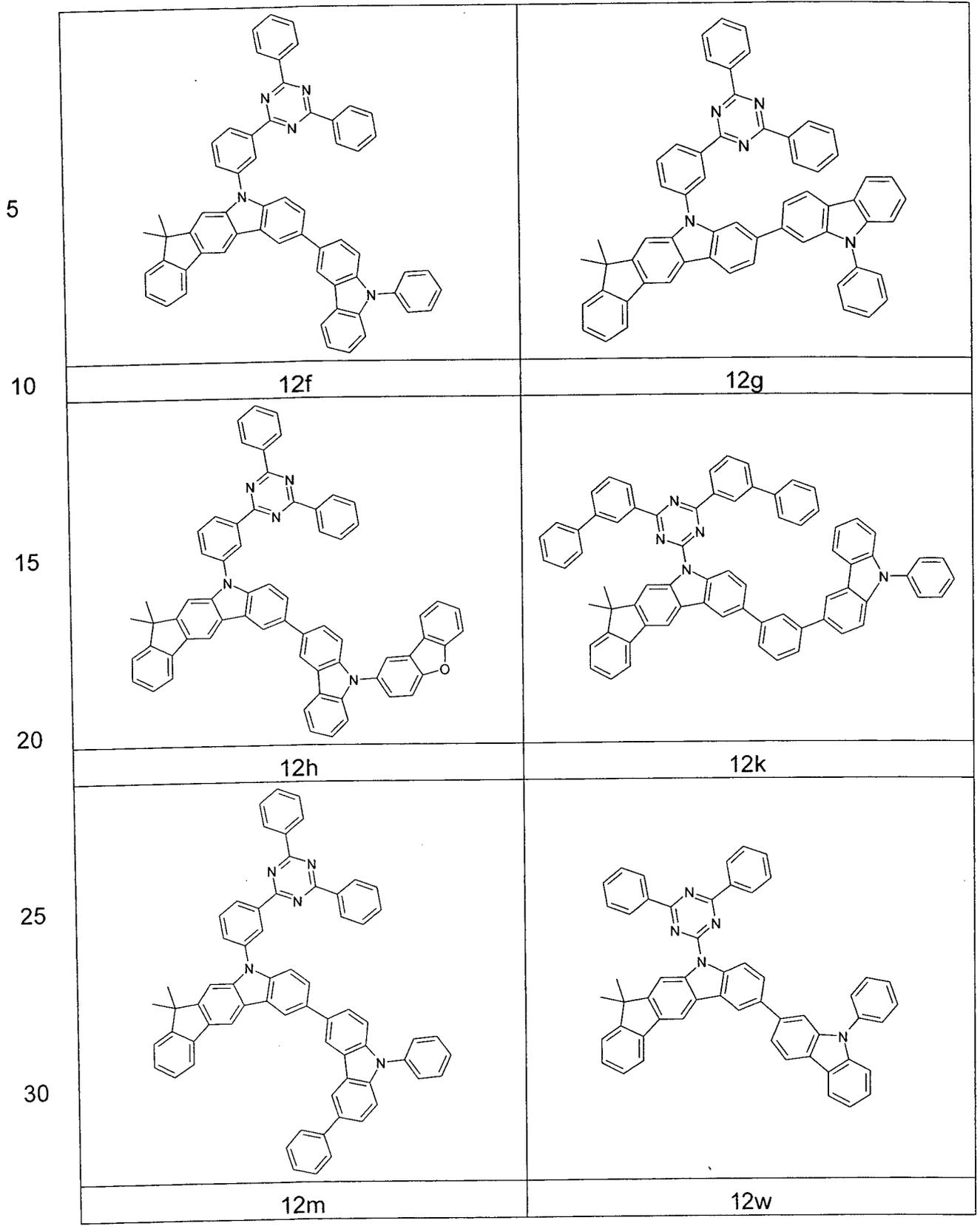
35

| | | | | | | | | | | |
|----|----|-----|------|-----|-------|-----------|------------------------|----------------------|-----|-----|
| 5 | V7 | 4.6 | 37 | 25 | 10.4% | 0.33/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 120 | |
| | E1 | 4.2 | 54 | 40 | 14.6% | 0.33/0.62 | 20mA/cm ² | 80 | 210 | |
| | E2 | 4.2 | 53 | 39 | 14.3% | 0.34/0.62 | 20mA/cm ² | 80 | 185 | |
| | E3 | 4.4 | 48 | 34 | 13.3% | 0.33/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 235 | |
| | E4 | 4.6 | 46 | 32 | 12.7% | 0.33/0.62 | 20mA/cm ² | 80 | 195 | |
| | E5 | 4.7 | 41 | 27 | 11.3% | 0.32/0.62 | 20mA/cm ² | 80 | 160 | |
| | 10 | E6 | 4.4 | 50 | 35 | 13.5% | 0.34/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 220 |
| | | E7 | 4.7 | 49 | 33 | 13.8% | 0.33/0.62 | 20mA/cm ² | 80 | 165 |
| | | E8 | 4.7 | 48 | 32 | 13.4% | 0.34/0.63 | 20mA/cm ² | 80 | 180 |
| 15 | E9 | 4.8 | 12.7 | 8.4 | 13.9% | 0.67/0.33 | 4000 cd/m ² | 80 | 470 | |

Tabelle 3: Strukturformeln der in den OLEDs verwendeten Materialien

| | | |
|----|---|---|
| 20 |  |  |
| 25 | HATCN | SpA1 |
| 30 |  |  |
| | LiQ | TEG1 |

| | | |
|----|---|--|
| 5 |  |  |
| | SpMA1 | ST2 |
| 10 |  |  |
| 15 | TER1 | SdT1 |
| 20 |  |  |
| 25 | SdT2 | SdT3 |
| 30 |  |  |
| 35 | SdT4 | SdT5 |



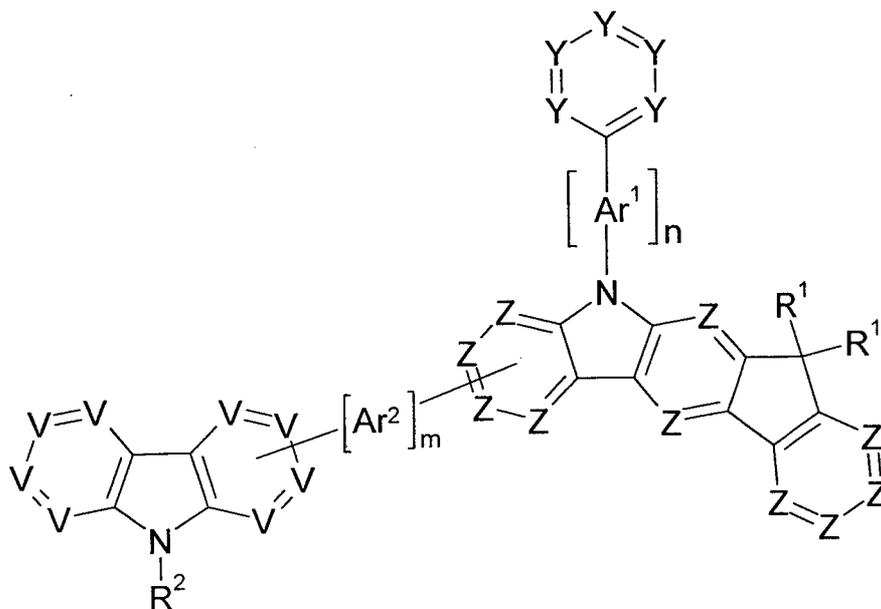
Patentansprüche

1. Verbindung einer Formel (I)

5

10

15



Formel (I), wobei gilt:

20

Y ist gleich N oder CR¹, wobei mindestens zwei Gruppen Y im Sechsring gleich N sein müssen;

Z ist gleich CR¹ oder N;

25

V ist gleich CR² oder N;

Ar¹ ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

30

Ar² ist ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

35

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

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

30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

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

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

30 n ist gleich 0 oder 1;

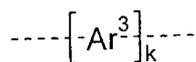
m ist gleich 0 oder 1;

35 wobei der Index n gleich 0 ist, wenn in Formel (I) sowohl a) nicht mehr als zwei Gruppen Y vorliegen, die gleich N sind,

als auch

b) sich diese zwei Gruppen Y, die gleich N sind, in meta-Position zueinander am Sechsring befinden.

- 5 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Index m gleich 0 ist.
- 10 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n gleich 0 oder 1 ist, wenn genau drei Gruppen Y im Sechsring gleich N sind, und der Index n in allen anderen Fällen gleich 0 ist.
- 15 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z gleich CR¹ ist.
- 20 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass V gleich CR² ist.
- 25 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass genau drei Gruppen Y im Ring gleich N sind, und die restlichen Gruppen Y gleich CR¹ sind.
- 30 7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ar¹ eine Gruppe der folgenden Formel (Ar¹-I) darstellt



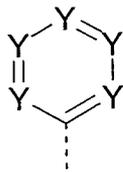
Formel (Ar¹-I),

wobei die gestrichelten Linien die Bindungen an die Indenocarbazolgruppe und den Sechsring enthaltend die Gruppen Y darstellen,

5 Ar^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen ist, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei R^1 definiert ist wie in Anspruch 1; und

10 k 1, 2, 3 oder 4 ist, wobei der Index k so gewählt ist, dass die Zahl der aromatischen Ringatome der gesamten Gruppe Ar^1 die Zahl 40 nicht überschreitet.

15 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (Y)



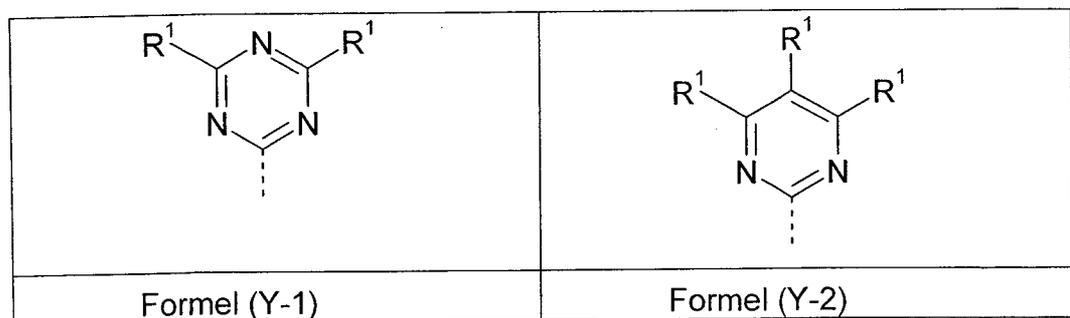
20

Formel (Y)

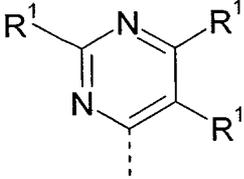
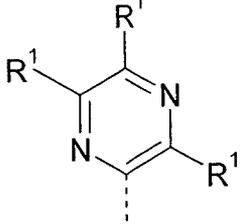
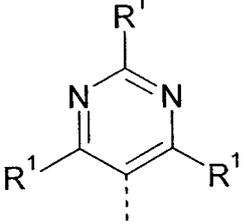
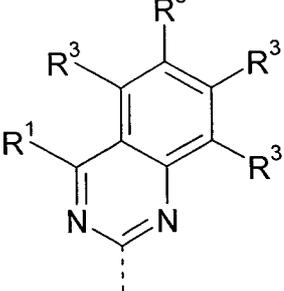
als Bestandteil der Formel (I) einer der folgenden Formeln (Y-1) bis (Y-6) entspricht, wobei die gestrichelte Linie die Bindung an den Rest der Verbindung bezeichnet,

25

30



35

| | | |
|----|---|---|
| |  |  |
| 5 | Formel (Y-3) | Formel (Y-4) |
| 10 |  |  |
| | Formel (Y-5) | Formel (Y-6) |

15

und wobei R^1 und R^3 wie in Anspruch 1 definiert sind.

20

9. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R^1 oder R^2 substituierten Positionen lokalisiert sein können.

25

10. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 9 sowie mindestens ein Lösungsmittel.

30

11. Elektronische Vorrichtung, gewählt aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photo-

35

- rezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
- 5
12. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 11, gewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht enthält, wobei mindestens eine Schicht der Vorrichtung, gewählt aus emittierenden Schichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten und Lochblockierschichten, mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
- 10
- 15
13. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in einer emittierenden Schicht in Kombination mit einer oder mehreren phosphoreszierenden Emitterverbindungen vorhanden ist.
- 20
14. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Indenocarbazol-Verbindung mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem umgesetzt wird, welches eine elektronenarme Heteroarylgruppe enthält, wobei das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem an das Stickstoffatom des Indenocarbazols gekuppelt wird.
- 25
- 30
15. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C209/88
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | KR 2012 0072787 A (SFC CO LTD [KR]) 4 July 2012 (2012-07-04) vgl. Verbindung 76 auf Seite 7; ----- | 1-15 |
| X | DE 10 2009 023155 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2 December 2010 (2010-12-02) Seite 27, Tabelle, linke Spalte, vierte (4.) Verbindung von oben; Ansprüche 1-14; ----- | 1-15 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 27 February 2014

Date of mailing of the international search report
 07/03/2014

Name and mailing address of the ISA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003456

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| KR 20120072787 A | 04-07-2012 | NONE | |
| ----- | | | |
| DE 102009023155 A1 | 02-12-2010 | CN 102448946 A | 09-05-2012 |
| | | DE 102009023155 A1 | 02-12-2010 |
| | | DE 112010002609 A5 | 02-08-2012 |
| | | JP 2012528088 A | 12-11-2012 |
| | | KR 20100129101 A | 08-12-2010 |
| | | KR 20100130197 A | 10-12-2010 |
| | | TW 201114742 A | 01-05-2011 |
| | | US 2012068170 A1 | 22-03-2012 |
| | | WO 2010136109 A1 | 02-12-2010 |
| ----- | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C209/88
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | KR 2012 0072787 A (SFC CO LTD [KR]) 4. Juli 2012 (2012-07-04) vgl. Verbindung 76 auf Seite 7; ----- | 1-15 |
| X | DE 10 2009 023155 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) Seite 27, Tabelle, linke Spalte, vierte (4.) Verbindung von oben; Ansprüche 1-14; ----- | 1-15 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Februar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003456

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| KR 20120072787 A | 04-07-2012 | KEINE | |
| ----- | | | |
| DE 102009023155 A1 | 02-12-2010 | CN 102448946 A | 09-05-2012 |
| | | DE 102009023155 A1 | 02-12-2010 |
| | | DE 112010002609 A5 | 02-08-2012 |
| | | JP 2012528088 A | 12-11-2012 |
| | | KR 20100129101 A | 08-12-2010 |
| | | KR 20100130197 A | 10-12-2010 |
| | | TW 201114742 A | 01-05-2011 |
| | | US 2012068170 A1 | 22-03-2012 |
| | | WO 2010136109 A1 | 02-12-2010 |
| ----- | | | |