

(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. Mai 2011 (19.05.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/057706 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 403/10 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/006415

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Oktober 2010 (20.10.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 053 382.6
14. November 2009 (14.11.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder : **PARHAM, Amir, Hossain** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **MUJICA-FERNAUD, Teresa** [ES/DE]; Gutenbergstrasse 41, 64285 Darmstadt (DE). **MARTYNOVA, Irina** [RU/DE]; Kurmainzer Strasse 33, 65929 Frankfurt am Main (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse

61, 60389 Frankfurt am Main (DE). **ANÉMIAN, Rémi, Manouk** [FR/DE]; Sandweg 64, 60316 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2011/057706 A2

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel compounds according to formula (I) or (II), to the use of the compounds in electronic devices, to methods for producing the compounds, and to electronic devices containing the compounds, preferably as matrix materials or as electron transport materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II), die Verwendung der Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, Verfahren zur Herstellung der Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen, bevorzugt als Matrixmaterialien oder als Elektronentransportmaterialien.

Materialien für elektronische Vorrichtungen

Gegenstand der Erfindung sind neue Verbindungen gemäß den Formeln (I) oder (II). Die Erfindung betrifft ferner Polymere, die die erfindungsgemäßen Verbindungen als Struktureinheiten enthalten,
5 Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Organische Halbleiter wie die Verbindungen gemäß der vorliegenden
10 Anmeldung werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in
15 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Weiterentwicklungen und Verbesserungen sind allerdings wünschenswert, insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin besteht an die eingesetzten Verbindungen in vielen Fällen die
20 Anforderung, dass diese eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

Gerade auch bei phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen sind Verbesserungen der oben genannten Eigenschaften erwünscht.
25 Insbesondere besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Insbesondere die Eigenschaften der Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

30 Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Hier besteht Bedarf an alternativen Materialien, welche bevorzugt eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und eine
35 verlängerte Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen bewirken.

- 2 -

Weiterhin werden Ketone (WO 04/093207), Phosphinoxide und Sulfone (WO 05/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebs-
spannungen und lange Lebensdauern erzielt. Hier besteht noch
Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die
5 Kompatibilität mit Metallkomplexen, welche Ketoketonat-Liganden
enthalten, beispielsweise Acetylacetonat. Weiterhin werden
Metallkomplexe, beispielsweise BA1q oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-
zink(II), als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet.
Hier besteht Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die
10 Betriebsspannung und die chemische Stabilität. Rein organische
Verbindungen sind häufig stabiler als die Metallkomplexe. So sind einige
der Metallkomplexe hydrolyseempfindlich, was ihre Handhabung
erschwert.

15 Zusammenfassend besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphores-
zierende Emitter, welche gleichzeitig zu hohen Effizienzen, langen
Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen führen und welche auch
mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonat-Liganden tragen,
kompatibel sind.

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

30 Dabei wäre es wünschenswert, Elektronentransportmaterialien zur
Verfügung zu haben, welche zu einer besseren Elektroneninjektion in die
emittierende Schicht führen, da eine elektronenreichere Emissionsschicht
eine bessere Effizienz mit sich bringt. Außerdem kann durch eine bessere
Injektion die Betriebsspannung gesenkt werden.

35

- 3 -

In den Anmeldungen WO 2006/067976, WO 2005/085387, WO 2008/123189 und JP 2002/193952 werden Carbazolderivate, welche mit elektronenarmen Heterocyclen wie beispielsweise Triazin derivatisiert sind sowie ihre Verwendung in elektronischen Vorrichtungen offenbart. Die in den genannten Anmeldungen offenbarten Systeme,
5 Materialkombinationen und Verbindungen weisen jedoch noch in einigen Bereichen Verbesserungspotential auf, unter anderem bei der Langlebigkeit der elektronischen Vorrichtungen, der Betriebsspannung und der Glasübergangstemperatur der eingesetzten Verbindungen.

10 Es besteht folglich weiterhin Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden, welche bevorzugterweise die folgenden Eigenschaften aufweisen: Erhöhung der Effizienz der Elektrolumineszenzvorrichtung, Verlängerung der Lebensdauer der Vorrichtung sowie technisch unproblematische Verarbeitbarkeit.
15 Zudem besteht Bedarf an neuen Elektronentransportmaterialien, die bevorzugt die oben genannten vorteilhaften Eigenschaften aufweisen.

Die vorliegende technische Aufgabe besteht somit in der Bereitstellung solcher Verbindungen.

20 Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass Verbindungen gemäß den im Folgenden definierten Formeln (I) oder (II) hervorragend zur Verwendung als Matrixmaterialien in elektronischen Vorrichtungen geeignet sind, insbesondere als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter. Mit
25 diesen Materialien können bevorzugterweise höhere Effizienzen und längere Lebensdauern als mit Materialien gemäß dem Stand der Technik erreicht werden. Bevorzugt kann zusätzlich die Betriebsspannung gesenkt werden, was höheren Leistungseffizienzen entspricht.

30 Weiterhin wurde gefunden, dass die Verbindungen gemäß den Formeln (I) oder (II) als Elektronentransportmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden können. Es lässt sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugterweise ein
35 verbessertes Leistungsprofil der Vorrichtungen erzielen, insbesondere eine

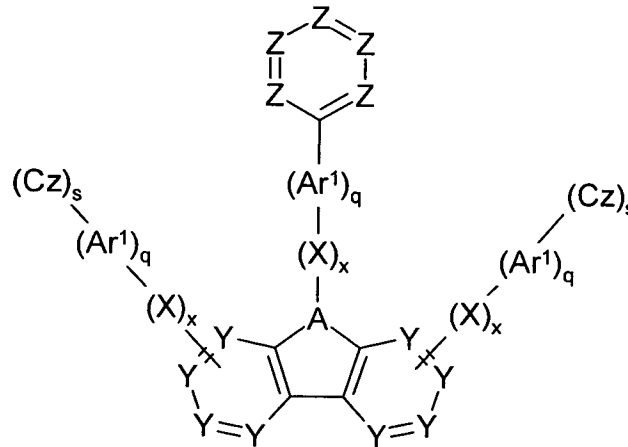
höhere Leistungseffizienz, eine längere Lebensdauer sowie eine Absenkung der Betriebsspannung.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung der Formel (I) oder (II)

5

10

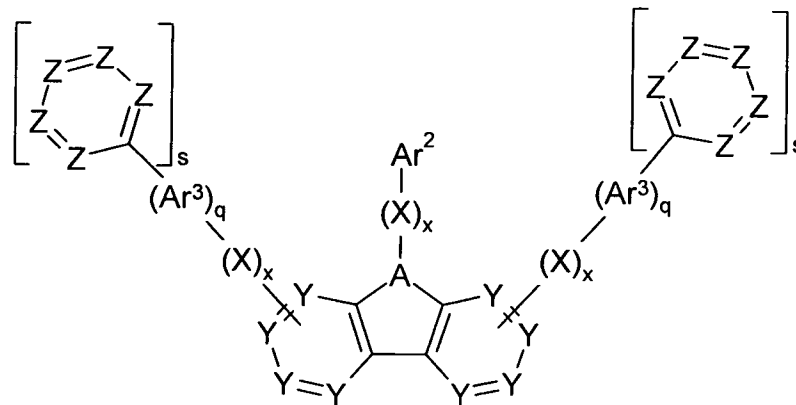
15



Formel (I)

20

25



Formel (II)

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie folgt definiert sind:

30

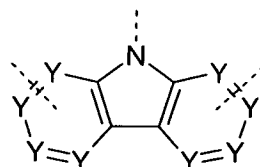
Ar^1, Ar^2, Ar^3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist;

35

- 5 -

Cz ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der Formel (A),

5



Formel (A)

10

bei der die gestrichelten Linien mögliche Bindungspositionen zu Ar^1 oder X oder zum zentralen Carbazolderivat darstellen und der Stickstoff die bevorzugte Bindungsposition ist;

A ist N oder P;

15

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus $-B(R^1)-$, $-N(R^1)-$, $-P(R^1)-$, $-P(R^1)_3-$, $-P(=O)(R^1)-$, $-C(R^1)_2-$, $-Si(R^1)_2-$, $C=O$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, $-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-S(=O)-$ und $-S(=O)_2-$;

20

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^{Cz} oder N oder ist C, wenn an diese Gruppe eine Gruppe X oder Ar^1 oder Ar^3 oder Cz gebunden ist;

25

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^{HetAr} oder N, wobei mindestens ein Z pro Sechsring gleich N ist;

30

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für den Fall $q=0$ gilt, dass die beiden an die betreffende Gruppe Ar^1 oder Ar^3 bindenden Gruppen direkt miteinander verbunden sind;

s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Index s gleich 1 ist;

35

- 6 -

- x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für den Fall $x=0$ gilt, dass die beiden an die betreffende Gruppe X bindenden Gruppen direkt miteinander verbunden sind;
- 5 $R^1, R^{\text{HetAr}}, R^{\text{Cz}}$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen
 10 oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch
 15 $-R^2C=CR^2-$, $-Si(R^2)_2-$, $-Ge(R^2)_2-$, $-Sn(R^2)_2-$, C=O, C=S, C=Se, C=NR², $-P(=O)(R^2)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-N(R^2)-$, -O-, -S-, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine
 20 Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten
 25 R^1 , R^{HetAr} bzw. R^{Cz} miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;
- 30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D 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 mehrere Reste R^2 miteinander
 35 verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches

- 7 -

aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

5 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S.

10 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
15 vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

20 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,
25 Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,
30 Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol,
35

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.

5 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen
10 mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt
15 weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2 -hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein sp-hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfuoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in
20 denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische
25 Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben
30 definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren,
35 Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren,

5 Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-
Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan,
Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen,
Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol,
10 Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin,
Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin,
Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,
Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,
Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,
15 Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol,
Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-
Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-
Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,
Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-
carbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-
15 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.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen
Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen
Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe
mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen
25 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, Pentafluor-
30 ethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclo-
pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl,
Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl
verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-
35 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.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass bei den Verbindungen gemäß Formel (I) oder Formel (II) keine, genau eine oder zwei Gruppen Y pro Sechsring des Carbazolderivats für N stehen und alle anderen Gruppen Y für CR^{Cz} bzw. C stehen. Besonders bevorzugt ist es für Verbindungen gemäß Formel (I) oder Formel (II), dass keine oder genau eine Gruppe Y pro Sechsring des Carbazolderivats für N stehen und alle anderen Gruppen Y für CR^{Cz} bzw. C stehen.

Weiterhin besonders bevorzugt ist es für Verbindungen gemäß Formel (I), dass keine Gruppe Y für N steht.

Weiterhin besonders bevorzugt ist es für Verbindungen gemäß Formel (II), dass eine oder mehrere Gruppen Y für N stehen.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass in den Verbindungen gemäß Formel (I) oder Formel (II) alle Indices s den Wert 1 annehmen.

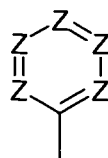
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nimmt in den erfindungsgemäßen Verbindungen ein Index s den Wert 1 an und der andere den Wert 0, wobei in diesem Fall bevorzugt 1, 2 oder 3 Gruppen X vorhanden sind, d.h. der betreffende Index x gleich 1 ist.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass A gleich N ist.

- 11 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt in einer Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) die Gruppe

5



Triazin, Pyrazin, Pyridazin, Pyrimidin oder Pyridin dar, welches mit einem oder mehreren Resten R^{HetAr} substituiert sein kann.

10

Weiterhin ist es bevorzugt, dass 1, 2 oder 3 Gruppen Z pro Sechsring in den erfindungsgemäßen Verbindungen gleich N sind, stärker bevorzugt 2 oder 3 Gruppen Z pro Sechsring in den erfindungsgemäßen Verbindungen gleich N sind, noch stärker bevorzugt genau 3 Gruppen Z pro Sechsring in den erfindungsgemäßen Verbindungen gleich N sind, wobei die anderen Gruppen Z im Sechsring gleich CR^{HetAr} sind.

15

Ganz besonders bevorzugt stellt der betreffende heteroaromatische Sechsring ein mit gleichen oder verschiedenen Gruppen R^{HetAr} substituiertes 1,3,5-Triazinderivat dar.

20

Für die Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 gelten folgende bevorzugte Ausführungsformen:

25

Ar^1 stellt bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist.

30

Ar^2 stellt bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist, besonders bevorzugt eine Arylgruppe mit 6 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist.

35

- 12 -

Ar³ stellt bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert ist, besonders bevorzugt eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche wahlweise mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert ist.

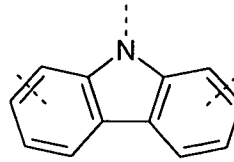
Weiterhin ist es bevorzugt, dass R¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, N(R²)₂, C(=O)R², CR²=C(R²)₂, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -R²C=CR²-, Si(R²)₂, C=O, C=NR², -NR²-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR²- ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass R^{Cz} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, N(R²)₂, C(=O)R², CR²=C(R²)₂, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -R²C=CR²-, Si(R²)₂, C=O, C=NR², -NR²-, -O-, -S-, -C(=O)O- oder -C(=O)NR²- ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann.

Bevorzugt stellt mindestens ein Rest R^{Cz} eine Gruppe der Formel (A)

35

- 13 -



Formel (A)

5

dar, wobei die gestrichelten Linien mögliche Verknüpfungen der Gruppe gemäß Formel (A) mit weiteren Struktureinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen darstellen.

10

Weiterhin ist es bevorzugt, dass R^{HetAr} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, $N(R^2)_2$, $C(=O)R^2$, $CR^2=C(R^2)_2$, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten

15

Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit

20

5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt ist R^{HetAr} ausgewählt aus H oder Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, darunter bevorzugt Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Pyrazinyl-, Pyridazyl-, Pyrimidyl-, Triazinyl-, Carbazolyl- oder Dibenzothiophenylgruppen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

25

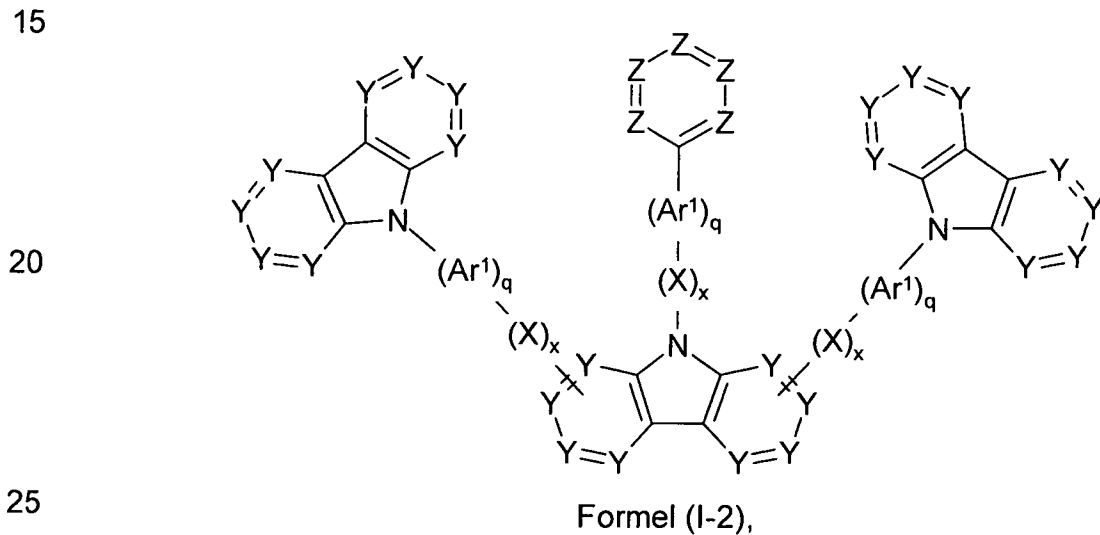
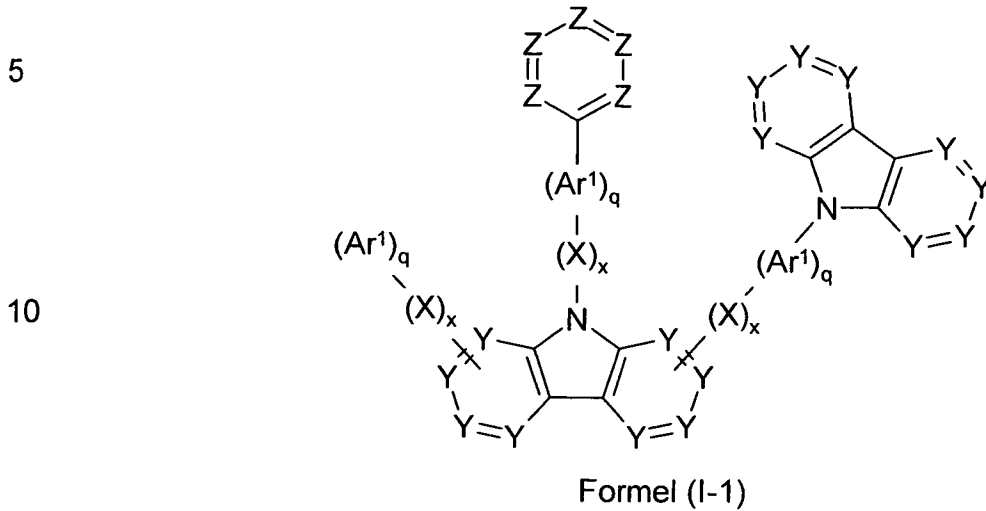
30

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus $-N(R^1)-$, $-C(R^1)_2-$, $C=O$, $C=NR^1$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$ und $-S(=O)_2-$.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen gilt, dass mindestens ein Index x gleich 1 ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt die Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel (I-1) oder (I-2) dar

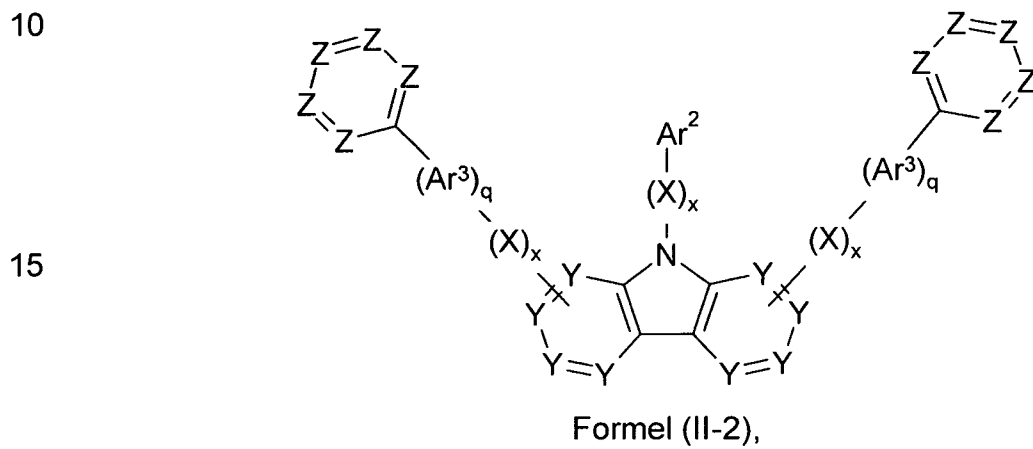
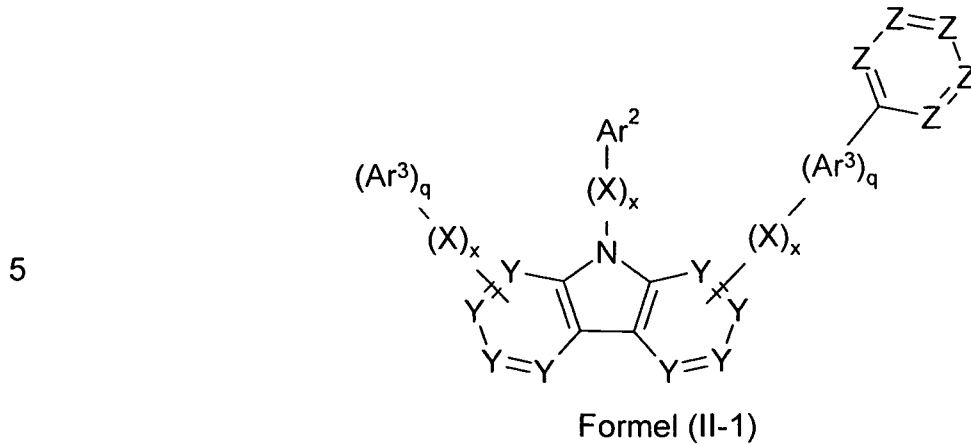


wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind.

30 Insbesondere gelten für die Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-2) die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen Ar^1 , X , Y , Z , R^1 , H^{HetAr} und R^{Cz} .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt die Verbindung der Formel (II) eine Verbindung der Formel (II-1) oder (II-2) dar

35



20 wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben definiert sind.

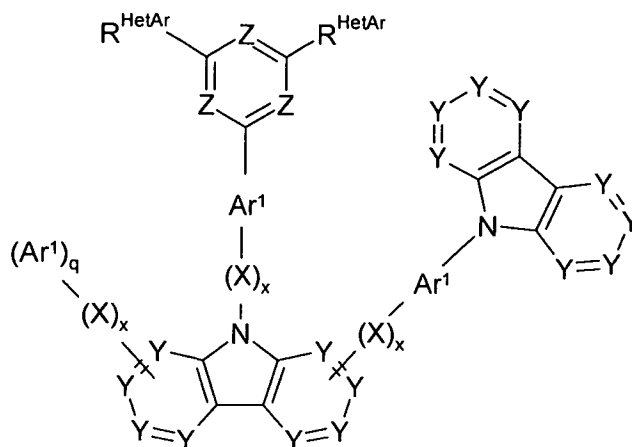
Insbesondere gelten für die Verbindungen der Formeln (II-1) und (II-2) die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen der Gruppen Ar², Ar³, X, Y, Z, R¹, H^{HetAr} und R^{Cz}.

25

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (I-1) und (I-2) entsprechen den folgenden Formeln (I-1a) bis (I-1d) und (I-2a) bis (I-2f)

30

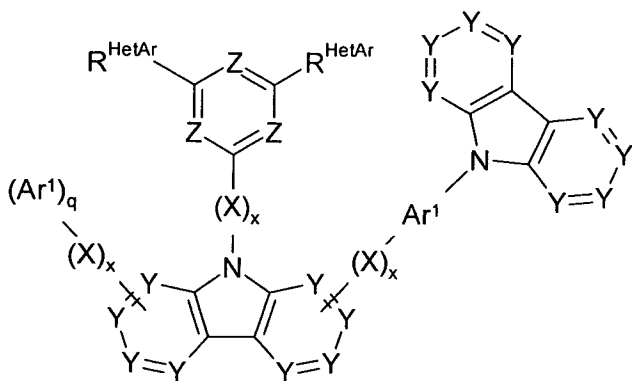
5



Formel (I-1a)

10

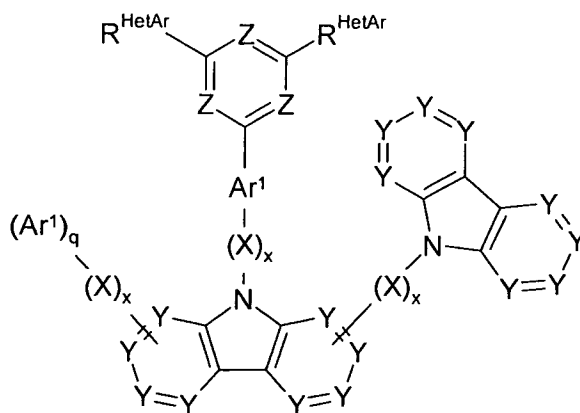
15



Formel (I-1b)

20

25

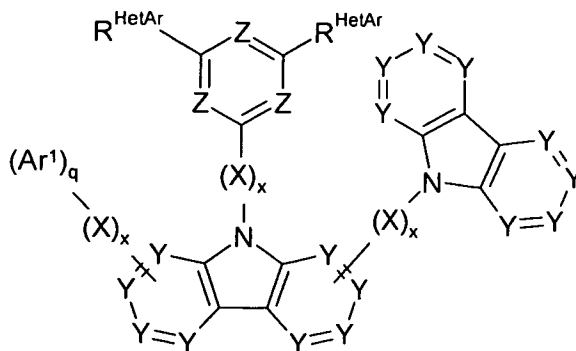


Formel (I-1c)

30

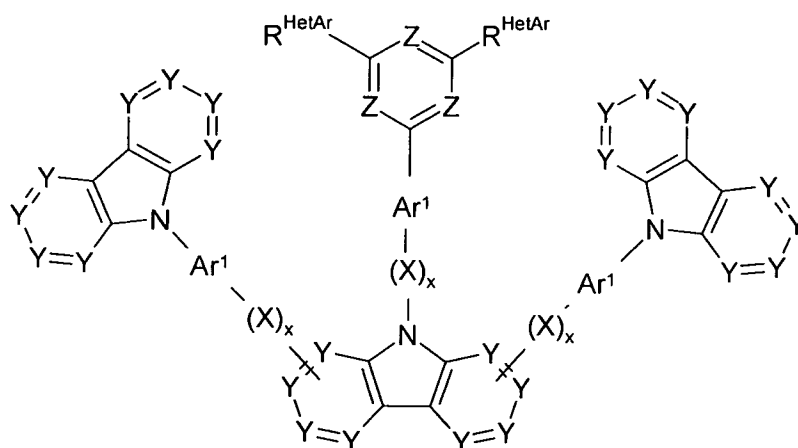
35

5



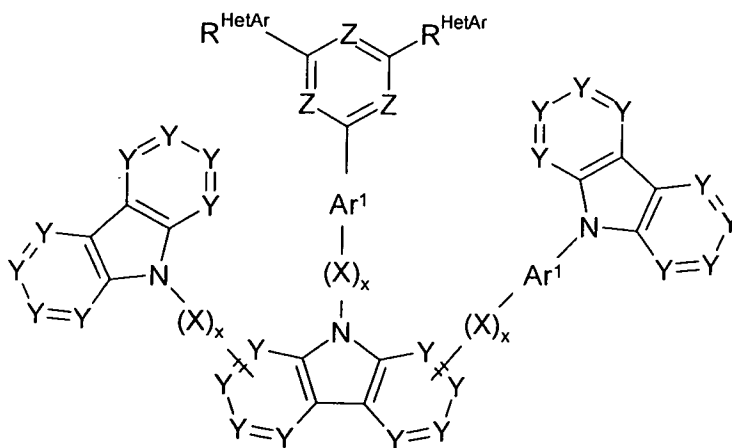
Formel (I-1d)

10



Formel (I-2a)

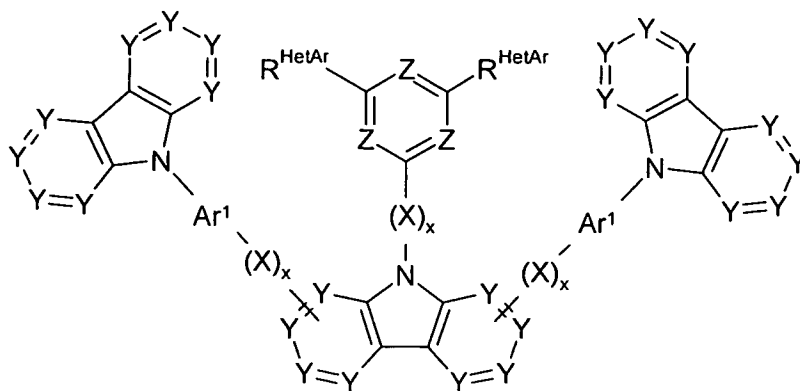
20



Formel (I-2b)

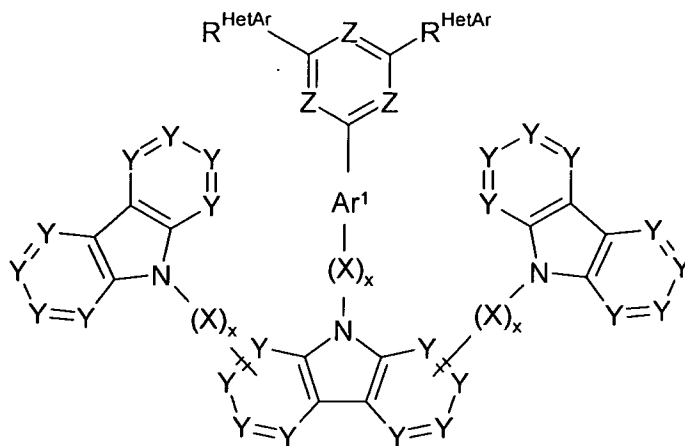
35

5



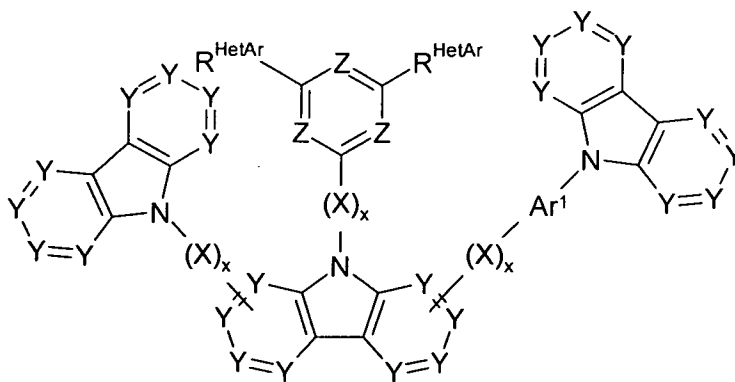
Formel (I-2c)

10



Formel (I-2d)

20

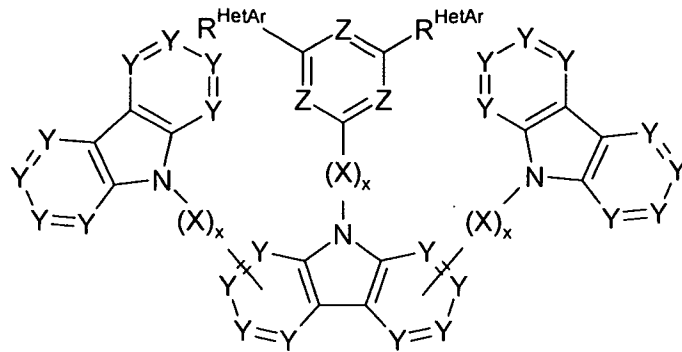


Formel (I-2e)

30

35

5



Formel (I-2f),

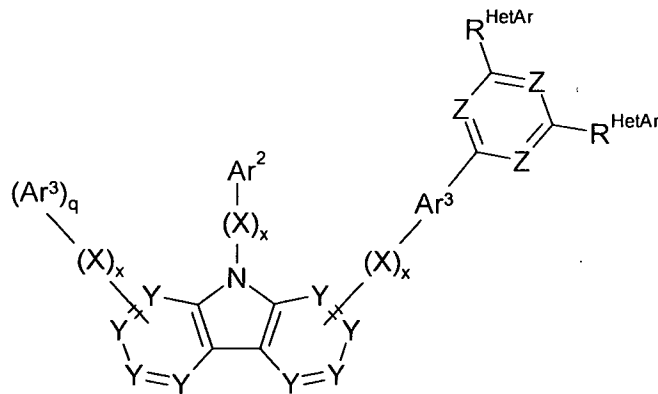
10

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben angegeben definiert sind.

15

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (II-1) und (II-2) entsprechen den folgenden Formeln (II-1a) bis (II-1b) und (II-2a) bis (II-2c)

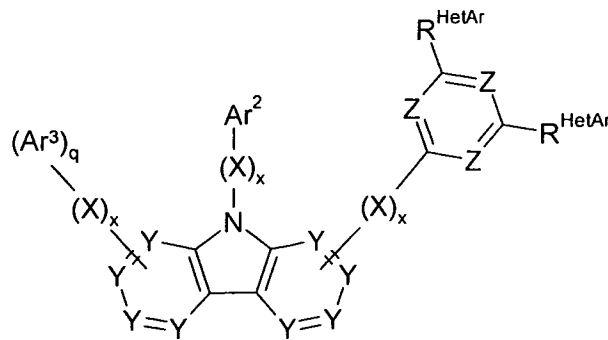
20



25

Formel (II-1a)

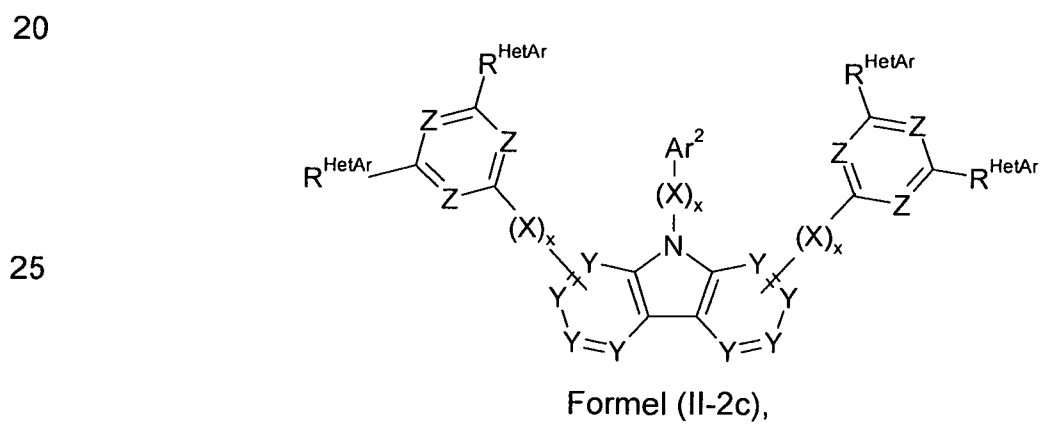
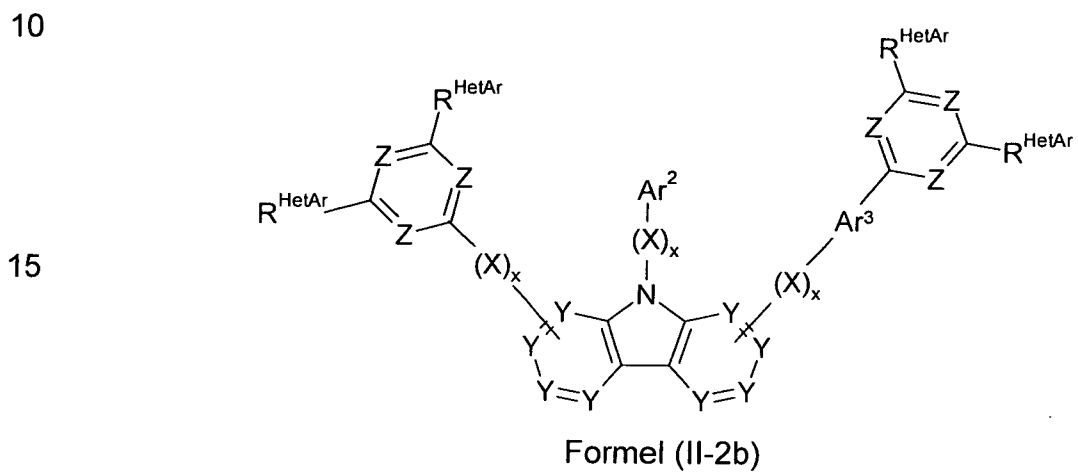
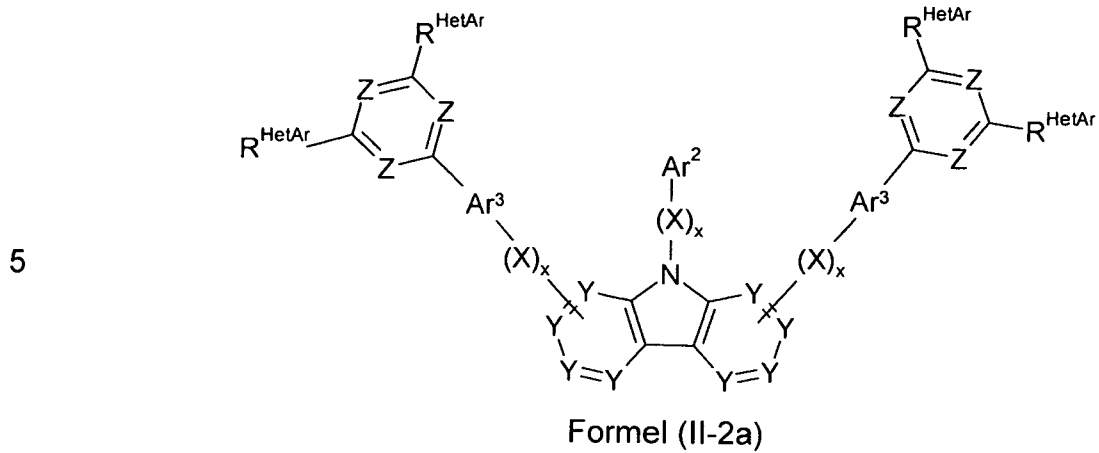
30



35

Formel (II-1b)

- 20 -



30 wobei die auftretenden Symbole und Indices wie oben angegeben definiert sind. Weiterhin ist es für die Formeln (II-1a) und (II-1b) besonders bevorzugt, dass Ar³ eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen darstellt, welche mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann.

35

Besonders bevorzugt gilt weiterhin für die bevorzugten Ausführungsformen der Formeln (I-1a) bis (I-1d), (I-2a) bis (I-2f), (II-1a) bis (II-1b) und (II-2a) bis (II-2c), dass folgende bevorzugte Ausführungsformen gleichzeitig gelten:

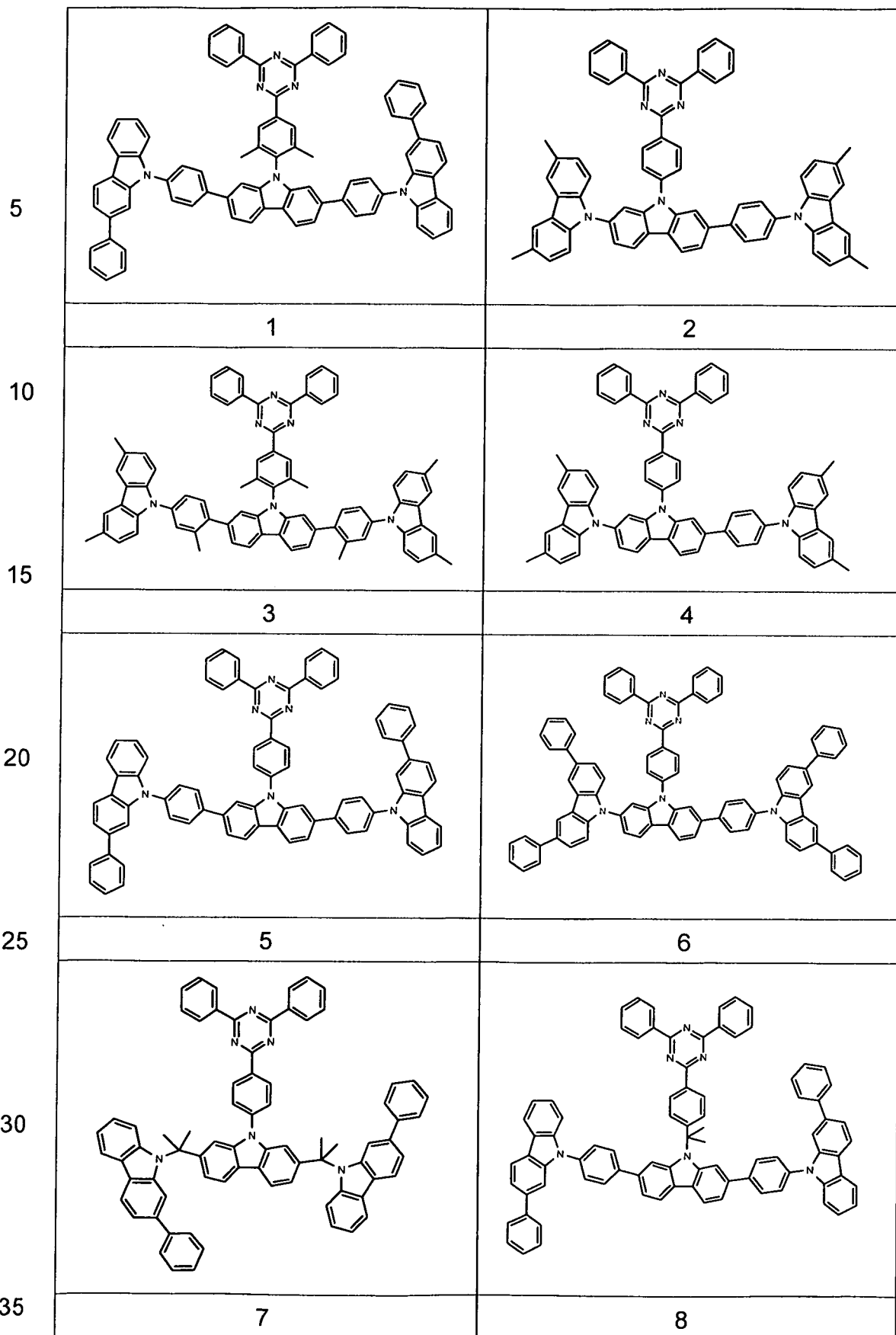
- 5 Ar^1 stellt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist; und
- 10 Ar^2 stellt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist; und
- 15 Ar^3 stellt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen dar, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist; und
- 20 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus $-N(R^1)-$, $-C(R^1)_2-$, $C=O$, $C=NR^1$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$ und $-S(=O)_2-$; und
- 25 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, $N(R^2)_2$, $C(=O)R^2$, $CR^2=C(R^2)_2$, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können und wobei in den oben genannten
- 30 Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2
- 35 substituiert sein kann; und

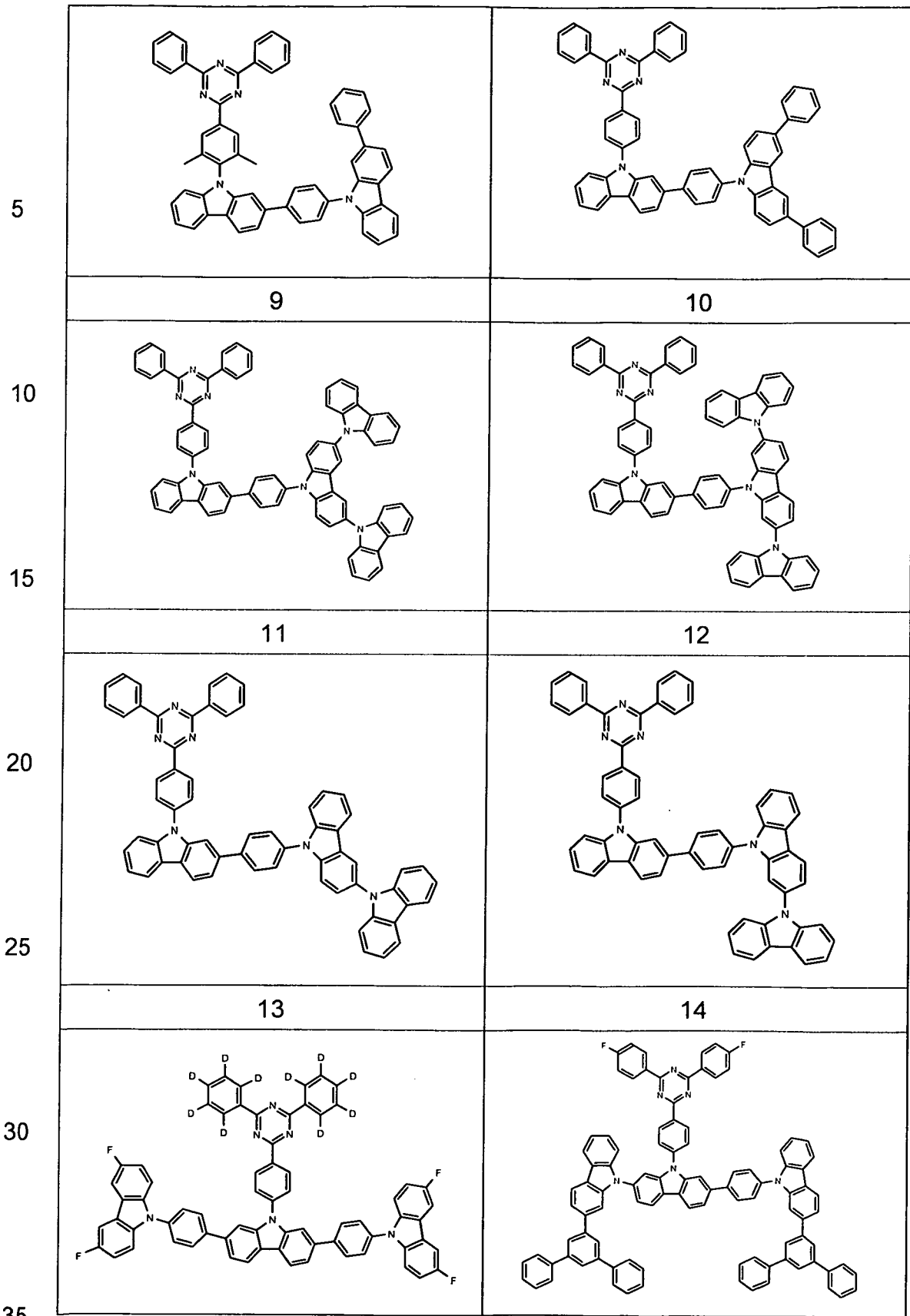
5 R^{Cz} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, $N(R^2)_2$, $C(=O)R^2$, $CR^2=C(R^2)_2$, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituirt sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituirt sein kann; und

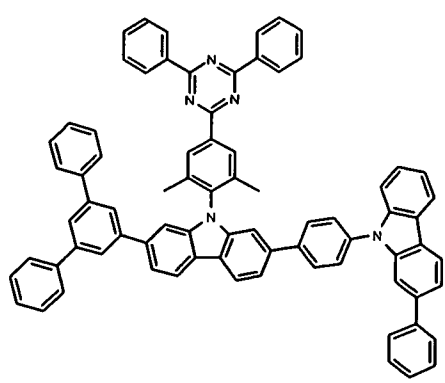
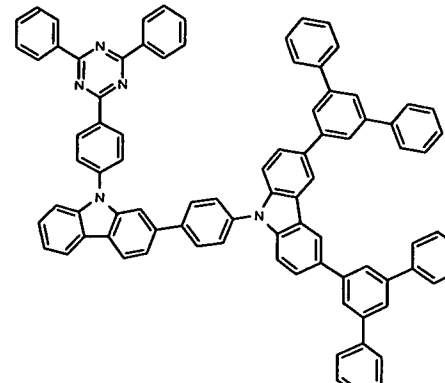
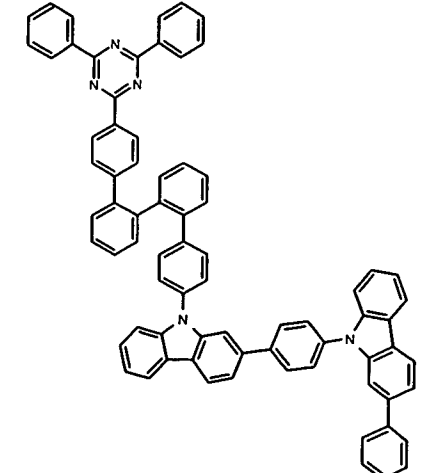
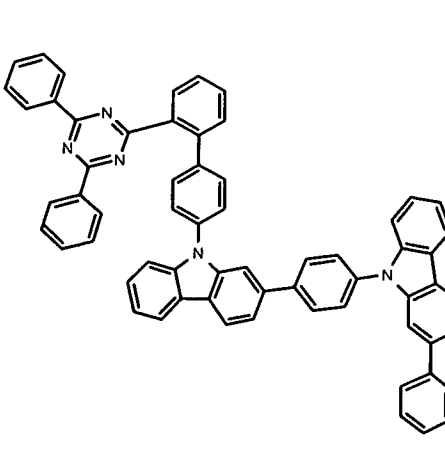
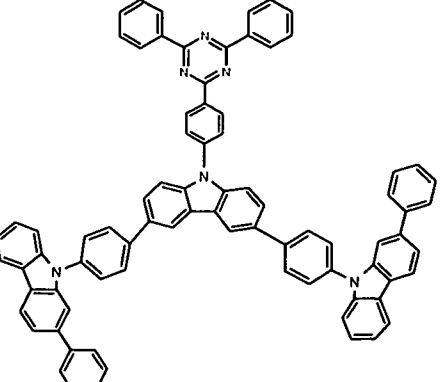
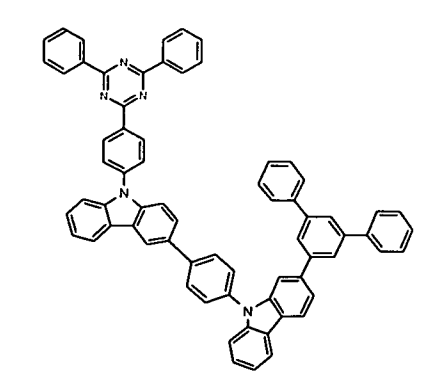
15 R^{HetAr} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus H, D, F, $N(R^2)_2$, $C(=O)R^2$, $CR^2=C(R^2)_2$, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituirt sein können und wobei in den oben genannten Gruppen eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-C\equiv C-$, $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder einer Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituirt sein kann.

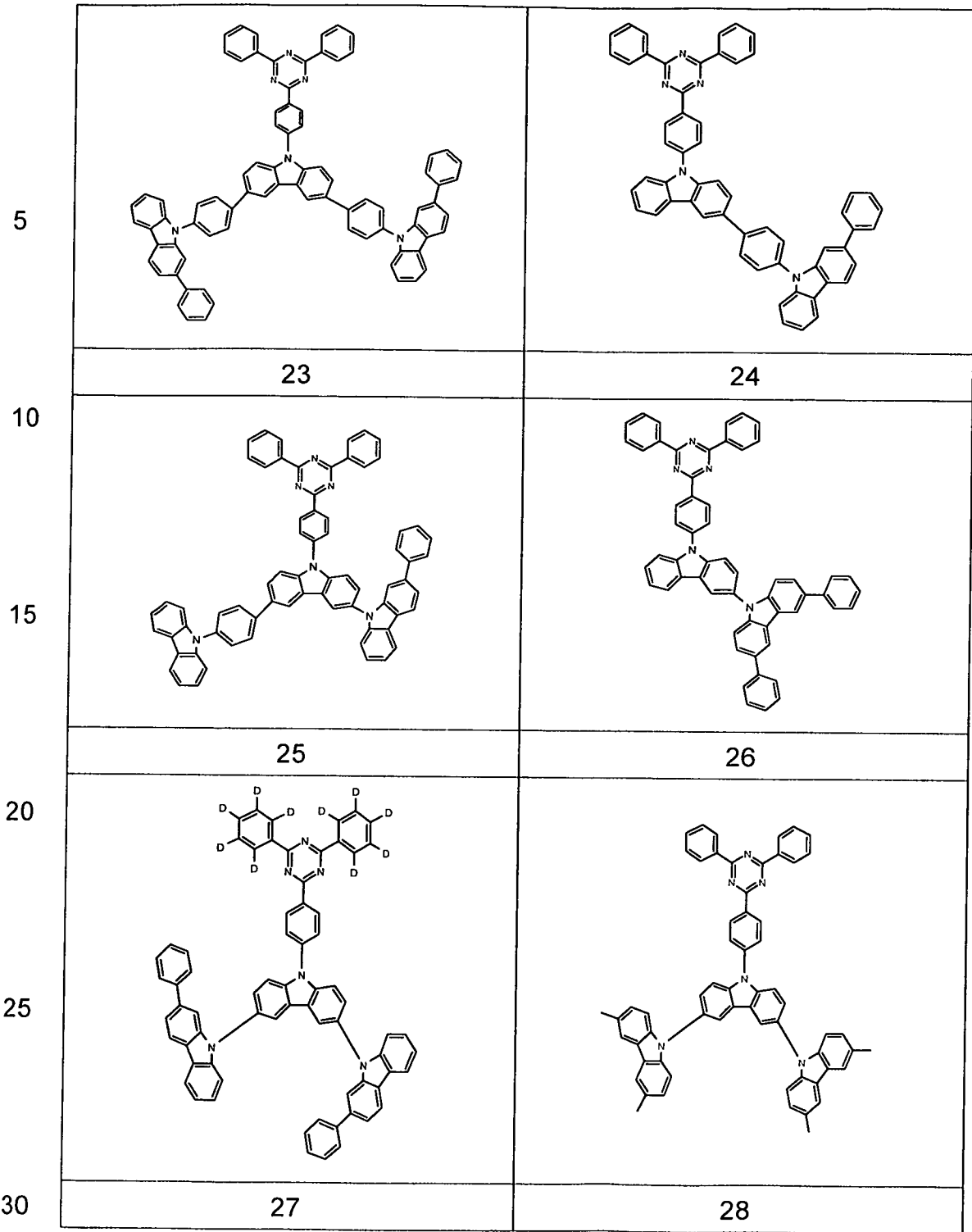
30 Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen werden in der folgenden Tabelle gegeben.

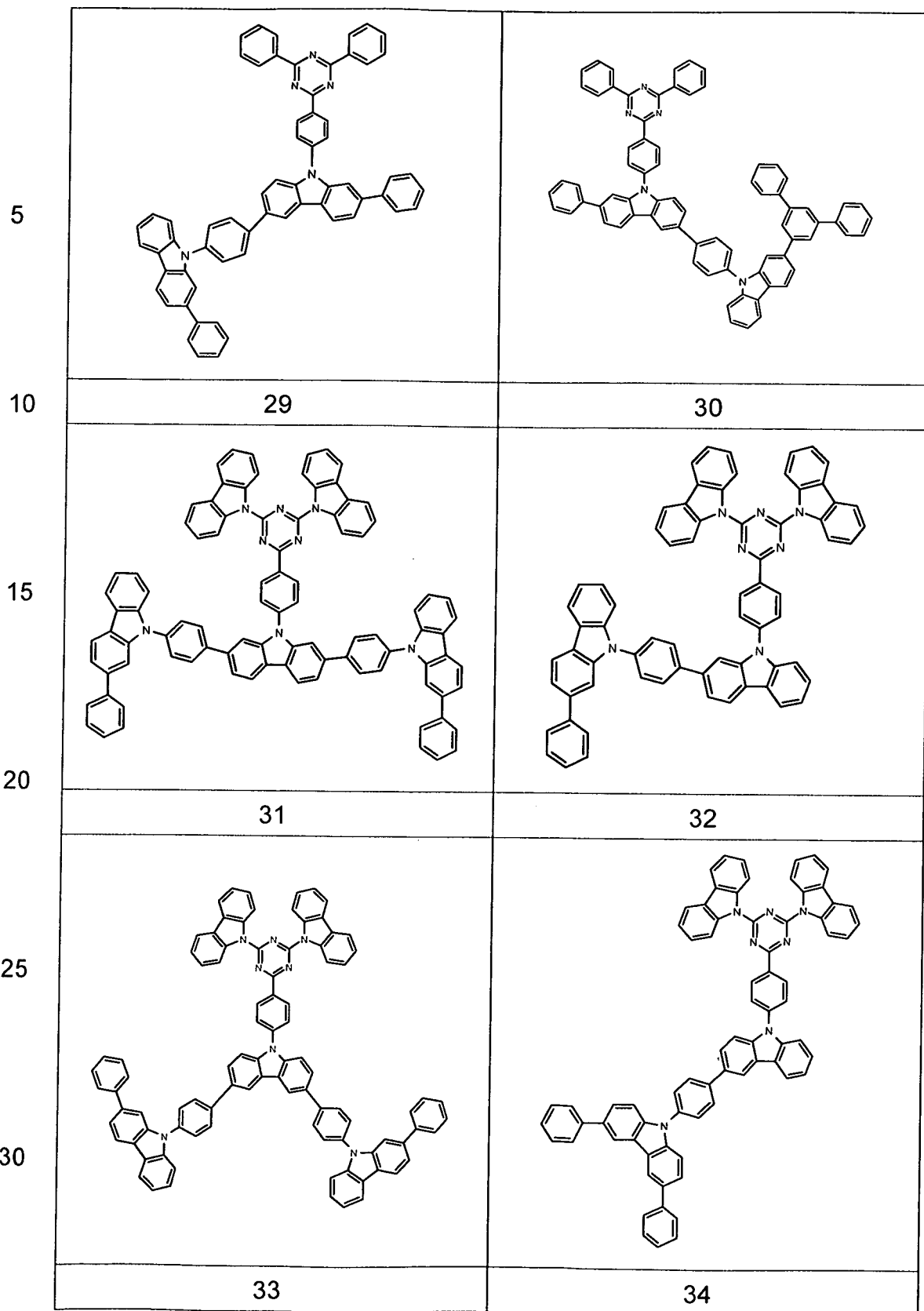
35

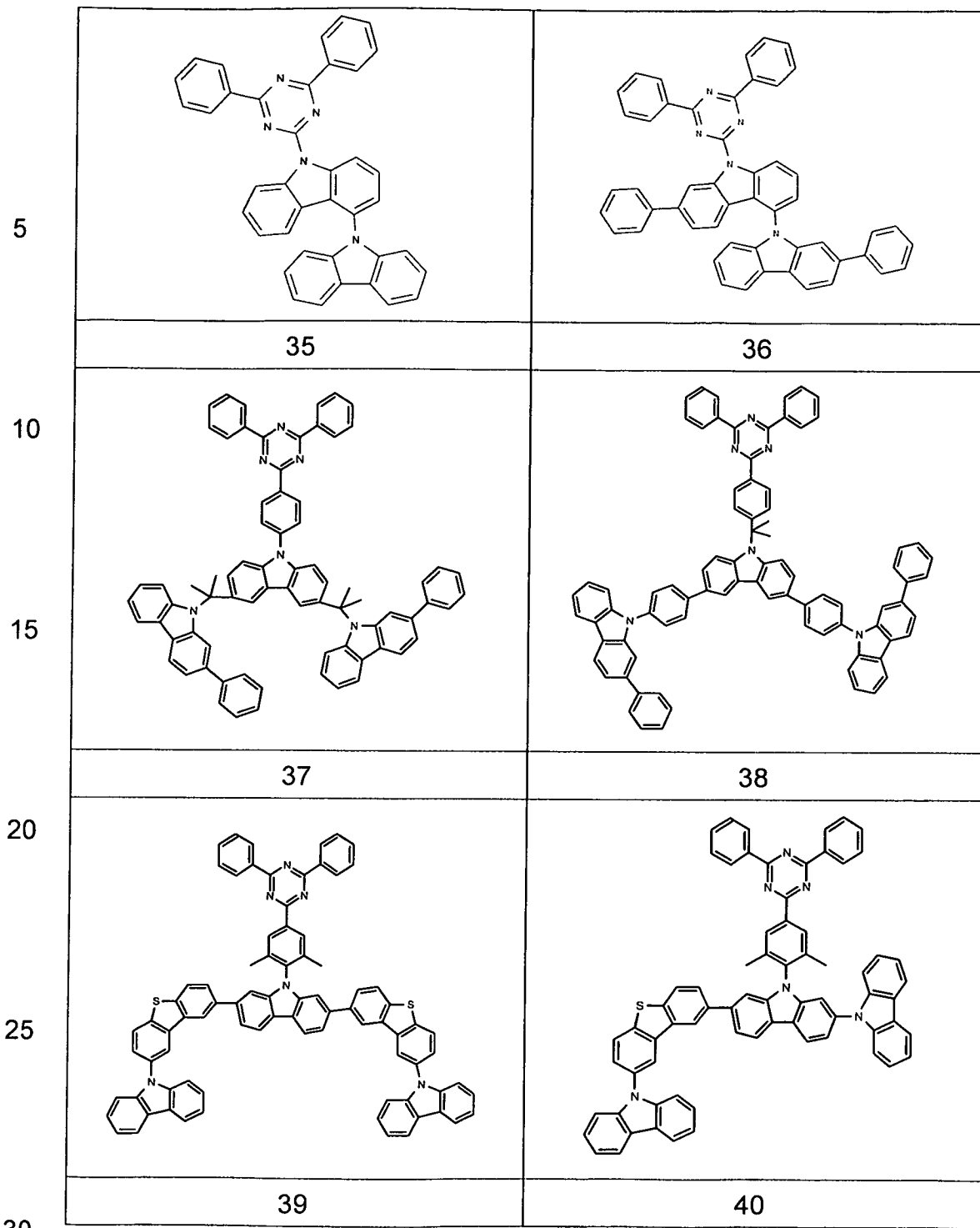


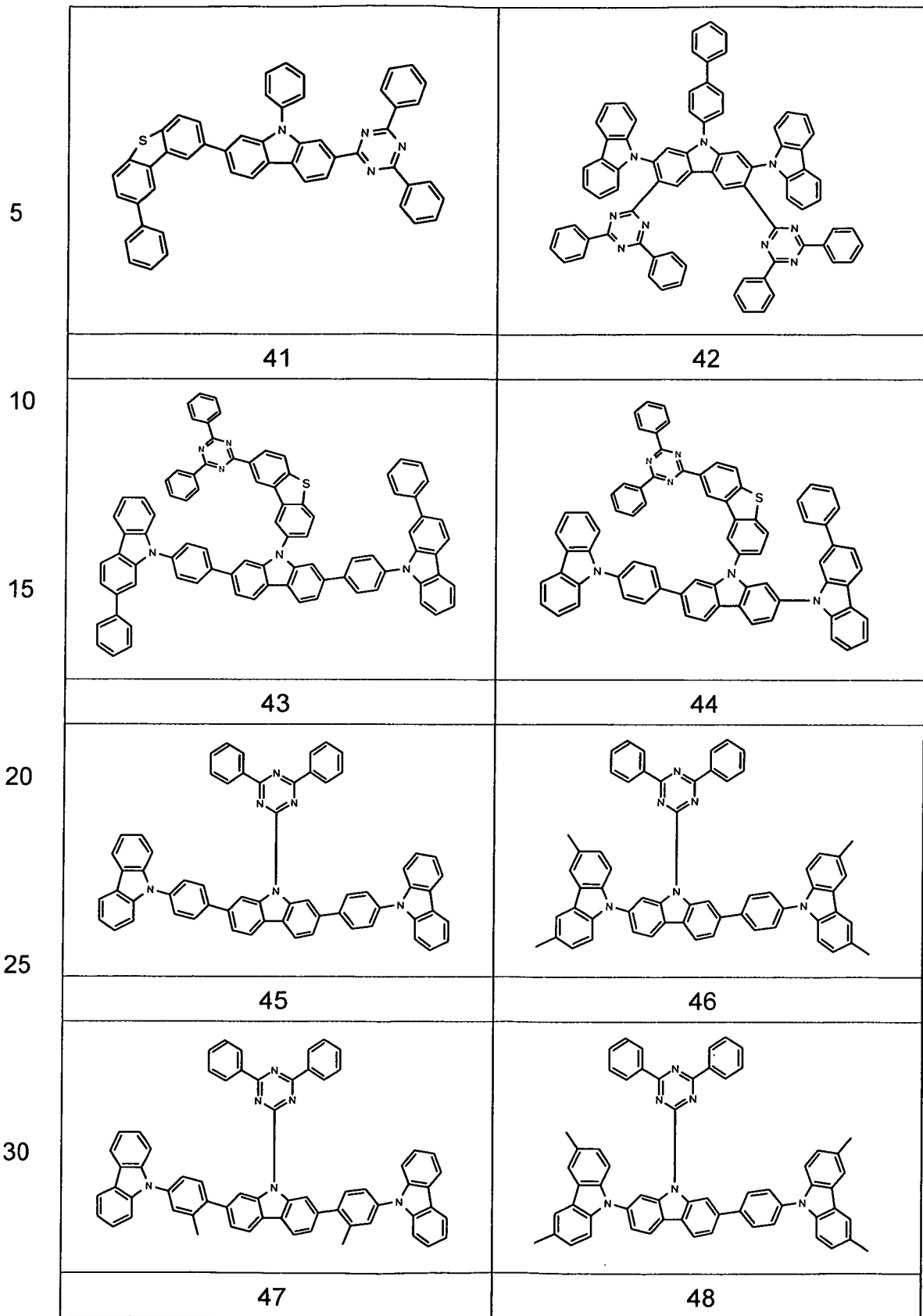


5	<p>15</p> 	<p>16</p> 
10	<p>17</p> 	<p>18</p> 
25	<p>19</p> 	<p>20</p> 
35	<p>21</p>	<p>22</p>

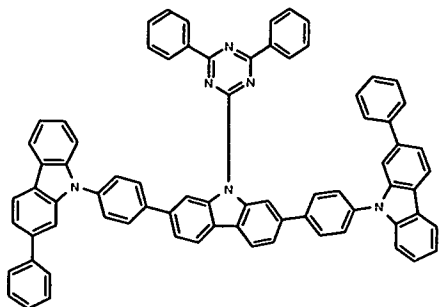




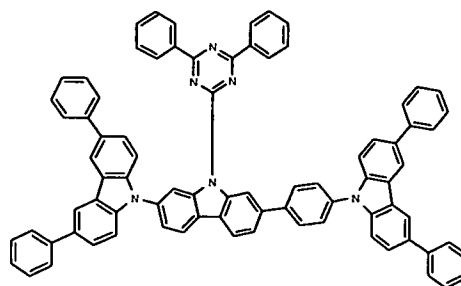




5

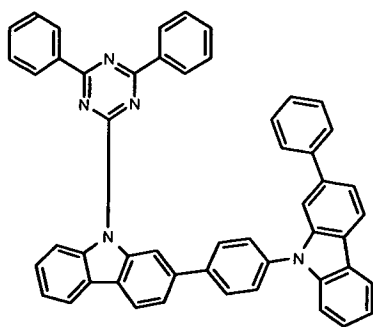


49

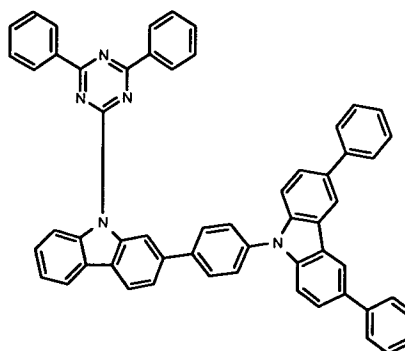


50

10

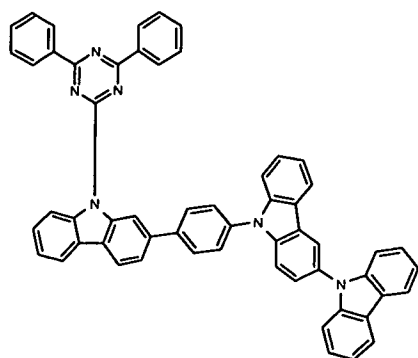


51

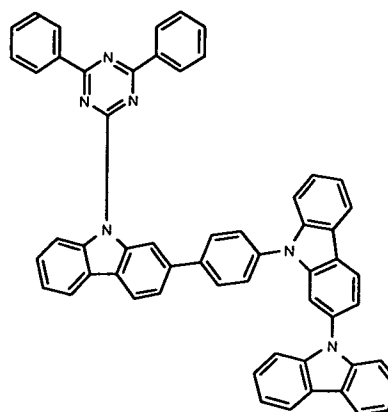


52

20



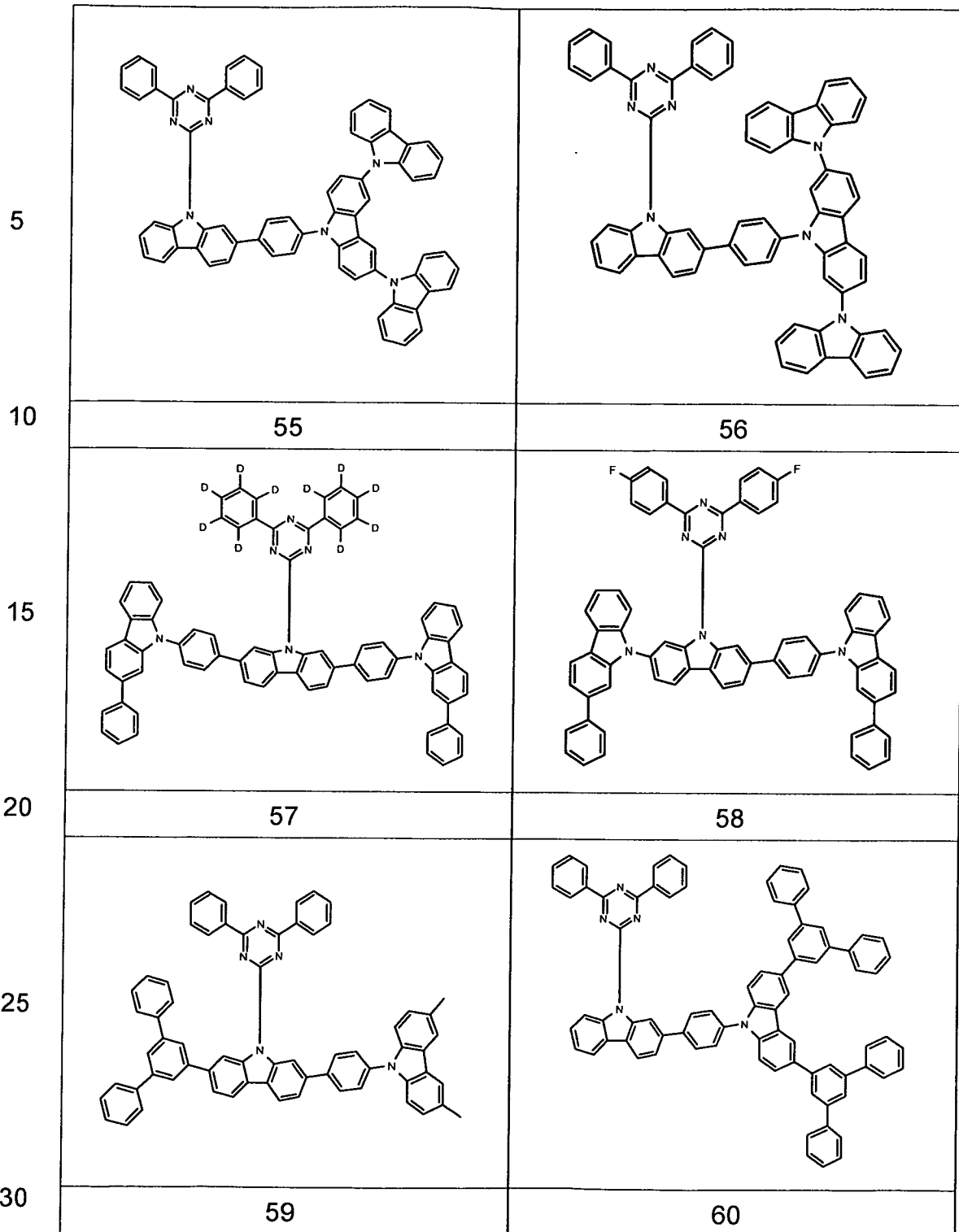
53

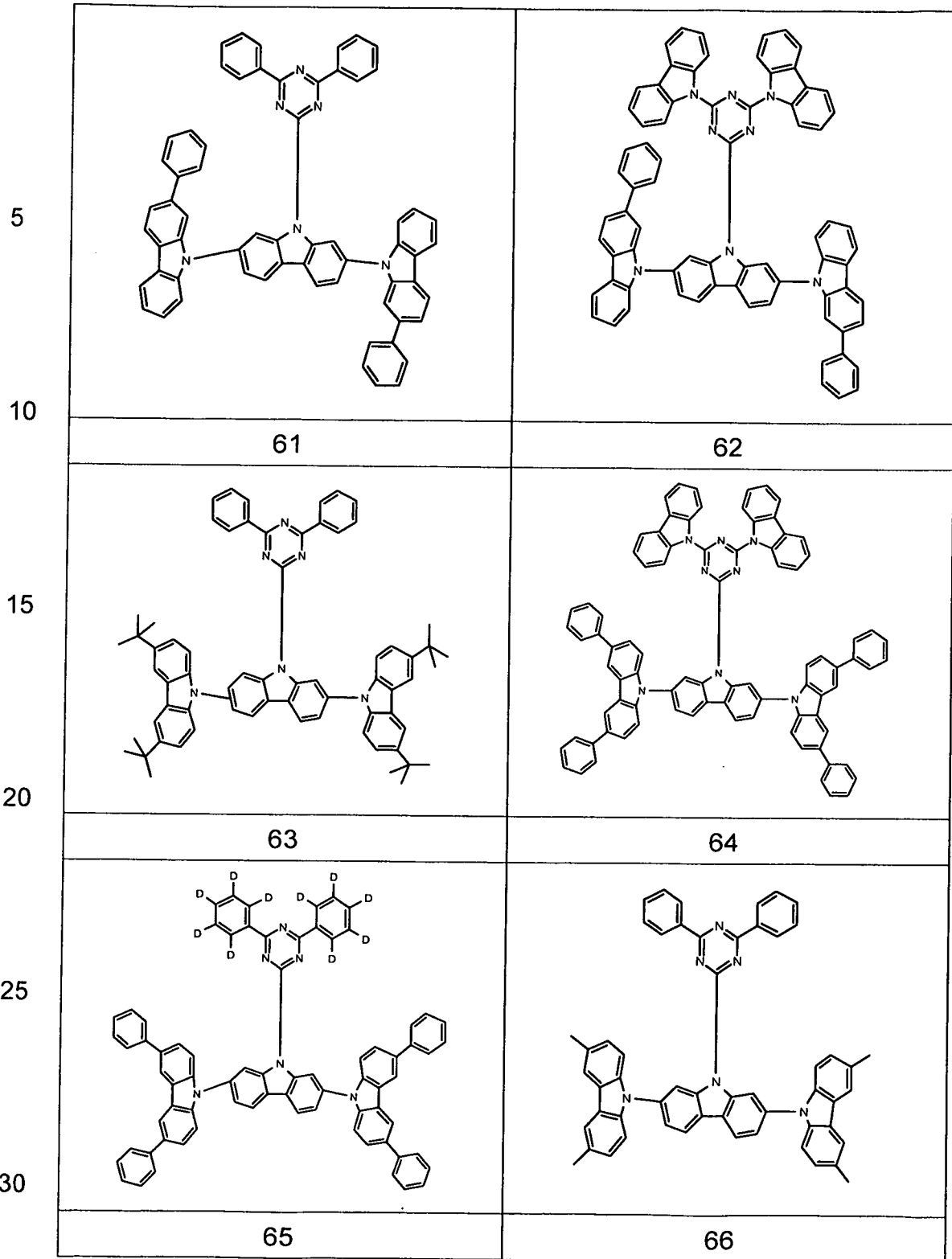


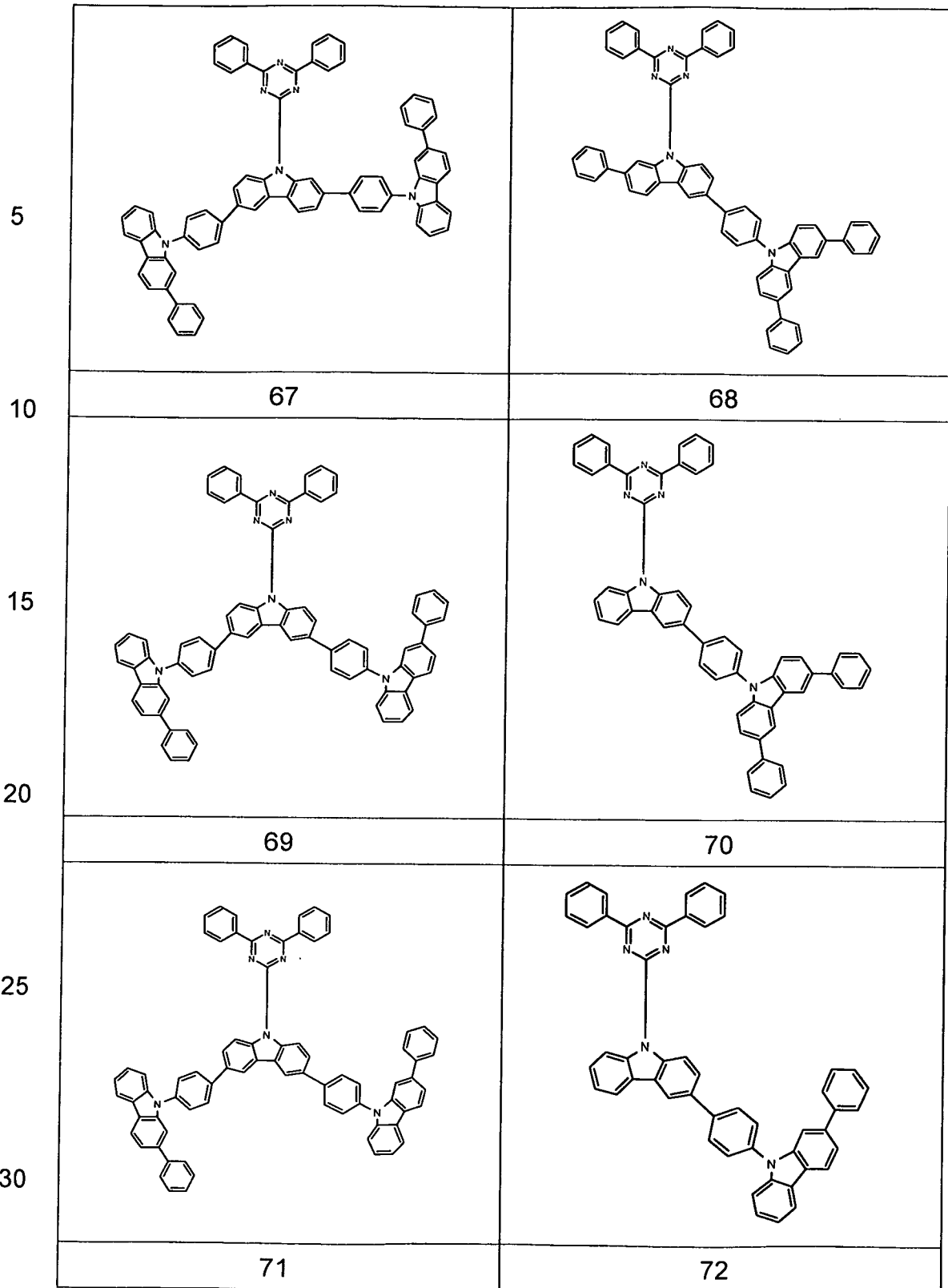
54

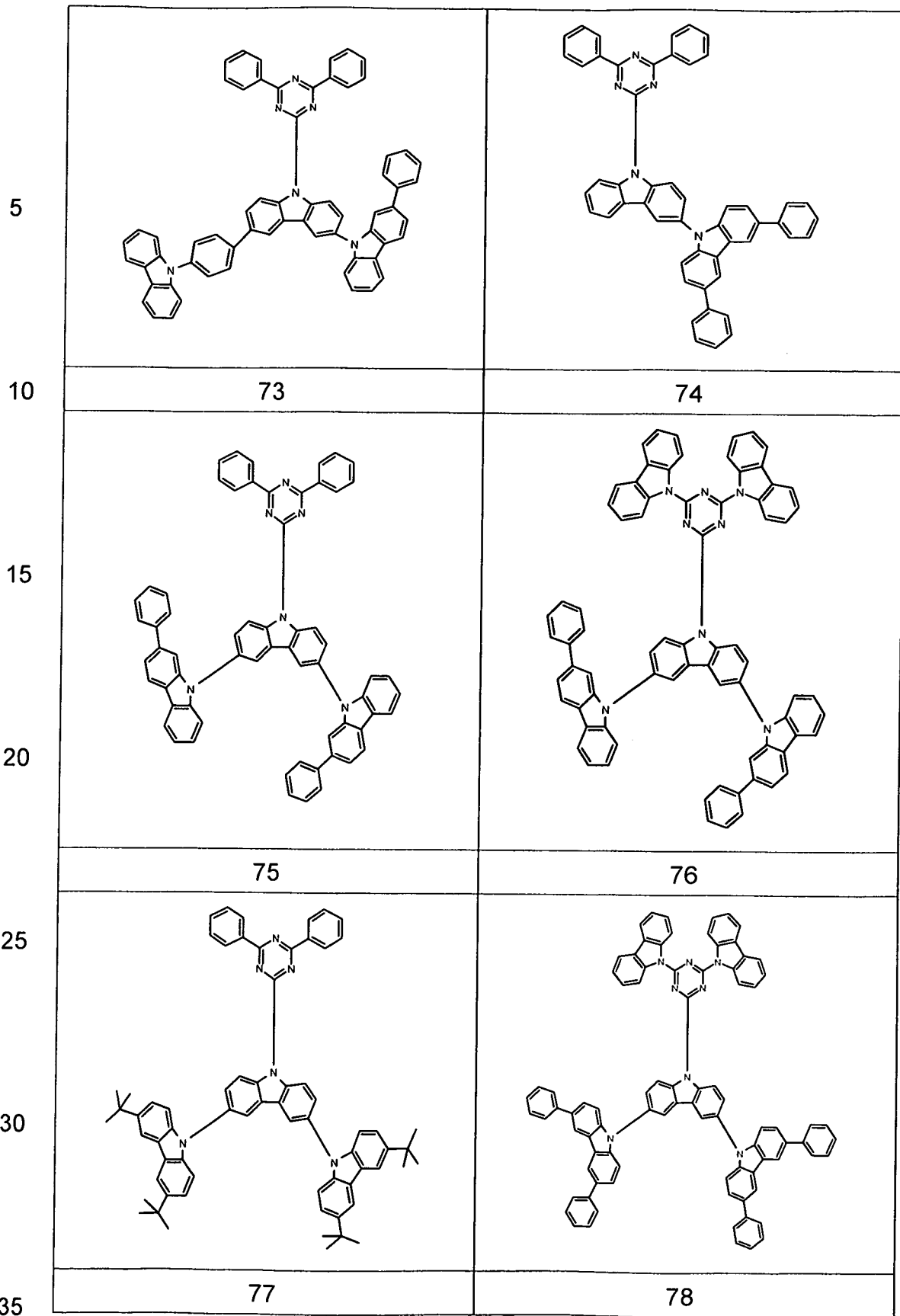
30

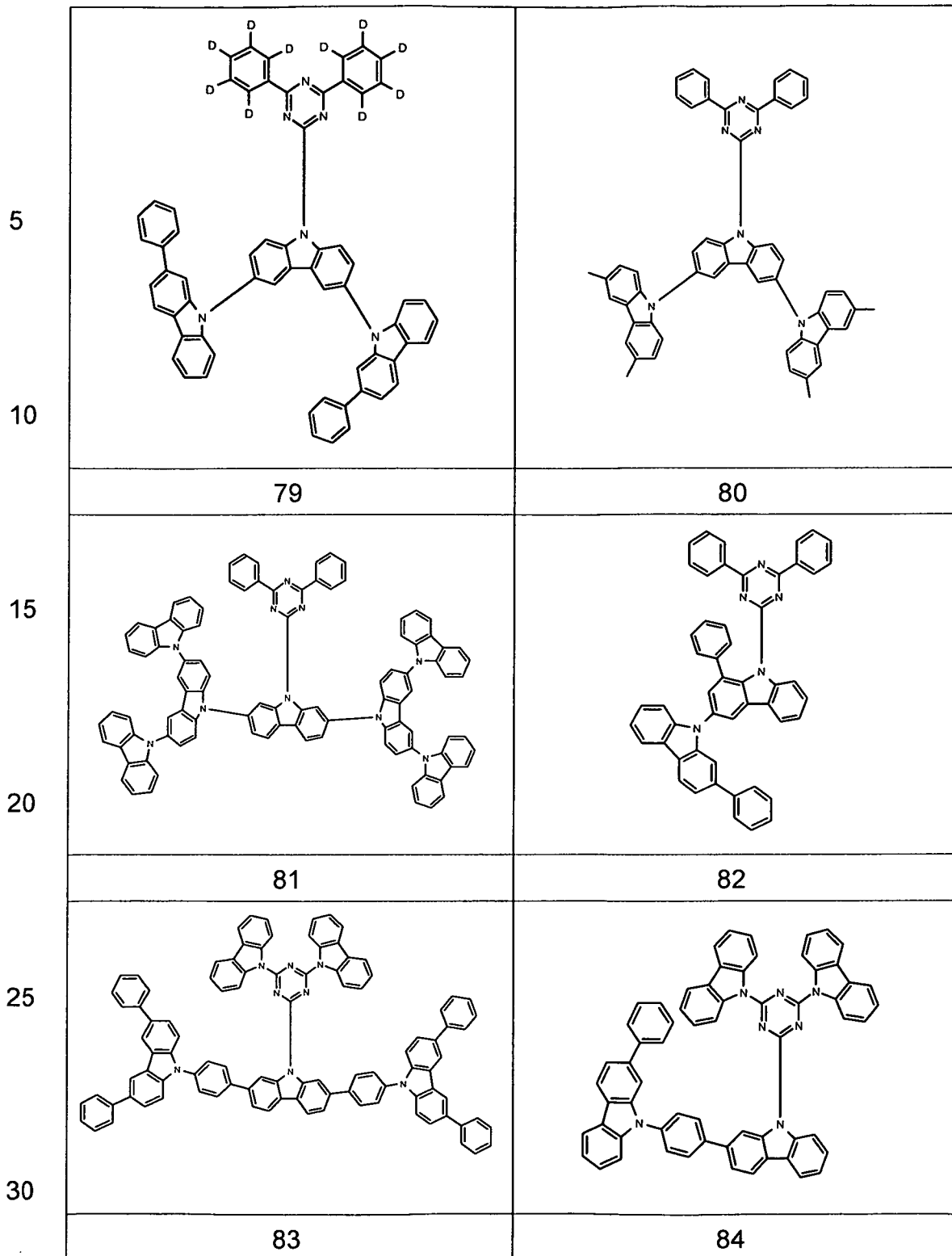
35

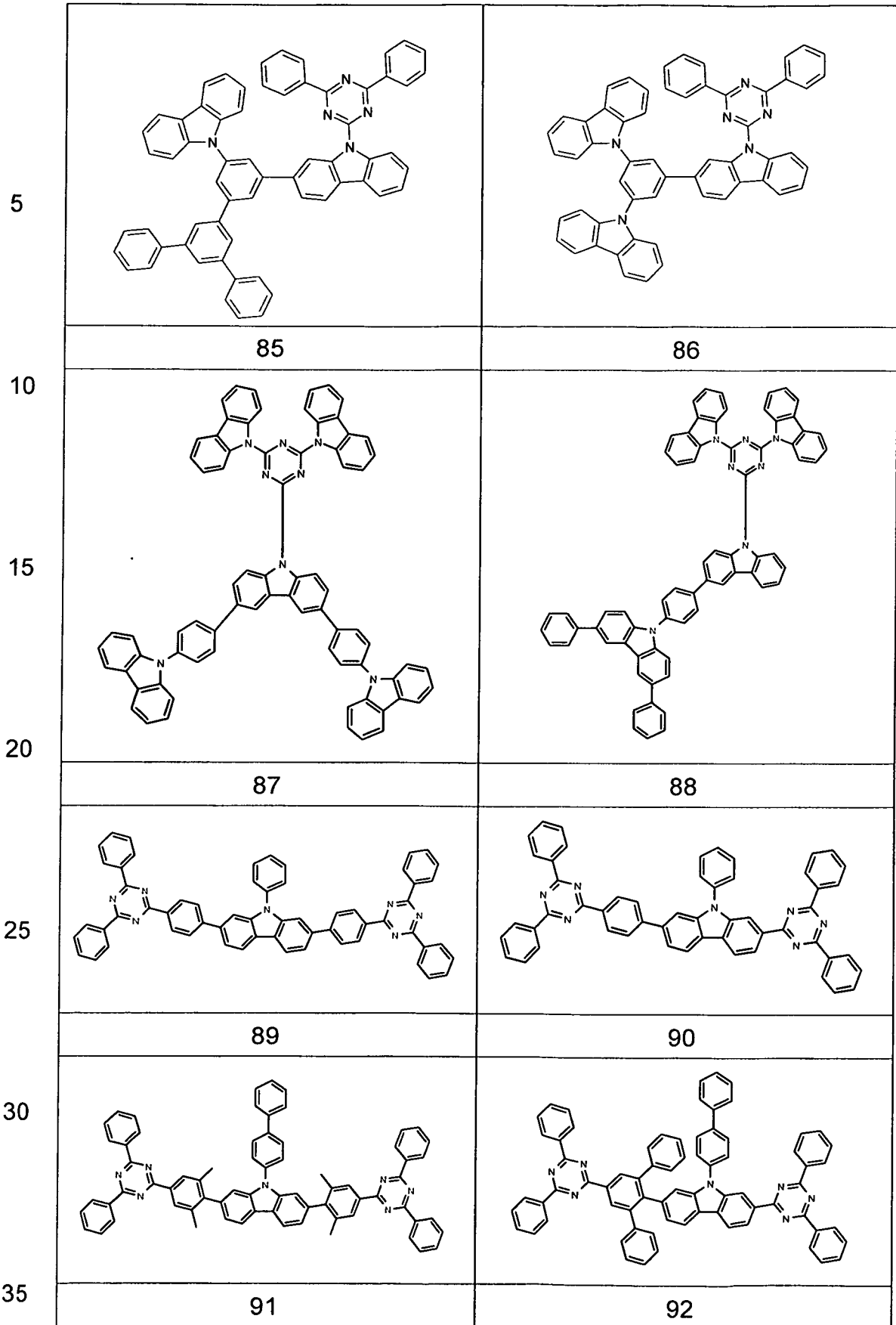




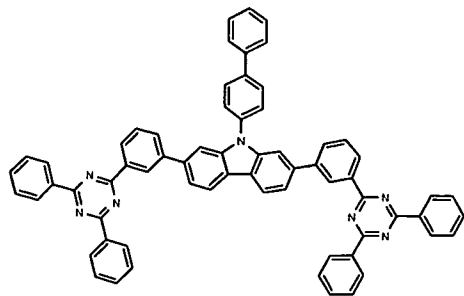




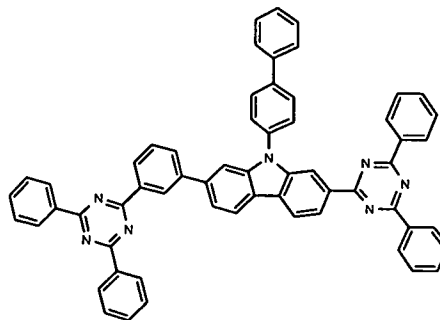




5

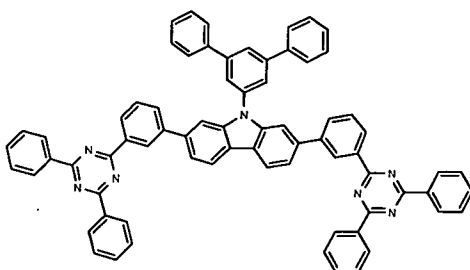


93

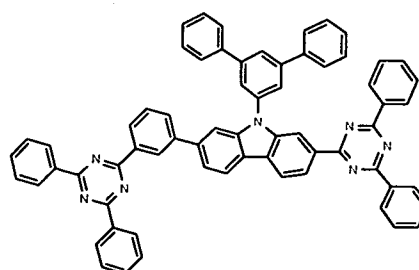


94

10

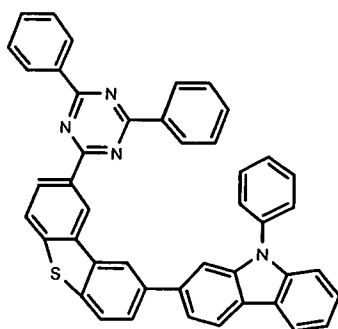


95

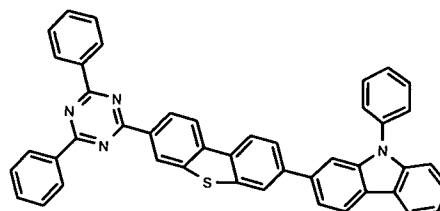


96

15

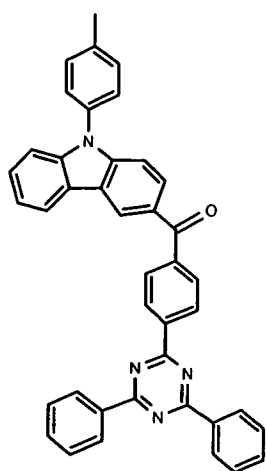


97

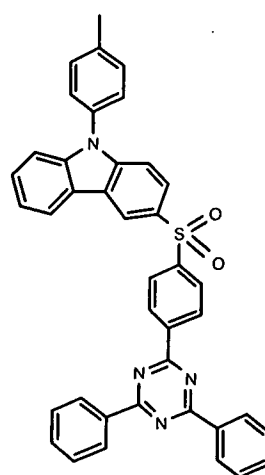


98

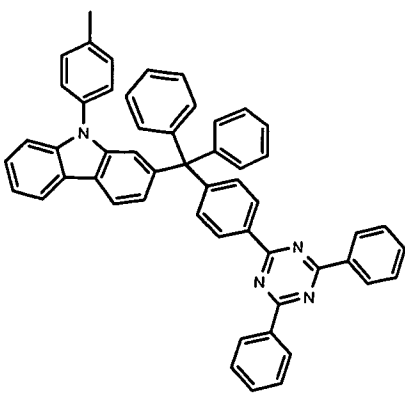
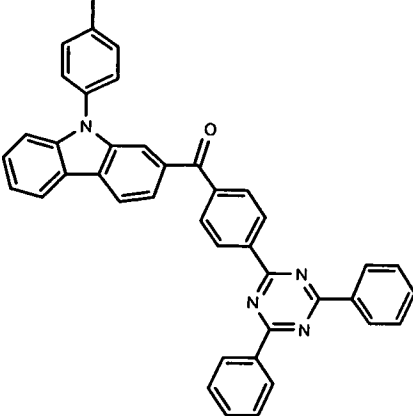
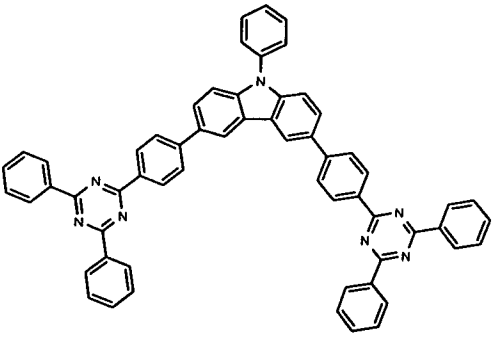
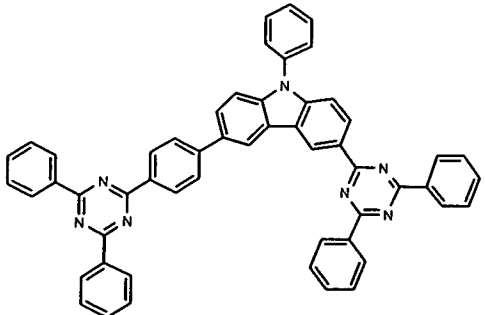
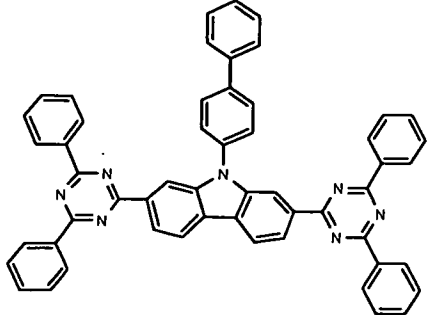
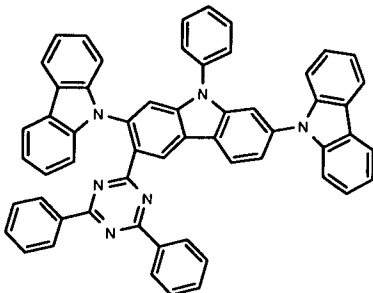
25



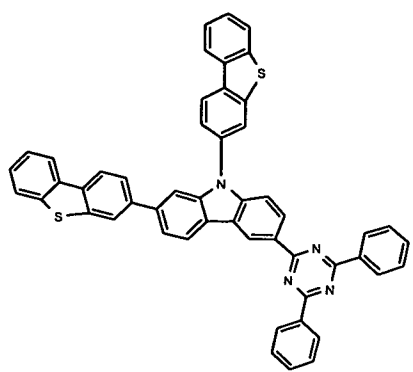
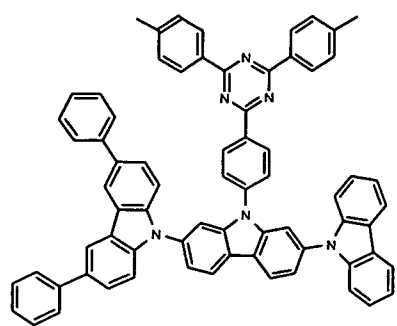
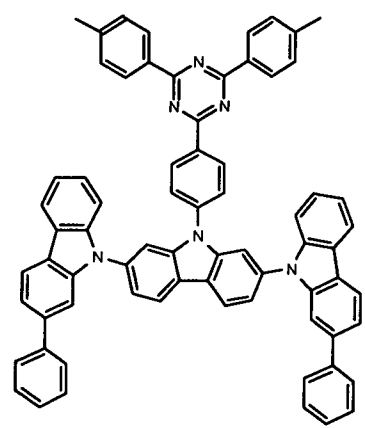
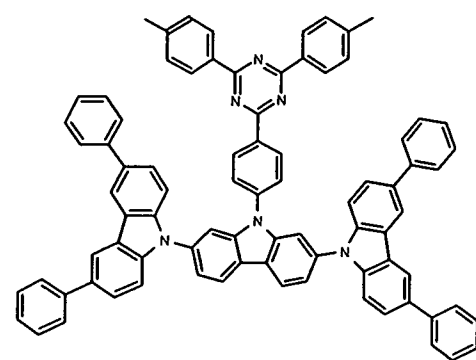
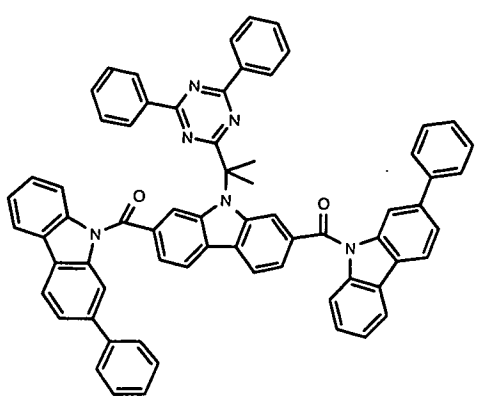
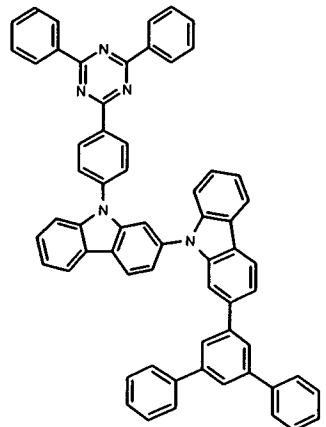
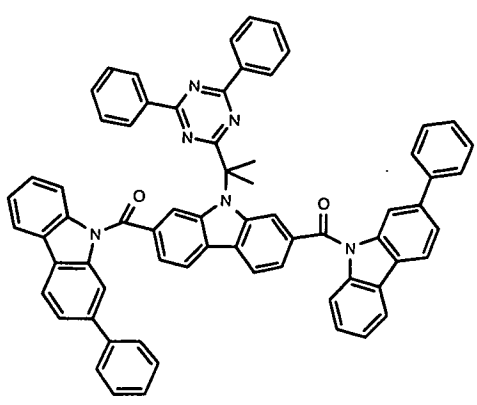
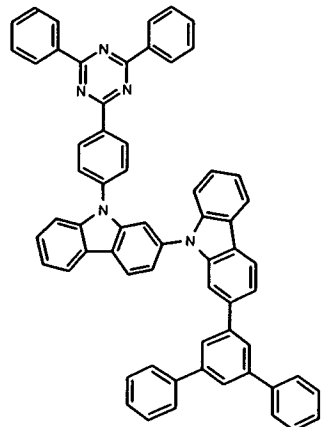
30



35

<p>5</p> <p>10</p>	<p>99</p> 	<p>100</p> 
<p>15</p> <p>20</p>	<p>101</p> 	<p>102</p> 
<p>25</p>	<p>103</p> 	<p>104</p> 
<p>30</p>	<p>105</p>	<p>106</p>

5		
	107	108
10		
	109	110
20		
	111	112
30		
35		

5	<p style="text-align: center;">113</p> 	<p style="text-align: center;">114</p> 
10	<p style="text-align: center;">115</p> 	<p style="text-align: center;">116</p> 
20	<p style="text-align: center;">117</p> 	<p style="text-align: center;">118</p> 
30	<p style="text-align: center;">119</p> 	<p style="text-align: center;">120</p> 

5

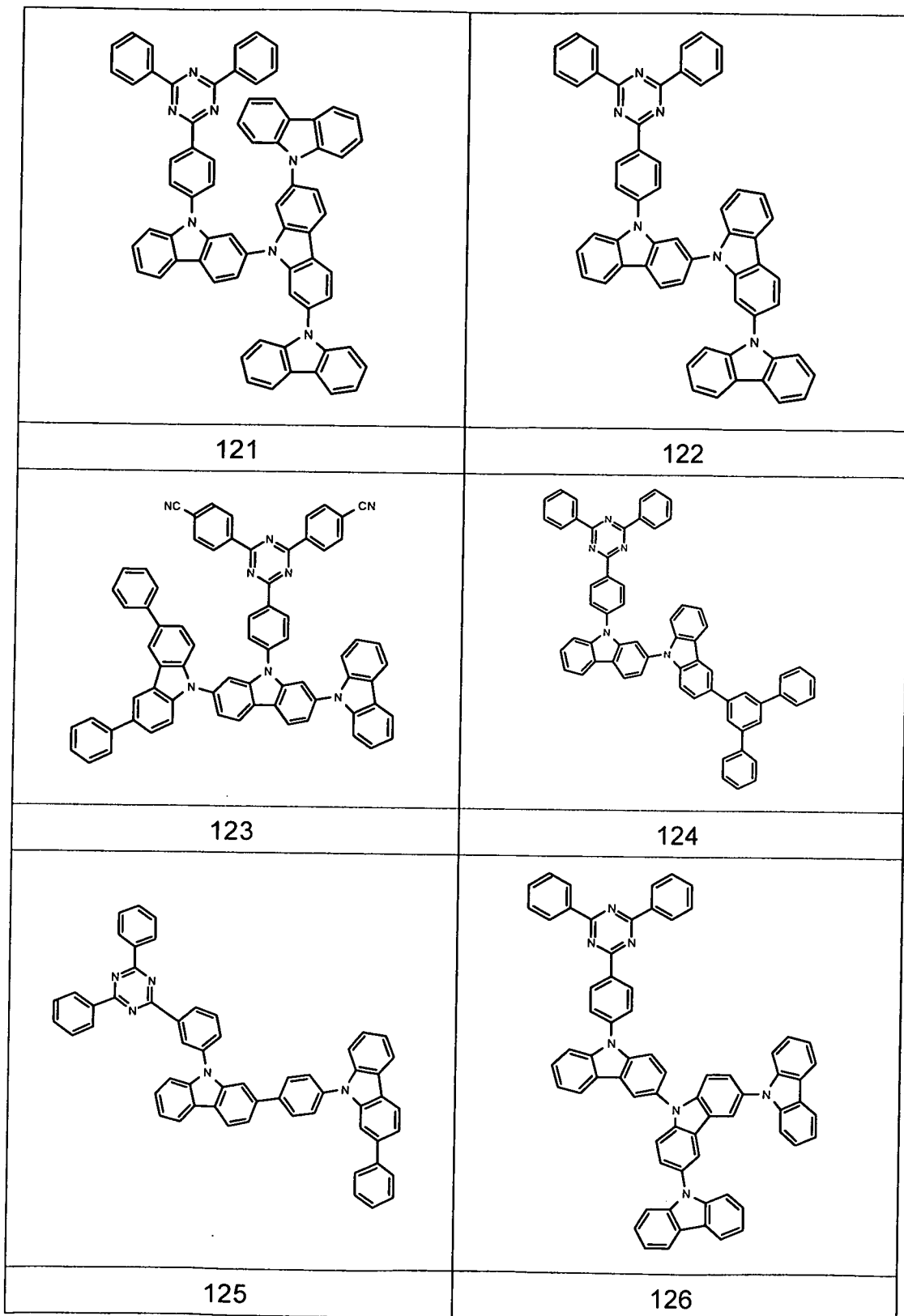
10

15

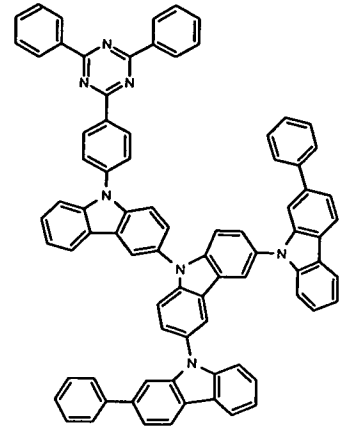
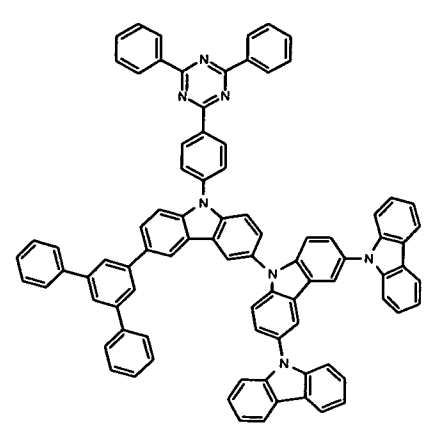
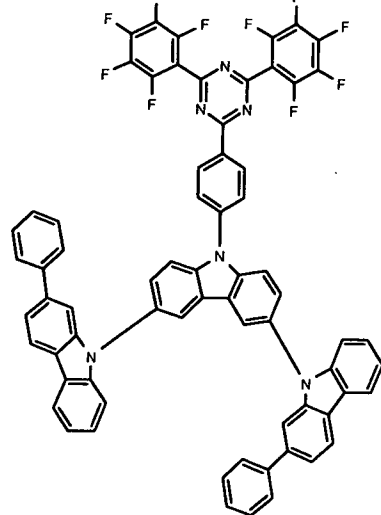
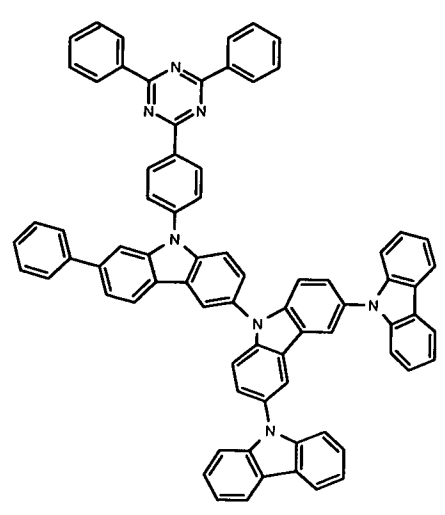
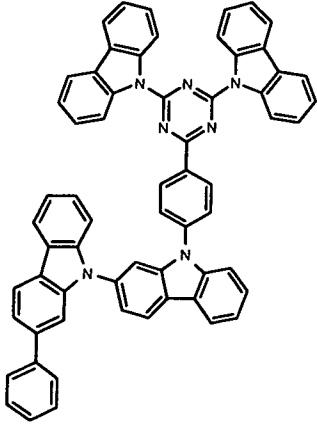
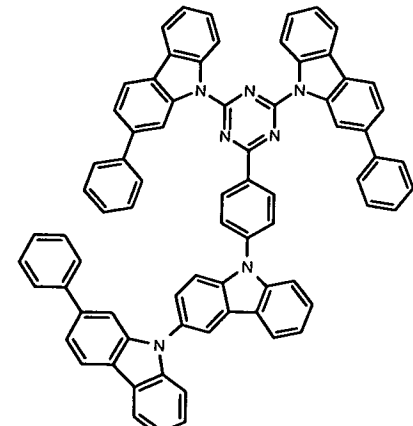
20

25

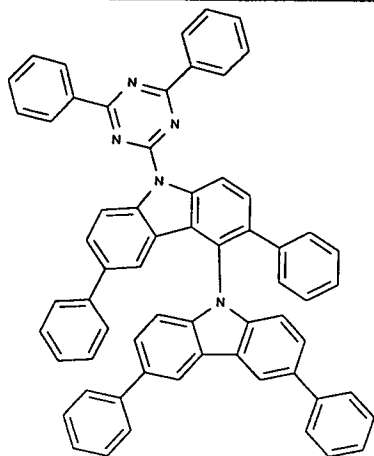
30



35

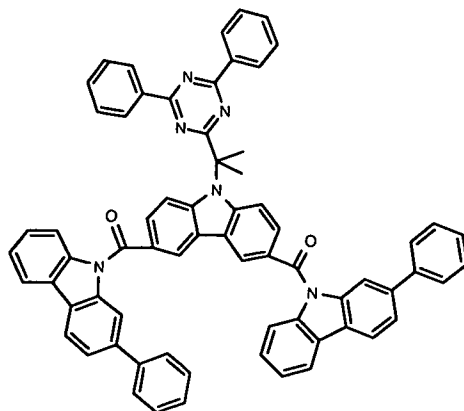
<p>5</p>		
<p>10</p>	<p>127</p>	<p>128</p>
<p>15</p>		
<p>20</p>	<p>129</p>	<p>130</p>
<p>25</p>		
<p>30</p>	<p>131</p>	<p>132</p>
<p>35</p>		

5



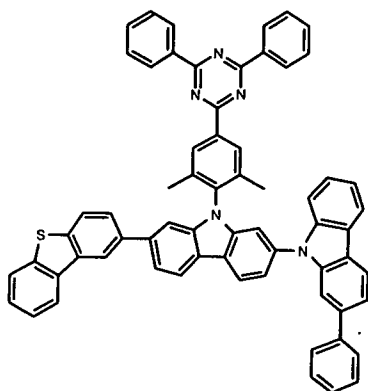
10

133



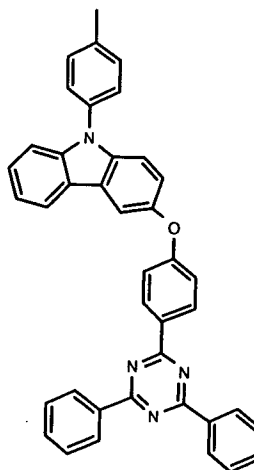
134

15



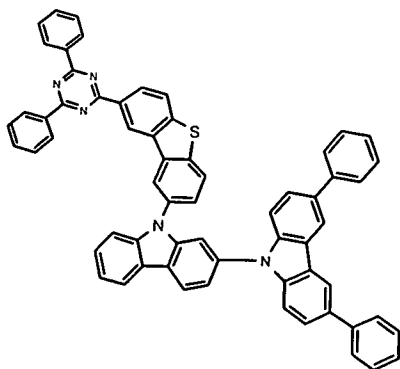
20

135



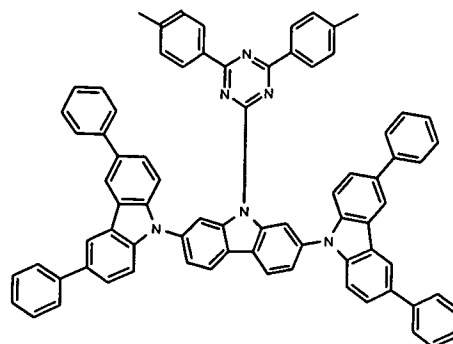
136

25



30

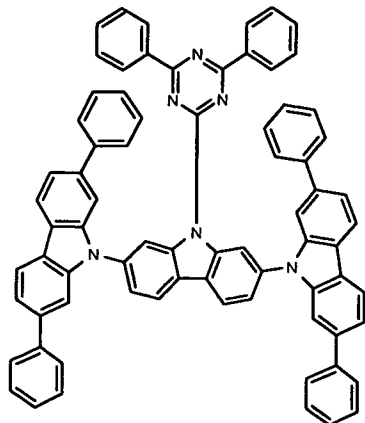
137



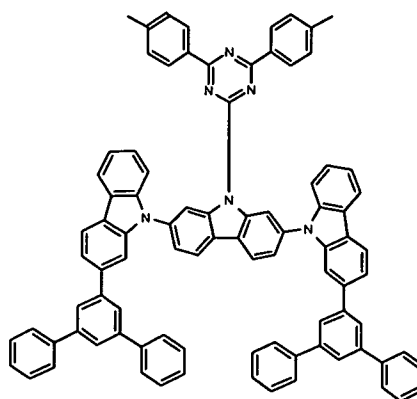
138

35

5

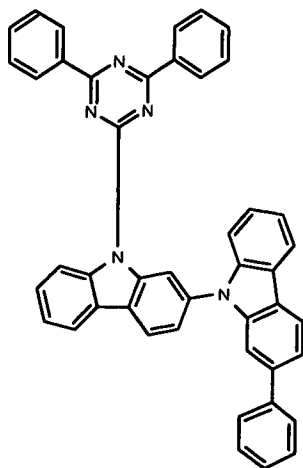


139

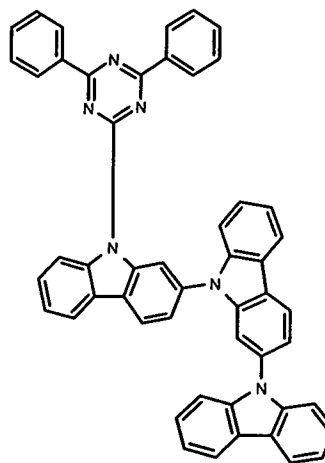


140

10



141



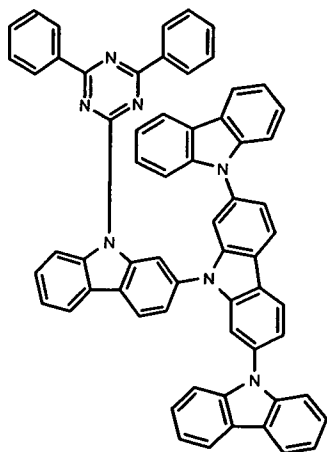
142

15

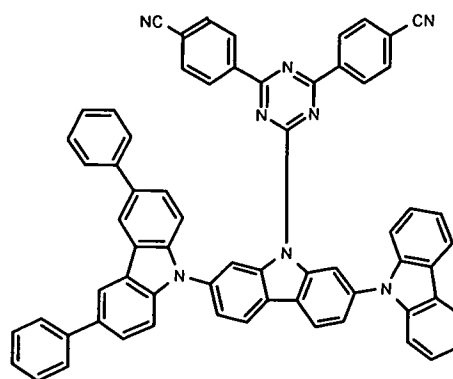
20

25

30



143



144

35

5

10

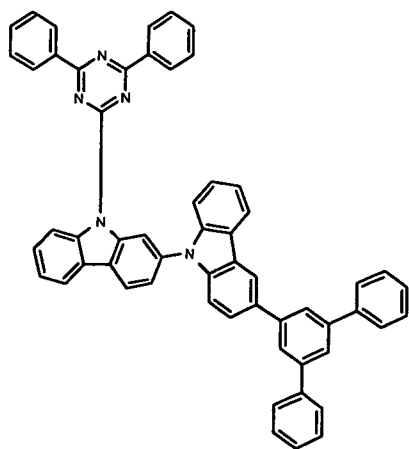
15

20

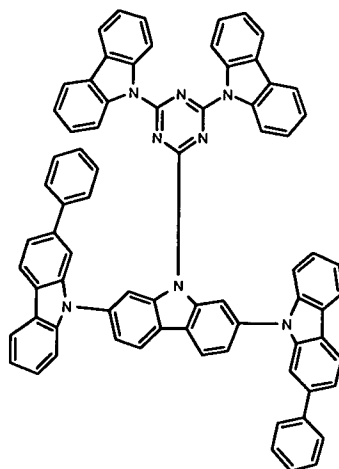
25

30

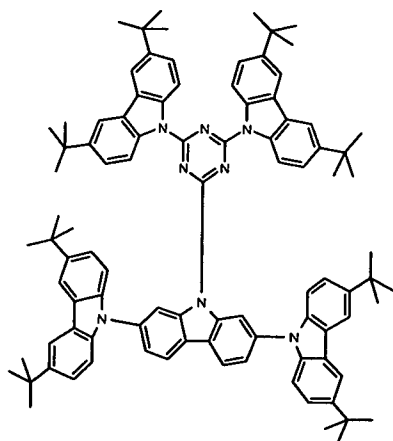
35



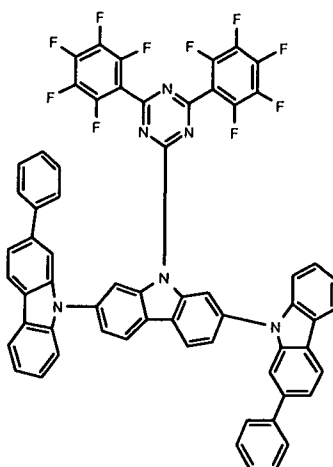
145



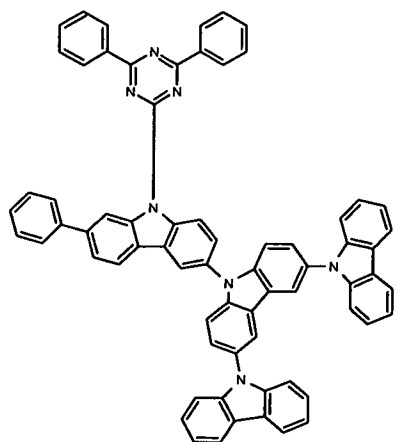
146



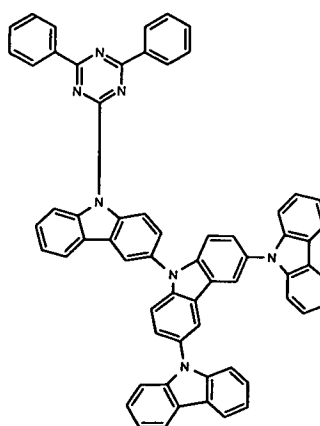
147



148



149



150

5

10

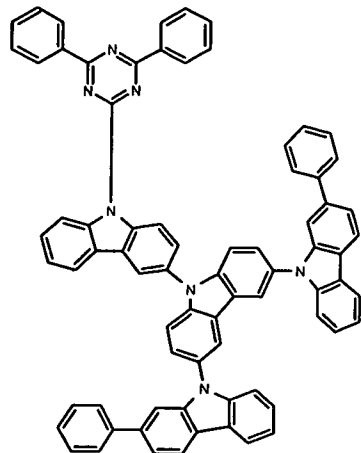
15

20

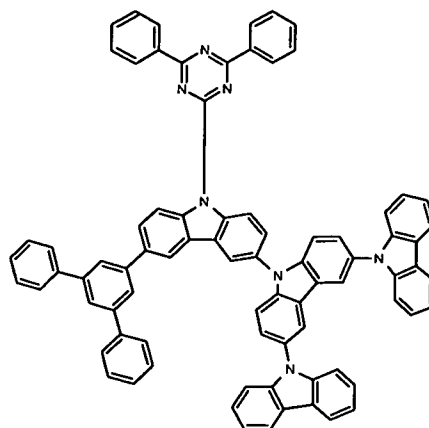
25

30

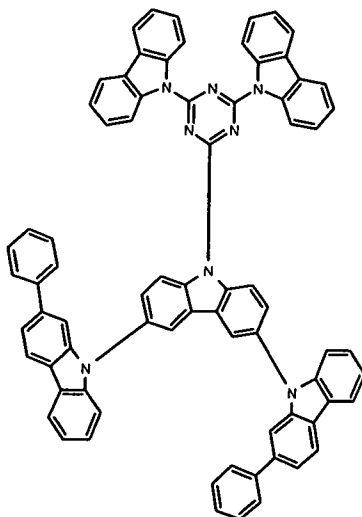
35



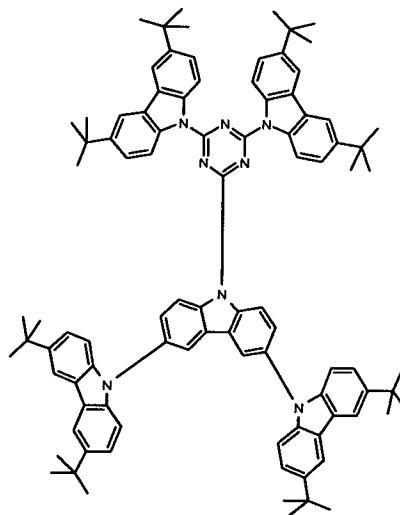
151



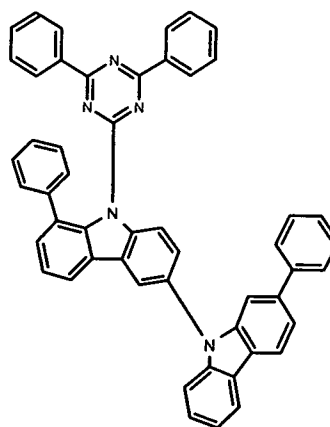
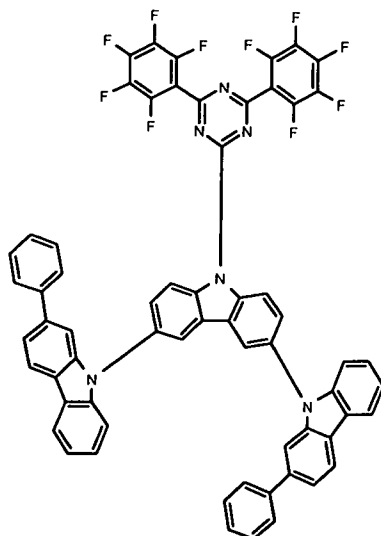
152

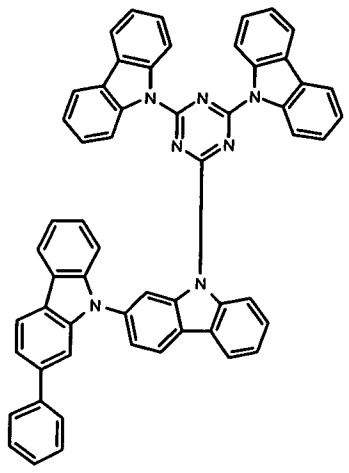
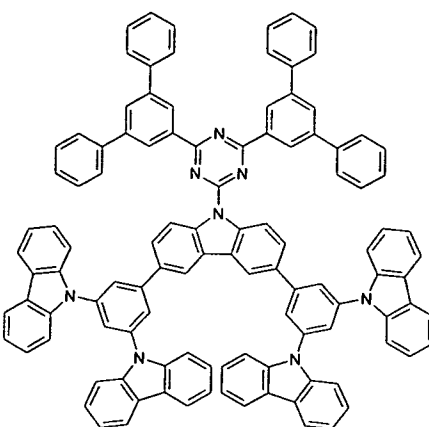
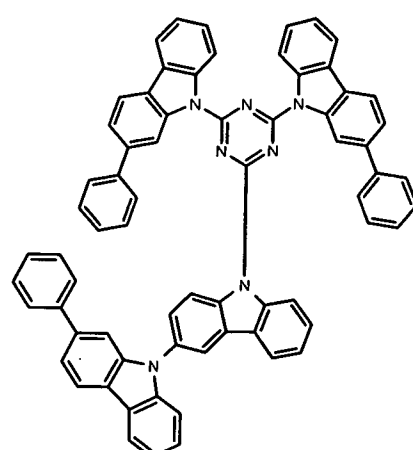
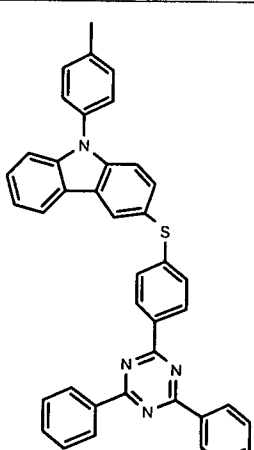
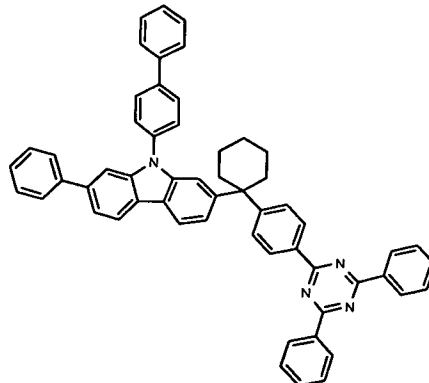
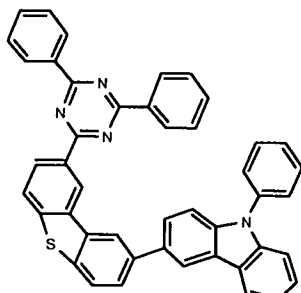


153

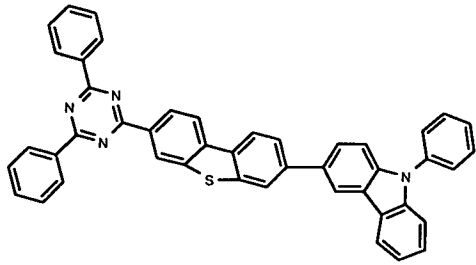


154



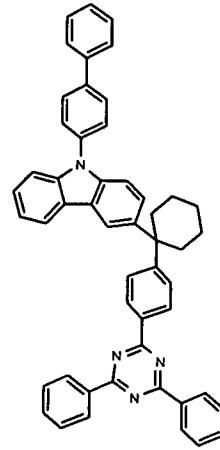
<p>5</p> <p>10</p>	<p>155</p> 	<p>156</p> 
<p>15</p> <p>20</p>	<p>157</p> 	<p>158</p> 
<p>25</p> <p>30</p>	<p>159</p> 	<p>160</p> 
<p>35</p>	<p>161</p>	<p>162</p>

5



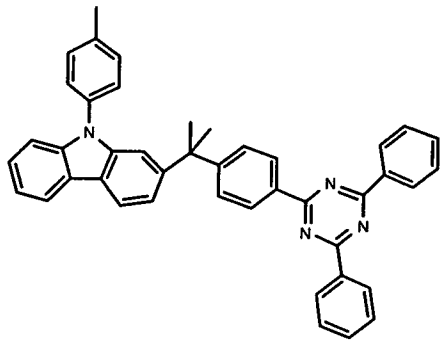
10

163



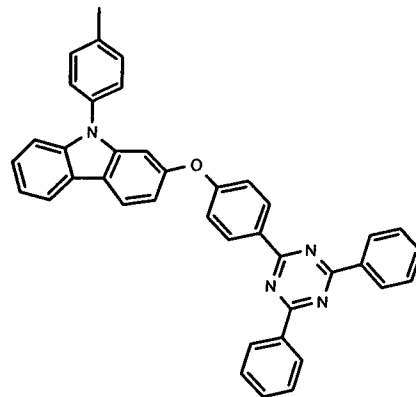
164

15



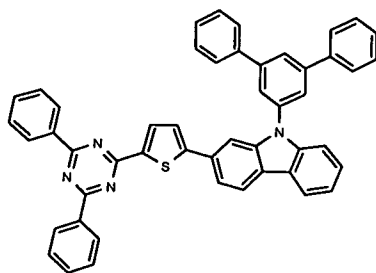
20

165



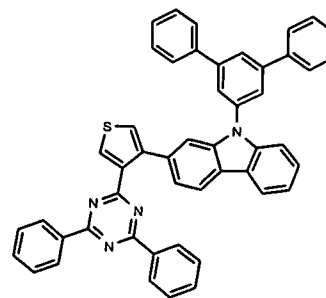
166

25



30

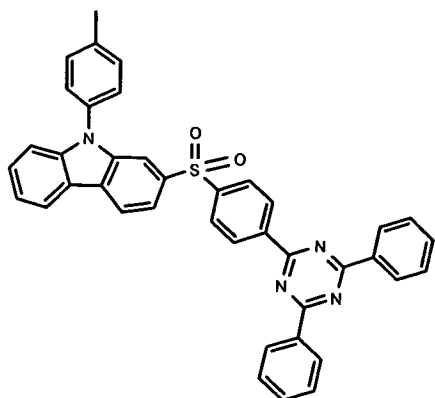
167



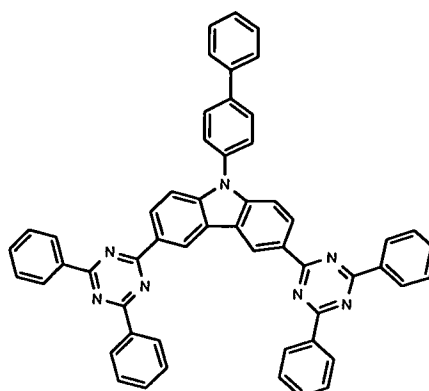
168

35

5

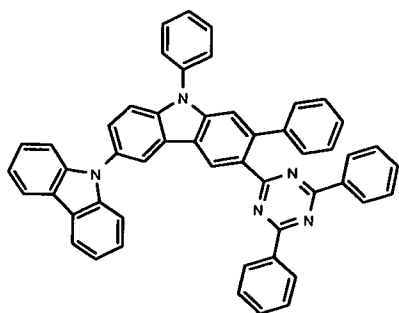


169

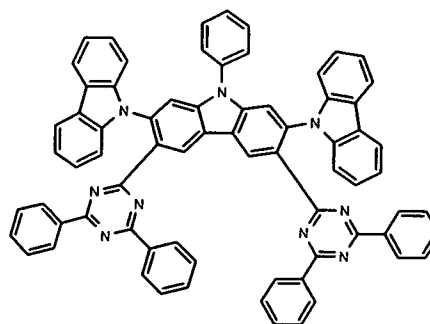


170

10

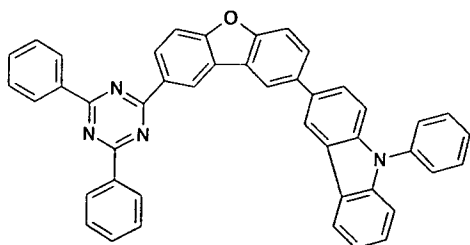


171

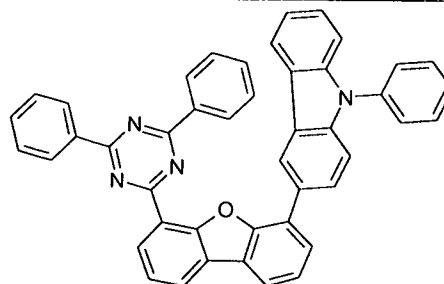


172

20

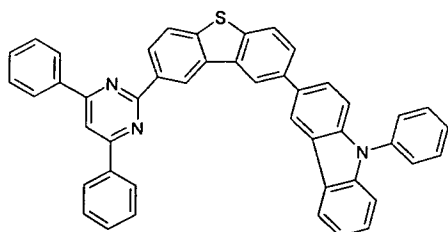


173

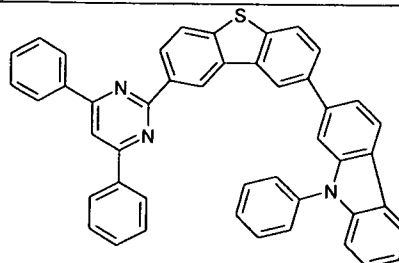


174

25

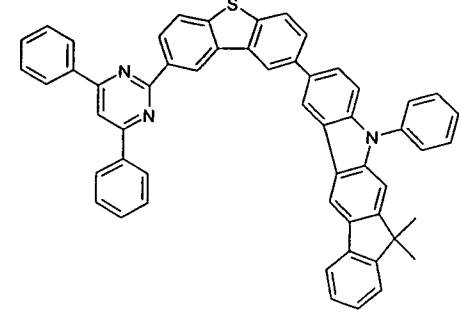
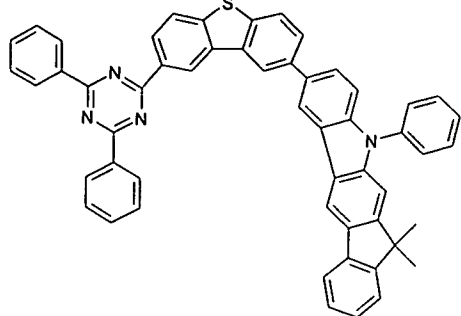
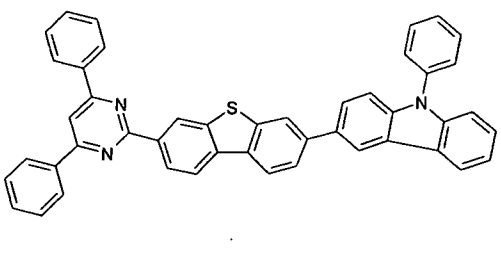
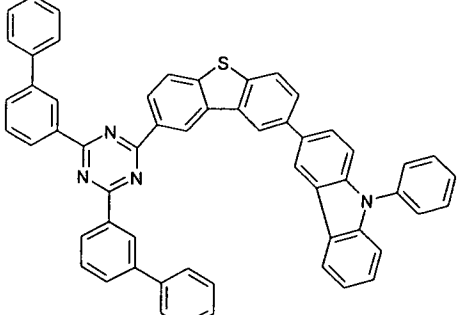
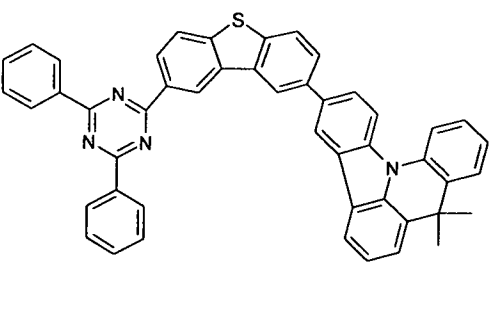
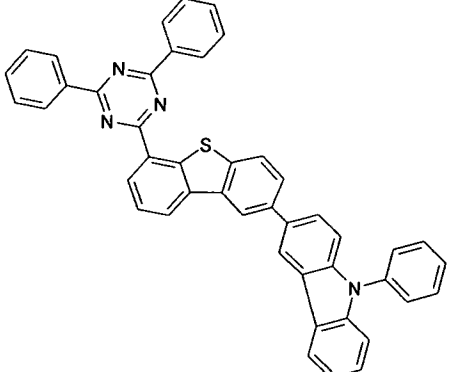
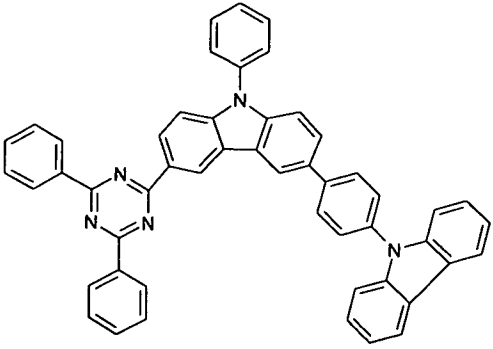
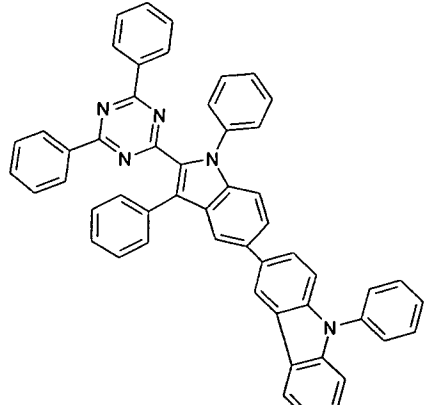


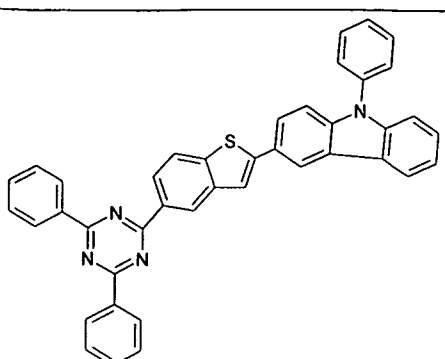
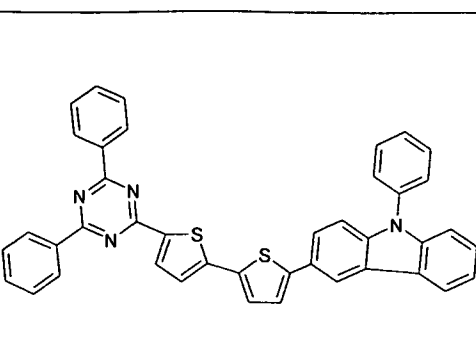
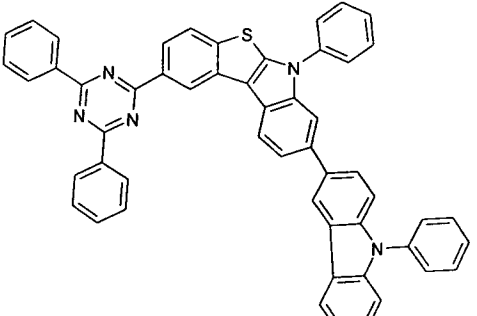
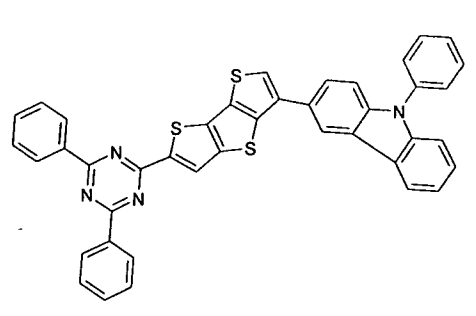
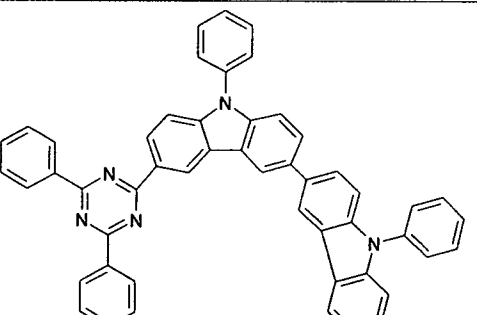
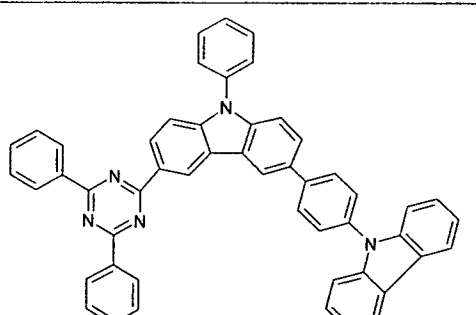
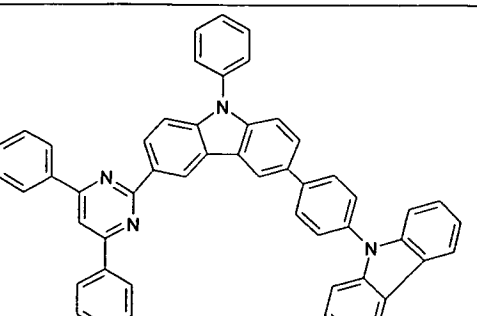
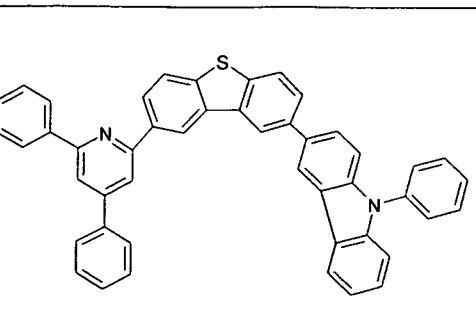
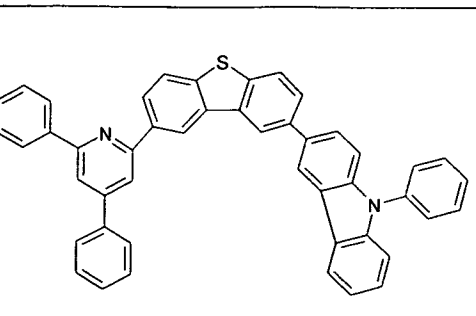
175



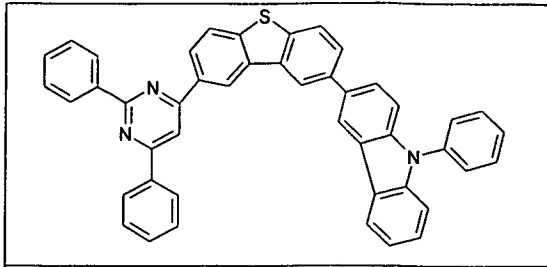
176

35

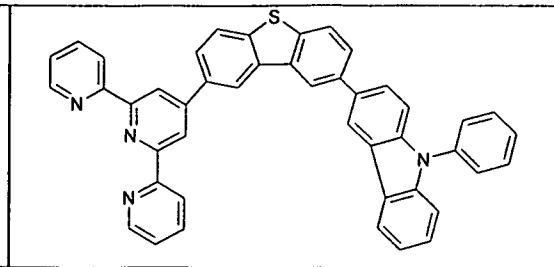
5		
	177	178
10		
15	179	180
20		
25	181	182
30		
35		

5	<p style="text-align: center;">183</p> 	<p style="text-align: center;">184</p> 
10	<p style="text-align: center;">185</p> 	<p style="text-align: center;">186</p> 
20	<p style="text-align: center;">187</p> 	<p style="text-align: center;">188</p> 
30	<p style="text-align: center;">189</p> 	<p style="text-align: center;">190</p> 
35	<p style="text-align: center;">191</p>	<p style="text-align: center;">192</p> 

5

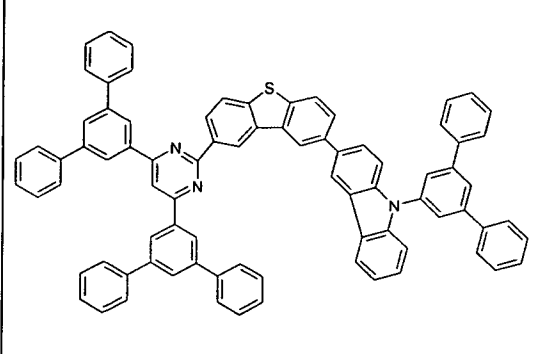


193

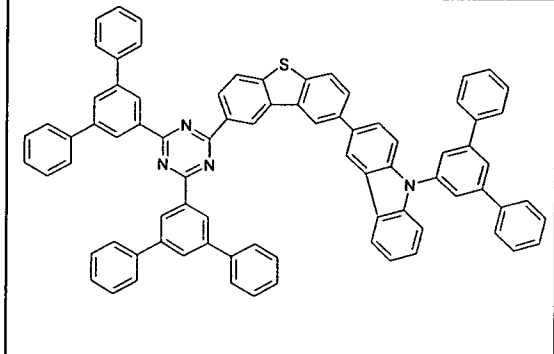


194

10

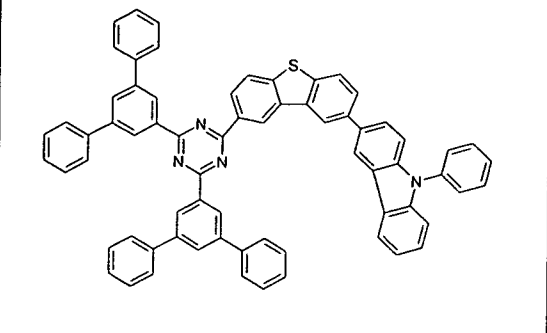


195

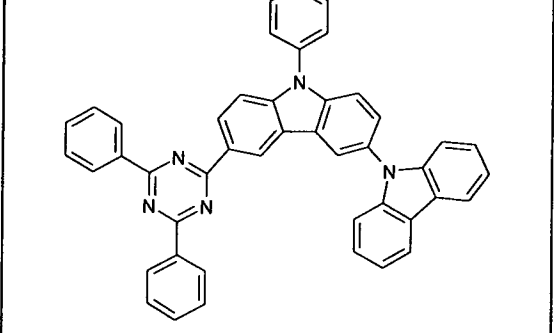


196

15



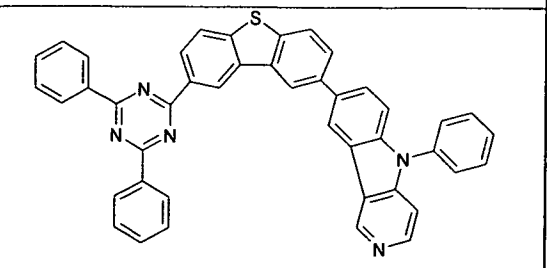
197



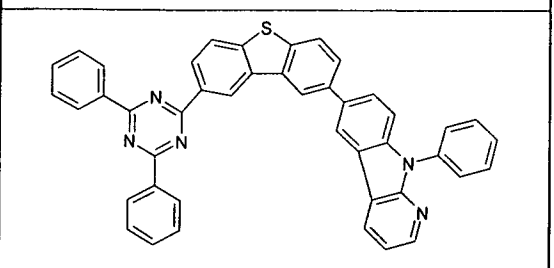
198

20

25



199

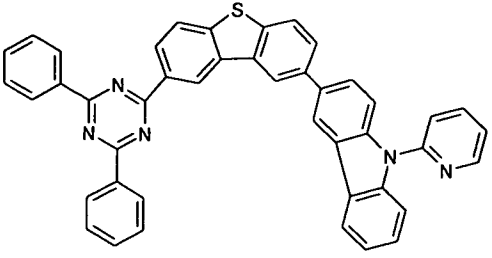
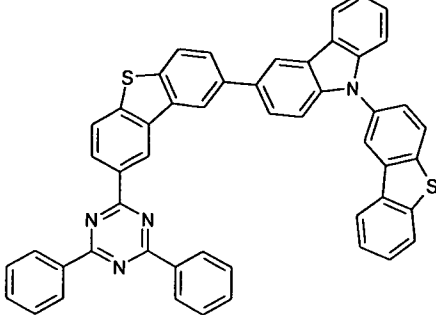
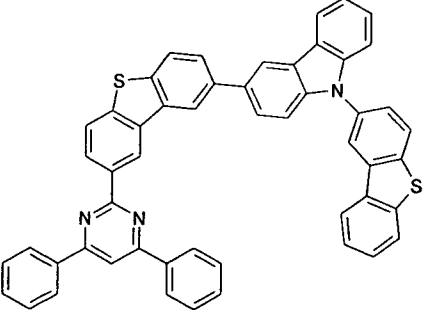
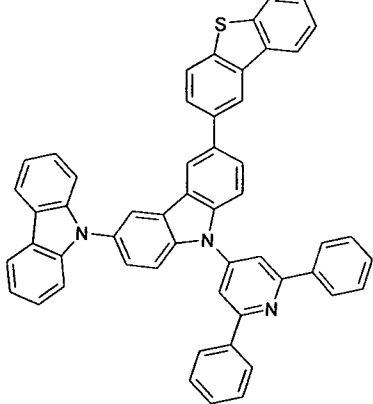
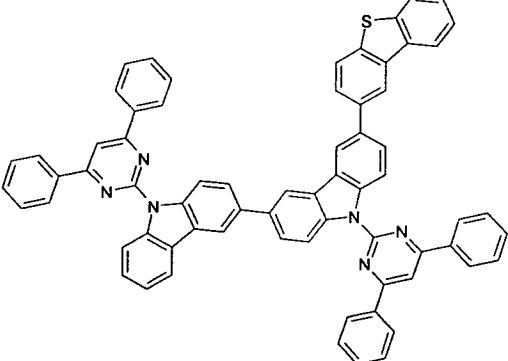
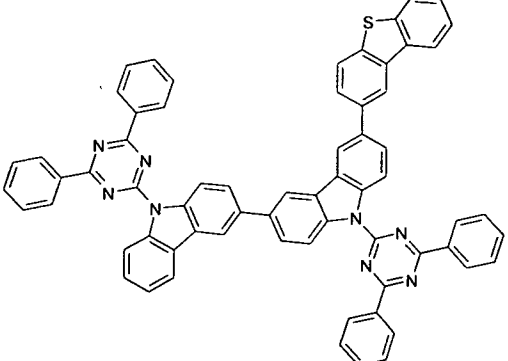


200

30

35

- 53 -

5		
	201	202
10 15		
	203	204
20 25		
	205	206

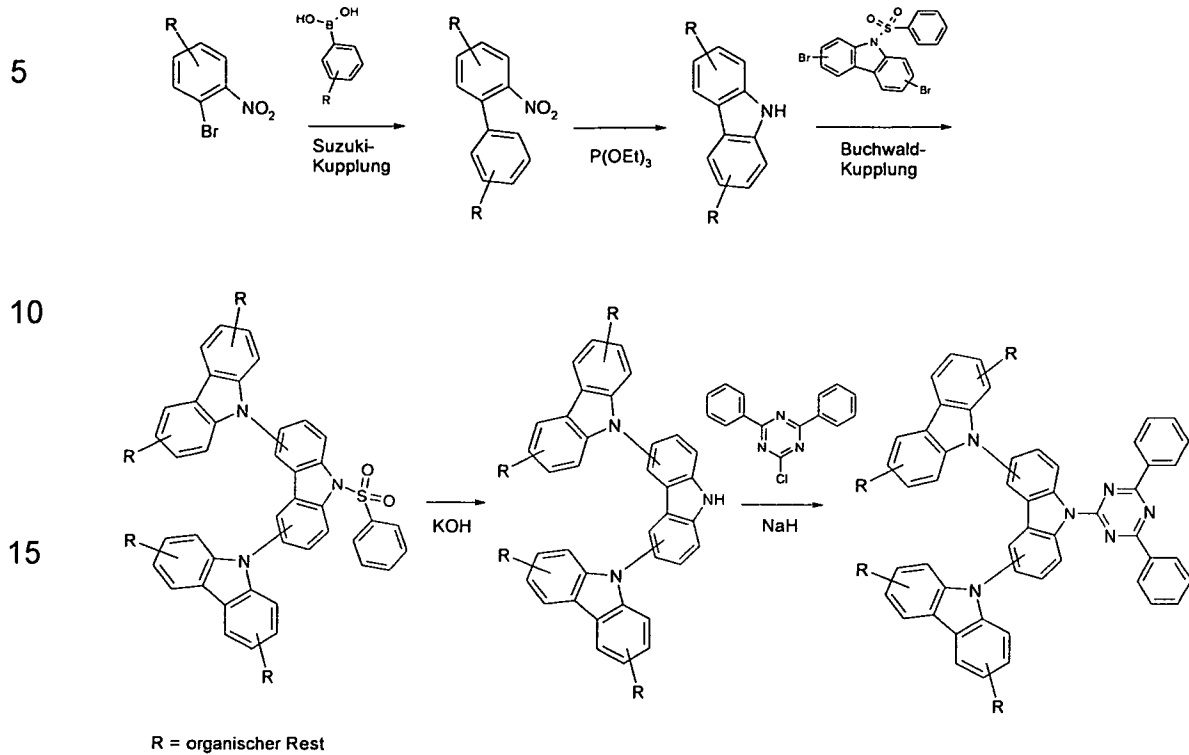
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Halogenierung, bevorzugt
Bromierung, und einer sich anschließenden metallorganischen
Kupplungsreaktion, z. B. Suzuki-Kupplung, Heck-Kupplung oder Hartwig-
Buchwald-Kupplung, hergestellt werden.

35

- 54 -

Beispiele für Synthesen von erfindungsgemäßen Verbindungen werden in den folgenden zwei Schemata gezeigt:

Schema 1



20

Die gezeigte beispielhafte Synthese geht von substituierten oder unsubstituierten Carbazolderivaten aus (Darstellung z. B. nach *Synthesis* **2005**, *10*, 1619-1624), welche in einer Buchwald-Kupplung mit einem N-Phenylsulfonyl-geschützten Carbazolderivat umgesetzt werden, das einen oder mehrere Halogensubstituenten trägt (*Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1476-1483). Die Phenylsulfonylgruppe wird unter Einwirkung von KOH abgespalten, und die freie aromatische Aminofunktion des Carbazols kann mit einem Triazinderivat in einer nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion umgesetzt werden. Auf diese Weise können auch andere Carbazolderivate mit hier nicht gezeigten Substitutionsmustern synthetisiert werden.

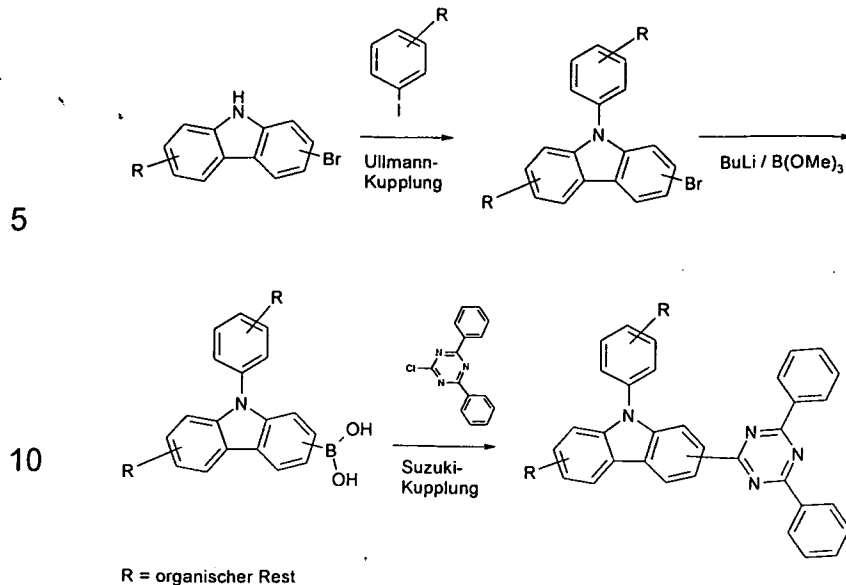
25

30

35

- 55 -

Schema 2



15 Die gezeigte Synthese geht von einem Bromcarbazolderivat aus, welches mit einer Iod-Arylverbindung (hier exemplarisch ein Phenyljodid-Derivat) in einer Ullmann-Kupplung umgesetzt wird. Anschließend wird die Bromfunktionalität in eine Boronsäurefunktionalität überführt, so dass eine Suzuki-Kupplung mit einem Chlordiphenyltriazin stattfinden kann. Auf diese Weise können Carbazolderivate, die an einem oder beiden

20 aromatischen Ringen der Carbazolgruppe mit Aryl- oder Heteroarylgruppen substituiert sind, hergestellt werden. Auch Carbazolderivate mit anderen, hier nicht gezeigten Substitutionsmustern können gemäß dem gezeigten Schema hergestellt werden.

25 Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, die oben gezeigten Syntheschemata abwandeln und die gezeigten Verfahren für die Synthese verwandter erfindungsgemäßer Strukturklassen anwenden.

30 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß den Formeln (I) oder (II), umfassend die Schritte:

- 35 a) Synthese eines substituierten Carbazolderivats, gegebenenfalls unter Einführung von Halogensubstituenten,

- 56 -

- b) Kupplung des Stickstoffatoms des Carbazolderivats in einer metallorganischen Kupplungsreaktion oder einer nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit einer Aryl- oder Heteroarylgruppe,
- 5 c) Metallorganische Kupplungsreaktion zur Einführung von Aryl- oder Heteroarylgruppen an einem oder beiden aromatischen Sechsringe der Carbazolgruppe,

wobei die Schritte b) und c) auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden können, und wobei zusätzlich auch die Einführung oder Abspaltung von Schutzgruppen erforderlich sein kann.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin zur Herstellung von Polymeren, Oligomeren oder Dendrimern verwendet werden. Dies erfolgt üblicherweise über polymerisierbare funktionelle Gruppen. Hierzu sind insbesondere solche Verbindungen geeignet, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat substituiert sind. Diese können als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere, Oligomere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität. Die Polymere können auch über vernetzbare Gruppen verfügen bzw. vernetzt sein. Insbesondere eignen sich vernetzbare Gruppen, welche dann in der Schicht der elektronischen Vorrichtung vernetzt werden.

15

20

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit Polymere, Oligomere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einer der Formeln (I) und (II), wobei an die Stelle einer oder mehrerer Reste oder H-Atome der oben definierten Verbindungen eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer tritt. Dabei können die Polymere, Oligomere oder Dendrimere konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Ebenfalls umfasst sind Mischungen (Blends) der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere mit weiteren Polymeren, Oligomeren oder Dendrimern.

30

35

Als Oligomer wird im Sinne dieser Erfindung eine Verbindung bezeichnet, welche etwa drei bis neun Wiederholungseinheiten aufweist. Als Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche zehn oder mehr Wiederholungseinheiten aufweist.

5 Diese Oligomere oder Polymere können weitere Wiederholungseinheiten enthalten. Diese weiteren Wiederholungseinheiten sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydro-phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder DE 102005037734) und/oder Metallkomplexen, insbesondere ortho-metallierten Iridium- und Platinkomplexen. Dabei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Polymere auch mehrere verschiedene Wiederholungseinheiten aufweisen können, welche aus einer oder mehreren der oben genannten Gruppen ausgewählt sind.

20 Für das Aufbringen aus Lösung sind Lösungen bzw. Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich.
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch Formulierungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder (II) oder
25 mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) oder (II) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel.

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

35

- 58 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden und/oder als Elektronentransportmaterial eingesetzt

10 Auch in Polymeren, Oligomeren oder Dendrimeren können Verbindungen gemäß einer der Formeln (I) bis (II) als elektronentransportierende Einheit und/oder als Matrix für phosphoreszierende Emitter eingesetzt werden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) als Matrixmaterialien in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Bevorzugt werden sie dabei als Matrixmaterialien für einen oder mehrere phosphoreszierende Emitter eingesetzt.

20 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mischungen, enthaltend mindestens einen phosphoreszierenden Emitter sowie mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (I) bis (II).

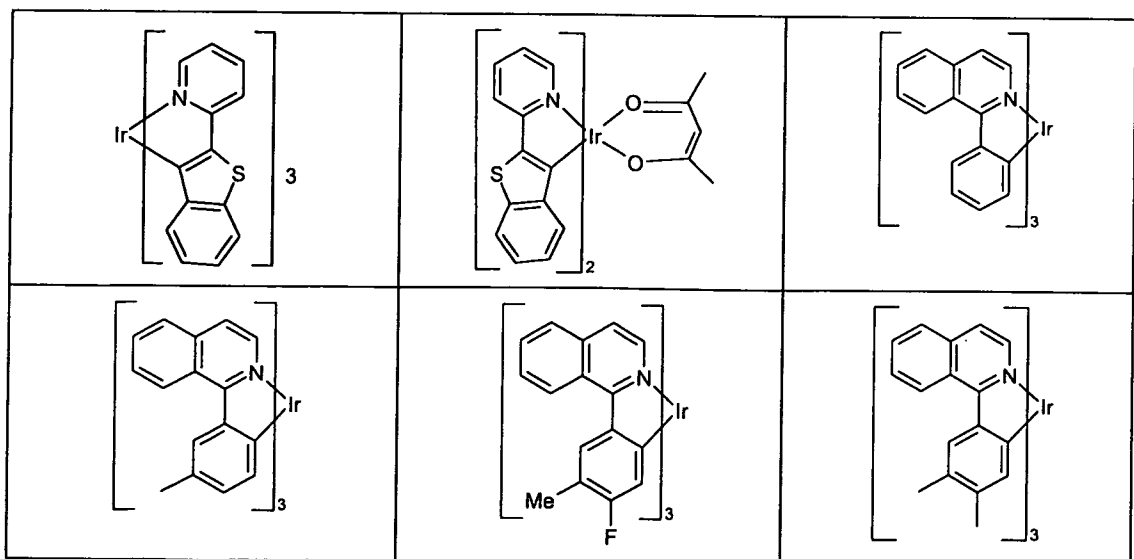
25 Die Mischung aus der erfindungsgemäßen Verbindung und dem Emitter, die in der emittierenden Schicht eingesetzt wird, enthält bevorzugt zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der erfindungsgemäßen Verbindung bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält
30 die Mischung zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

35

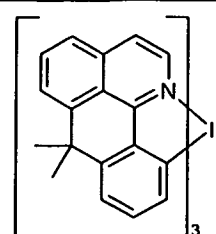
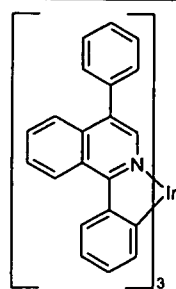
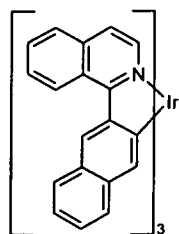
Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer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

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

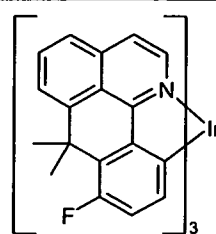
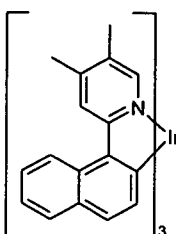
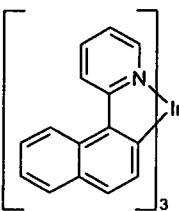
Besonders geeignete phosphoreszierende Dotanden stellen weiterhin die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen dar.



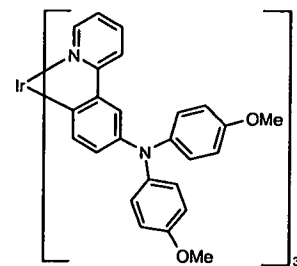
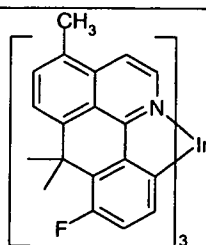
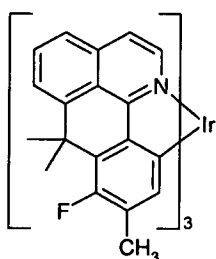
5



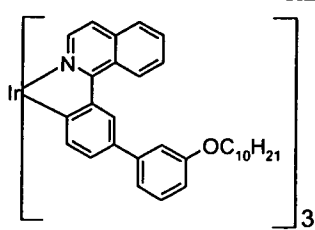
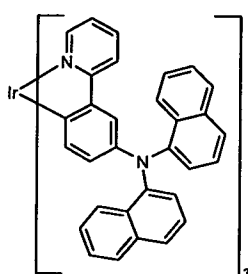
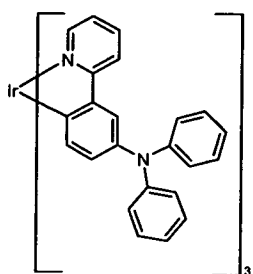
10



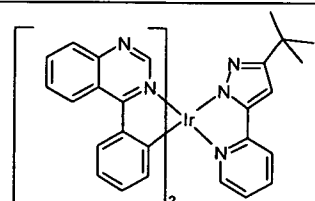
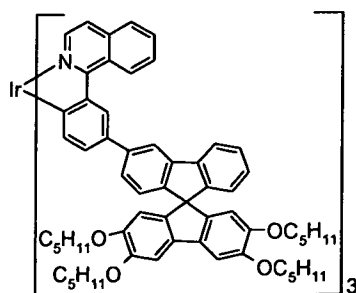
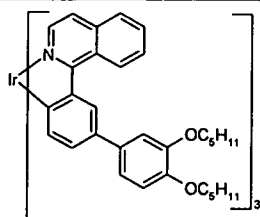
15



20

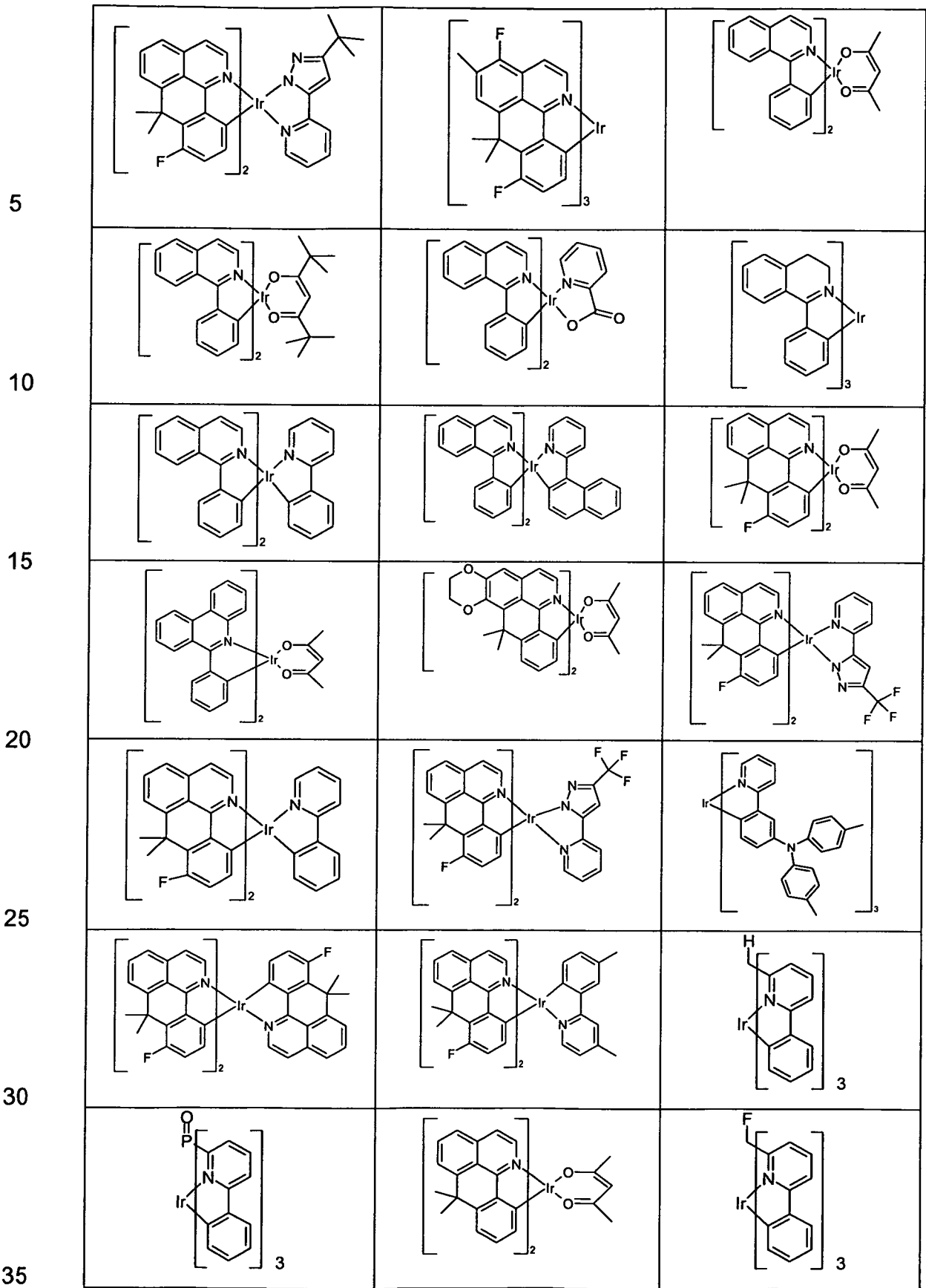


25



30

35



5

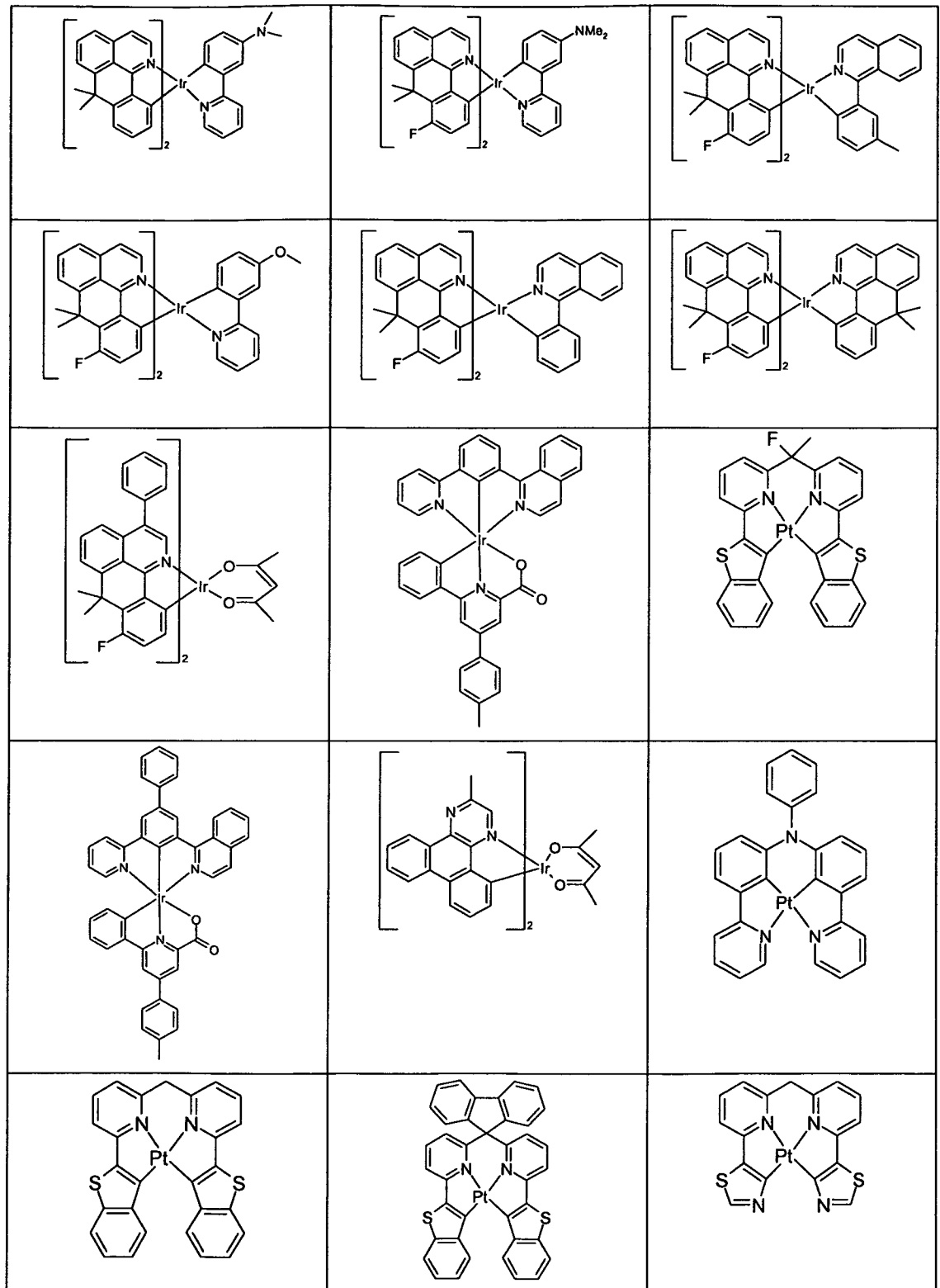
10

15

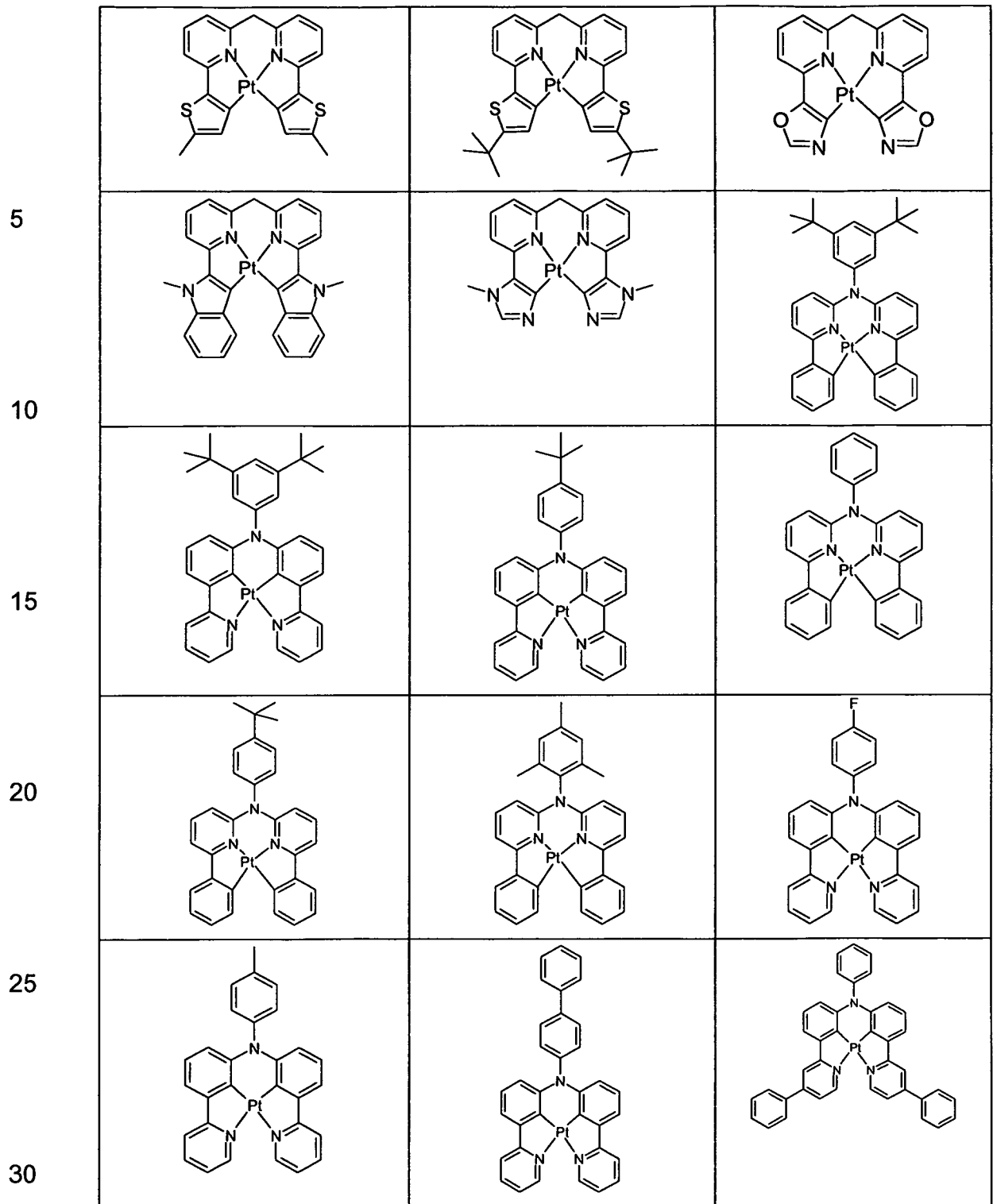
20

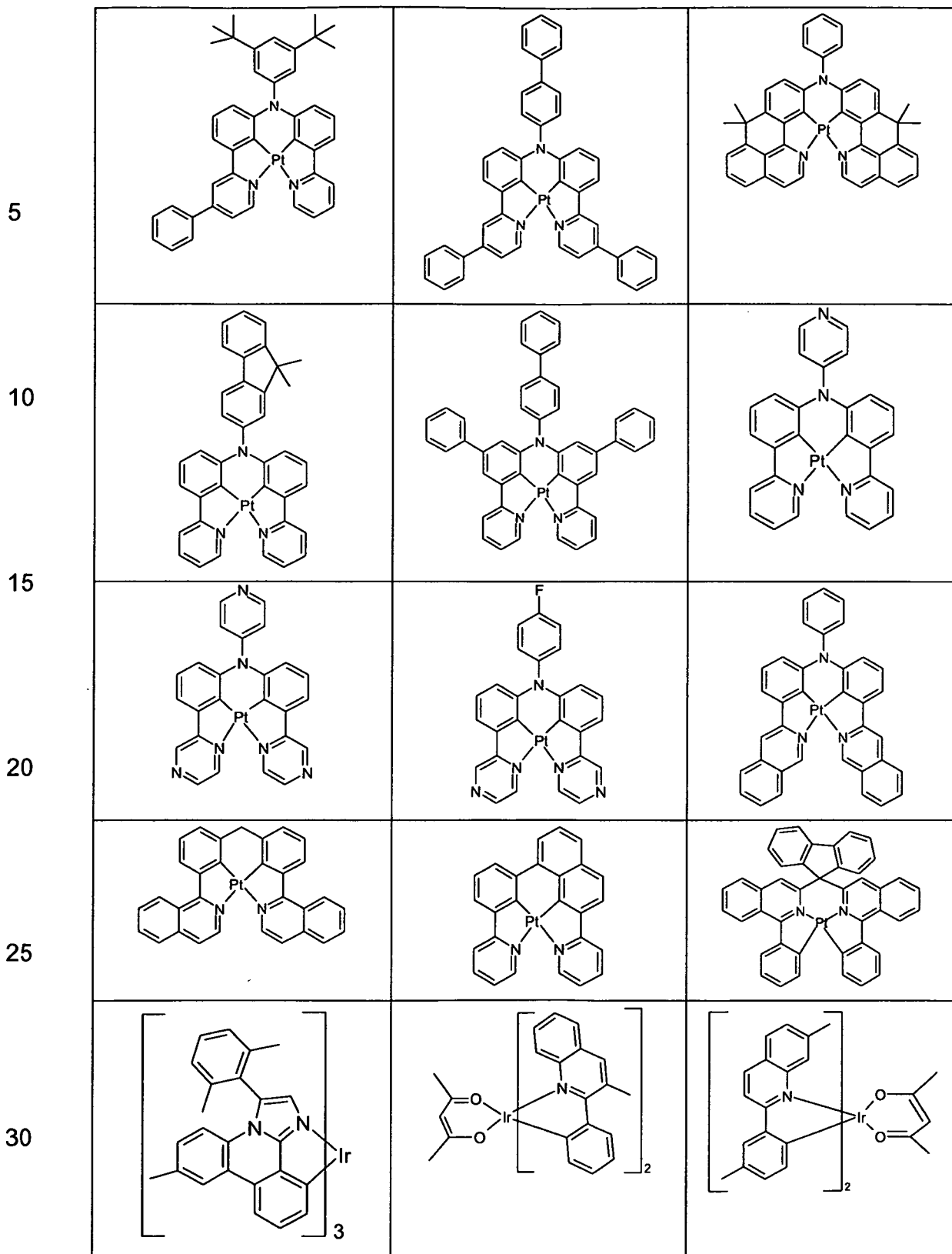
25

30

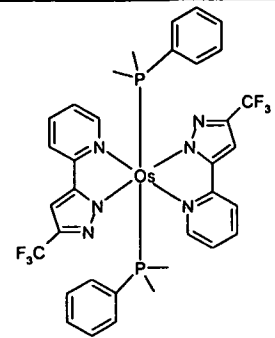
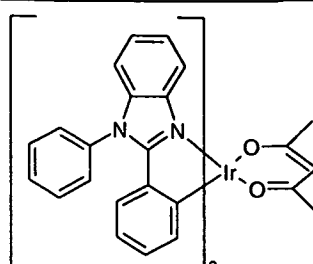
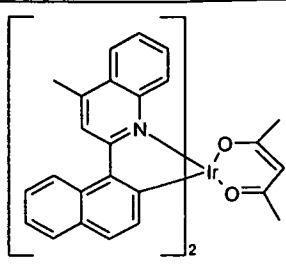


35

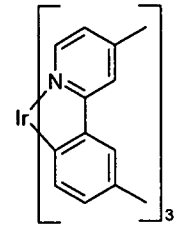
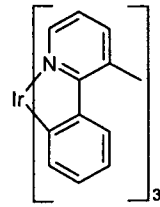
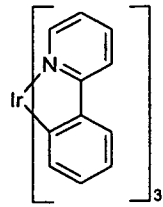




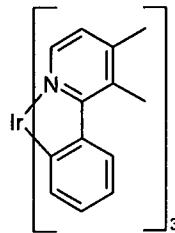
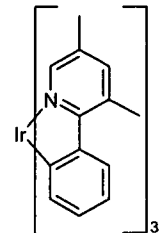
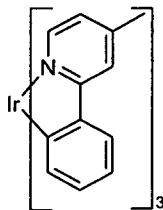
5



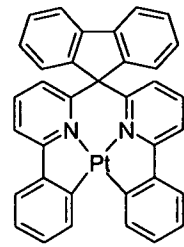
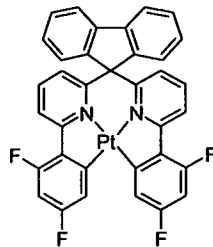
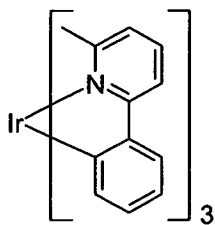
10



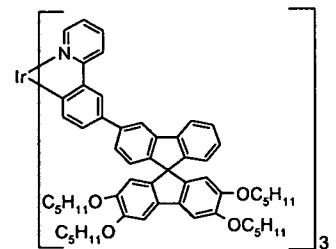
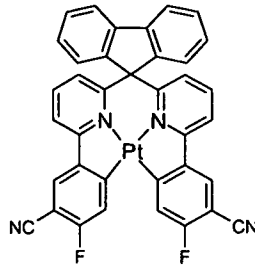
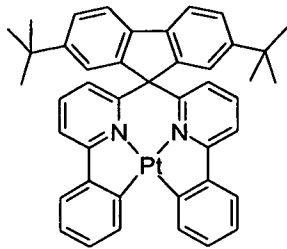
15



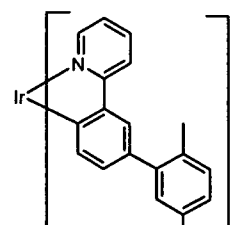
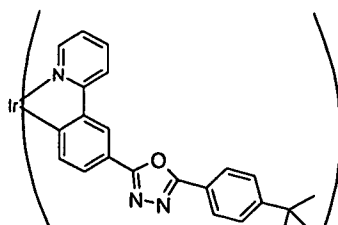
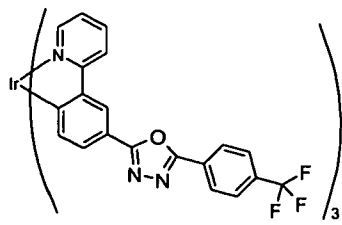
20



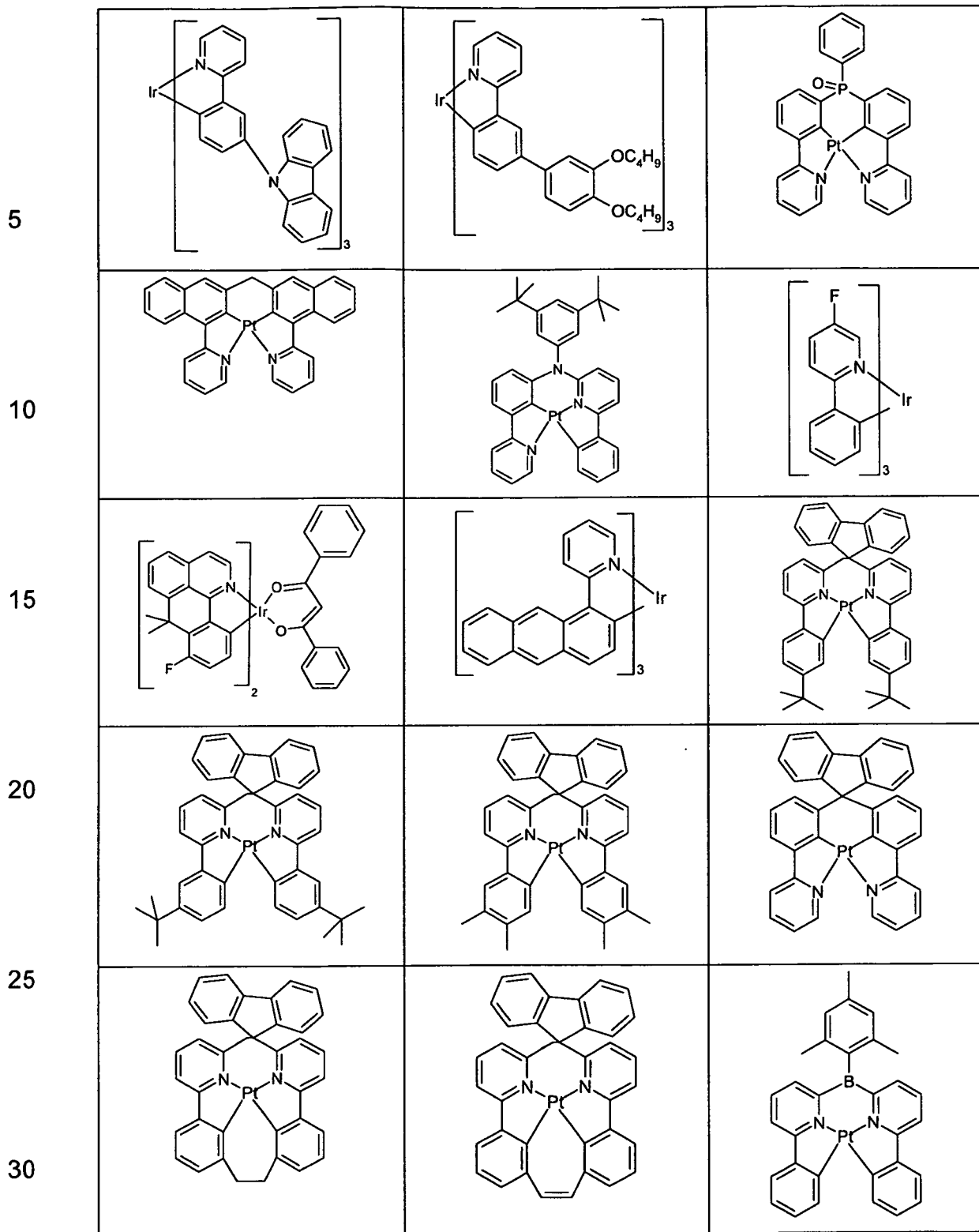
25

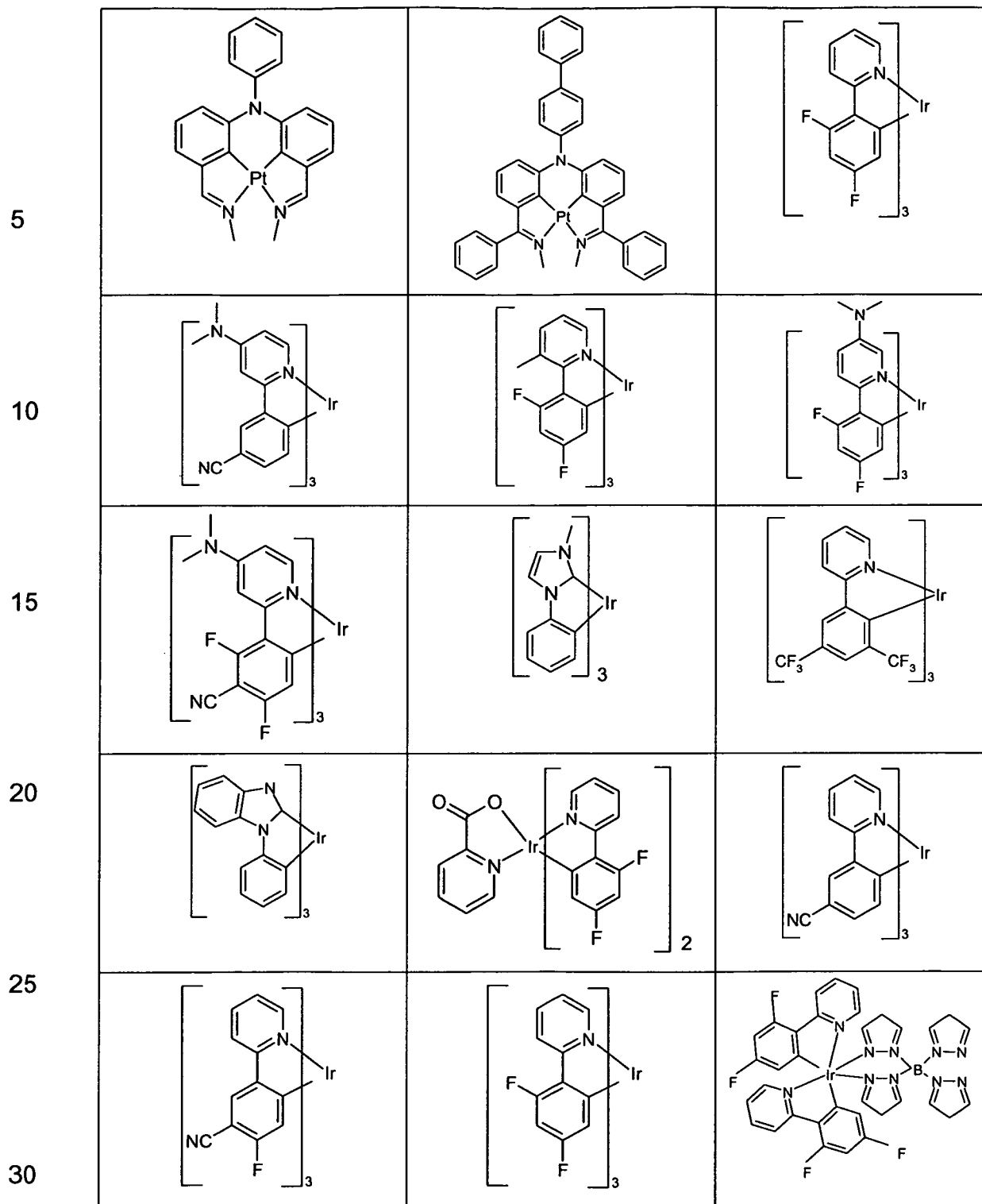


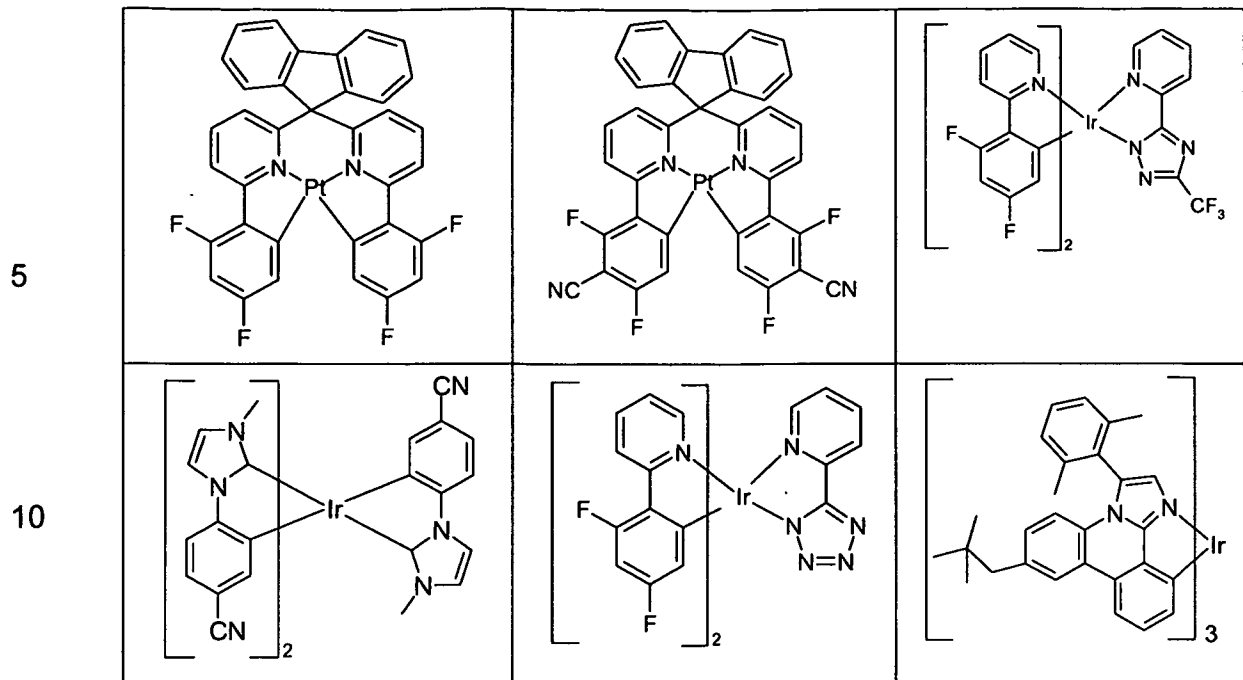
30



35







15 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombi-

20 können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder WO 10/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in

25 WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß

30 WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 10/015306, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß

35 WO 10/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 10/003475, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung

35

DE 102009023155.2, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009048791.3.

Es kann auch bevorzugt sein, zwei oder mehr unterschiedliche phosphoreszierende Emitter in einer emittierenden Schicht zu verwenden, insbesondere Emitter, welche unterschiedliche Emissionsmaxima haben. So ist es durch Einsatz beispielsweise eines grün und eines rot phosphoreszierenden Emitters möglich, rote Lumineszenz mit einer verbesserten Effizienz zu erzielen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Besonders bevorzugt ist es in diesem Fall, dass die Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) eine oder mehrere elektronenarme heteroaromatische Gruppen aufweisen, beispielsweise Triazin oder Pyrimidin.

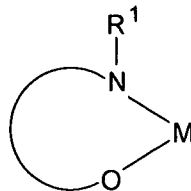
Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterial in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt, so können sie auch erfindungsgemäß in Kombination mit einer organischen oder anorganischen Alkalimetallverbindung eingesetzt werden. Dabei bedeutet „in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung“, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen und die Alkalimetallverbindung entweder als Mischung in einer Schicht oder separat in zwei aufeinander folgenden Schichten vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die erfindungsgemäßen Verbindungen und die organische Alkalimetallverbindung als Mischung in einer Schicht vor.

Unter einer organischen Alkalimetallverbindung im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, welche mindestens ein Alkalimetall, also Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, enthält und welche weiterhin mindestens einen organischen Liganden enthält. Geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind beispielsweise die in WO 07/050301, WO 07/050334 und EP 1144543 offenbarten Verbindungen. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

- 70 -

Bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formel (B),

5



Formel (B)

10

wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, die gebogene Linie zwei oder drei Atome und Bindungen darstellt, welche erforderlich sind, um mit M einen 5- oder 6-Ring zu ergänzen, wobei diese Atome auch durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können, und M ein Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, darstellt.

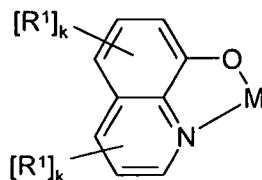
15

Dabei ist es möglich, dass der Komplex gemäß Formel (B) in monomerer Form vorliegt, wie oben abgebildet, oder dass er in Form von Aggregaten vorliegt, beispielsweise aus zwei Alkalimetallionen und zwei Liganden, vier Alkalimetallionen und vier Liganden, sechs Alkalimetallionen und sechs Liganden oder andere Aggregate.

20

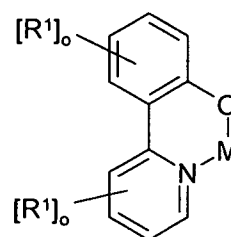
Bevorzugte Verbindungen der Formel (B) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (B') und (B''),

25



Formel (B')

30



Formel (B'')

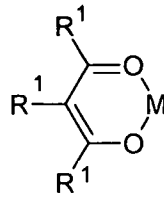
35

wobei k gleich 0, 1, 2 oder 3 ist und o gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und die übrigen verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben.

- 71 -

Weitere bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (C),

5



Formel (C)

10

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

15

Bevorzugt ist das Alkalimetall M ausgewählt aus Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Lithium und Natrium, ganz besonders bevorzugt Lithium.

20

Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel (B'), insbesondere mit M = Lithium. Ganz besonders bevorzugt ist weiterhin die Index k = 0. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich also um unsubstituiertes Lithiumchinolinat.

25

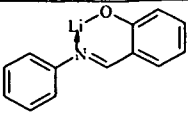
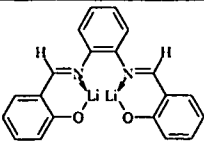
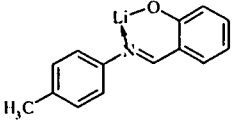
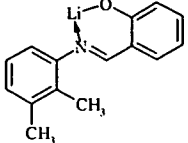
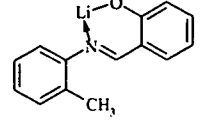
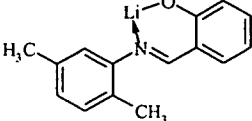
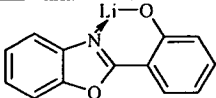
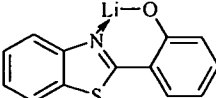
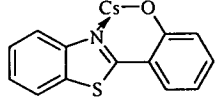
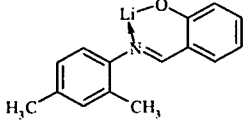
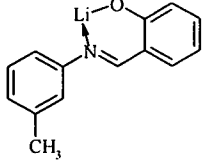
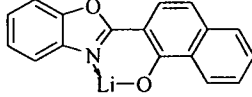
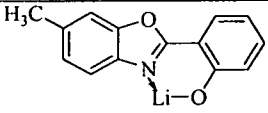
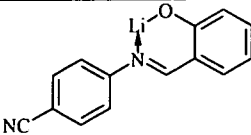
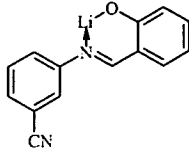
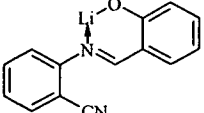
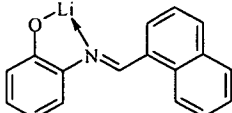
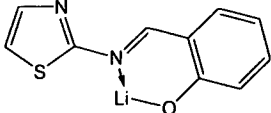
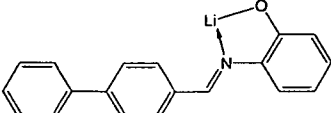
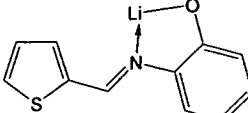
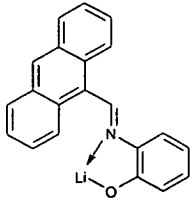
Ganz besonders bevorzugt enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine Mischung aus einer erfindungsgemäßen Verbindung, welche eine elektronenarme heteroaromatische Gruppe enthält und einer organischen Alkalimetallverbindung der Formel (B'), bevorzugt mit M = Lithium, insbesondere unsubstituiertes Lithiumchinolinat.

30

Beispiele für geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.

35

(1)	(2)	(3)

			
	(4)	(5)	(6)
5			
	(7)	(8)	(9)
10			
	(10)	(11)	(12)
15			
	(13)	(14)	(15)
20			
	(16)	(17)	(18)
25			
	(19)	(20)	(21)
30			
	(22)	(23)	(24)

5	(25)	(26)	(27)
10	(28)	(29)	(30)
15	(31)	(32)	(33)
20	(34)	(35)	(36)
25	(37)	(38)	(39)
30	(40)	(41)	(42)
35	(43)	(44)	(45)

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung und die organische oder anorganische Alkalimetallverbindung in einer Mischung vorliegen, beträgt das Verhältnis der erfindungsgemäßen Verbindung zur organischen Alkalimetallverbindung bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30, ganz besonders bevorzugt 30:70 bis 50:50, insbesondere 30:70 bis 45:55, jeweils bezogen auf das Volumen. Besonders bevorzugt liegt also die organische Alkalimetallverbindung in höherem Anteil vor als die erfindungsgemäße Verbindung.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung und die organische oder anorganische Alkalimetallverbindung in einer Mischung vorliegen, beträgt die Schichtdicke dieser Elektronentransportschicht bevorzugt zwischen 3 und 150 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 nm, insbesondere zwischen 15 und 40 nm.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung und die organische oder anorganische Alkalimetallverbindung in zwei aufeinanderfolgenden Schichten vorliegen, so beträgt die Schichtdicke der Schicht, welche die erfindungsgemäße Verbindung enthält, bevorzugt zwischen 3 und 150 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 100 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 nm, insbesondere zwischen 15 und 40 nm. Die Schichtdicke der Schicht, welche die organische oder anorganische Alkalimetallverbindung enthält und welche zwischen der Schicht mit der erfindungsgemäßen Verbindung und der Kathode angeordnet ist, beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 20 nm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 nm, insbesondere zwischen 1.5 und 3 nm.

Es ist weiterhin ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, dass die erfindungsgemäße Verbindung als Lochblockiermaterial eingesetzt wird. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochblockierschicht eingesetzt, insbesondere in einer phosphoreszierenden OLED. Eine Lochblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, welche

35

- 75 -

zwischen einer emittierenden Schicht und einer Elektronentransportschicht angeordnet ist.

Es ist weiterhin ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen als Lochtransportmaterial und/oder als Lochinjektionsmaterial eingesetzt werden. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einer der Formeln (I) oder (II), oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer, wie oben definiert.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Photorezeptoren oder organischen Laserdioden (O-Laser), besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält. Zusätzlich können noch jeweils eine oder mehrere Elektronentransportschichten und/oder Lochtransportschichten und/oder weitere Schichten enthalten sein. Eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode, die eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Polymere, Oligomere oder Dendrimere enthält.

Außer Kathode, Anode und mindestens einer der bereits genannten Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Elektronenblockierschicht, Excitonenblockierschicht, Lochblockierschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder eine Charge-Generation Layer (T. Matsumoto *et al.*, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5)). Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. So werden insbesondere bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit elektronenleitenden Matrixmaterialien weiterhin sehr gute Ergebnisse erhalten, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Elektronentransportschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt. Alternativ kann das Matrixmaterial auch gleichzeitig in einer Elektronentransportschicht als Elektronentransportmaterial dienen. Ebenfalls kann es bevorzugt sein, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochtransportschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Lochinjektionsschicht oder an die Anode grenzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass mehrere emittierende Verbindungen in derselben Schicht oder in unterschiedlichen Schichten verwendet werden. Dabei kann die erfindungsgemäße Verbindung beispielsweise in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial oder in einer Elektronentransportschicht als Elektronentransportmaterial oder in einer Lochtransportschicht als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Verbindungen können auch in mehreren der genannten Schichten eingesetzt werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende

Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, oranges oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei eine oder mehrere dieser Schichten eine Verbindung gemäß einer der Formeln (I) oder (II) als Matrixmaterial
5 enthalten kann und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Auch die Verwendung von mehr als drei emittierenden Schichten kann bevorzugt sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission
10 Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen. Alternativ und/oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen in solchen Systemen auch in einer Lochtransportschicht oder Elektronentransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden sein.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/
20 oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 05/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht
25 als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 09/030981 beschrieben.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie
30 beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie
35 beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Ebenso bevorzugt

- sind Metalllegierungen, insbesondere Legierungen aus einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall und Silber, besonders bevorzugt eine Legierung aus Mg und Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen.
- 5 Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, CsF, Cs₂CO₃, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.
- 10 Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV gegen Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metall-
- 15 oxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x, WoO₃) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-Laser) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders
- 20 bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.
- Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert,
- 25 kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.
- Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung,
- 30 dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner
- 35 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es sei aber angemerkt, dass der Anfangsdruck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, 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 einer der Formeln (I) bis (II) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Diese Verfahren zur Herstellung von Schichten eignen sich insbesondere auch für Polymere, Oligomere oder Dendrimere.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß einer der Formeln (I) bis (II) und einen phosphoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen. Ebenso kann die emittierende Schicht enthaltend eine der erfindungsgemäßen Verbindungen und einen phosphoreszierenden Dotanden im Vakuum aufgedampft werden und eine oder mehrere andere Schichten können aus Lösung aufgebracht werden. Alternativ oder ergänzend ist es beispielsweise auch möglich, eine emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und darauf eine Elektronentransportschicht enthaltend eine erfindungsgemäße

- 80 -

Verbindung, ggf. in Kombination mit einer organischen Alkalimetall-
verbindung, im Vakuum aufzudampfen.

5 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von
ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen
enthaltend Verbindungen gemäß einer der Formeln (I) bis (II) bzw. die
oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

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

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für die
Verwendung als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emitter und
führen in dieser Verwendung zu guten Effizienzen, hohen Lebens-
15 dauern und geringen Betriebsspannungen.
2. Die Leistungseffizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im
Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, insbesondere
bei Verwendung dicker Schichten. Dies gilt insbesondere bei
20 Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung in einer
Elektronentransportschicht.
3. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich
zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in
25 einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt, insbesondere bei
Verwendung dicker Schichten.
4. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenz-
30 vorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung
auf.
5. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvor-
richtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf. Die verbesserte
35 Effizienz ist möglicherweise auf eine verbesserte Elektroneninjektion

- 81 -

aus der Elektronentransportschicht in die emittierende Schicht zurückzuführen.

5 Abschließend soll angemerkt werden, dass alle bevorzugten und alle nicht als explizit bevorzugt genannten Merkmale der oben genannten erfindungsgemäßen Verbindungen, ihrer Verwendung in elektronischen Vorrichtungen und der elektronischen Vorrichtungen selbst beliebig miteinander kombiniert werden können. Alle resultierenden Kombinationen sind ebenfalls Bestandteil dieser Erfindung.

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

15

20

25

30

35

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

5

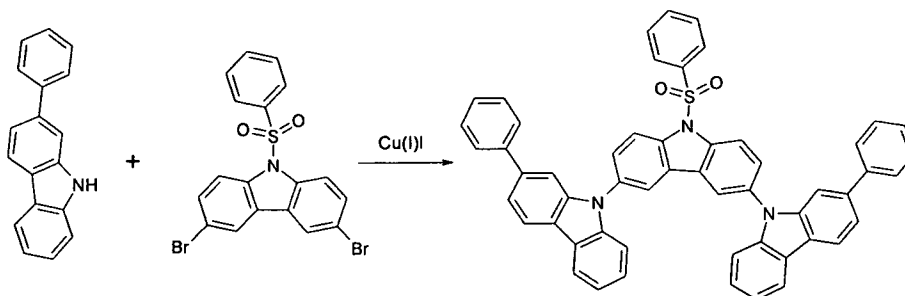
Als Ausgangspunkt der Synthesen können z.B. 2-Phenylcarbazol (Synthesis **2005**, *10*, 1619-1624), 3,6-Dibromo-9-(phenylsulfonyl)-9H-carbazol (Organic & Biomolecular Chemistry **2004**, *2*, 1476-1483), 9-Phenyl-9H-carbazol-3-boronsäure (Synlett **2006**, *17*, 2841-2845), 2,8-Dibromodibenzothiophen (Journal of Organic Chemistry **2004**, *69*, 8177-8182) oder 7-Bromo-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-azaindeno[2,1-b]fluoren (noch nicht offengelegte Anmeldung DE 102009023155.2) dienen.

15

Synthesebeispiele Stufe A:

3,3''-Bis(phenyl)-9'-[(phenylsulfonyl)]-9,3':6',9''-ter-9H-carbazol (A1)

20



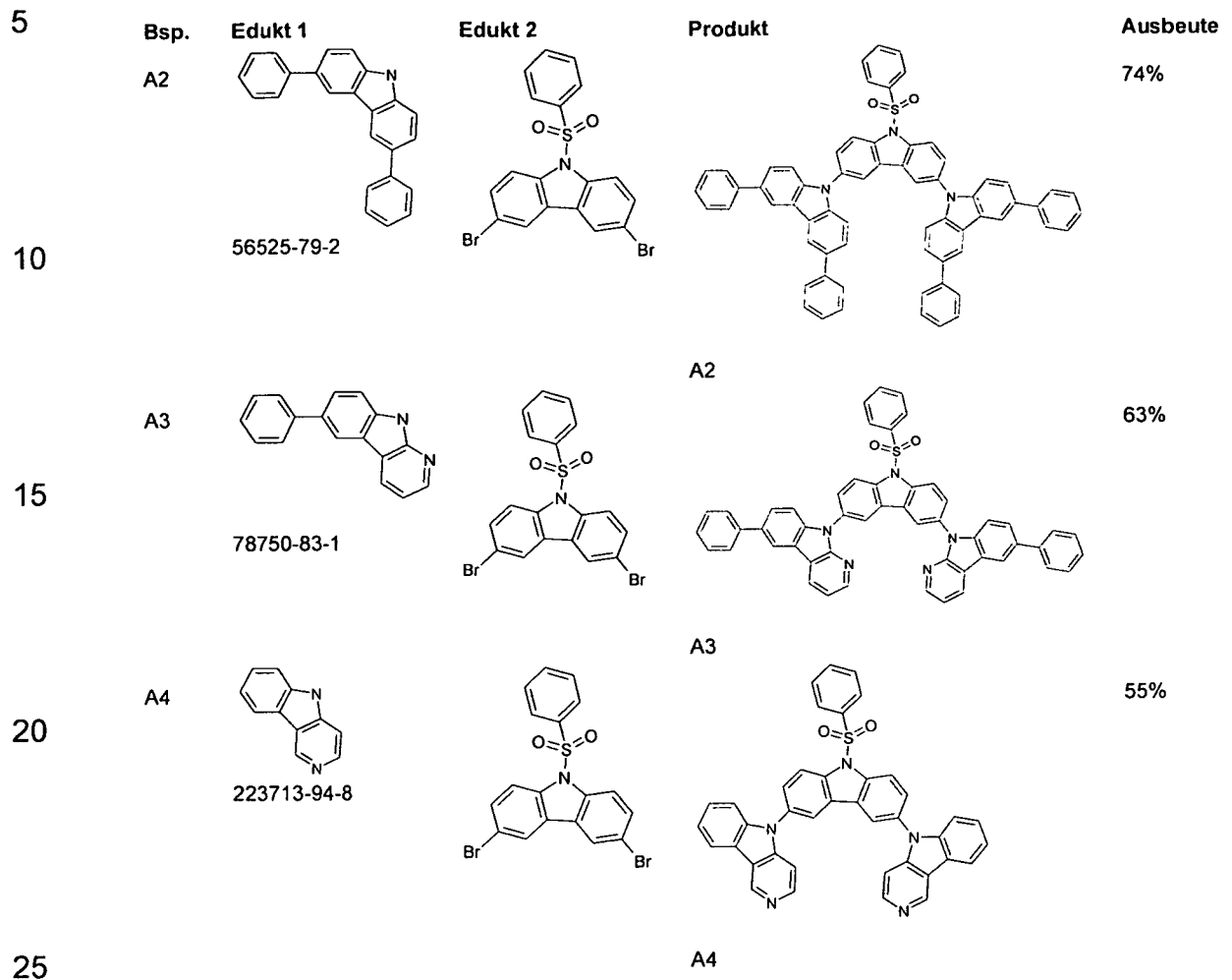
25

Eine gut gerührte Suspension von 56.9 g (234 mmol) 2-Phenylcarbazol, 54.4 g (117 mmol) 3,6-Dibromo-9-(phenylsulfonyl)-9H-carbazol und 416.4 g (1961 mmol) Kaliumphosphat in 1170 ml Dioxan und wird mit 8.0 g (42.2 mmol) Kupfer(I)iodid und 11.7 ml (97.5 mmol) *trans*-Cyclohexandiamin versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen. Ausbeute: 80 g (101 mmol), 86 %.

30

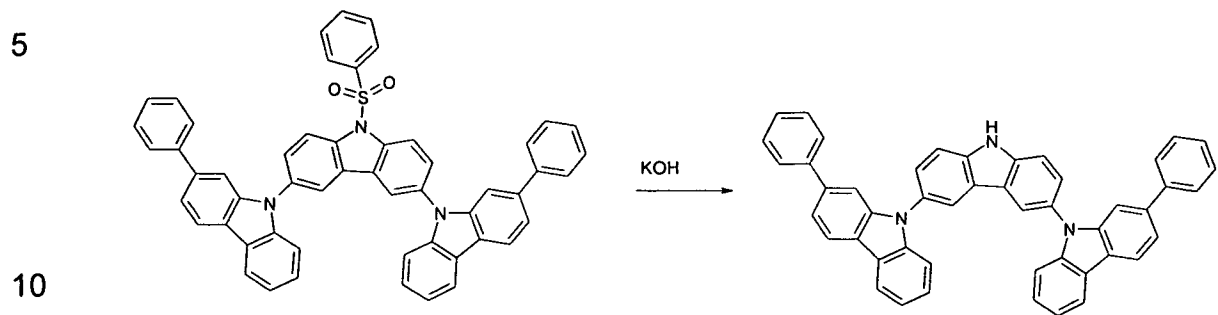
35

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt (falls vorhanden, ist bei Edukten die CAS-Nummer angegeben):



30

35

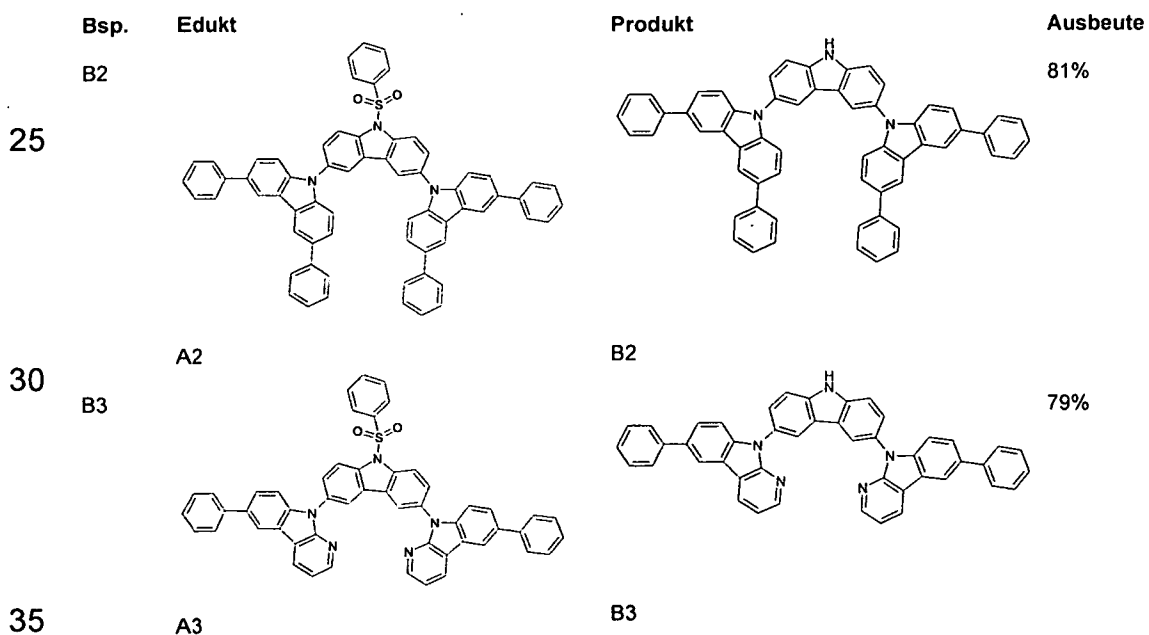
Synthesebeispiele Stufe B:**3,3''-Bis(phenyl)- 9,3':6',9''-ter-9H-carbazol (B1)**

15

97 g (123 mmol) 3,3''-Bis(phenyl)-9'-[(phenyl)sulfonyl]- 9,3':6',9''-ter-9H-carbazol und 48 g (856 mmol) Kaliumhydroxid in 65 ml Dimethylsulfoxid und 21 ml Wasser werden 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur gekühlt und mit 1M HCl-Lösung neutralisiert. Daraufhin wird mit Dichloromethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Heptan/Essigsäureethylester 10:1). Ausbeute: 64.8 g (100 mmol), 80 %.

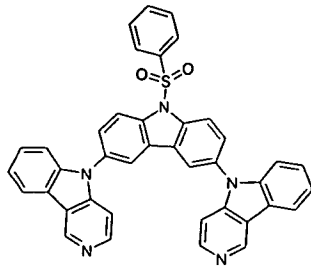
20

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:



- 85 -

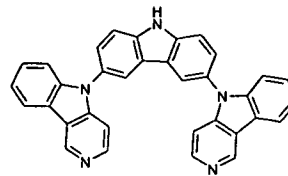
B4



5

A4

80%



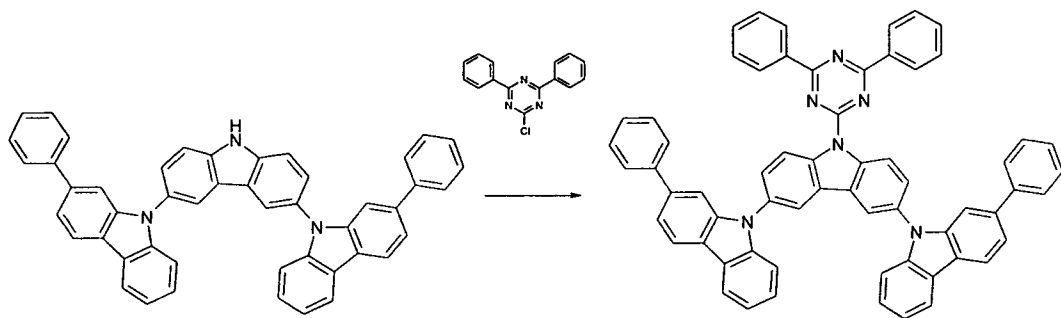
B4

Synthesebeispiele Stufe C (erfindungsgemäße Verbindungen):

10

3,3''-Bis(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-9,3':6',9''-ter-9H-carbazol (C1)

15



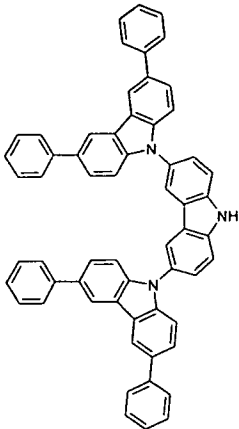
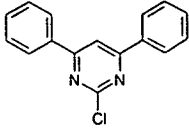
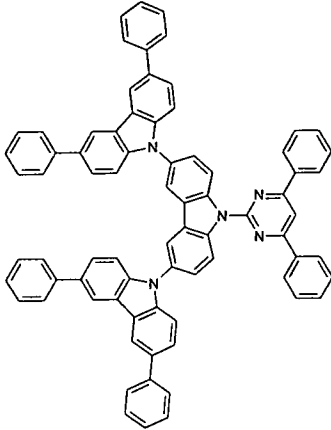
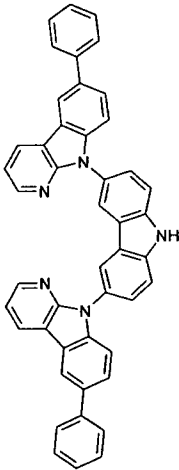
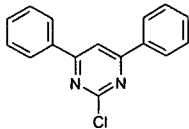
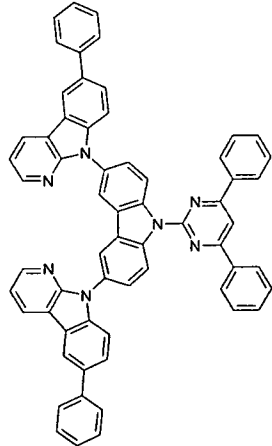
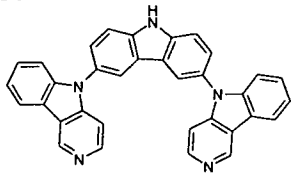
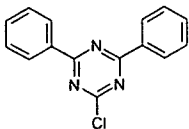
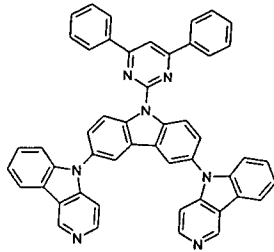


20

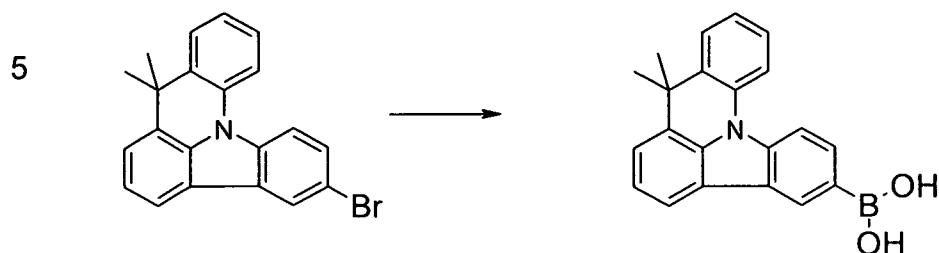
1.6 g (40 mmol) NaH (60% in Öl) wird in 150 ml DMF vorgelegt. Dazu tropft man bei RT eine Lösung aus 19.9 g (30 mmol) 3,3''-Bis(phenyl)-9,3':6',9''-ter-9H-carbazol in 50 ml DMF hinzu. Nach 1 h Stunde wird 9 g (33 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-(1,3,5)-triazin zugegeben und 8 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 17.8 g (20 mmol), 66 %; Reinheit: 99.9 % nach HPLC.

30

35

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:

Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Aus- beute
5	<p>C2</p> 	 <p>2915-16-4</p>		81%
15	<p>B2</p> <p>C3</p> 	 <p>2915-16-4</p>	<p>C2</p> 	79%
25	<p>B3</p> <p>C4</p> 		<p>C3</p> 	80%
30	<p>B4</p> 		<p>C4</p> 	
35				

Synthesebeispiel Stufe D (Edukt für Stufe E7):**8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin-3-boronsäure (D1)**

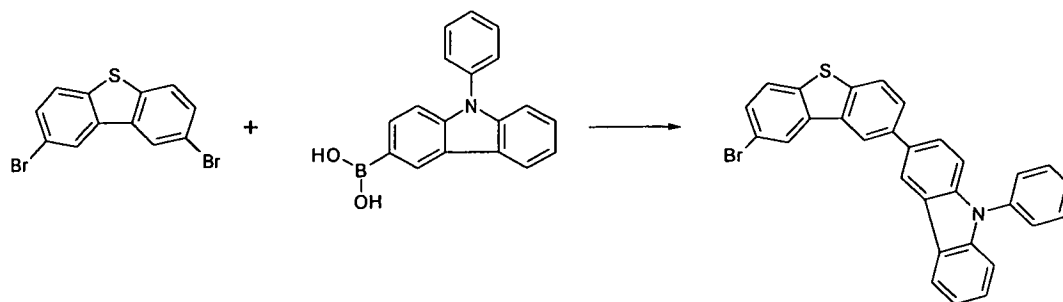
10

93.9 g (259 mmol) 3-Bromo-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin werden in 1500 mL trockenem THF gelöst. Bei -70 °C werden 135 mL (337 mmol) einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan zugetropft und nach 1 h 37 mL Trimethylborat (336 mmol) zugetropft. Man lässt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand, der nach ¹H-NMR einheitlich ist, wird ohne weitere Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 77 g (235 mmol), entsprechend 91 % der Theorie.

20

Synthesebeispiele Stufe E:**3-(6-Bromo-dibenzothiophen-3-yl)-9-phenyl-9H-carbazol (E1)**

25



30

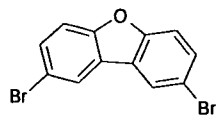
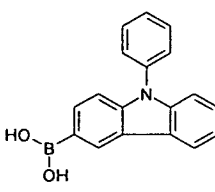
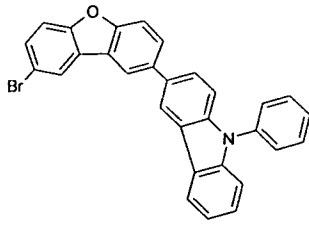
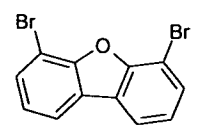
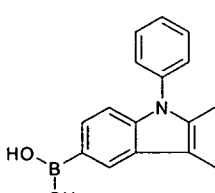
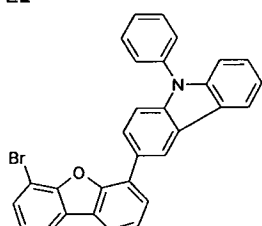
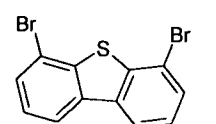
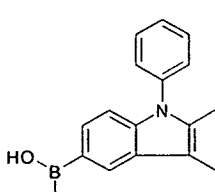
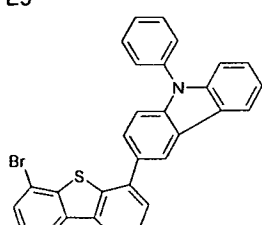
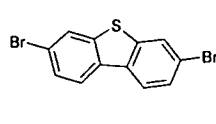
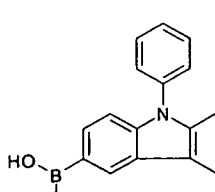
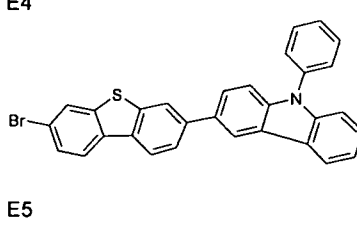
Eine gut gerührte Suspension von 6,8 g (20 mmol) 3,6-Dibromodibenzothiophen, 15 g (40 mmol) 9-Phenyl-9H-carbazol-3-boronsäure und 63.9 g (127 mmol) Na₂CO₃ in 500 ml DMF wird mit 2.47 g (8.1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphinopalladium(0) versetzt und anschließend 16 h

35

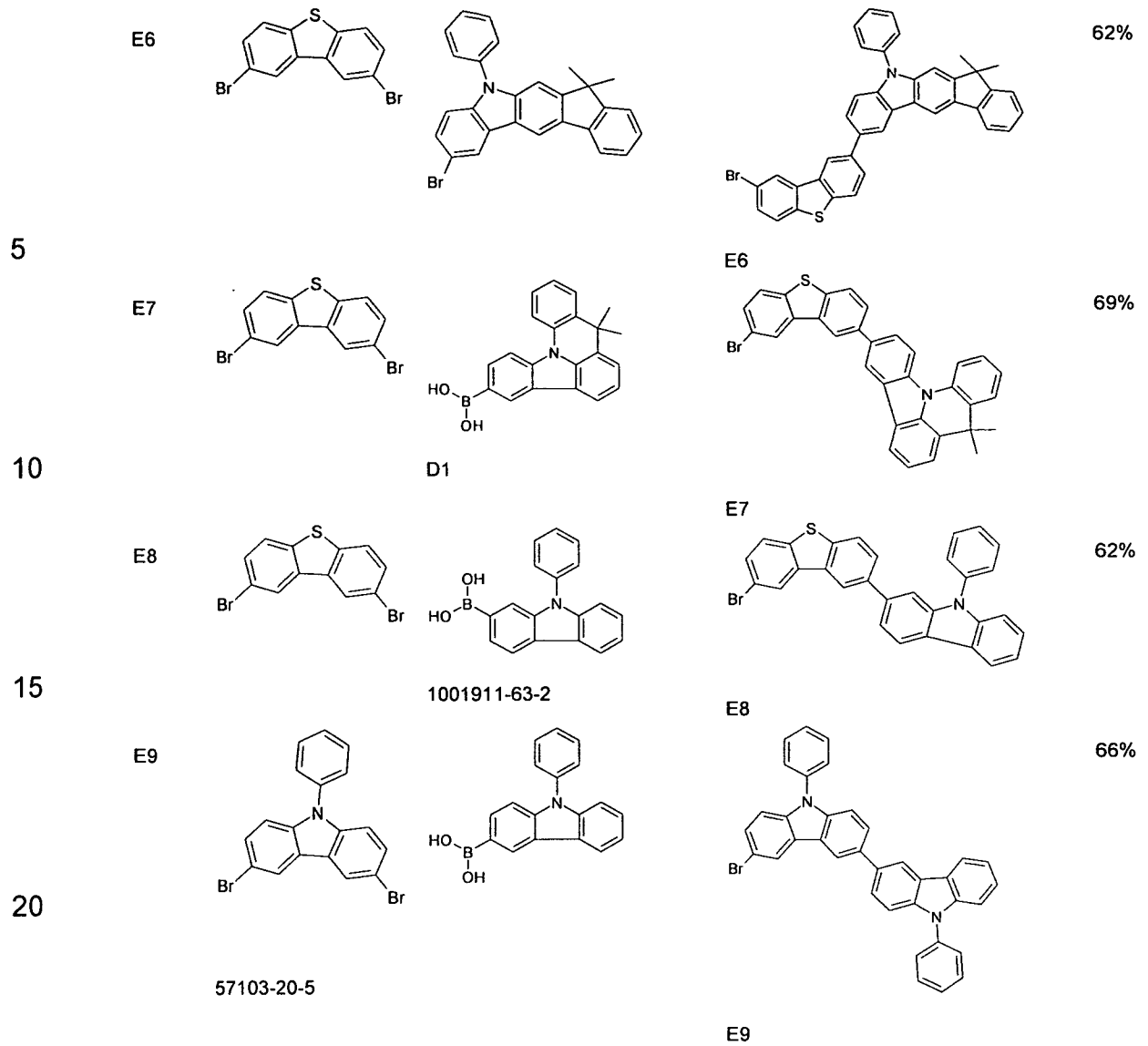
unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen und dreimal aus DMF (ca. 15 ml / g) umkristallisiert. Ausbeute 17.4 g (33 mmol), 86.0 %, Reinheit 99.9 % ig (HPLC).

5

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:

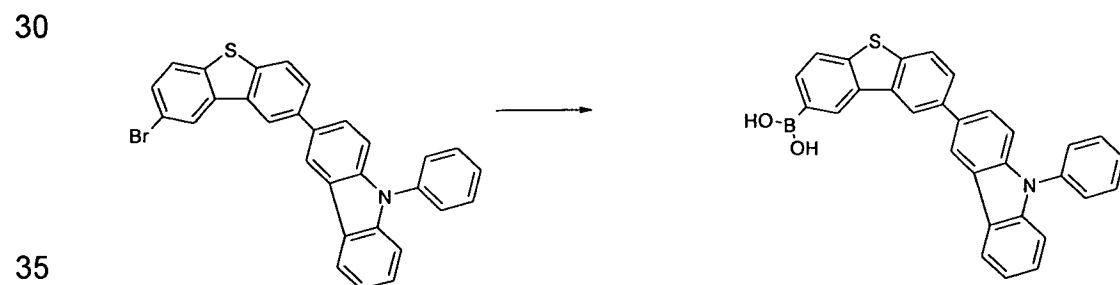
Bsp.	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10	<p>E2</p>  <p>10016-52-1</p>			67%
15	<p>E3</p>  <p>201138-91-2</p>		<p>E2</p> 	61%
20	<p>E4</p>  <p>669773-34-6</p>		<p>E3</p> 	65%
25	<p>E5</p>  <p>83834-10-0</p>		<p>E4</p> 	63%

35



Synthesebeispiele Stufe F:

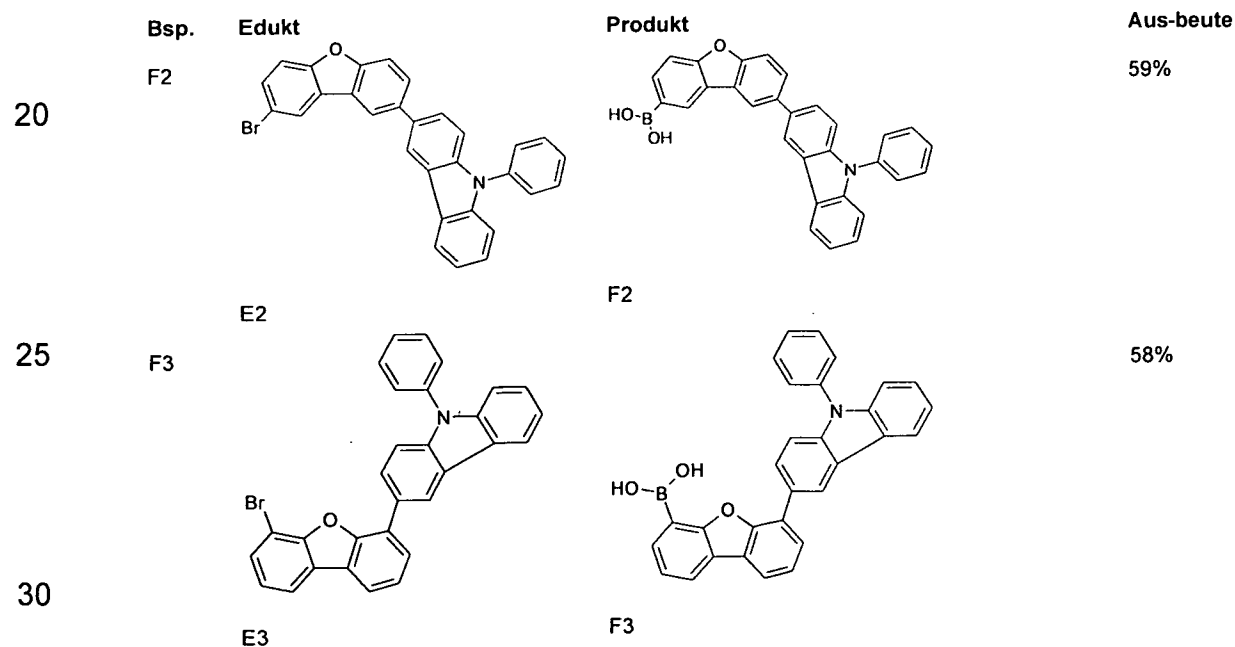
6-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzothiophen-3-boronsäure (F1)



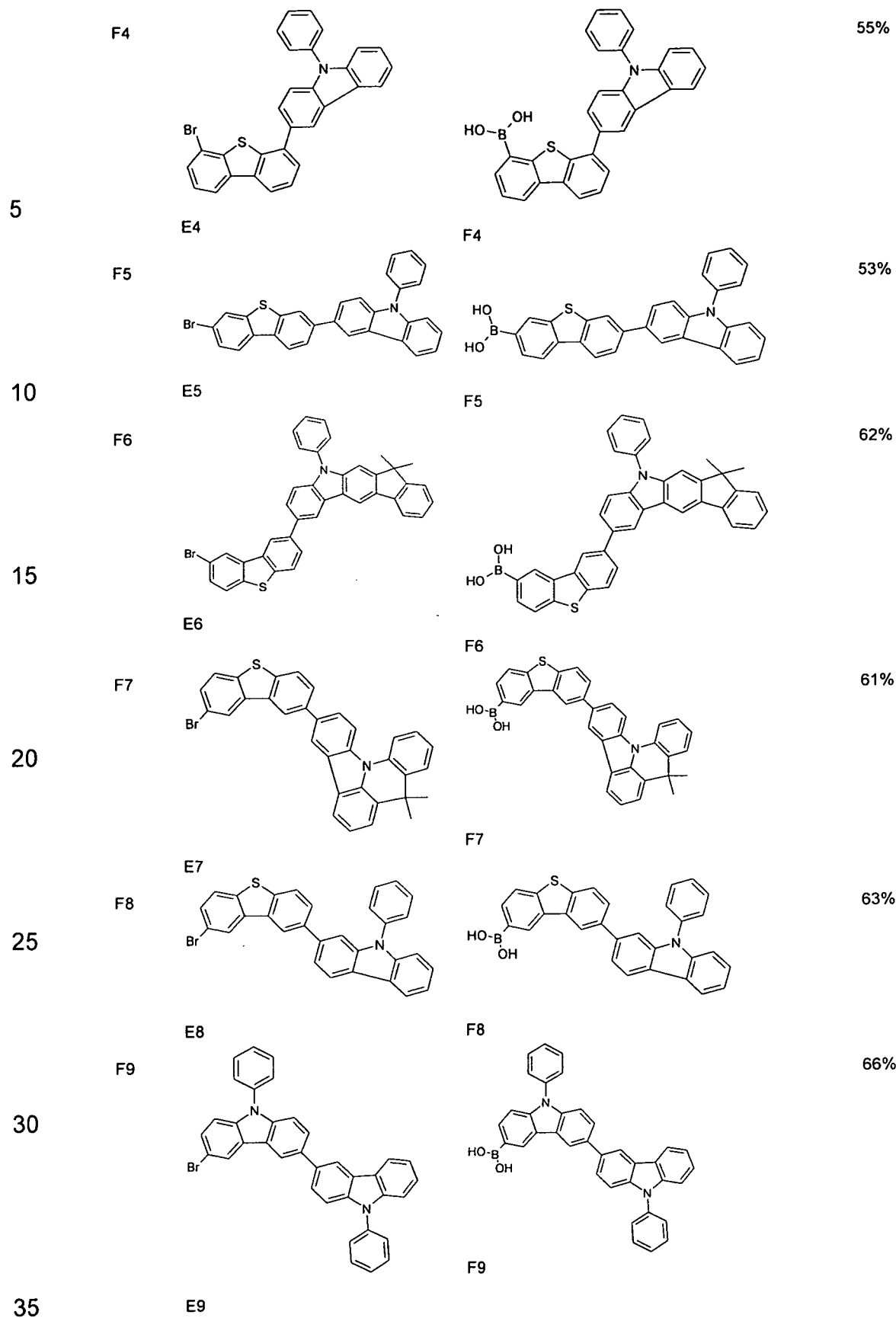
- 90 -

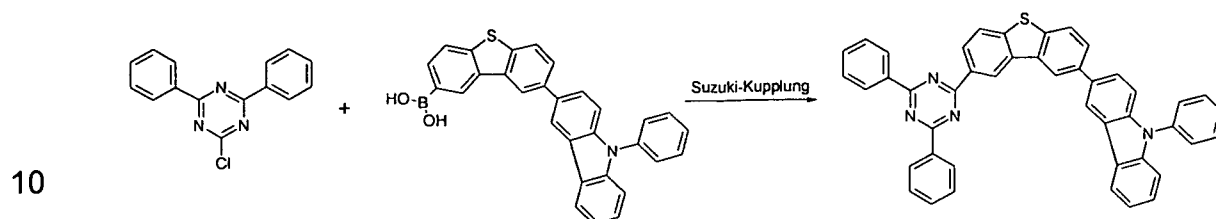
Eine Suspension von 50.4 g (100 mmol) 3-(6-Bromo-dibenzothiophen-3-yl)-9-phenyl-9H-carbazol in 1000 ml THF wird bei -78 °C unter gutem Rühren tropfenweise mit 52 ml (130 mmol) *n*-Buthyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt und 2 h nachgerührt. Die rote Lösung wird unter gutem Rühren mit 16.7 ml (150 mmol) Trimethylborat (in einer Portion) versetzt, 30 min bei -78 °C nachgerührt, dann während 3 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit 300 ml Wasser versetzt und 30 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wird in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen, abgesaugt, einmal mit 100 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 39 g (38 mmol), 84 %, Reinheit ca. 90 %ig (NMR) an Boronsäure, mit wechselnden Mengen an Boronsäureanhydrid und Boronsäure. Die Boronsäure kann ohne weitere Reinigung in dieser Form verwendet werden.

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:



35

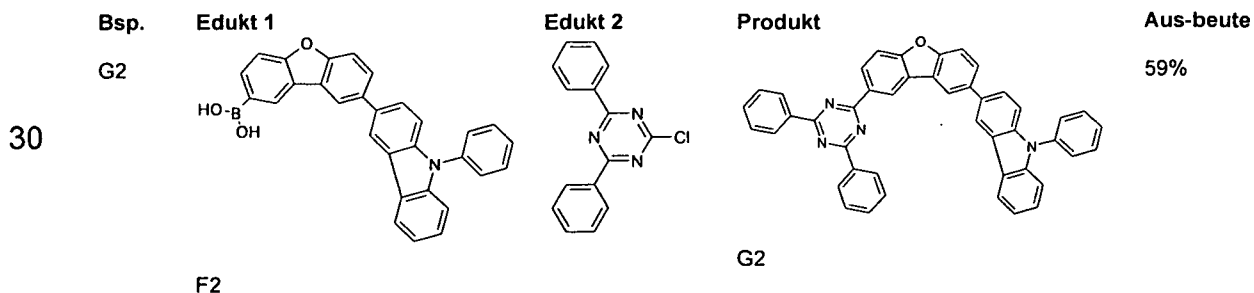


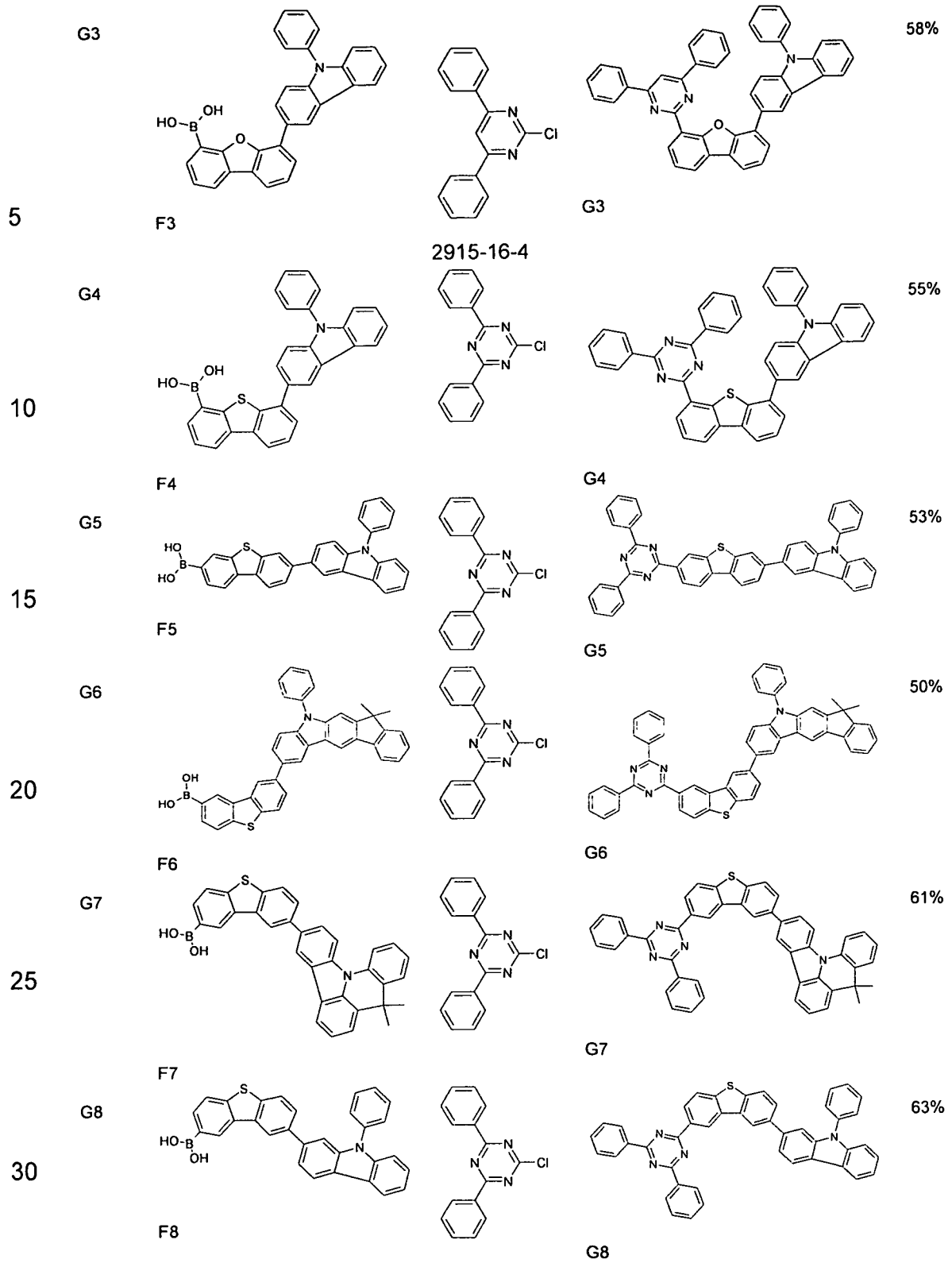
Synthesebeispiele Stufe G (erfindungsgemäße Verbindungen):**5 3-[6-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-dibenzothiophen-3-yl]-9-phenyl-9H-carbazol (G1)**

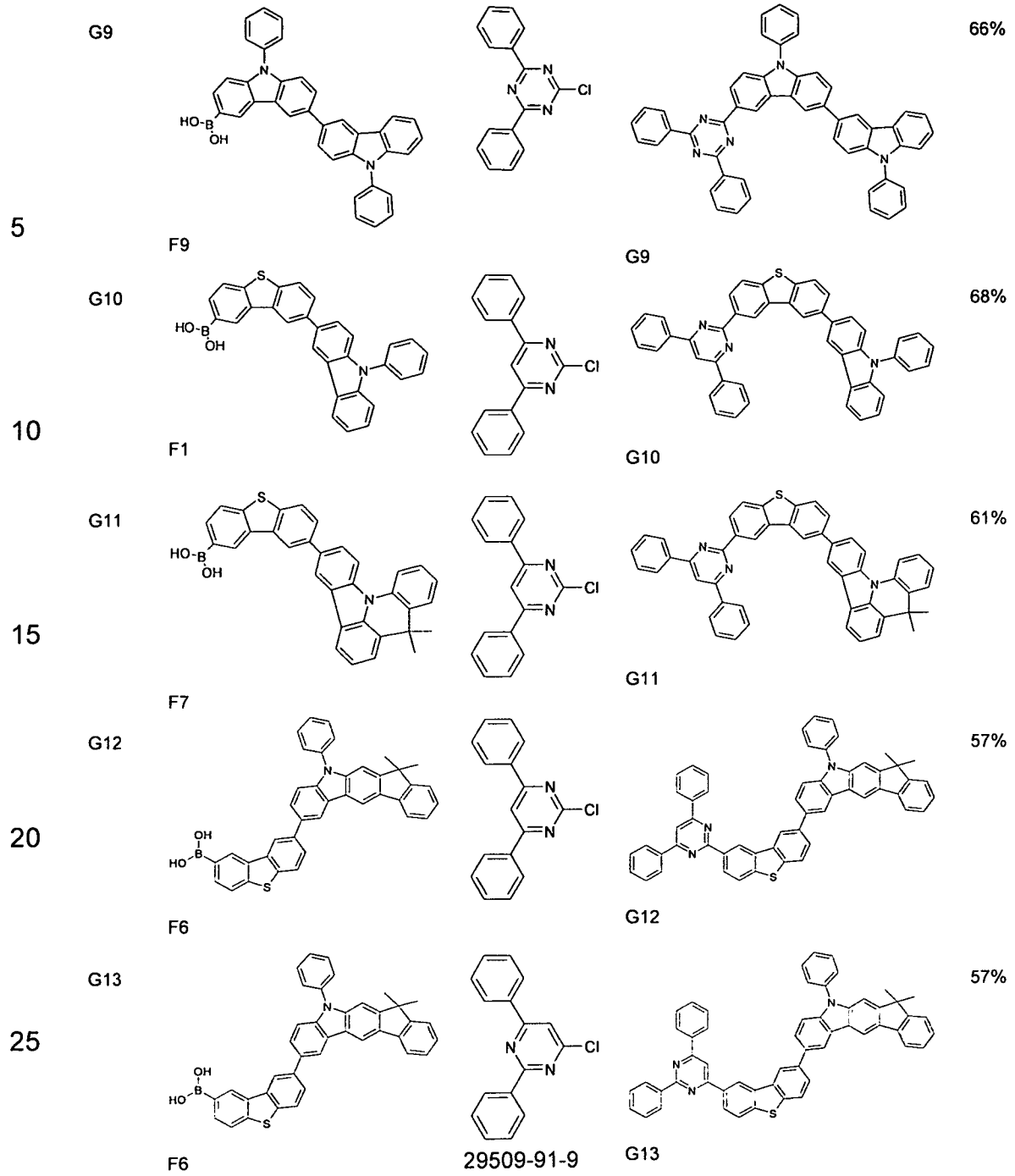
15 51.5 g (110.0 mmol) 6-(9-Phenyl-9H-carbazol-3-yl)-dibenzothiophen-3-boronsäure, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Die Reinheit beträgt 99.9 %.

20 Die Ausbeute beträgt 58 g (88.9 mmol), entsprechend 81 % der Theorie.

25 Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:







Devicebeispiele: Herstellung der OLEDs

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

5

In den folgenden Beispielen V1 bis E27 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 150 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen, aus Wasser aufgeschleudert, bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / Optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / Optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) 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.

10

15

20

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie ST1:CBP:TER1 (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material ST1 in einem Volumenanteil von 55%, CBP in einem Anteil von 35% und TER1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

25

30

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

35

(EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektrum werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m² erreicht werden. EQE1000 schließlich ist die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei einem Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L0 auf einen gewissen Anteil L1 abgesunken ist. Eine Angabe von L0 = 4000 cd/m² und L1 = 80% in Tabelle 2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte der entsprechenden OLED von 4000 cd/m² auf 3200 cd/m² abgesunken ist. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiel V1-V5 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E27 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien.

Im folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt, teilweise in allen Parametern, in manchen Fällen ist aber nur eine Verbesserung von Effizienz oder Spannung oder Lebensdauer zu beobachten. Allerdings stellt bereits die Verbesserung einer der genannten Parameter einen signifikanten Fortschritt dar, weil verschiedene

Anwendungen die Optimierung hinsichtlich unterschiedlicher Parameter erfordern.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich insbesondere als Matrixmaterialien (Hostmaterialien) für phosphoreszierende Dotanden einsetzen. In den vorliegenden Beispielen kommen die erfindungsgemäßen Verbindungen C1-C4 und G1-G13 zum Einsatz. Als Vergleich wird die im Stand der Technik bekannte Verbindung ST1 verwendet. Es werden Daten von OLEDs mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 sowie den rot emittierenden Dotanden TER1 und TER2 gezeigt. Die Daten der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

10

15

Man sieht, dass die Vorteile der neuen Materialien vor allem in einer Verringerung der Betriebsspannung sowie einer Verbesserung der Lebensdauer liegen. Dies gilt z.B. für die Verbindung G1, bei welcher gegenüber dem Stand der Technik ein Vorteil von etwas über 10% bezüglich der Leistungseffizienz bei grüner Emission zu sehen ist. Die Lebensdauer verbessert sich um etwa 35% (siehe Beispiele V4 und E3).

20

25

Noch größere Verbesserungen in grün emittierenden OLEDs erhält man beim Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen G6 und G12. In der Lebensdauer beträgt die Verbesserung hier bis etwa 40% gegenüber ST1, die Leistungseffizienz lässt sich um etwas mehr als 25% steigern (Bsp. E12, E21 und V4).

30

Bei roter Emission beobachtet man beim Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung G1 eine (verglichen mit dem Fall grüner Emission) noch deutlichere Verbesserung der Lebensdauer um ca. 50% (siehe Beispiele E1 und E2 und im Vergleich mit V1 und V3). Auch hier zeigt sich eine signifikante Steigerung der Leistungseffizienz um etwa 10%. Die Verbindung G12 erlaubt ähnlich gute Lebensdauern und Leistungseffizienzen bei roter Emission (Bsp. E18-E20).

35

Die Beispiele zeigen, dass sich beim Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen wesentliche Vorteile ergeben, vor allem in Bezug auf die Betriebsspannung sowie die Lebensdauer.

5 **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterial**

10 Verwendet man G1 als Elektronentransportmaterial in Kombination mit LiQ als Elektroneninjektionsmaterial, so erhält man eine im Vergleich zu ETM1:LiQ(50%:50%) um etwa 10% verbesserte Leistungseffizienz und Lebensdauer (Bsp. E27, V5).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL Dicke
15 V1	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
V2	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
V3	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
20 V4	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
V5	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E1	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G1:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
25 E2	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
E3	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E4	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
30 E5	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	C1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E6	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	C1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
E7	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G2:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
35 E8	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G3:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---

	E9	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G4:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
	E10	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G5:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
	E11	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G5:TER2 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
5	E12	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G6:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E13	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G7:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E14	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G8:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
10	E15	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G9:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E16	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G10:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E17	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G11:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
15	E18	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G12:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
	E19	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G12:TER2 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
	E20	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	G12:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
20	E21	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G12:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E22	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G12:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E23	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	G13:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
25	E24	SPA1 20 nm	NPB 20 nm	C2:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq3 20 nm	LiF 1 nm
	E25	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	C3:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
	E26	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	C4:TEG1 (90%:10%) 30 nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
30	E27	SPA1 160 nm	BPA1 20 nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	G1 40 nm	LiQ 3 nm

- 100 -

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	L0 (cd/m ²)	L1 %	LD (h)
V1	5.0	7.2	4.5	0.69/0.31	4000	80	230
V2	6.5	9.0	4.3	0.66/0.33	4000	80	280
V3	5.2	8.1	4.9	0.68/0.32	4000	80	250
V4	4.7	55	37	0.36/0.61	4000	80	440
V5	4.6	54	37	0.37/0.60	4000	80	400
E1	4.8	7.8	5.1	0.69/0.31	4000	80	350
E2	4.9	8.5	5.4	0.69/0.31	4000	80	380
E3	4.3	57	42	0.36/0.61	4000	80	590
E4	4.3	52	38	0.36/0.61	4000	80	510
E5	4.5	51	36	0.37/0.60	4000	80	530
E6	4.4	53	38	0.38/0.59	4000	80	520
E7	4.1	50	38	0.36/0.60	4000	80	460
E8	4.4	58	42	0.37/0.61	4000	80	490
E9	4.7	7.3	4.8	0.69/0.31	4000	80	330
E10	4.7	7.9	5.2	0.69/0.31	4000	80	360
E11	5.2	10.2	6.4	0.66/0.33	4000	80	340
E12	4.0	61	47	0.36/0.61	4000	80	620
E13	4.1	60	47	0.36/0.61	4000	80	610
E14	4.7	48	32	0.36/0.60	4000	80	490
E15	4.1	50	38	0.36/0.61	4000	80	450
E16	4.4	55	40	0.36/0.61	4000	80	560
E17	4.2	57	43	0.37/0.61	4000	80	530
E18	4.7	7.8	5.2	0.69/0.31	4000	80	340
E19	5.8	9.2	5.0	0.66/0.33	4000	80	380
E20	5.0	8.3	5.3	0.68/0.32	4000	80	360
E21	4.2	59	45	0.36/0.61	4000	80	610
E22	4.2	57	43	0.36/0.61	4000	80	580
E24	5.2	6.6	2.5	0.69/0.31	4000	80	260
E25	4.4	48	35	0.36/0.61	4000	80	390
E26	4.9	46	30	0.36/0.61	4000	80	470
E27	4.1	54	42	0.36/0.60	4000	80	430

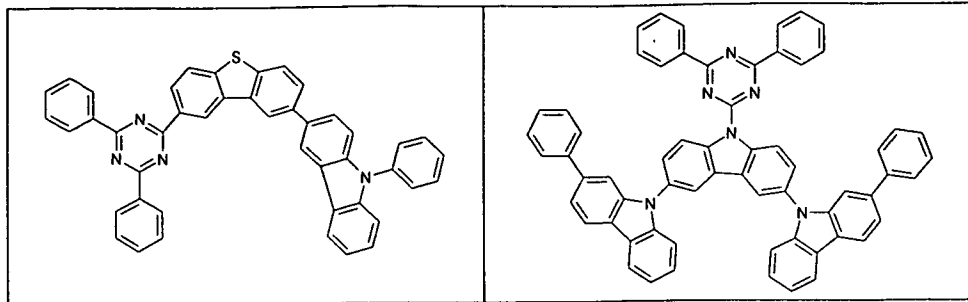
30

35

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5		
	NPB	SpA1
10		
15	ST1 (Stand der Technik)	BPA1
20		
	Alq ₃	ETM1 (Stand der Technik)
25		
30		
	TER1	TER2

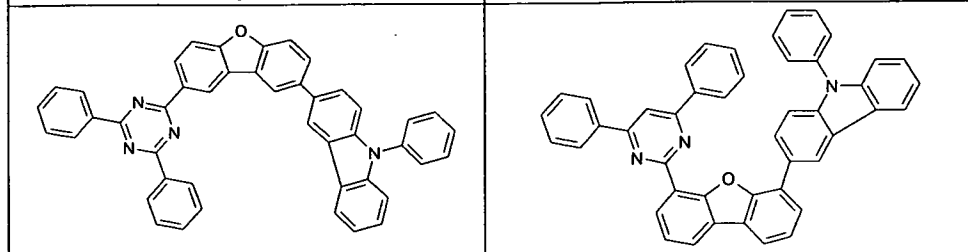
5



G1

C1

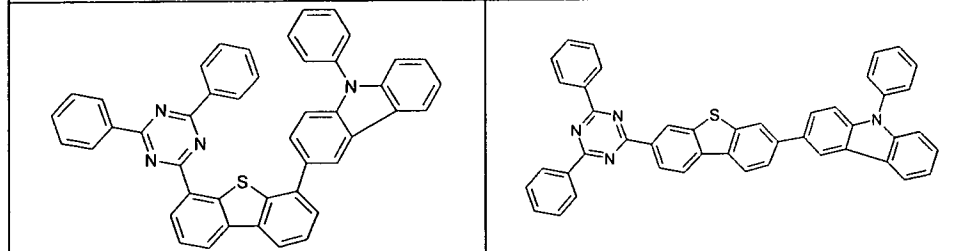
10



G2

G3

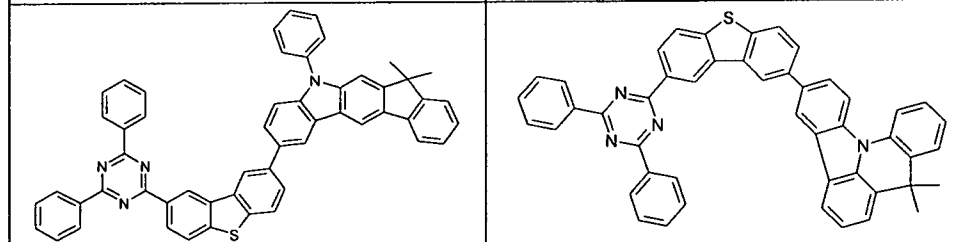
15



G4

G5

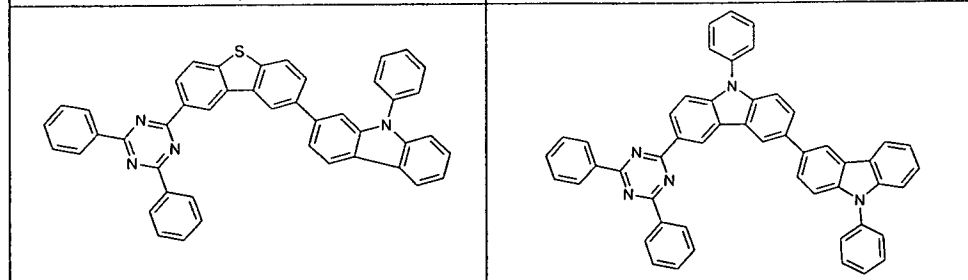
20



G6

G7

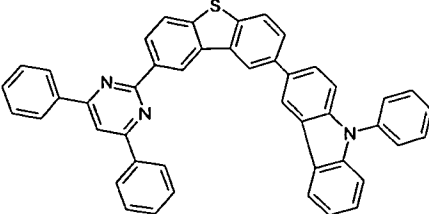
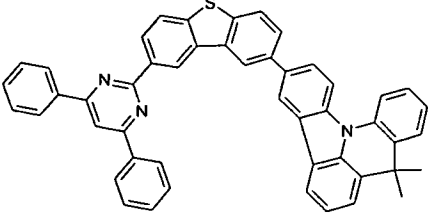
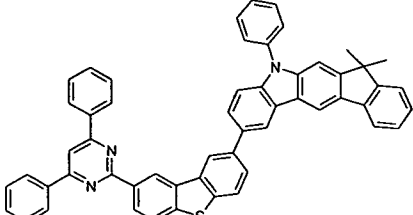
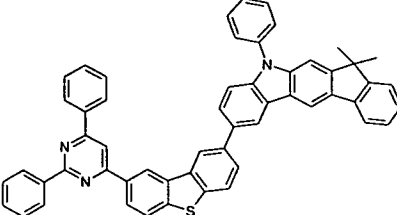
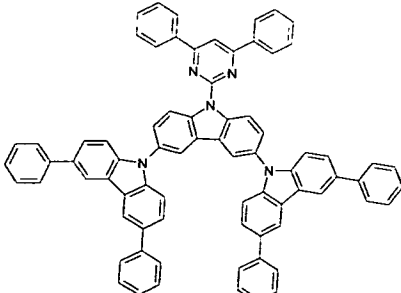
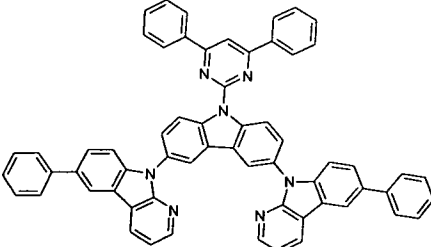
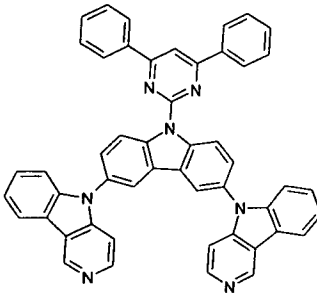
25



G8

G9

35

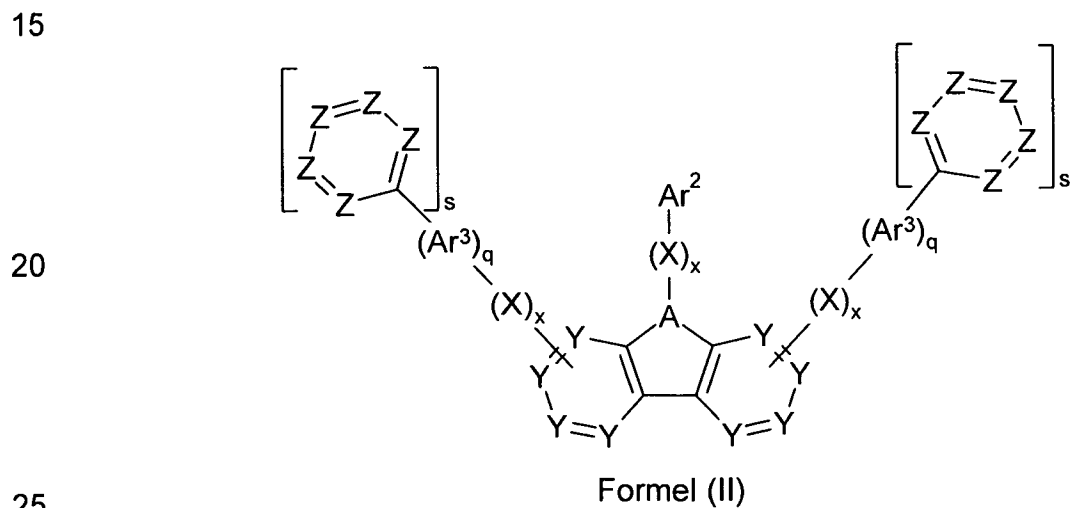
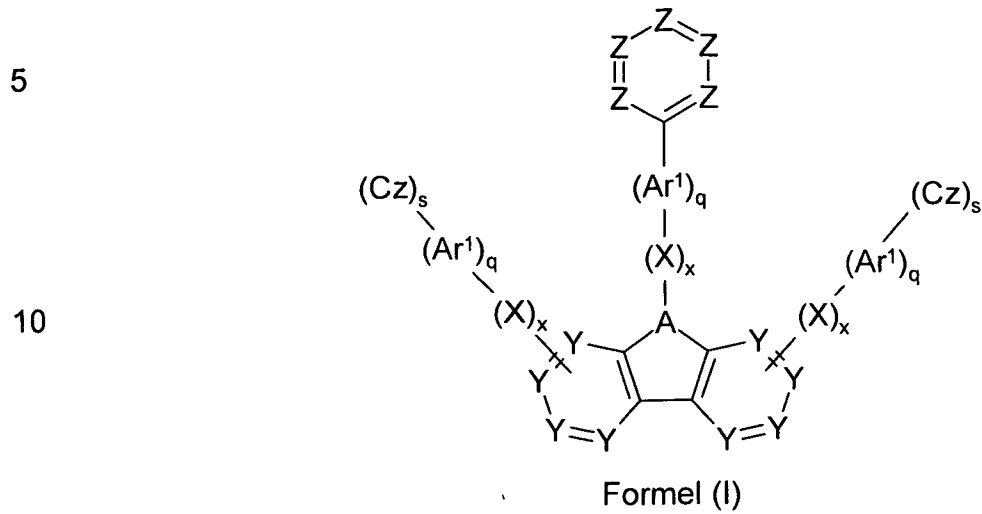
		
5	G10	G11
10		
	G12	G13
15		
	C2	C3
20		
25	C4	

30

35

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (I) oder Formel (II),

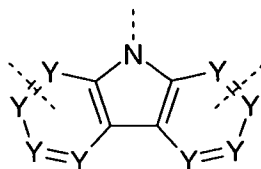


wobei die auftretenden Symbole und Indices wie folgt definiert sind:

30 Ar^1, Ar^2, Ar^3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert ist;

35 Cz ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe der Formel (A),

- 105 -



Formel (A)

5

bei der die gestrichelten Linien mögliche Bindungspositionen zu Ar^1 oder X oder zum zentralen Carbazolderivat darstellen und der Stickstoff die bevorzugte Bindungsposition ist;

10

A ist N oder P;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus $-\text{B}(\text{R}^1)-$, $-\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{P}(\text{R}^1)-$, $-\text{P}(\text{R}^1)_3-$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)-$, $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$, $-\text{Si}(\text{R}^1)_2-$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^1$, $\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{Se}-$, $-\text{S}(=\text{O})-$ und $-\text{S}(=\text{O})_2-$;

15

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^{Cz} oder N oder ist C, wenn an diese Gruppe eine Gruppe X oder Ar^1 oder Ar^3 oder Cz gebunden ist;

20

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^{HetAr} oder N, wobei mindestens ein Z pro Sechsring gleich N ist;

25

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für den Fall $q=0$ gilt, dass die beiden an die betreffende Gruppe Ar^1 oder Ar^3 bindenden Gruppen direkt miteinander verbunden sind;

30

s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Index s gleich 1 ist;

x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für den Fall $x=0$ gilt, dass die beiden an die betreffende

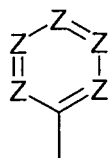
35

Gruppe X bindenden Gruppen direkt miteinander verbunden sind;

5 $R^1, R^{\text{HetAr}}, R^{\text{Cz}}$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen
 10 oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-Si(R^2)_2-$, $-Ge(R^2)_2-$, $-Sn(R^2)_2-$, C=O, C=S, C=Se, C=NR², $-P(=O)(R^2)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-N(R^2)-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ ersetzt sein können, oder ein
 15 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2
 20 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 , R^{HetAr} bzw. R^{Cz} miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches
 25 oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein
 30 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 mehrere Reste R^2 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches
 35 Ringsystem bilden.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass keine, genau eine oder zwei Gruppen Y pro Sechsring des Carbazolderivats für N stehen und alle anderen Gruppen Y für CR^{Cz} bzw. C stehen:
- 5
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass A gleich N ist.
- 10
4. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (II), dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Gruppen Y für N stehen.
- 15
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass alle Indices s den Wert 1 annehmen.
- 20
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der Formel (I) oder (II) die Gruppe



25

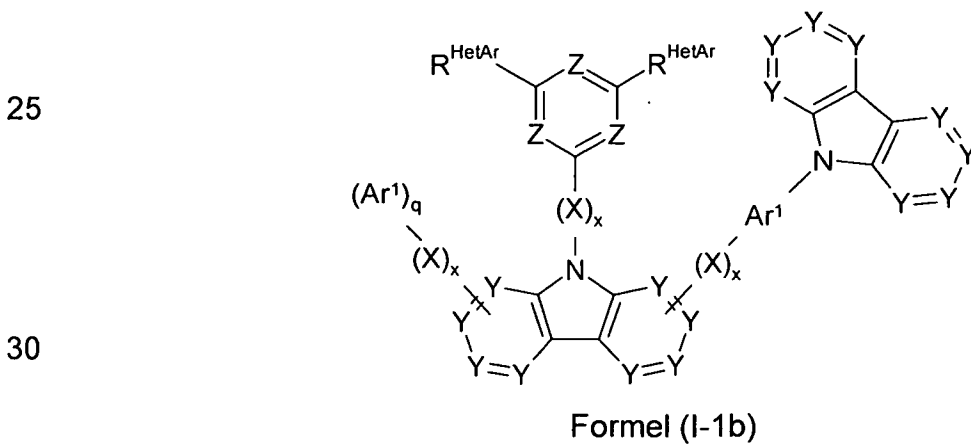
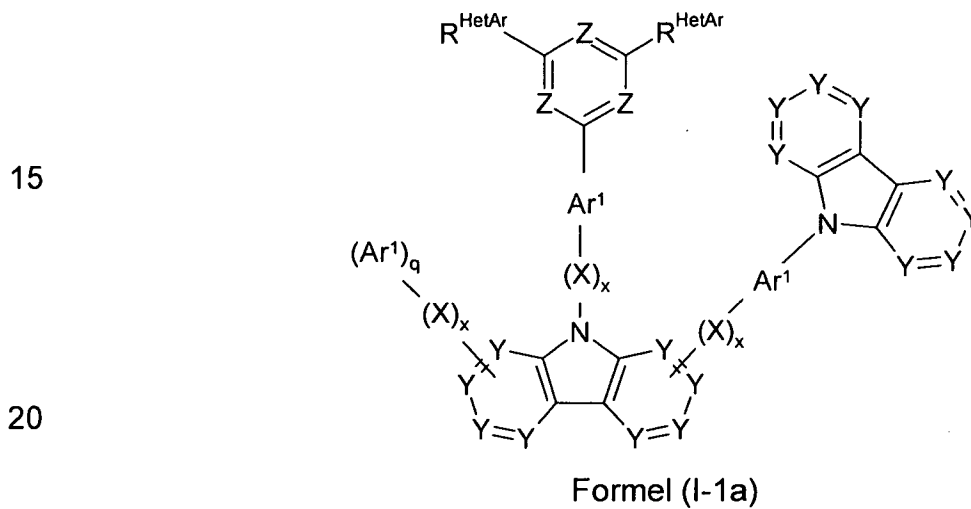
Triazin, Pyrazin, Pyridazin, Pyrimidin oder Pyridin darstellt, welches mit einem oder mehreren Resten R^{HetAr} substituiert sein kann.

30

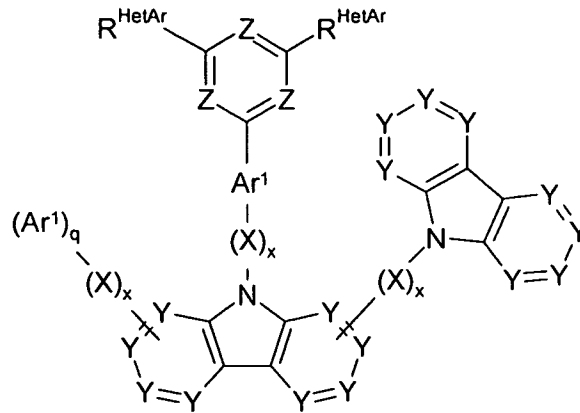
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei Ar³ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt, welches wahlweise mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert ist.
- 35

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass X bei jedem Auftreten gleich oder
verschieden ausgewählt ist aus $-N(R^1)-$, $-C(R^1)_2-$, $C=O$, $C=NR^1$, $-O-$,
5 $-S-$, $-S(=O)-$ und $-S(=O)_2-$.

9. Verbindung gemäß Formel (I) nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Verbindung einer der folgenden Formeln entspricht

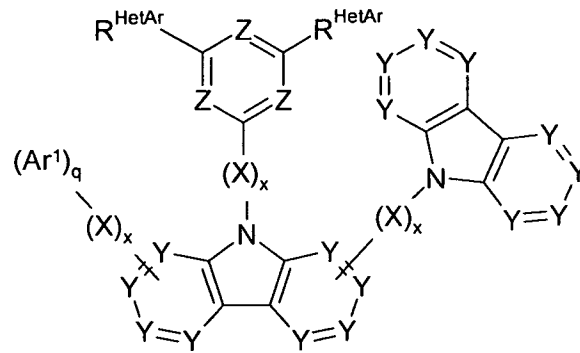


5



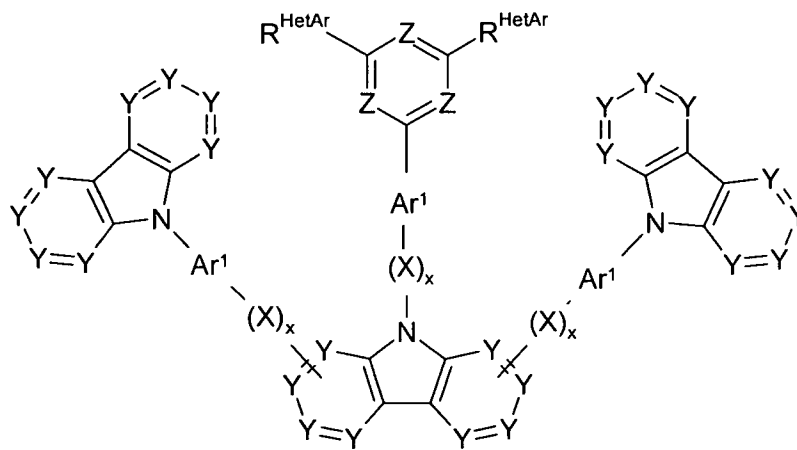
Formel (I-1c)

10



Formel (I-1d)

20

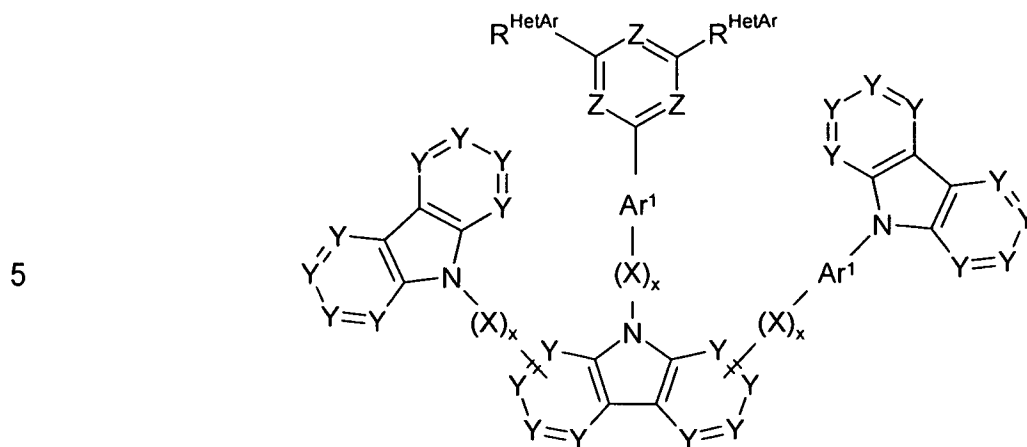


Formel (I-2a)

30

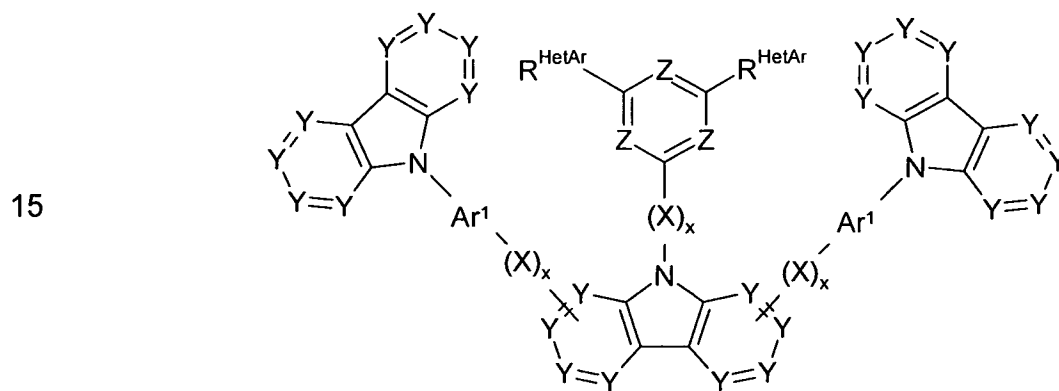
35

- 110 -



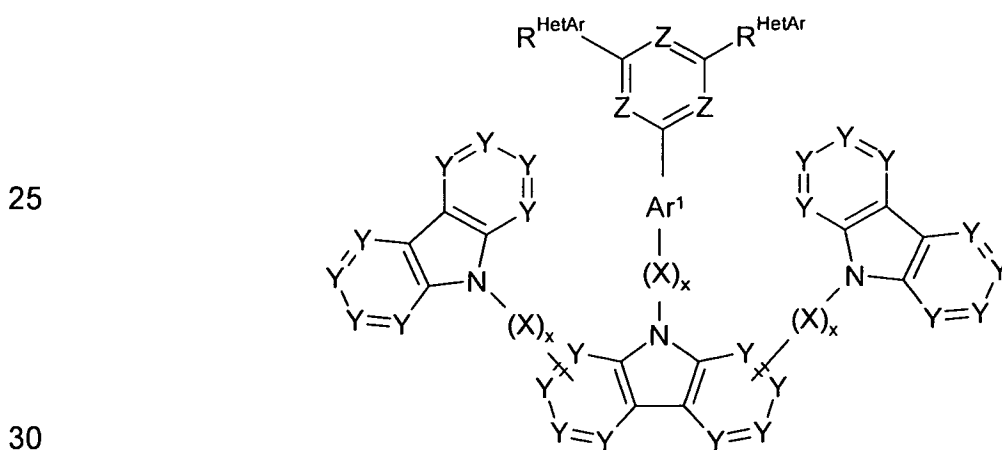
Formel (I-2b)

10



Formel (I-2c)

20

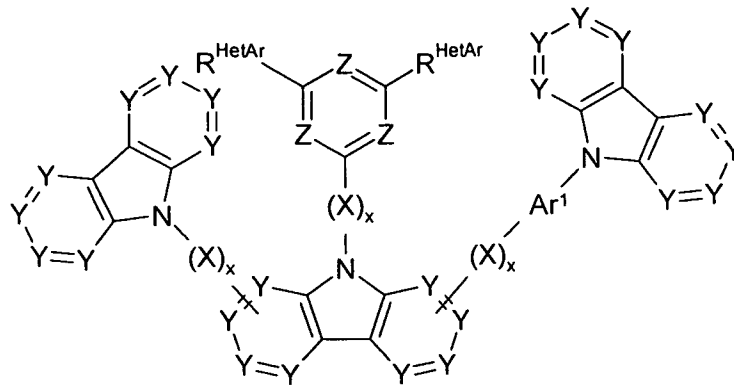


Formel (I-2d)

30

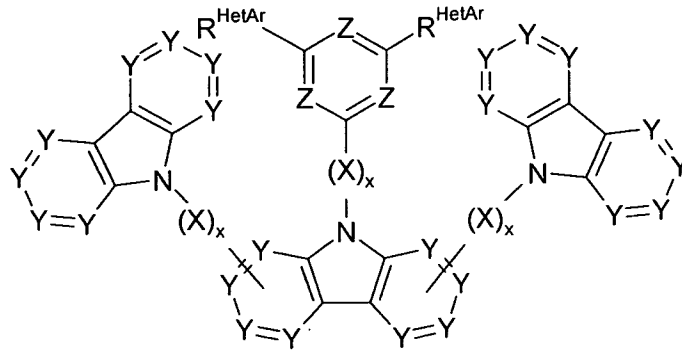
35

5



Formel (I-2e)

10



Formel (I-2f),

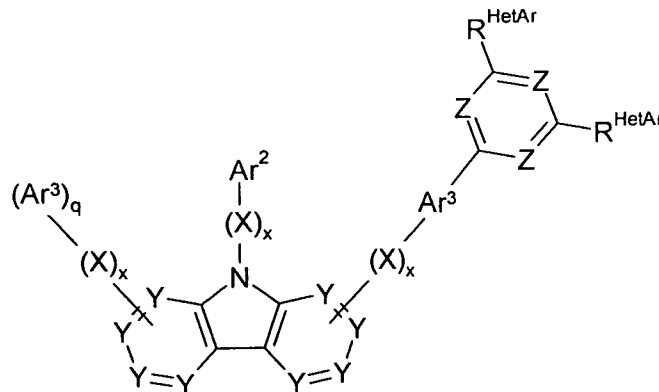
20

wobei die auftretenden Symbole und Indices wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8 definiert sind.

25

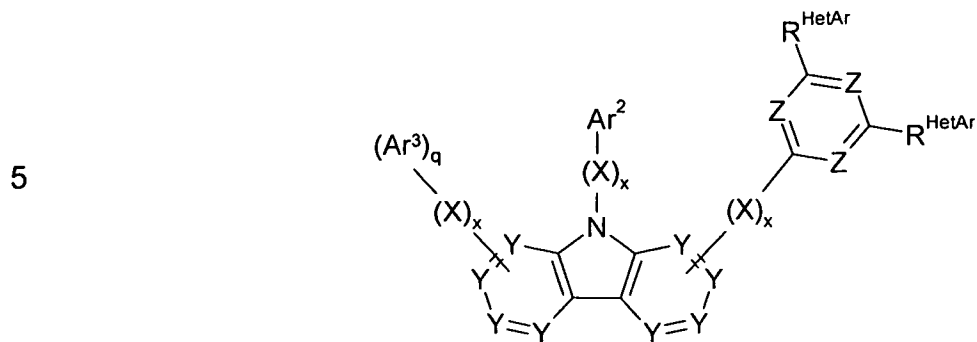
10. Verbindung gemäß Formel (II) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung einer der folgenden Formeln entspricht

30



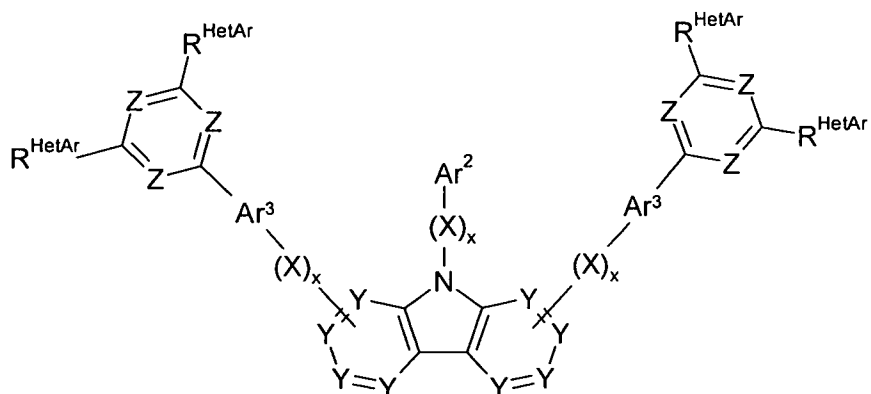
35

Formel (II-1a)



Formel (II-1b)

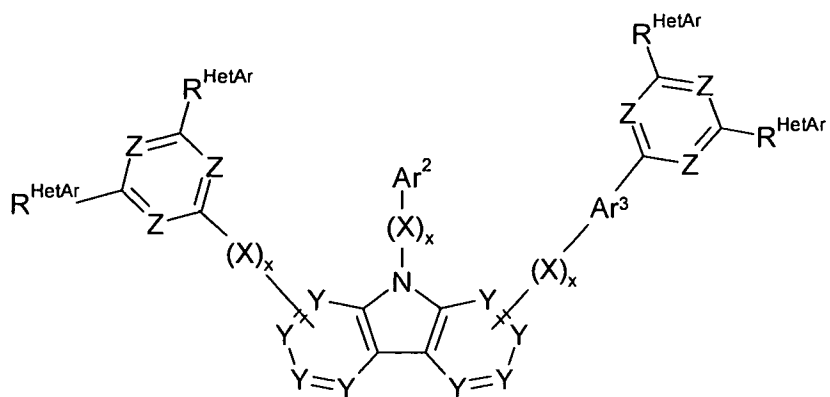
10



15

Formel (II-2a)

20



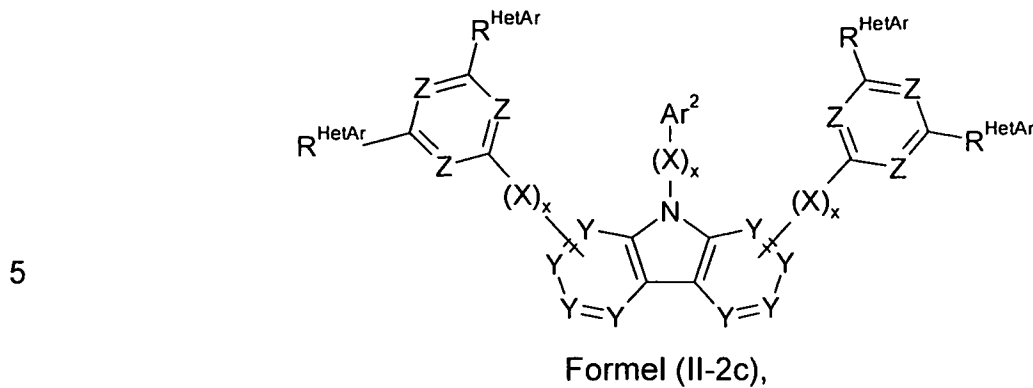
25

Formel (II-2b)

30

35

- 113 -



10 wobei die auftretenden Symbole und Indices wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 definiert sind.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die folgenden Schritte umfasst sind:

15

- a) Synthese eines substituierten Carbazolderivats, gegebenenfalls unter Einführung von Halogensubstituenten,
- 20 b) Kupplung des Stickstoffatoms des Carbazolderivats in einer metallorganischen Kupplungsreaktion oder einer nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit einer Aryl- oder Heteroarylgruppe,
- 25 c) Metallorganische Kupplungsreaktion zur Einführung von Aryl- oder Heteroarylgruppen an einem oder beiden aromatischen Sechsringe der Carbazolgruppe.

30 12. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei an die Stelle einer oder mehrerer Reste oder H-Atome der Verbindungen eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer tritt.

35

- 5
13. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12 sowie mindestens ein Lösungsmittel.
- 10
14. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder von Oligomeren, Dendrimeren oder Polymeren nach Anspruch 12 in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.
- 15
15. Elektronische Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Oligomer, Dendrimer oder Polymer nach Anspruch 12.
- 20
- 25
16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder das Oligomer, Dendrimer oder Polymer nach Anspruch 12 als Matrixmaterial, bevorzugt als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden, oder als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird.
- 30
- 35