



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 046 412.0**
(22) Anmeldetag: **23.09.2010**
(43) Offenlegungstag: **29.03.2012**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **13.01.2022**

(51) Int Cl.: **C07F 15/00** (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Pan, Junyou, Dr., 60320 Frankfurt, DE; Anémian, Rémi, Dr., 60316 Frankfurt, DE; Buchholz, Herwig, Dr., 60599 Frankfurt, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

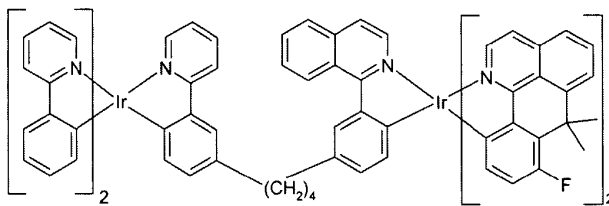
WO 02/ 068 435 A1

SERR, Barbara R. [et al.]; A Triply Bridged Dinuclear Tris(bipyridine)iron(II) Complex: Synthesis and Electrochemical and Structural Studies. In: Inorg. Chemistry 1988, Vol. 27, 24, S. 4499 - 4504.

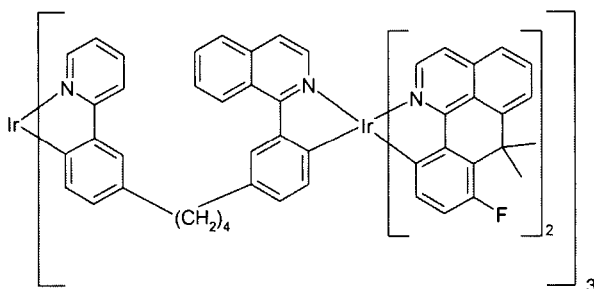
XIE, Zhigang [et al.]; Porous Phosphorescent Coordination Polymers for Oxygen Sensing. In: Journal of the American Chemical Society 2010, Vol. 132, S. 922 - 923.

(54) Bezeichnung: **Metall-Ligand Koordinationsverbindungen**

(57) Hauptanspruch: Verbindungen der folgenden Formeln (66) bis (115) und Verbindung VII,



Formel (66)



Formel (67)

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen gemäß Anspruch 1, deren Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine Formulierung und eine elektronische Vorrichtung, die die neuen Verbindungen enthalten.

[0002] Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, werden immer häufiger in kommerziellen Produkten verwendet oder stehen kurz vor der Markteinführung. Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten und organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Auch organische Solarzellen (O-SC), organische FeldeffektTransistoren (O-FET), organische Dünnschicht-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

[0003] Viele dieser elektronischen bzw. opto-elektronischen Vorrichtungen weisen unabhängig von dem jeweiligen Verwendungszweck folgenden allgemeinen Schichtaufbau auf, der für die jeweilige Anwendung angepasst werden kann:

- (1) Substrat,
- (2) Elektrode, häufig metallisch oder anorganisch, aber auch aus organischen bzw. polymeren leitfähigen Materialien;
- (3) Ladungsinjektionsschicht bzw. Zwischenschicht zum Ausgleich von Unebenheiten der Elektrode („planarisation layer“), häufig aus einem leitfähigen, dotierten Polymer,
- (4) Organische Halbleiter,
- (5) evtl. eine weitere Ladungstransport- bzw. Ladungsinjektions- bzw. Ladungsblockierschicht,
- (6) Gegenelektrode, Materialien wie unter (2) genannt,
- (7) Verkapselung.

[0004] Die obige Anordnung stellt den allgemeinen Aufbau einer opto-elektronischen Vorrichtung dar, wobei verschiedene Schichten zusammengefasst werden können, so dass im einfachsten Fall eine Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, resultiert. Die organische Schicht erfüllt in diesem Fall alle Funktionen, einschließlich der Emission von Licht. Ein derartiges System ist beispielsweise in der WO 9013148 A1 auf der Basis von Poly-(p-phenylenen) beschrieben.

[0005] Ein Problem, das sich in einem derartigen „Dreischichtsystem“ ergibt, ist jedoch die fehlende Möglichkeit, die einzelnen Bestandteile in unterschiedlichen Schichten bezüglich ihrer Eigenschaften zu optimieren, wie es beispielsweise bei SMOLEDs („small-molecule OLEDs“) durch einen mehrschichtigen Aufbau einfach gelöst ist. Eine „small molecule OLED“ besteht beispielsweise aus einer oder mehreren organischen Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Emissionsschichten, Elektronentransportschichten und Elektroneninjektionsschichten sowie einer Anode und einer Kathode, wobei sich das ganze System gewöhnlich auf einem Glassubstrat befindet. Ein Vorteil einer solchen Mehrlagenstruktur besteht darin, dass verschiedene Funktionen der Ladungsinjektion, des Ladungstransports und der Emission in die verschiedenen Schichten aufgeteilt und somit die Eigenschaften der jeweiligen Schichten separat modifiziert werden können.

[0006] Das Aufbringen der Schichten in SMOLED-Vorrichtungen erfolgt gewöhnlich durch Aufdampfen in einer Vakuumkammer. Dieses Verfahren ist jedoch aufwändig und somit teuer und insbesondere für große Moleküle, wie beispielsweise Polymere, aber auch für viele kleine Moleküle, die sich unter den Aufdampfbedingungen häufig zersetzen, ungeeignet.

[0007] Vorteilhaft ist deshalb die Aufbringung von Schichten aus Lösung, wobei sowohl kleine Moleküle, als auch Oligomere oder Polymere aus Lösung prozessiert werden können.

[0008] Im herkömmlichen Verfahren zur OLED-Herstellung, sowohl durch Abscheidung aus der Gasphase oder lösungsprozessiert, ist es schwierig die Verteilung der einzelnen Komponenten zu kontrollieren. Die Komponenten verteilen sich gewöhnlich statistisch. Für einige physikalische Eigenschaften solcher Systeme ist dies unerwünscht, beispielsweise beim sogenannten „double doping“ in Triplett-Systemen (siehe Kawamura, Y.; Yanagida, S.; Forrest, S.R., „Energy transfer in polymer electro phosphorescent light emitting

device with single and multiple doped luminescent layers“, J. Appl. Phys., 92 (1), 87 - 93, 2002). Darin wird berichtet, dass ein sehr effizientes Polymer (PHOLED) dadurch erzeugt wird, indem Poly(9-vinylcarbazol) (PVK) als Host-Molekül, welches mit einem oder mehreren phosphoreszierenden cyclometallierten Ir(III)-Komplexen dotiert ist, verwendet wird. Gewöhnlich wird angenommen, dass im Falle einer doppelten Dotierung ein Energietransfer, beispielsweise nach dem Mechanismus „Förster-Transfer“ stattfindet.

[0009] Die Förster-Energietransferrate Γ_{DA} kann beispielsweise theoretisch nach folgender Formel dargestellt werden:

$$\Gamma_{DA} \propto 1/R^6,$$

wobei R den Abstand zwischen Donor und Akzeptor darstellt. Dieser Abstand wird gewöhnlich auch als der Förster-Radius bezeichnet. Um einen effizienten Energietransfer, z.B. gemäß Förster-Transfer oder andere zu ermöglichen, ist es somit notwendig den Donor und Akzeptor, das heißt die beiden Emitterverbindungen bzw. Metallkomplexe so nahe wie möglich zu positionieren, vorteilhafterweise innerhalb des sogenannten Förster-Radius.

[0010] Dadurch, dass sich die beiden Emittter gewöhnlich statistisch verteilen, ist der notwendige geringe Abstand der beiden Emitttermoleküle voneinander (Donor und Akzeptor) nicht im vollen Umfang gewährleistet.

[0011] Ein weiteres großes Problem bei lösungsbasierten SMOLEDs ist die Filmbildungseigenschaft. Häufig sind die verwendeten Materialien sehr gut löslich in einem Lösungsmittel und können beispielsweise durch Tintenstrahldruck auf das Substrat aufgebracht werden. Viele Materialien zeigen hierbei jedoch keine guten Filmbildungseigenschaften, verursacht durch die hohe Mobilität der kleinen Moleküle im Lösungsmittel.

[0012] In B.R. Serr et al, Inorg. Chemistry 1988, 27(24), 4499-4504 wird ein mehrkerniger Ruthenium-Komplex beschrieben.

[0013] In Z. Xie et al, Journal of the American Chemical Society 2010, 123, 922 - 923 wird eine Verbindung geschrieben, bei der Carboxyl-funktionalisierte Iridium-Bipyryl-Komplexe über Zinkchelate verbrückt werden.

[0014] In WO02068435 werden Metallkomplexe und deren Verwendung als Monomer für konjugierte und teilkonjugierte Polymere beschrieben.

[0015] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung von neuen Verbindungen, bei denen zwei Emitttermoleküle den notwendigen geringen Abstand aufweisen, der für einen effizienten Energietransfer zwischen den Emitttermolekülen notwendig ist, so dass keine statistische Verteilung der beiden wechselwirkenden Emitttermoleküle in einer Schicht einer elektronischen Vorrichtung vorliegen kann.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt hierfür die Verbindungen gemäß Anspruch 1 bereit.

[0017] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen durch die kovalente Verknüpfung von mindestens zwei Metall-Ligand-Koordinationszentren, bezeichnet als T¹ und T², durch die konjugationsunterbrechende Einheit hervorragende Energietransferraten zwischen den zwei Zentren T¹ und T² auf.

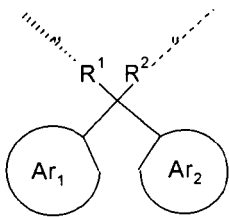
[0018] Unter dem Begriff „Energietransfer“ versteht man in der vorliegenden Erfindung einen physikalischen Prozess, bei dem Energie eines angeregten Farbstoffs (Donor) strahlungsfrei auf einen zweiten Farbstoff (Akzeptor) übertragen wird, wie beispielsweise nach dem Förster-Transfer (siehe T. Förster, „Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz“, Ann. Physic. 437, 1948, 55) oder dem Dexter-Transfer (siehe D. L. Dexter, J. Chem. Phys., (1953) 21, 836).

[0019] In der vorliegenden Erfindung kann entweder die Einheit T¹ oder die Einheit T² als Donor, und die jeweils andere Einheit als Akzeptor im Sinne des genannten Energietransfer dienen.

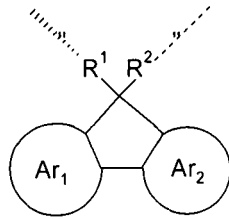
[0020] Die Metall-Koordinationsverbindung, die bei kürzerer Wellenlänge emittiert, wird erfindungsgemäß als Donor, und die Metallkoordinationsverbindung, die bei längerer Wellenlänge emittiert, als Akzeptor bezeichnet.

[0021] Eine konjugationsunterbrechende Einheit ist eine bivalente Einheit. Unter einer konjugationsunterbrechenden Einheit wird eine Einheit verstanden, die die Konjugation stört bzw. vorzugsweise unterbricht, d.h. eine mögliche Konjugation der an diese Einheit bindenden Liganden L^1 und L^2 wird gestört bzw. vorzugsweise unterbrochen. Unter Konjugation versteht man in der Chemie die Überlappung eines π -Orbitals ($\pi=PI$) mit einem p-Orbital eines sp^2 -hybridisierten (Kohlenstoff-)Atoms oder weiteren π -Orbitalen. Im Gegensatz dazu versteht man im Sinne dieser Anmeldung unter einer konjugationsunterbrechenden Einheit eine Einheit, die eine solche Überlappung stört bzw. vorzugsweise völlig unterbindet. Dies kann beispielsweise durch eine Einheit erfolgen, bei der die Konjugation durch mindestens ein sp^3 -hybridisiertes Atom, bevorzugt Kohlenstoff, gestört wird. Ebenso kann die Konjugation durch ein nicht sp^3 -hybridisiertes Atom gestört sein, beispielsweise durch N, P oder Si.

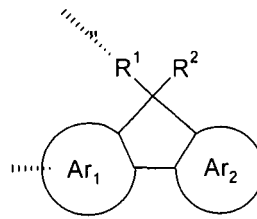
[0022] Eine bivalente Einheit kann einer der allgemeinen Formeln (2) bis (16) entsprechen,



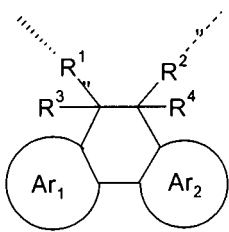
Formel (2)



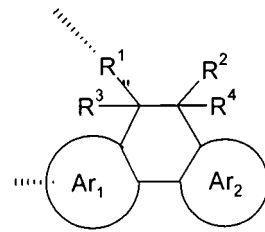
Formel (3)



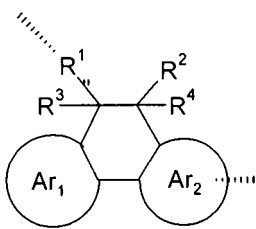
Formel(4)



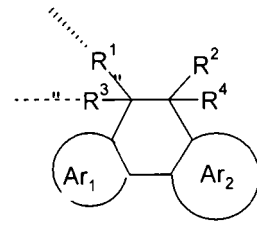
Formel (5)



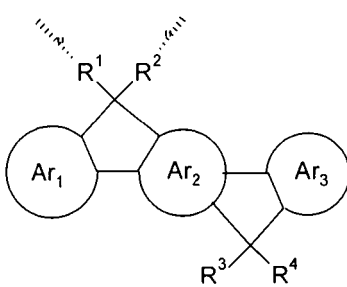
Formel (6)



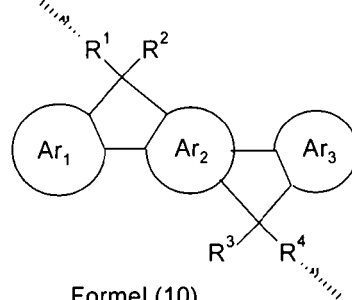
Formel (7)



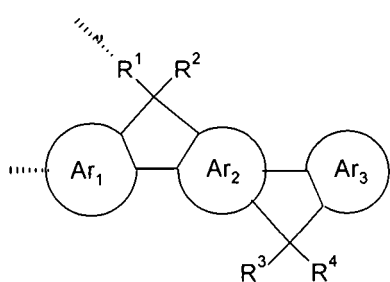
Formel (8)



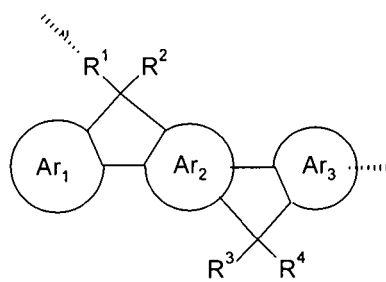
Formel (9)



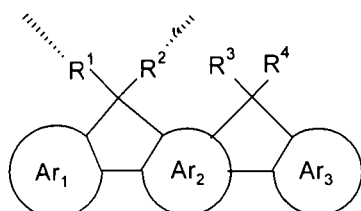
Formel (10)



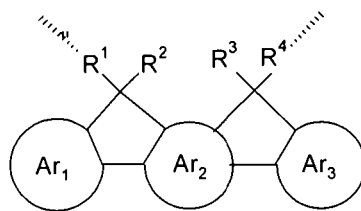
Formel (11)



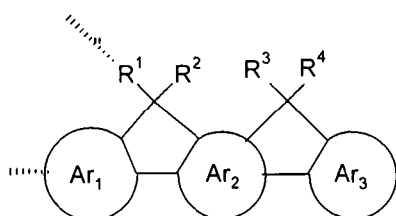
Formel (12)



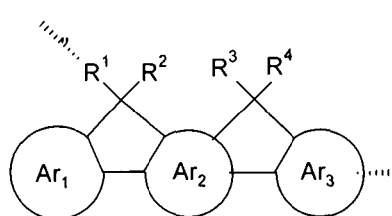
Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

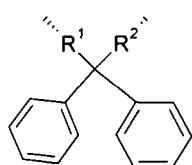


Formel (16)

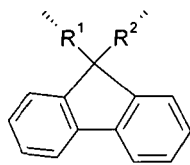
wobei Ar_1 , Ar_2 und Ar_3 jeweils unabhängig voneinander eine mono- oder polycyclische aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 60 Ringatomen bedeuten, zwei der Reste R^1 bis R^4 bzw. einer der Reste R^1 bis R^4 und eine der Gruppen Ar_1 , Ar_2 und Ar_3 weisen eine Bindung zu Liganden L^1 bzw. L^2 auf, und wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander Alkyl(en), Cycloalkyl(en), Alkylsilyl(en), Silyl(en), Arylsilyl(en), Alkylalkoxyalkyl(en), Arylalkoxyalkyl(en), Alkylthioalkyl(en), Phosphin, Phosphinoxid, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid bedeuten, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atome aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl oder Cycloalkyl, wobei ein oder mehrere CH_2 durch ein Heteroatom, wie NH, O oder S ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen ersetzt sein können.

[0023] Die Substituenten R^1 bis R^4 können am jeweiligen Ar_1 , Ar_2 oder Ar_3 entweder zueinander benachbart sein oder es können ein oder mehrere Ringatome dazwischen liegen. Die Atome, an denen die Substituenten R^1 bis R^4 gebunden sind, sind vorzugsweise Ringatome der aromatischen oder heteroaromatischen Einheit.

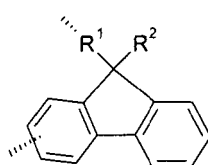
[0024] Eine bivalente Einheit kann eine der folgenden Strukturen der Formeln (17) bis (31) sein:



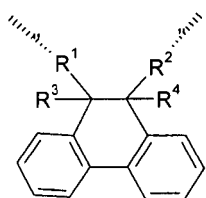
Formel (17)



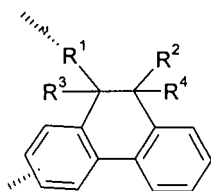
Formel (18)



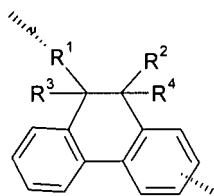
Formel (19)



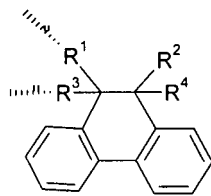
Formel (20)



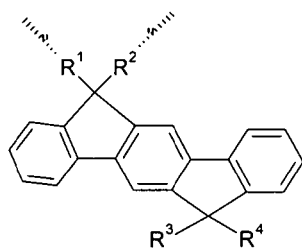
Formel (21)



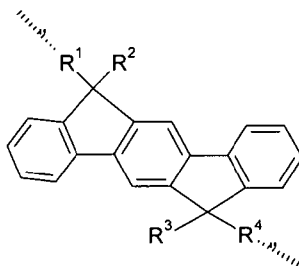
Formel (22)



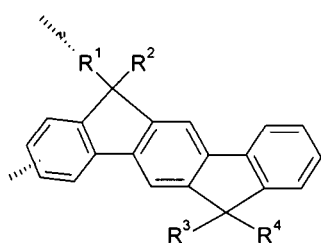
Formel (23)



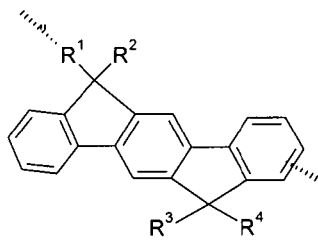
Formel (24)



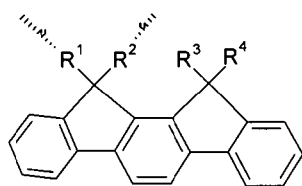
Formel (25)



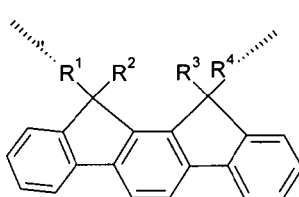
Formel (26)



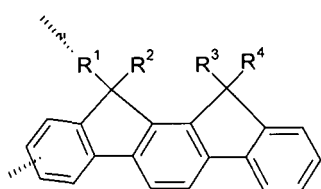
Formel (27)



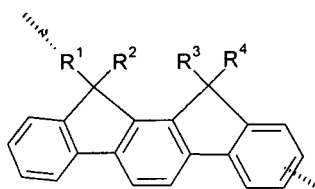
Formel (28)



Formel (29)



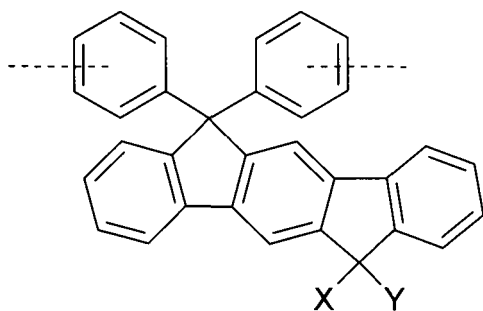
Formel (30)



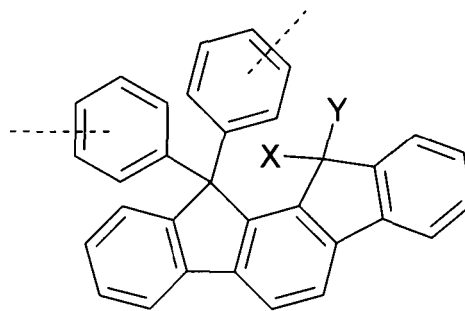
Formel (31)

wobei die Symbole und Indices die bei den Verbindungen der Formeln (2) bis (16) angegebene Bedeutung haben.

[0025] Eine bivalente Einheit kann ein der folgenden Strukturen sein, wie beispielsweise in DE 102009023156.0 offenbart:



Formel (32)



Formel (33),

wobei X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, F, C₁₋₄₀-alkyl, C₂₋₄₀-alkenyl, C₂₋₄₀-alkinyl, einem substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 60 Ringatomen besteht.

[0026] Die Liganden L¹ bzw. L² sind beispielsweise neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden. Sie können monodentat, bidentat, tridentat, tetradentat pentadentat oder hexadentat sein, und sind bevorzugt bidentat, weisen also bevorzugt zwei Koordinationsstellen auf. Die Liganden L¹ bzw. L² können auch kationische Liganden sein.

[0027] Neutrale, monodentate Liganden L¹ bzw. L² sind beispielsweise Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyanide, wie z. B. Acetonitril, Arylcyanide, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyanide, wie z. B. Methylisonitril, Arylisocyanide, wie z. B. Benzoisonitril, Amine, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine, insbesondere Halogenphosphine, Trialkylphosphine, Triarylphosphine oder Alkylarylphosphine, wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-tert-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine, wie z. B. Trifluorar-sin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-tert-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine, wie z. B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-tert-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbene, insbesondere Arduengo-Carbene.

[0028] Monoanionische, monodentate Liganden L¹ bzw. L² sind beispielsweise Hydrid, Deuterid, dien Halogenide F⁻, Cl⁻, Br⁻ und I⁻, Alkylacetylde, wie z. B. Methyl-C≡C⁻, tert-Butyl-C≡C⁻, Arylacetylde, wie z. B. Phenyl-C≡C⁻, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatische oder aromatische Alkoholate, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, iso-Propanolat, tert-Butylat, Phenolat, aliphatische oder aromatische Thioalkoholate, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, iso-Propanthiolat, tert-Thiobutylat, Thiophenolat, Amide, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-iso-propylamid, Morpholid, Carboxylate, wie z. B. Acetat, Trifluoacetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt

C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

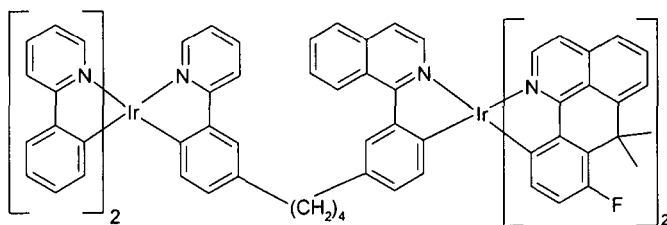
[0029] Di- bzw. trianionische Liganden sind O²⁻, S²⁻, Carbide, welche zu einer Koordination der Form R-C≡M führen, Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, und N³⁻.

[0030] Neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Liganden sind beispielsweise Diamine, wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine, wie z. B. 2[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(2,6-Di-iso-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(Iso-Propylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(Tert-Butylimino)ethyl]pyridin, Dimine, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(iso-propylimino)ethan, 1,2-Bis(tert-butyl-imino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(iso-propylimino)butan, 2,3-Bis(tert-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)-ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-iso-propylphenyl-imino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenyl-imino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-iso-propyl-phenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(di-phenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenyl-phosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)-ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis-(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-tert-butyl-phosphino)methan, Bis(di-tert-butylphosphino)ethan, Bis(tert-butyl-phosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoylmethan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkolate abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolate abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

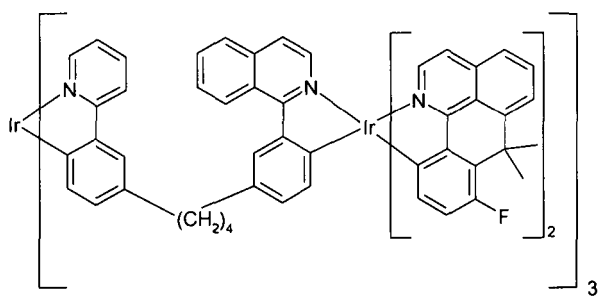
[0031] Tridentate Liganden sind beispielsweise Borate stickstoffhaltiger Heterocyclen, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

[0032] Die Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen gemäß Anspruch 1 sind phosphoreszierende Emittereinheiten. Unter einer phosphoreszierenden Emittereinheit wird eine Verbindung verstanden, die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also ein Spinzustand > 1, wie beispielsweise aus einem angeregten Triplettzustand (Triplett-Emitter), aus einem MLCT-Mischzustand oder einem Quintett-Zustand (Quintett-Emitter). Als phosphoreszierende Emittereinheiten eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahlen > 38 und < 84, besonders bevorzugt > 56 und < 80 enthalten.

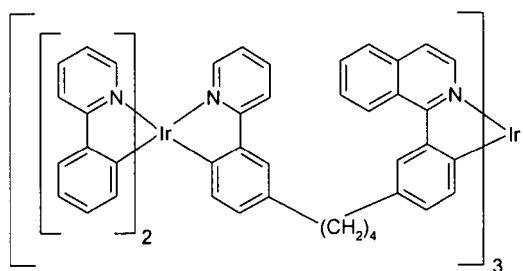
[0033] Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Verbindungen der folgenden Formeln (66) bis (115).



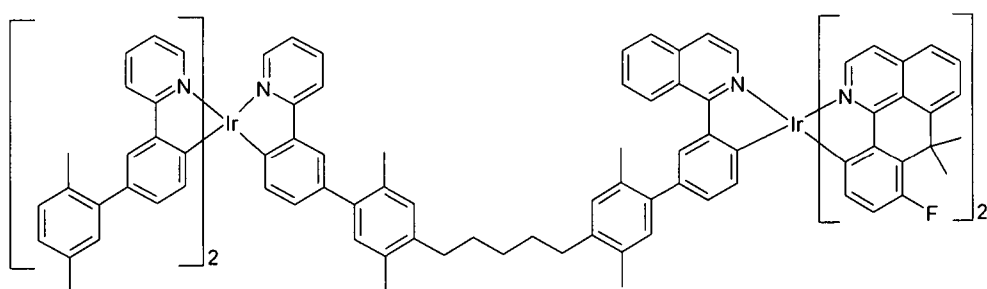
Formel (66)



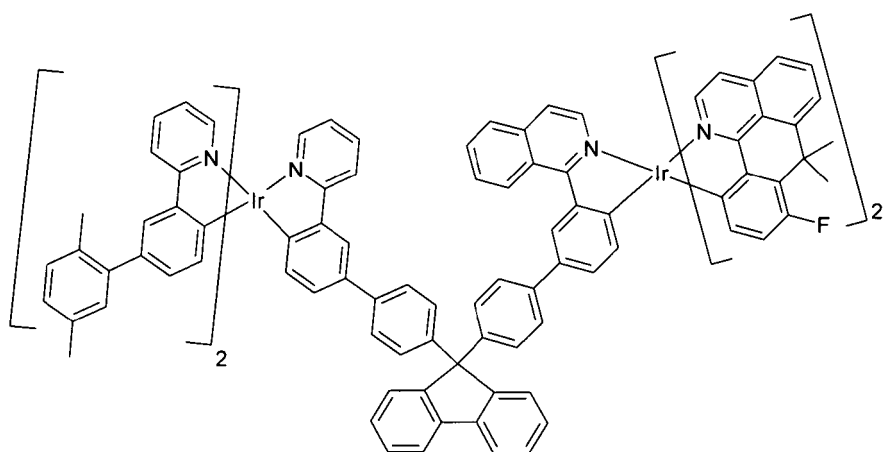
Formel (67)



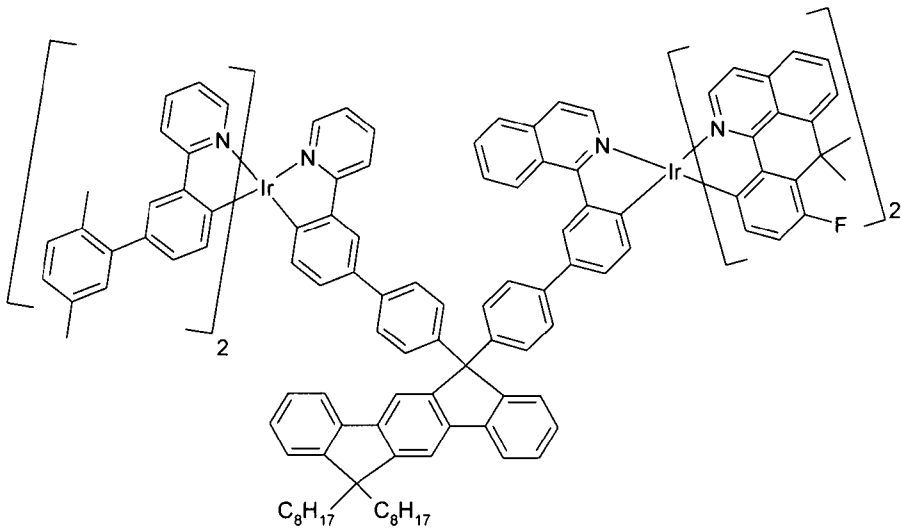
Formel (68)



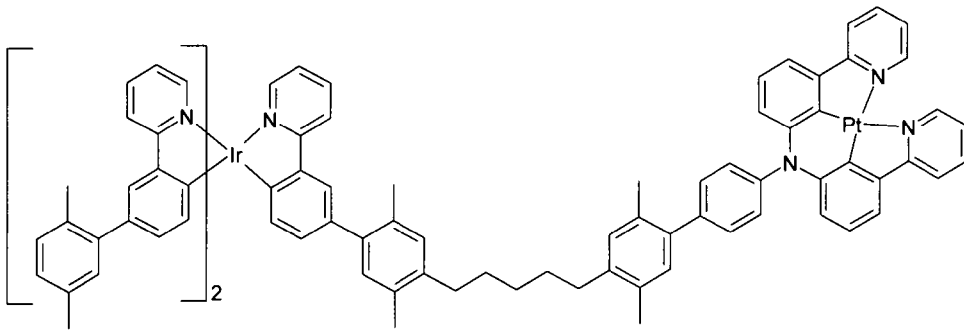
Formel (69)



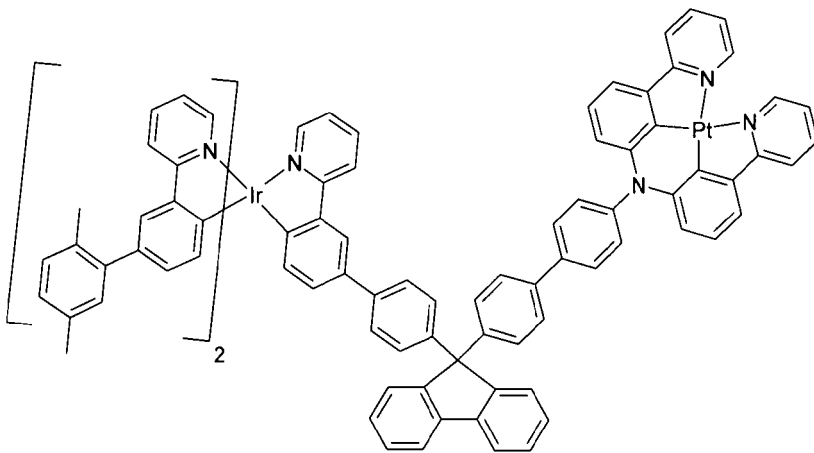
Formel (70)



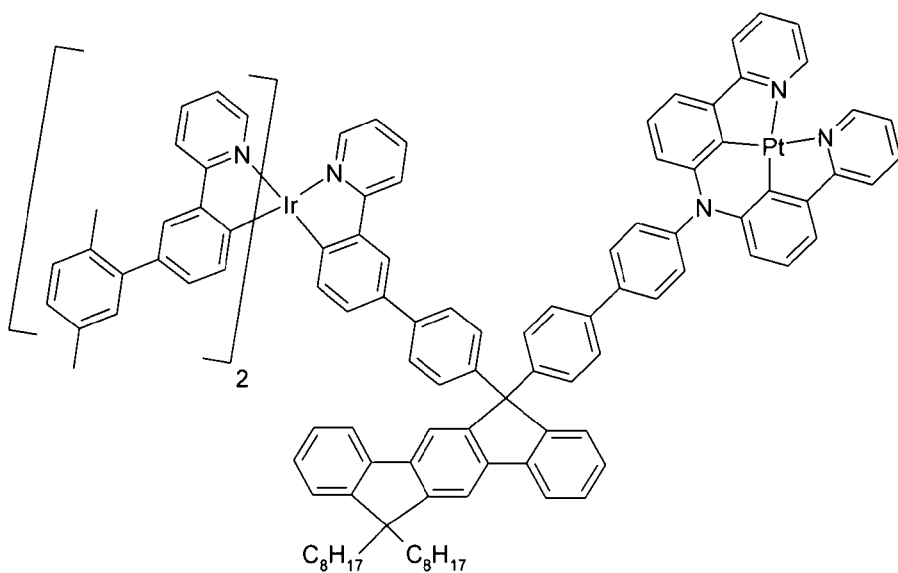
Formel (71)



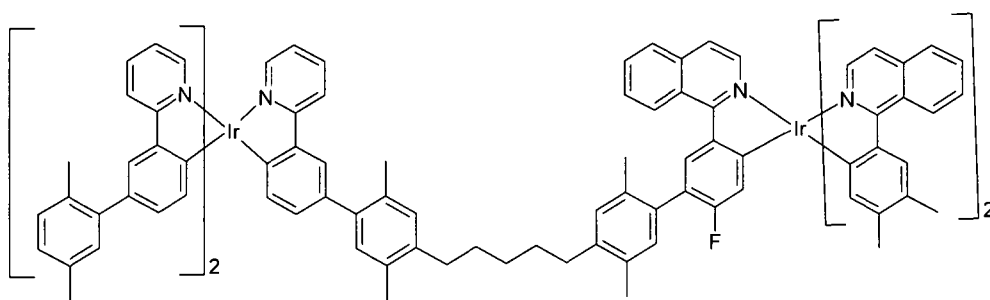
Formel (72)



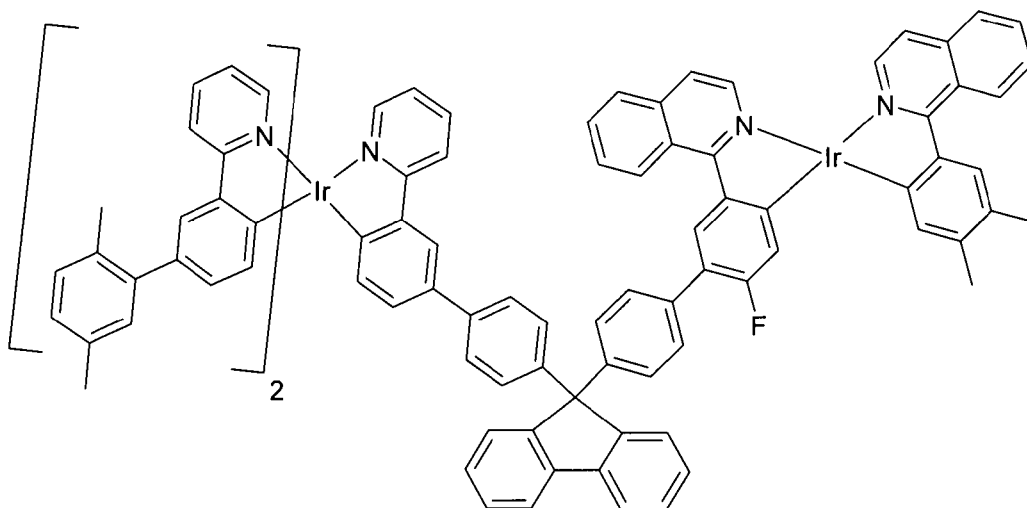
Formel (73)



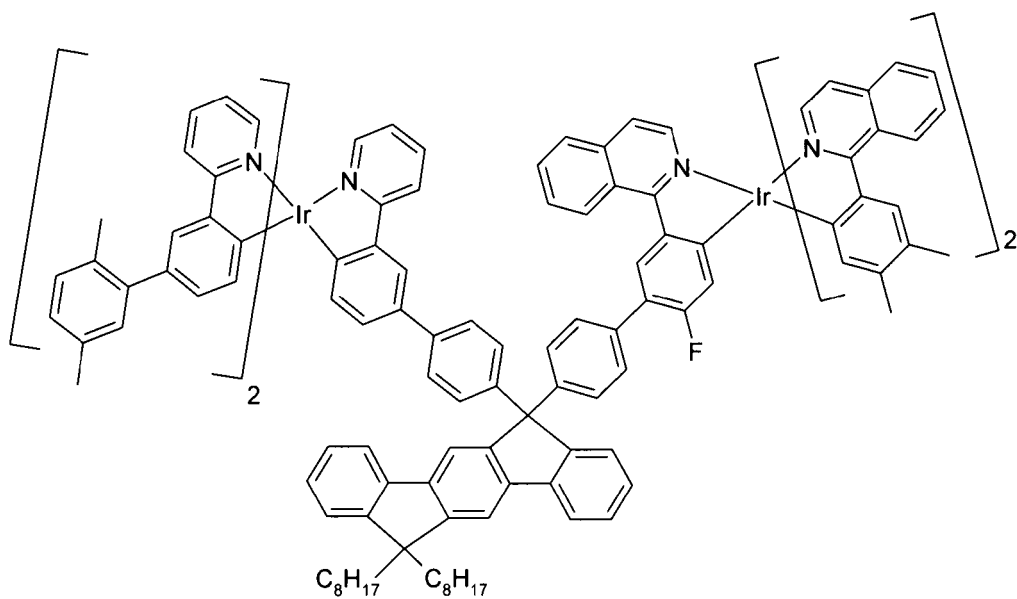
Formel (74)



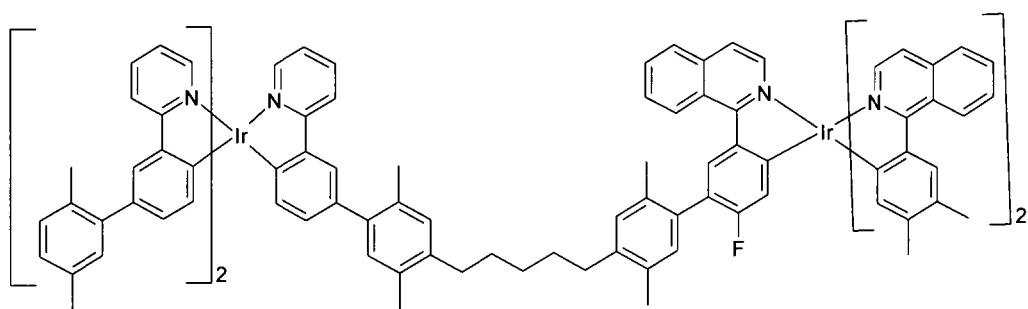
Formel (75)



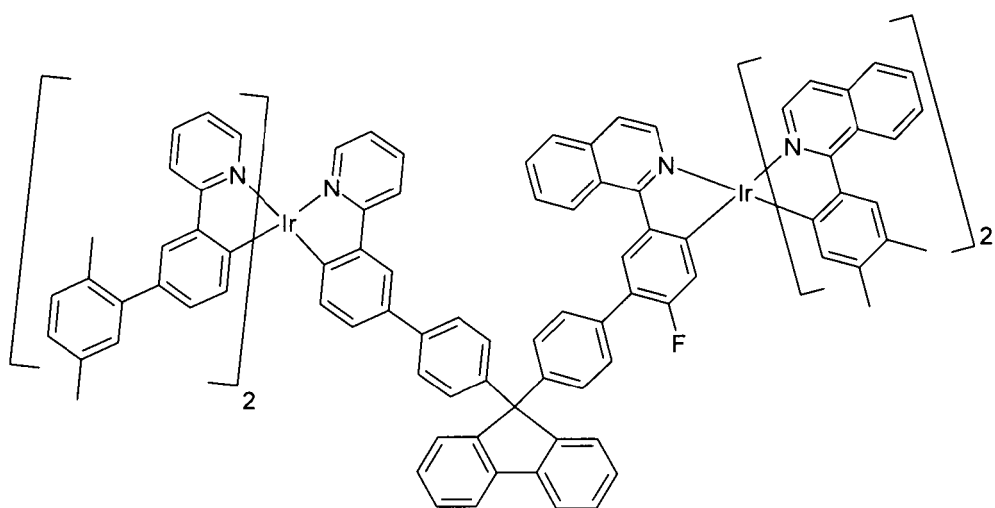
Formel (76)



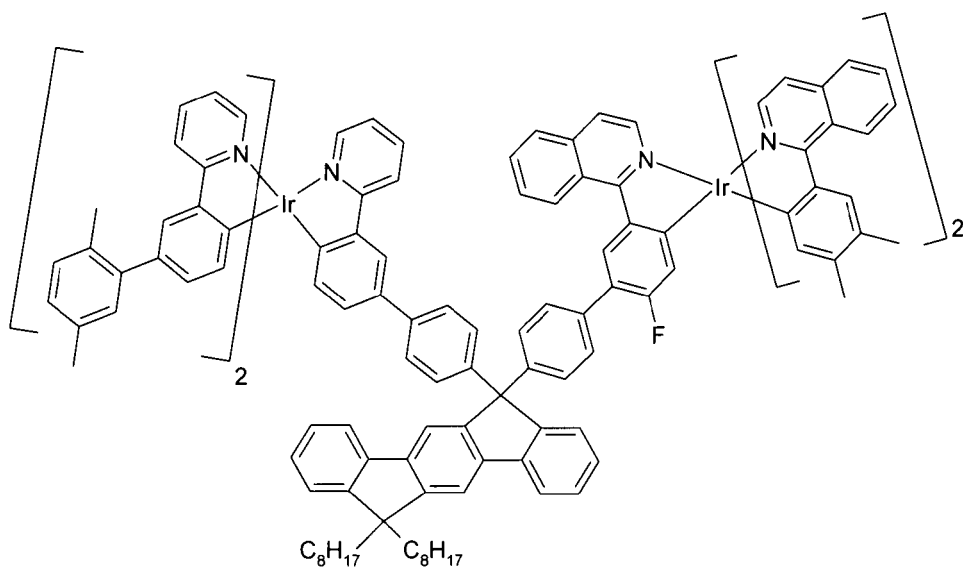
Formel (77)



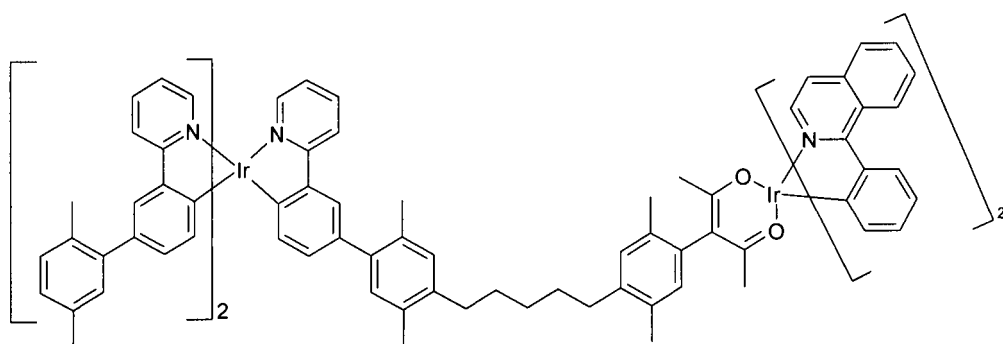
Formel (78)



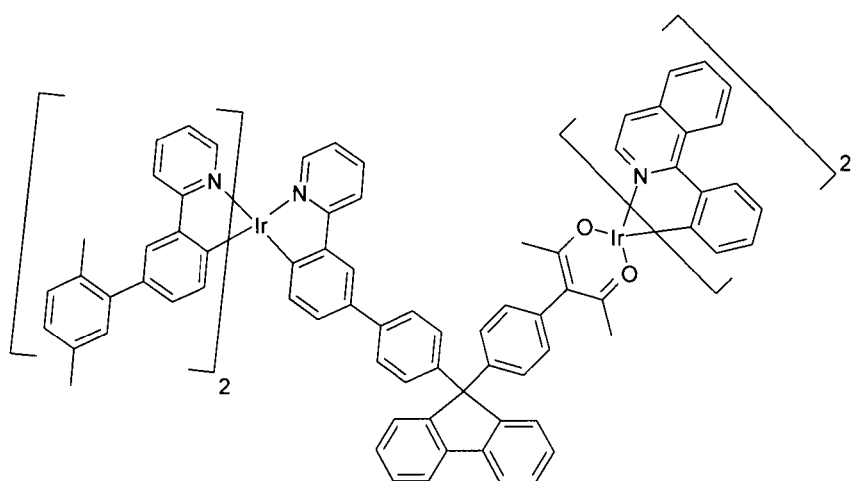
Formel (79)



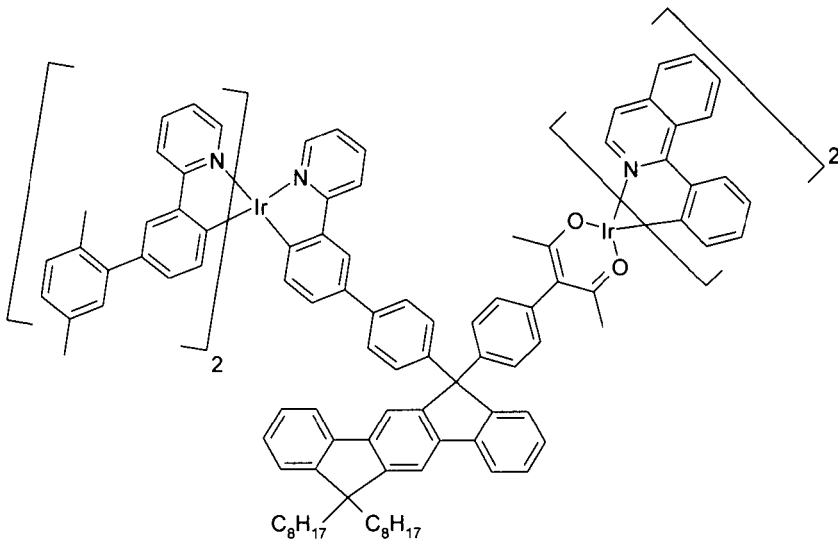
Formel (80)



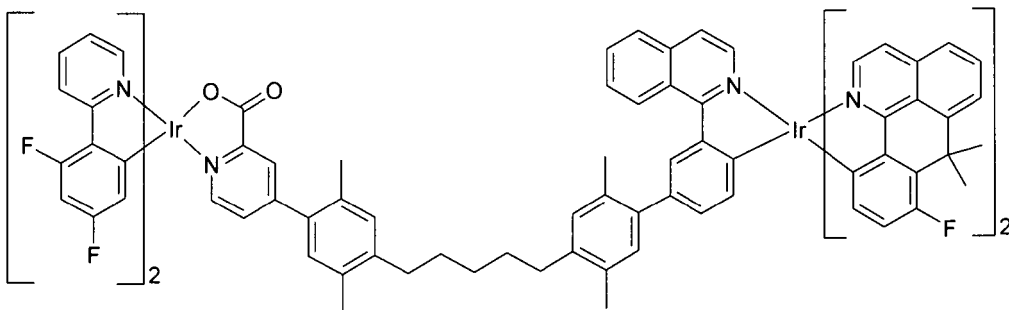
Formel (81)



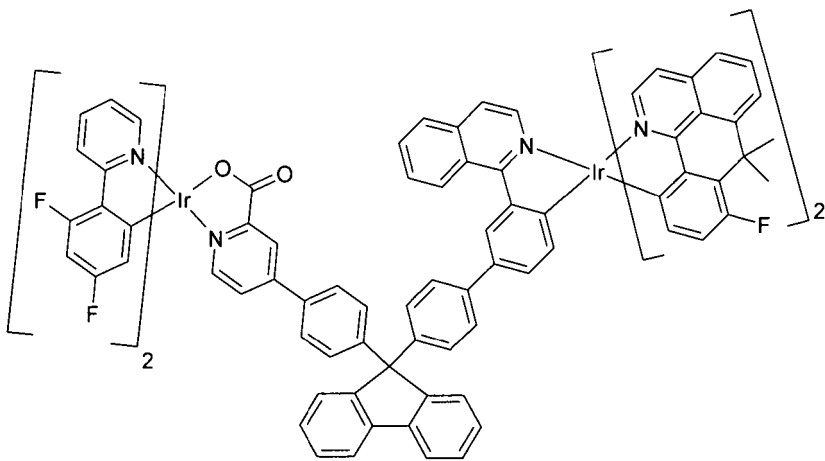
Formel (82)



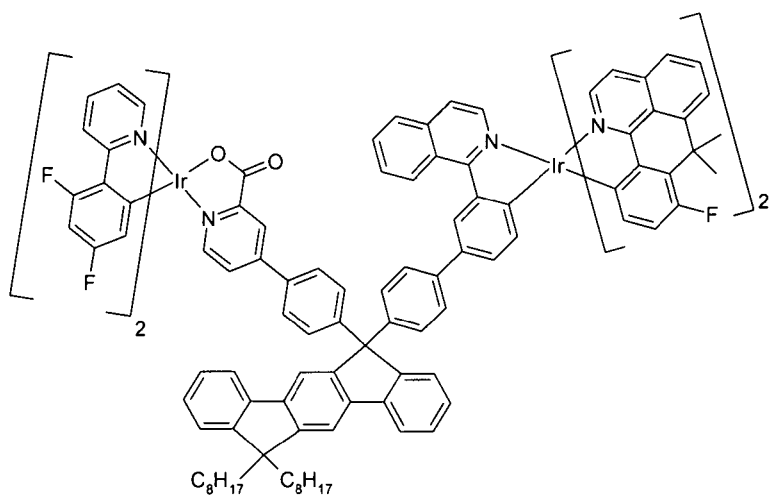
Formel (83)



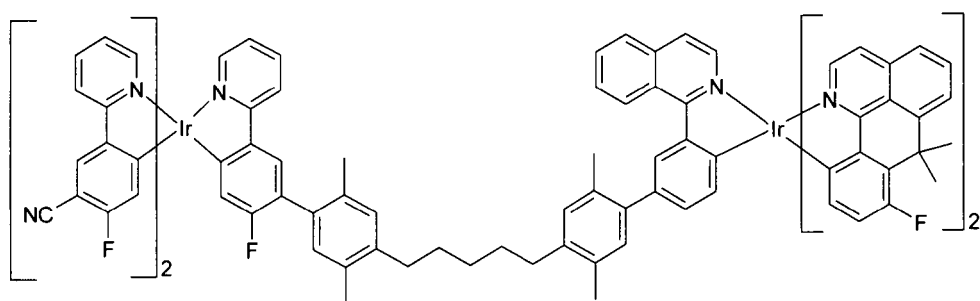
Formel (84)



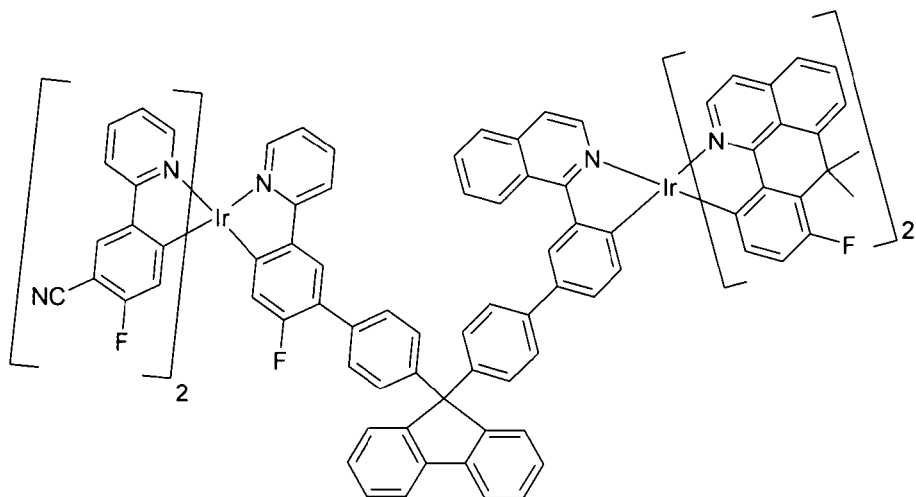
Formel (85)



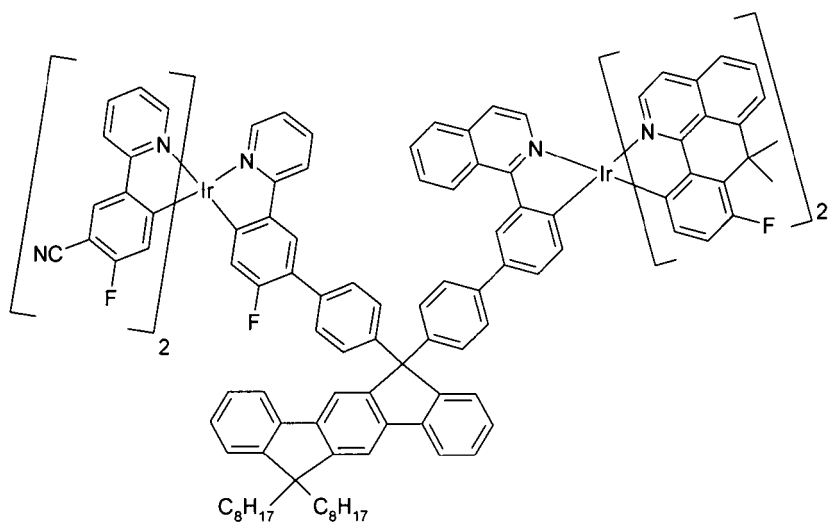
Formel (86)



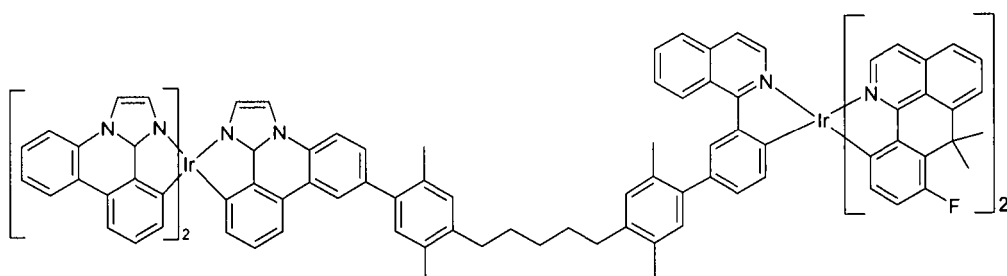
Formel (87)



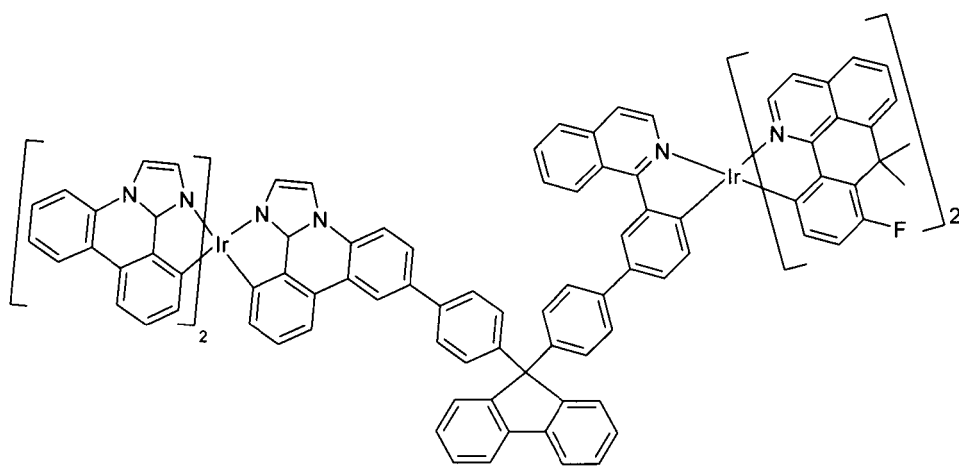
Formel (88)



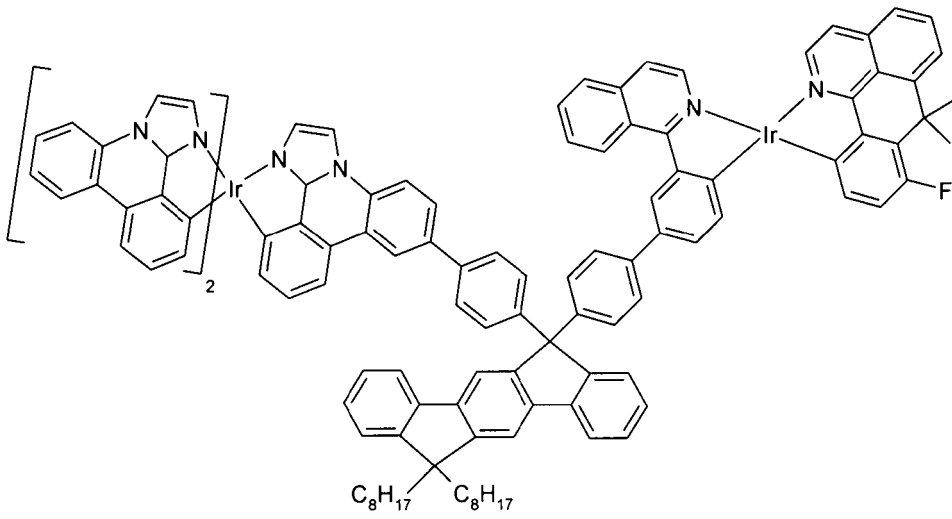
Formel (89)



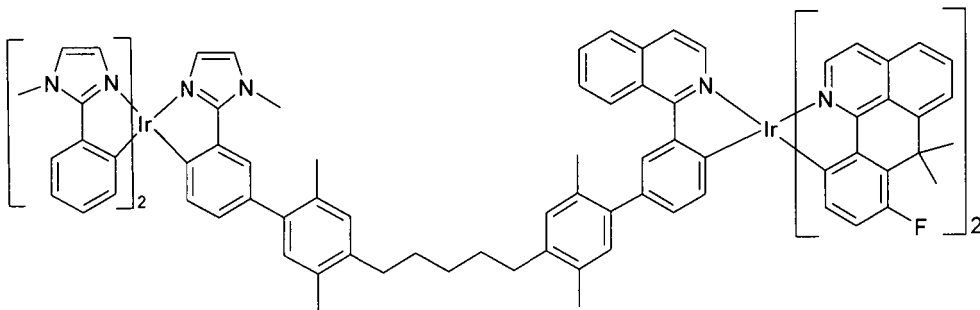
Formel (90)



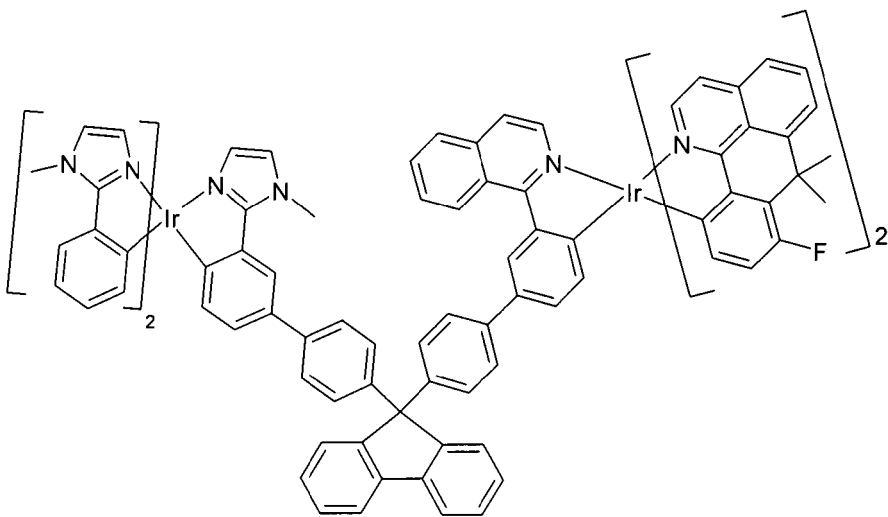
Formel (91)



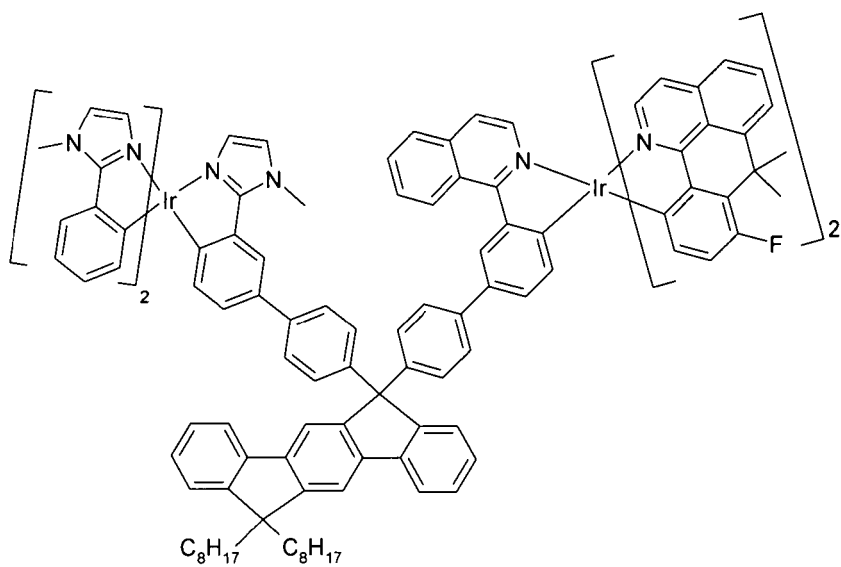
Formel (92)



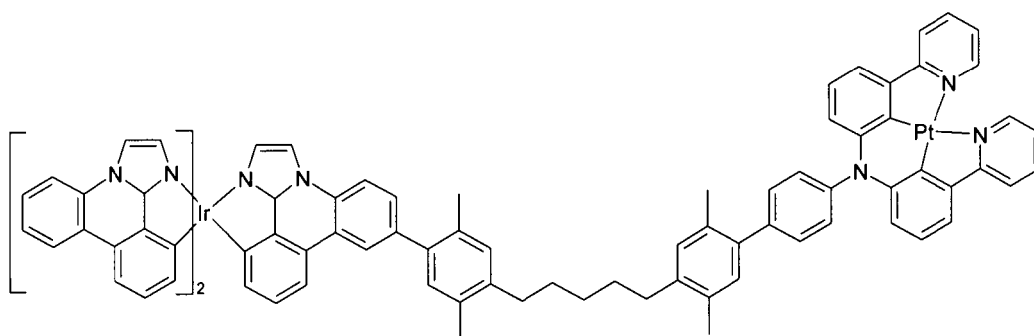
Formel (93)



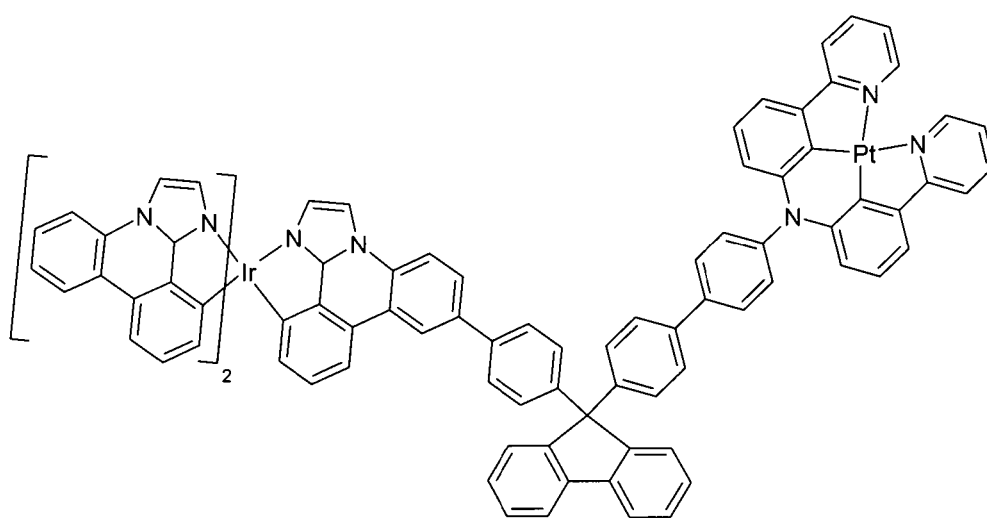
Formel (94)



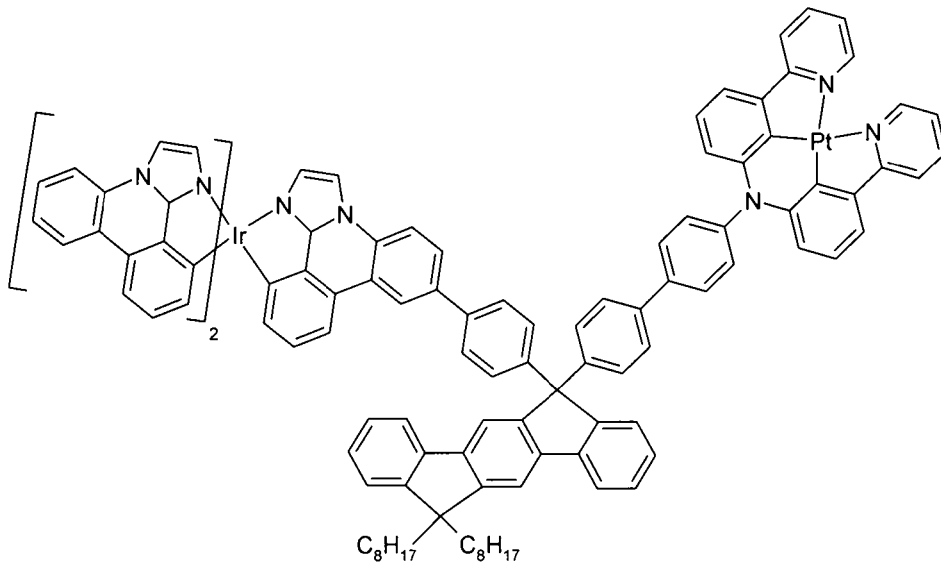
Formel (95)



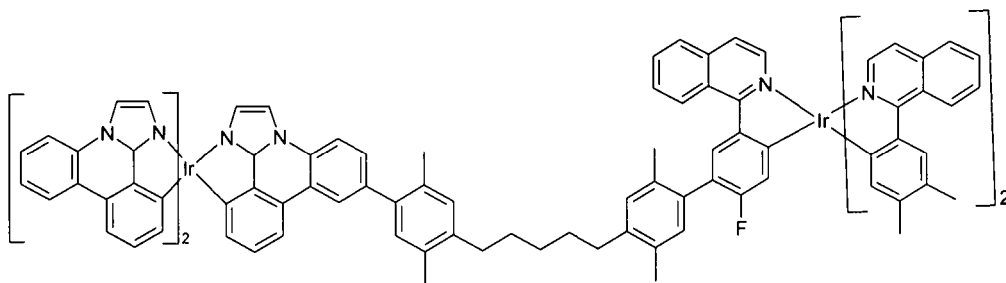
Formel (96)



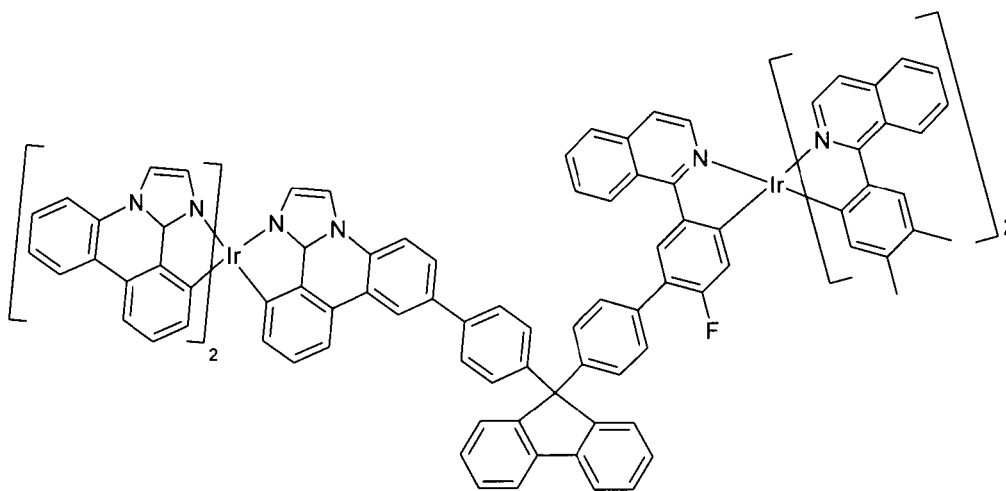
Formel (97)



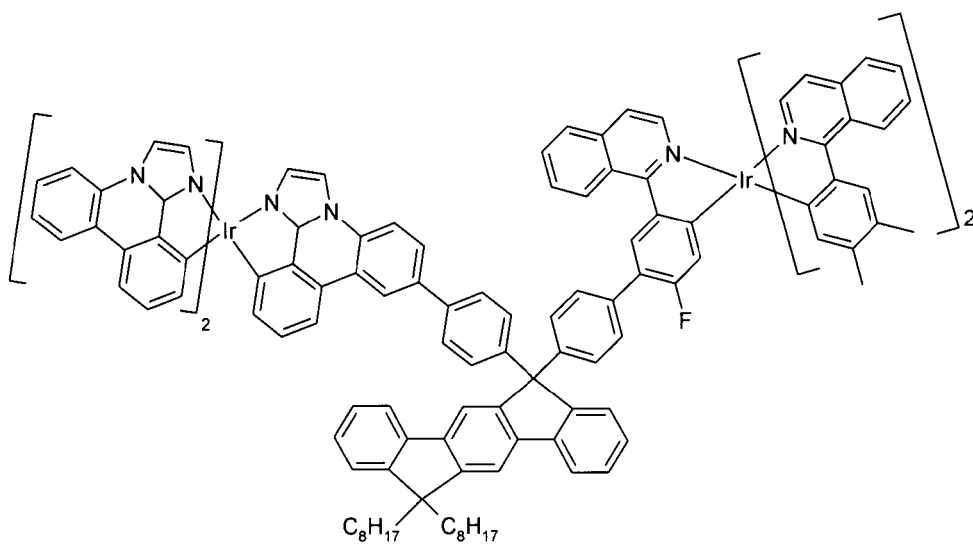
Formel (98)



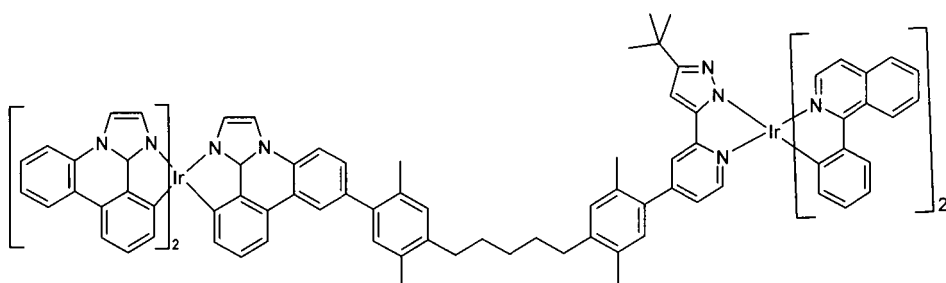
Formel (99)



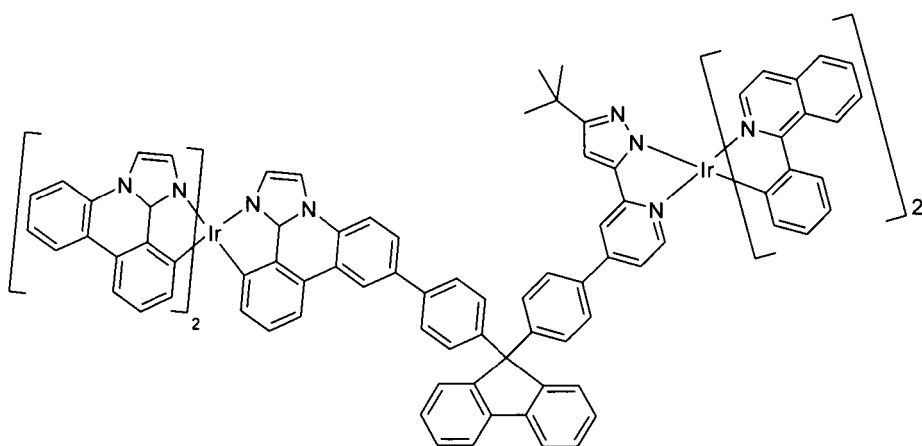
Formel (100)



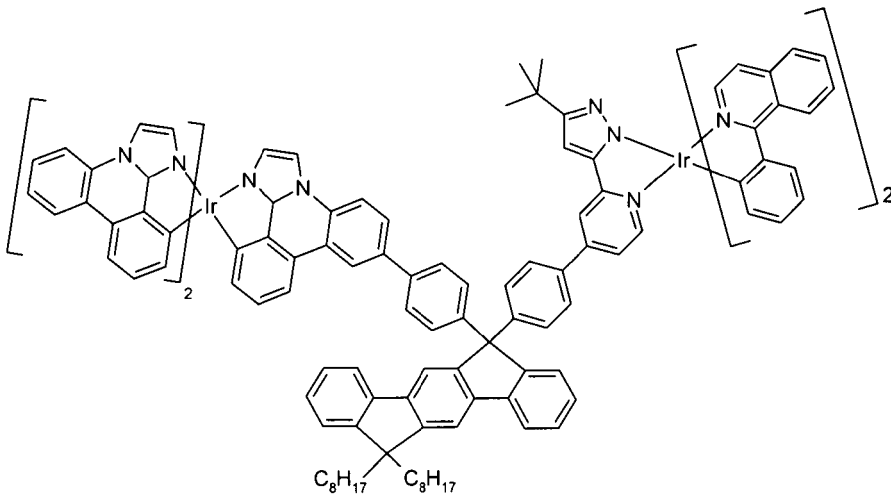
Formel (101)



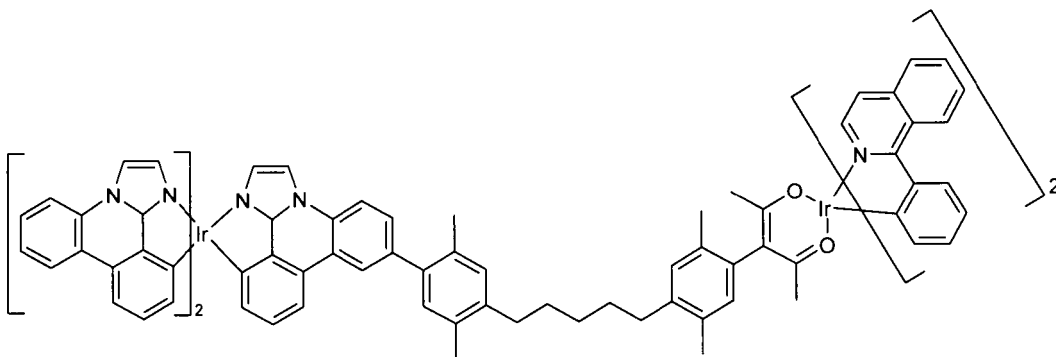
Formel (102)



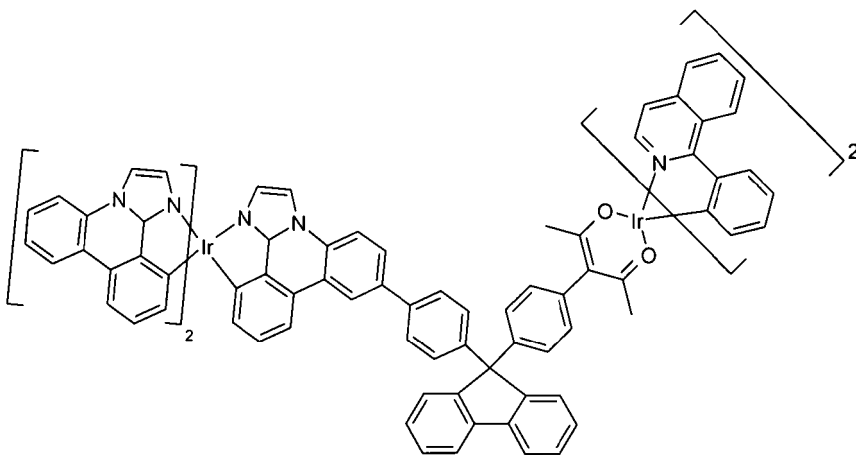
Formel (103)



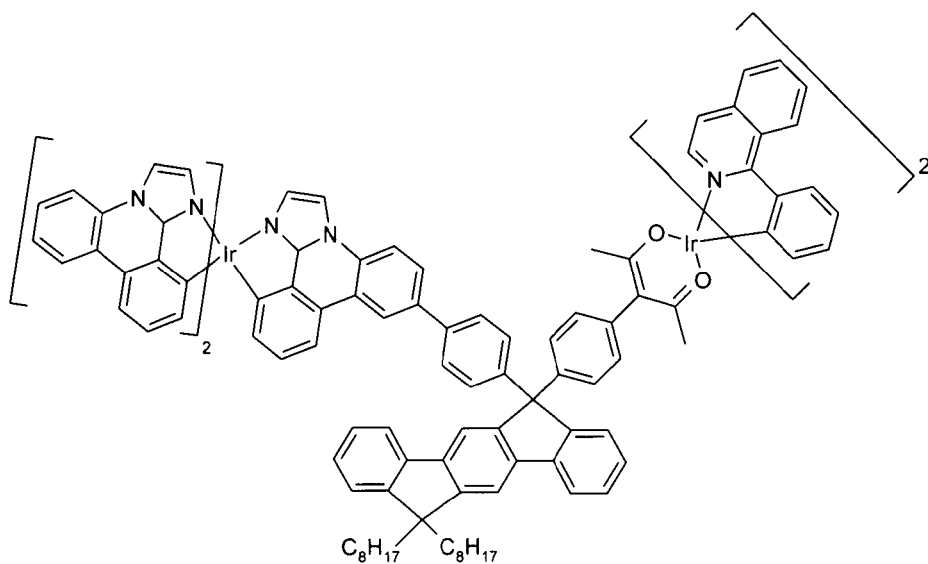
Formel (104)



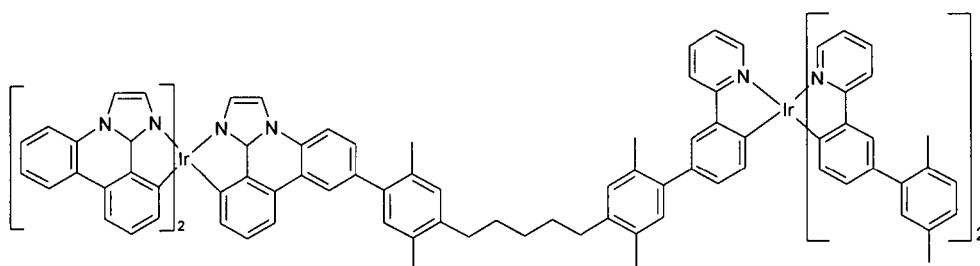
Formel (105)



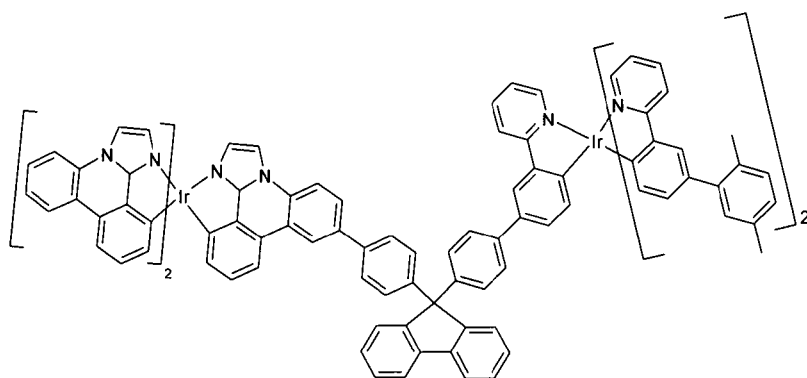
Formel (106)



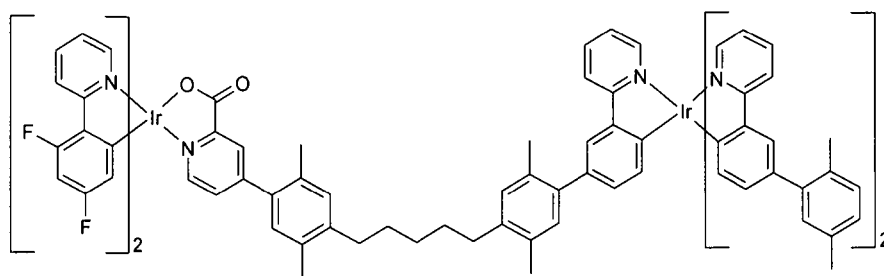
Formel (107)



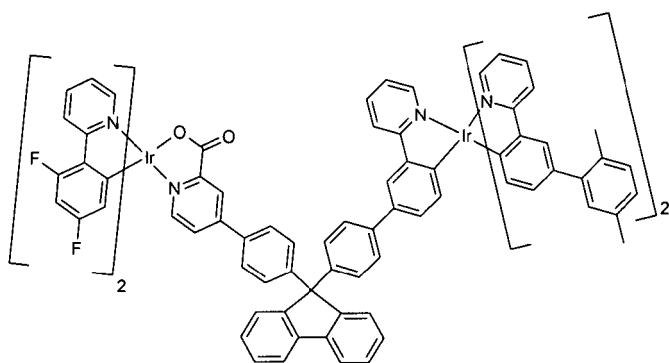
Formel (108)



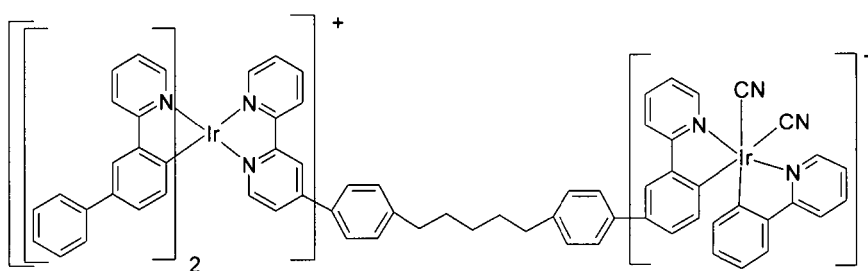
Formel (109)



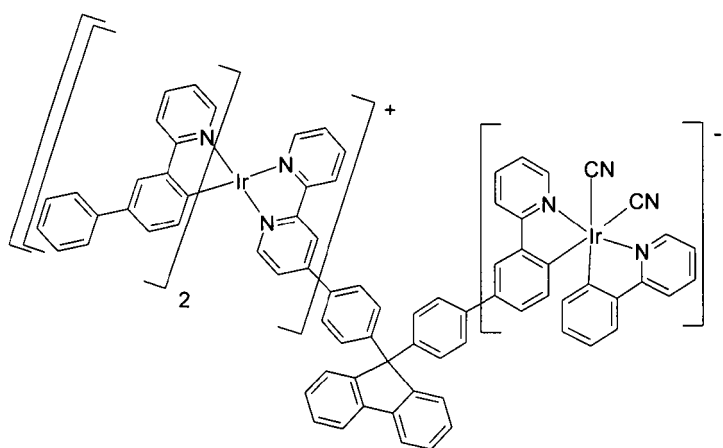
Formel (110)



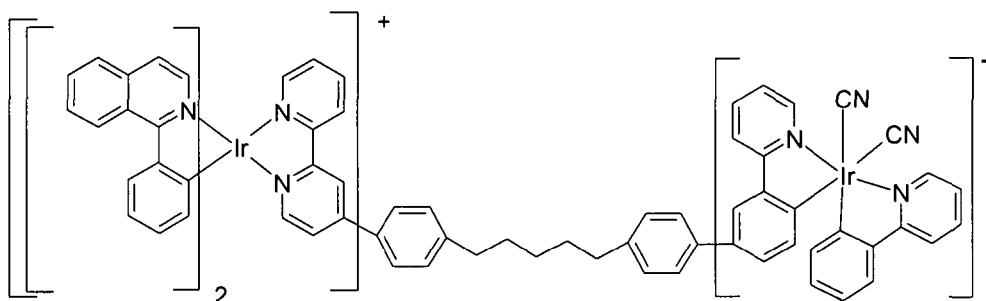
Formel (111)



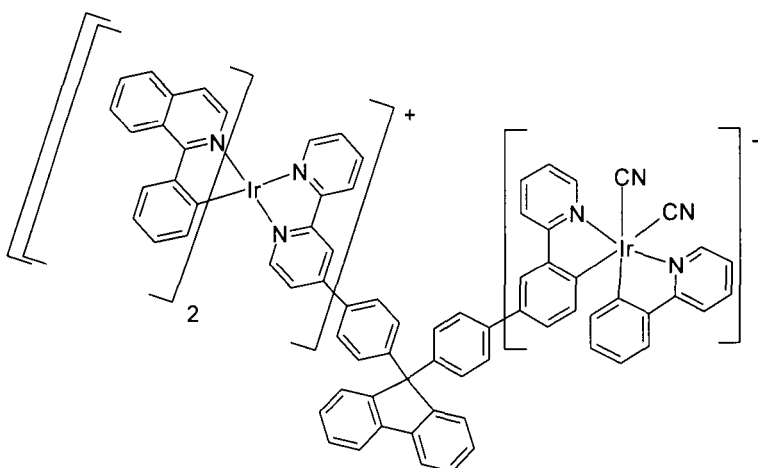
Formel (112)



Formel (113)



Formel (114)



Formel (115).

[0034] Die Verbindungen der Formeln (84) bis (107) sind Verbindungen, in denen die eine der Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheiten im Wellenlängenbereich von blauem Licht und die andere im Wellenlängenbereich von rotem Licht phosphoresziert.

[0035] Die Verbindungen der Formeln (108) bis (111) sind Verbindungen, in denen die eine der Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheiten im Wellenlängenbereich von blauem Licht und die andere im Wellenlängenbereich von rotem Licht phosphoresziert.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung nach Anspruch 1 und mindestens ein Lösungsmittel. Als Lösungsmittel können alle denkbaren eingesetzt werden, die in der Lage sind die erfindungsgemäßen Verbindungen zu lösen oder mit ihnen eine Suspension zu bilden. Besonders bevorzugt sind die Lösungsmittel organische Lösungsmittel. Folgende organische Lösungsmittel sind hierbei - ohne auf die Erfindung beschränken zu wirken - erfindungsgemäß bevorzugt: Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan und/oder Mischungen davon.

[0037] Die Konzentration der erfindungsgemäßen Verbindung nach Anspruch 1 in der Lösung ist vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Optional umfasst die Lösung auch einen oder mehrere Bindemittel um die rheologischen Eigenschaften der Lösung entsprechend einzustellen, wie beispielsweise in der WO 2005/055248 A1 beschrieben.

[0038] Nach dem angemessenen Vermischen und Altern der Lösungen werden diese in eine der folgenden Kategorien eingeteilt: „Vollständige“ Lösung, „grenzwertige“ Lösung oder unlöslich. Die Grenzlinie zwischen diesen Kategorien wird anhand der Löslichkeitsparameter gezogen. Die entsprechenden Werte können aus der Literatur entnommen werden, wie beispielsweise aus „Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr. und Lowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No. 496, 296 (1966)“.

[0039] Lösungsmittelmischungen können auch verwendet werden und werden so identifiziert, wie in „Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, S. 9 bis 10, 1986“ beschrieben. Solche Verfahren können zu einer Mischung von sogenannten „nicht“-Lösungsmitteln führen, die die Zusammensetzung lösen, obwohl es wünschenswert ist, wenigstens ein wirkliches Lösungsmittel in der Mischung zu haben.

[0040] Eine weitere bevorzugte Form der Formulierung ist eine Emulsion, und stärker bevorzugt eine Miniemulsion, die insbesondere als Heterophasensysteme hergestellt werden, in denen stabile Nanotröpfchen einer ersten Phase in einer zweiten kontinuierlichen Phase dispergiert werden. Bevorzugt ist eine Miniemulsion, worin die verschiedenen Komponenten der erfindungsgemäßen Verbindung entweder in der gleichen Phase oder in verschiedenen Phasen angeordnet sind. Bevorzugte Verteilungen sind die Folgenden:

- 1) Die Mehrzahl aller erfindungsgemäßen Verbindungen und die Mehrzahl aller funktionalen Verbindungen befinden sich in der kontinuierlichen Phase;
- 2) Die Mehrzahl aller erfindungsgemäßen Verbindungen befindet sich in Nanotröpfchen und die Mehrzahl aller weiteren funktionalen Verbindungen, wie zum Beispiel die Hostverbindung, befindet sich in der kontinuierlichen Phase.

[0041] Sowohl eine Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase eine polare Phase ist, als auch eine inverse Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase eine nicht polare Phase ist, können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die bevorzugte Form ist eine Miniemulsion. Um die kinetische Stabilität der Emulsion zu erhöhen, können auch Tenside beigemischt werden. Die Wahl der Lösungsmittel für zweiphasige Systeme, der Tenside und der Verarbeitung zu einer stabilen Miniemulsion sollten für einen Fachmann auf diesem Gebiet auf Basis seines Fachwissens oder durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt sein, wie zum Beispiel ein umfassender Artikel von Landfester in *Annu. Rev., Mater. Res.* (06), 36, S. 231.

[0042] Zur Verwendung von sogenannten Dünnschichten in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen kann die erfindungsgemäße Verbindung nach Anspruch 1 oder eine Formulierung dieser durch ein entsprechend geeignetes Verfahren abgeschieden werden. Flüssigbeschichtung von Vorrichtungen, wie zum Beispiel von OLEDs, ist wünschenswerter als Vakuumabscheidungstechniken. Abscheidungsverfahren aus Lösung sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Abscheidungstechniken schließen Tauchbeschichtung, Spincoating, Tintenstrahl-Druck, „Letter-press“-Druck, „Screenprinting“, „Doctor Blaid“-Beschichten, „Rollerprinting“, „Reverse-Rollerprinting“, Offset-Lithographie, flexographisches Drucken, „Webprinting“, Sprühbeschichten, Pinselbeschichten oder „Padprinting“ und „Slot-die coating“ ein. Tintenstrahl-Druck ist besonders bevorzugt und es ermöglicht die Herstellung von hochauflösenden Displays.

[0043] Die erfindungsgemäßen Lösungen nach Anspruch 4 können auf vorgefertigte Vorrichtungssubstrate mithilfe von Tintenstrahl-Druck oder durch Mikroverabreichung aufgebracht werden. Bevorzugt werden hierzu industrielle piezoelektrische Druckköpfe, wie von Aprion, Hitachi-Koki, Inkjet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar verwendet werden, um die organischen Halbleiterschichten auf ein Substrat aufzubringen. Zusätzlich können auch halbindustrielle Druckköpfe, wie solche von Brother, Epson, Konika, Seiko Instruments, Toshiba TEC oder eindüsige Mikroverabreichungsgeräten, wie sie zum Beispiel von Mikrodop und Mikrofab hergestellt werden, verwendet werden.

[0044] Damit die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Anspruch 1 durch Tintenstrahl-Druck oder Mikroverabreichung aufgebracht werden kann, sollte sie zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Die Lösungsmittel müssen die oben genannten Anforderungen erfüllen und dürfen nicht irgendwelche nachteiligen Wirkungen auf den ausgewählten Druckkopf haben. Zusätzlich sollten die Lösungsmittel einen Siedepunkt von über 100°C, vorzugsweise über 140°C und stärker bevorzugt über 150°C haben, um Verarbeitungsprobleme zu vermeiden, die durch das Austrocknen der Lösung im Inneren des Druckkopfes hervorgerufen werden. Neben den oben genannten Lösungsmitteln sind auch die folgenden Lösungsmittel geeignet: Substituierte und nicht substituierte Xylolderivate, Di-C₁₋₂-Alkylformamide, substituierte und nicht substituierte Anisole und andere Phenoetherderivate, substituierte Heterozyklen, wie substituierte Pyridine, Pyrasine, Pyrimidine, Pyrrolidinone, substituierte und nicht substituierte N, N-Di-C₁₋₂-Alkylaniline und andere fluorierte oder chlorierte Aromaten.

[0045] Ein bevorzugtes Lösungsmittel für die Ablagerung der erfindungsgemäßen Verbindung gemäß Anspruch 1 durch Tintenstrahl-Druck umfasst ein Benzolderivat, das einen durch einen oder mehrere Substituenten substituierten Benzolring aufweist, worin die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des einen oder der mehreren Substituenten wenigstens drei ist. So kann zum Beispiel das Benzolderivat mit einer Propylgruppe oder drei Methylgruppen substituiert sein, wobei in jedem Fall die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome wenigstens drei sein muss. Ein solches Lösungsmittel ermöglicht die Bildung einer Tintenstrahl-Flüssigkeit, die das Lösungsmittel mit der erfindungsgemäßen Verbindung umfasst, und vermindert oder verhindert das Verkleben der Düsen und die Trennung der Komponenten während dem Aufsprühen. Das/die Lösungsmittel kann/können (ein) solche(s) sein, das/die aus der folgenden Beispielsliste ausgewählt wird/werden: Dodecylbenzol, 1-Methyl-4-tert-butylbenzol, Terpeneolimonen, Isodurol, Terpinolen, Cymol und Dethylbenzol. Das Lösungsmittel kann auch eine Lösungsmittelmischung aus zwei oder mehr Lösungsmitteln sein, wobei jedes der Lösungsmittel vorzugsweise einen Siedepunkt von größer 100°C, stärker bevorzugt größer 140°C aufweist. Solche Lösungsmittel fördern die Filmbildung der abgelagerten Schicht und vermindern Schichtfehler.

[0046] Die Tintenstrahl-Flüssigkeit, (das heißt eine Mischung vorzugsweise aus Lösungsmittel(n), Bindemittel und der erfindungsgemäßen Verbindung) weist vorzugsweise eine Viskosität bei 20°C von 1 bis 100 mPa·s, stärker bevorzugt 1 bis 50 mPa·s und am stärksten bevorzugt 1 bis 30 mPa·s auf.

[0047] Die erfindungsgemäße Formulierung gemäß Anspruch 4 kann zusätzlich ein oder mehrere weitere Komponenten wie zum Beispiel oberflächenaktive Substanzen, Gleitmittel, Benetzungsmittel, Dispergiermittel, wasserabweisende Mittel, Haftmittel, Fließverbesserer, Antischäumungsmittel, Luftabscheidungsmittel, Verdünnungsmittel, die reaktive oder nicht reaktive Substanzen sein können, Hilfsmittel, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Sensibilisatoren, Stabilisatoren oder Inhibitoren umfassen.

[0048] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Anspruch 1 in einer der unten genannten elektronischen Vorrichtung, wie einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere einer organischen Lichtemittierenden Diode. Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Anspruch 1 sind dabei bevorzugt als oder in einer elektrolumineszierende(n) Schicht ausgebildet. Eine Schicht wird vorzugsweise gebildet, indem eine erfindungsgemäße Formulierung gemäß Anspruch 4 auf einen Träger aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel entfernt wird.

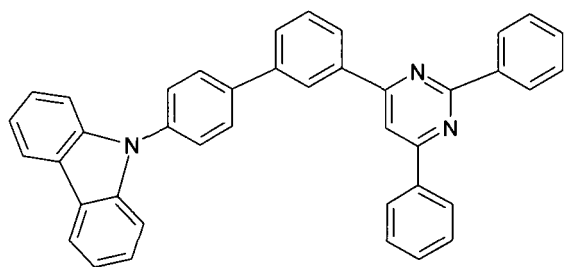
[0049] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend ein (e) erfindungsgemäße Verbindung gemäß Anspruch 3.

[0050] Geeignete Matrixmaterialien in elektronischen Vorrichtungen sind dem Fachmann bekannt. Als geeignete Matrixmaterialien in elektronischen Vorrichtungen für Verbindungen gemäß Anspruch 1 eignen sich bspw. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851), Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Ketone (z. B. gemäß WO 2004/093207 oder gemäß DE 102008033943), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 2005/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 2007/137725), Silane (z. B. gemäß WO 2005/111172), 9,9-Diarylfluorenderivate (z. B. gemäß DE 102008017591), Azaborole oder Boronester (z. B. gemäß WO 2006/117052), Triazin-Derivate (z. B. gemäß DE 102008036982), Indolocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746), Indenocarbazolderivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009023155.2 und DE 102009031021.5), Diazaphospholderivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009022858.6), Triazol-Derivate, Oxazole und Oxazol-Derivate, Imidazol-Derivate, Polyaryllalkan-Derivate, Pyrazolin-Derivate, Pyrazolon-Derivate, Distyrylpyrazin-Derivate, Thiopyrandioxid-Derivate, Phenylendiamin-Derivate, tertiäre aromatische Amine, Styrylamine, Amino-substituierte Chalcon-Derivate, Indole, Hydrazon-Derivate, Stilben-Derivate, Silazan-Derivate, aromatische Dimethyliden-Verbindungen, Carbodiimid-Derivate, Metallkomplexe von 8-Hydroxychinolin-Derivaten wie z.B. AlQ₃, die 8-Hydroxychinolin-Komplexe können auch Triarylaminophenol-Liganden enthalten (US 2007/0134514 A1), Metallkomplex-Polysilan-Verbindungen sowie Thiophen-, Benzothiophen- und Dibenzothiophen-Derivate.

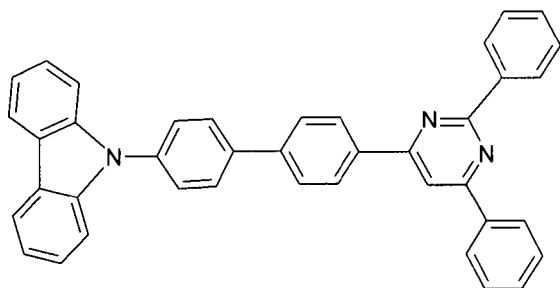
[0051] Die Materialien können als Reinmaterialien oder gedopt verwendet werden wie z.B. CBP intrinsisch oder gedopt mit BczVBi (= 4,4'-(Bis(9-ethyl-3-carbazovinyl)-1,1'-biphenyl).

[0052] Es ist weiterhin bevorzugt, Mischungen aus zwei oder mehreren der oben genannten Matrixmaterialien zu verwenden, insbesondere Mischungen aus einem elektronentransportierenden Material und einem Lochtransportierenden Material.

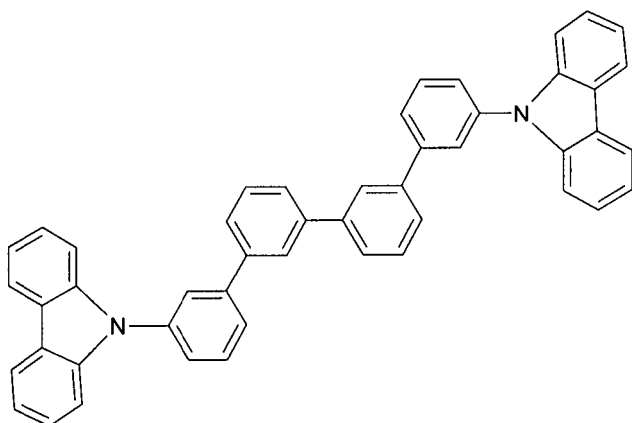
[0053] Beispiele für bevorzugte Carbazolderivate sind mCP (= 1,3-N,N-dicarbazol-benzol (= 9,9'-(1,3-Phenyl)bis-9H-carbazol), Formel (116), US 2005/0249976), CDBP (= 9,9'-(2,2'-Dimethyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis-9H-carbazol), 1,3-Bis(N,N'-dicarbazol)benzol (= 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzol), PVK (Polyvinylcarbazol), 3,5-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl sowie die weiteren, unten abgebildeten Verbindungen mit den Formel (117) bis (120) (s. auch US 2007/0128467, US 2007/0128467).



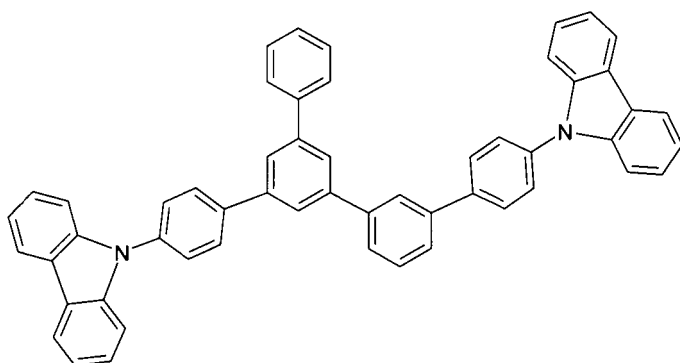
Formel (116)



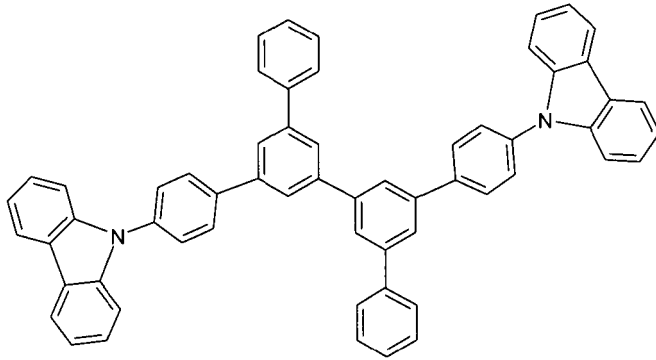
Formel (117)



Formel (118)

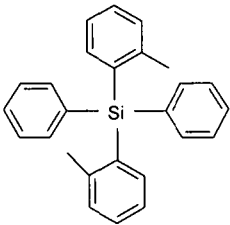


Formel (119)

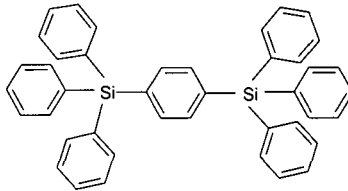


Formel (120)

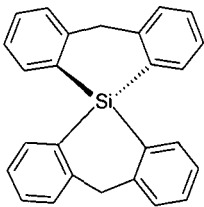
[0054] Weitere bevorzugte Matrixmaterialien sind Si-Tetraaryle wie sie bspw. in US 004/209115, US 2004/0209116 US 2007/0087219, US 2007/0087219 und H. Gilman, E.A. Zuech, Chemistry&Industry (London, United Kingdom), 1960, 120 offenbart sind, besonders bevorzugt hierbei sind die Verbindungen der Formeln (121) bis (128).



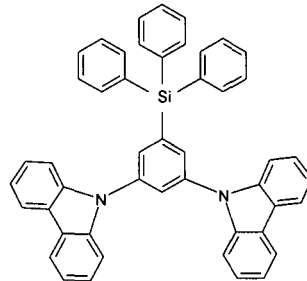
Formel (121)



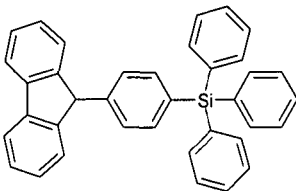
Formel (122)



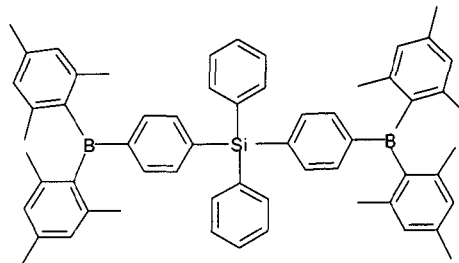
Formel (123)



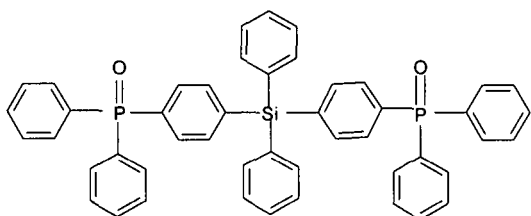
Formel (124)



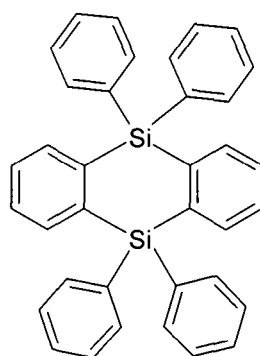
Formel (125)



Formel (126)

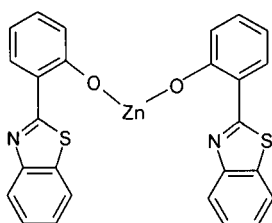


Formel (127)

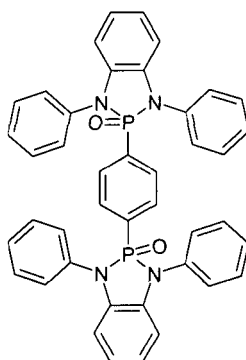


Formel (128)

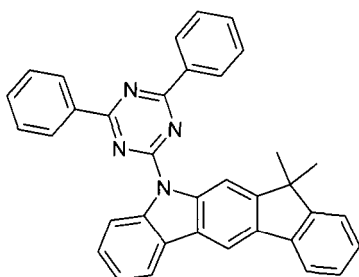
[0055] Besonders bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind Verbindungen in EP 652273, DE 102009022858.6, DE 102009023155.2, WO 2007/063754 und WO 2008/056746, insbesondere die Verbindungen der Formeln (129) bis (132).



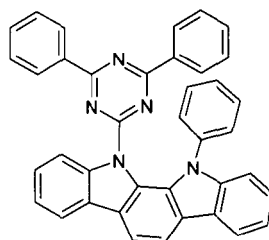
Formel (129)



Formel (130)



Formel (131)



Formel (132)

[0056] Die elektronische Vorrichtung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend vorzugsweise eine Kathode, eine Anode und mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Anspruch 1 enthält.

[0057] Wie eben ausgeführt ist die organische Schicht, die die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Anspruch 1 enthält, vorzugsweise die emittierende Schicht. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann darüber hinaus weitere Schichten enthalten, ausgewählt aus jeweils einer oder mehrerer Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder Schichten, welche organische oder anorganische P/N-Übergänge erzeugen. Die elektrolumineszierende Vorrichtung kann darüber hinaus weitere emittierende Schichten enthalten. Vorzugsweise sind zwischen zwei emittierenden Schichten sogenannte Interlayer eingebracht, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

[0058] Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist vorzugsweise eine planare Form auf und/oder ist Faser-förmig.

[0059] Unter einer Faser wird jede Form verstanden, in dem das Verhältnis zwischen Länge zu Durchmesser größer oder gleich 10:1, bevorzugt 100:1 ist, wobei es auf die Form des Querschnitts entlang der Längsachse nicht ankommt. Der Querschnitt entlang der Längsachse kann demnach bspw. rund, oval, dreieckig, viereckig oder polygonal sein. Lichtemittierende Fasern weisen bevorzugte Eigenschaften hinsichtlich ihrer Verwendung auf. So eignen sie sich u.a. für die Anwendung im Bereich der therapeutischen und/oder kosmetischen Phototherapie. Weitere Einzelheiten hierzu sind im Stand der Technik beschrieben (bspw. in US 6538375, US 2003/0099858, Brendan O'Connor et al. (Adv. Mater. 2007, 19, 3897-3900 und der nicht offengelegte Patentanmeldung EP 10002558.4).

[0060] Wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten enthält, wobei mindestens eine emittierende Schicht die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Anspruch 1 aufweist, weisen diese mehreren Schichten 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 drei Schichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen, für den prinzipiellen Aufbau siehe zum Beispiel WO 2005/011013.

[0061] Die verschiedenen Schichten können unterschiedlich aufgetragen werden. Beispielsweise kann in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung sowie eine oder mehrere Schichten über ein Sublimationsverfahren aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien in Vakuumsublimationsanlagen bei einem Druck $< 10^{-5}$ mbar, bevorzugt $< 10^{-6}$ mbar, besonders bevorzugt $< 10^{-7}$ mbar aufgedampft. Ebenfalls ist es möglich, eine oder mehrere Schichten mit OVPD-(Organic Vapor Phase Deposition)-Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufzubringen. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP-(Organic Vapor 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).

[0062] Besonders bevorzugt ist jedoch, dass eine oder mehrere Schichten in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aus Lösung aufgebracht werden, beispielsweise durch Spin-Coating oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie zum Beispiel Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck. Besonders bevorzugt aber LITI (Lasert Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), oder Inkjet-Druck (Tintenstrahldruck). Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen angewandt werden.

[0063] Die Vorrichtung enthält gewöhnlich eine Kathode und eine Anode (Elektroden). Die Elektroden (Kathode, Anode) werden so gewählt, dass ihr Potential möglichst gut mit dem Potential der angrenzenden organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

[0064] Als Kathode sind Metallkomplexe, Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). 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 beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z.B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, mehr bevorzugt 2 bis 8 nm.

[0065] Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/-PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid

(ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

[0066] Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

[0067] Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), und organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs).

[0068] Der Aufbau der oben erwähnten elektronischen Vorrichtung ist einem Fachmann auf dem Gebiet von elektronischen Vorrichtungen bekannt. Nichtsdestotrotz werden im Folgenden einige Literaturstellen angegeben, die eine detaillierte Vorrichtungsstruktur offenbaren.

[0069] Ein organischer lichtemittierender Transistor (OLET) hat eine sehr ähnliche Struktur wie ein organischer Feldeffekttransistor, aber mit einem bipolaren Material als Aktivschicht zwischen der Quelle und dem Abfluss. Die kürzlich neueste Entwicklung kann aus einer Veröffentlichung von Muccini et al., in Nature Materials 9, 496 bis 503 (2010) entnommen werden. Auch hier ist es bevorzugt, dass das OLET wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung umfasst.

[0070] Organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs) umfassen zwei Elektroden und eine Mischung aus Elektrode und fluoreszierender Spezies dazwischen, wie zuerst von Pei & Heeger in Science (95), 269, Seiten 1086 bis 1088 berichtet. Es ist erwünscht, dass eine erfindungsgemäße Verbindung in einer solchen Vorrichtung verwendet wird.

[0071] Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die Vorrichtungen enthaltend diese sind weiterhin dazu geeignet im Rahmen phototherapeutischer Maßnahmen eingesetzt zu werden.

[0072] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

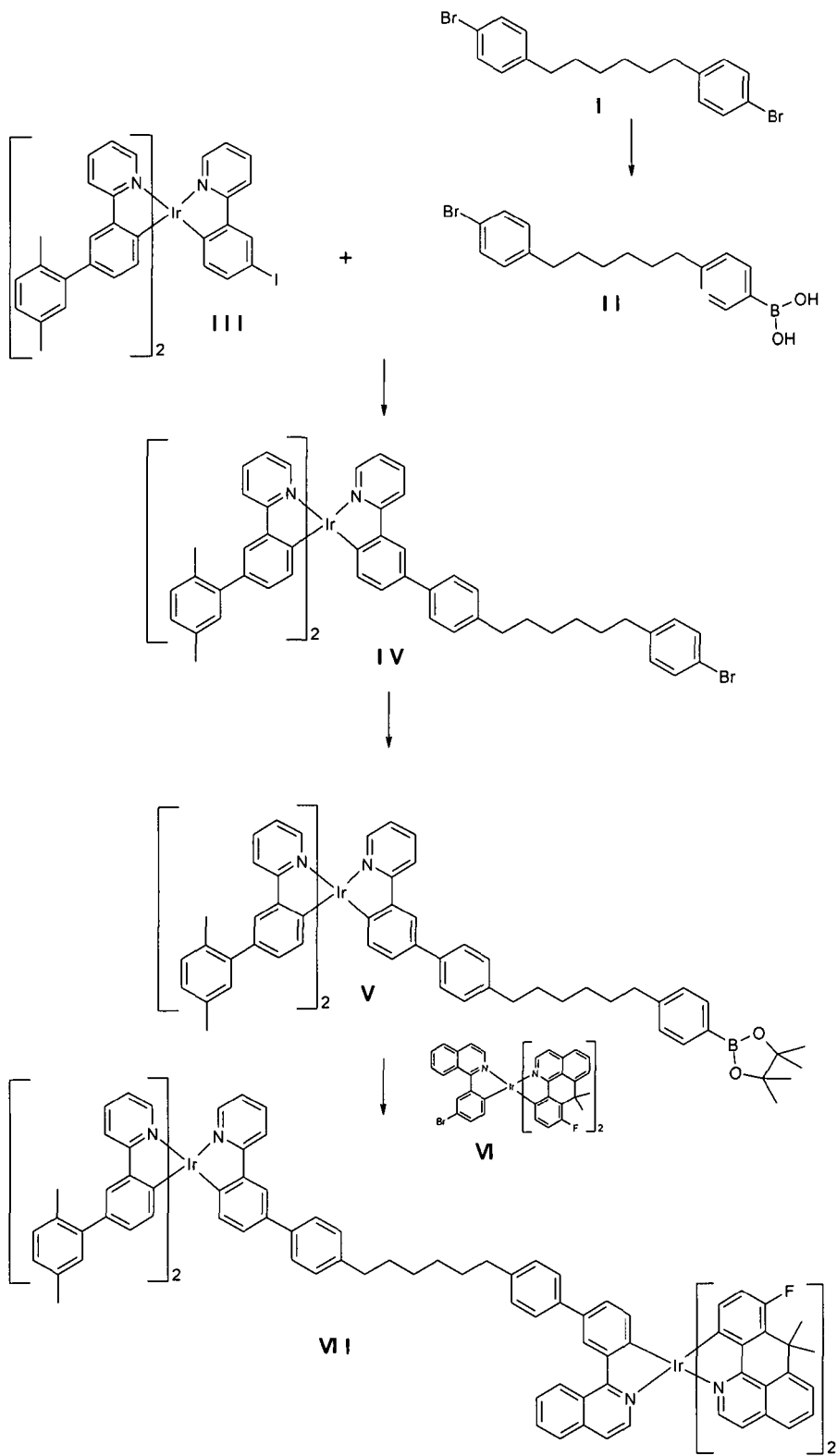
[0073] Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte und Lösungsmittel können kommerziell bezogen werden, beispielsweise von Merck.

[0074] Verbindung I kann gemäß der in der DE 102009023154.4 angegebenen Synthese dargestellt werden. Verbindungen III und VI können analog zu WO 2002/068435 dargestellt werden.

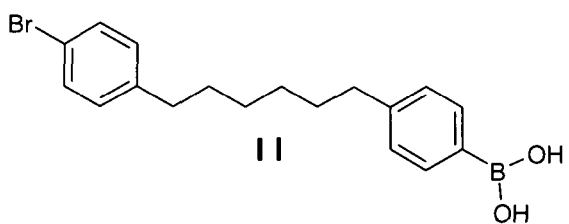
Beispiel 1:

Herstellung der Verbindung VII

[0075] Die Verbindung VII wird nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:

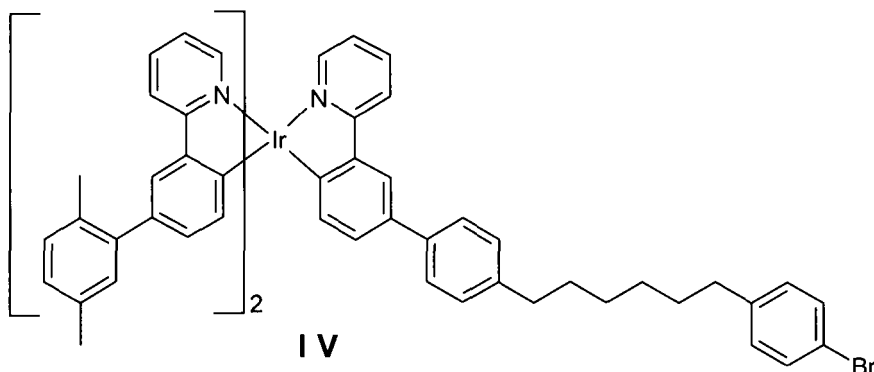


a) Synthese der Verbindung II



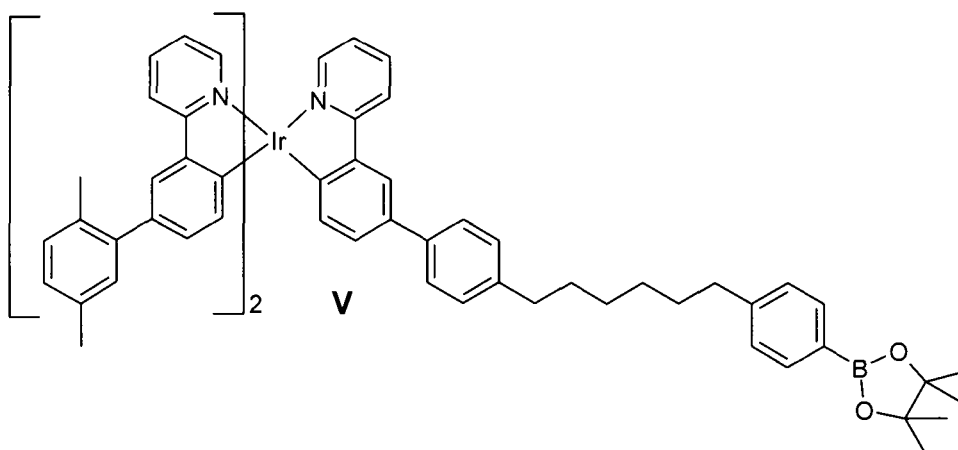
101,2 g (0,26 mol) Verbindung I werden in 1600 ml THF vorgelegt und im Aceton/Trockeneisbad auf -75°C abgekühlt. 124 ml (0,31 mol) n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) werden so zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt, anschließend wird 2 Stunden bei -72°C weiter gerührt. Danach werden 43,5 ml (0,39 mol) Trimethylborat in 400 ml THF gelöst und bei -72°C langsam so zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung wird für eine weitere Stunde bei -70°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit 300 ml Salzsäure (10%ig) versetzt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (DCM) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und aus Heptan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 65,3 g (0,18 mol), entsprechend 70,8% der Theorie.

b) Synthese von Verbindung IV



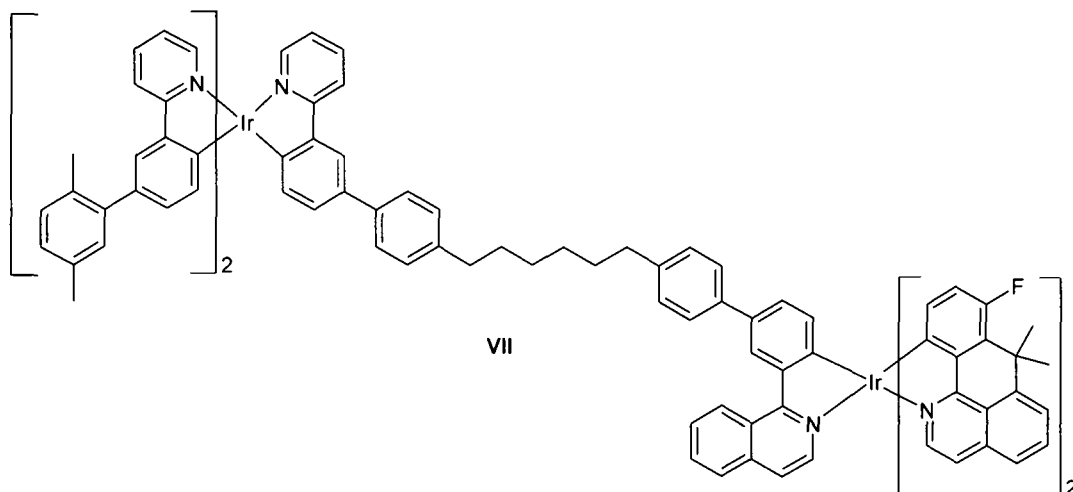
21,2 g (21 mmol) Verbindung III, 9,7 g (27 mmol) Verbindung II und 29,6 g (140 mmol) K_3PO_4 werden in 500 ml Toluol, 500 ml Dioxane und 500 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 51 mg (0,22 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 0,68 g (2,2 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin gegeben. Die Reaktionsmischung wird 42 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und abschließend bei vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12,2 g (10 mmol), entsprechend 46,0% der Theorie.

c) Synthese von Verbindung V



11,8 g (10,0 mmol) Verbindung IV werden mit 500 ml Dioxane, 2,8 g (11,0 mmol) Bis(pinacolato)diboran in 100 ml Dioxane, 2,9 g (30,0 mmol) Kaliumacetat in 100 ml Dioxane und 0,41 g (0,5 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd: 13%) versetzt. Der Ansatz wird 3 h bei 80°C gerührt, und 500 ml Eiswasser langsam zugetropft. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und einrotiert. Der Rückstand wird mit Ethanol, Acetonitril und Heptane gewaschen und abschließend bei vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute beträgt 9,4 g (7,9 mmol), entsprechend 79,0% der Theorie.

d) Synthese von Verbindung VII



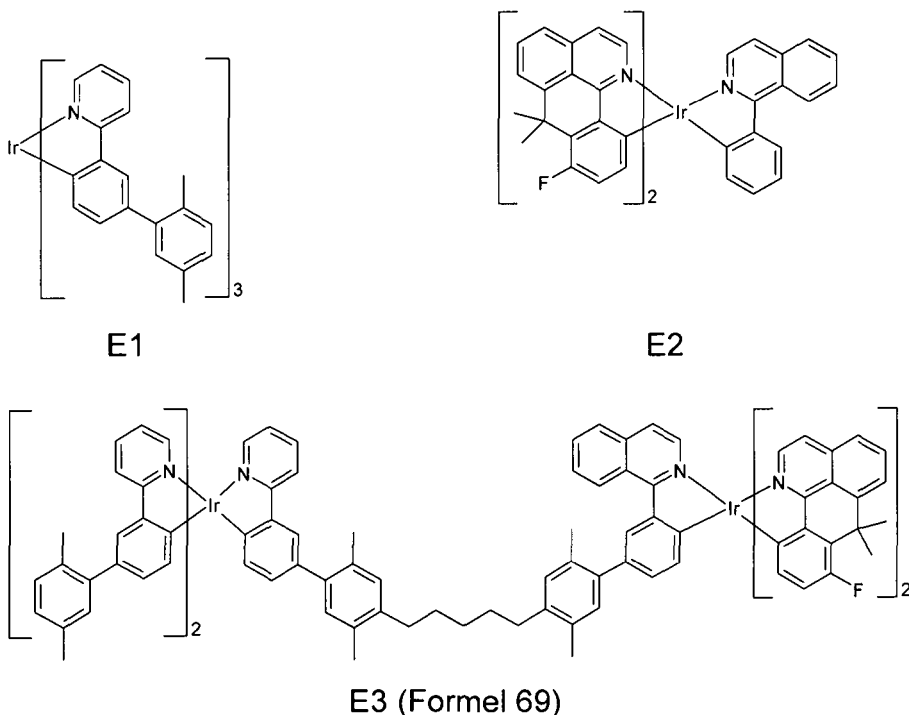
9,2 g (7,0 mmol) Verbindung V, 6,8 g (6,8 mmol) Verbindung VI und 8,9 g (42,2 mmol) K_3PO_4 werden in 250 ml Toluol, 250 ml Dioxan und 250 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 15 mg (0,07 mmol) $Pd(OAc)_2$ und 0,21 g (0,68 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin gegeben. Die Reaktionsmischung wird 42 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 125 ml Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert und abschließend bei vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,2 g (2,1 mmol), entsprechend 30,6% der Theorie.

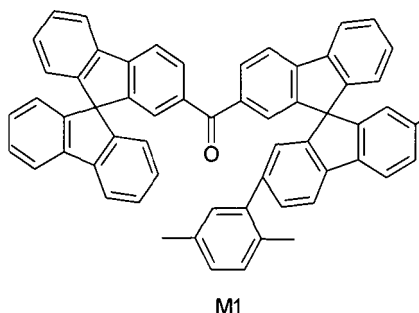
Beispiel 2:

Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen

[0076] Die Strukturen der Emitter E1 (synthetisiert nach WO 2004/026886) und E2 (synthetisiert nach WO 2005/033244), der erfindungsgemäßen Verbindung E3, und der Matrix-Verbindung M1 (synthetisiert nach WO 2004/093207) sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.

[0077] Strukturen der Verbindungen





M1

[0078] Die Herstellung einer organischen Leuchtdiode aus Lösung ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben (z.B. in der WO 2004/037887 A2) und ist dem Fachmann gut bekannt. Um die vorliegende Erfindung beispielhaft zu erläutern, werden Triplet-OLEDs mit verschiedenen Kombinationen von E1-E3 in Matrix M1 mittels Spincoating hergestellt.

[0079] Ein typisches OLED-Device hat den folgenden Aufbau: Kathode/EML-emissive layer/Interlayer/HIL-hole injection layer/Anode (ITO), wobei HIL auch als Pufferschicht bezeichnet wird.

[0080] Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird.

[0081] Die Substrate werden im Reinraum mit DI (deionisiertem) Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spincoater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Danach werden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) zunächst 20 nm einer Interlayer (typischerweise ein lochdominiertes Polymer P1) und dann 80 nm der emittierenden Schicht (EML für Emissive Layer) aus Lösungen (Konzentration 20 g/l in Chlorbenzol, die Kompositionen für die verschiedene EMLs, und deren Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgelistet) aufgebracht. Als Interlayer Polymer P1 wird HIL-012 von der Merck KGaA, Deutschland, verwendet. Alle EML Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach wird die Ba/Al-Kathode aufgedampft (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99,99 % (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Vakuumlevel 5×10^{-6} mbar). Um vor allem die Kathode vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert.

Tabelle 1: Die EML Kompositionen in verschiedene OLEDs, * kennzeichnet erfindungsgemäß

Device	EML Composition [wt%]	Lösungsmittel	Konzentration [g/l]
OLED1	M1:10%E2	Chlorbenzol	20
OLED2	M1:10%E1:10%E2	Chlorbenzol	20
OLED3*	M1:10%E3	Chlorbenzol	20

[0082] Dazu werden die Devices in für die Substratgröße eigens angefertigte Halter eingespannt und mittels Federkontakten kontaktiert. Eine Photodiode mit Augenverlaufsfilter kann direkt auf den Messhalter aufgesetzt werden, um Einflüsse von Fremdlicht auszuschließen. Ein typischer Messaufbau ist in Figur 1 dargestellt.

[0083] Typischerweise werden die Spannungen von 0 bis max. 20 V in 0,2 V-Schritten erhöht und wieder erniedrigt. Für jeden Messpunkt wird der Strom durch die Vorrichtung sowie der erhaltene Photostrom von der Photodiode gemessen. Auf diese Art und Weise erhält man die IVL-Daten der Testvorrichtungen. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene maximale Effizienz („Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/m² benötigte Spannung U_{100} .

[0084] Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 100 cd/m² benötigte Spannung angelegt und die Photodiode durch einen Spektrum-Messkopf ersetzt. Dieser ist durch eine Lichtleitfaser mit einem Spektrometer (Ocean Optics) verbunden. Aus dem gemessenen Spektrum können die Farbkoordinaten (CIE: Commission Internationale de l'éclairage, Normalbetrachter von 1931) abgeleitet werden.

[0085] Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Emitter E1 bis E3 in OLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

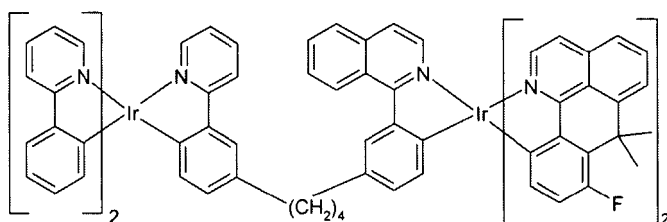
Tabelle 2: * bedeutet erfindungsgemäß

Device	Max. Eff. [cd/A]	U _{on} [V]	U(100) [V]	CIE @ 100 cd/m ²	EQE @ Max. Eff.	LT @ 1k nits [hrs]
OLED1	6.0	3.3	5.7	0.64 / 0.35	4.9%	30
OLED2	6.9	3.2	5.6	0.62 / 0.37	5.4%	150
OLED3*	8.7	3.3	5.4	0.64 / 0.35	7.3%	900

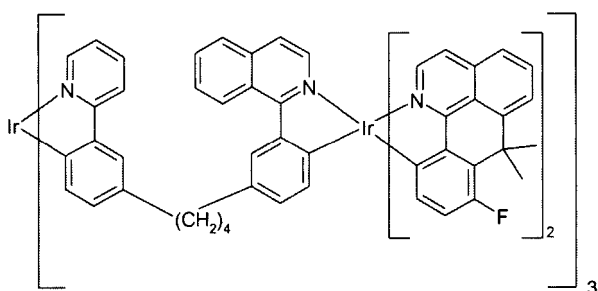
[0086] Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, stellen Vergleichs-OLED2 und OLED3 (erfindungsgemäß) eine deutliche Verbesserung gegenüber Vergleichs-OLED1 hinsichtlich der Effizienz und Lebensdauer dar. In Vergleichs-OLED2 wird das im Stand der Technik bekannte Prinzip des Double-Dopings genutzt, wobei die zwei Triplett-Emitter E1 und E2 gleichzeitig in die Matrix dotiert sind und der Energietransfer, wie bspw. nach Förster, von E1 nach E2 stattfindet. Eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer von 30 h (bei OLED1) auf 150 h (bei OLED2) wird außerdem erzielt. Der Mechanismus dieser Art des „Double Doping“ wurde in Artikel von Kawamura, Y. et al., J.Appl.Phys. 92[1], 87-93. 2002. beschrieben. Die OLED3, worin der erfindungsgemäße Emitter E3 verwendet wird, hat nochmals eine deutliche Verbesserung gegenüber Vergleichs-OLED2 gezeigt, sowohl hinsichtlich der Effizienz als auch der Lebensdauer. Ursächlich hierfür sind der effiziente Energietransfer durch den Förster-Mechanismus durch die kovalente Bindung verbundener emittierender Einheiten in E3.

Patentansprüche

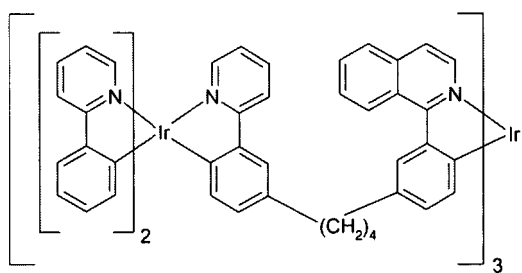
1. Verbindungen der folgenden Formeln (66) bis (115) und Verbindung VII,



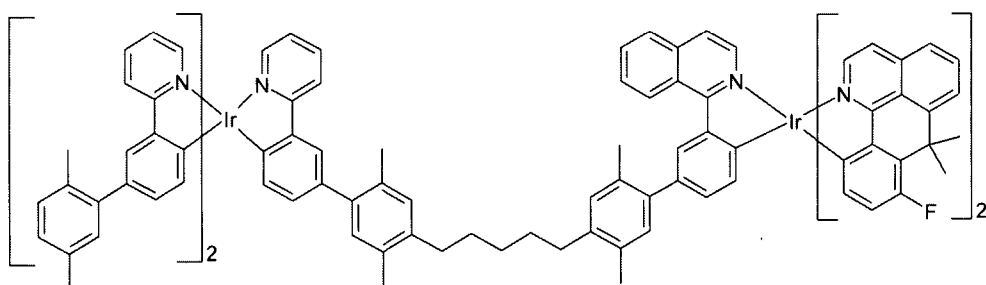
Formel (66)



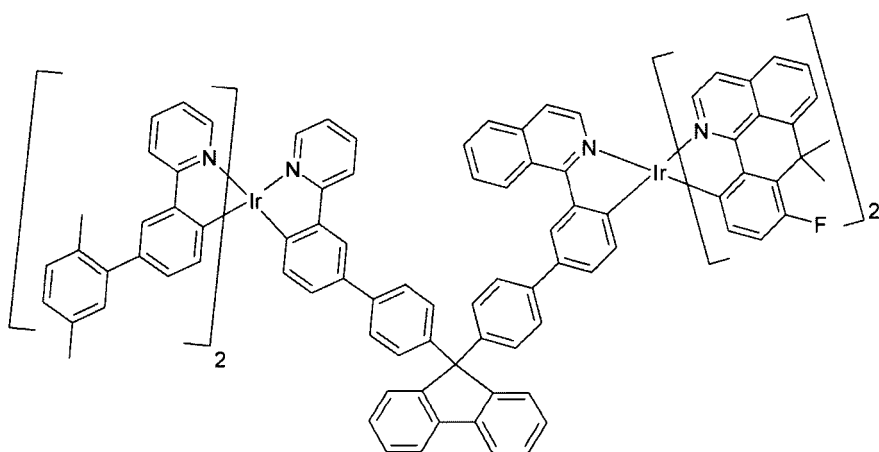
Formel (67)



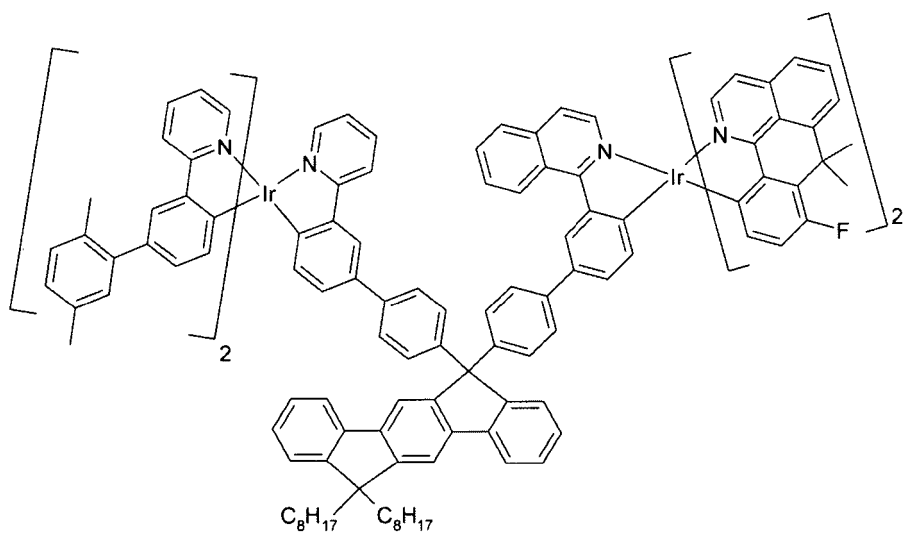
Formel (68)



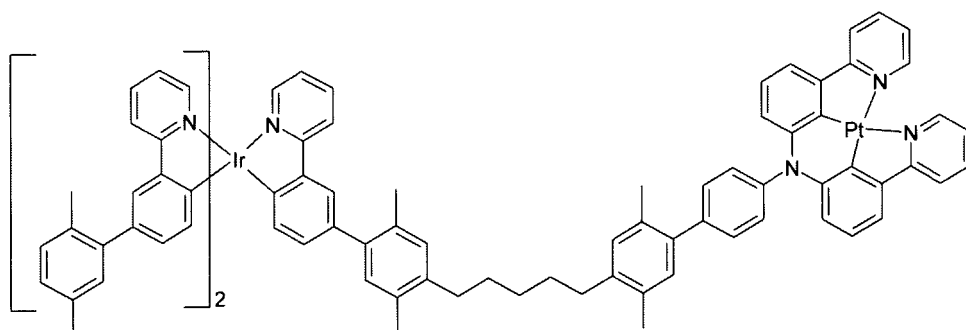
Formel (69)



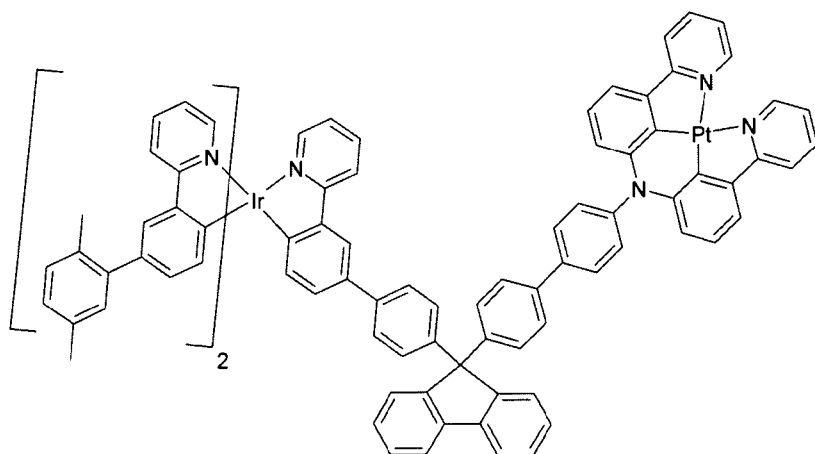
Formel (70)



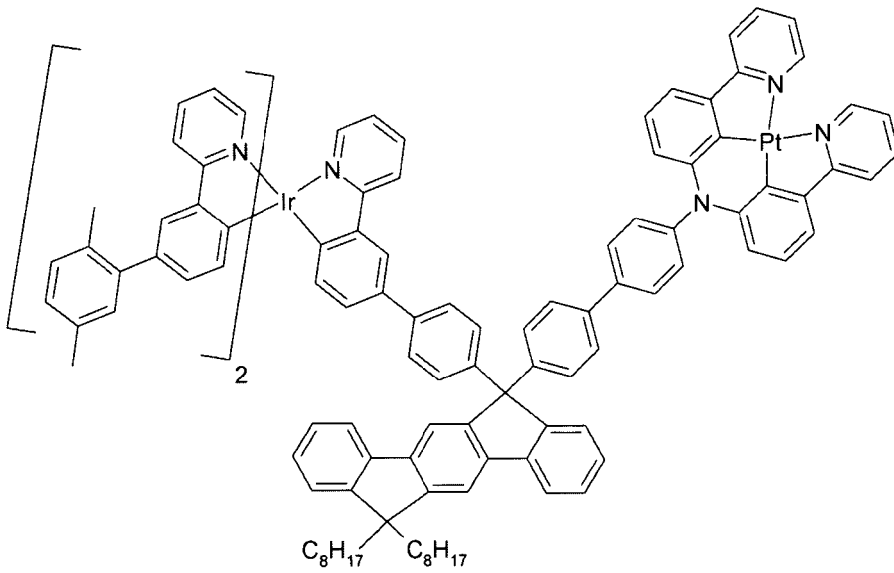
Formel (71)



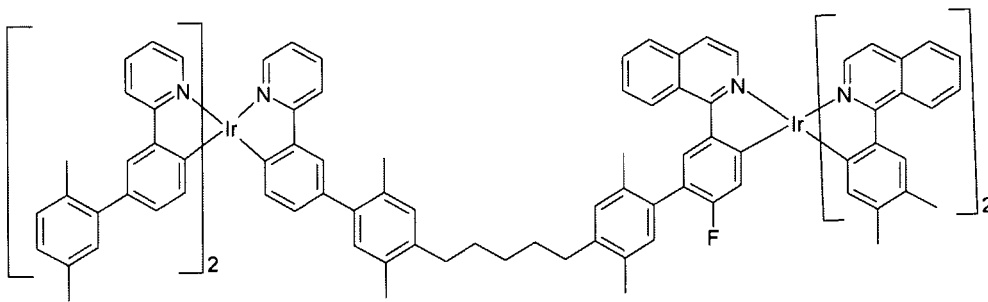
Formel (72)



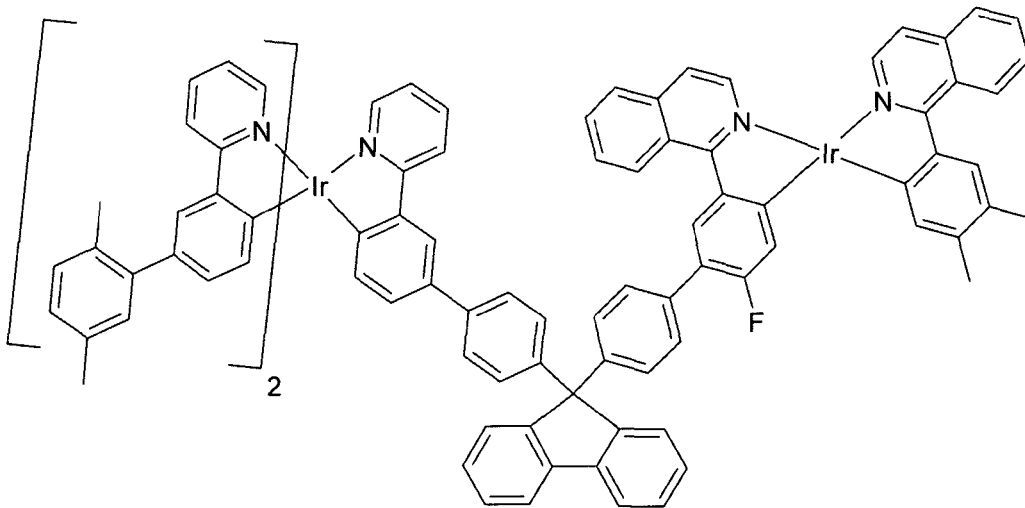
Formel (73)



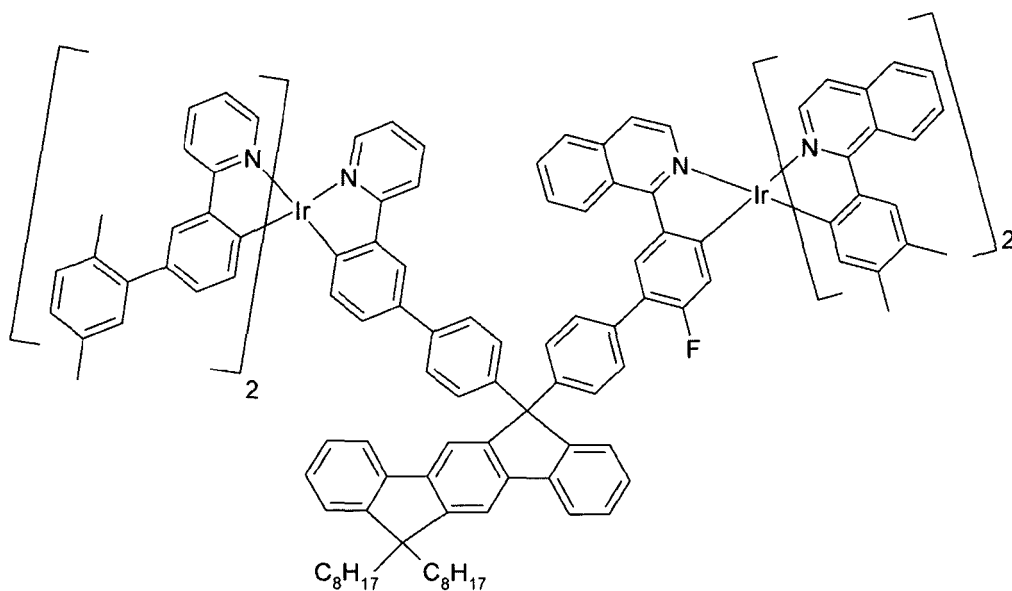
Formel (74)



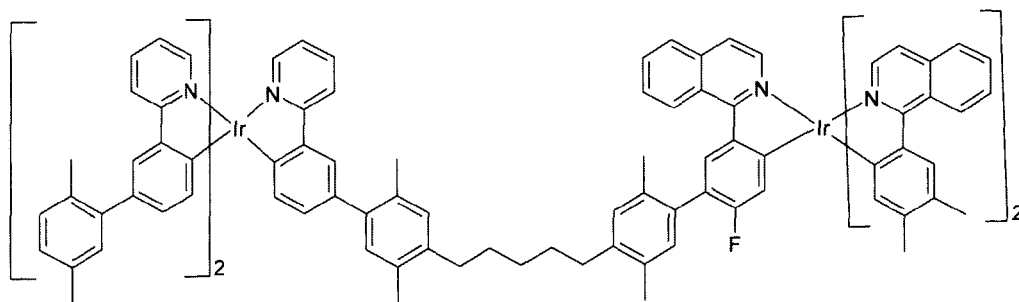
Formel (75)



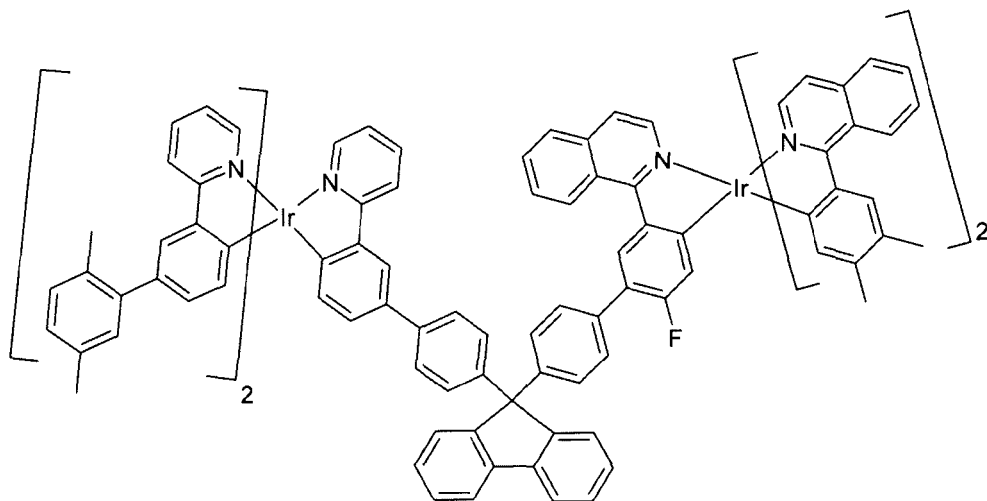
Formel (76)



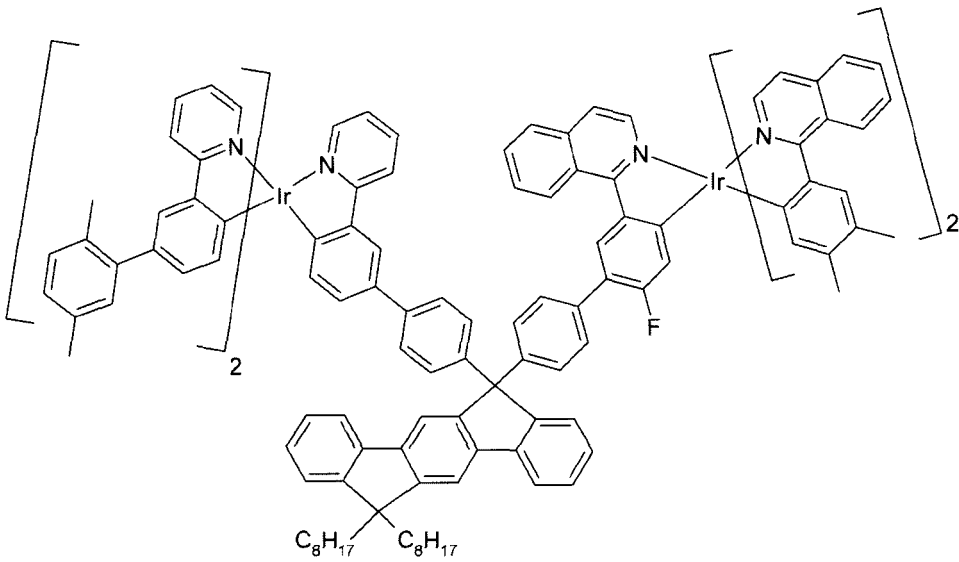
Formel (77)



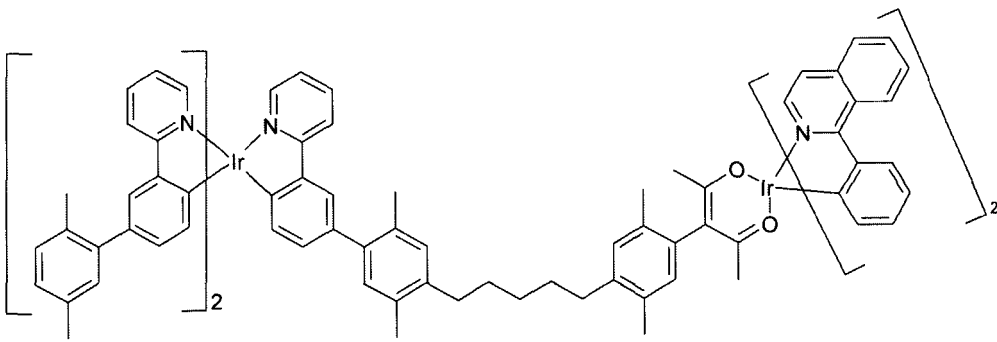
Formel (78)



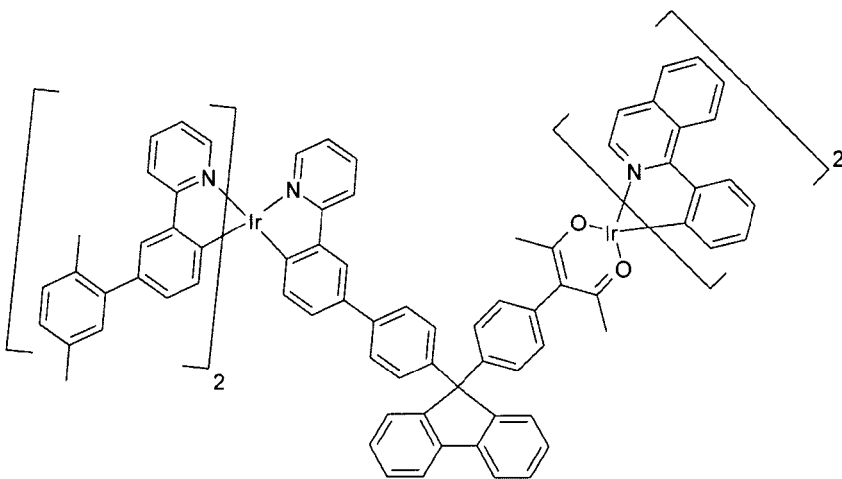
Formel (79)



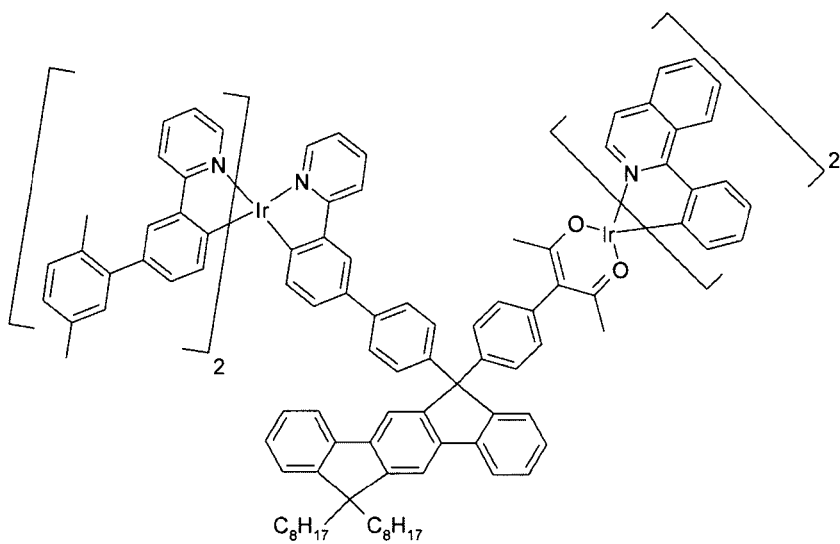
Formel (80)



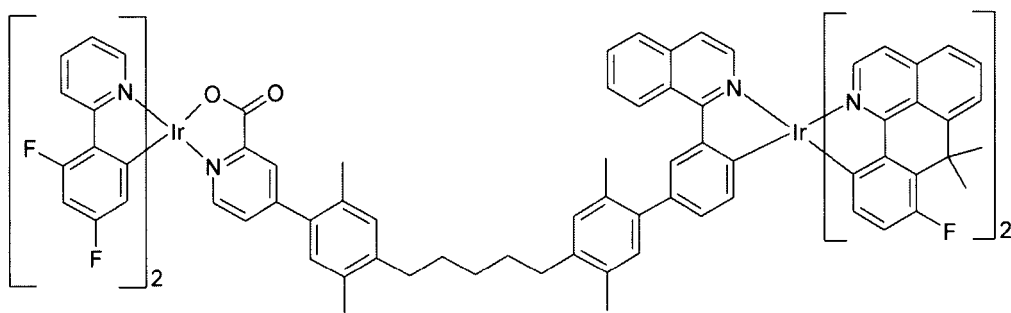
Formel (81)



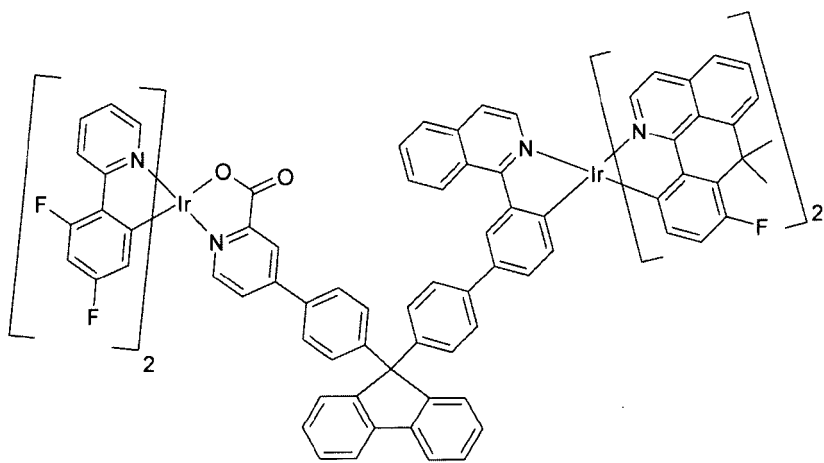
Formel (82)



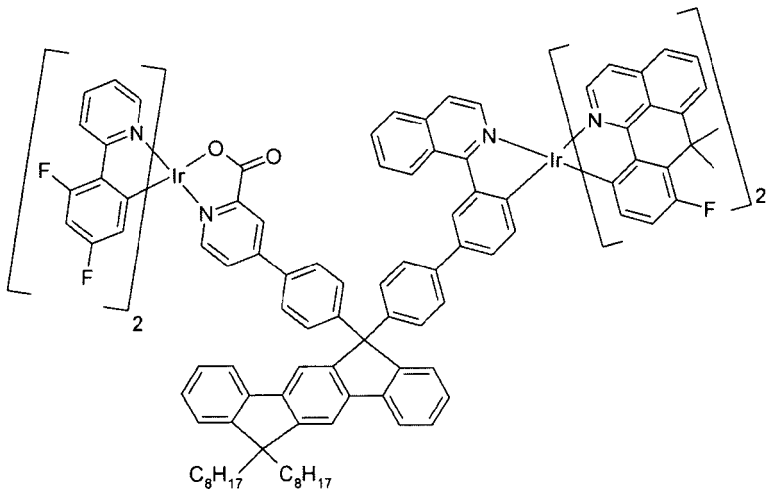
Formel (83)



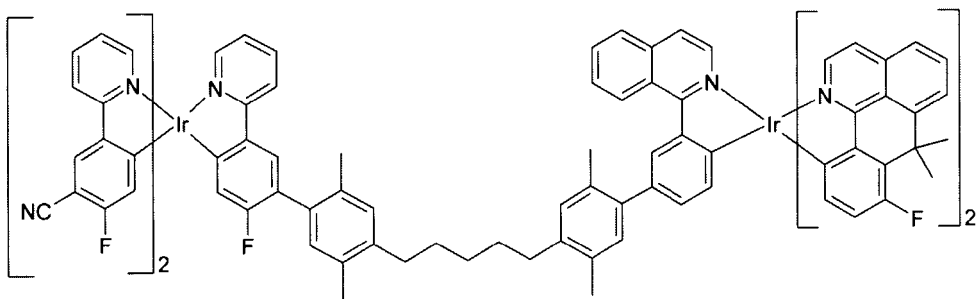
Formel (84)



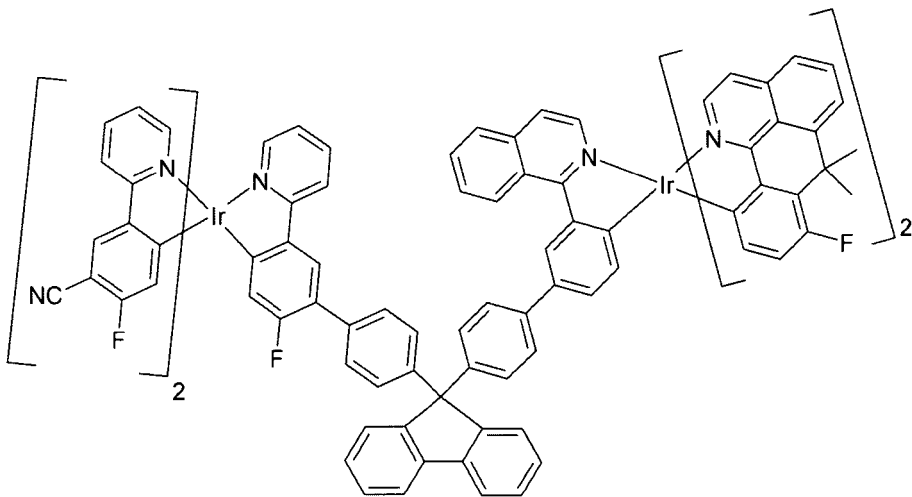
Formel (85)



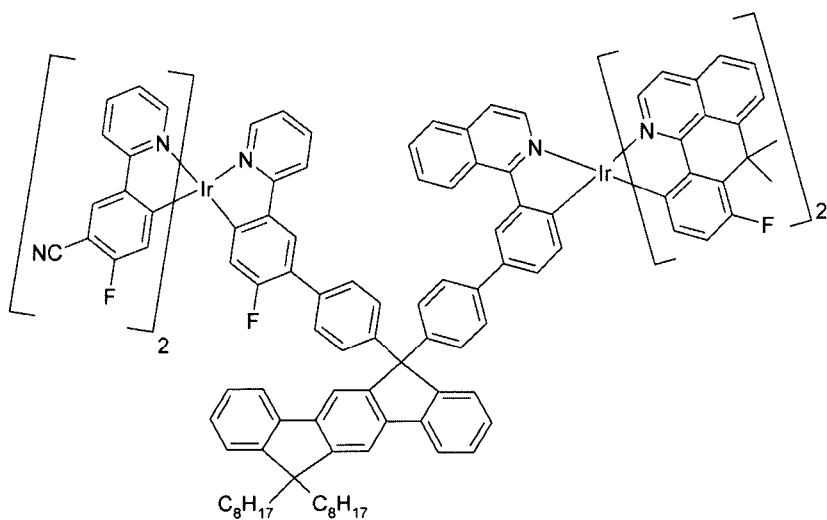
Formel (86)



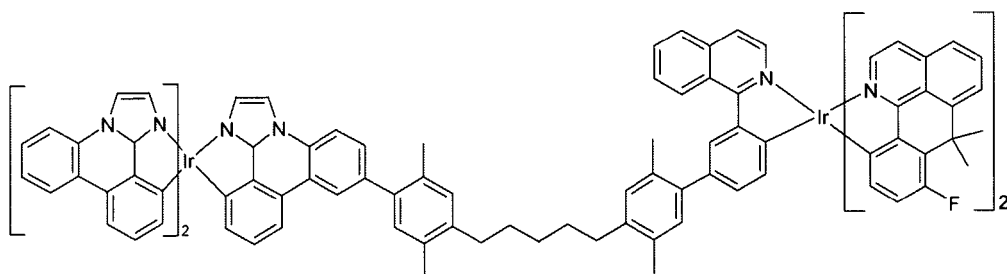
Formel (87)



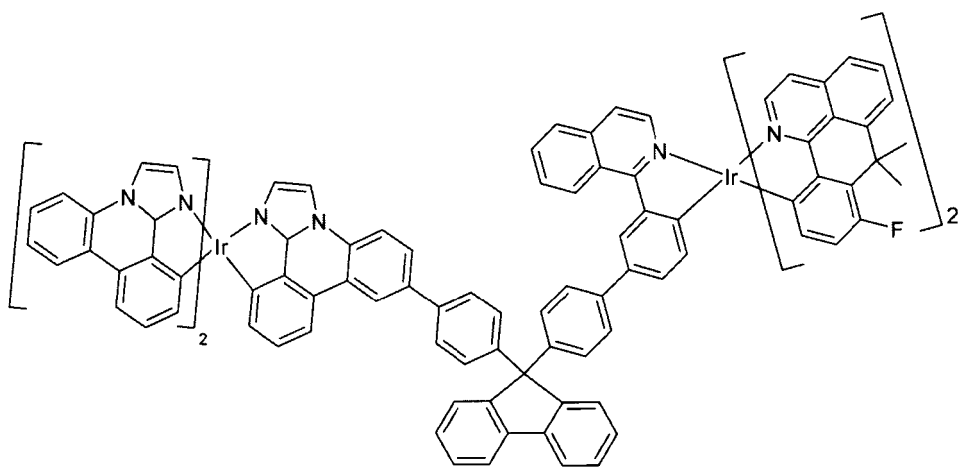
Formel (88)



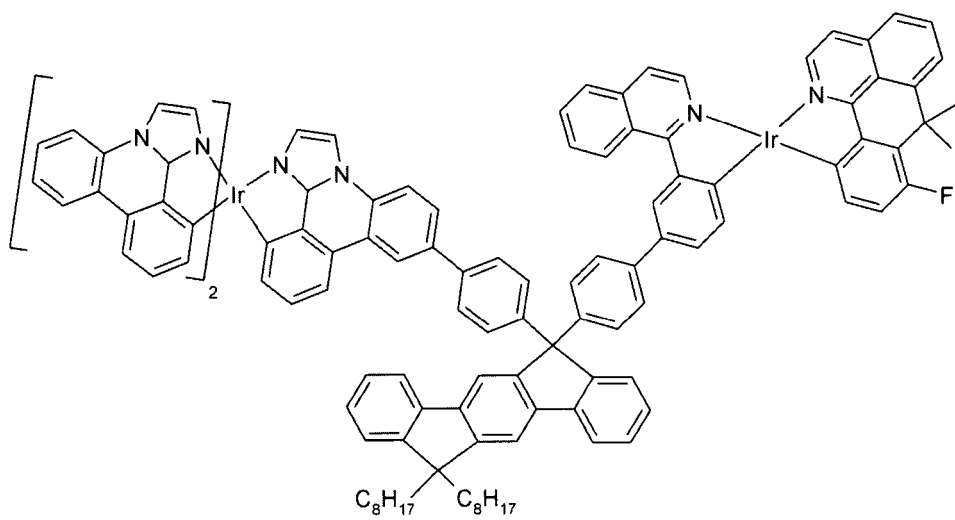
Formel (89)



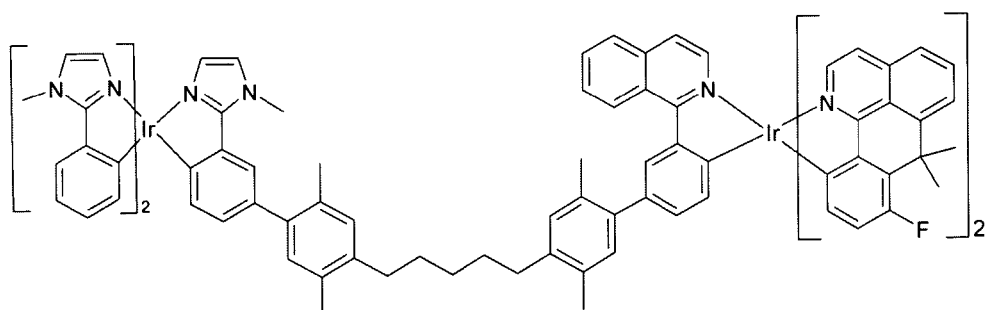
Formel (90)



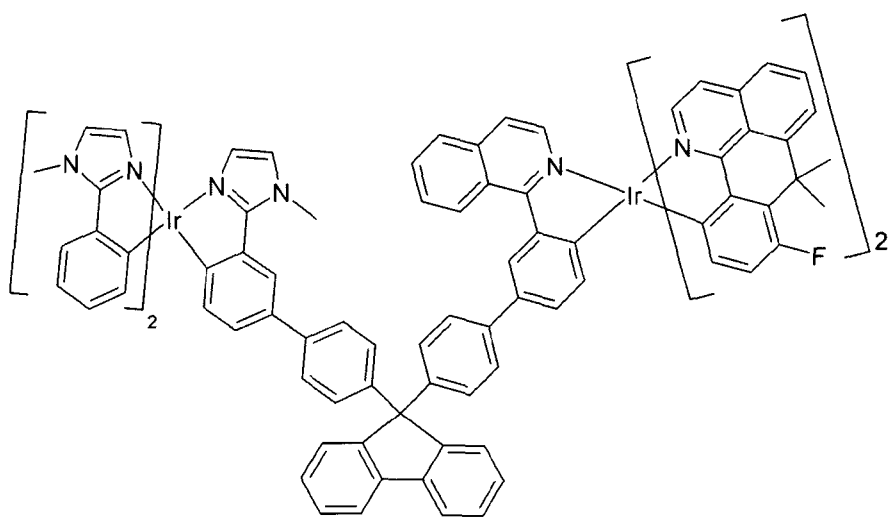
Formel (91)



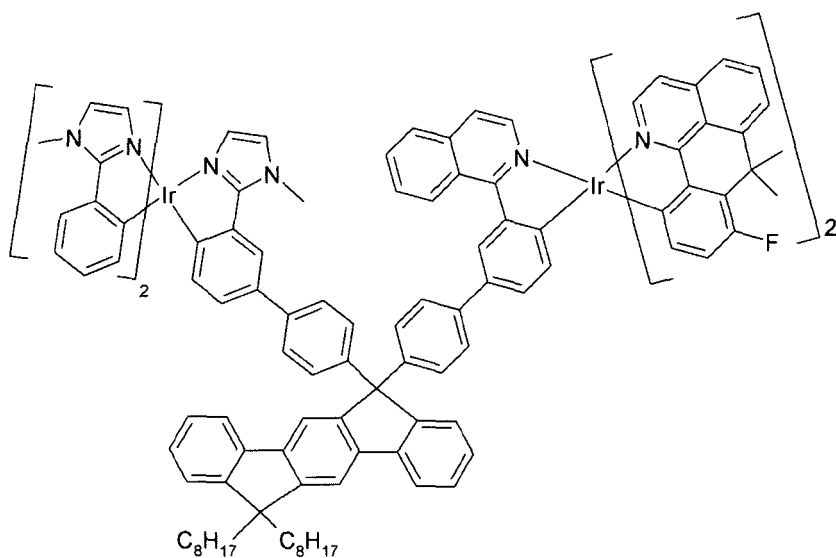
Formel (92)



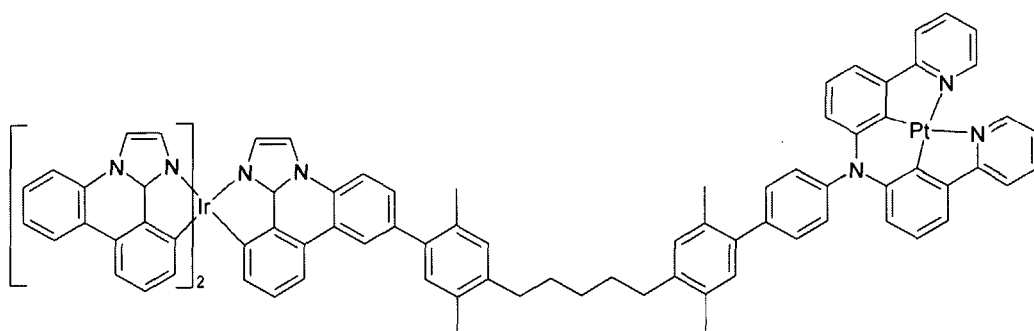
Formel (93)



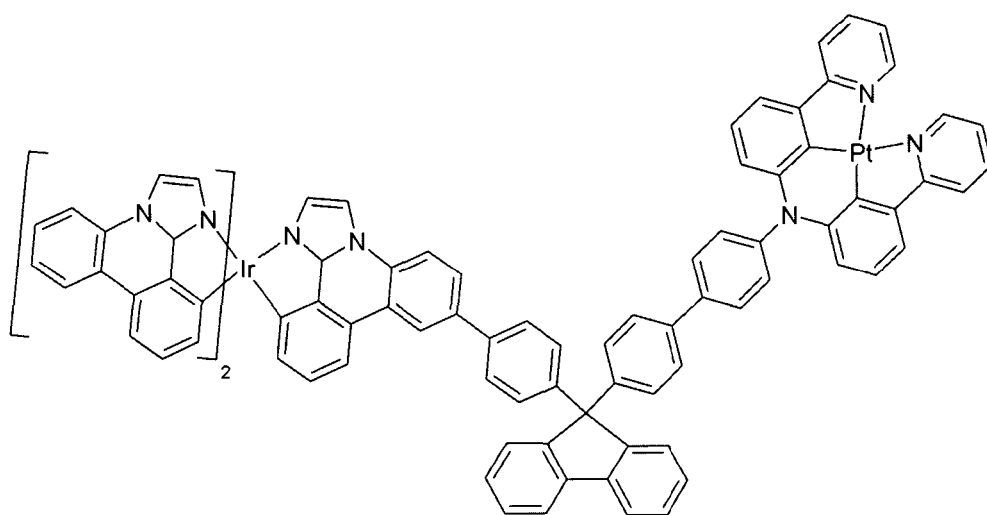
Formel (94)



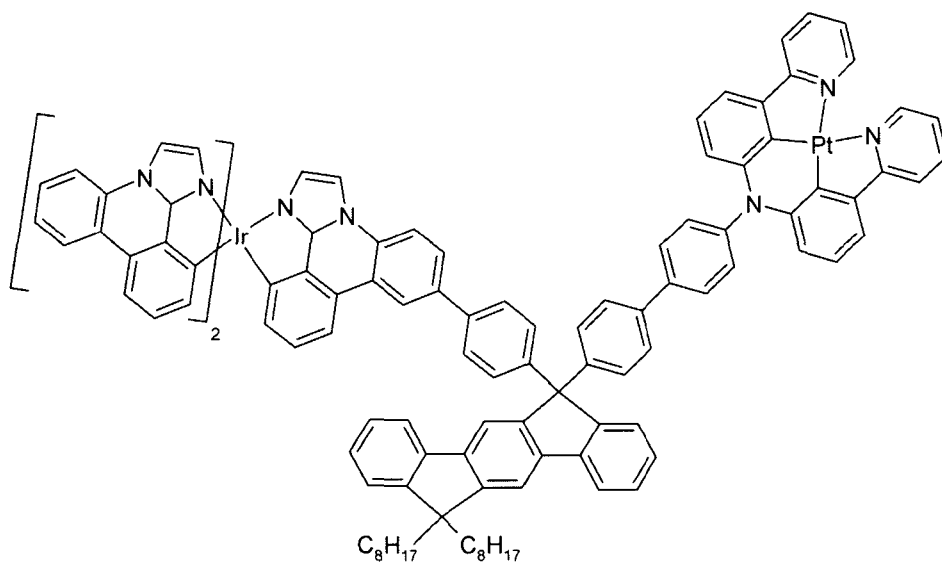
Formel (95)



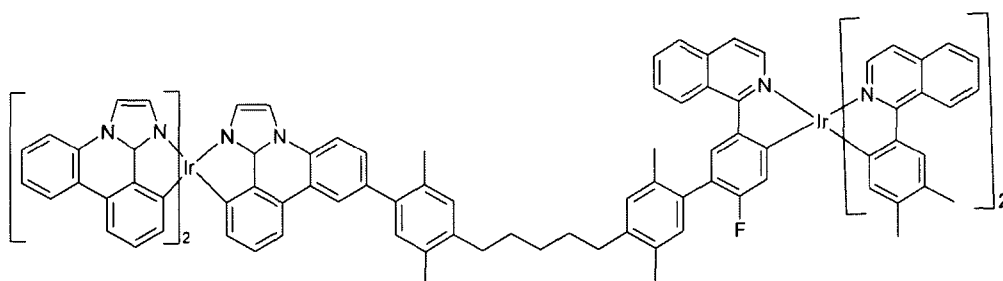
Formel (96)



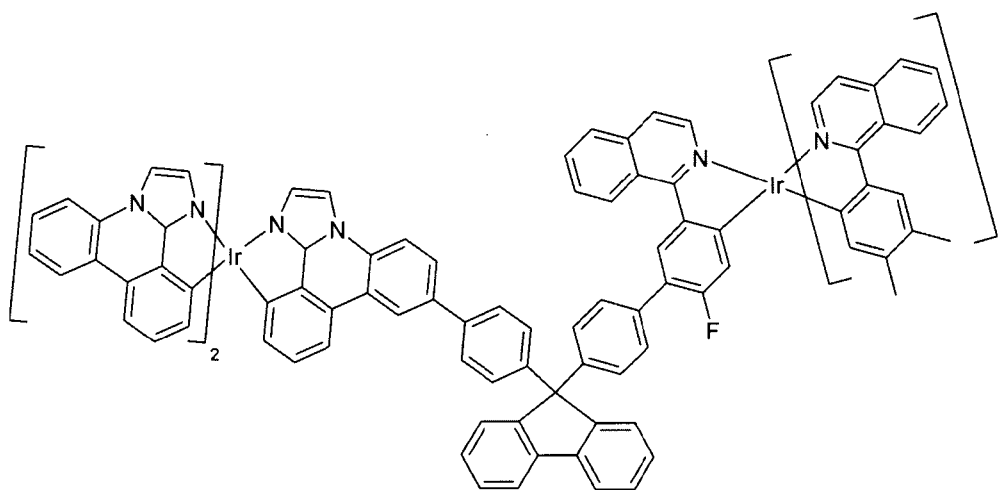
Formel (97)



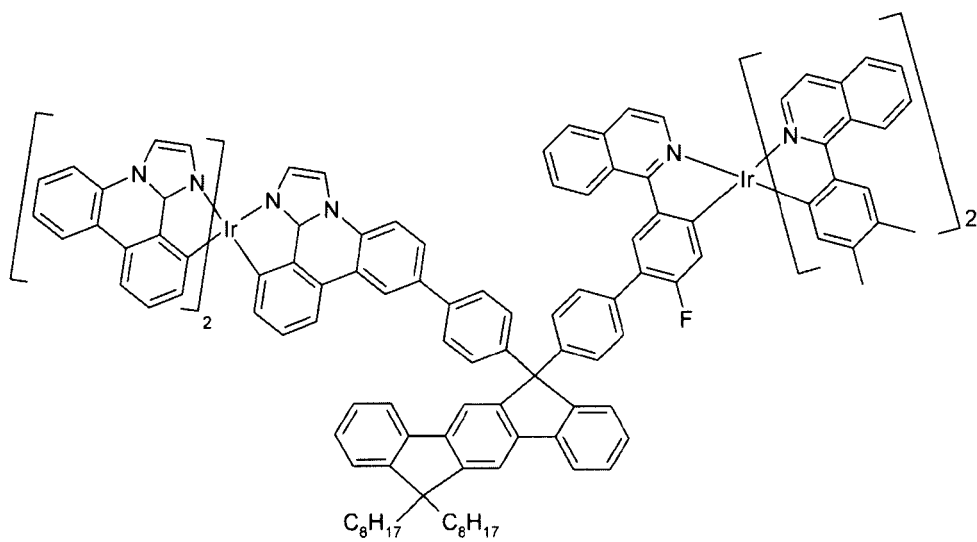
Formel (98)



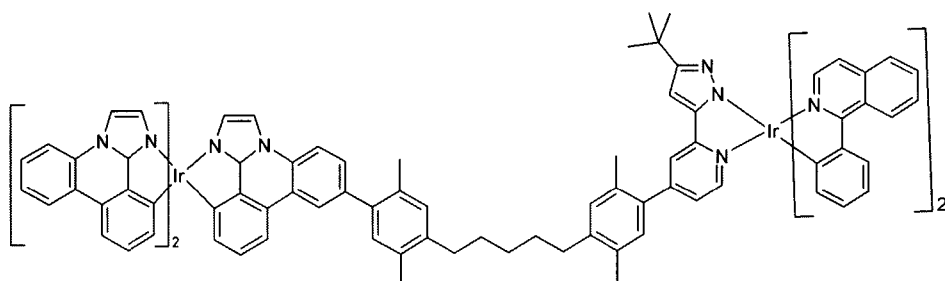
Formel (99)



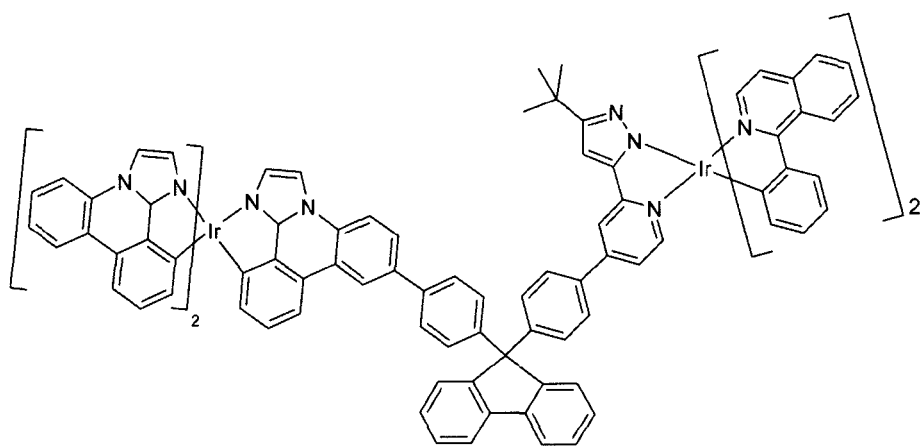
Formel (100)



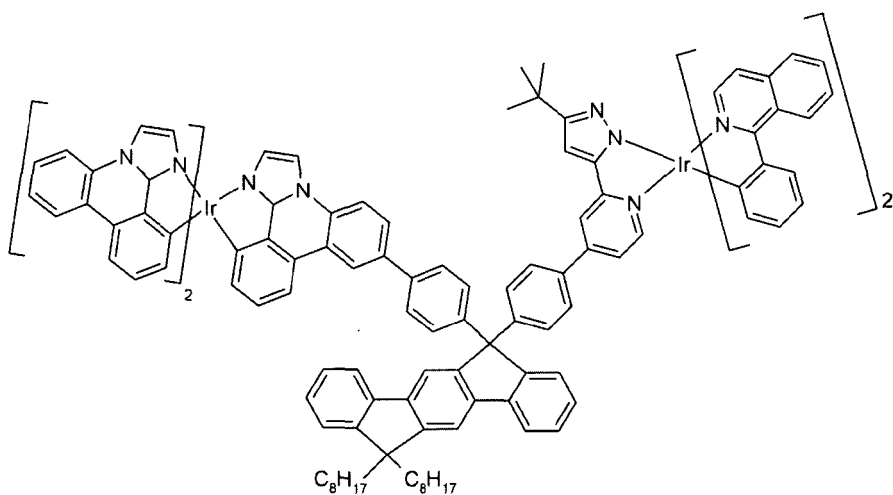
Formel (101)



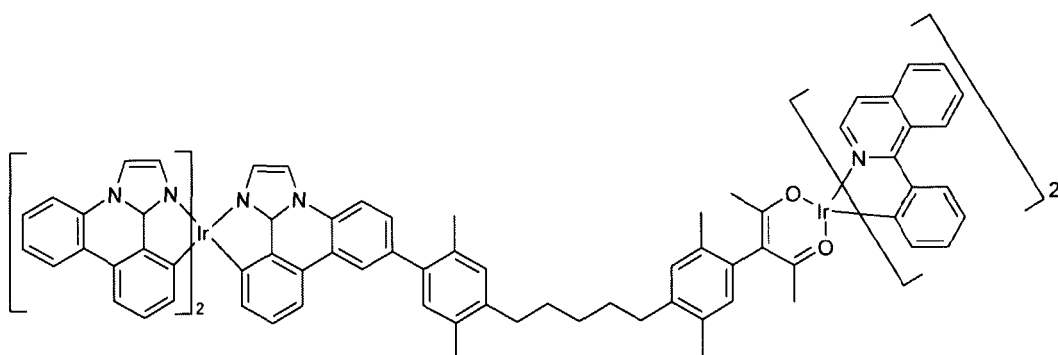
Formel (102)



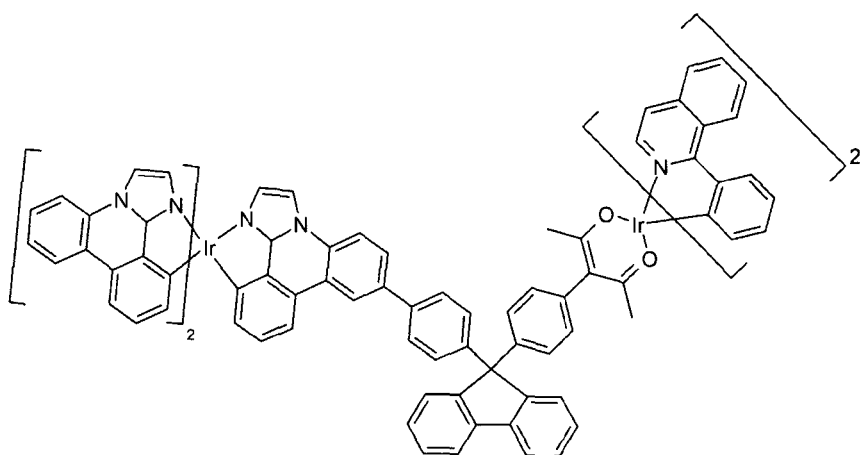
Formel (103)



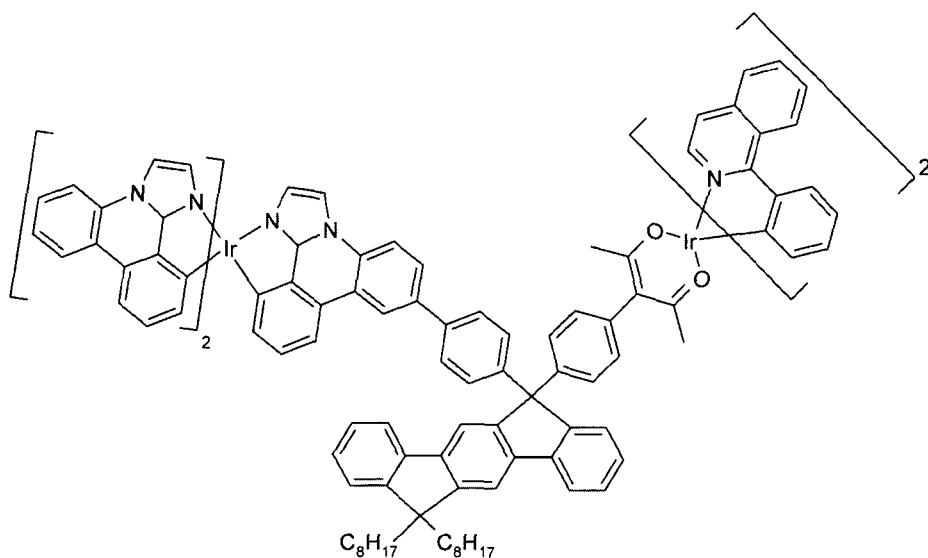
Formel (104)



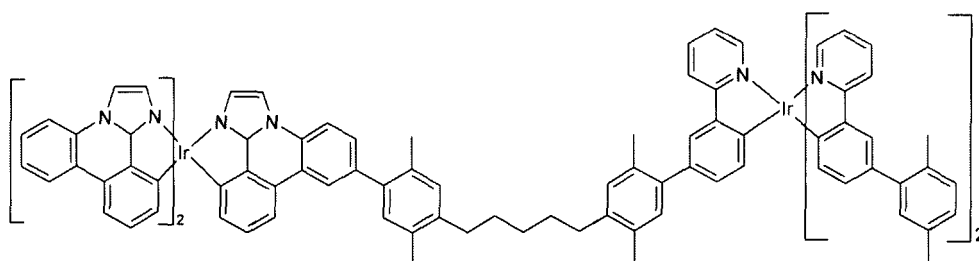
Formel (105)



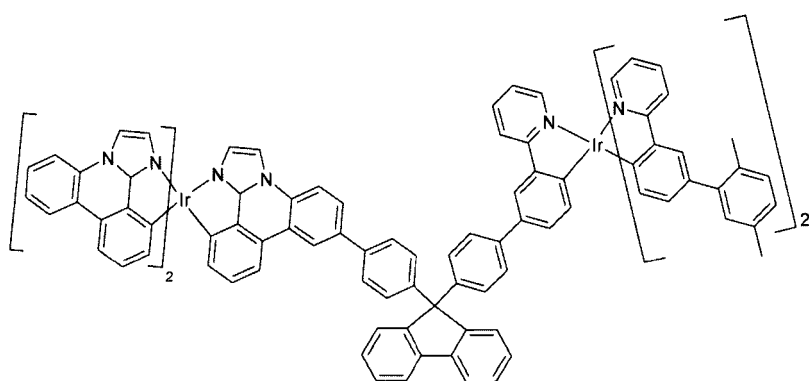
Formel (106)



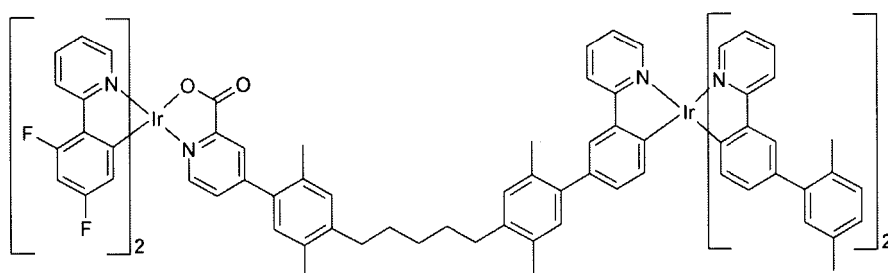
Formel (107)



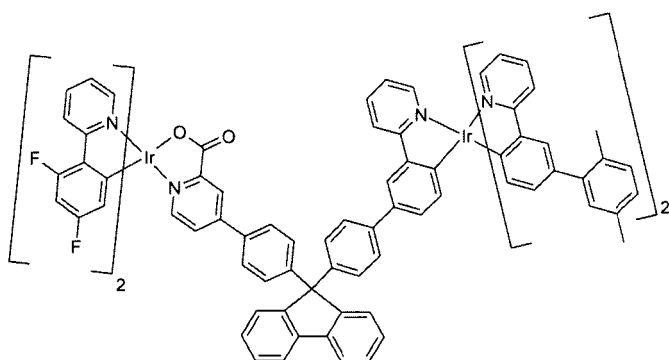
Formel (108)



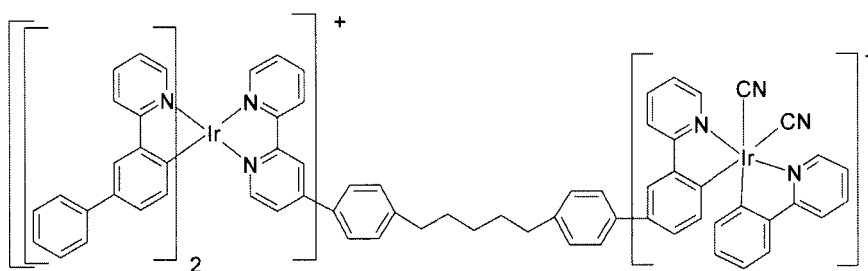
Formel (109)



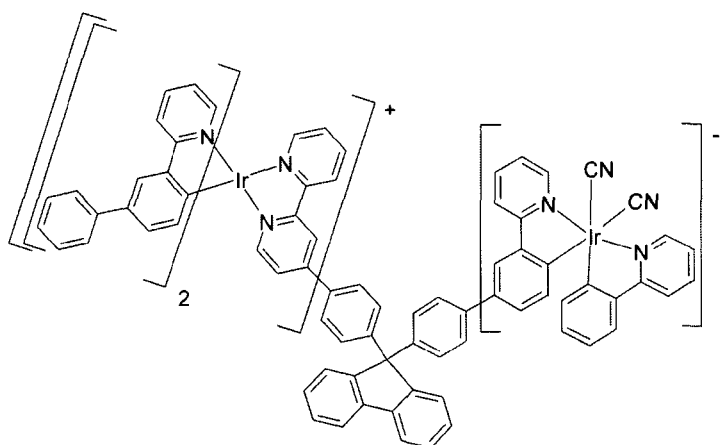
Formel (110)



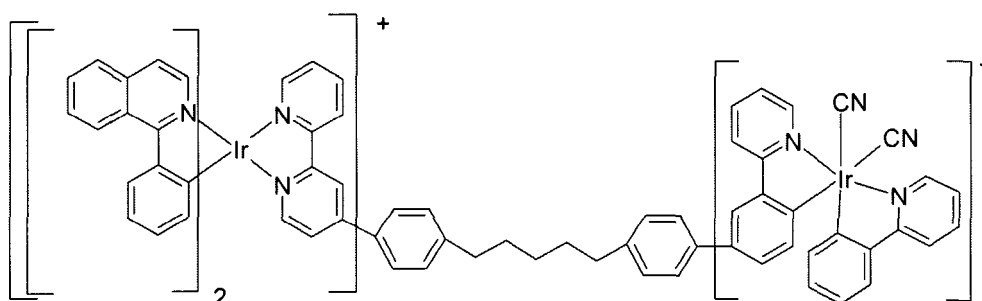
Formel (111)



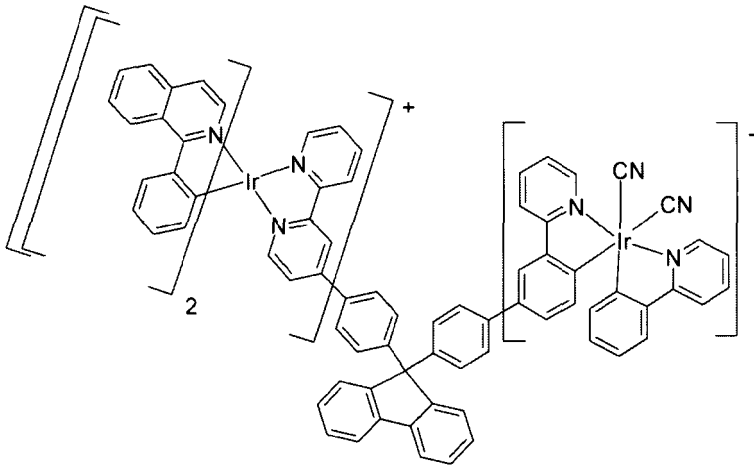
Formel (112)



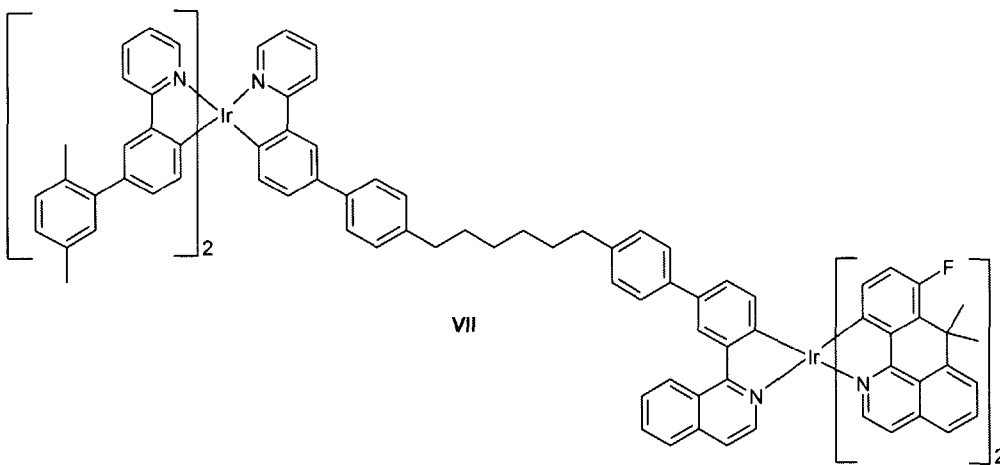
Formel (113)



Formel (114)



Formel (115)



VII

2. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 in einer elektronischen Vorrichtung.
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend eine Verbindung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung ausgewählt ist aus organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs) und organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs).
4. Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 und mindestens ein Lösungsmittel.

Es folgen keine Zeichnungen