

(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
6. Januar 2011 (06.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/000455 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09B 57/00 (2006.01) *C07D 513/04* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003324

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2010 (01.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 031 021.5 30. Juni 2009 (30.06.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **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). **MUJICA-FERNAUD, Teresa** [ES/DE]; Gutenbergstrasse 41, 64285 Darmstadt (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt am Main (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2011/000455 A1

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to novel indenofluorene derivatives that can preferably be used as matrix materials for phosphorescent doping agents, or as electron transport materials, in particular for use in the emissions and/or charge transport layer of electroluminescence device. The invention further relates to polymers comprising said compounds as structural units, and to a method for producing the compounds according to the invention, and to electronic devices comprising the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Indenofluoren-Derivate, die vorzugsweise als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden können, insbesondere zur Verwendung in der Emissions- und/oder Ladungstransportschicht von Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner Polymere, die diese Verbindungen als Struktureinheiten enthalten, und ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, sowie elektronische Vorrichtungen, die diese enthalten.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt Indenocarbazol-Derivate, die vorzugsweise als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden oder als Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden können, insbesondere zur Verwendung in der Emissions- und/oder Ladungstransportschicht von Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner Polymere, die diese Verbindungen als Struktureinheiten enthalten und ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, die diese Verbindungen enthalten.

5

Organische Halbleiter 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 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings sind noch weitere Verbesserungen erforderlich. So gibt es insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

10

15

20

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

25

30

Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien.

35

Weiterhin werden Ketone (WO 2004/093207, WO 2010/006680), Phosphinoxide und Sulfone (WO 2005/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebsspannungen und lange Lebensdauern erzielt. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die 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 noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die chemische Stabilität. Rein organische Verbindungen sind häufig stabiler als diese Metallkomplexe. So sind einige dieser Metallkomplexe hydrolyseempfindlich, was die Handhabung der Komplexe erschwert.

Insbesondere besteht noch Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, welche gleichzeitig zu hohen Effizienzen, langen Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen führen und welche auch mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonat-Liganden tragen, kompatibel sind.

Ebenso sind auch bei Elektronentransportmaterialien noch Verbesserungen der Eigenschaften wünschenswert, da gerade auch die Eigenschaften des Elektronentransportmaterials einen wesentlichen Einfluss auf die oben genannten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ausüben. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Elektronentransportmaterialien, welche gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen.

Dabei wäre es wünschenswert, Elektronentransportmaterialien zur Verfügung zu haben, welche zu einer besseren Elektroneninjektion in die emittierende Schicht führen, da eine elektronenreichere Emissionsschicht zu einer besseren Effizienz führt. Außerdem kann durch eine bessere

35

Injektion die Betriebsspannung gesenkt werden. Hierfür sind daher weitere Verbesserungen des Elektronentransportmaterials erforderlich.

5 Elektrolumineszenzvorrichtungen, die AlQ_3 als Elektronenleiter verwenden, sind schon lange bekannt und wurden schon 1993 in US 4,539,507
beschrieben. AlQ_3 wird seither häufig als Elektronentransportmaterial
verwendet, hat allerdings mehrere Nachteile: Es lässt sich nicht rück-
standslos aufdampfen, da es sich bei der Sublimationstemperatur teil-
weise zersetzt, was insbesondere für Produktionsanlagen ein großes
10 Problem darstellt. Dies hat zur Folge, dass die Aufdampfquellen immer
wieder gereinigt oder gewechselt werden müssen. Des Weiteren gelangen
Zersetzungsprodukte von AlQ_3 in die OLED, die dort zu einer verringerten
Lebensdauer und reduzierten Quanten- und Leistungseffizienz beitragen.
 AlQ_3 hat außerdem eine niedrige Elektronenbeweglichkeit, was zu höheren
Spannungen und damit zu einer niedrigeren Leistungseffizienz führt. Um
15 Kurzschlüsse im Display zu vermeiden, würde man gern die Schichtdicke
erhöhen; dies ist mit AlQ_3 wegen der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit
und der daraus resultierenden Spannungserhöhung nicht möglich. Die
Ladungsträgerbeweglichkeit anderer Elektronenleiter (US 4,539,507) ist
ebenfalls zu gering, um dickere Schichten damit aufzubauen, wobei die
20 Lebensdauer der OLED noch schlechter ist als bei Verwendung von AlQ_3 .
Als ungünstig erweist sich auch die Eigenfarbe (im Feststoff gelb) von
 AlQ_3 , die gerade bei blauen OLEDs durch Reabsorption und schwache
Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Hier sind blaue OLEDs
nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar.

25 Es besteht also weiterhin Bedarf an Elektronentransportmaterialien, die in
organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu guten Effizienzen und
gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen. Es wurde nun überraschend
gefunden, dass organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die
30 bestimmte – im Folgenden aufgeführte – Indenofluoren-Derivate als
Elektronentransportmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen
gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Materialien ist es
möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern zu
erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich
35 ist. Zudem wurde gefunden, dass zusätzlich die Betriebsspannungen

deutlich gesenkt werden können, was höheren Leistungseffizienzen entspricht.

5 Weiterhin wurde gefunden, dass elektronische Vorrichtungen, die diese Indenofluoren-Derivate als Elektronentransportmaterialien in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit dieser Materialkombination werden gleichzeitig hohe Effizienzen und lange Lebensdauern erzielt und die Betriebsspannungen gesenkt.

10 EP 1860097, WO 2006/100896, DE 102006025846, WO 2006/122630, WO 2008/132103, WO 2008/006449, WO 2008/056746, WO 2008/149691, WO 2008/146839 und WO 2008/006449 offenbaren Indenofluorenderivate zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen. Darin werden gute Lebensdauern beim Einsatz als Lochtransportmaterial
15 oder als tiefblaue Emitter zitiert. Jedoch weisen diese Verbindungen teilweise das Problem auf, dass sie durch die Kristallinität der Materialien beim Aufdampfen in der Massenproduktion an der Aufdampfquelle kristallisieren und dabei die Aufdampfquelle verstopfen. Die Verwendung dieser Materialien in der Produktion ist daher an einen erhöhten
20 technischen Aufwand geknüpft. Hier sind daher noch weitere Verbesserungen wünschenswert.

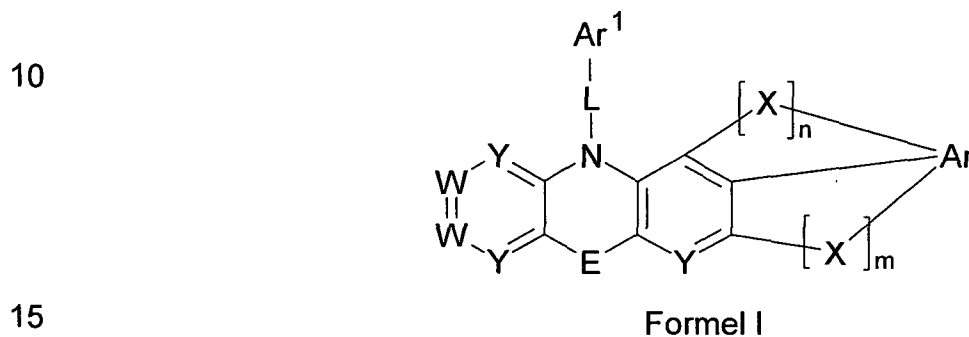
Es besteht folglich weiterhin Bedarf sowohl an verbesserten Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden, die geeignet sind, die
25 Effizienz von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zu verbessern, gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen und die technisch unproblematisch zu verarbeiten sind, als auch an verbesserten Elektronentransportmaterialien.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Bereitstellung solcher Verbindungen.

Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Indenocarbazolderivate verwenden, deutliche
35 Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbe-

sondere beim Einsatz als Matrixmaterialien für phosphoreszierende
 Dotanden oder als Elektronentransportmaterialien. Es ergeben sich zum
 einen längere Lebensdauern, zum anderen geringere Betriebsspannungen
 aufgrund von Änderungen in der Grenzflächenmorphologie sowie eine
 geringere Abhängigkeit der Spannung von der Transportschichtdicke,
 5 möglicherweise aufgrund verbesserter Elektronenmobilität.

Die Erfindung stellt dazu eine Verbindung der folgenden Formel I bereit:



wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen
 haben:

- 20 W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder CR¹;
- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder CR²;
- 25 E ist entweder eine kovalente Einfachbindung oder ist eine bivalente
 Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N(R³), C(R³)₂,
 Si(R³)₂, C=O, C=NR³, C=C(R³)₂, S, S=O, SO₂, P(R³) und P(=O)R³
 besteht;
- 30 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente
 Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C(R³)₂, N(R³),
 Si(R³)₂, C=O, C=NR³, C=C(R³)₂, S, O, S=O, SO₂, P(R³) und
 P(=O)R³ besteht, mit der Maßgabe, dass, wenn E eine kovalente
 Einfachbindung ist, X eine bivalente Einheit ist, die aus der Gruppe
 35 ausgewählt ist, die aus C(R³)₂, Si(R³)₂, C=O, C=NR³, C=C(R³)₂, S,
 O, S=O, SO₂, P(R³) und P(=O)R³ besteht;

- n, m sind unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe aus n und m gleich 1 oder 2 ist;
- 5 Ar ist eine bivalente oder trivalente, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} substituiert sein kann;
- 10 Ar^1 ist eine mono- oder polycyclische heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann;
- 15 L ist entweder eine kovalente Einfachbindung oder stellt eine bivalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $-C(O)-$, $-Ar^2-C(O)-$ und $-Ar^2-$ besteht, wobei für den Fall, dass die bivalente Einheit $-Ar^2-C(O)-$ ist, die Gruppe Ar^2 an N bindet und C(O) an die Gruppe Ar^1 bindet;
- 20 Ar^2 ist eine bivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} oder R^{4b} substituiert sein kann;
- 25 R^1, R^2 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht: H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, $P(=O)(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^5C=CR^5$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=S$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2 , NR^5 , O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch
- 30 D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein mono-
- 35

- 5 oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch
einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, oder eine
Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen
Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert
sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch
zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 und/oder R^2
miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine
bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;
- 10 R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe
ausgewählt, die aus Folgendem besteht: H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$,
 $C(=O)Ar^3$, $P(=O)(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, $CR^5=CR^5Ar^3$, CN,
 NO_2 , $Si(R^5)_3$, $B(OR^5)_2$, OSO_2R^5 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy-
oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine
15 verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe
mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2
bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5
substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht
benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^5C=CR^5$, $C\equiv C$, $Si(R^5)_2$,
20 $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2 ,
 NR^5 , O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können und wobei ein oder
mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein
können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder
heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
25 atomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substi-
tuiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5
bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere
Reste R^5 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser
Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substi-
30 tuenten R^3 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder
eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;
- R^{4a} , R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus
der Gruppe ausgewählt, die aus folgendem besteht: D, F, Cl, Br, I,
35 $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, $P(=O)(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, CN, eine

geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^5C=CR^5$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=S$, $P(=O)(R^5)$, SO , SO_2 , NR^5 , O , S oder $CONR^5$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I , CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^{4a} oder R^{4b} miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

Ar^3 ist ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann;

R^5 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H , D , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH , O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann; wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R^5 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

35

- 5 R^6 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R^6 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;
- 10 Z stellt eine bivalente Gruppe $-(CH_2)_q-$ dar, wobei q gleich 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, bevorzugt 1, 2, 3 oder 4, stärker bevorzugt 1, 2 oder 3, und am stärksten bevorzugt 1 oder 2.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen insgesamt maximal zwei Symbole Y und W gleichzeitig für N, besonders bevorzugt insgesamt maximal ein Symbol Y und W.

20 Eine bivalente oder trivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit, wie für Ar oder Ar^2 definiert, enthält vorzugsweise 5 bis 40, stärker bevorzugt 5 bis 20, am bevorzugtesten 5 bis 10 aromatische Ringatome. Ist die Einheit eine aromatische Einheit, so enthält sie vorzugsweise 6 bis 40, stärker bevorzugt 6 bis 20, am bevorzugtesten 6 bis 10 Kohlenstoffatome als Ringatome. Ist die Einheit eine heteroaromatische Einheit enthält sie 5 bis 40, stärker bevorzugt 5 bis 20, am bevorzugtesten 5 bis 10 aromatische Ringatome, von denen

25 mindestens eines ein Heteroatom ist. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheit entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus,

30 beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol etc., verstanden.

Erfindungsgemäße Beispiele für die aromatische oder heteroaromatische Einheit sind demgemäß: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Perylen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Als bivalente oder trivalente Einheit liegen die zuvor genannten Verbindungen so vor, dass zwei oder drei Wasserstoffsubstituenten nicht vorhanden sind und diese Verbindungen an diesen Stellen - wie in Formel I angegeben - gebunden sind.

Unter einer mono- oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe versteht man in der vorliegenden Erfindung einen monovalenten Rest, der ansonsten genauso definiert ist wie die mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit. Die zuvor genannten Beispiele sind auch hier exemplarisch.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe eine Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 40 C-Atomen, stärker bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bzw. 3 bis 40 C-Atomen, stärker bevorzugt 3 bis 20 C-Atomen

verstanden. Cyclische Alkylgruppen können mono-, bi- oder polycyclische Alkylgruppen sein. Einzelne -CH- oder -CH₂-Gruppen können durch N, NH, O oder S ersetzt sein. Bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter einer Alkoxygruppe bzw. Thioalkylgruppe versteht man eine wie oben definierte Alkylgruppe, die über eine O- oder S-Atom gebunden ist.

Die Alkylgruppen, Alkoxygruppen bzw. Thioalkylgruppen können zudem durch einen oder mehrere wie oben definierte Reste R⁵ substituiert sein.

Unter einem mono- oder polycyclischen aromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp³-hybridisierter C, O, N, etc., oder einer CO-Gruppe unterbrochen sein können. Diese aromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Besonders bevorzugt sind jedoch kondensierte Ringe.

35

Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z. B. Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Benzanthracen, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren, Spirobifluoren und Inden.

5 Unter einem mono- oder polycyclischen heteroaromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, bevorzugt 5 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 14 Ringatomen. Das heteroaromatische Ring-
10 system enthält mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S (die verbleibenden Atome sind Kohlenstoff). Unter einem heteroaromatischen Ringsystem soll zudem ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische oder heteroaromatische Gruppen
15 enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., oder einer CO-Gruppe unterbrochen sein können. Diese heteroaromatischen
20 Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z. B. Pyridyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können, oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Besonders bevorzugt sind kondensierte Ringe.

Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z. B. 5-gliedrige Ringe
25 wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige
30 Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol,
35 Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin,

Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoiso-
chinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzo-
pyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-
carbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno-
[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen,
5 Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Besonders
bevorzugt sind Imidazol, Benzimidazol und Pyridin.

10 Bilden zwei Substituenten, z. B. zwei R^1 oder R^1 und R^2 , miteinander ein
bivalentes mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaroma-
tisches Ringsystem, so kann die oben genannte kurze nicht-aromatische
Einheit auch direkt an Y oder W binden. In diesem Fall ist die kurze nicht-
aromatische Einheit besonders bevorzugt eine CO-Gruppe.

15 Unter einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen
Ringatomen versteht man eine Gruppe, die über ein O-Atom eine wie
oben definierte mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaroma-
tische Gruppe mit 5 bis 40 Ringatomen trägt. Die Aryloxy- bzw. Hetero-
aryloxygruppe kann ebenso ein oder mehrere Substituenten tragen, die
oben definiert sind.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Y vorzugsweise
gleich oder verschieden CR^1 .

25 Ebenso ist es eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, dass W
vorzugsweise gleich oder verschieden CR^2 ist.

30 In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist E
vorzugsweise entweder eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente
Einheit ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O und S. Noch stärker bevorzugt ist
E gleich eine kovalente Einfachbindung.

35 In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist X
vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente
Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^3)_2$, S und O
besteht. Besonders bevorzugt ist X gleich $C(R^3)_2$.

5 In einer noch weiteren Ausführungsform ist Ar vorzugsweise eine bivalente oder trivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} substituiert sein kann. Insbesondere bevorzugt ist Ar gleich Phenylen oder Naphthylen, am bevorzugtesten Phenylen.

10 In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Ar^1 vorzugsweise eine mono- oder polycyclische heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Ar^1 eine elektronenarme heteroaromatische Gruppe, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann. Noch stärker bevorzugt sind demnach heteroaromatische Gruppen mit 6 aromatischen Ringatomen, von denen mindestens eines ein N-Atom ist, oder heteroaromatische Gruppen mit 5
15 aromatischen Ringatomen, von denen mindestens 2 Heteroatome sind, bevorzugt mindestens eines davon ein N-Atom, das mit R^{4b} substituiert sein kann, wobei an diese Gruppen jeweils auch weitere Aryl- oder Heteroarylgruppen ankondensiert sein können. Bevorzugte Beispiele für elektronenarme heteroaromatische Gruppen sind: Pyridin, Pyrazin,
20 Pyrimidin, Pyridazin, 1,2,4-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Thiazol, Benzothiazol, Oxazol oder Benzooxazol, die jeweils mit R^{4b} substituiert sein können. Am bevorzugtesten ist Ar^1 ein mit R^{4b} substituiertes oder unsubstituiertes 1,3,5-Triazin.

25 In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist L vorzugsweise eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit $-Ar^2-$. Bevorzugt ist Ar^2 hierbei eine bivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 10 aromatischen
30 Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} oder R^{4b} substituiert sein kann. Besonders bevorzugte Beispiele hierfür sind Phenylen und Naphthylen, stärker bevorzugt Phenylen.

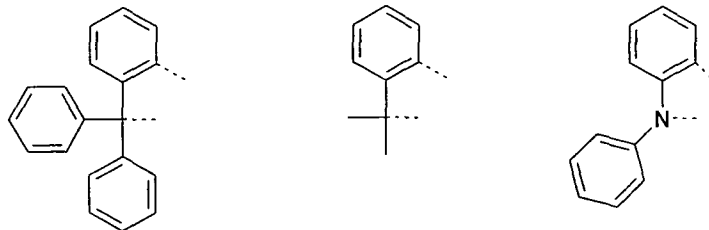
35 In einer weiteren Ausführungsform sind R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D,

-15-

$N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen und einem mono- oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, besteht.

5 Besonders bevorzugt ist R^2 gleich H und einer der beiden R^1 ist H und das andere ist ausgewählt aus H, $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$ und einem mono- oder polycyclischen aromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann. Alternativ dazu können auch zwei R^1 oder R^1 und R^2 zusammen ein
10 mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen bilden. Bevorzugte Beispiele hierfür sind die Folgenden:

15



20

wobei die bivalenten Systeme über die gestrichelten Linien gebunden werden.

25

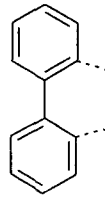
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^3 vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen und einem mono- oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen besteht.

30

Bevorzugt sind hierbei Methyl, Phenyl, Diphenyl-amino-p-phenyl, und 3-(N-phenyl)-carbazolyl. Alternativ können auch zwei R^3 miteinander ein bivalentes mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen bilden. Ein bevorzugtes Beispiel hierfür ist:

35

-16-



5 wobei die gestrichelten Linien die Bindungen zu X darstellen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^{4a}
 vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe
 ausgewählt, die aus Folgendem besteht: $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, eine gerad-
 10 kettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder
 cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei ein oder mehrere
 H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches
 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aroma-
 tischen Ringatomen. Besonders bevorzugte Beispiele hierfür sind Phenyl,
 15 Diphenylamin und $C(=O)$ -Ph.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^{4b}
 vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe
 ausgewählt, die aus Folgendem besteht: CN, F, eine geradkettige Alkyl-
 20 gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe
 mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt
 sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder hetero-
 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen.
 Besonders bevorzugte Beispiele hierfür sind Phenyl, Naphthyl und
 25 Carbazolyl.

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Ar^3
 vorzugsweise ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder hetero-
 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen.

30 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die
 Summe der Indizes $n + m = 1$.

35

Es ist Bestandteil der vorliegenden Erfindung, dass die genannten Ausführungsformen, bzw. bevorzugten Bereiche oder Definitionen der vorliegenden Erfindung beliebig miteinander kombiniert werden können.

Bevorzugt gilt daher für die Symbole und Indizes:

5

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 ;

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 ;

10

E ist entweder eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O und S, insbesondere eine kovalente Einfachbindung;

15

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^3)_2$, S und O besteht, insbesondere $C(R^3)_2$;

20

Ar ist eine bivalente oder trivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} substituiert sein kann, insbesondere Phenylen oder Naphthylen, am bevorzugtesten Phenylen;

25

Ar^1 ist eine mono- oder polycyclische heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann, bevorzugt eine elektronenarme heteroaromatische Gruppe, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann, insbesondere Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,2,4-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Thiazol, Benzothiazol, Oxazol oder Benzooxazol, die jeweils mit R^{4b} substituiert sein können, am bevorzugtesten ein mit R^{4b} substituiertes oder unsubstituiertes 1,3,5-Triazin;

30

35

L ist eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit $-Ar^2-$;

Ar^2 ist eine bivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} oder R^{4b} substituiert sein kann, insbesondere Phenylen und Naphthylen;

5 R^1, R^2 sind jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen und einem mono- oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20
10 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, besteht;

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10
15 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen und einem mono- oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen besteht;

20 R^{4a} ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht: $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei ein oder
25 mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen;

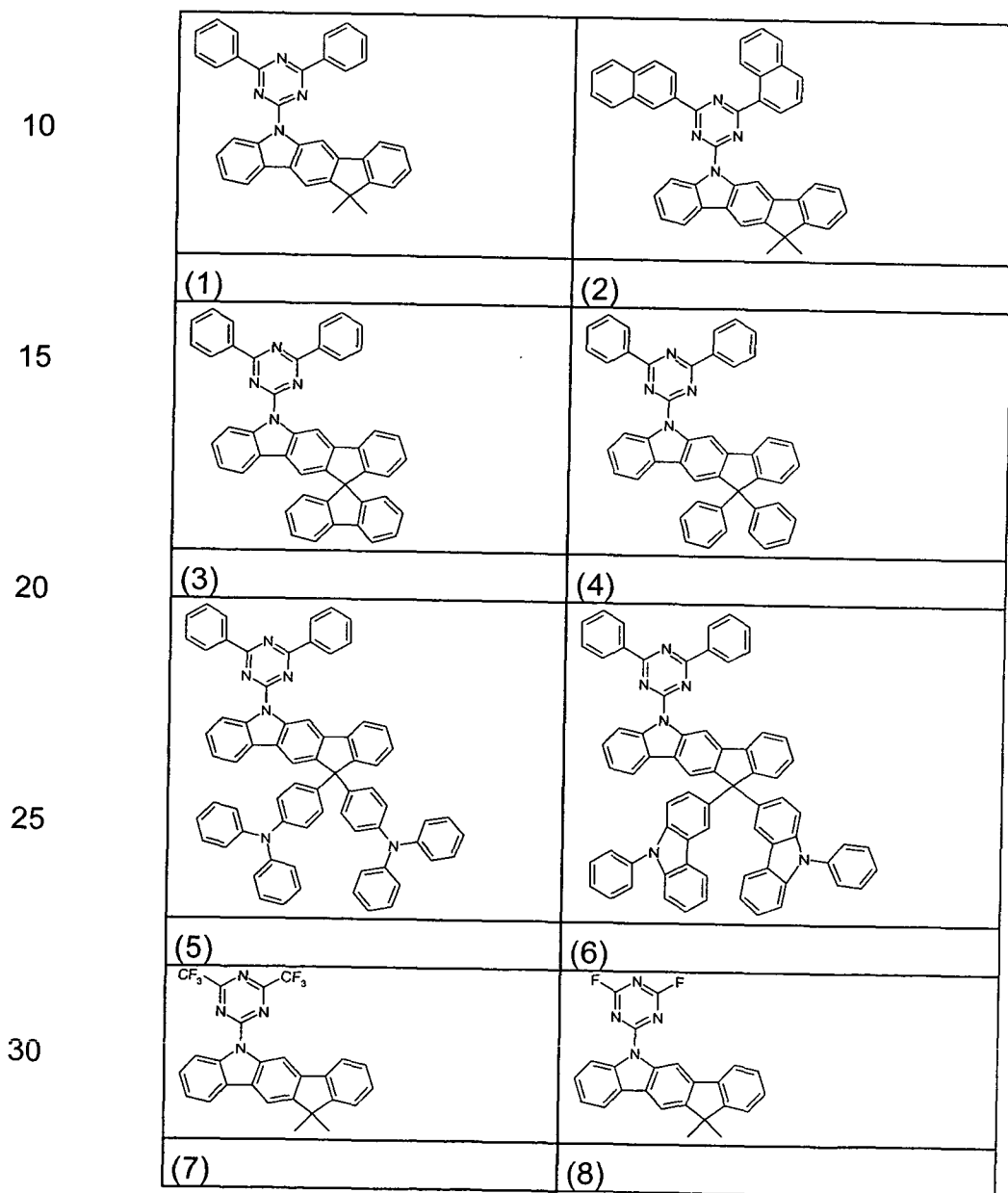
R^{4b} ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht: CN, F, eine geradkettige
30 Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen;

35

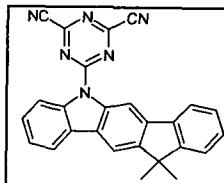
Ar³ ist ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen;

für die Summe der Indizes n + m gilt: n + m = 1.

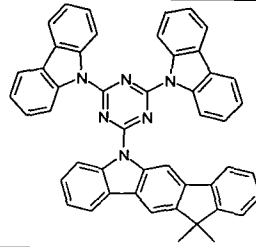
5 Es ist ferner bevorzugt, dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln I den folgenden Strukturformeln genügen:



5

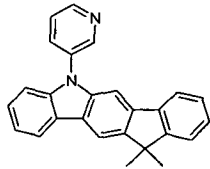


(9)

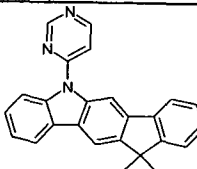


(10)

10

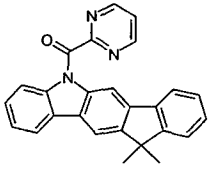


(11)

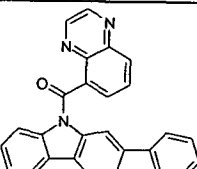


(12)

15

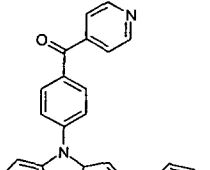


(13)

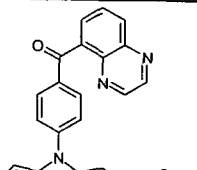


(14)

20

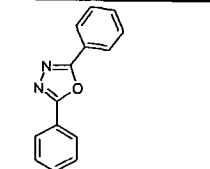


(15)

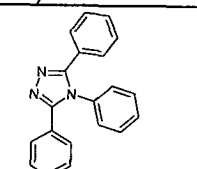


(16)

25

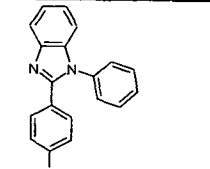


(17)

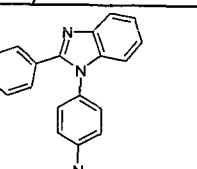


(18)

30



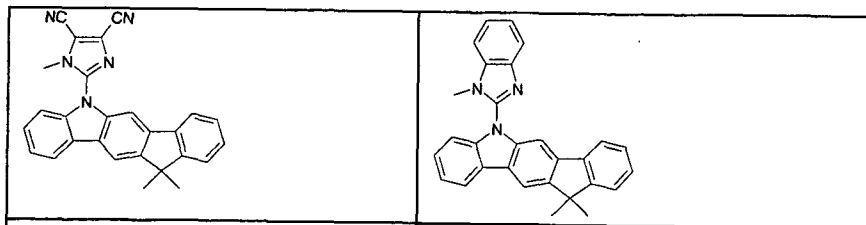
(19)



(20)

35

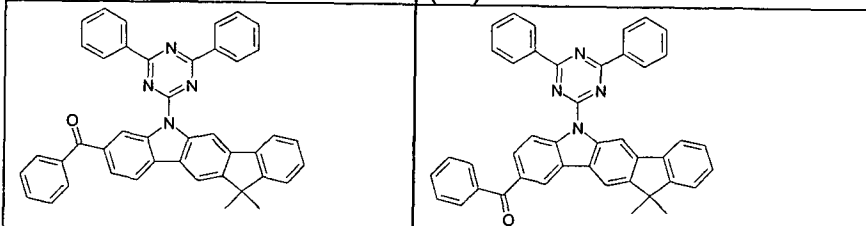
5



(21)

(22)

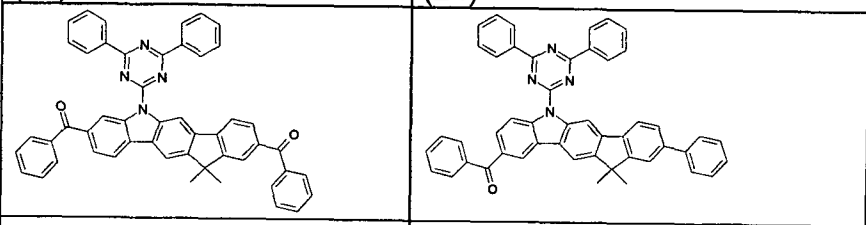
10



(23)

(24)

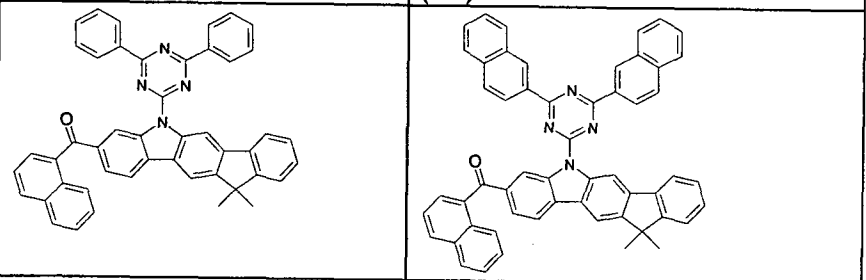
15



(25)

(26)

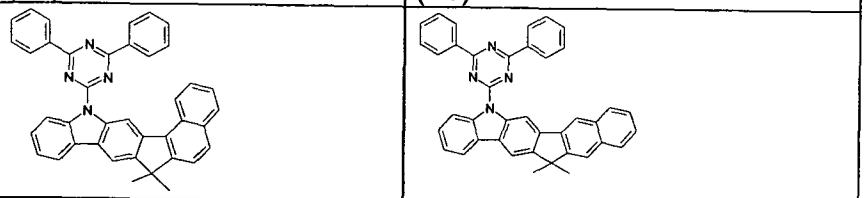
20



(27)

(28)

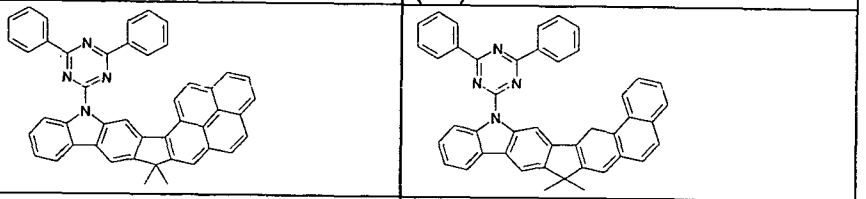
25



(29)

(30)

30

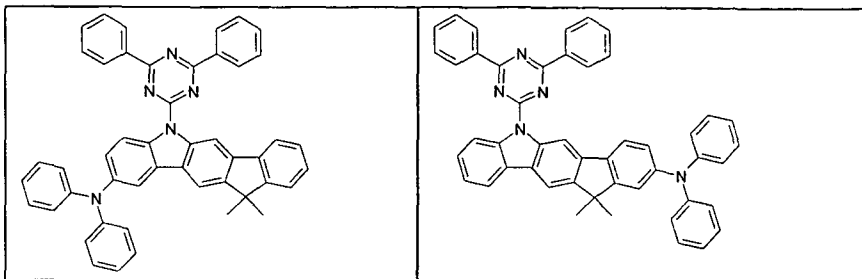


(31)

(32)

35

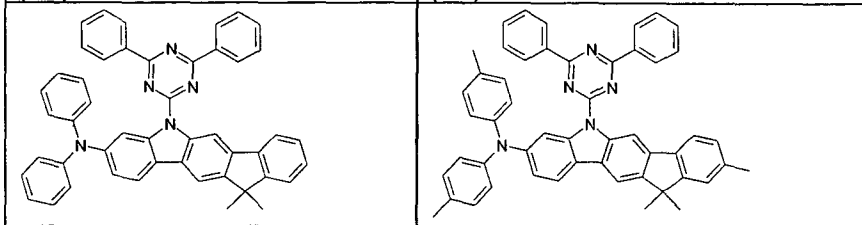
5



(33)

(34)

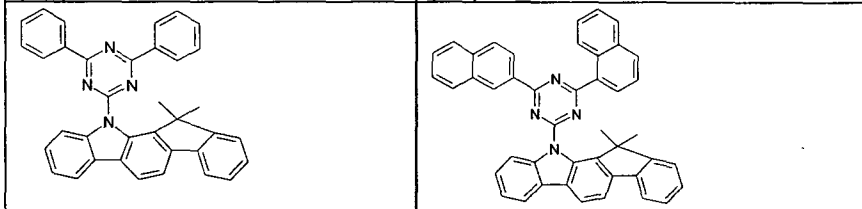
10



(35)

(36)

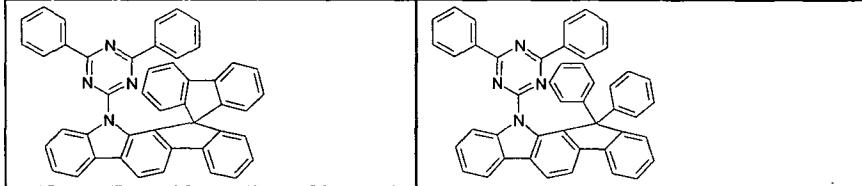
15



(37)

(38)

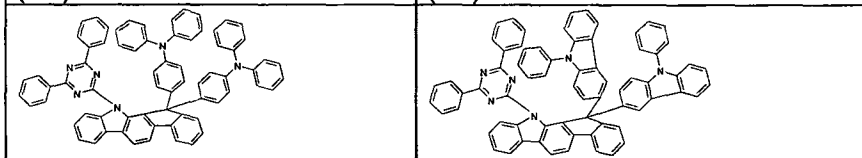
20



(39)

(40)

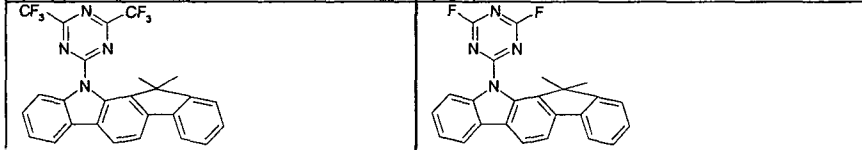
25



(41)

(42)

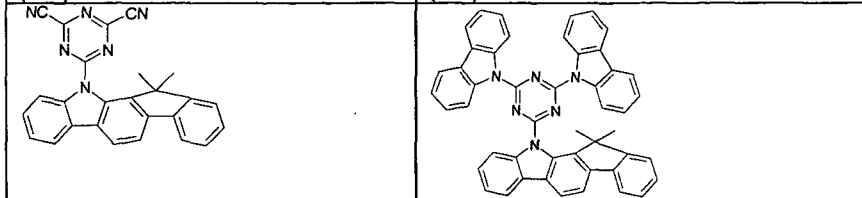
30



(43)

(44)

35



(45)

(46)

5

10

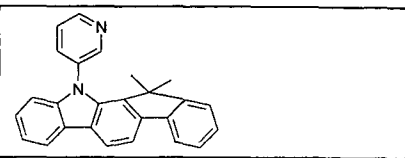
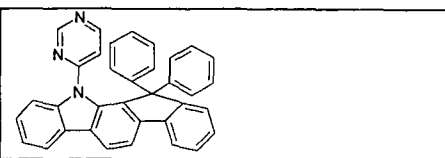
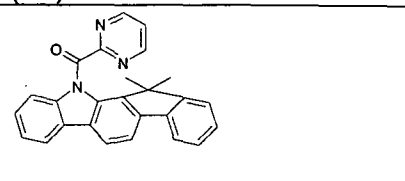
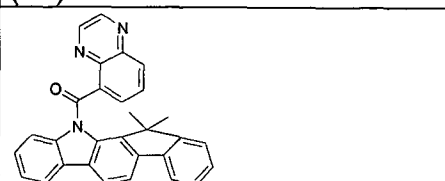
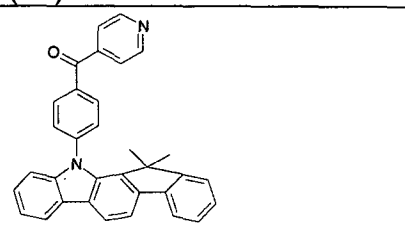
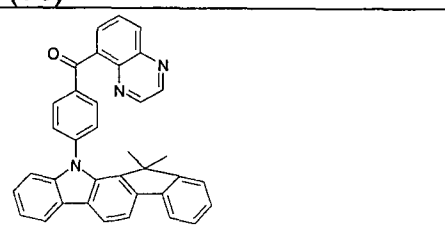
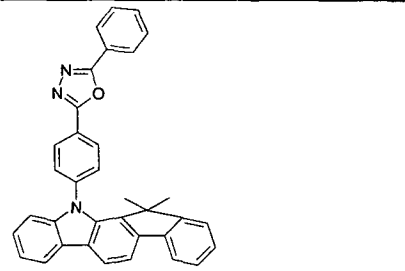
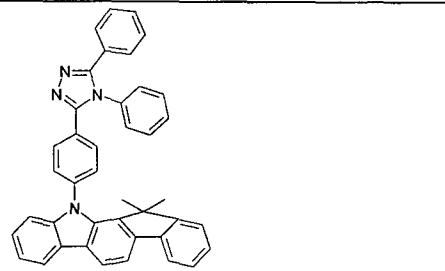
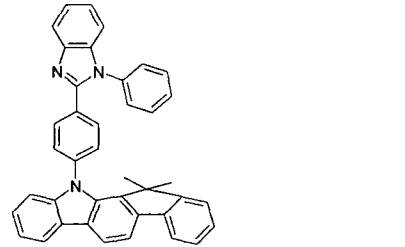
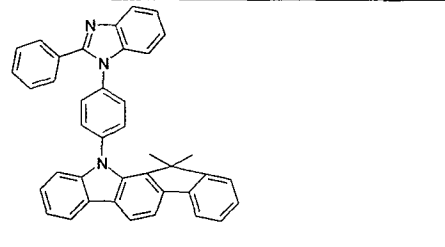
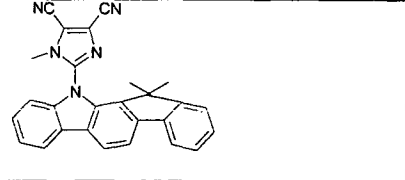
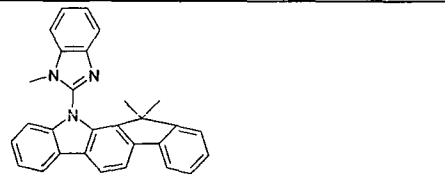
15

20

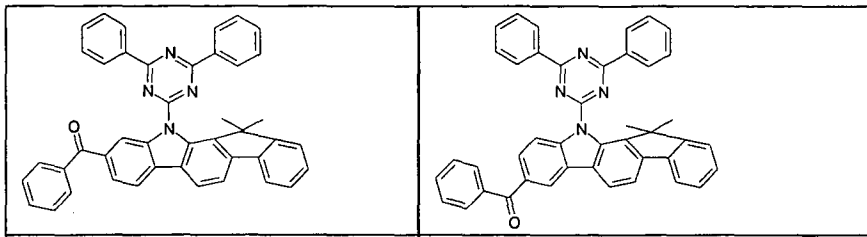
25

30

35

	
(47)	(48)
	
(49)	(50)
	
(51)	(52)
	
(53)	(54)
	
(55)	(56)
	
(57)	(58)

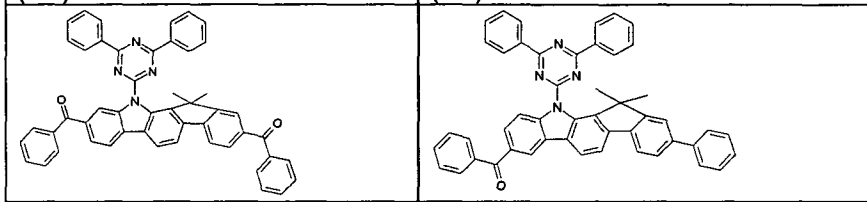
5



(59)

(60)

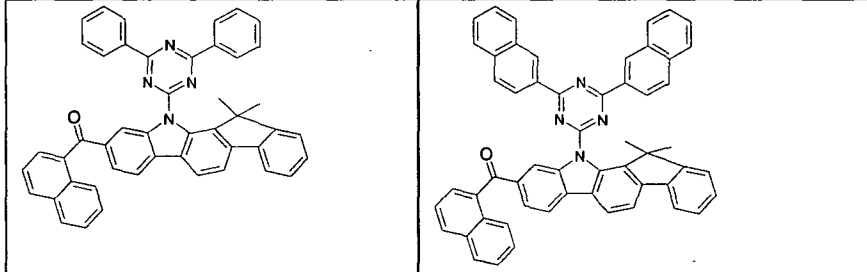
10



(61)

(62)

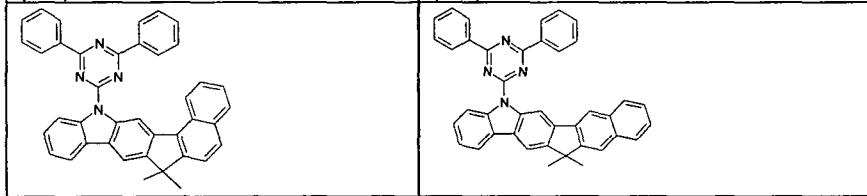
15



(63)

(64)

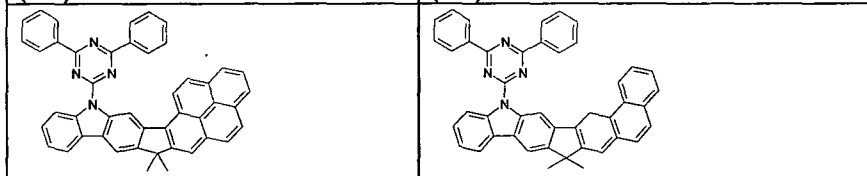
20



(65)

(66)

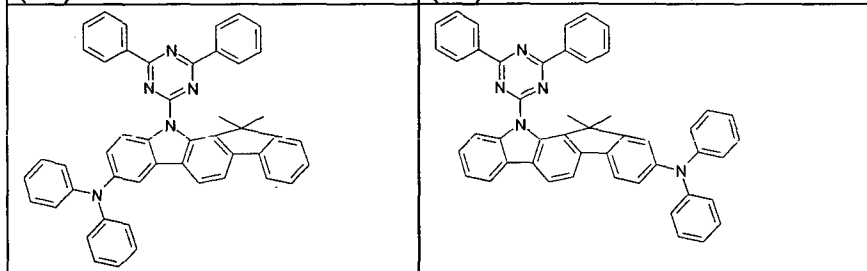
25



(67)

(68)

30

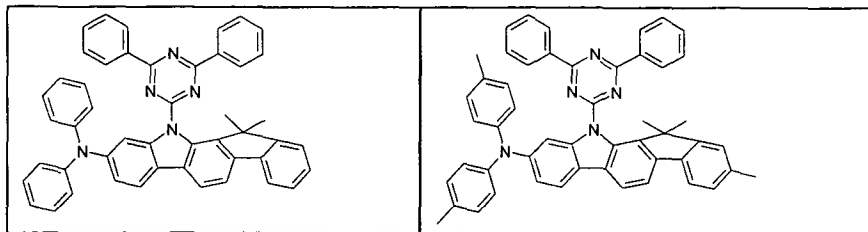


(69)

(70)

35

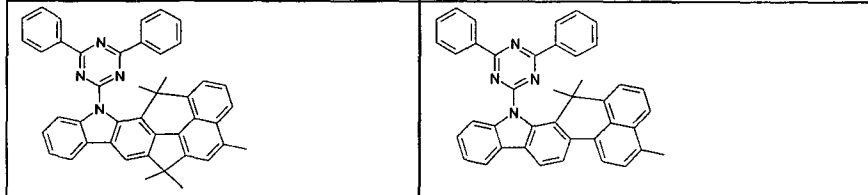
5



(71)

(72)

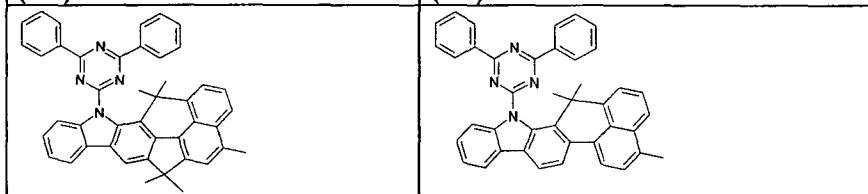
10



(73)

(74)

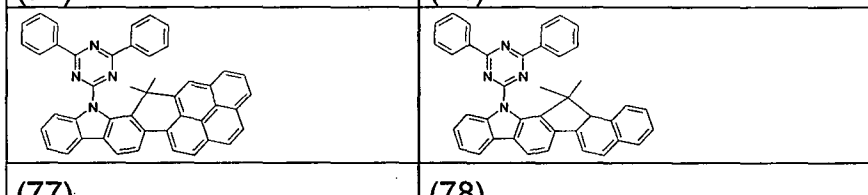
15



(75)

(76)

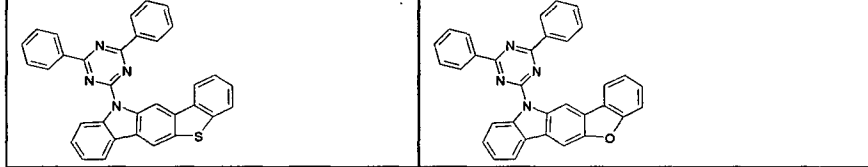
20



(77)

(78)

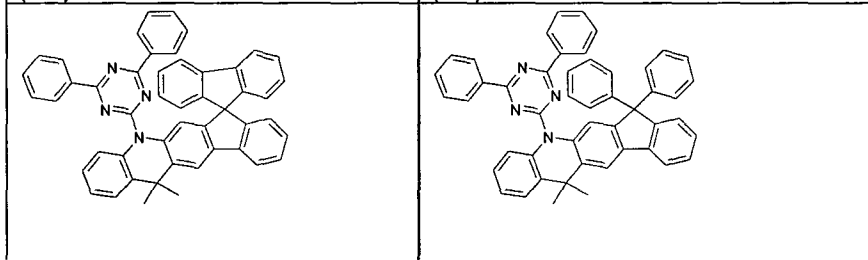
25



(79)

(80)

30

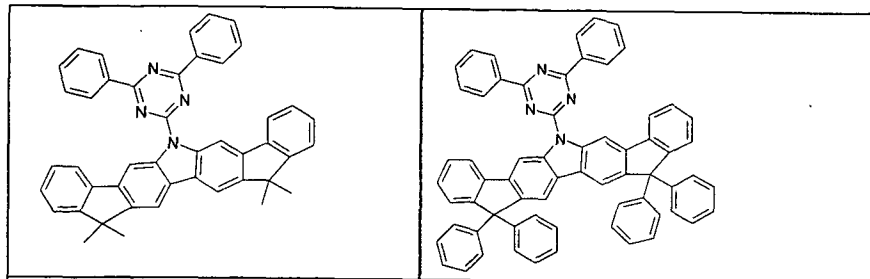


(81)

(82)

35

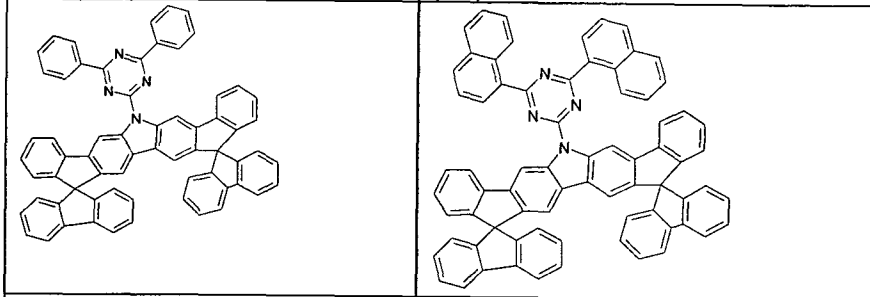
5



(83)

(84)

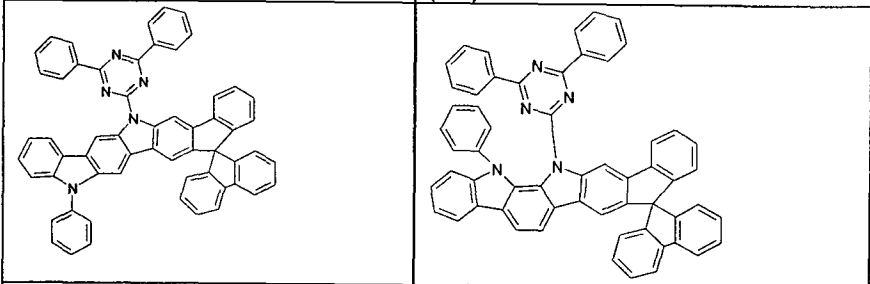
10



(85)

(86)

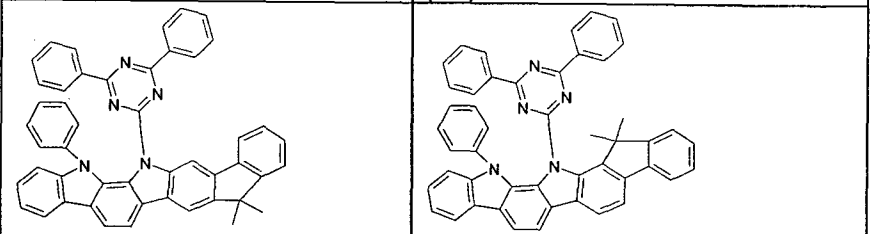
15



(87)

(88)

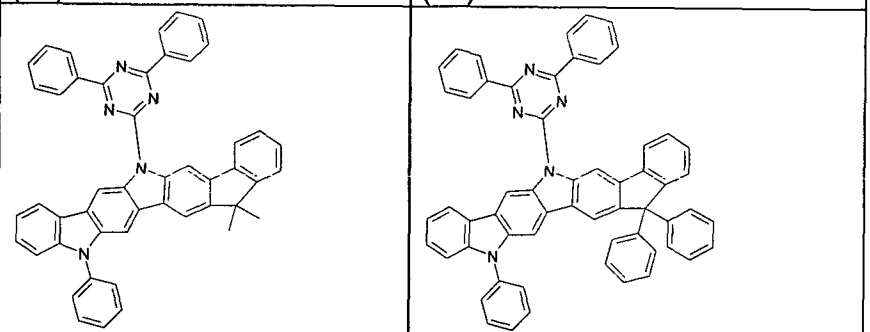
20



(89)

(90)

25

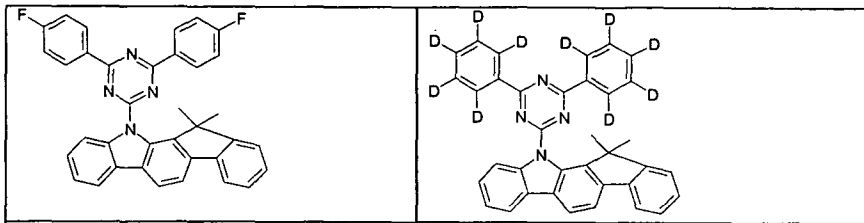


(91)

(92)

35

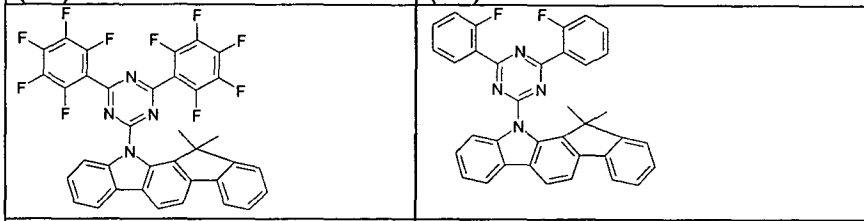
5



(93)

(94)

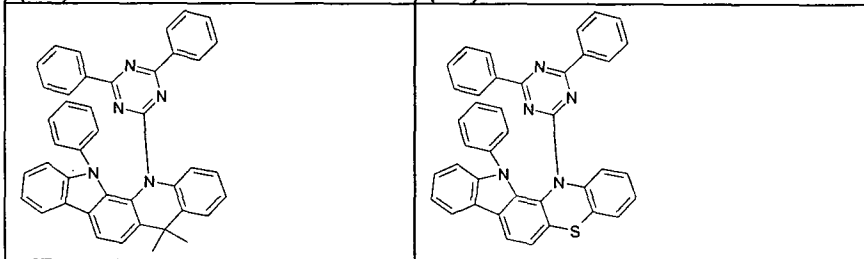
10



(95)

(96)

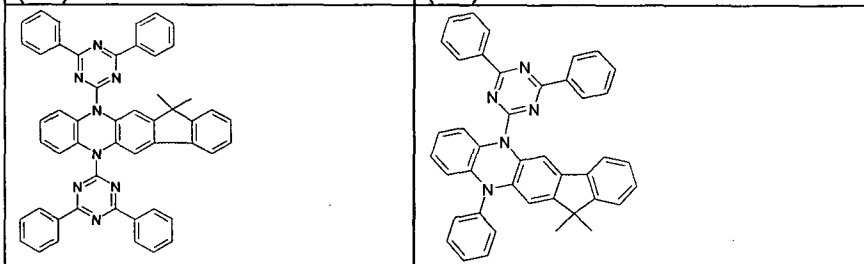
15



(97)

(98)

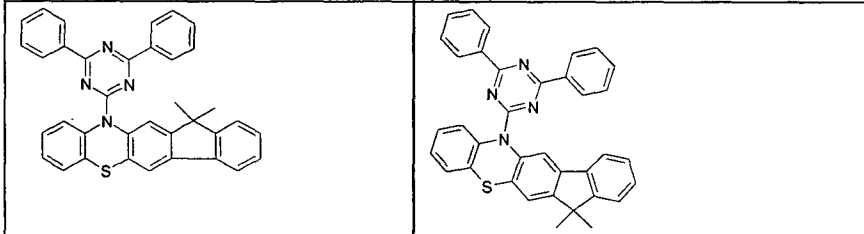
20



(99)

(100)

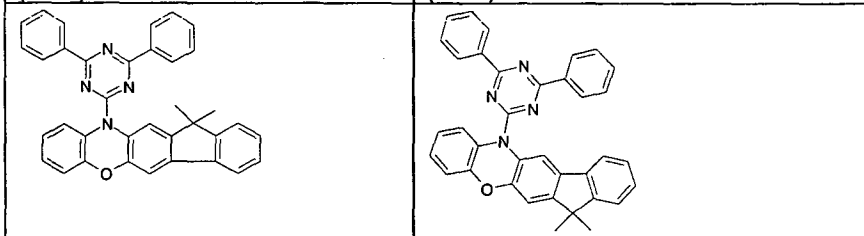
25



(101)

(102)

30

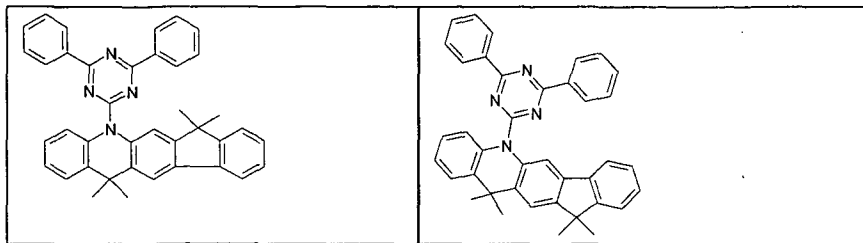


(103)

(104)

35

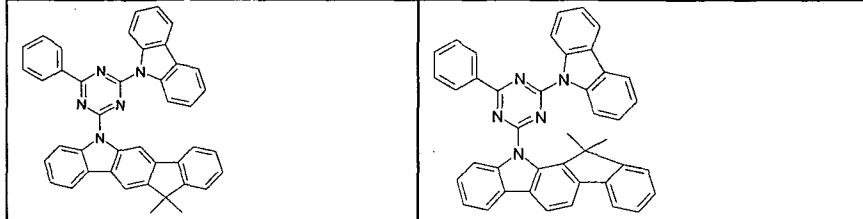
5



(105)

(106)

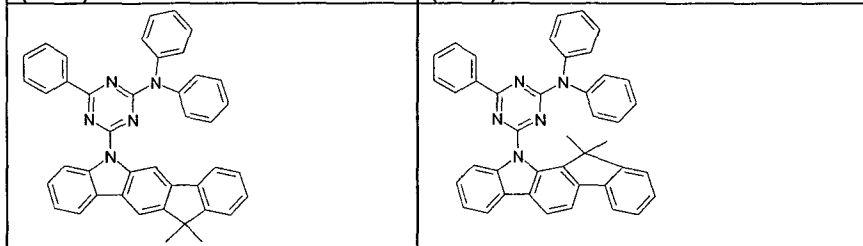
10



(107)

(108)

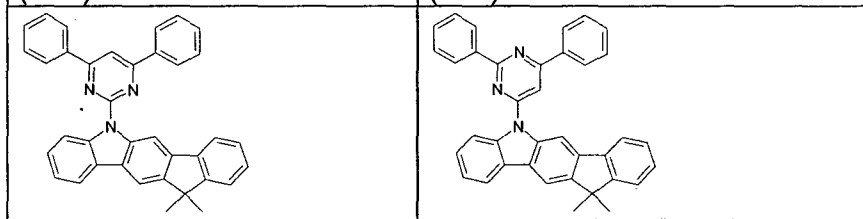
15



(109)

(110)

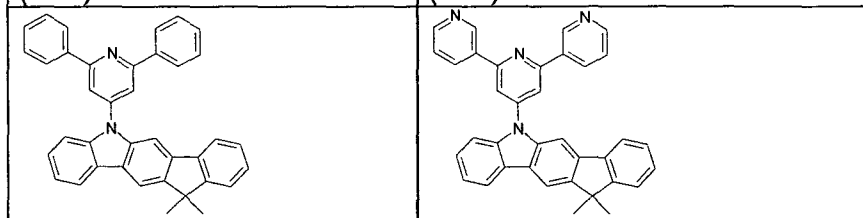
20



(111)

(112)

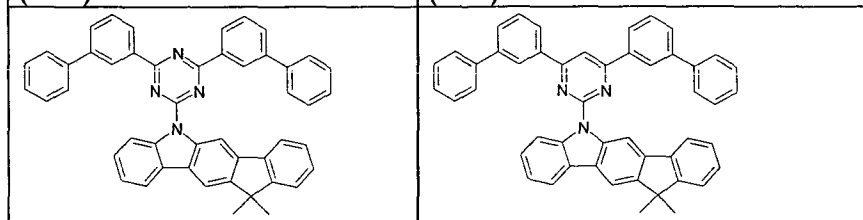
25



(113)

(114)

30

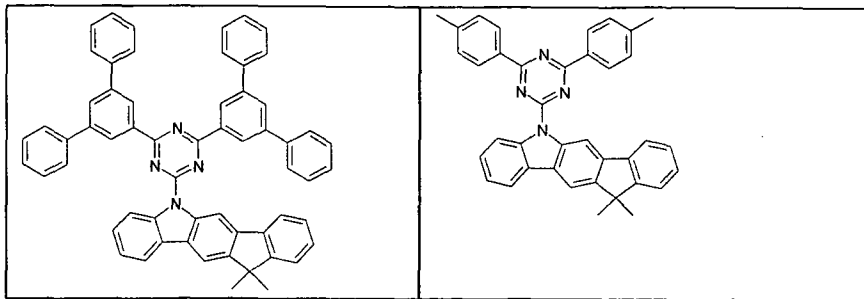


(115)

(116)

35

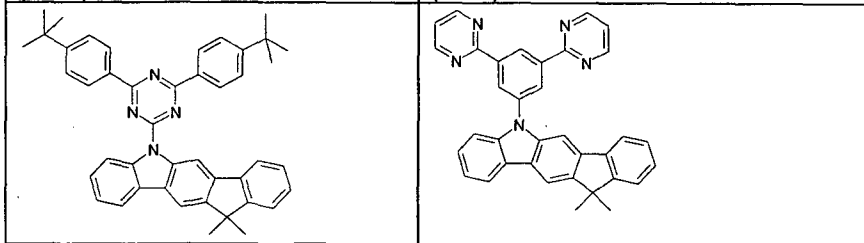
5



(117)

(118)

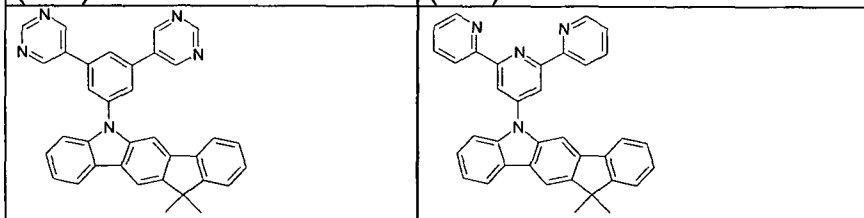
10



(119)

(120)

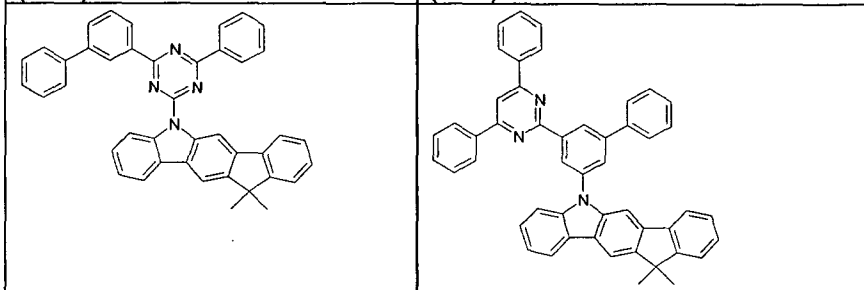
15



(121)

(122)

20

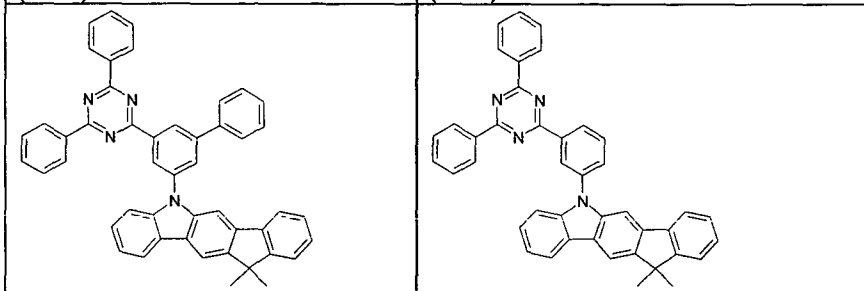


(123)

(124)

25

30

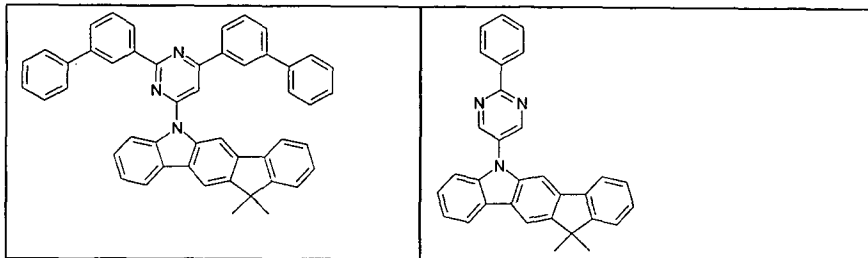


(125)

(126)

35

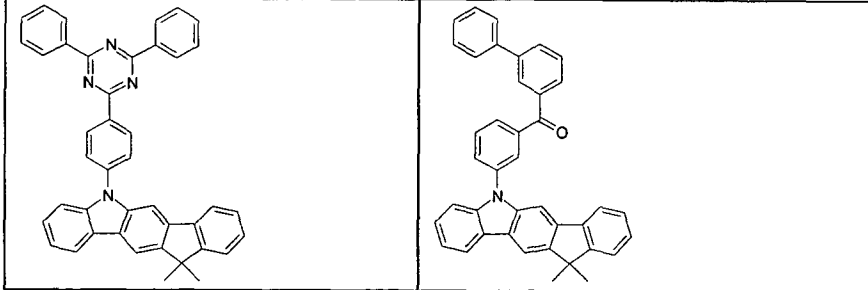
5



(127)

(128)

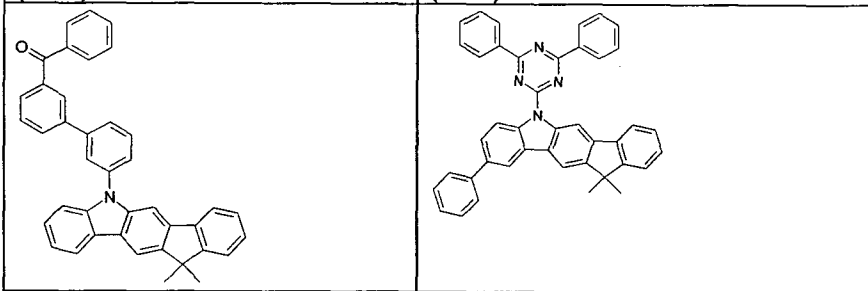
10



(129)

(130)

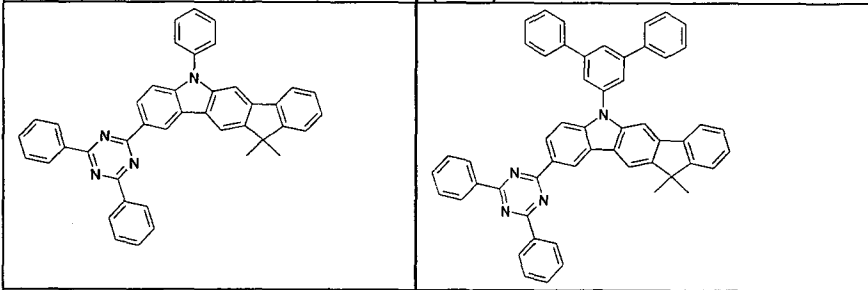
15



(131)

(132)

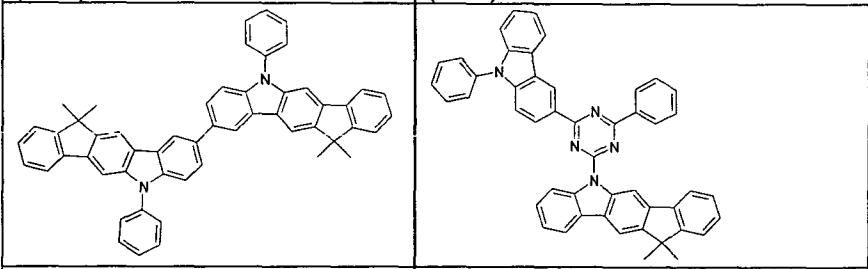
20



(133)

(134)

30

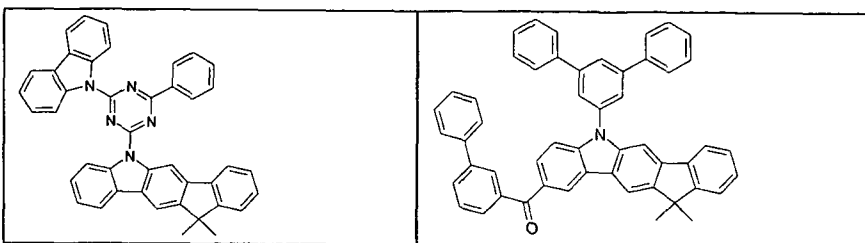


(135)

(136)

35

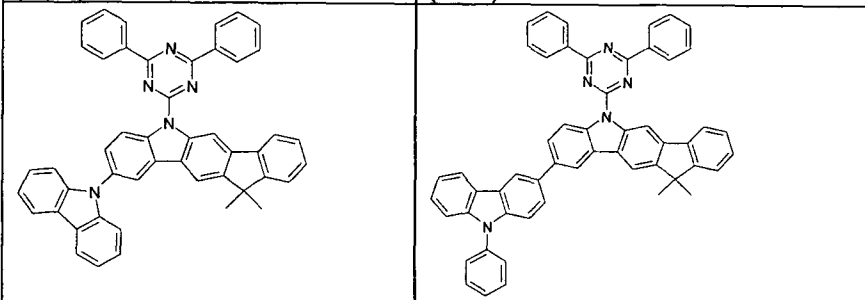
5



(137)

(138)

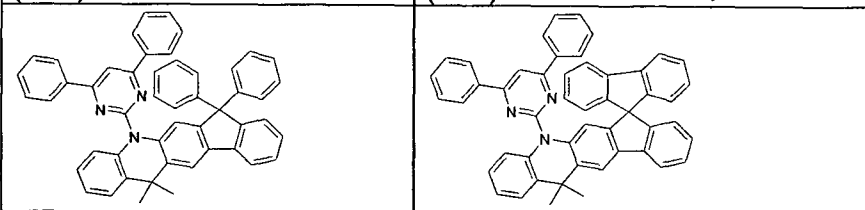
10



(139)

(140)

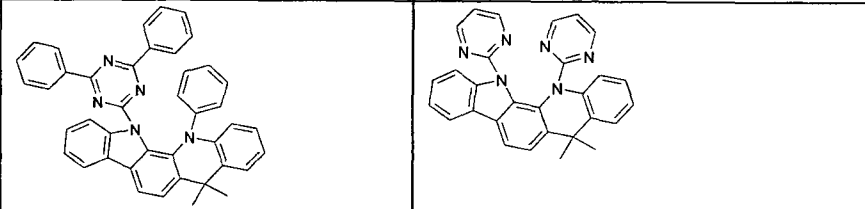
15



(141)

(142)

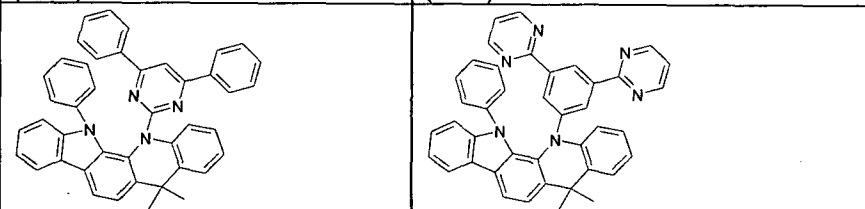
20



(143)

(144)

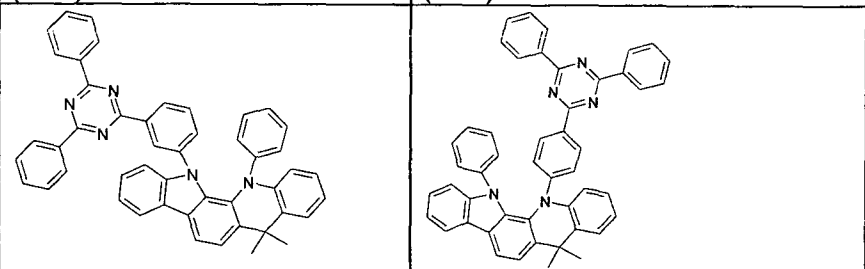
25



(145)

(146)

30



(147)

(148)

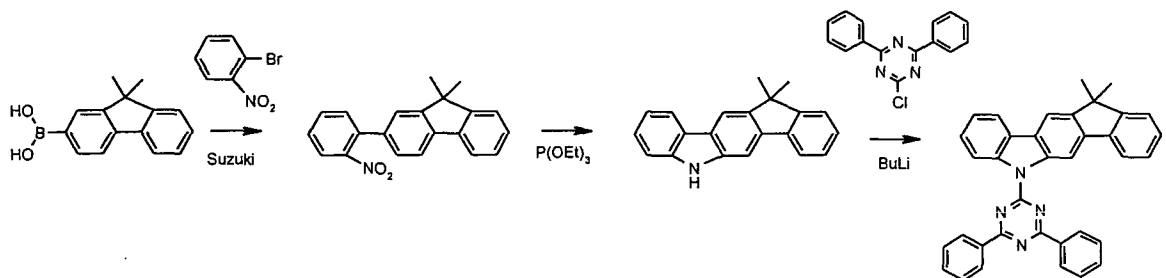
35

5	(149)	(150)
10	(151)	(152)
15	(153)	(154)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
 bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung,
 Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Die Synthese von
 von erfindungsgemäßen Verbindungen ist allgemein in den folgenden
 Schemata 1 bis 3 dargestellt.

Schema 1:

25



30

Die Synthese geht beispielsweise aus von 9,9 Dimethylfluorenyl-2-boron-
 säure (*Synlett*, **2006**, 5, 737-740), welche in einer Suzuki-Kupplung mit
 1-Brom-2-nitrobenzol gekuppelt wird. Die Nitrogruppe wird unter

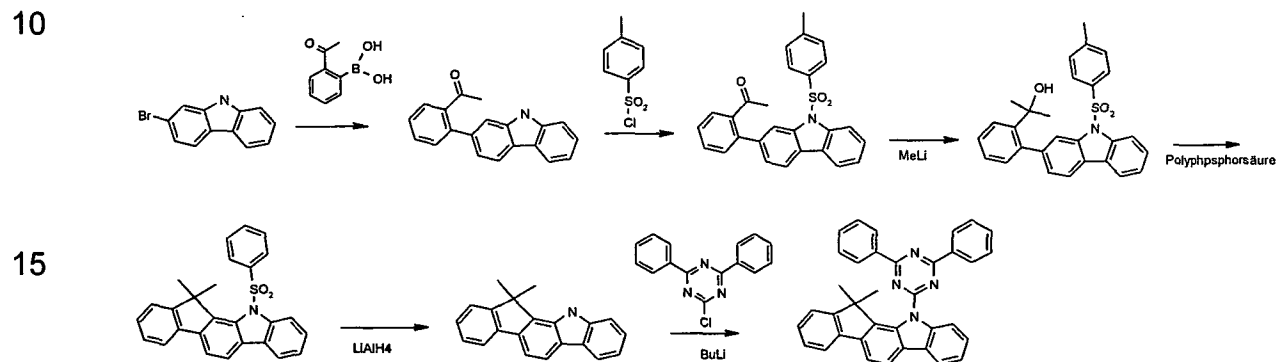
35

-33-

Einwirkung eines Phosphits, beispielsweise Triethylphosphit, zum Ring geschlossen, so dass man das entsprechende Indenocarbazolderivat erhält. Der Stickstoff kann dann durch Alkylierungsmittel alkyliert oder in einer Hartwig-Buchwald-Reaktion aryliert werden. So kann die Gruppe Ar¹ eingeführt werden. Dabei können die Strukturen selbstverständlich auch durch weitere Substituenten substituiert sein.

Ein alternative Herstellungsmöglichkeit ist in Schema 2 gezeigt.

Schema 2:

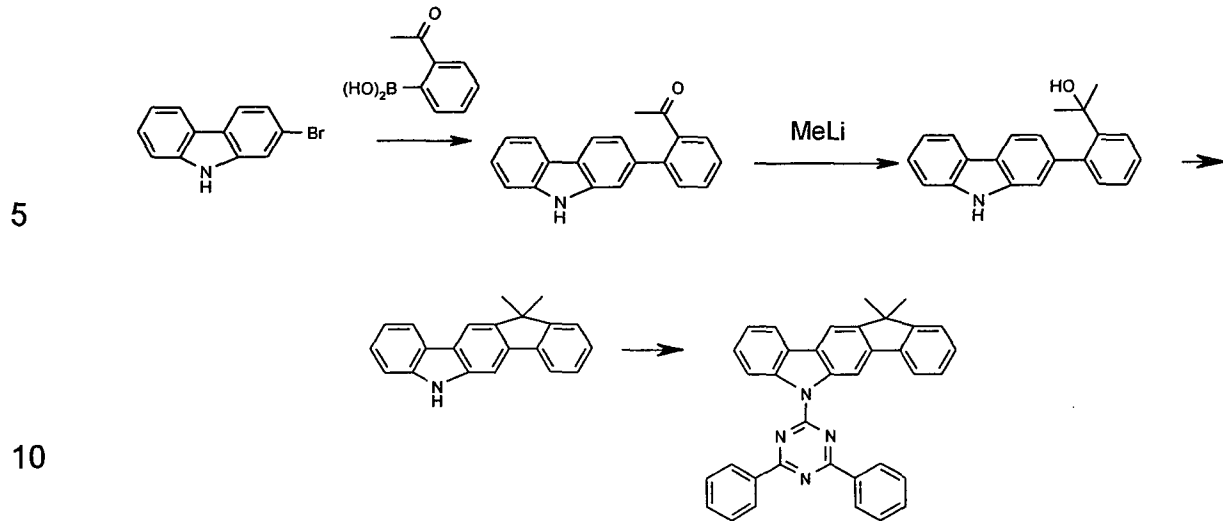


Die Synthese geht aus von einem 2-Bromcarbazolderivat. Dieses wird mit einem 1-Boronsäure-2-methylcarbonyl-Derivat von Benzol in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt. Anschließend wird der Stickstoff mit einer Thionylgruppe geschützt. Die Carbonylgruppe wird mit Methyllithium zu einer Hydroxygruppe reduziert. Der anschließende Ringschluss kann unter Einwirkung von Polyphosphorsäure erfolgen. Nach Abspaltung der Thionylschutzgruppe kann der Stickstoff dann durch Alkylierungsmittel alkyliert oder in einer Hartwig-Buchwald-Reaktion aryliert werden. So kann die Gruppe Ar¹ eingeführt werden.

Eine weitere alternative Herstellungsmöglichkeit ist in Schema 3 gezeigt.

30

35

Schema 3:

15 Die Synthese geht aus von einem 2-Bromfluorenderivat. Dieses wird mit einem 1-Boronsäure-2-methylcarbonyl-Derivat von Benzol in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt. Anschließend wird die Methylcarbonylgruppe mit Methyllithium zu einer 1-Hydroxy-isopropylgruppe reduziert. Der anschließende Ringschluss kann unter Einwirkung von Polyphosphorsäure erfolgen. Der Stickstoff wird dann entweder durch Alkylierungsmittel

20 alkyliert oder in einer Hartwig-Buchwald-Reaktion aryliert. So kann die Gruppe Ar^1 eingeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel I, umfassend die Schritte:

- 25 a) Kupplung eines Carbazolderivats oder Fluorenderivats mit einem Benzolderivat, und
- b) Arylierung des Carbazol-Stickstoff zur Einführung von Ar^1 .

30 Die oben dargestellten Verbindungen können auch zur Herstellung von Polymeren, Oligomeren oder Dendrimern verwendet werden. Dies erfolgt gewöhnlich über polymerisierbare funktionelle Gruppen. Hierzu sind insbesondere solche Verbindungen bevorzugt, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat

35 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.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit Polymere, Oligomere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel I, wobei ein oder mehrere Reste oder H-Atome der oben definierten Verbindungen eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen. 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.

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.

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 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder EP 04028865.6), Triarylaminen, para-Phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 und WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 und WO 2004/113412), aromatischen Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264) und/oder Metallkomplexen, insbesondere ortho-metallierten Iridiumkomplexen. 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.

Die Verbindungen gemäß Formel I können in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt werden. Die genaue Verwendung der Verbindungen hängt dabei von den Substituenten ab.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel I bzw. der oben definierten Polymere, Oligomere oder Dendrimere in elektronischen Vorrichtungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung, wie oben definiert, oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer, wie oben definiert. Ebenfalls von der Erfindung umfasst sind Mischungen (Blends) der erfindungsgemäßen Oligomere, Polymere oder Dendrimere, gegebenenfalls mit weiteren davon verschiedenen Oligomeren, Polymeren oder Dendrimeren oder weiteren niedermolekularen Verbindungen.

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).

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 der Formel I entweder in einer emittierenden Schicht als Matrixmaterial oder in einer Elektronentransportschicht als Elektronentransportmaterial oder in einer Lochtransportschicht als Lochtransport-

material eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Verbindungen können jedoch auch in mehreren der genannten Schichten eingesetzt werden. 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 mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel I und mindestens einen phosphoreszierenden Emitter enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Auch die Verwendung von mehr als drei emittierenden Schichten kann bevorzugt sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

Außer Kathode, Anode und mindestens einer der bereits genannten Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Elektronenblockierschicht, Lochblockierschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder eine Ladungserzeugungsschicht (Charge-Generation Layer). Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. So werden insbesondere bei Verwendung von Verbindungen gemäß Formel I mit elektronenleitenden Hostmaterialien weiterhin sehr gute Ergebnisse erhalten, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Elektronentransportschicht enthält und die emittierende Schicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt. Alternativ kann das Hostmaterial 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.

Es ist im Rahmen der Erfindung bevorzugt, dass in der elektronischen Vorrichtung die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel I oder die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt werden.

5 Es ist im Rahmen der Erfindung ferner bevorzugt, dass in der elektronischen Vorrichtung die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel I oder die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht und/oder als Lochtransportmaterial in der Lochtransportschicht und/oder
10 als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht eingesetzt werden.

Eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist eine Vorrichtung, welche Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält. Zusätzlich
15 können noch jeweils eine oder mehrere Elektronentransportschichten und/oder Lochtransportschichten enthalten sein. Eine erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode, die eine Verbindung der Formel I enthält.

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel I als Matrixmaterial für emittierende Materialien, vorzugsweise phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass die Verbindungen der Formel I als Matrixmaterial für emittierende Materialien in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden.
25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung auch mehrere emittierende
30 Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel I und mindestens einen bevorzugt phosphoreszierenden Emitter enthält.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch Mischungen aus
35 einer oder mehreren Verbindungen gemäß Formel I mit einer oder

mehreren emittierenden Verbindungen, insbesondere phosphoreszierenden Verbindungen.

Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel I und dem phosphoreszierenden Emitter, die in der emittierenden Schicht eingesetzt wird, enthält
5 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 Verbindung gemäß Formel I bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend
10 enthält 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 phosphoreszierenden Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist
15 der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder
20 aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in
WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder
WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z.
25 B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß
WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß
WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO
30 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß
EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008056688.8, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung
DE 102009022858.6, oder Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß der nicht
35 offen gelegten Anmeldung DE 102009023155.2.

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.

10

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

20

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.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metall-

30

35

komplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 2009/030981 beschrieben.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel I als Elektronentransportmaterial eingesetzt, bevorzugt in einer Elektronentransportschicht. Besonders bevorzugte Verbindungen sind in diesem Fall Verbindungen der Formel I, die als Ar¹ eine elektronenarme heteroaromatische Gruppe aufweisen, wie oben
10 genauer ausgeführt.

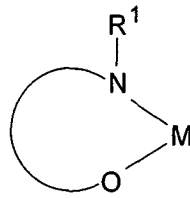
Werden die Verbindungen der Formel I als Elektronentransportmaterial in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt, so können sie auch erfindungsgemäß in Kombination mit einer organischen oder
15 anorganischen Alkalimetallverbindung eingesetzt werden. Dabei bedeutet „in Kombination mit einer organischen Alkalimetallverbindung“, dass die Verbindungen der Formel I und die Alkalimetallverbindung entweder als Mischung in einer Schicht oder separat in zwei aufeinander folgenden Schichten vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
20 liegen die Verbindungen der Formel I 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 Alkali-
25 metall, also Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, enthält und welche weiterhin mindestens einen organischen Liganden enthält. Geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind beispielsweise die in WO 2007/050301, WO 2007/050334 und EP 1144543 offenbarten Verbindungen. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

30 Bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formel A,

35

-42-



Formel A

5

wobei R^1 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 R^1 substituiert sein können, und M ein Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, darstellt.

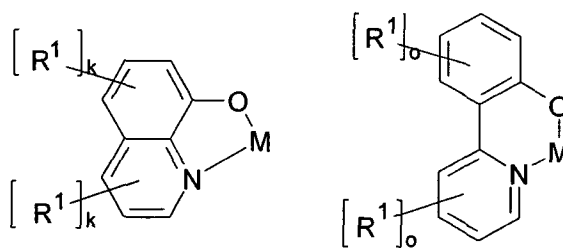
10

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

15

Bevorzugte Verbindungen der Formel A sind die Verbindungen der folgenden Formeln B und C,

20



25

Formel B

Formel C

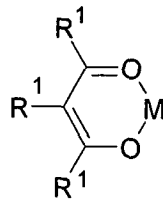
30

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.

Weitere bevorzugte organische Alkalimetallverbindungen sind die Verbindungen gemäß der folgenden Formel D,

35

-43-



5

Formel D

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

10

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

15

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.

20

Ganz besonders bevorzugt enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I mit Ar¹ gleich einer elektronenarmen heteroaromatischen Gruppe und einer organischen Alkalimetallverbindung der Formel B, bevorzugt mit M = Lithium, insbesondere unsubstituiertes Lithiumchinolinat.

25

Beispiele für geeignete organische Alkalimetallverbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen (1) bis (45).

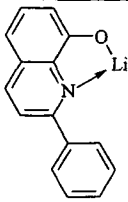
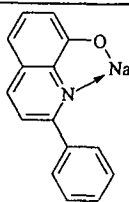
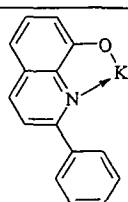
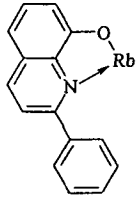
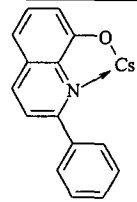
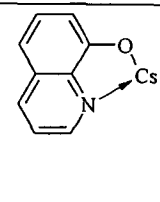
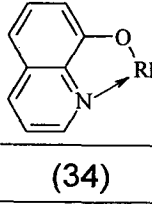
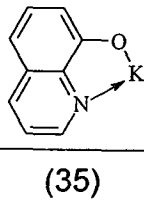
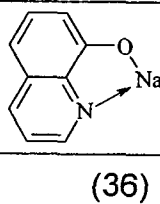
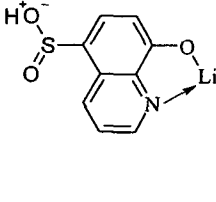
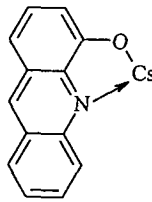
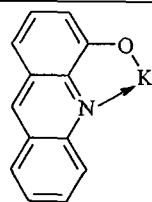
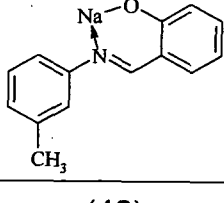
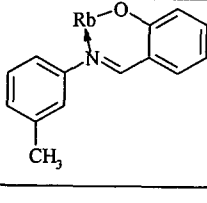
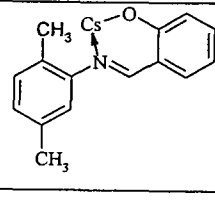
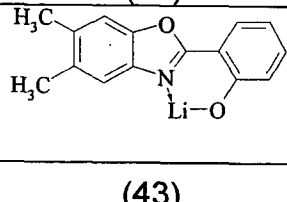
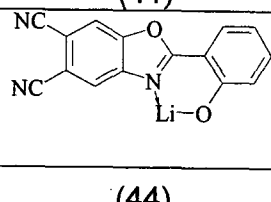
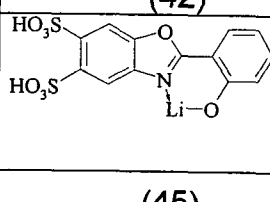
30

<p>(1)</p>	<p>(2)</p>	<p>(3)</p>
<p>(4)</p>	<p>(5)</p>	<p>(6)</p>

35

5
10
15
20
25
30
35

(7)	(8)	(9)
(10)	(11)	(12)
(13)	(14)	(15)
(16)	(17)	(18)
(19)	(20)	(21)
(22)	(23)	(24)
(25)	(26)	(27)

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

Wenn die Verbindung der Formel I und die organische oder anorganische Alkalimetallverbindung in einer Mischung vorliegen, beträgt das Verhältnis der Verbindung der Formel I 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 organischen Alkalimetallverbindung in höherem Anteil vor als die Verbindung der Formel I.

5 Wenn die Verbindung der Formel I 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.

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

Es ist weiterhin ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, dass die Verbindungen gemäß Formel I als Lochblockiermaterial eingesetzt werden. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochblockierschicht eingesetzt, insbesondere in einer phosphoreszierenden OLED.
25 Eine Lochblockierschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, welche zwischen einer emittierenden Schicht und einer Elektronentransportschicht angeordnet ist.

30 Es ist weiterhin ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, dass die Verbindungen gemäß Formel I als Lochtransportmaterial und/oder als Lochinjektionsmaterial eingesetzt werden. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung
35 ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransport-

schicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie
5 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
10 beispielsweise Mg/Ag, 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
15 Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, CsF, Cs₂CO₃, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

20 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-oxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x, WO₃) bevorzugt sein. Für
25 einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-Laser) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige
30 gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

35 Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer

derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

5 Auch in Polymeren, Oligomeren oder Dendrimern können Verbindungen gemäß Formel I entweder als Iochtransportierende Einheit und/oder als elektronentransportierende Einheit und/oder als Matrix für phosphoreszierende Einheiten eingesetzt werden.

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

15 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
20 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).

25 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, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal
30 Imaging, Thermotransferdruck) Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle Printing, hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel I nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Diese Verfahren zur Herstellung von Schichten eignen sich insbesondere auch für Polymere, Oligomere
35 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
5 Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel I und einen phos-
phoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine
Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum
aufzudampfen. Ebenso kann die emittierende Schicht enthaltend eine
Verbindung gemäß Formel I und einen phosphoreszierenden Dotanden im
10 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
Verbindung gemäß Formel I, ggf. in Kombination mit einer organischen
15 Alkalimetallverbindung, im Vakuum aufzudampfen.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von
ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen
enthaltend Verbindungen gemäß Formel I bzw. die oben aufgeführten
20 bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

Für das Aufbringen aus Lösung sind Lösungen bzw. Formulierungen der
erfindungsgemäßen Verbindung erforderlich. Ein weiterer Gegenstand der
vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung enthaltend mindestens
25 eine Verbindung der Formel I und mindestens ein organisches Lösemittel.
Dabei können alle organischen Lösemittel verwendet werden, wie sie
üblicherweise zur Herstellung organischer Elektrolumineszenzvor-
richtungen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen,
30 enthaltend mindestens einen phosphoreszierenden Emitter und
mindestens eine Verbindung gemäß Formel I.

35

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

- 5 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 Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen.
- 10 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 Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung in einer Elektronentransportschicht.
- 15 3. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt, insbesondere bei Verwendung dicker Schichten.
- 20 4. Die erfindungsgemäßen organische Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung auf.
- 25 5. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf. Die verbesserte Effizienz ist möglicherweise auf eine verbesserte Elektroneninjektion aus der Elektronentransportschicht in die emittierende Schicht zurückzuführen.

30 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.

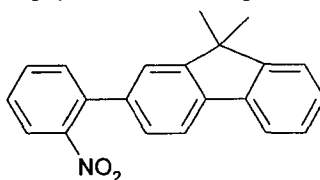
35

Die Erfindung wird nun durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen synthetisieren und diese in elektronischen Vorrichtungen einsetzen.

5 **Beispiele**

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

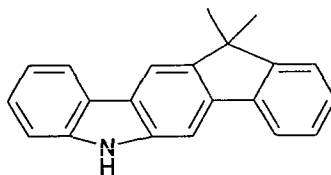
10 **Beispiel 1: 2-(2-Nitro-phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren**



15 Eine gut gerührte Suspension von 23,8 g (100 mmol) 9,9-Dimethylfluorenyl-2-boronsäure, 20,6 g (102 mmol) 1-Brom-2-nitrobenzol, 51 g (221 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 380 ml Toluol, 190 ml Dioxan und 480 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0,5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und
 20 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, dreimal aus DMF (ca. 10 ml / g) umkristallisiert. Ausbeute: 25,3 g (80 mmol), 81 %.

25

Beispiel 2: 12,12-Dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren



30

Eine Mischung aus 75 g (238 mmol) 2-(2-Nitro-phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren und 290,3 ml (1669 mmol) Triethylphosphit wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das restliche Triethylphosphit abdestilliert (72-76 °C / 9 mm Hg). Der Rückstand wird mit Wasser/MeOH

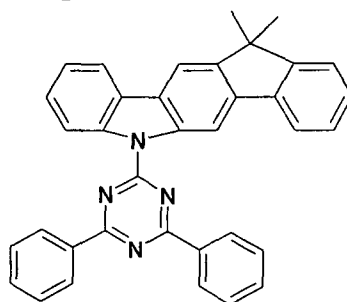
35

-52-

(1:1) versetzt, der Feststoff abfiltriert und umkristallisiert. Ausbeute: 61,3 g (216 mmol), 92 %.

Beispiel 3a: 6-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren

5



10

15

1,5 g (37,5 mmol) NaH (60% in Öl) wird in 150 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung aus 8 g (28 mmol) 12,12-Dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren in Dichlormethan. Nach 1 h Stunde werdem 8,5 g (31 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-(1,3,5)-triazin zugetropft 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: 11,6 g; 80 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % nach HPLC.

20

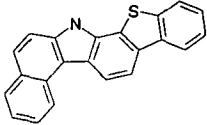
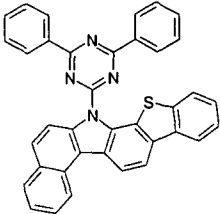
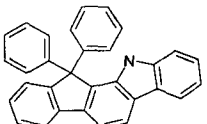
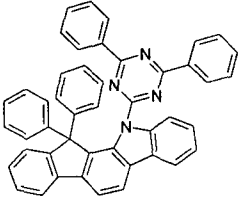
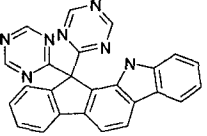
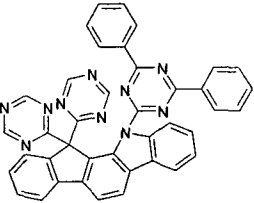
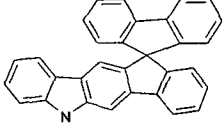
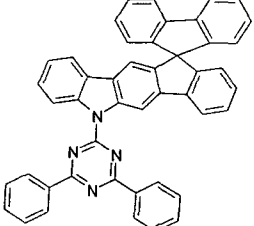
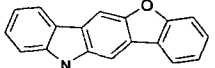
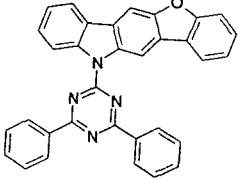
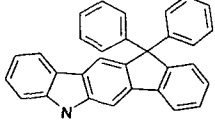
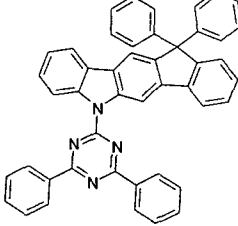
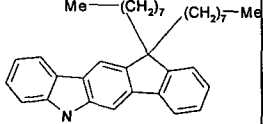
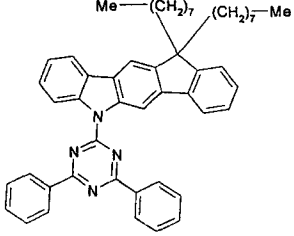
Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

25

30

35

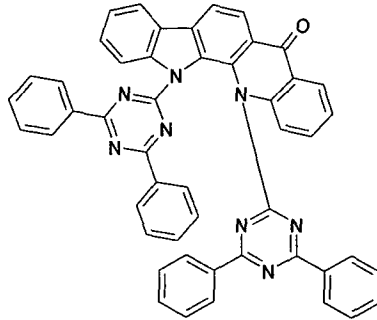
Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
3b	 222-21-9		83 %
3c	 222-21-9		78 %

5	<p>3d</p>  <p>237-97-8</p>		<p>86 %</p>
10	<p>3e</p>  <p>1190100-22-1</p>		<p>77 %</p>
15	<p>3f</p>  <p>1190100-24-3</p>		<p>72 %</p>
20	<p>3g</p>  <p>1207061-08-2</p>		<p>76 %</p>
25	<p>3h</p>  <p>1199350-22-5</p>		<p>81 %</p>
30	<p>3j</p>  <p>1190100-18-5</p>		<p>85 %</p>
35	<p>3i</p>  <p>879689-95-9</p>		<p>76%</p>

-54-

Beispiel 4a: 12,13-Bis-(4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,13-dihydro-indolo[3,2-c]acridin-7-on

5



10

3 g (75 mmol) NaH (60% in Öl) werden in 150 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu tropft man bei RT eine Lösung aus 8,4 g (28 mmol) 3-((Z)-Propenyl)-2-vinyl-1H,11H-1,11-diaza-cyclopenta[a]anthracen-6-on in Dichlormethan. Nach 1 h Stunde werden 17 g (62 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-(1,3,5)-triazin zugetropft und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 14,6 g; 70 % d. Th.; Reinheit: 99.9 % nach HPLC.

15

Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

20

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
4b	 259676-14-7		69%
4c	 897023-31-3		66%

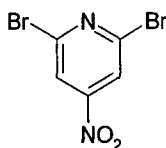
25

30

35

Beispiel 5a: 6-(2,6-Diphenyl-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren**a) 2,6-Dibrom-4-nitropyridin**

5



10

Eine Lösung von 50 g (211 mmol) 2,6-Dibrompyridin in 250 ml Trifluor-essigsäure wird auf 90 °C erwärmt. Hierzu werden 53 ml (515 mmol) einer 33% Wasserstoffperoxidlösung tropfenweise zugegeben. Nach 3 h wird die Reaktionsmischung abgekühlt und auf 200 ml Eiswasser gegossen. Das Filtrat wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit einer 0,5 M K₂CO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand 2,6-Dibromopyridin-1-oxid (41,2 g) wird weiter eingesetzt.

15

20

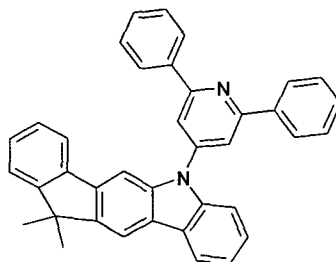
Eine Lösung von 20 g (78 mmol) 2,6-Dibromopyridin-1-oxid wird in 70 ml H₂SO₄ auf 40 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird die Lösung mit Nitriersäure (70 ml H₂SO₄ und 34 ml rauchende HNO₃) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf 800 ml Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung wird das 2,6-Dibrom-4-nitropyridin-1-oxid (17,9 g) in 200 ml Chloroform suspendiert und bei Raumtemperatur mit 6 ml Phosphortribromid (64 mmol) versetzt, 1 h gerührt und dann 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit festem NaHCO₃ neutralisiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mehrmals mit CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumthiosulfat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 41,7 g (148 mmol), 70 % der Theorie

30

35

-56-

b) 6-(2,6-Diphenyl-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren



5

10

15

20 g (70,7 mmol) 12,12-Dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren werden in 50 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst und mit 3,1 g NaH 60%ig in Mineralöl (78 mmol) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,6-Dibrom-4-nitropyridin (20 g, 70,7 mmol) in 20 mL DMF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 29,6g (80 mmol), 95 % der Theorie.

20

25

25 g (48 mmol) 6-(2,6-Dibrom-pyridin-4-yl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren und 12,9 g Phenylboronsäure (106 mmol) werden in 300 ml Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 75 ml einer 2M Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Zu dieser Suspension werden 2,8 g (2,4 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9%. Ausbeute: 18 g, 72% der Theorie.

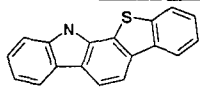
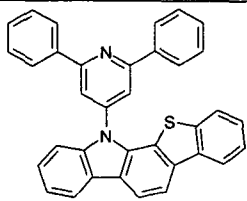
30

Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

35

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
5b	 1199350-22-5		81 %

-57-

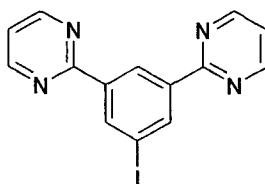
5c	 222-21-9		75%
----	---	---	-----

5

Beispiel 6a: 6-(3,5-Di-pyrimidin-2-yl-phenyl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren

a) 5-Iod-1,3-(2'-pyrimidyl)benzol

10



15

40 g (127 mmol) Tribrombenzol werden in 800 ml Et₂O gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 88 ml (140 mmol) n-BuLi (1,6 M Lösung in Hexan) werden tropfenweise zu dieser Lösung gegeben. Nach 3 h rühren bei dieser Temperatur werden 19,4 ml Chlortrimethylsilan zugetropft, und die Reaktionsmischung wird 1 h weiter bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Heptan und Wasser verteilt, die wässrige Phase dreimal mit Heptan extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Der verbleibende Rückstand, 31,4 g (80% Ausbeute), wird destilliert und weiter umgesetzt.

20

25

25 g (79,4 mmol) 5-Trimethylsilyl-1,3-brombenzol, 37,7 g (159 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 4 g Kaliumacetat (350 mmol) werden in 700 ml DMSO suspendiert. Zu dieser Suspension werden 11,9 g (16 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 24 g, 75 % der Theorie.

30

35

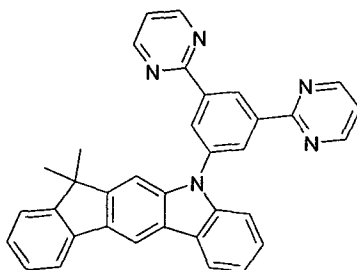
20 g (49,7 mmol) 5-Trimethylsilylbenzol-1,3-bis(boronsäurepinacolester) und 15,8 g 2-Brompyrimidin (99,5 mmol) werden in 600 ml Ethylenglycol-dimethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml einer

-58-

2M Na₂CO₃-Lösung versetzt. Zu dieser Suspension werden 1,5 g (4,9 mmol Pd(PPh₃)₄) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 9,5 g, 60% der Theorie.

15 g (49 mmol) 5-Trimethylsilyl-1,3-(2'-pyrimidyl)benzol werden in 200 mL Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre gelöst und bei 0 °C mit 8,1 g I-Cl (50 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumdithionit-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Heptan/Essigester umkristallisiert. Ausbeute: 12,6 g (80 mmol), 60 % der Theorie.

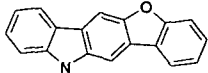
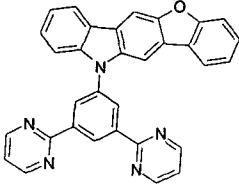
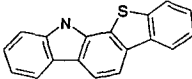
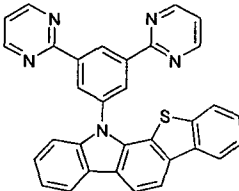
b) 6-(3,5-Di-pyrimidin-2-yl-phenyl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren



10,9 g (38,32 mmol) 12,12-Dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren, 12 g (38,32 mmol), 5-Iod-1,3-(2'-pyrimidyl)benzol und 16 g K₂CO₃ werden in 300 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,86 g (3,84 mmol) Pd(OAc)₂ und 7,6 ml einer 1M Tri-tert-butylphosphin Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, die Reinheit beträgt 99,9 %. Ausbeute: 16,4 g (26,6 mmol), 96% der Theorie.

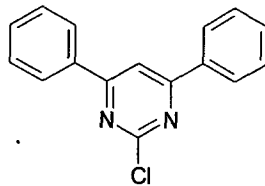
-59-

Analog werden folgende Verbindungen erhalten:

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
6b	 1199350-22-5		86 %
6c	 222-21-9		76%

Beispiel 7a: 6-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren

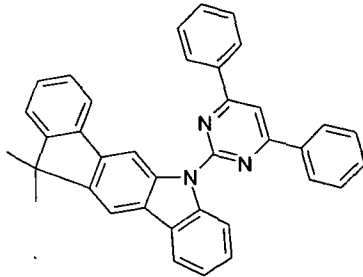
a) 2-Chlor-4,6-diphenyl-pyrimidin



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

b) 6-(4,6-Diphenyl-pyrimidin-2-yl)-12,12-dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren

5



10

4,2 g NaH 60%ig in Mineralöl (0,106 mol) werden in 300 mL Dimethylformamid unter Schutzgasatmosphäre gelöst. 30 g 12,12-Dimethyl-6,12-dihydro-6-aza-indeno[1,2-b]fluoren (0,106 mol) werden in 250 mL DMF gelöst und zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3]-pyrimidin (34,5 g, 0,122 mol) in 200 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus Toluol/n-Heptan umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99,9%. Die Ausbeute beträgt 27 g (51 %).

20

Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

25

30

35

Bsp.	Edukt 1	Produkt	Ausbeute
7b	 1199350-22-5		55 %
7c	 222-21-9		59%

Devicebeispiele: Herstellung der OLEDs (Beispiele 1 bis 31 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7)

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

In den folgenden Vergleichsbeispielen 1 bis 7 und den Beispielen 1 bis 31 (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 (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen)) beschichtet. Diese beschichteten Glasplättchen sind die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / optionale Lochinjektionsschicht (HIL1) 5 nm / Lochtransportschicht (HTM1) / Elektronenblockierschicht (EBL) 20 nm / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) 10 nm / Elektronentransportschicht (ETM) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet, wobei je nach verwendetem Elektronentransportmaterial eine 1 nm dicke Elektroneninjectionsschicht aus LiF zwischen Kathode und Elektronentransportschicht eingebracht ist. Der genaue Aufbau der OLEDs wird im Zusammenhang mit den weiter unten aufgeführten Beispielen erläutert. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Host) und einem Dotierstoff (Dotand), der dem Hostmaterial bzw. den Hostmaterialien durch Coverdampfung beigemischt wird. Eine Angabe wie H2:TER1 (85%:15%) bedeutet hierbei, dass das Material H2 in einem Volumenanteil von 85% und TER1 in einem Anteil von 15% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien), sowie die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Helligkeit von einer bestimmten Starthelligkeit aus auf die Hälfte gesunken ist. Dieser Wert kann mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Starthelligkeiten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Starthelligkeit von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

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 gezeigten Daten darstellt. Wie sich den Tabellen 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 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 Elektronentransportmaterialien

In Tabelle 1 sind Daten einiger OLEDs gezeigt, welche die Vorteile beim Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen in der Elektronentransportschicht zeigen. Die OLEDs bestehen aus der Schichtfolge Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL1) 5 nm / Lochtransportschicht (HTM1) 140 nm / NPB 20 nm / Emissionsschicht 30 nm / Elektronentransportschicht (ETM) 20 nm / optional 1 nm LiF / Aluminium 100 nm. Dabei besteht die Emissionsschicht aus dem Hostmaterial H1, welches zu einem Volumenanteil von 5% mit dem blau emittierenden Dotanden D1 dotiert ist. In dem Vergleichsbeispiel 2 und den Beispielen 2 und 4 wird als Elektronentransportschicht eine durch Coverdampfung hergestellte Mischschicht aus

einem Elektronentransportmaterial und LiQ eingesetzt. Der Volumenanteil von LiQ beträgt hierbei 60%.

5 Die OLEDs entsprechend den Vergleichsbeispielen 1 und 2 und den Beispielen 1 bis 4 zeigen vergleichbare CIE Farbkoordinaten sowie eine vergleichbare Lebensdauer von etwa 150 h bei einer Starthelligkeit von 6000 cd/m². Dies entspricht ca. 5500 h bei einer Starthelligkeit von 1000 cd/m², wenn man dem Fachmann bekannte Extrapolationsformeln zu Grunde legt.

10 Der Einsatz der erfindungsgemäßen Materialien ETM2 und ETM3 führt zu einer deutlichen Verbesserung sowohl der externen Quanteneffizienz (EQE), der Stromeffizienz (in cd/A), vor allem aber auch der Betriebsspannung und damit der Leistungseffizienz (in lm/W). Gerade die
15 Steigerung der Leistungseffizienz ist im Hinblick auf Mobilanwendungen wichtig. Hier ist bereits eine Steigerung um 10% Prozent als deutliche Verbesserung anzusehen.

Die höchste Verbesserung in der Leistungseffizienz erzielt man mit LiF als Elektroneninjektionsschicht. Hier steigert die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen ETM2 bzw. ETM3 die Leistungseffizienz um etwa
20 40% gegenüber dem Einsatz von Alq₃ (Vergleich von Vergleichsbeispiel 1 mit den Beispielen 1 und 3). Auch beim Einsatz einer gemischten Elektronentransportschicht, welche schon mit dem Elektronentransportmaterial ETM1 gemäß dem Stand der Technik eine gute Leistungseffizienz
25 ergibt (Vergleichsbeispiel 2), lässt sich durch Einsatz von ETM2 bzw. ETM3 eine deutliche Verbesserung um ca. 15% erreichen (Vergleich von Vergleichsbeispiel 2 mit den Beispielen 2 und 4).

Weiterhin zeigt die erfindungsgemäße Verbindung ETM3 eine wesentlich
30 verbesserte Prozessierbarkeit gegenüber dem Stand der Technik ETM1. Von den Materialien werden bei gleichen Aufdampfbedingungen (Aufdampftrate von 0.1 nm/s) etwa 1 µm dicke Schichten abgeschieden. Hierbei zeigt das erfindungsgemäße Material ETM3 keine Verstopfung der Aufdampfquelle („clogging“). Hingegen wächst bei Verwendung von ETM1
35 am oberen Rand der Aufdampfquelle eine Schicht des Materials ringförmig

nach innen. Hierdurch ist nach ca. 1.5 h Aufdampfzeit keine kontrollierte Schichtabscheidung mehr möglich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind also wesentlich besser für einen Einsatz in der Massenproduktion geeignet als die Verbindung ETM1 gemäß dem Stand der Technik.

5 **Tabelle 1: Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Elektronentransportmaterialien**

	ETM	EIM	Spannung für 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	EQE bei 1000 cd/m ²	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	
10	Vergleichs- beispiel 1	Alq ₃	LiF 1nm	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.142/0.151
	Vergleichs- beispiel 2	ETM1: LiQ	---	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.142/0.155
	Beispiel 1	ETM2	LiF 1nm	5.8 V	6.2 cd/A	3.4 lm/W	4.9%	0.141/0.154
	Beispiel 2	ETM2: LiQ	---	4.5 V	8.8 cd/A	6.1 lm/W	6.9%	0.142/0.156
	Beispiel 3	ETM3	LiF 1nm	5.6 V	6.4 cd/A	3.6 lm/W	5.0%	0.141/0.152
15	Beispiel 4	ETM3: LiQ	---	4.5 V	9 cd/A	6.3 lm/W	7.1%	0.143/0.157

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Hostmaterialien für phosphoreszierende Dotanden

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch als Hostmaterialien (Wirtsmaterialien) für phosphoreszierende Dotanden einsetzen. Hierbei kommen neben der Verbindung H5 die im vorigen Abschnitt beschriebenen Materialien ETM2 und ETM3 zum Einsatz, die der Übersichtlichkeit halber im Folgenden als H3 und H4 bezeichnet werden. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik wird die Verbindung H2 verwendet. Es werden OLEDs mit dem grün emittierenden Dotanden TEG1 sowie den rot emittierenden Dotanden TER1 und TER2 verglichen.

30 Die OLEDs haben den Aufbau Substrat / Lochtransportschicht (HTM1) / Elektronenblockerschicht (EBL) 20 nm / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) 10 nm / Elektronentransportschicht (ETM) / optional LiF 1 nm / Aluminium 100 nm. In den OLEDs der Vergleichsbeispiele 3-5 und der Beispiele 5-7 sowie 13, 14 und 25 beträgt die Dicke der Lochtransportschicht 20 nm, die Elektronenblockierschicht wird durch NPB gebildet, die Elektronentransportschicht ist eine 20 nm

35

dicke Alq_3 Schicht mit einer 1 nm dicken Elektroninjektionsschicht aus LiF. Die OLEDs des Vergleichsbeispiels 5 und des Beispiels 7 enthalten zusätzlich eine 10 nm dicke Lochblockierschicht des Materials H2 zwischen Emissionsschicht und Elektronentransportschicht.

5 Die OLEDs der Vergleichsbeispiele 6 und 7 und der Beispiele 8-12, 15-24 und 26-31 enthalten eine 160 nm dicke Lochtransportschicht und eine Elektronenblockierschicht, welche durch das Material EBM1 gebildet wird. Als Elektronentransportschicht enthalten diese OLEDs eine Mischung aus
10 ETM1 und LiQ im Volumenverhältnis 50%:50%, eine Elektroneninjektionsschicht ist nicht vorhanden. In den OLEDs der Vergleichsbeispiele 6, 11, 13, 24 und 32 ist eine 10 nm dicke Lochblockierschicht aus Material H2 vorhanden; die Dicke der Elektronentransportschicht beträgt 30 nm. Die Lochblockierschicht ist in den OLEDs des Vergleichsbeispiels 7 und der
15 Beispiele 9, 11, 12, 15-20, 22-24, 26-28, 30 und 31 nicht vorhanden; die Dicke der Elektronentransportschicht beträgt hier 40 nm.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen H3, H4 und H5 ergeben sich deutliche Verbesserungen hinsichtlich Effizienz, Betriebs-
20 spannung sowie Lebensdauer im Vergleich zur Verwendung von H2 gemäß dem Stand der Technik (siehe Tabelle 2).

In rot emittierenden OLEDs erhält man beim Einsatz des Hostmaterials H5 eine 25-50%ige Steigerung der Leistungseffizienz, je nachdem ob der
25 Dotand TER1 oder TER2 verwendet wird und ob ein weiteres Hostmaterial anwesend ist (Vergleich der Vergleichsbeispiele 3 bis 5 mit den Beispielen 5 bis 7). Weiterhin erhöht sich die Lebensdauer beim Einsatz von H5 um 20-35% gegenüber Bauteilen, in denen das Material H2 gemäß dem Stand der Technik eingesetzt wird. Die erfindungsgemäßen Verbindungen
30 ergeben beim Einsatz als Hostmaterial in rot emittierenden phosphoreszierenden OLEDs somit signifikante Verbesserungen in allen relevanten Parametern.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Materialien H3 und H4 in grün
35 phosphoreszierenden OLEDs lassen sich Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer sogar noch deutlicher verbessern als in den eben

beschriebenen rot emittierenden OLEDs. Die Verwendung von H4 als Hostmaterial ergibt gegenüber dem Einsatz von H2 eine Verbesserung um 35-40% in der Leistungseffizienz und eine Steigerung um etwa 30-40% in der Lebensdauer (Vergleich von Vergleichsbeispiel 6 mit Beispiel 10, bzw. Vergleichsbeispiel 7 mit Beispiel 11). Die sehr hohe Steigerung der Leistungseffizienz ergibt sich vor allem durch die deutliche Verringerung der Betriebsspannung um etwa 1 V. Im Vergleich zum Stand der Technik H2 ergibt sich beim Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung H3 ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Leistungseffizienz um etwa 20%, die Lebensdauer erhöht sich um 20-30% (Vergleich von Vergleichsbeispiel 6 mit Beispiel 8, bzw. Vergleichsbeispiel 7 mit Beispiel 9).

Tabelle 2: Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Hostmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

	EML	HBL	Spannung für 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	Effizienz bei 1000 cd/m ²	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	Lebensdauer ab 1000 cd/m ²
Vergleichsbeispiel 3	H2:TER1 (85%:15%)	---	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	0.69/0.31	14000
Vergleichsbeispiel 4	H2:TER2 (85%:15%)	---	6.5 V	9.0 cd/A	4.3 lm/W	0.66/0.33	18000
Vergleichsbeispiel 5	H2:CBP:TER1 (45%:45%:10%)	H2	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	0.68/0.32	15000
Vergleichsbeispiel 6	H2:TEG1 (90%:10%)	H2	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	0.36/0.61	27000
Vergleichsbeispiel 7	H2:TEG1 (90%:10%)	---	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	0.37/0.60	24000
Beispiel 5	H5:TER1 (85%:15%)	---	4.4 V	8.1 cd/A	5.8 lm/W	0.69/0.31	17000
Beispiel 6	H5:TER2 (85%:15%)	---	4.7 V	9.9 cd/A	6.6 lm/W	0.65/0.32	23000
Beispiel 7	H5:CBP:TER1 (45%:45%:10%)	H2	4.6 V	8.9 cd/A	6.1 lm/W	0.69/0.31	20000
Beispiel 8	H3:TEG1 (90%:10%)	H2	3.9 V	54 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	35000
Beispiel 9	H3:TEG1 (90%:10%)	---	3.8 V	53 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	29000
Beispiel 10	H4:TEG1 (90%:10%)	H2	3.8 V	60 cd/A	50 lm/W	0.37/0.61	37000
Beispiel 11	H4:TEG1 (90%:10%)	---	3.6 V	58 cd/A	51 lm/W	0.38/0.60	32000

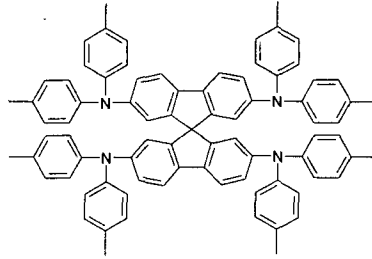
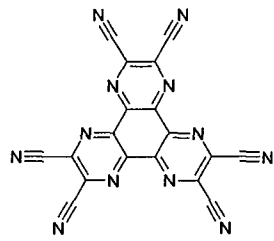
-67-

	Beispiel 12	H6:TEG1 (90%:10%)	--	3.7 V	51 cd/A	43 lm/W	0.38/0.60	26000
	Beispiel 13	H7:TER1 (85%:15%)	---	3.9 V	7.1 cd/A	5.7 lm/W	0.69/0.31	21000
	Beispiel 14	H8:TER1 (85%:15%)	---	4.3 V	7.7 cd/A	5.6 lm/W	0.69/0.31	19000
5	Beispiel 15	H9:TEG1 (90%:10%)	--	3.6 V	56 cd/A	49 lm/W	0.38/0.60	39000
	Beispiel 16	H10:TEG1 (90%:10%)	---	3.4 V	53 cd/A	49 lm/W	0.37/0.59	25000
	Beispiel 17	H11:TEG1 (90%:10%)	---	4.0 V	53 cd/A	41 lm/W	0.38/0.60	27000
10	Beispiel 18	H12:TEG1 (90%:10%)	---	3.9 V	49 cd/A	40 lm/W	0.37/0.60	28000
	Beispiel 19	H13:TEG1 (90%:10%)	--	3.9 V	54 cd/A	43 lm/W	0.36/0.60	35000
	Beispiel 20	H14:TEG1 (90%:10%)	---	4.1 V	61 cd/A	47 lm/W	0.36/0.61	39000
15	Beispiel 21	H14:TEG1 (90%:10%)	H2	4.1 V	63 cd/A	48 lm/W	0.36/0.61	42000
	Beispiel 22	H15:TEG1 (90%:10%)	---	4.2 V	51 cd/A	39 lm/W	0.36/0.60	31000
	Beispiel 23	H16:TEG1 (90%:10%)	---	4.0 V	50 cd/A	39 lm/W	0.36/0.60	30000
20	Beispiel 24	H17:TEG1 (90%:10%)	--	3.5 V	58 cd/A	52 lm/W	0.36/0.60	38000
	Beispiel 25	H17:TER1 (85%:15%)	---	4.1 V	7.8 cd/A	6.1 lm/W	0.69/0.31	25000
	Beispiel 26	H18:TEG1 (90%:10%)	--	3.7 V	53 cd/A	45 lm/W	0.36/0.60	32000
25	Beispiel 27	H19:TEG1 (90%:10%)	---	3.6 V	48 cd/A	42 lm/W	0.36/0.60	28000
	Beispiel 28	H20:TEG1 (90%:10%)	--	3.7 V	52 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	30000
	Beispiel 29	H20:TEG1 (90%:10%)	H2	3.8 V	52 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	35000
30	Beispiel 30	H21:TEG1 (90%:10%)	---	3.8 V	48 cd/A	40 lm/W	0.36/0.60	27000
	Beispiel 31	H22:TEG1 (90%:10%)	---	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	0.36/0.60	28000

35

Tabelle 3: Strukturen der verwendeten Materialien

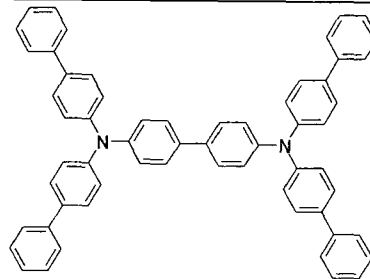
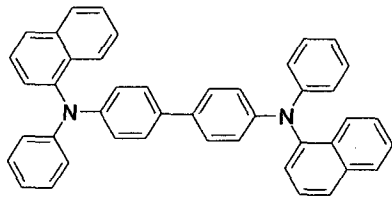
5



HIL1

HTM1

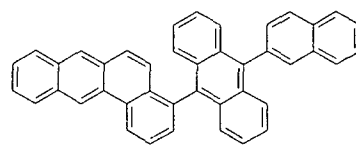
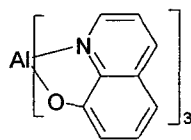
10



NPB

EBM1

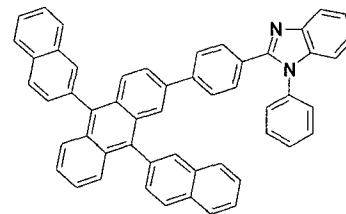
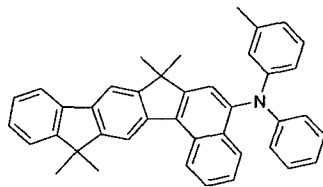
15



Alq₃

H1

20

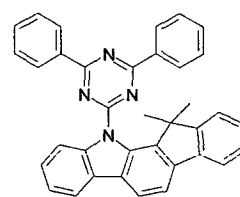
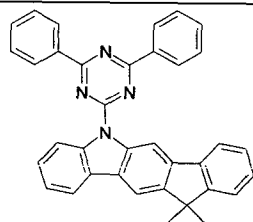


25

D1

ETM1

30

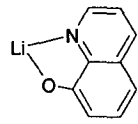


ETM2 = H3

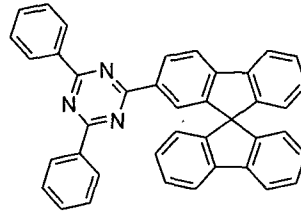
ETM3 = H4

35

5

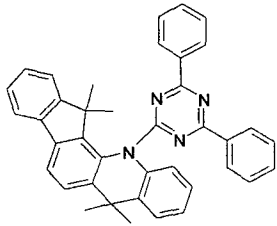


LiQ

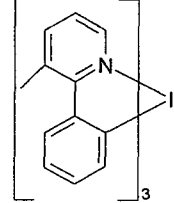


H2

10

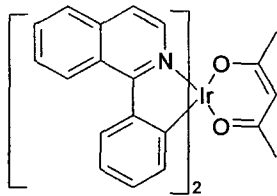


H5

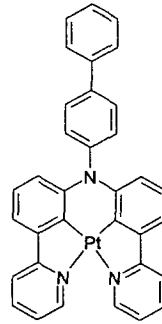


TEG1

15

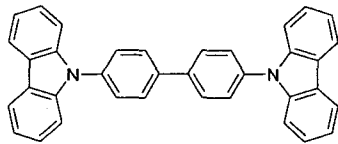


TER1

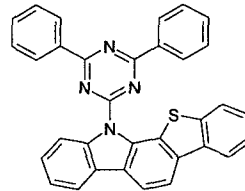


TER2

20

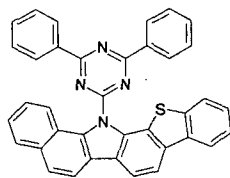


CBP

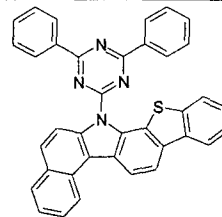


H6

25

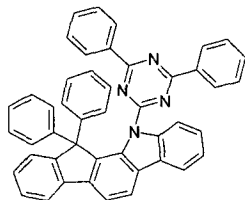


H7

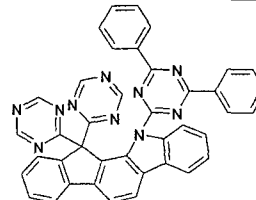


H8

30



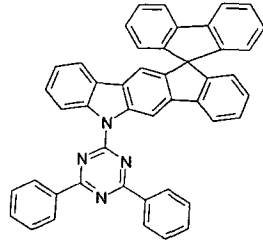
H9



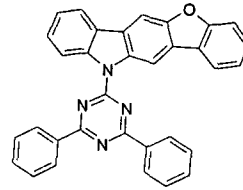
H10

35

5

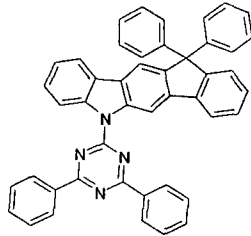


H11

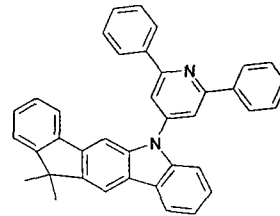


H12

10

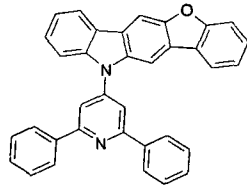


H13

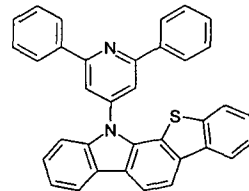


H14

15

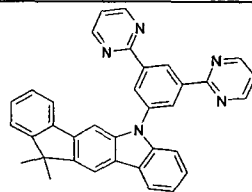


H15

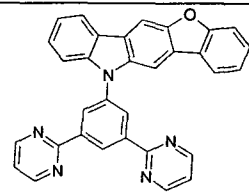


H16

20

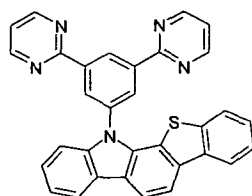


H17

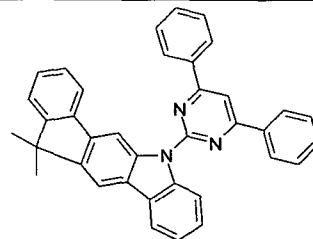


H18

25

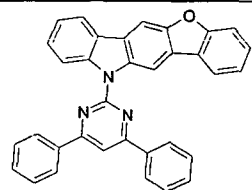


H19

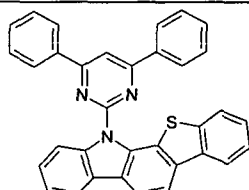


H20

30



H21



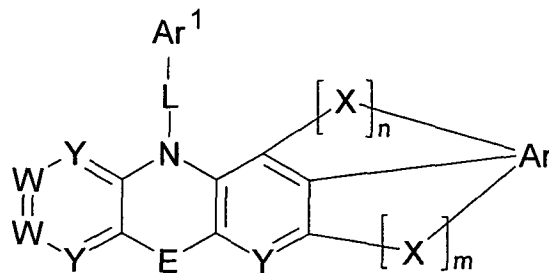
H22

35

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I:

5



10

Formel I

wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

15

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder CR¹;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder CR²;

20

E ist entweder eine kovalente Einfachbindung oder ist eine bivalente Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N(R³), C(R³)₂, Si(R³)₂, C=O, C=NR³, C=C(R³)₂, S, S=O, SO₂, P(R³) und P(=O)R³ besteht;

25

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C(R³)₂, N(R³), Si(R³)₂, C=O, C=NR³, C=C(R³)₂, S, O, S=O, SO₂, P(R³) und P(=O)R³ besteht, mit der Maßgabe, dass, wenn E eine kovalente Einfachbindung ist, X eine bivalente Einheit ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C(R³)₂, Si(R³)₂, C=O, C=NR³, C=C(R³)₂, S, O, S=O, SO₂, P(R³) und P(=O)R³ besteht;

30

n, m sind unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe aus n und m gleich 1 oder 2 ist;

35

-72-

- Ar ist eine bivalente oder trivalente, mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} substituiert sein kann;
- 5 Ar¹ ist eine mono- oder polycyclische heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann;
- 10 L ist entweder eine kovalente Einfachbindung oder stellt eine bivalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus -C(O)-, -Ar²-C(O)- und -Ar²- besteht, wobei für den Fall, dass die bivalente Einheit -Ar²-C(O)- ist, die Gruppe Ar² an N bindet und C(O) an die Gruppe Ar¹ bindet;
- 15 Ar² ist eine bivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} oder R^{4b} substituiert sein kann;
- 20 R¹, R² sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht: H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $R^5C=CR^5$, C≡C, C=O, C=S, P(=O)(R⁵), SO, SO₂, NR⁵, O, S oder CONR⁵ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
 25 system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, oder eine
 30 Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen
 35

Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^1 und/oder R^2 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

5

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht: H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, $P(=O)(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, $CR^5=CR^5Ar^3$, CN, NO_2 , $Si(R^5)_3$, $B(OR^5)_2$, OSO_2R^5 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^5C=CR^5$, $C\equiv C$, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2 , NR^5 , O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^3 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

10

15

20

25

R^{4a} , R^{4b} sind jeweils gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus folgendem besteht: D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, $P(=O)(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, CN, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem

30

35

5 oder mehreren Resten R^5 substituiert sein kann und wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^5C=CR^5$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=S$, $P(=O)(R^5)$, SO , SO_2 , NR^5 , O , S oder $CONR^5$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein
10 mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^5 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; wobei auch zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^{4a} oder R^{4b} miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

15 Ar^3 ist ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann;

20 R^5 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F
25 ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^6 substituiert sein kann; wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R^5 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder
30 eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

R^6 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen,
35 wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch

NH, O oder S ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; wobei auch zwei oder mehrere Substituenten R^6 miteinander über eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe Z verknüpft sein können;

5

Z stellt eine bivalente Gruppe $-(CH_2)_q-$ dar, wobei q gleich 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, bevorzugt 1, 2, 3 oder 4, stärker bevorzugt 1, 2 oder 3, und am stärksten bevorzugt 1 oder 2.

10

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^1 ist und dass W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^2 ist.

15

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass E entweder eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit ausgewählt aus $N(R^3)$, $C(R^3)_2$, O und S ist.

20

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Einheit ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^3)_2$, S und O besteht.

25

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar eine bivalente oder trivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} substituiert sein kann, bevorzugt gleich Phenylen oder Naphthylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{4a} substituiert sein kann.

30

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 eine elektronenarme, mono- oder polycyclische heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^{4b} substituiert sein kann, darstellt.

35

- 5 7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,2,4-Triazin, 1,3,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Thiazol, Benzothiazol, Oxazol oder Benzooxazol, die jeweils mit R^{4b} substituiert sein können.
- 10 8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass L eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit $-Ar^2-$ ist, wobei Ar^2 bevorzugt für eine bivalente mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen steht, die mit einem oder mehreren Resten R^{4a} oder R^{4b} substituiert sein kann.
- 15 9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Indizes $n + m = 1$ ist.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die Schritte:
- a) Kupplung eines Carbazolderivats oder Fluorenderivats mit einem Benzolderivat, und
- b) Arylierung des Carbazol-Stickstoff zur Einführung von Ar^1 .
- 25 11. Polymer, Oligomer oder Dendrimer, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein oder mehrere Reste oder H-Atome der oben definierten Verbindungen eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellen.
- 30 12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 bzw. eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung.

13. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11, wobei die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt ist 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).
14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11 als Matrixmaterial für phosphoreszierende Dotanden in einer emittierenden Schicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht und/oder als Lochtransportmaterial in der Lochtransportschicht und/oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht eingesetzt wird.
15. Mischung aus einer oder mehreren Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und/oder einem oder mehreren Polymeren, Oligomeren bzw. Dendrimeren nach Anspruch 11 mit einer oder mehreren emittierenden, vorzugsweise phosphoreszierenden Verbindungen.
16. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und/oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11 oder eine Mischung nach Anspruch 15 und mindestens ein organisches Lösemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09B57/00 C07D487/04 C07D513/04 H01L51/50
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006 339577 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 14 December 2006 (2006-12-14)	1-5, 8-13, 15, 16
Y	compound 1	1-16
X,P	WO 2009/148015 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]; KATO TOMOKI [JP]; NUMATA MASAKI [JP]; YOSHIDA) 10 December 2009 (2009-12-10) formula 25 compounds 489-494	1-5, 8-16
Y	WO 2008/146839 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; KAI TAKAHIRO [JP]; KOMORI MASAKI [JP];) 4 December 2008 (2008-12-04) compounds 1-29	1-16
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 August 2010	Date of mailing of the international search report 06/09/2010
--	---

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003324

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/056746 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; KAI TAKAHIRO [JP]; KOMORI MASAKI [JP];) 15 May 2008 (2008-05-15) cited in the application compounds 1-132 -----	1-16
Y	WO 2006/108497 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; VESTW) 19 October 2006 (2006-10-19) the whole document -----	1-16
Y	M.SONNTAG ET AL.: "Synthesis and Characterization of novel conjugated Bisindenocarbazoles" TETRAHEDRON, vol. 62, 2006, pages 8103-8108, XP002596837 Scheme 1 & 2; figure 1 -----	1-16
A	US 2002/132134 A1 (HU NAN-XING [CA] ET AL) 19 September 2002 (2002-09-19) the whole document -----	1-16
A	US 5 843 607 A (HU NAN-XING [CA] ET AL) 1 December 1998 (1998-12-01) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/003324

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006339577	A	14-12-2006	NONE	
WO 2009148015	A1	10-12-2009	NONE	
WO 2008146839	A1	04-12-2008	CN 101679438 A EP 2166011 A1 KR 20100017737 A US 2010148161 A1	24-03-2010 24-03-2010 16-02-2010 17-06-2010
WO 2008056746	A1	15-05-2008	CN 101511834 A EP 2080762 A1 JP 4388590 B2 KR 20090086057 A US 2010187977 A1	19-08-2009 22-07-2009 24-12-2009 10-08-2009 29-07-2010
WO 2006108497	A1	19-10-2006	CN 101155895 A JP 2008537948 T KR 20080003413 A US 2008145708 A1	02-04-2008 02-10-2008 07-01-2008 19-06-2008
US 2002132134	A1	19-09-2002	US 2003044646 A1	06-03-2003
US 5843607	A	01-12-1998	DE 69823134 D1 EP 0908787 A2 JP 11167215 A	19-05-2004 14-04-1999 22-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/003324

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09B57/00 C07D487/04 C07D513/04 H01L51/50 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09B H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2006 339577 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 14. Dezember 2006 (2006-12-14)	1-5, 8-13, 15, 16
Y	Verbindung 1	1-16
X,P	WO 2009/148015 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]; KATO TOMOKI [JP]; NUMATA MASAKI [JP]; YOSHIDA) 10. Dezember 2009 (2009-12-10) formula 25 Verbindungen 489-494	1-5, 8-16
Y	WO 2008/146839 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; KAI TAKAHIRO [JP]; KOMORI MASAKI [JP];) 4. Dezember 2008 (2008-12-04) Verbindungen 1-29	1-16
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <p style="text-align: center;">17. August 2010</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">06/09/2010</p>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;">Friebel, Friedrich</p>

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2008/056746 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; KAI TAKAHIRO [JP]; KOMORI MASAKI [JP];) 15. Mai 2008 (2008-05-15) in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 1-132 -----	1-16
Y	WO 2006/108497 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; VESTW) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) das ganze Dokument -----	1-16
Y	M.SONNTAG ET AL.: "Synthesis and Characterization of novel conjugated Bisindenocarbazoles" TETRAHEDRON, Bd. 62, 2006, Seiten 8103-8108, XP002596837 Scheme 1 & 2; Abbildung 1 -----	1-16
A	US 2002/132134 A1 (HU NAN-XING [CA] ET AL) 19. September 2002 (2002-09-19) das ganze Dokument -----	1-16
A	US 5 843 607 A (HU NAN-XING [CA] ET AL) 1. Dezember 1998 (1998-12-01) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003324

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2006339577 A	14-12-2006	KEINE	
WO 2009148015 A1	10-12-2009	KEINE	
WO 2008146839 A1	04-12-2008	CN 101679438 A EP 2166011 A1 KR 20100017737 A US 2010148161 A1	24-03-2010 24-03-2010 16-02-2010 17-06-2010
WO 2008056746 A1	15-05-2008	CN 101511834 A EP 2080762 A1 JP 4388590 B2 KR 20090086057 A US 2010187977 A1	19-08-2009 22-07-2009 24-12-2009 10-08-2009 29-07-2010
WO 2006108497 A1	19-10-2006	CN 101155895 A JP 2008537948 T KR 20080003413 A US 2008145708 A1	02-04-2008 02-10-2008 07-01-2008 19-06-2008
US 2002132134 A1	19-09-2002	US 2003044646 A1	06-03-2003
US 5843607 A	01-12-1998	DE 69823134 D1 EP 0908787 A2 JP 11167215 A	19-05-2004 14-04-1999 22-06-1999