



(10) **DE 10 2009 033 371 A1** 2011.05.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 033 371.1**

(22) Anmeldetag: **16.07.2009**

(43) Offenlegungstag: **12.05.2011**

(51) Int Cl.: **C07C 13/32 (2006.01)**

C07C 11/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01S 5/36 (2006.01)

(71) Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
**Fortte, Rocco, Dr., 65933 Frankfurt, DE; Parham,
Amir Hossain, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Mujica-
Fernaud, Teresa, Dr., 64285 Darmstadt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Materialien für elektronische Vorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen enthaltend Arylalkinylgruppen mit mehrfacher Ringverbrückung gemäß den Formeln (I) bis (XII) sowie die Verwendung der Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen enthaltend Arylalkinylgruppen mit mehrfacher Ringverbrückung. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sowie Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Erfindung betrifft ferner elektronische Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen.

[0002] Organische Halbleiter wie die im Folgenden offenbarten erfindungsgemäßen Verbindungen werden für eine Reihe verschiedenartiger Anwendungen in der Elektronikindustrie entwickelt. Die Verbindungen finden Anwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Der Aufbau dieser Vorrichtungen, in denen organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

[0003] Es besteht kontinuierlicher Bedarf an neuen Materialien zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in Hinblick auf eine Verbesserung der Vorrichtungen in den folgenden Punkten:

1. Es werden für eine Verringerung der Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen Verbindungen mit geeigneten HOMO- bzw. LUMO-Lagen und damit leichter Elektroneninjektion benötigt.
2. Bei der Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen besteht noch Verbesserungsbedarf, um diese für langlebige hochwertige Anwendungen einzusetzen, insbesondere für blau emittierende Vorrichtungen.
3. In Bezug auf die thermische Stabilität der Verbindungen, die in den elektronischen Vorrichtungen Verwendung finden, besteht ebenfalls Verbesserungsbedarf. Eine hohe thermische Stabilität ist sowohl bei der Reinigung des Materials durch Massensublimation als auch beim Aufbringen des Materials durch thermische Verdampfung erforderlich. Auch eine hohe Glasübergangstemperatur ist für die Verwendung der Verbindungen in langlebigen, temperaturstabilen elektronischen Vorrichtungen wünschenswert.
4. Die Effizienz organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen sollte weiter gesteigert werden, insbesondere in Hinblick auf hochwertige Anwendungen.

[0004] In JP 2005174735 werden eine Vielzahl an Verbindungen, die unter der allgemeinen Strukturformel $Ar-C\equiv C-Ar$ zusammengefasst werden können, als Wirkkomponenten in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben. Es besteht jedoch weiterhin Bedarf an Materialien mit variierten und/oder verbesserten Eigenschaften.

[0005] Für fluoreszierende OLEDs werden gemäß dem Stand der Technik vor allem kondensierte Aromaten, insbesondere Anthracen- oder Pyrenderivate, als Host-Materialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet, z. B. 9,10-Bis-(2-naphthyl)anthracen (US 5935721). Weitere Anthracenderivate sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in WO 04/018587 offenbart. Host-Materialien, basierend auf Aryl-substituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 04/016575 offenbart. Es ist für hochwertige Anwendungen wünschenswert, weitere Host-Materialien, bevorzugt solche, die Verbesserungen in einem oder mehreren der oben genannten Punkte bewirken, zur Verfügung zu haben.

[0006] Als Stand der Technik bei blau emittierenden Verbindungen kann die Verwendung von Arylvinylaminen genannt werden (z. B. WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). Bei diesen Verbindungen besteht Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die thermische Stabilität und das Erreichen der gewünschten tiefblauen Farbkoordinaten.

[0007] Als Elektronentransportverbindung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wird in elektronischen Vorrichtungen gemäß dem Stand der Technik AlQ_3 (Aluminium-tris-hydroxychinolinat) verwendet (US 4539507). Auch hier besteht kontinuierlicher Bedarf an alternativen Materialien mit Elektronentransporteigenschaften, welche vorzugsweise hohe thermische Stabilität, gute synthetische Zugänglichkeit und geringe Hygroskopie aufweisen und weiterhin vorzugsweise eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit bewirken.

[0008] Es besteht zusammenfassend Bedarf an alternativen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere Host-Materialien für fluoreszierende Emitter und phosphoreszierende Emitter, aber auch emittierende Verbindungen, insbesondere blau emittierende Verbindungen, sowie Lochtransportmaterialien und Elektronentransportmaterialien, welche vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden vorteilhaften Eigenschaften aufweisen: hohe thermische Stabilität, Effizienzverbesserung und Verbesserung der Lebensdauer der Vorrichtungen enthaltend die alternativen Verbindungen, hohe Reproduzierbarkeit des Leistungsprofils der Vorrichtungen sowie gute synthetische Zugänglichkeit.

[0009] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht somit in der Bereitstellung von verbesserten Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0010] Es wurde nun gefunden, dass mehrfach verbrückte Arylalkinderivate gemäß der allgemeinen Formel (I) sich aufgrund ihrer Eigenschaften sehr gut für die Verwendung als funktionelle Materialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

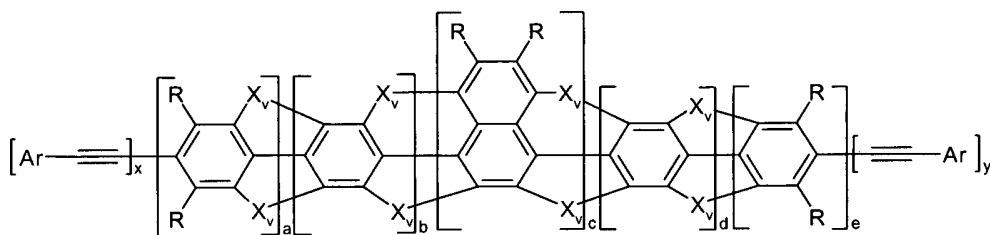
[0011] Aufgrund der Konjugation der π -Elektronen zwischen den Aromaten und der Alkylgruppe weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt eine hervorragende Verteilung der Grenzorbitalelektronendichte über das gesamte Molekül und damit sehr gute Loch- und Elektronenbeweglichkeiten auf.

[0012] Die genannten Moleküleigenschaften können potentiell dazu beitragen, dass mit den erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise vorteilhafte Lumineszenzquantenausbeuten erreicht werden.

[0013] Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen vorhandenen Ringverbrückungen verringern die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls und führen dadurch vorzugsweise zu einem geringen Wert für den Stokes-Shift, was eine hoch erwünschte Eigenschaft darstellt.

[0014] Als weiterer Effekt bewirken die Ringverbrückungen vorzugsweise eine Erhöhung der thermischen Stabilität, der Devicestabilität sowie der Glasübergangstemperatur der erfindungsgemäßen Verbindungen. Diese lassen sich dadurch unzerstört sublimieren. Insbesondere für Anwendungen bei erhöhter Temperatur bewirkt eine hohe Glasübergangstemperatur eine verlängerte Lebensdauer der elektronischen Vorrichtungen.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel (I),



Formel (I)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R)_2$, $Si(R)_2$, NR, C=O, C=S, C=NR, COO, CONR, O, S, SO, SO₂, P(=O)R oder C(=CR₂);

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

v ist unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe über alle v mindestens gleich zwei ist, das heißt, dass mindestens zwei Einheiten X vorhanden sind, und der zusätzlichen Maßgabe, dass mindestens ein aromatischer Ring mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist; dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an die betreffenden Positionen gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sind, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist;

a, e ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1,

b, c, d ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1 oder 2,

x, y ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $x + y \geq 1$;

und für die Summe aus a, b, c, d und e gilt: $a + b + c + d + e \geq 2$.

[0016] Alle freien Bindungsstellen können wahlweise mit R substituiert sein, welches wie folgt definiert ist:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO₂, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S, COO oder CONR¹ ersetzt sein können, oder

ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R an den Phenylengruppen und/oder an den Naphthylengruppen und/oder an den Substituenten Ar miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN, OR^2 , SR^2 oder $N(R^2)_2$ ersetzt sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, COO oder $CONR^2$ ersetzt sein können, dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R^1 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches oder heteroaliphatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R^2 miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

[0017] Bevorzugt bilden die Reste R durch Verknüpfung miteinander keine an die Phenyl- oder Naphthyleneinheiten ankondensierten polycyclischen aromatischen Systeme, insbesondere keine polycyclischen kondensierten aromatischen Systeme, welche mehr als zwei aromatische Kerne aufweisen, wie zum Beispiel Anthracen oder Pyren.

[0018] Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol, verstanden.

[0019] Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist der Rest Ar gemäß der oben genannten Definition ausgewählt aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Thiophen, Benzothiophen und Indol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

[0020] Eine Aralkylgruppe im Sinne dieser Erfindung ist eine mit einer Arylgruppe substituierte Alkylgruppe, wobei der Begriff Arylgruppe wie oben definiert zu verstehen ist und Alkylgruppe als ein nichtaromatischer organischer Rest mit 1-40 C-Atomen definiert ist, in dem auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben bei der Definition von R und R^1 genannten Gruppen substituiert sein können.

[0021] Eine Heteroaralkylgruppe im Sinne dieser Erfindung ist eine mit einer Heteroarylgruppe substituierte Alkylgruppe, wobei der Begriff Heteroarylgruppe wie oben definiert zu verstehen ist und Alkylgruppe als ein nichtaromatischer organischer Rest mit 1-40 C-Atomen definiert ist, in dem auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben bei der Definition von R und R^1 genannten Gruppen substituiert sein können.

[0022] Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. durch ein oder mehrere wahlweise substituierte C-, N- oder O-Atome, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine Einfachbindung, eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste R und R¹ genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer 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.

[0024] Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus C(R)₂, NR, O, S oder C=O. Besonders bevorzugt ist die Gruppe X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(R)₂.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Summe über alle v 2, 3 oder 4, das heißt, es liegen zwei, drei oder vier verbrückende Gruppen X in der zentralen Struktureinheit des Moleküls vor, besonders bevorzugt ist die Summe über alle v gleich zwei oder drei, ganz besonders bevorzugt gleich 2.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist a + b + c + d + e gleich 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 2 oder 3.

[0028] Es ist des Weiteren bevorzugt, dass die einzelnen Indices b, c, und d gleich oder verschieden 0 oder 1 betragen.

[0029] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung liegt vor, wenn c gleich 1 ist, das heißt eine Naphthylgruppe in der zentralen Struktureinheit des Moleküls vorliegt.

[0030] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung liegt vor, wenn die Summe aus den Werten der Indices x und y gleich 1 ist.

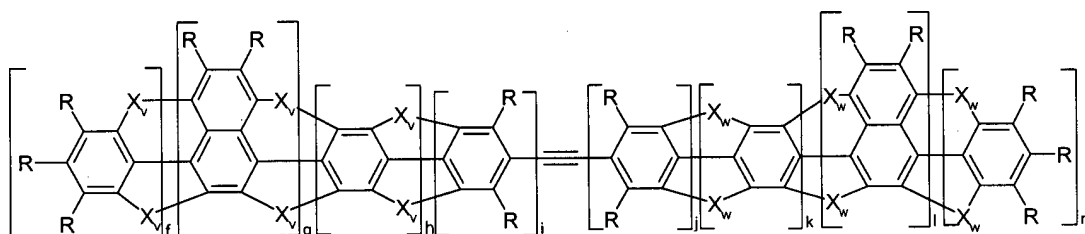
[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R für H, D, CN oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 4 bis 20 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R¹ substituiert sein können.

[0032] Besonders bevorzugt steht R für H, D, CN oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 4 bis 10 C-Atomen oder eine

Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R¹ substituiert sein können.

[0033] Ganz besonders bevorzugt steht R für H, D, CN, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, welche wahlweise mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R¹ substituiert sein kann.

[0034] Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der Formel (II),



Formel (II)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie oben genannt definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices g, h, k und l unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, und die Indices f, i, j und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, wobei die Summe aus den Werten der Indices f, g, h und i größer oder gleich 2 ist, und dass w bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist; dabei bedeutet v = 0 oder w = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an die betreffenden Positionen gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sind, wobei grundsätzlich v = 0 beziehungsweise w = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist.

[0035] Es gilt des Weiteren, dass in den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (II) die Summe über alle v mindestens gleich 2 sein muss, wobei mindestens ein aromatischer Ring mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist.

[0036] Bevorzugt gilt für erfindungsgemäße Verbindungen nach Formel (II), dass die einzelnen Indices f, g, h, i, j, k, l und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind und dass $j + k + l + m \geq 1$ ist, und dass die Summe über alle w mindestens gleich 1 ist, das heißt, dass mindestens eine Einheit X in der rechten Seite des Moleküls vorhanden ist.

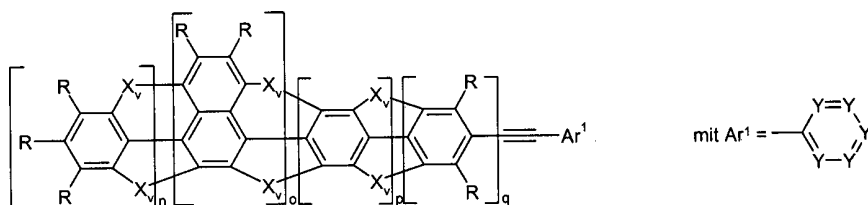
[0037] Besonders bevorzugt gilt für die Indices f, g, h, i, j, k, l und m:
 $2 \leq f + g + h + i \leq 4$ und/oder
 $2 \leq j + k + l + m \leq 4$.

[0038] Für die Gruppe X sind des Weiteren die oben explizit genannten Ausführungsformen bevorzugt.

[0039] Es ist bevorzugt, dass die Summe der Werte für die Indices g und l gleich 1 oder 2 ist, ganz besonders bevorzugt gleich 2.

[0040] Des Weiteren gelten nach Maßgabe des Vorkommens der betreffenden Symbole und Indices für die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (II) dieselben Ausführungsformen als bevorzugt, die auch für Verbindungen gemäß Formel (I) weiter oben als bevorzugt genannt wurden.

[0041] Bevorzugte Ausführungsformen von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) sind weiterhin Verbindungen der Formel (III),



Formel (III)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie oben genannt definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices n und q unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, dass die Indices o und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind und dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, N oder P ist. Es gilt zusätzlich, dass die Summe über alle Indices v größer oder gleich 2 ist, und dass mindestens ein aromatischer Ring mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist, dabei bedeutet $v = 0$, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an die betreffenden Positionen gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sind, wobei grundsätzlich $v = 0$ gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist. Als zusätzliche Maßgabe gilt für Formel (III), dass die Summe der Indices n , o , p und q mindestens gleich 2 beträgt.

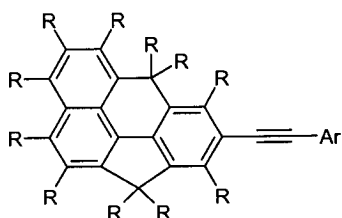
[0042] Bevorzugt steht Y für CR oder N.

[0043] Es ist ebenfalls bevorzugt, dass der Index o den Wert 1 oder 2 besitzt, besonders bevorzugt den Wert 1.

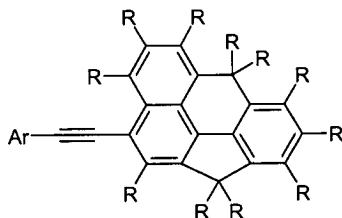
[0044] Bevorzugt stellt Ar^1 eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Pyrazinyl-, Pyridazol-, Pyrimidyl- oder Triazinylgruppe dar, die gleich oder verschieden mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

[0045] Nach Maßgabe des Vorkommens der betreffenden Symbole und Indices gelten für die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (III) dieselben Ausführungsformen als bevorzugt, die auch für Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II) weiter oben als bevorzugt genannt wurden.

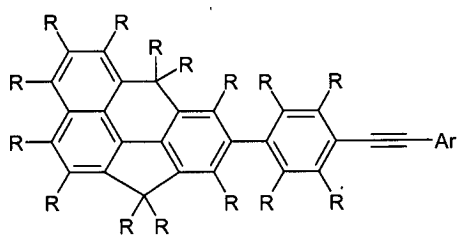
[0046] Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind zudem solche Verbindungen, die unter die Strukturformeln (IV) bis (XII) fallen,



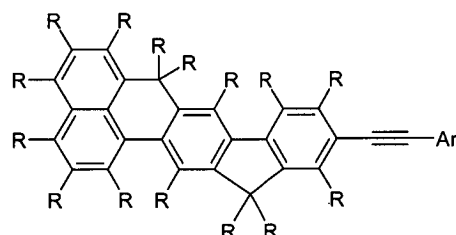
Formel (IV)



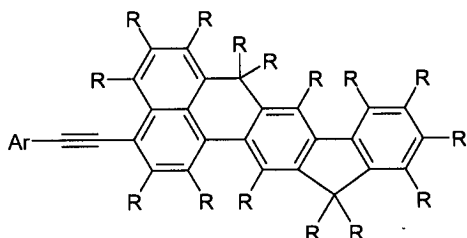
Formel (V)



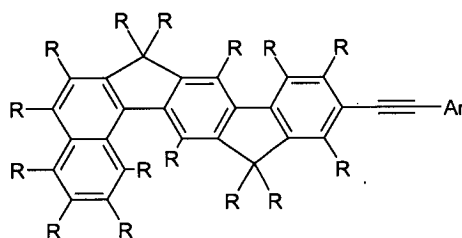
Formel (VI)



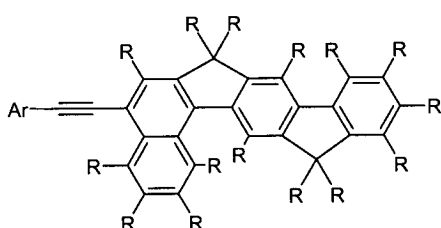
Formel (VII)



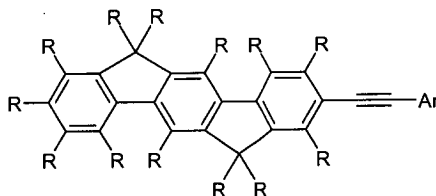
Formel (VIII)



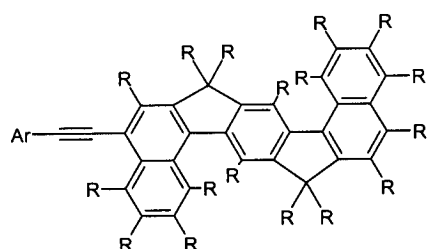
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



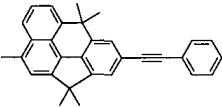
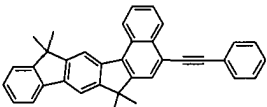
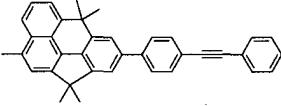
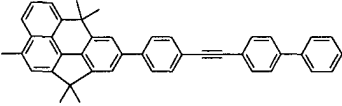
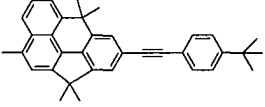
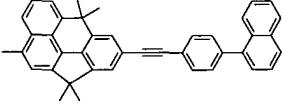
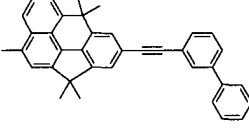
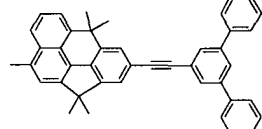
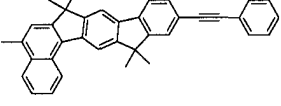
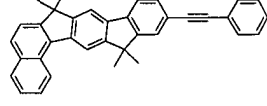
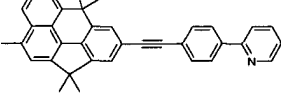
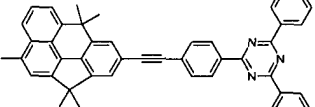
Formel (XII)

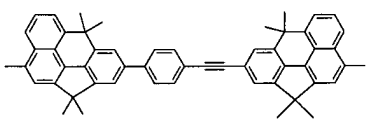
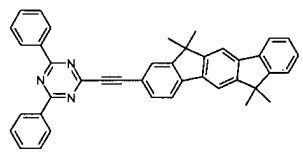
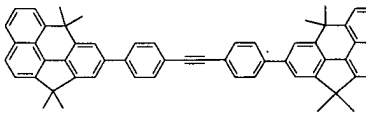
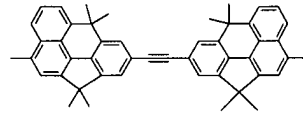
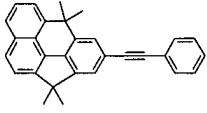
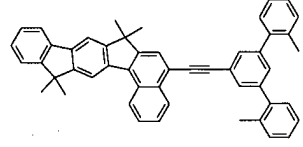
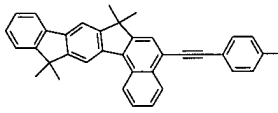
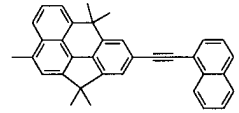
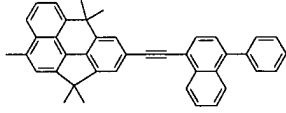
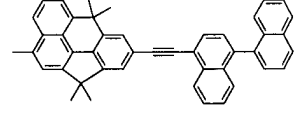
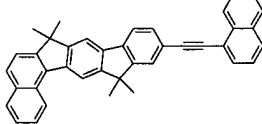
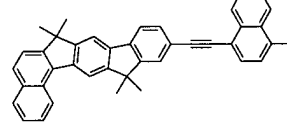
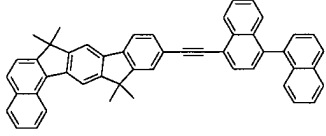
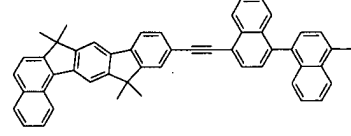
wobei Ar und R wie oben definiert sind.

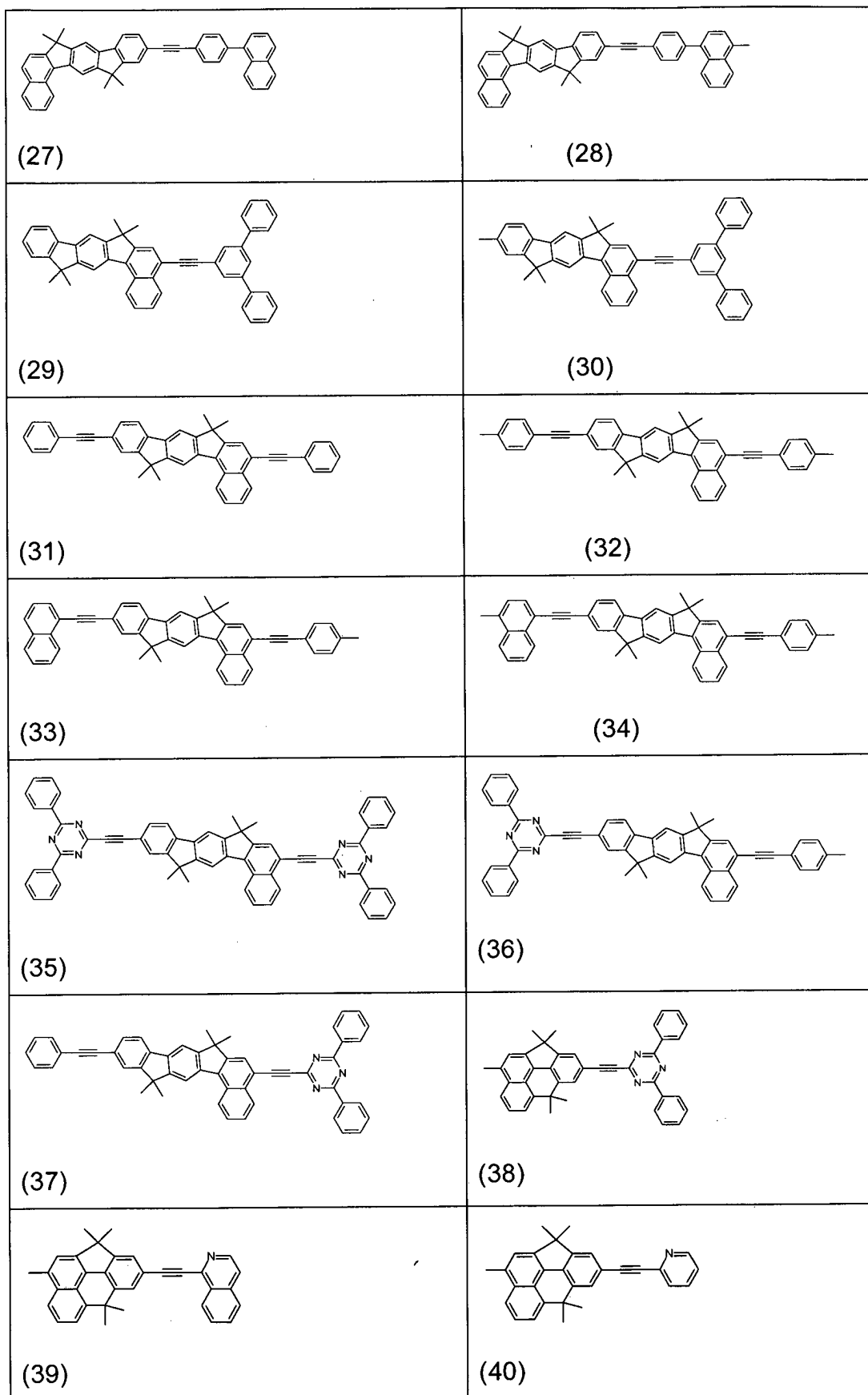
[0047] Es gelten auch hier die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen für R.

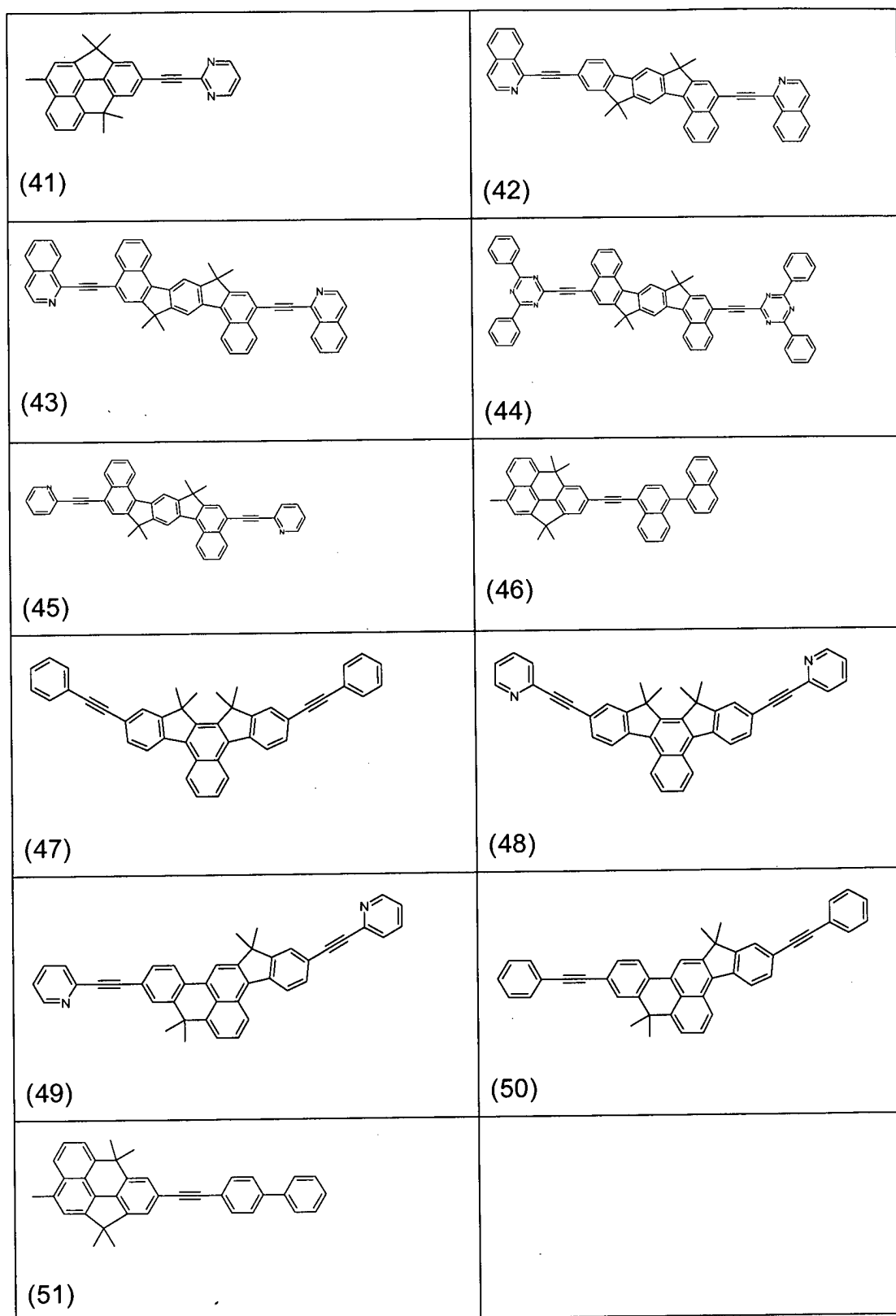
[0048] Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist der Rest Ar in Verbindungen der Formel (IV) bis (XII) gemäß der oben genannten Definition ausgewählt aus Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Isochinolin, Thiophen, Benzothiophen und Indol, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

[0049] In besonders bevorzugten Ausführungsformen genügen die erfindungsgemäßen Verbindungen nach Formel (I) bis Formel (XII) den folgenden Strukturformeln (1) bis (51):

 <p>(1)</p>	 <p>(2)</p>
 <p>(3)</p>	 <p>(4)</p>
 <p>(5)</p>	 <p>(6)</p>
 <p>(7)</p>	 <p>(8)</p>
 <p>(9)</p>	 <p>(10)</p>
 <p>(11)</p>	 <p>(12)</p>

 <p>(13)</p>	 <p>(14)</p>
 <p>(15)</p>	 <p>(16)</p>
 <p>(17)</p>	 <p>(18)</p>
 <p>(19)</p>	 <p>(20)</p>
 <p>(21)</p>	 <p>(22)</p>
 <p>(23)</p>	 <p>(24)</p>
 <p>(25)</p>	 <p>(26)</p>





[0050] In den oben definierten Verbindungen kann es bevorzugt sein, wenn eine oder mehrere polymerisierbare funktionelle Gruppen oder eine oder mehrere elektronenziehende oder elektronenliefernde Gruppen in den Verbindungen vorhanden sind.

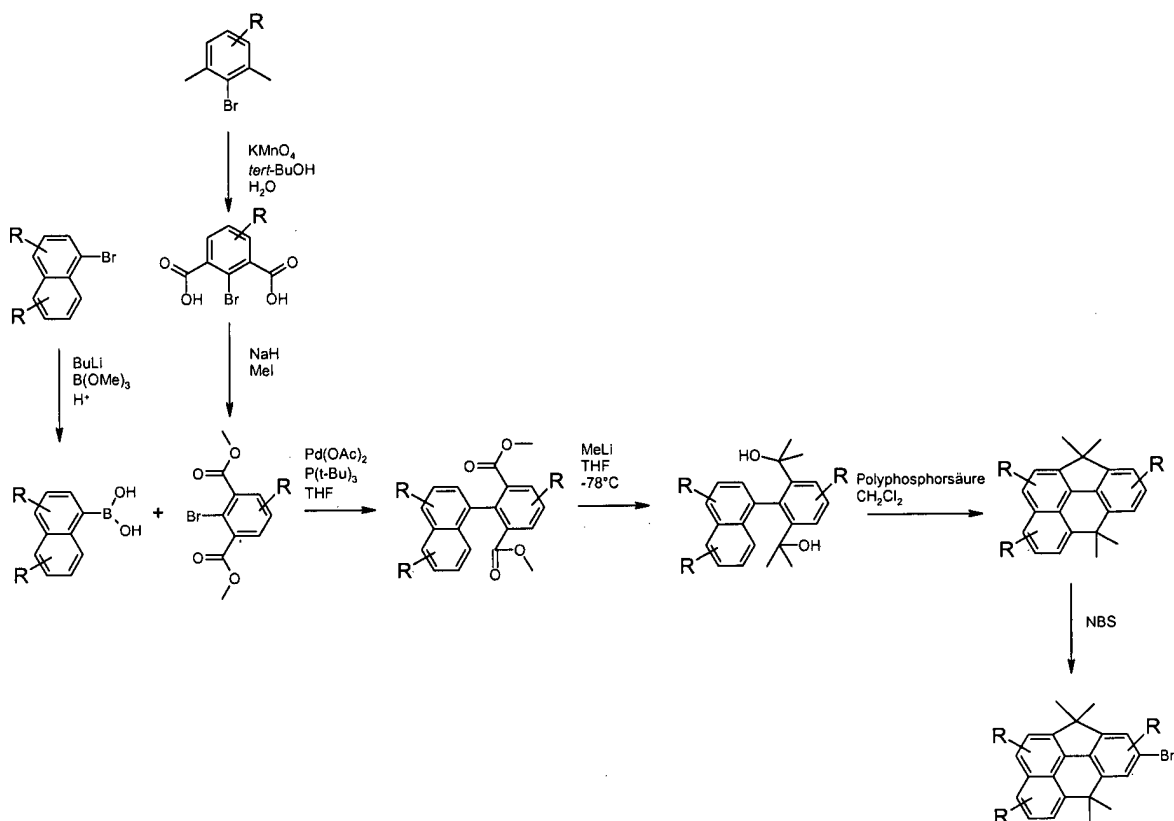
[0051] Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß den Formel (I) bis (XII) können nach dem Fachmann bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. So lassen sich die verschiedenen Grundgerüste beispielsweise durch eine Folge von Übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplung und anschließender säurekatalysierter

ter Cyclisierung von entsprechenden tertiären Alkoholen darstellen. Als Beispiele sollen die in den folgenden Schemata 1 und 2 gezeigten Synthesewege dienen.

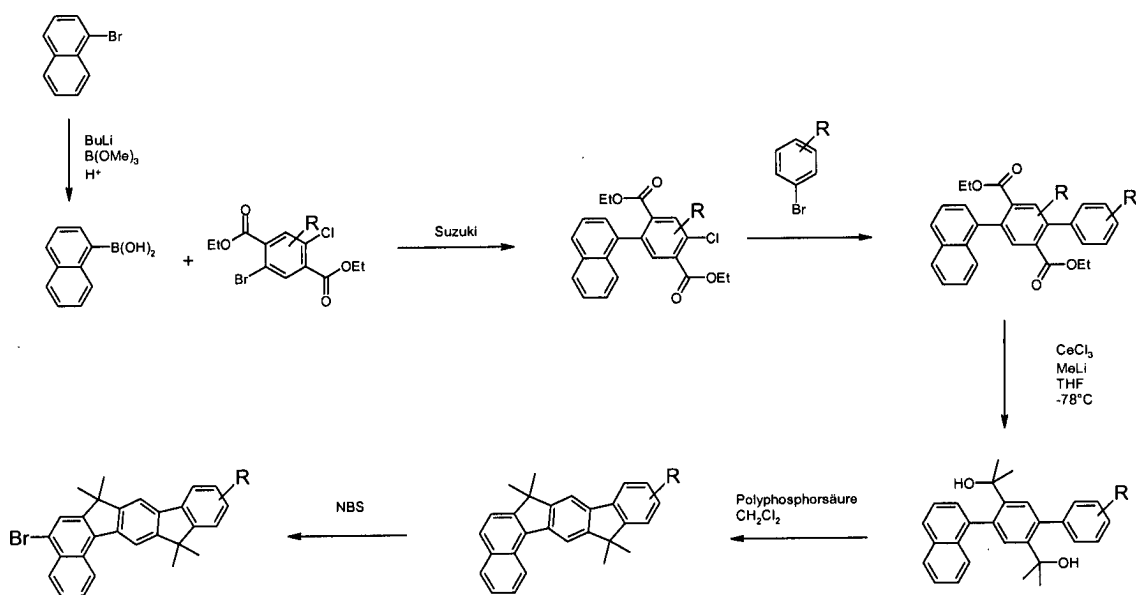
[0052] Die erfindungsgemäßen Alkinylderivate werden vorzugsweise durch Sonogashira-Kupplung der Arylhalogenide mit den entsprechenden Alkinderivaten hergestellt.

[0053] Als Ausgangsverbindungen können in der Synthese z. B. Dimethyl-2-bromisophtalat (Organic Letters 2006, 8(25), 5841–5844) oder 4-Methylnaphthalinboronsäure (WO 99/10339) verwendet werden.

Schema 1:



Schema 2:



[0054] Gegenstand der Erfindung ist entsprechend auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XII), gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Funktionalisierung eines beispielsweise durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplung und anschließende Friedel-Crafts-Reaktion zur Einführung der Verbrückungen erhaltenen, aus mehreren aromatischen Ringen bestehenden Grundkörpers durch Halogenierung und
- b) Kupplungsreaktion, bevorzugt Sonogashira-Reaktion mit einem Alkinderivat und
- c) wahlweise weitere Schritte zum Aufbau des Grundgerüsts oder zur weiteren Funktionalisierung.

[0055] Im Anschluss kann sich auch eine Polymerisations- bzw. Oligomerisationsreaktion anschließen.

[0056] Gegenstand der Erfindung sind des Weiteren Formulierungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung sowie mindestens ein Lösungsmittel.

[0057] Falls polymerisierbare funktionelle Gruppen in den oben definierten Verbindungen vorhanden sind, können diese für eine Polymerisation der Verbindungen genutzt werden. Auf diese Weise können Dimere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere hergestellt werden. Hierzu sind insbesondere solche Verbindungen bevorzugt, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester substituiert sind. Diese können auch 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.

[0058] Als Oligomer wird im Sinne dieser Erfindung eine Verbindung bezeichnet, welches drei bis neun Wiederholungseinheiten aufweist. Als Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche zehn oder mehr Wiederholungseinheiten aufweist.

[0059] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind entsprechend Dimere, Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII), wie oben definiert, wobei einer oder mehrere der Reste R Bindungen zu der nächsten Wiederholeinheit darstellen. Je nach Verknüpfung der Verbindungen sind die Verbindungen Bestandteil einer Hauptkette eines Oligomers oder Polymers oder einer Seitenkette eines Oligomers oder Polymers oder eines Dendrimers oder stellen eine Endgruppe eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers dar. Die Oligomere, Polymere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formeln (I) bis (XII) sowohl direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In verzweigten Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) bis (XII) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

[0060] Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) bis (XII) in Oligomeren und Polymeren gelten dieselben bevorzugten Ausführungsformen, wie oben beschrieben.

[0061] Zur Herstellung der Oligomere, Polymere oder Dendrimere werden die funktionalisierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XII) homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Im Falle, dass Copolymere hergestellt werden, ist es bevorzugt, wenn die Verbindungen gemäß den Formeln (I) bis (XII) im Bereich von 0.1 bis 50 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind ausgewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder DE 10 2005 037 734) oder auch mehreren dieser Einheiten. Diese Polymere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß DE 10 2005 060 473) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

[0062] Da in die erfindungsgemäßen Verbindungen selektiv entweder eine oder zwei Halogenfunktionalitäten, bevorzugt Brom, eingeführt werden können, ist es möglich, gezielt Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, etc. aufzubauen. So können beispielsweise zwei monofunktionalisierte Verbindungen in einer Suzuki-Kupplung

oder einer Yamamoto-Kupplung zu den entsprechenden Dimeren gekuppelt werden. Durch Halogenierung und weitere Kupplung mit monofunktionalisierten Verbindungen sind die entsprechenden Tetramere selektiv zugänglich. Weiterhin können zwei monofunktionalisierte Verbindungen mit einer difunktionalisierten Verbindung zu dem entsprechenden Trimer gekuppelt werden. Die Kupplungsreaktion ist hier bevorzugt eine Suzuki-Kupplung. Durch Halogenierung, bevorzugt Bromierung, und weitere Kupplung mit monofunktionalisierten Verbindungen sind die entsprechenden Pentamere selektiv zugänglich. Ebenso ist es möglich, die Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere, etc. weiter zu funktionalisieren, indem diese beispielsweise halogeniert und in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung mit einem Diarylamin zu den entsprechenden aromatischen Aminen umgesetzt werden.

[0063] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die Verwendung von Dimeren, Oligomeren, Polymeren oder Dendrimeren enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung. Bei der elektronischen Vorrichtung handelt es sich vorzugsweise um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung (OLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (O-FT), einen organischen Dünnschichttransistor (O-TFT), einen organischen lichtemittierenden Transistor (O-LET), eine organische Solarzelle (O-SC), einen organischen optischen Detektor, einen organischen Photorezeptor, ein organisches Feld-Quench-Device (O-FQD), eine lichtemittierende elektrochemische Zelle (LEC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser).

[0064] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen innerhalb der elektronischen Vorrichtung als Emittierverbindungen, als Hostmaterial, als Lochtransportverbindungen und/oder Elektronentransportverbindungen verwendet. Zur Verwendung als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterial werden die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt mit elektronenlieferenden Gruppen, beispielsweise Diarylaminogruppen oder dergleichen, versehen. Zur Verwendung als Elektronentransportmaterialien werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise mit elektronenziehenden Gruppen, beispielsweise Imidazol-, Benzimidazol oder Triazinderivaten, versehen. Zur Verwendung als Hostmaterial eignen sich bevorzugt die erfindungsgemäßen Verbindungen in ihrer unsubstituierten Form bzw. einfach aromatisch oder aliphatisch substituierten Form. Dadurch können sie als Hostmaterialien für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittier eingesetzt werden. Für die Verwendung als Emittier ist es bevorzugt, wenn mindestens ein Substituent R eine Diarylaminogruppe $N(Ar)_2$ oder eine Gruppe $CR^1=CR^1Ar$ darstellt.

[0065] Durch den Einsatz von mehrfach ringverbrückten Aromaten in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen, wobei mindestens ein Aromat mindestens zwei verbrückende Gruppen trägt, können vorzugsweise elektronische Vorrichtungen mit längeren Lebensdauern bei gleichzeitig höherer Effizienz erhalten werden.

[0066] Zudem weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise eine höhere thermische Stabilität auf, was die Sublimation größerer Mengen der Verbindungen zur Reinigung erleichtert.

[0067] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen, je nach ihrer Struktur, als Ladungstransportmaterial und/oder Ladungsinjektionsmaterial, vorzugsweise in einer entsprechenden Schicht. Diese Schichten können sowohl Lochtransportschichten, Lochinjektionsschichten, Elektronentransportschichten oder Elektroneninjektionsschichten sein. Auch der Einsatz als Ladungsblockiermaterial, beispielsweise Lochblockiermaterial oder Elektronenblockiermaterial, sowie als Exzitonenblockiermaterial ist möglich.

[0068] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen bzw. organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (organische Leuchtdioden oder polymere Leuchtdioden, OLED), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII), wie oben definiert.

[0069] Für die organischen elektronischen Vorrichtungen gelten für die Verbindungen der Formeln (I) bis (XII) dieselben Bevorzugen, wie oben beim Stoffschutz ausgeführt.

[0070] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransport-

schichten, Elektroneninjektionsschichten, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) und/oder organische oder anorganische p-n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten eine oder mehrere Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (XII), wie oben definiert, enthalten.

[0071] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formeln (I) bis (XII), wie oben definiert, enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

[0072] Wenn die Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) als emittierende Verbindungen in einer emittierenden Schicht eingesetzt werden, werden die Verbindungen bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien (= Hostmaterialien) eingesetzt. Unter einem Hostmaterial wird in einem System aus Matrix (Host) und Dotand (= Emitter) diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Host und mehreren Dotanden wird als Host diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

[0073] Die Mischung aus Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) und dem Matrixmaterial enthält in diesen Fällen zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

[0074] Als Hostmaterialien (Matrixmaterialien) kommen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der poly podalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Borsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052), der Benzanthracene (z. B. gemäß DE 10 2007 024 850) oder der Benzphenanthrene (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 005 746.3). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind. Ganz besonders bevorzugt sind 9,10-Diarylanthracenderivate, wobei mindestens eine Arylgruppe eine kondensierte Arylgruppe ist, oder 2,9,10-Triarylanthracenderivate, wobei mindestens eine Arylgruppe eine kondensierte Arylgruppe ist.

[0075] Eine weitere bevorzugte Anwendung ist die Verwendung der Verbindung als Hostmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für fluoreszierende Emitter.

[0076] Der Anteil des Hostmaterials gemäß Formel (I) bis (XII) in der emittierenden Schicht beträgt dann zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen

90.0 und 99.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%.

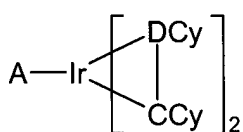
[0077] Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine Styrylgruppe und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier Styrylgruppen und mindestens ein Amin enthält, welches bevorzugt aromatisch ist. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält, davon bevorzugt mindestens ein kondensiertes Ringsystem mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch an der Doppelbindung oder an den Aromaten weiter substituiert sein können. Beispiele für derartige Dotanden sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder weitere Dotanden, die beispielsweise in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind.

[0078] Weiterhin sind Verbindungen gemäß WO 06/122630 als Dotanden bevorzugt. Bevorzugte Dotanden sind weiterhin Diarylaminoderivate oder Bis(diarylamin)derivate von Monobenzoindenofluoren oder Dibenzoindenofluoren, beispielsweise gemäß WO 08/006449 oder WO 07/140847. Nochmals weiterhin bevorzugte Dotanden sind die in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 035 413.9 offenbarten Verbindungen.

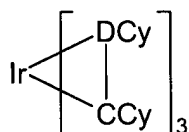
[0079] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) als Hostmaterialien für phosphoreszierende Dotanden eingesetzt. In diesem Fall enthalten bevorzugt ein oder mehrere Substituenten R und/oder Brücken X mindestens eine Gruppe C=O, P(=O), SO₂ und/oder Ar¹, bevorzugt Triazin. Besonders bevorzugt sind diese Gruppen direkt an die erfindungsgemäße zentrale Einheit gebunden und enthalten weiterhin besonders bevorzugt noch einen bzw. im Fall des Phosphinoxids zwei weitere aromatische Substituenten.

[0080] In phosphoreszierenden Vorrichtungen ist der Dotand bevorzugt ausgewählt aus der Klasse der Metallkomplexe, enthaltend mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80. Bevorzugt werden Metallkomplexe verwendet, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Iridium. Generell eignen sich hierfür phosphoreszierende Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden.

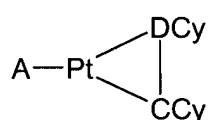
[0081] Besonders bevorzugt ist der phosphoreszierende Dotand ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (XIII) bis (XVI)



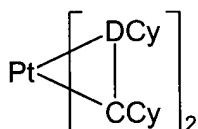
Formel (XIII)



Formel (XIV)



Formel (XV)



Formel (XVI)

wobei gilt:

DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen kann;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand;

R ist wie weiter oben definiert.

[0082] Eine mögliche weitere Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) ist die Verwendung als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial in einer Lochtransport- oder einer Lochinjektionsschicht. Diese Verwendung eignet sich insbesondere dann, wenn eine oder mehrere Brücken X für S oder NR stehen und/oder wenn ein oder mehrere Reste R für N(Ar)₂ stehen. Derartige Verbindungen können weiterhin auch in einer Elektronenblockierschicht eingesetzt werden.

[0083] Eine weitere mögliche Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) ist die Verwendung als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht. Hierfür eignen sich insbesondere Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII), welche mit mindestens einem elektronenarmen Heteroaromaten substituiert sind. Elektronenarme Heteroaromaten sind 6-Ring-Heteroaromaten mit mindestens einem Stickstoffatom und entsprechende kondensierte Systeme, beispielsweise Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinoxalin oder Phenanthrolin, oder 5-Ring-Heteroaromaten mit mindestens einem Stickstoffatom und einem weiteren Heteroatom, ausgewählt aus N, O oder S, und entsprechende kondensierte Systeme, beispielsweise Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Oxadiazol oder Benzimidazol. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I) bis (XII) als Elektronentransportmaterial verwendet werden, steht die Brücke X bevorzugt für C(R)₂. Außerdem eignen sich die Verbindungen auch dann als Elektronentransportmaterialien, wenn mindestens eine Brücke X, bevorzugt beide Brücken X für C=O, P(=O)R, SO oder SO₂ stehen. Derartige Verbindungen können weiterhin auch in einer Lochblockierschicht eingesetzt werden.

[0084] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner als 10⁻⁵ mbar, bevorzugt kleiner als 10⁻⁶ mbar, aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch kleiner ist, beispielsweise kleiner als 10⁻⁷ mbar.

[0085] Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10⁻⁵ mbar und 1 bar aufgebracht.

[0086] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche gegebenenfalls durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Methoden eignen sich insbesondere auch für die Verwendung von Oligomeren und Polymeren, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen, in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

[0087] Weiterhin bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein Hybridverfahren hergestellt sind, bei welchem eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere andere Schichten mittels Aufdampfen durch OVPD oder Trägergassublimation aufgebracht wurden.

[0088] Die oben genannten Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formeln (I) bis (XII), wie oben definiert, angewandt werden.

[0089] 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.

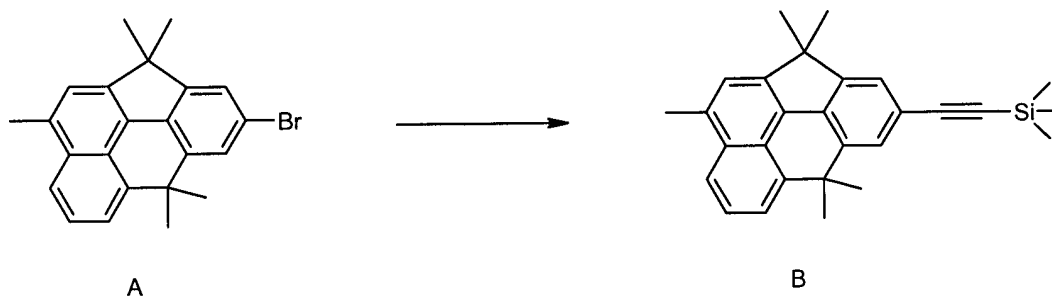
[0090] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde

liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges erwähnt wird.

Anwendungsbeispiele

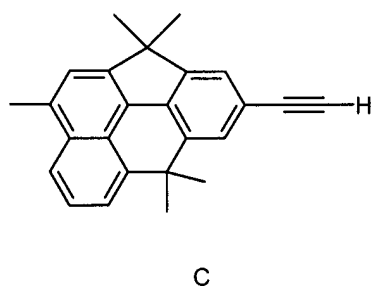
Beispiel 1: Synthese von Verbindung (1)

[0091] Die detaillierte Vorschrift zur Synthese des zweifach verbrückten Bromids A kann der noch nicht offenlegten Anmeldung DE 10 2008 054 141.9 entnommen werden.



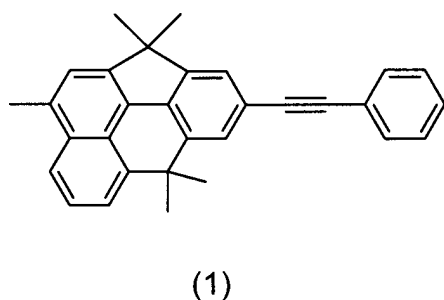
Synthese des Trimethylsilylalkins B

[0092] 10.0 g (26.5 mmol) des Bromids A werden in 1000 ml Triethylamin gelöst und mit 11.3 ml (79.5 mmol) Ethynyltrimethylsilan versetzt. Die Mischung wird durch Einleiten von Schutzgas entgast, mit 1.5 g (2.12 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium(II) und mit 0.5 g (2.65 mmol) CuI versetzt und für 16 h refluxiert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird anschließend vorsichtig in Eiswasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet, eingeeengt und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält 7.9 g (71%) des Produktes als gelbes Öl.



Synthese des Alkins C

[0093] 7.9 g (18.9 mmol) B werden in einem entgasten Gemisch aus 200 mL Wasser und 200 mL MeOH gelöst und bei Raumtemperatur (RT) in 5 Portionen mit 6.4 g (68.4 mmol) $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Wasser verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, eingeeengt und über Kieselgel mit Heptan/EE 10:1 gereinigt. Man erhält 3.4 g (10.04 mmol) des Produktes als braunes Öl.

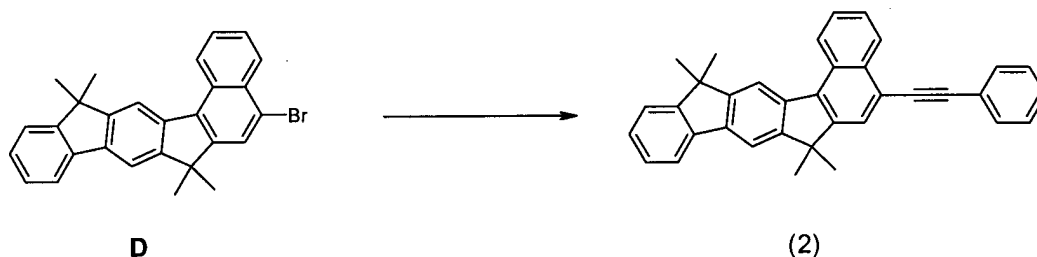


Synthese des Alkins (1)

[0094] 12.0 g (37.23 mmol) C werden in 81 ml entgastem Triethylamin gelöst, mit 4.7 mL (44.7 mmol) Brombenzol versetzt und nachentgast. Zur Reaktionslösung wird 1.02 g Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium (II) (1.45 mmol) und 0.55 g CuI gegeben und wiederum kurz nachentgast. Die Mischung wird anschließend für 2 h refluxiert. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionslösung in Wasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird aus DMSO kristallisiert und anschließend sublimiert. Man erhält 4.2 g (11.1 mmol) des Produktes als weißen Feststoff.

Beispiel 2: Synthese des Alkins (2)

[0095] Die detaillierte Vorschrift zur Synthese des zweifach verbrückten Bromids D kann der offengelegten Anmeldung WO 2008/006449 entnommen werden.



Synthese des Alkins (2)

[0096] 15.3 g (34.8 mmol) des Bromids D werden in 76 mL Triethylamin gelöst und entgast. Es werden anschließend 4.97 mL (45.2 mmol) Phenylacetylen, 0.95 g (1.36 mmol) Dichlorobis(triphenylphosphin)-Palladium (II) und 0.90 g (4.73 mmol) CuI zugegeben und die Reaktionsmischung erneut entgast. Es wird für 5 h refluxiert und nach vollständigem Umsatz wird die abgekühlte Reaktionslösung in Wasser gegeben, mit Dichlormethan extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Es wird aus DMSO kristallisiert und anschließend sublimiert. Man erhält 9.8 g (21.2 mmol) des Produktes als gelblichen Feststoff.

Beispiel 3: Herstellung der OLEDs

[0097] Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

[0098] In den folgenden Devicebeispielen a bis e (siehe Tabelle 1) werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (indium tin Oxide) der Dicke 150 nm beschichtet sind, werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen, bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland, aus Wasser aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden optionalen Schichtaufbau: Substrat/Optionale Lochinjektionsschicht (HIL1) 5 nm/Lochtransporterschicht (HTL) 140 nm/Elektronenblockierschicht (EBL) 20 nm/Emissionsschicht (EML) 30 nm/optionale Lochblockierschicht (HBL) 10 nm/Elektronentransportschicht (ETL) 20 nm und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet, wobei je nach verwendetem Elektronentransportmaterial eine 1 nm dicke Elektroneninjectionsschicht (EIL) aus LiF oder LiQ zwischen Kathode und Elektronentransportschicht eingebracht wird. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 2 gezeigt.

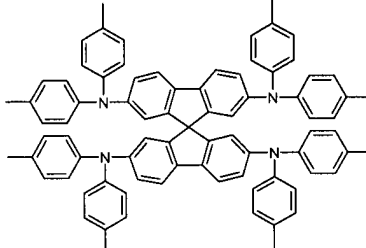
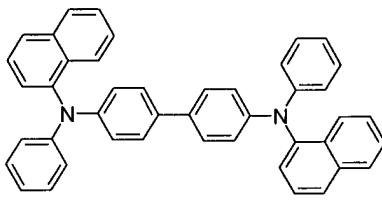
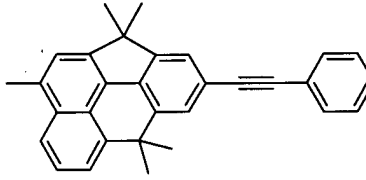
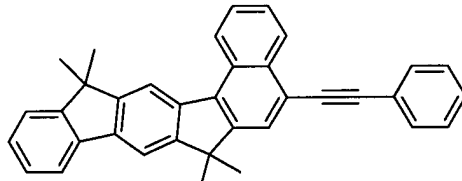
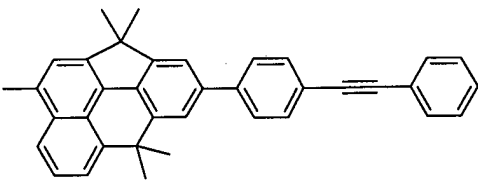
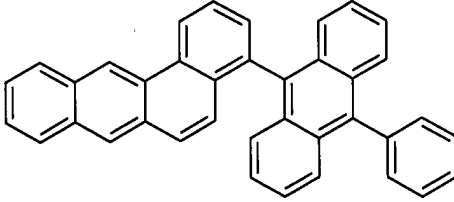
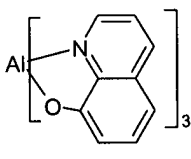
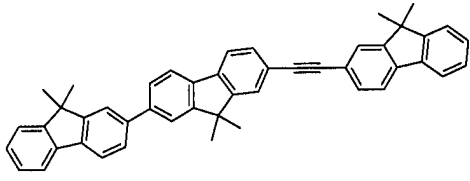
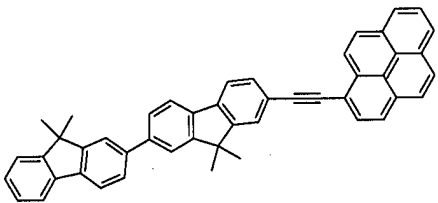
[0099] Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:(1) (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95%, und Verbindung (1) in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt.

[0100] 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.

Tabelle 1:

Bsp.	HTL Dicke	EBL	EML	ETI/EIL	Spannung für 1000 cd/m ²	Effizienz bei 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	LT ₅₀ [h] @ 1000 cd/A
a	HTM1 140nm	NPB	H1 : (1) (95%:5%)	Alq ₃ /LiF 1nm	5.6 V	5.1 cd/A	3.8 lm/W	5.0	0.148/0.114	2110	
b	HTM1 140nm	NPB	H1 : (2) (95%:5%)	Alq ₃ /LiF 1nm	5.7 V	5.0 cd/A	3.8 lm/W	4.9	0.147/0.151	2150	
c	HTM1 140nm	NPB	H1 : (3) (95%:5%)	Alq ₃ /LiF 1nm	5.5 V	5.2 cd/A	3.9 lm/W	5.1	0.146/0.113	2250	
Vergl.	HTL Dicke	EBL	EML	ETI/EIL	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	LT ₅₀ [h] @ 1000 cd/A	
d	HTM1 140nm	NPB	H1:VD1 (95%:5%)	Alq ₃ /LiF 1nm	8.1 V	3.5 cd/A	2.7 lm/W	3.4	0.151/0.123	1070	
e	HTM1 140nm	NPB	H1:VD2 (95%:5%)	Alq ₃ /LiF 1nm	8.3 V	3.4 cd/A	2.6 lm/W	3.3	0.151/0.152	980	

Tabelle 2: Strukturformeln der verwendeten Materialien

	
HTM1	NPB
	
(1)	(2)
	
(3)	H1
	
Alq ₃	
	
VD1	VD2

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

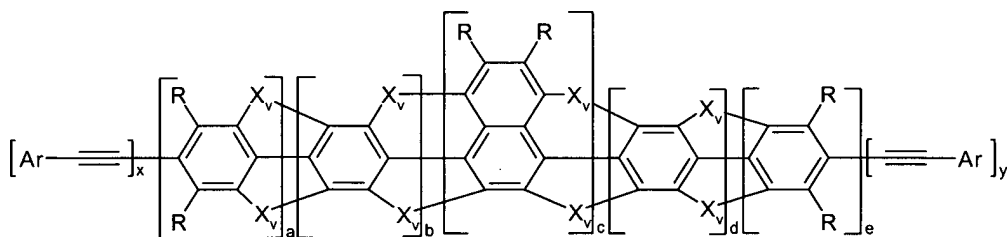
- US 4539507 [0002, 0007]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- JP 2005174735 [0004]
- US 5935721 [0005]
- WO 01/076323 [0005]
- WO 01/021729 [0005]
- WO 04/013073 [0005, 0006]
- WO 04/018588 [0005]
- WO 03/087023 [0005]
- WO 04/018587 [0005, 0006]
- WO 04/016575 [0005, 0006]
- WO 99/10339 [0053]
- EP 842208 [0061]
- WO 00/22026 [0061]
- EP 707020 [0061]
- EP 894107 [0061]
- WO 06/061181 [0061]
- WO 92/18552 [0061]
- WO 04/070772 [0061]
- WO 04/113468 [0061]
- EP 1028136 [0061]
- WO 05/014689 [0061]
- WO 04/041901 [0061]
- WO 04/113412 [0061]
- WO 05/040302 [0061]
- WO 05/104264 [0061]
- DE 102005037734 [0061]
- DE 102005060473 [0061]
- WO 06/003000 [0061]
- WO 05/011013 [0071]
- EP 676461 [0074, 0074]
- WO 04/081017 [0074]
- WO 04/058911 [0074, 0097]
- WO 05/084081 [0074]
- WO 05/084082 [0074]
- WO 06/048268 [0074]
- WO 06/117052 [0074]
- DE 102007024850 [0074]
- DE 102009005746 [0074]
- WO 06/000388 [0077]
- WO 06/058737 [0077]
- WO 06/000389 [0077]
- WO 07/065549 [0077]
- WO 07/115610 [0077]
- WO 06/122630 [0078]
- WO 08/006449 [0078]
- WO 07/140847 [0078]
- DE 102008035413 [0078]
- DE 102008054141 [0091]
- WO 2008/006449 [0095]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Organic Letters 2006, 8(25), 5841–5844 [0053]
- Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0070]

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (I),



Formel (I)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R)₂, Si(R)₂, NR, C=O, C=S, C=NR, COO, CONR, O, S, SO, SO₂, P(=O)R oder C(=CR₂);

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

v ist unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass die Summe über alle v mindestens gleich zwei ist, das heißt, dass mindestens zwei Einheiten X vorhanden sind, und der zusätzlichen Maßgabe, dass mindestens ein aromatischer Ring mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist, dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an die betreffenden Positionen gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sind, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist;

a, e ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1,

b, c, d ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0, 1 oder 2,

x, y ist unabhängig voneinander gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass x + y ≥ 1,

für die Summe aus a, b, c, d und e gilt: a + b + c + d + e ≥ 2,

und alle freien Bindungsstellen können wahlweise mit R substituiert sein, wobei R wie folgt definiert ist:

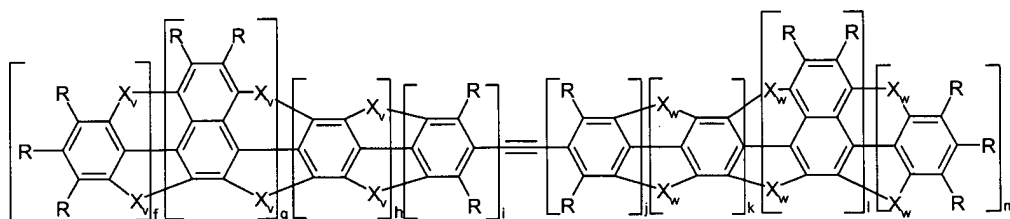
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, CN, NO₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S, COO oder CONR¹ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R an den Phenylengruppen und/oder an den Naphthylengruppen und/oder an den Substituenten Ar miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN, OR², SR² oder N(R²)₂ ersetzt sein können, wobei eine oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², COO oder CONR² ersetzt sein können, dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R¹ miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches oder heteroaliphatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte oder nicht benachbarte Reste R² miteinander verknüpft sein und wahlweise ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Werte für die Indices a, b, c, d, e gleich 2, 3 oder 4 ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß Formel (II),



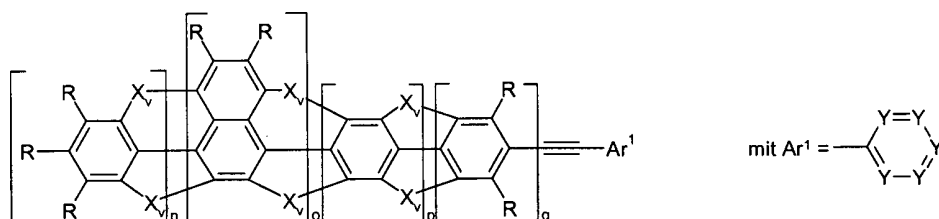
Formel (II)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie in Anspruch 1 genannt definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices g, h, k und l unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, und die Indices f, i, j und m unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, wobei die Summe aus den Werten der Indices f, g, h und i größer oder gleich 2 ist, und dass w bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist und die Summe über alle v mindestens gleich 2 ist, wobei mindestens ein aromatischer Ring mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist; und des weiteren v = 0 oder w = 0 bedeutet, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an die betreffenden Positionen gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sind; ferner gilt v = 0 beziehungsweise w = 0, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist.

4. Verbindung nach Anspruch 3, wobei für die Indices und Symbole die in Anspruch 1 und 3 aufgeführten Definitionen gelten und zusätzlich die folgenden Bedingungen vorliegen:

f, g, h, i, j, k, l und m sind unabhängig voneinander 0 oder 1, und $j + k + l + m \geq 1$, und die Summe über alle w ist mindestens gleich 1.

5. Verbindung nach Anspruch 1 gemäß der Formel (III),



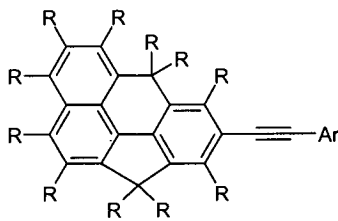
Formel (III)

wobei die bereits in Formel (I) vorkommenden Indices und Symbole wie in Anspruch 1 genannt definiert sind und des Weiteren festgelegt ist, dass die Indices n und q unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, dass die Indices o und p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind, dass die Summe der Indices n, o, p und q mindestens gleich 2 beträgt und dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, N oder P ist und zusätzlich gilt, dass die Summe über alle Indices v größer oder gleich 2 ist, und dass mindestens ein aromatischer Ring mit mindestens zwei Einheiten X substituiert ist, dabei bedeutet v = 0, dass die entsprechende Gruppe X nicht vorhanden ist und stattdessen an die betreffenden Positionen gleiche oder verschiedene Substituenten R gebunden sind, wobei grundsätzlich v = 0 gilt, wenn kein benachbarter aromatischer Ring für eine Verbrückung in der jeweiligen Position vorhanden ist.

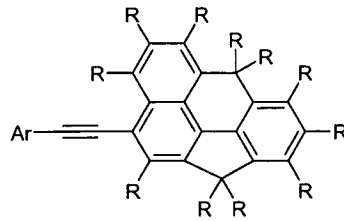
6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Index o den Wert 1 oder 2 besitzt.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ar¹ eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Pyrazinyl-, Pyridazyl-, Pyrimidyl- oder Triazinylgruppe darstellt, die gleich oder verschieden mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

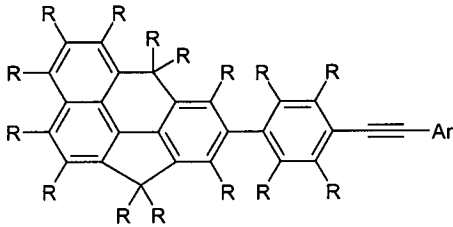
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 gemäß den Formeln (IV) bis (XII),



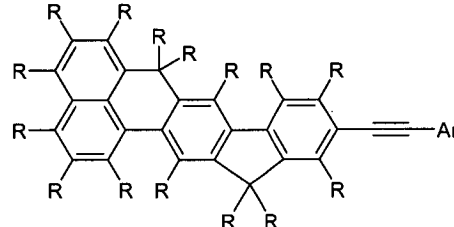
Formel (IV)



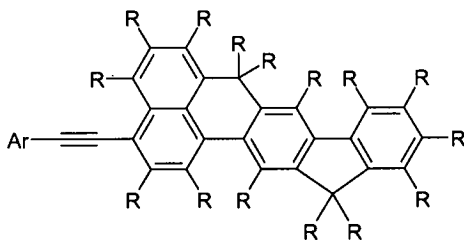
Formel (V)



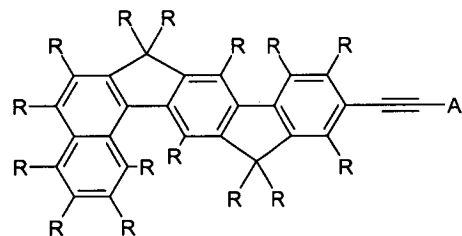
Formel (VI)



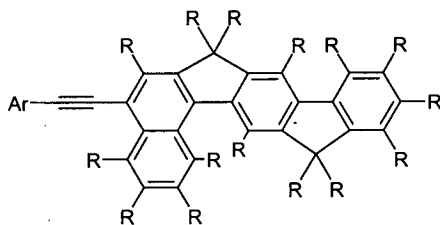
Formel (VII)



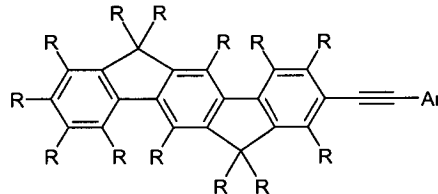
Formel (VIII)



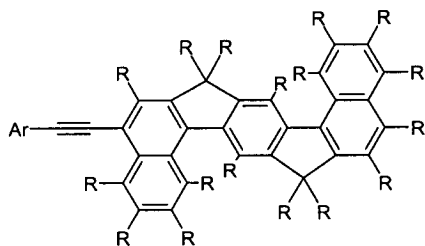
Formel (IX)



Formel (X)



Formel (XI)



Formel (XII)

wobei Ar und R wie in Anspruch 1 definiert sind.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R für H, D, CN oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 4 bis 20 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen steht, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren gleichen oder verschiedenen Resten R¹ substituiert sein können.

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die verbrückende Gruppe X für $C(R)_2$ steht.
11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Synthesesequenz beinhaltend mindestens eine Kupplungsreaktion zwischen einer Arylgruppe und einer Alkynylgruppe, bevorzugt beinhaltend eine Sonogashira-Reaktion, eingesetzt wird.
12. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 sowie mindestens ein Lösungsmittel.
13. Oligomere, Polymere oder Dendrimere, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 enthalten, wobei die Bindungen zu den benachbarten Wiederholeinheiten an beliebigen zuvor mit R substituierten Positionen lokalisiert sein können.
14. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder von Oligomeren, Dendrimern oder Polymeren nach Anspruch 13 in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.
15. Elektronische Vorrichtung, bevorzugt ausgewählt aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Oligomer, Dendrimer oder Polymer nach Anspruch 13.
16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Hostmaterial für fluoreszierende Dotanden oder phosphoreszierende Verbindungen oder als emittierendes Material (Dotand), als Lochtransportmaterial, als Lochinjektionsmaterial oder als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird, wobei die fluoreszierenden Dotanden bevorzugt ausgewählt sind aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether, der Arylamine, insbesondere der Arylamine enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, sowie der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen