

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Januar 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2009/003898 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/00 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)  
C07D 209/82 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/058106

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Juni 2008 (25.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07111809.5 5. Juli 2007 (05.07.2007) EP  
08153309.3 26. März 2008 (26.03.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGER, Nicolle  
[NL/DE]; Schwarzwaldstrasse 97, 68163 Mannheim (DE).

KAHLE, Klaus [DE/DE]; Hugenottenstrasse 40, 67069  
Ludwigshafen (DE). LENNARTZ, Christian [DE/DE];  
Hans-Purmann-Strasse 24, 67105 Schifferstadt (DE).  
MOLT, Oliver [DE/DE]; Talstrasse 1a, 69493 Hirschberg  
(DE). FUCHS, Evelyn [DE/DE]; Waldhornstrasse 17,  
68199 Mannheim (DE). RUDOLPH, Jens [DE/DE];  
Wilhelm-Leuchner-Strasse 2, 67547 Worms (DE).  
SCHILDKNECHT, Christian [DE/DE]; Winkelweg 52,  
68305 Mannheim (DE). WATANABE, Soichi [JP/DE];  
S6, 34, 68161 Mannheim (DE). WAGENBLAST, Ger-  
hard [DE/DE]; Am Judenacker 8, 67157 Wachenheim  
(DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES CONTAINING CARBENE TRANSITION METAL COMPLEX  
EMITTERS AND AT LEAST ONE COMPOUND SELECTED FROM DISILYLCARBAZOLES, DISILYLDIBENZOFURANS,  
DISILYLDIBENZOTHIOPHENES, DISILYLDIBENZOPHOSPHOLES, DISILYLDIBENZOTHIOPHENE S-OXIDES AND  
DISILYLDIBENZOTHIOPHENE S,S-DIOXIDES

(54) Bezeichnung: ORGANISCHE LEUCHTDIODEN ENTHALTEND CARBEN-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEX-EMIT-  
TER UND MINDESTENS EINE VERBINDUNG AUSGEWÄHLT AUS DISILYLCARBAZOLEN; DISILYLDIBENZOFURA-  
NEN, DISILYLDIBENZOTHIOPHENEN, DISILYLDIBENZOPHOSPHOLEN, DISILYLDIBENZOTHIOPHEN-S-OXIDEN  
UND DISILYLDIBENZOTHIOPHEN-S,S-DIOXIDEN

(57) Abstract: The present invention relates to an organic light-emitting diode containing an anode An and a cathode Ka and a  
light-emitting layer E, which is arranged between the anode An and the cathode Ka and contains at least one carbene complex, as  
well as at least one further layer, if appropriate, wherein the light-emitting layer E and/or the at least one further layer contain(s)  
at least one compound selected from disilylcarbazoles, disilyldibenzofurans, disilyldibenzothiophenes, disilyldibenzophospholes,  
disilyldibenzothiophene S-oxides and disilyldibenzothiophene S,S-dioxides, to a light-emitting layer containing at least one of the  
abovementioned compounds and at least one carbene complex, to the use of the abovementioned compounds as matrix material,  
hole/exciton blocker material, electron/exciton blocker material, hole injection material, electron injection material, hole conductor  
material and/or electron conductor material, and to an apparatus selected from the group consisting of stationary screens, mobile  
screens and illumination units containing at least one organic light-emitting diode according to the invention; to selected disilyl-  
carbazoles, disilyldibenzofurans, disilyldibenzothiophenes, disilyldibenzophospholes, disilyldibenzothiophene S-oxides and disi-  
lyldibenzothiophene S,S-dioxides and to processes for their preparation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine organische Leuchtdiode, enthaltende eine Anode An und eine Ka-  
thode Ka und eine zwischen der Anode An und der Kathode Ka angeordnete Licht-emittierende Schicht E, enthaltend mindestens  
einen Carbenkomplex, sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht, wobei die Licht-emittierende Schicht E und/oder  
die mindestens eine weitere Schicht mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Disilylcarbazolen, Disilyldibenzofuranen, Disilyl-  
dibenzothiophenen, Disilyldibenzophospholen, Disilyldibenzothiophen-S-oxiden und Disilyldibenzothiophen-S,S-dioxiden enthält,  
eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens eine der vorstehend genannten Verbindungen und mindestens einen Carben-  
komplex, die Verwendung der vorstehend genannten Verbindungen als Matrixmaterial, Loch-/Excitonenblockermaterial, Elektro-  
nen-/Excitonenblockermaterial, Loch- Injektionsmaterial, Elektronen-Injektionsmaterial, Lochleitermaterial und/oder Elektronen-  
leitermaterial sowie eine Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen, mobilen Bildschirmen  
und Beleuchtungseinheiten enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode; ausgewählte Disilylcarbazole,  
Disilyldibenzofurane, Disilyldibenzothiophene, Disilyldibenzophosphole, Disilyldibenzothiophen-S-oxide und Disilyldibenzothiophen-  
S,S-dioxide und Verfahren zu deren Herstellung.

WO 2009/003898 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Organische Leuchtdioden enthaltend Carben-Übergangsmetall-Komplex-Emitter und mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Disilylcarbazolen, Disilyldibenzofuranen, Disilyldibenzothiophenen, Disilyldibenzophospholen, Disilyldibenzothiophen-S-oxiden und Disilyldibenzothiophen-S,S-dioxiden

5

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine organische Leuchtdiode, enthaltend eine Anode An und eine Kathode Ka und eine zwischen der Anode An und der Kathode Ka angeordnete Licht-emittierende Schicht E, enthaltend mindestens einen Carbenkomplex, sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht, wobei die Licht-emittierende Schicht E und/oder die mindestens eine weitere Schicht mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Disilylcarbazolen, Disilyldibenzofuranen, Disilyldibenzothiophenen, Disilyldibenzophospholen, Disilyldibenzothiophen-S-oxiden und Disilyldibenzothiophen-S,S-dioxiden enthält, eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens eine der vorstehend genannten Verbindungen und mindestens einen Carbenkomplex, die Verwendung der vorstehend genannten Verbindungen als Matrixmaterial, Loch-/Excitonenblockermaterial, Elektronen-/Excitonenblockermaterial, Loch-Injektionsmaterial, Elektronen-Injektionsmaterial, Lochleitermaterial und/oder Elektronenleitermaterial sowie eine Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen, mobilen Bildschirmen und Beleuchtungseinheiten enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode; ausgewählte Disilylcarbazole, Disilyldibenzofurane, Disilyldibenzothiophene, Disilyldibenzophosphole, Disilyldibenzothiophen-S-oxide und Disilyldibenzothiophen-S,S-dioxide und Verfahren zu deren Herstellung.

In organischen Leuchtdioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt, Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und zu Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigen Stromverbrauchs eignen sich Vorrichtungen enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, zum Beispiel für Anwendungen in Handys, Laptops, usw. sowie zur Beleuchtung.

Die Grundprinzipien der Funktionsweise von OLEDs sowie geeignete Aufbauten (Schichten) von OLEDs sind dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in WO 2005/113704 und der darin zitierten Literatur genannt. Als Licht-emittierende Materialien (Emitter) können neben fluoreszierenden Materialien (Fluoreszenz-Emitter) phosphoreszierende Materialien (Phosphoreszenz-Emitter) eingesetzt werden. Bei den Phosphoreszenz-Emittern handelt es sich üblicherweise um metallorganische Komplexe, die im Gegensatz zu den Fluoreszenz-Emittern, die eine Singulett-Emission zeigen, eine Triplett-Emission zeigen (Triplett-Emitter) (M. A. Baldow et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4 bis 6). Aus quantenmechanischen Gründen ist bei der Verwendung der

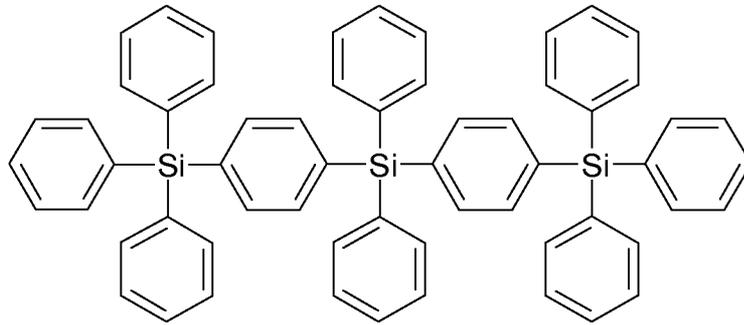
Triplett-Emitter (Phosphoreszenz-Emitter) eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Um die Vorteile des Einsatzes der metallorganischen Triplett-Emitter (Phosphoreszenz-Emitter) in die Praxis umzusetzen, ist es erforderlich, Device-Kompositionen bereitzustellen, die eine hohe operative Lebensdauer, eine gute  
5 Effizienz, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung aufweisen.

Solche Device-Kompositionen können zum Beispiel spezielle Matrixmaterialien enthalten, in denen der eigentliche Lichtemitter in verteilter Form vorliegt. Des Weiteren können  
10 die Kompositionen Blockermaterialien enthalten, wobei Loch-, Excitionen- und/oder Elektronenblocker in den Device-Kompositionen vorliegen können. Daneben oder alternativ können die Device-Kompositionen des Weiteren Loch-Injektionsmaterialien und/oder Elektronen-Injektionsmaterialien und/oder Lochleitermaterialien und/oder Elektronenleitermaterialien aufweisen. Dabei hat die Auswahl der  
15 vorstehend genannten Materialien, die in Kombination mit dem eigentlichen Lichtemitter eingesetzt werden, einen wesentlichen Einfluss unter anderem auf die Effizienz sowie die Lebensdauer der OLEDs.

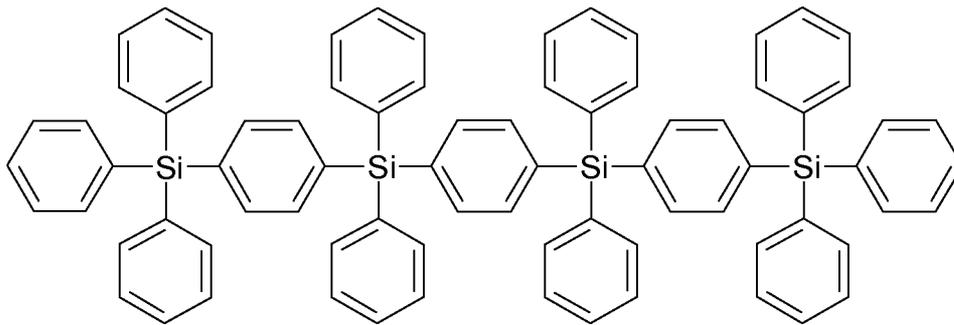
Im Stand der Technik werden zahlreiche verschiedene Materialien für den Einsatz in  
20 den verschiedenen Schichten von OLEDs vorgeschlagen.

US 2005/0238919 A1 betrifft eine organische Leuchtdiode, die mindestens eine Aryl-  
verbindung, die zwei oder mehr Siliziumatome enthält. Bevorzugt werden die in US  
2005/0238919 A1 genannten Materialien als Matrixmaterialien in der Licht-  
25 emittierenden Schicht eingesetzt. Als Emittermaterialien werden gemäß US  
2005/0238919 A1 bevorzugt Phosphoreszenzemitter eingesetzt. Dabei handelt es sich  
bevorzugt um ortho-metallierte Übergangsmetallkomplexe. Genauere Angaben bezüglich  
des eingesetzten Emittermaterials werden in US 2005/0238919 A1 lediglich in den  
Beispielen gemacht. Organische Leuchtdioden, die neben den Silizium-Atome enthal-  
30 tenden Arylverbindungen mindestens einen Carbenkomplex als Emittermaterial enthal-  
ten, sind in US 2005/0238919 A1 nicht offenbart. Des Weiteren ist in US  
2005/0238919 A1 eine große Anzahl unterschiedlich substituierter Silizium-  
enthaltender Verbindungen genannt, wobei in den Beispielen der vorliegenden Anmel-  
dung jedoch lediglich Silizium enthaltende Verbindungen der Formeln (1-1) und (1-2),  
35 die die folgenden Formeln aufweisen

3



(1-1)



(1-2)

eingesetzt werden.

5

In Tsai et al., Adv. Mater., 2006, Vol. 18, Nr. 9, Seiten 1216 bis 1220 sind blaues Licht emittierende organische Leuchtdioden offenbart, die 9-(4-Tert-butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol als Matrixmaterial enthalten. Als Emittermaterialien werden gemäß Tsai et al. keine Carbenkomplexe eingesetzt.

10

Yang et al., Angew. Chem. 2007, 119, 2470 bis 2473 betrifft blaues Licht emittierende heteroleptische Iridium(III)komplexe, die für den Einsatz in phosphoreszierenden OLEDs geeignet sind. Als Lochtransportmaterial und Excitonenblockermaterial wird in den Beispielen gemäß Yang et al. 9-(4-Tertbutylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol eingesetzt. Der Einsatz von Carbenkomplexen als Emittermaterialien ist in Yang et al. nicht offenbart.

15

JP 2004253298 A betrifft weißes Licht emittierende organische Leuchtdioden, worin substituierte Triphenylsilane als Matrixmaterialien eingesetzt werden.

20

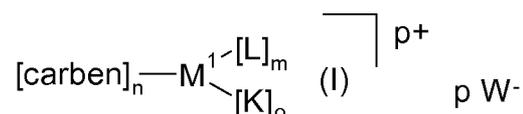
Bei Einsatz von Carbenkomplexen der nachstehend genannten Formel (I) ist es erforderlich, Komplementärmaterialien (Matrixmaterialien, etc.) mit hohem Triplett (hoher Triplettenergie) einzusetzen, damit eine Lichtemission des bzw. der Carbenkomplexe(s) gewährleistet ist. Üblicherweise eingesetzte bekannte Komplementärmaterialien

mit hohem Triplett führen jedoch in Kombination mit den Carbenkomplexen der Formel (I) zu OLEDs, die keine guten Effizienzen und Lebensdauern zeigen.

5 Aufgabe der vorliegenden Anmeldung gegenüber dem Stand der Technik ist es daher, neuartige Device-Kompositionen für OLEDs bereitzustellen, die als Lichtemitter spezielle Carbenkomplexe der nachstehend genannten allgemeinen Formel (I) aufweisen. Die für die neuartigen Device-Kompositionen geeigneten Materialien sollen leicht zugänglich sein und in Kombination mit dem (den) Emitter(n) gute Effizienzen und gute Lebensdauern in OLEDs bewirken.

10 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung einer organischen Leuchtdiode enthaltend eine Anode An und eine Kathode Ka und eine zwischen der Anode An und der Kathode Ka angeordnete Licht-emittierende Schicht E enthaltend mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel I,

15



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

20  $\text{M}^1$  Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Gruppen IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), Cu und Eu, besonders bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen IB, VIB, VIIB, VIII und Eu, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Fe, Nb, Pd, Pt, Cu, Ag, Au und Eu, weiter ganz besonders bevorzugt Os, Rh, Ir, Ru, Pd und Pt, insbesondere ganz besonders bevorzugt Ru, Rh, Ir und Pt und weiter ganz besonders bevorzugt Ir und Pt;

30

carben Carbenligand, der neutral oder monoanionisch und mono-, bi- oder tridentat sein kann; bei dem Carbenliganden kann es sich auch um einen Bis- oder Triscarbenliganden handeln;

35

L mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder didentat sein kann;

40

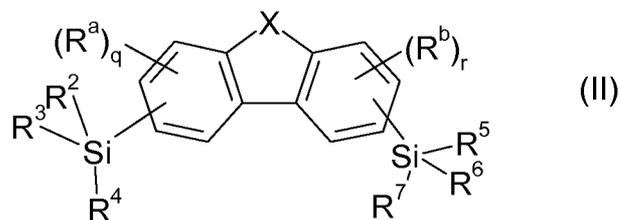
K neutraler mono- oder bidentater Ligand;

- n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei  $n > 1$  gleich oder verschieden sein können;
- 5 m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder  $\geq 1$  sein kann, und die Liganden L bei  $m > 1$  gleich oder verschieden sein können;
- o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder  $\geq 1$  sein kann, und die Liganden K bei  $o > 1$  gleich oder verschieden sein können;
- 10 p Ladung des Komplexes: 0, 1, 2, 3 oder 4; bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0;
- W monoanionisches Gegenion; bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  oder  $\text{OAc}^-$ , besonders bevorzugt  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  oder  $\text{OAc}^-$  ganz besonders bevorzugt  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$ ;
- 15

wobei die Summe  $n + m + o$  und die Ladung p von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms, der Ladung des Komplexes und von der Zäh-  
 20 nigkeit der Liganden carben, L und K sowie von der Ladung der Liganden carben und L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist;

sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht,

- 25 dadurch gekennzeichnet, dass die organische Leuchtdiode mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel II enthält, die in der Licht-emittierenden Schicht E und/oder in der mindestens einen weiteren Schicht vorliegt,



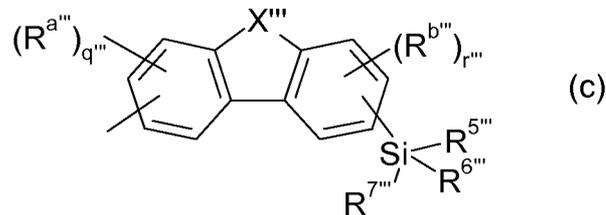
- 30 worin bedeuten:

- X  $\text{NR}^1$ , S, O,  $\text{PR}^1$ ,  $\text{SO}_2$  oder SO;
- 35  $\text{R}^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c)

5



$R^a, R^b$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylthio,  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylthio,  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ , Halogenresten, halogenierten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylresten, Carbonyl ( $-CO(R^{14})$ ), Carbonylthio ( $-C=O(SR^{14})$ ), Carbonyloxy ( $-C=O(OR^{14})$ ), Oxycarbonyl ( $-OC=O(R^{14})$ ), Thiocarbonyl ( $-SC=O(R^{14})$ ), Amino ( $-NR^{14}R^{15}$ ), OH, Pseudohalogenresten, Amido ( $-C=O(NR^{14})$ ),  $-NR^{14}C=O(R^{15})$ , Phosphonat ( $-P(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphat ( $-OP(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphin ( $-PR^{14}R^{15}$ ), Phosphinoxid ( $-P(O)R^{14}_2$ ), Sulfat ( $-OS(O)_2OR^{14}$ ), Sulfoxid ( $-S(O)R^{14}$ ), Sulfonat ( $-S(O)_2OR^{14}$ ), Sulfonyl ( $-S(O)_2R^{14}$ ), Sulfonamid ( $-S(O)_2NR^{14}R^{15}$ ),  $NO_2$ , Boronsäureestern ( $-OB(OR^{14})_2$ ), Imino ( $-C=NR^{14}R^{15}$ ), Boranresten, Stannanresten, Hydrazinresten, Hydrazone, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazogruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroximen und Borazinen;

25  $R^{14}, R^{15}, R^{16}$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl;

30  $q, r$

unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3; wobei in dem Fall, wenn q bzw. r 0 bedeuten, alle substituierbaren Positionen des Arylrests mit Wasserstoff substituiert sind,

wobei die Reste und Indices in der Gruppe der Formel (c)  $X'''$ ,  $R^{5'''}$ ,  $R^{6'''}$ ,  $R^{7'''}$ ,  $R^{a'''}$ ,  $R^{b'''}$ ,  $q'''$  und  $r'''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indices der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind leicht zugänglich und weisen, sowohl bei Einsatz als Matrixmaterialien in der Licht-emittierenden Schicht E als auch bei Einsatz in mindestens einer der weiteren Schichten einer OLED enthaltend mindestens einen Carbenkomplex der Formel (I) als Lichtemitter in Kombination mit dem (den) eigentlichen Emitter(n) der allgemeinen Formel (I) gute Effizienzen bei Einsatz in OLEDs auf und sind zur Bereitstellung von OLEDs mit langer Lebensdauer geeignet.

In Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster können die Verbindungen der Formel (II) entweder als Matrix in der Licht-emittierenden Schicht E, als Loch-/Excitonenblocker, als Elektronen-/Excitonenblocker, als Loch-Injektionsmaterialien, als Elektronen-Injektionsmaterialien, als Lochleiter und/oder als Elektronenleiter eingesetzt werden. Entsprechende Schichten von OLEDs sind dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in WO 2005/113704 oder WO 2005/019373 genannt.

#### 15 *Aufbau der erfindungsgemäßen OLED*

Die erfindungsgemäße organische Leuchtdiode (OLED) weist den folgenden Aufbau auf:

20 eine Anode (An) und eine Kathode (Ka) und eine zwischen der Anode (An) und der Kathode (Ka) angeordnete Licht-emittierende Schicht E, enthaltend mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I), sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht.

25 Geeignete weitere Schichten der erfindungsgemäßen OLED sind die dem Fachmann bekannten üblicherweise in OLEDs vorliegenden Schichten. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße OLED mindestens eine weitere Schicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: mindestens einer Blockschicht für Elektronen/Excitonen, mindestens einer Blockschicht für Löcher/Excitonen, mindestens einer Loch-Injektionsschicht, mindestens einer Lochleiterschicht, mindestens einer Elektroneninjektionsschicht und mindestens einer Elektronenleiterschicht.

35 Es ist des Weiteren möglich, dass mehrere der vorstehend genannten Funktionen (Elektronen-/Excitonenblocker, Loch-/Excitonenblocker, Loch-Injektion, Lochleitung, Elektroneninjektion, Elektronenleitung) in einer Schicht vereint sind und z. B. von einem einzigen in dieser Schicht vorliegenden Material übernommen werden. Beispielsweise kann ein in der Lochleiterschicht eingesetztes Material in einer Ausführungsform gleichzeitig Excitonen und/oder Elektronen blocken.

40 Des Weiteren können die einzelnen der vorstehend genannten Schichten der OLED wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die

Lochleiterschicht aus einer Schicht aufgebaut sein, in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden, und einer Schicht, die die Löcher von der Loch injizierenden Schicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronenleitungsschicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektronen-Injektionsschicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturresistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß als Emittersubstanzen verwendeten organischen Verbindungen angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte z. B. das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Lochleiterschicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein, und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der Elektronenleiterschicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sei, soweit die vorstehend genannten Schichten in den erfindungsgemäßen OLEDs vorliegen.

Die erfindungsgemäße OLED kann z. B. – in einer bevorzugten Ausführungsform - aus den folgenden Schichten aufgebaut sein:

1. Anode
2. Lochleiterschicht
3. Licht-emittierende Schicht
4. Blockschicht für Löcher/Excitonen
5. Elektronenleiterschicht
6. Kathode

Es sind auch von dem vorstehend genannten Aufbau verschiedene Schichtenfolgen möglich, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise ist es möglich, dass die OLED nicht alle der genannten Schichten aufweist, zum Beispiel ist eine OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (6) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Lochleiterschicht) und (4) (Blockschicht für Löcher/Excitonen) und (5) (Elektronenleiterschicht) durch die angrenzenden Schichten übernommen werden. OLEDs, die die Schichten (1), (2), (3) und (6) bzw. die Schichten (1), (3), (4), (5) und (6) aufweisen, sind ebenfalls geeignet. Des Weiteren können die OLEDs zwischen der Anode (1) und der Lochleiterschicht (2) eine Blockschicht für Elektronen/Excitonen aufweisen.

Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metalllegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle  
5 umfassen die Metalle der Gruppen Ib, IVa, Va und VIa des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppe VIIIa. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen IIb, IIIb und IVb des Periodensystems der Elemente (alte IUPAC-Version) eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO). Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches  
10 Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können. Bevorzugt wird als Material für die Anode (1) ITO eingesetzt.

15 Geeignete Lochleitermaterialien für die Schicht (2) der erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise  
20 eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus tris-[N-(1-naphthyl)-N-(phenylamino)]triphenylamin (1-NaphDATA), 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl ( $\alpha$ -NPD), N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]-cyclohexan (TAPC), N,N'-Bis(4-methylphenyl)-N,N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-  
25 phenylendiamin (PDA),  $\alpha$ -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methyl-phenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-Tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin  
30 (TTB), 4,4',4''-tris(N,N-Diphenylamino)triphenylamin (TDTA), Porphyrinverbindungen und Phthalocyaninen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen und Polyanilinen. Es ist ebenfalls möglich, Löcher transportierende Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Moleküle in  
35 Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

Weiterhin können - in einer bevorzugten Ausführungsform - die vorstehend als Emittermaterialien genannten Carben-Komplexe der Formel (I) als Lochleitermaterialien  
40 eingesetzt werden, wobei die Bandlücke des mindestens einen Lochleitermaterials im Allgemeinen größer ist als die Bandlücke des eingesetzten Emittermaterials. Dabei ist

unter Bandlücke im Sinne der vorliegenden Anmeldung die Triplett-Energie zu verstehen.

Die Licht-emittierende Schicht (3) enthält mindestens einen Carbenkomplex der Formel (I) als Emittermaterial. Dieser kann allein oder gemeinsam mit mindestens einem Matrixmaterial in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Geeignete Matrixmaterialien sind z.B. Phenothiazin-S,S-dioxidderivate oder Verbindungen, die aromatische oder heteroaromatische über Carbonyl-Gruppen enthaltende Gruppen verbundene Ringe enthalten, wie sie in WO2006/100298 offenbart sind. In einer Ausführungsform wird ein weiterer Carbenkomplex der Formel (I) als Matrixmaterial eingesetzt, wobei die Bandlücke des als Matrixmaterial eingesetzten Carbenkomplexes im Allgemeinen größer ist als die Bandlücke des Emittermaterials. In einer weiteren Ausführungsform wird eine Verbindung der Formel (II) als Matrixmaterial eingesetzt, wobei bevorzugt als Matrixmaterial geeignete Verbindungen der Formel (II) nachstehend genannt sind.

15

Die Blockschicht für Löcher/Excitonen (4) kann üblicherweise in OLEDs eingesetzte Lochblockermaterialien aufweisen wie 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathocuproin, (BCP)), Bis-(2-methyl-8-chinolinato)-4-phenyl-phenylato)-aluminium(III) (BAIq), Phenothiazin-S,S-dioxidderivate und 1,3,5-tris(N-Phenyl-2-benzylimidazol)-benzol (TPBI), wobei TPBI auch als Elektronen-leitendes Material geeignet ist.

20

Des Weiteren kann die Blockschicht für Löcher/Excitonen eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) aufweisen, wobei bevorzugt als Lochblocker-/Excitonenblockermaterialien geeignete Verbindungen der Formel (II) nachstehend genannt sind.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine erfindungsgemäße OLED umfassend die Schichten (1) Anode, (2) Lochleiterschicht, (3) Licht-emittierende Schicht, (4) Blockschicht für Löcher/Excitonen, (5) Elektronenleiterschicht und (6) Kathode, sowie gegebenenfalls weitere Schichten, wobei die Licht-emittierende Schicht (3) mindestens einen Carbenkomplex der Formel (I) und die Blockschicht für Löcher/Excitonen mindestens eine Verbindung der Formel (II) enthält.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine erfindungsgemäße OLED umfassend die Schichten (1) Anode, (2) Lochleiterschicht, (3) Licht-emittierende Schicht, (4) Blockschicht für Löcher/Excitonen, (5) Elektronenleiterschicht und (6) Kathode, sowie gegebenenfalls weitere Schichten, wobei die Licht-emittierende Schicht (3) mindestens einen Carbenkomplex der Formel (I) und mindestens eine Verbindung der Formel (II) und die Blockschicht für Löcher/Excitonen mindestens eine Verbindung der Formel (II) enthält.

40

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine erfindungsgemäße OLED umfassend die Schichten (1) Anode, (2) Lochleiterschicht und/oder (2') Blockschicht für Elektronen/Excitonen (die OLED kann sowohl die Schichten (2) und (2') als auch entweder die Schicht (2) oder die Schicht (2') enthalten), (3) Lichtemittierende Schicht, (4) Blockschicht für Löcher/Excitonen, (5) Elektronenleiterschicht und (6) Kathode, sowie gegebenenfalls weitere Schichten, wobei die Blockschicht für Elektronen/Excitonen und/oder die Lochleiterschicht und gegebenenfalls die Lichtemittierende Schicht (3) mindestens eine Verbindung der Formel (II) enthält.

10 Geeignete Elektronenleitermaterialien für die Schicht (5) der erfindungsgemäßen OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie 2,2', 2''-(1,3,5-phenylen)tris-[1-phenyl-1H-benzimidazol] (TPBI), Tris(8-chinolinolato)aluminium (Alq<sub>3</sub>),  
Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (DDPA = BCP) oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (DPA) und Azol-  
15 verbindungen wie 2-(4-Biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazol (TAZ). Dabei kann die Schicht (5) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Excitons an den Grenzflächen der Schichten der OLED zu vermeiden. Vorzugsweise verbessert die Schicht (5) die Be-  
20 weglichkeit der Elektronen und reduziert ein Quenchen des Excitons. In einer bevorzugten Ausführungsform wird TPBI als Elektronenleitermaterial eingesetzt.

Von den vorstehend als Lochleitermaterialien und Elektronenleitermaterialien genannten Materialien können einige mehrere Funktionen erfüllen. Zum Beispiel sind einige  
25 der Elektronen leitenden Materialien gleichzeitig Löcher blockende Materialien, wenn sie ein tief liegendes HOMO aufweisen. Diese können z. B. in der Blockschicht für Löcher/Excitonen (4) eingesetzt werden. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass die Funktion als Loch/Excitonenblocker von der Schicht (5) mit übernommen wird, so dass die Schicht (4) entfallen kann.

30 Die Ladungstransportschichten können auch elektronisch dotiert sein, um die Transporteigenschaften der eingesetzten Materialien zu verbessern, um einerseits die Schichtdicken großzügiger zu gestalten (Vermeidung von Pinholes/Kurzschlüssen) und um andererseits die Betriebsspannung des Devices zu minimieren. Beispielsweise  
35 können die Lochleitermaterialien mit Elektronenakzeptoren dotiert werden, zum Beispiel können Phthalocyanine bzw. Arylamine wie TPD oder TDTA mit Tetrafluortetracyanquinodimethan (F4-TCNQ) dotiert werden. Die Elektronenleitermaterialien können zum Beispiel mit Alkalimetallen dotiert werden, beispielsweise Alq<sub>3</sub> mit Lithium. Die elektronische Dotierung ist dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in W. Gao,  
40 A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-dotierte organische Schichten); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett., Vol. 82,

No. 25, 23 June 2003 und Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103 offenbart.

Die Kathode (6) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen Ladungsträgern dient. Geeignete Materialien für die Kathode sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe Ia, zum Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe IIa, zum Beispiel Calcium, Barium oder Magnesium, Metallen der Gruppe IIb des Periodensystems der Elemente (alte IUPAC-Version), umfassend die Lanthaniden und Aktiniden, zum Beispiel Samarium. Des Weiteren können auch Metalle wie Aluminium oder Indium, sowie Kombinationen aller genannten Metalle eingesetzt werden. Weiterhin können Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.

Die OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2) und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Transport der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinander anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analoger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3) und der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu erleichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen. Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (6) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:

- eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löchertransportierenden Schicht (2);
- eine Blockschicht für Elektronen zwischen der Löchertransportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
- eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (5) und der Kathode (6).

Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die einzelnen Schichten sind dem Fachmann bekannt und z.B. in WO 00/70655 offenbart.

Des Weiteren ist es möglich, dass einige der in der erfindungsgemäßen OLED eingesetzten Schichten oberflächenbehandelt sind, um die Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten

ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz und Lebensdauer zu erhalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen OLED kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird die erfindungsgemäße OLED durch aufeinander folgende Dampfabscheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas, anorganische Halbleiter oder Polymerfilme. Zur Dampfabscheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische Verdampfung, Chemical Vapor Deposition (CVD), Physical Vapor Deposition (PVD) und andere. In einem alternativen Verfahren können die organischen Schichten der OLED aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln aufgetragen werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungs-techniken angewendet werden.

Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (1) 50 bis 500 nm, bevorzugt 100 bis 200 nm; Löcher-leitende Schicht (2) 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 80 nm, Licht-emittierende Schicht (3) 1 bis 100 nm, bevorzugt 10 bis 80 nm, Blockschicht für Löcher/Excitonen (4) 2 bis 100 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, Elektronen-leitende Schicht (5) 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 80 nm, Kathode (6) 20 bis 1000 nm, bevorzugt 30 bis 500 nm. Die relative Lage der Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in der erfindungsgemäßen OLED in Bezug zur Kathode und somit das Emissionsspektrum der OLED können u. a. durch die relative Dicke jeder Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Lage der Rekombinationszone auf die optische Resonatoreigenschaft der Diode und damit auf die Emissionswellenlänge des Emitters abgestimmt ist. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in der OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann bekannt. Es ist möglich, dass die Elektronen-leitende Schicht und/oder die Löcher leitende Schicht größere Dicken als die angegebenen Schichtdicken aufweisen, wenn sie elektrisch dotiert sind.

Erfindungsgemäß enthält die Licht-emittierende Schicht E und/oder mindestens eine der weiteren in der erfindungsgemäßen OLED gegebenenfalls vorliegenden Schichten mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II). Während die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) in der Licht-emittierenden Schicht E als Matrixmaterial gemeinsam mit mindestens einem Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I) vorliegt, kann die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) in der mindestens einen weiteren Schicht der erfindungsgemäßen OLED jeweils allein oder gemeinsam mit mindestens einem der weiteren für die entsprechenden Schichten geeigneten vorstehend genannten Materialien eingesetzt werden.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl sind Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Bevorzugt sind C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylreste, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylreste. Die Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt oder cyclisch sein, wobei die Alkylreste im Falle von cyclischen Alkylresten mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Des Weiteren können die Alkylreste mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, Halogen, bevorzugt F, und C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, das wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann, substituiert sein. Geeignete Arylsubstituenten sowie geeignete Alkoxy- und Halogensubstituenten sind nachstehend genannt. Beispiele für geeignete Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl sowie mit C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl-, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy- und/oder Halogen, insbesondere F, substituierte Derivate der genannten Alkylgruppen, zum Beispiel CF<sub>3</sub>. Dabei sind sowohl die n-Isomere der genannten Reste als auch verzweigte Isomere wie Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Neopentyl, 3,3-Dimethylbutyl, 3-Ethylhexyl usw. mit umfasst. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, tert-Butyl und CF<sub>3</sub>.

Beispiele für geeignete cyclische Alkylgruppen, die ebenfalls unsubstituiert oder mit den vorstehend bezüglich der Alkylgruppen genannten Resten substituiert sein können, sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl und Cyclodecyl. Gegebenenfalls kann es sich auch um polycyclische Ringssysteme handeln, wie Decalinyl, Norbornyl, Bornanyl oder Adamantyl.

Geeignete C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy- und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylthiogruppen leiten sich entsprechend von den vorstehend genannten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylresten ab. Beispielsweise sind hier zu nennen OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> sowie SCH<sub>3</sub>, SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Dabei sind unter C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> sowohl die n-Isomere als auch verzweigte Isomere wie iso-Propyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl und 2-Ethylhexyl umfasst. Besonders bevorzugte Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppen sind Methoxy, Ethoxy, n-Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy und SCH<sub>3</sub>.

Geeignete Halogenreste oder Halogensubstituenten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor, Chlor und Brom, besonders bevorzugt Fluor und Chlor, ganz besonders bevorzugt Fluor.

Geeignete Pseudohalogenreste im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind CN, SCN, OCN, N<sub>3</sub> und SeCN zu verstehen, wobei CN und SCN bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt ist CN.

Als C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl werden in der vorliegenden Erfindung Reste bezeichnet, die von monocyclischen, bicyclischen oder tricyclischen Aromaten abgeleitet sind, die keine Ringheteroatome enthalten. Sofern es sich nicht um monocyclische Systeme handelt, ist bei der Bezeichnung Aryl für den zweiten Ring auch die gesättigte Form (Perhydroform)

oder die teilweise ungesättigte Form (beispielsweise die Dihydroform oder Tetrahydroform), sofern die jeweiligen Formen bekannt und stabil sind, möglich. Das heißt, die Bezeichnung Aryl umfasst in der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen sowohl beide als auch alle drei Reste aromatisch sind, als auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen nur ein Ring aromatisch ist, sowie tricyclische Reste, worin zwei Ringe aromatisch sind. Beispiele für Aryl sind: Phenyl, Naphthyl, Indanyl, 1,2-Dihydronaphthenyl, 1,4-Dihydronaphthenyl, Indenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthyl. Besonders bevorzugt sind C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste, zum Beispiel Phenyl oder Naphthyl, ganz besonders bevorzugt C<sub>6</sub>-Arylreste, zum Beispiel Phenyl.

Die C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylreste können unsubstituiert sein oder mit einem oder mehreren weiteren Resten substituiert sein. Geeignete weitere Reste sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung nachstehend genannt sind. Bevorzugt sind die C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, CN, CF<sub>3</sub>, F oder Aminogruppen (NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>, wobei geeignete Reste R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> vorstehend genannt sind), substituiert. Weitere bevorzugte Substitutionen der C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylreste sind abhängig von dem Einsatzzweck der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und sind nachstehend genannt.

Geeignete C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryloxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylthioester leiten sich entsprechend von den vorstehend genannten C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylresten ab. Besonders bevorzugt sind Phenoxy und Phenylthio.

Unter unsubstituiertem oder substituiertem Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen sind monocyclische, bicyclische oder tricyclische Heteroaromaten zu verstehen, die sich zum Teil vom vorstehend genannten Aryl ableiten lassen, in dem im Aryl-Grundgerüst mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Besonders bevorzugt weisen die Heteroarylreste 5 bis 13 Ringatome auf. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst der Heteroarylreste ausgewählt aus Systemen wie Pyridin und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Thiophen, Pyrrol, Imidazol oder Furan. Diese Grundgerüste können gegebenenfalls mit einem oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten anelliert sein. Geeignete anellierte Heteroaromaten sind Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen substituiert sein, wobei geeignete Substituenten dieselben sind, die bereits unter der Definition von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl genannt wurden. Bevorzugt sind die Heteroarylreste jedoch unsubstituiert. Geeignete Heteroarylreste sind zum Beispiel Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl und Imidazol-2-yl sowie die entsprechenden benzanellierten Reste, ins-

besondere Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl.

5 Unter Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung die folgenden Gruppen zu verstehen:

$C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylthio,  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylthio,  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ , Halogenresten, halogenierten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylresten, Carbonyl ( $-CO(R^{14})$ ), Carbonylthio ( $-C=O(SR^{14})$ ), Carbonyloxy ( $-C=O(OR^{14})$ ), Oxycarbonyl ( $-OC=O(R^{14})$ ), Thiocarbonyl ( $-SC=O(R^{14})$ ), Amino ( $-NR^{14}R^{15}$ ), OH, Pseudohalogenresten, Amido ( $-C=O(NR^{14})$ ),  $-NR^{14}C=O(R^{15})$ , Phosphonat ( $-P(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphat ( $-OP(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphin ( $-PR^{14}R^{15}$ ), Phosphinoxid ( $-P(O)R^{14}_2$ ), Sulfat ( $-OS(O)_2OR^{14}$ ), Sulfoxid ( $-S(O)R^{14}$ ), Sulfonat ( $-S(O)_2OR^{14}$ ), Sulfonyl ( $-S(O)_2R^{14}$ ), Sulfonamid ( $-S(O)_2NR^{14}R^{15}$ ),  $NO_2$ , Boronsäureestern ( $-OB(OR^{14})_2$ ), Imino ( $-C=NR^{14}R^{15}$ ), Boranresten, Stannanresten, Hydrazinresten, 10 Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximine, Alane, Germane, Boroxime und Borazine;

Bevorzugte Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

20  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxy, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, besonders bevorzugt Ethoxy oder Methoxy;  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryloxy, bevorzugt  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenyloxy;  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ , wobei  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; 25 besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  oder  $R^{16}$  substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  substituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind; Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F oder Cl, ganz besonders bevorzugt F, halogenierten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylresten, bevorzugt halogenierten  $C_1$ - $C_6$ -Alkylresten, ganz besonders bevorzugt fluorierten  $C_1$ - $C_6$ -Alkylresten, z. B.  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_2$  oder  $C_2F_5$ ; Amino, bevorzugt Dimethylamino, Diethylamino oder Diphenylamino; OH, Pseudohalogenresten, bevorzugt CN, SCN oder OCN, besonders bevorzugt CN,  $-C(O)OC_1$ - $C_4$ -Alkyl, bevorzugt  $-C(O)OMe$ ,  $P(O)R_2$ , bevorzugt  $P(O)Ph_2$  oder  $SO_2R_2$ , bevorzugt  $SO_2Ph$ .

35 Ganz besonders bevorzugte Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Phenyloxy, halogeniertem  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, bevorzugt  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_2$ ,  $C_2F_5$ , Halogen, bevorzugt F, CN,  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ , wobei geeignete Reste  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  bereits genannt sind, Diphenylamino,  $-C(O)OC_1$ - $C_4$ - 40 Alkyl, bevorzugt  $-C(O)OMe$ ,  $P(O)Ph_2$ ,  $SO_2Ph$ .

Durch die vorstehend genannten Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung soll nicht ausgeschlossen werden, dass auch weitere der vorstehend genannten Reste und

Gruppen eine Donor- oder Akzeptorwirkung aufweisen können. Beispielsweise handelt es sich bei den vorstehend genannten Heteroarylresten ebenfalls um Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung und bei den C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylresten handelt es sich um Gruppen mit Donorwirkung.

5

Die in den vorstehend genannten Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung erwähnten Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> haben die bereits vorstehend erwähnten Bedeutungen, d. h. R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> bedeuten unabhängig voneinander:

- 10 Substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, wobei geeignete und bevorzugte Alkyl- und Arylreste vorstehend genannt sind. Besonders bevorzugt bedeuten die Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl oder i-Propyl, Phenyl. In einer bevorzugten Ausführungsform – im Falle von SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup> – bedeuten R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> bevorzugt unabhängig voneinander
- 15 substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> oder R<sup>16</sup> substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> substituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind.

20

Die in der vorliegenden Anmeldung des Weiteren verwendeten Ausdrücke elektronenschiebende Substituenten und elektronenziehende Substituenten sind Substituenten mit Donorwirkung (elektronenschiebende Substituenten) bzw. Substituenten mit Akzeptorwirkung (elektronenziehende Substituenten). Geeignete elektronenschiebende und

25 elektronenziehende Substituenten sind somit die vorstehend bereits bezüglich der Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung genannten Substituenten.

#### *Verbindungen der Formel (II)*

- 30 Bei den Verbindungen der Formel (II) handelt es sich um Disilylverbindungen, worin die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen aufweisen:

X NR<sup>1</sup>, S, O, PR<sup>1</sup>, SO<sub>2</sub>, oder SO, bevorzugt NR<sup>1</sup>, S, O;

- 35 R<sup>1</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen; bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind;
- 40

- $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$   
 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c);
- 5  
 bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste  $R^2, R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5, R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind, und/oder
- 10  
 einer der Reste  $R^2, R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5, R^6$  oder  $R^7$  ist ein Rest der Struktur (c);
- $R^a, R^b$   
 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete und bevorzugte Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung vorstehend genannt sind;
- 15
- $R^{14}, R^{15}, R^{16}$   
 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, wobei  $R^{14}, R^{15}$  und  $R^{16}$  besonders bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}, R^{15}$  oder  $R^{16}$  substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}, R^{15}$  und  $R^{16}$  substituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind;
- 20  
 25  
 30
- q,r  
 unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3, wobei, wenn q bzw. r 0 sind, alle substituierbaren Positionen des Arylrests Wasserstoffatome tragen, bevorzugt 0.
- 35
- In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode, worin die Gruppe  $X NR^1$  bedeutet, wobei der Rest  $R^1$  bereits vorstehend definiert wurde, worin mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^7, R^a$  oder  $R^b$  in den Verbindungen der Formel (II) mindestens ein Heteroatom enthält. Bevorzugte Heteroatome sind N, Si, Halogen, insbesondere F oder Cl, O, S oder P. Das Heteroatom kann in Form eines Substituenten an mindestens einem der Reste  $R^1$  bis  $R^7, R^a$  oder
- 40

$R^b$  bzw. in Form eines Teils eines Substituenten vorliegen oder in dem Grundgerüst mindestens eines der Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  oder  $R^b$  vorliegen. Geeignete Substituenten oder Grundgerüste sind dem Fachmann bekannt und unter den Definitionen der Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  oder  $R^b$  genannt.

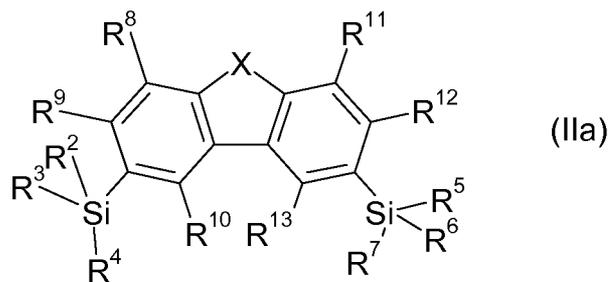
5

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine organische Leuchtdiode gemäß der vorliegenden Erfindung, worin mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  in den Verbindungen der Formel (II) substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugte Arylreste und deren Substituenten wurden bereits vorstehend genannt.

10

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode, worin die Verbindung der allgemeinen Formel (II) eine 3,6-Disilyl-substituierte Verbindung der allgemeinen Formel (IIa) ist:

15



worin bedeuten:

20 X  $NR^1$ , S, O,  $PR^1$ ,  $SO_2$  oder SO; bevorzugt  $NR^1$ , S oder O; besonders bevorzugt  $NR^1$ ;

$R^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen; bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind;

30

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c);

35

5 bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind, und/oder einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ist ein Rest der Struktur (c);

10  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$   
 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die für  $R^a$  und  $R^b$  genannten Bedeutungen, das heißt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung vorstehend genannt sind; bevorzugt Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ ; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl,  $CF_3$  oder  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$  wobei  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  oder  $R^{16}$  substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  substituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind;

25 und die weiteren Reste und Indices  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die in den erfindungsgemäßen organischen Leuchtdioden eingesetzten Verbindungen der Formel (II) für die Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  und  $R^b$  sowie die Gruppe X die folgenden Bedeutungen auf:

X  $NR^1$ ;

35  $R^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind;

40

$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$

5 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c), bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl; wobei in einer Ausführungsform mindestens einer der Reste  $R^2, R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5, R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, bedeutet; wobei bevorzugte Substituenten vorstehend genannt sind;

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$

15 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die für  $R^a$  und  $R^b$  genannten Bedeutungen, das heißt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung bereits vorstehend genannt sind; bevorzugt Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl oder  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ ; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl,  $CF_3$  oder  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ ;

$R^{14}, R^{15}, R^{16}$

25 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, wobei  $R^{14}, R^{15}$  und  $R^{16}$  besonders bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}, R^{15}$  oder  $R^{16}$  substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}, R^{15}$  und  $R^{16}$  substituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind.

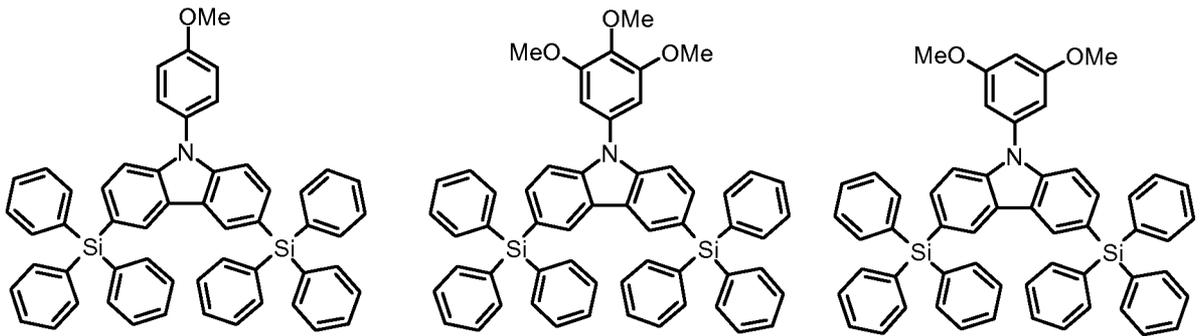
Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) für den Einsatz in den erfindungsgemäßen OLEDs sind nachstehend aufgeführt:

40

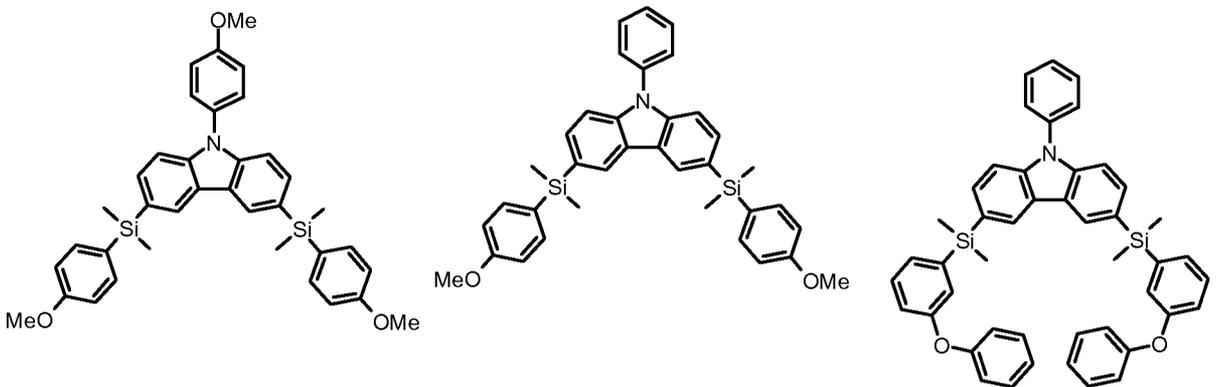
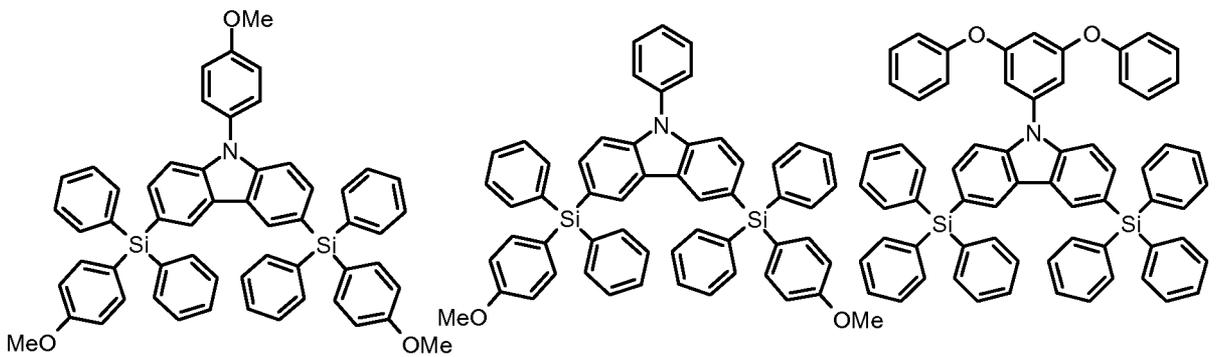
- i) Bevorzugte Verbindungen der Formel (II), worin X NR<sup>1</sup> oder PR<sup>1</sup> bedeutet (im Folgenden sind die bevorzugten Carbazolderivate (X = NR<sup>1</sup>) dargestellt). Von der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls solche Verbindungen umfasst, worin das N in den nachfolgenden Formeln durch P ersetzt ist (X = PR<sup>1</sup>):

5

- ia) Verbindungen der Formel (II), die besonders bevorzugt als Matrix und/oder Elektronen/Excitonenblocker geeignet sind:

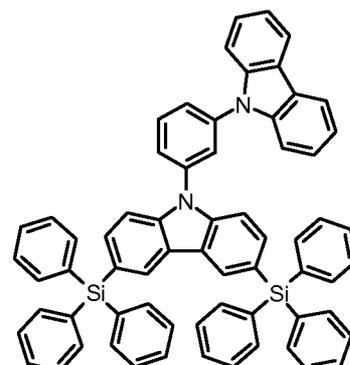
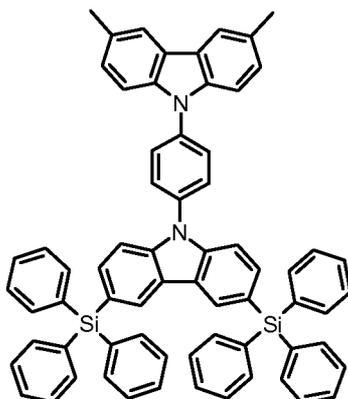
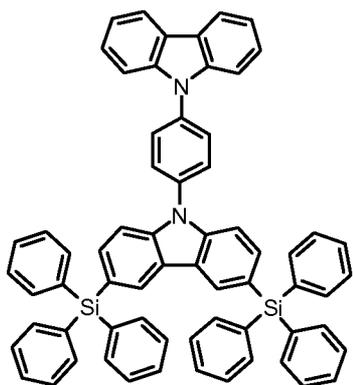
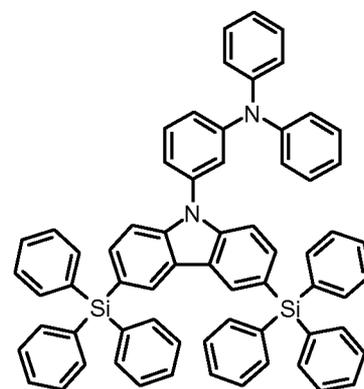
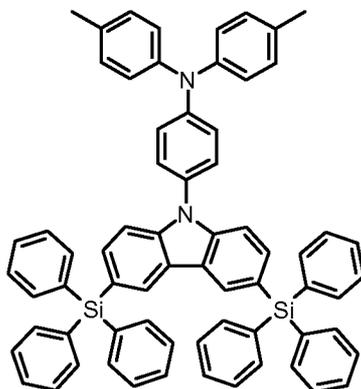
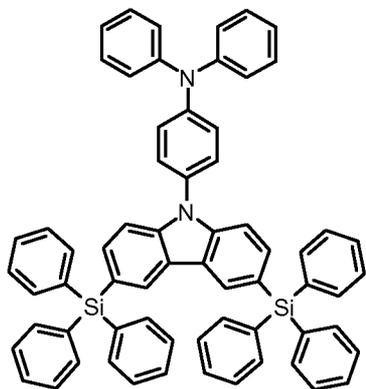


10

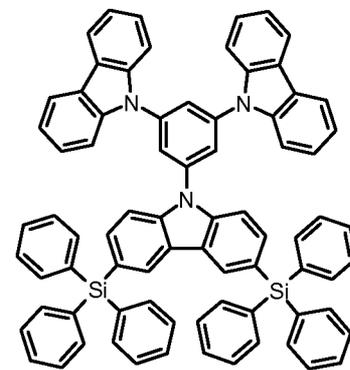
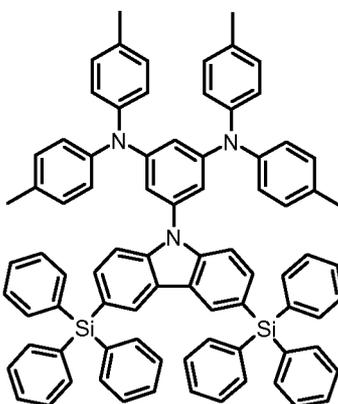
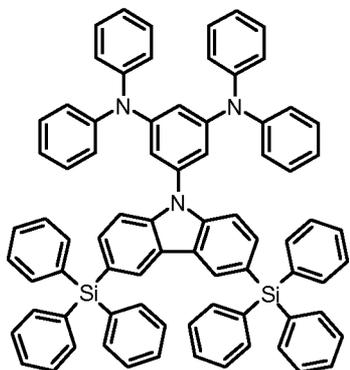


15

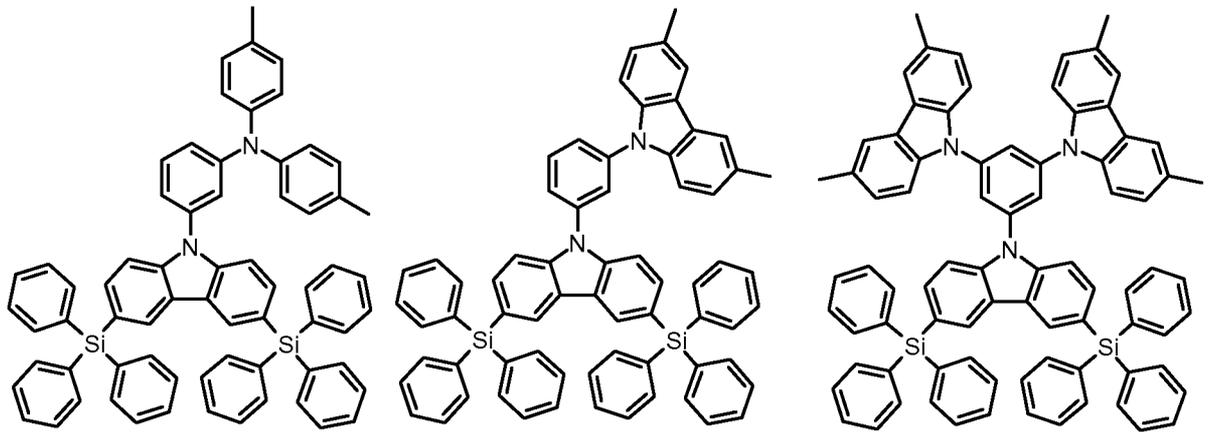
23



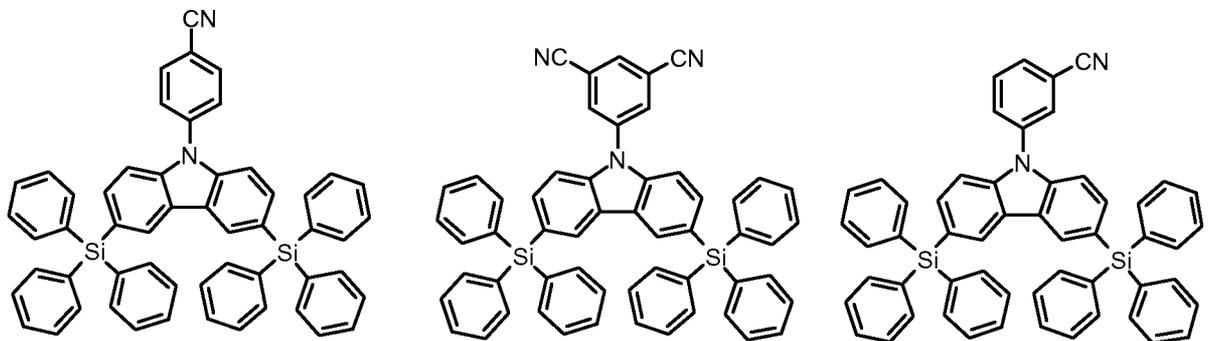
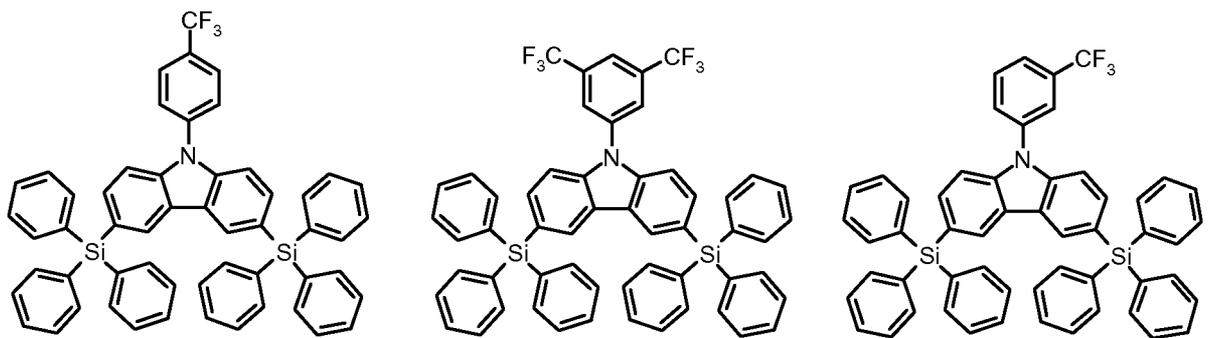
5



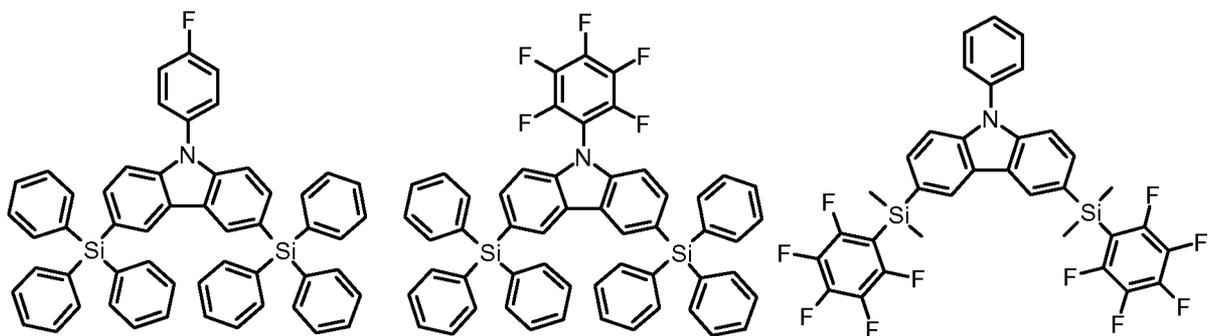
10

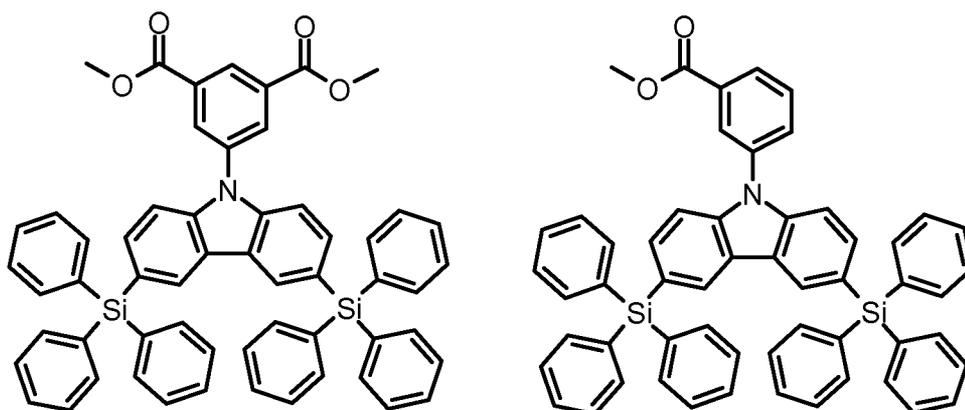
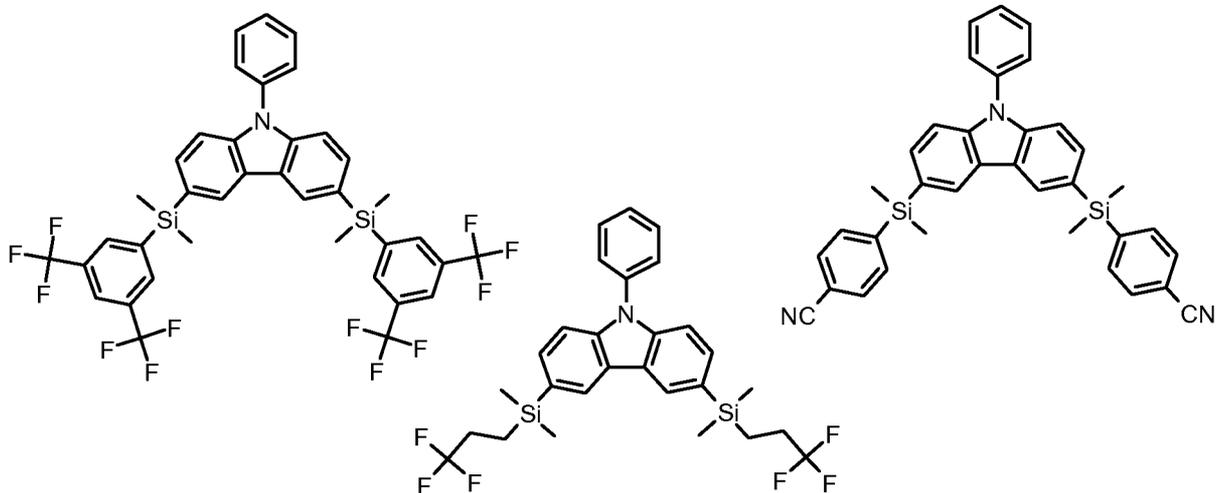


5 ib) Verbindungen der Formel (II), die besonders bevorzugt als Matrix und/oder Loch/Excitonenblocker geeignet sind:

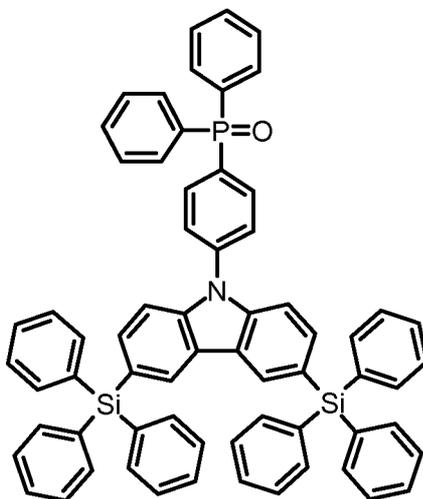


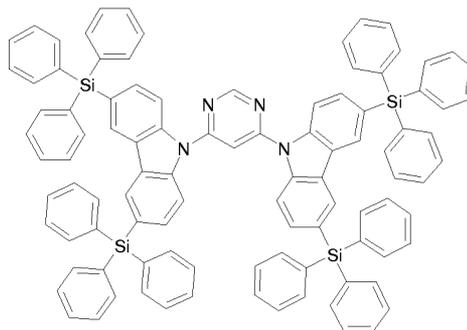
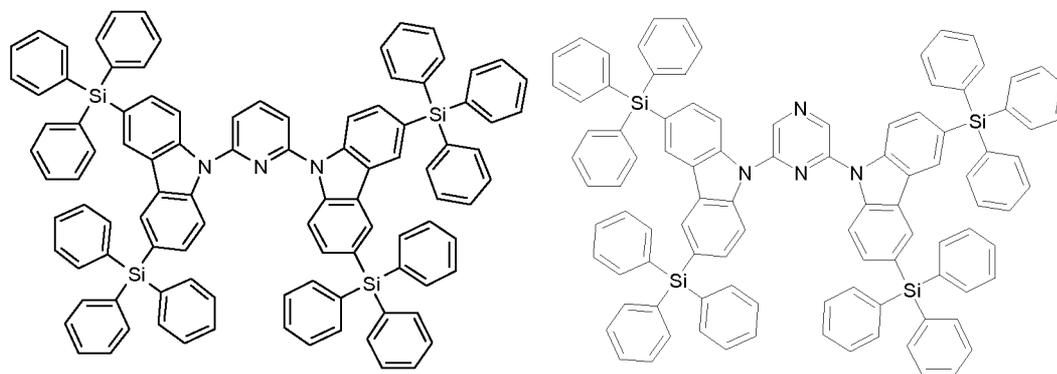
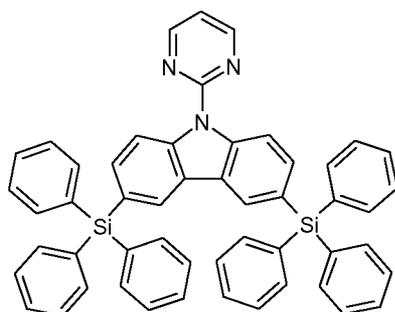
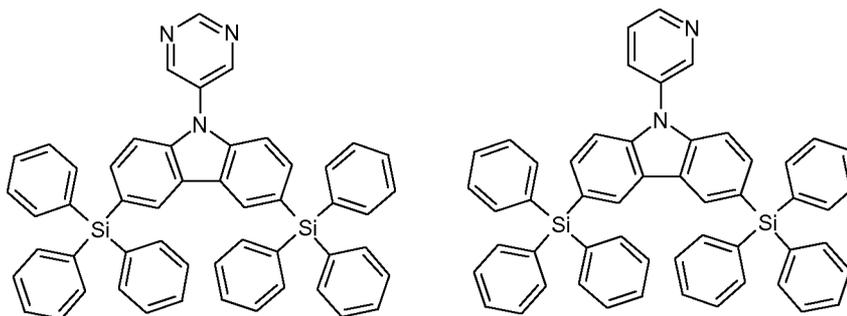
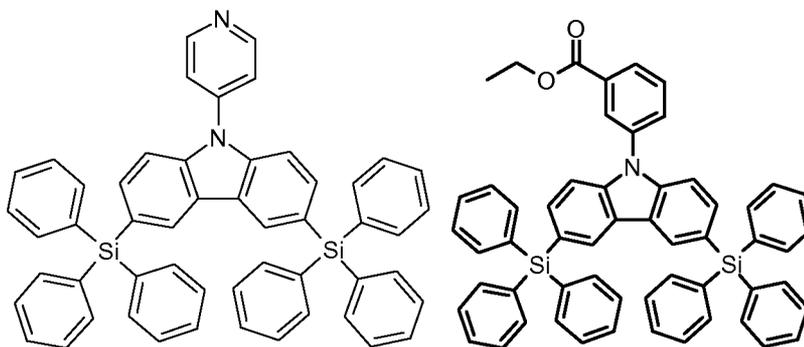
10



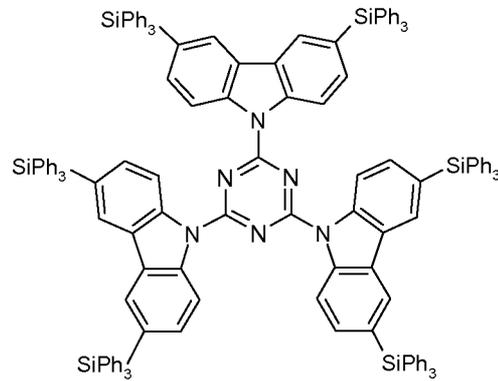


5



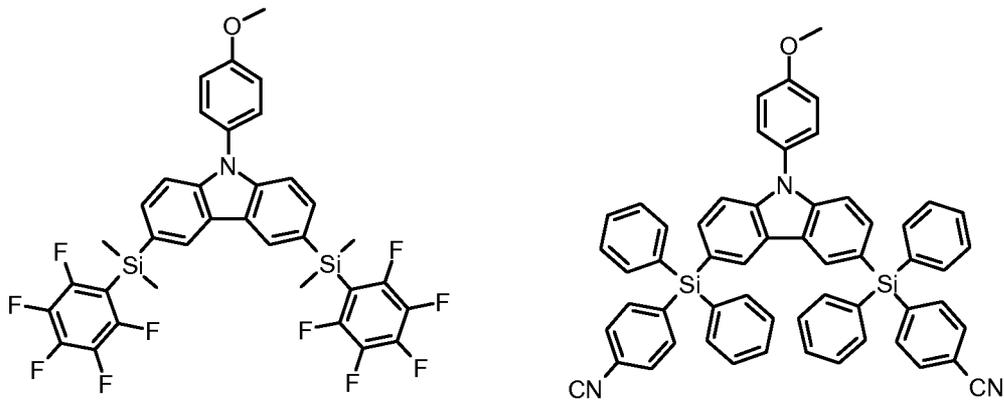


27

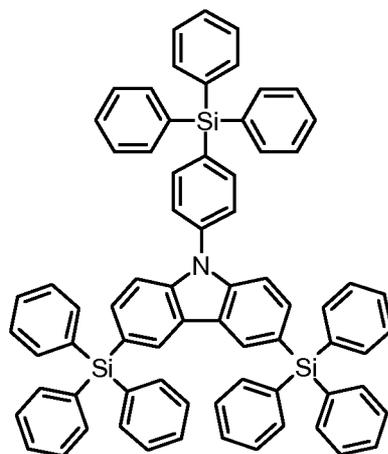
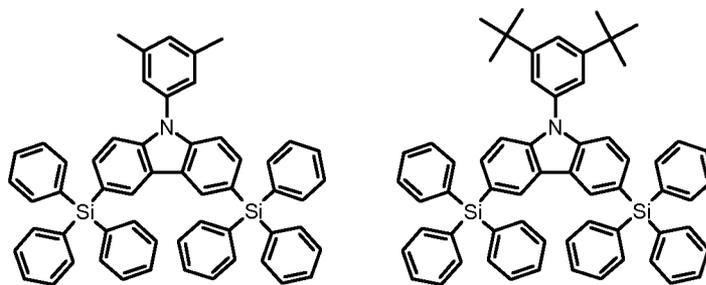
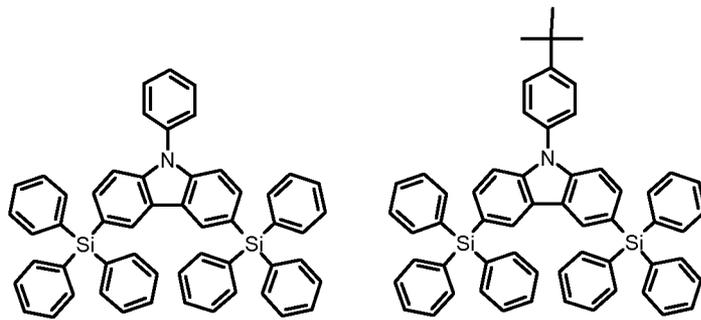


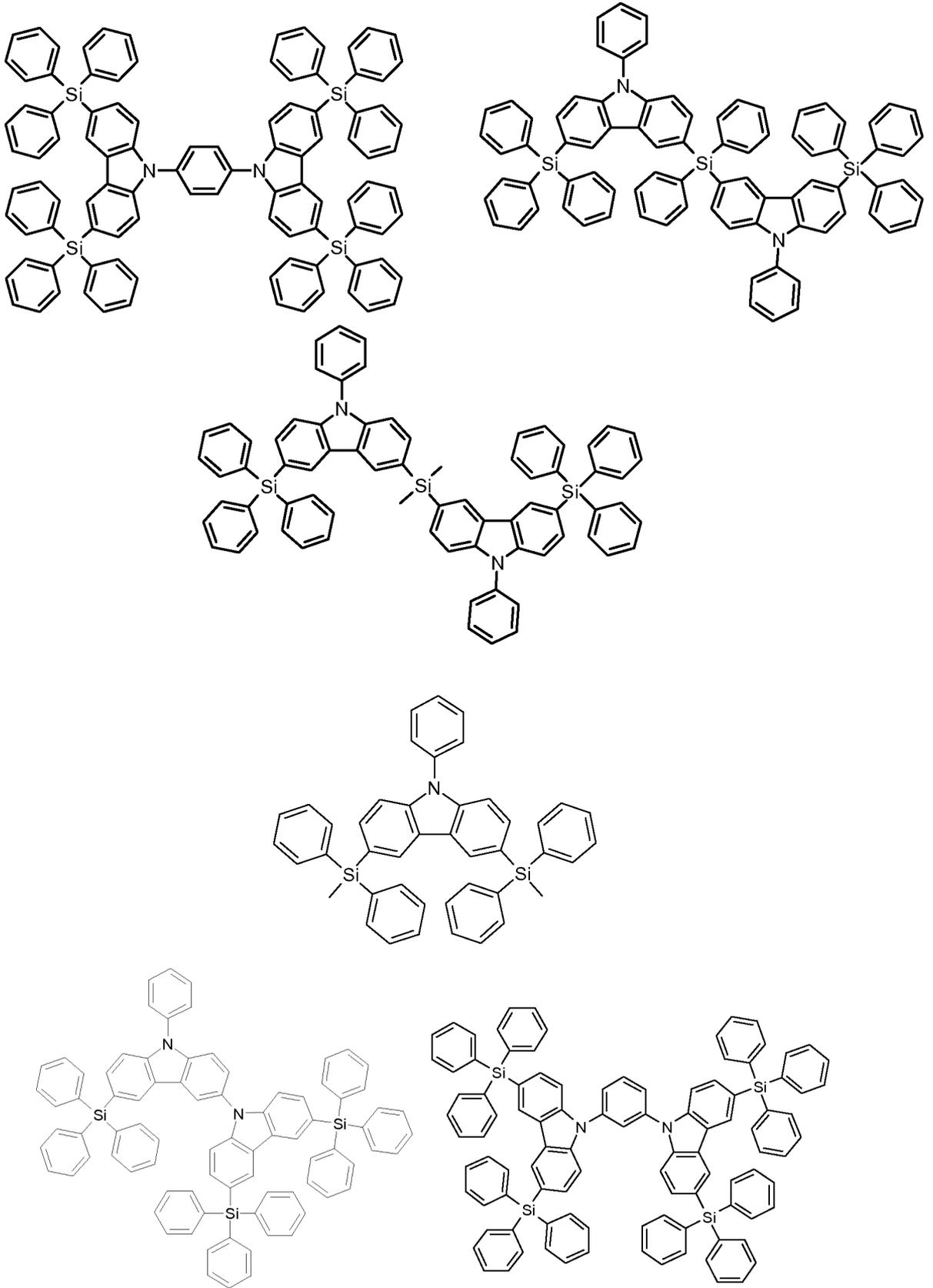
ic) Verbindungen der Formel (II), die besonders bevorzugt als Matrix geeignet sind:

5

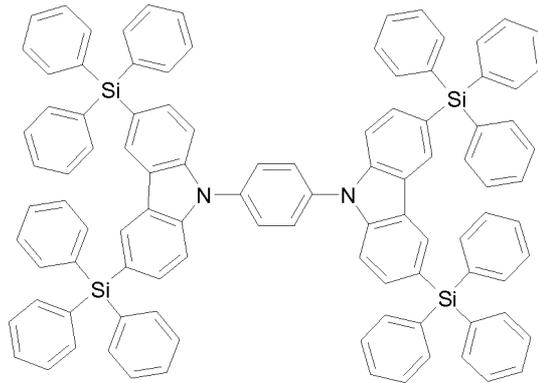
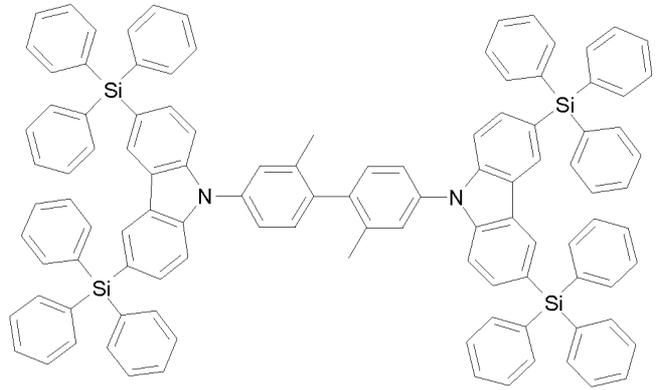
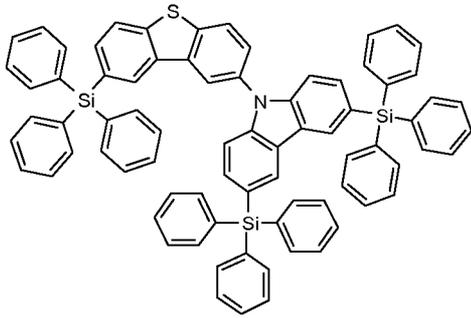


10 id) weitere bevorzugte Verbindungen der Formel (II), die besonders bevorzugt als Matrix und/oder Loch/Excitonenblocker und/oder Elektronen/Excitonenblocker geeignet eingesetzt werden.





30

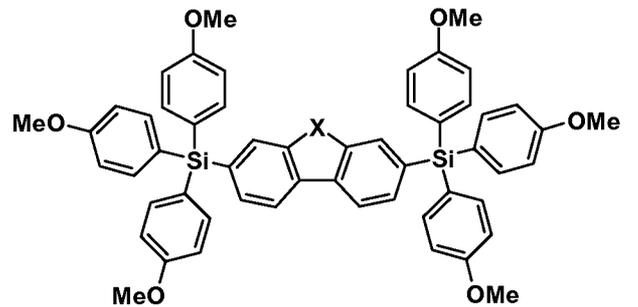
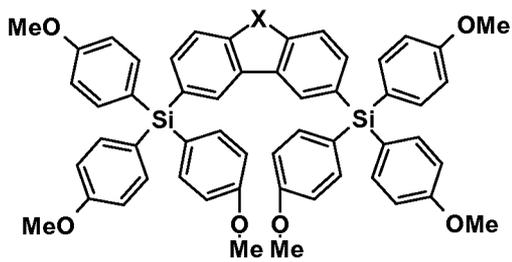
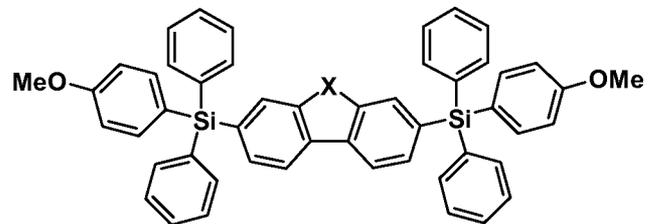
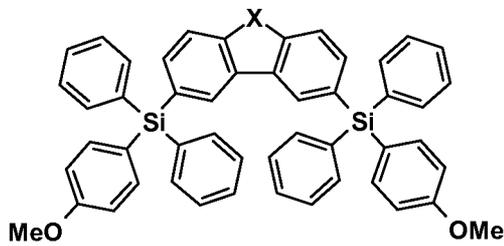


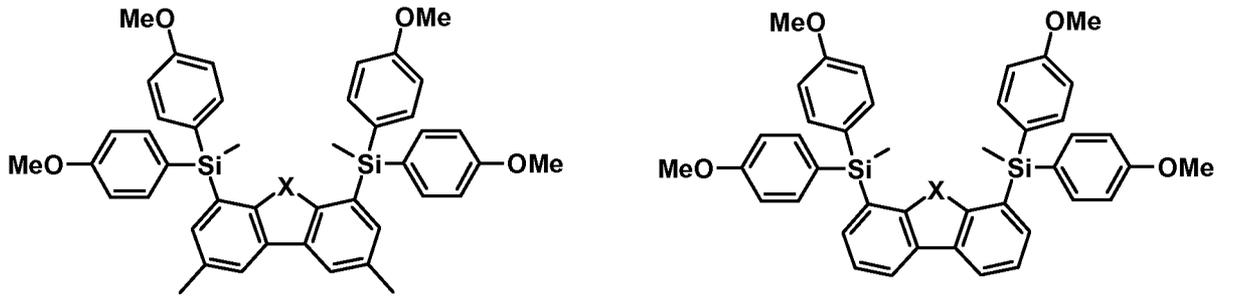
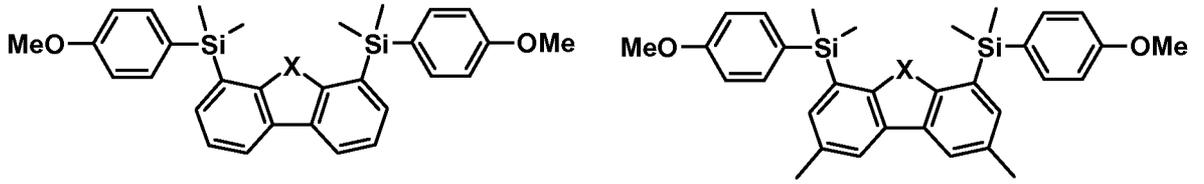
5

ii) Bevorzugte Verbindungen der Formel (II), worin X O, S, SO, SO<sub>2</sub> bedeutet:

ii a) Verbindungen der Formel (II), die besonders bevorzugt als Matrix und/oder Elektronen/Excitonenblocker geeignet sind:

10

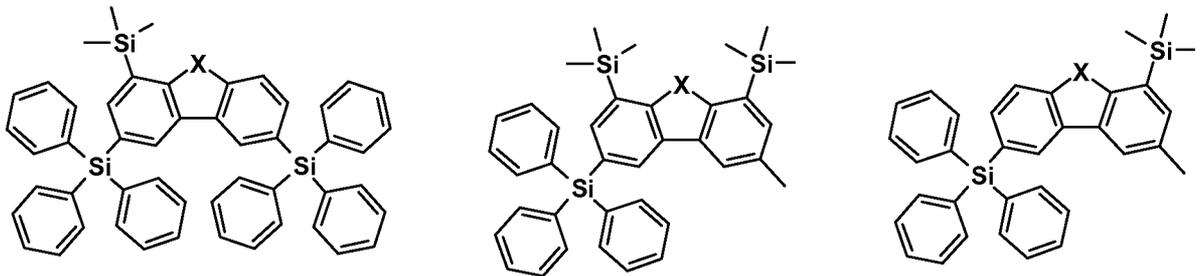
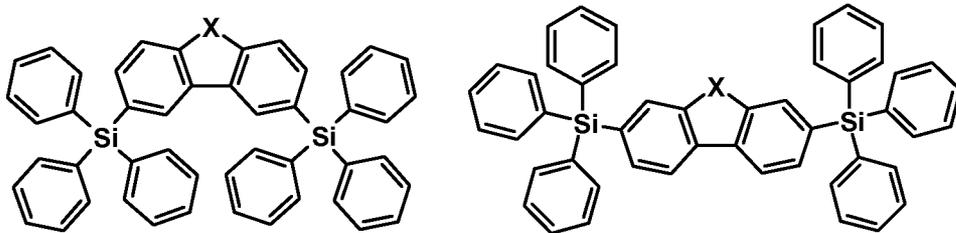




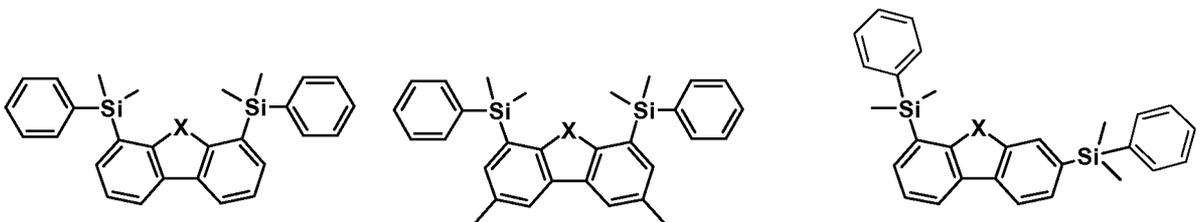
5

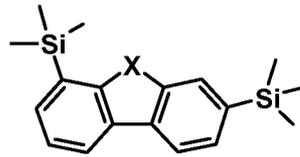
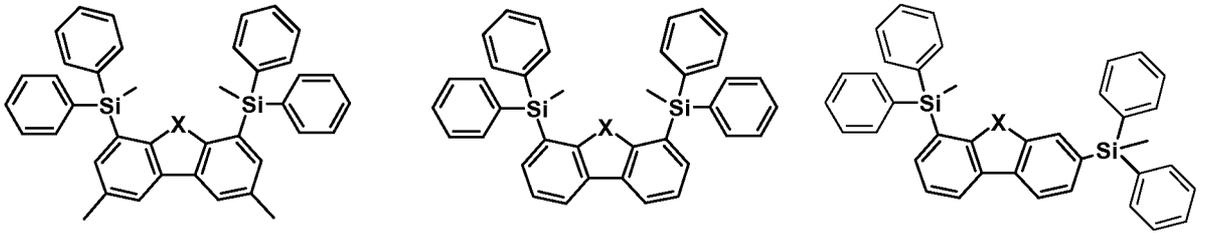
ii) Verbindungen der Formel (II), die besonders bevorzugt als Matrix und/oder Loch/Excitonenblocker geeignet sind:

10

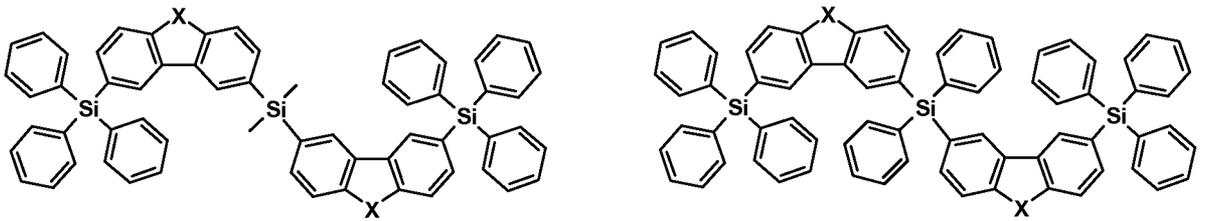


15

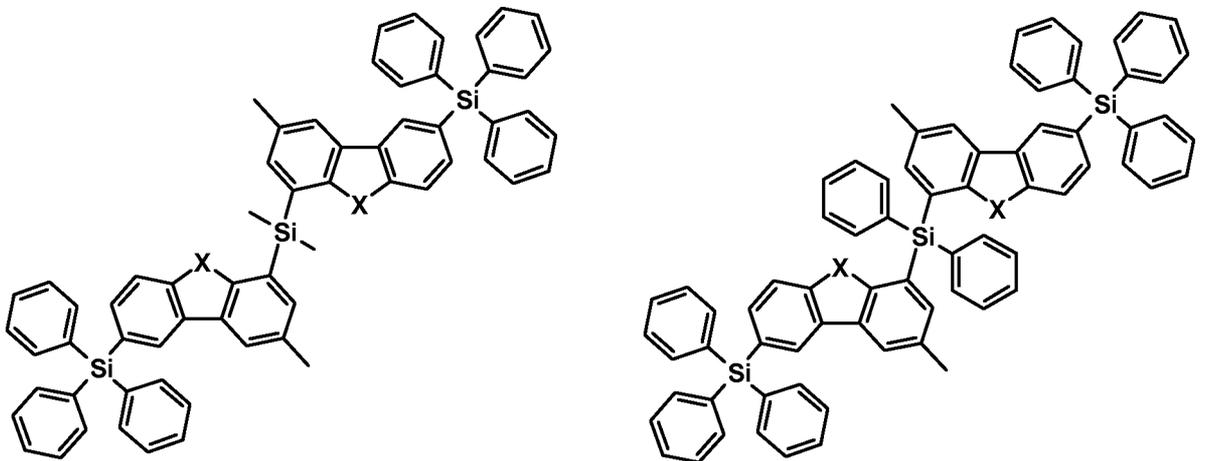
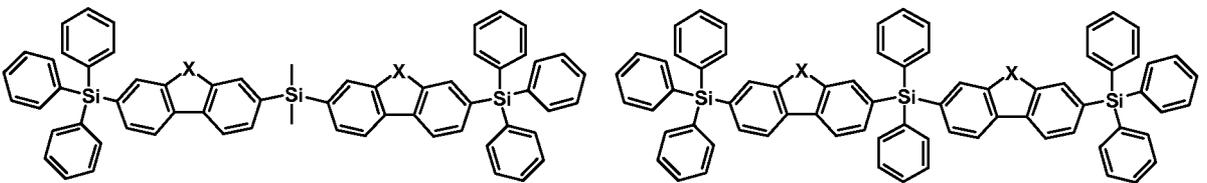


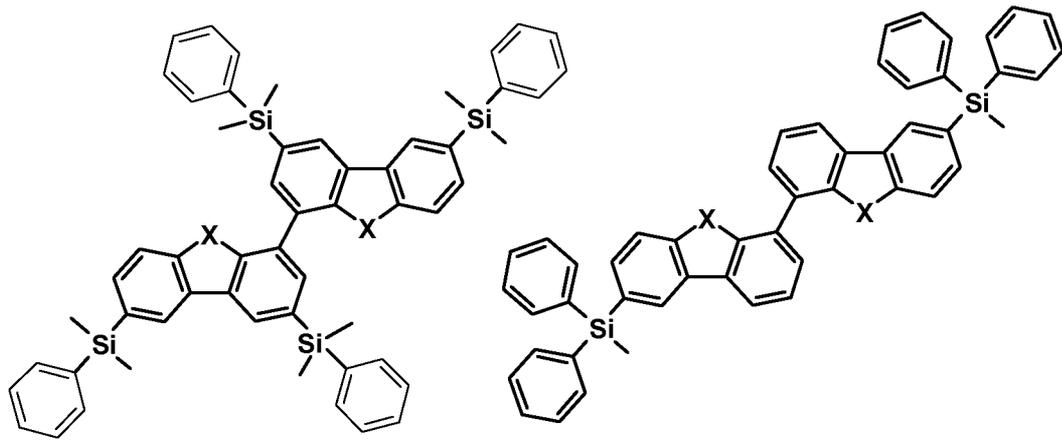
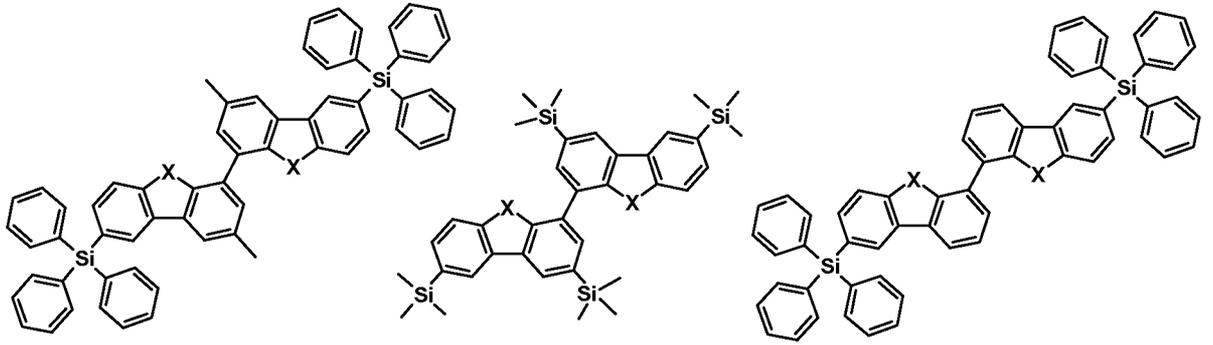


5

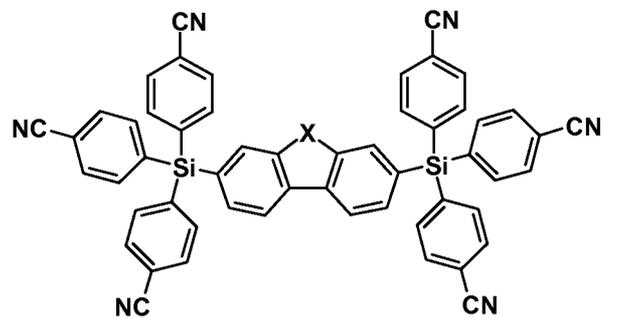
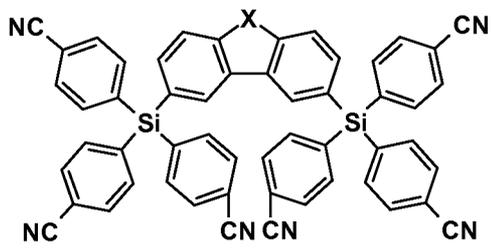
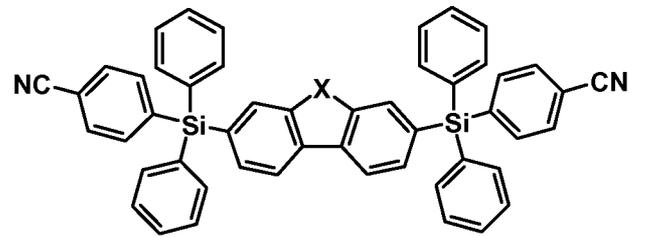
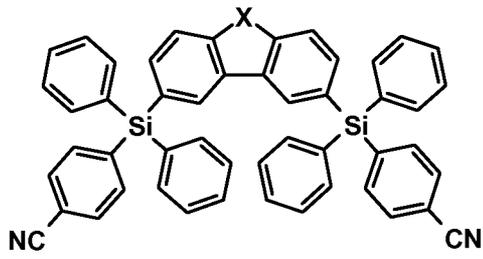


10

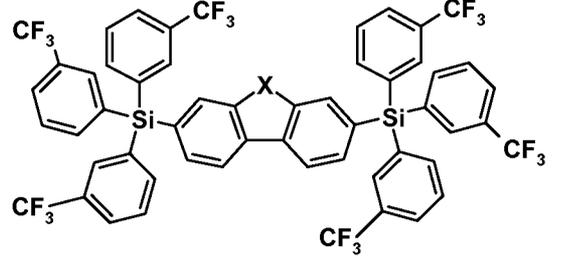
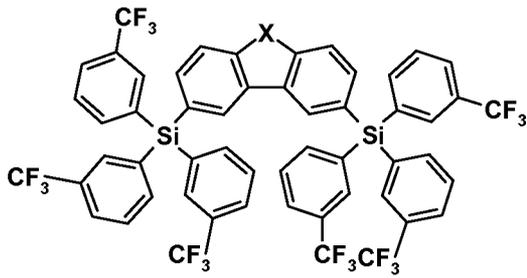
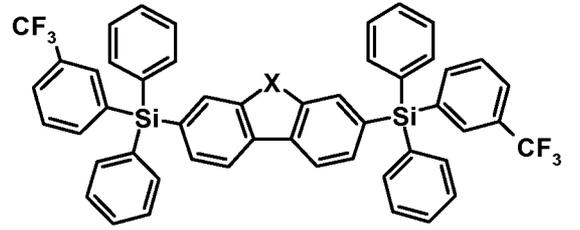
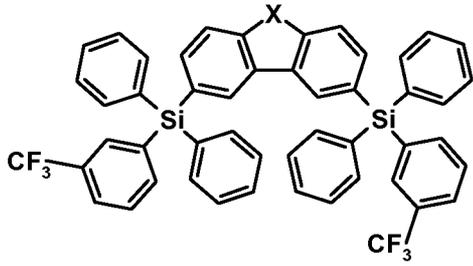




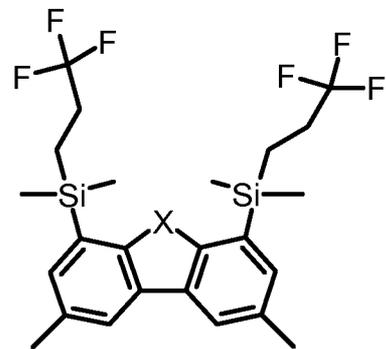
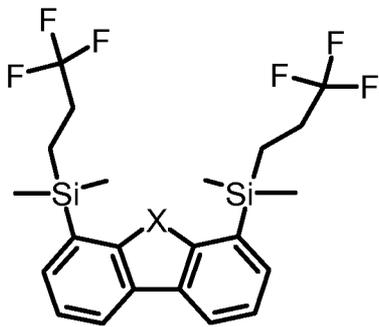
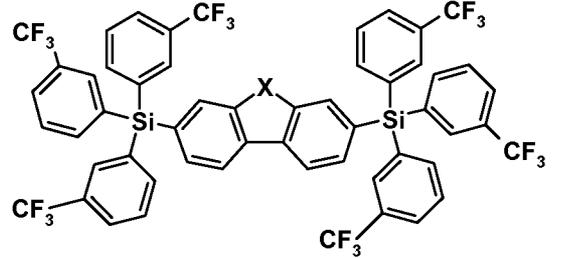
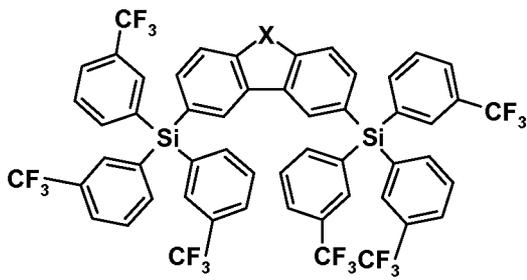
5



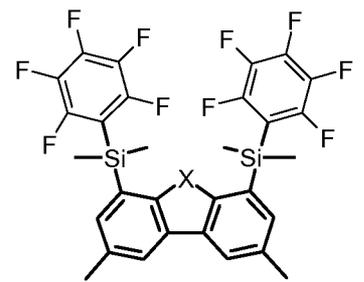
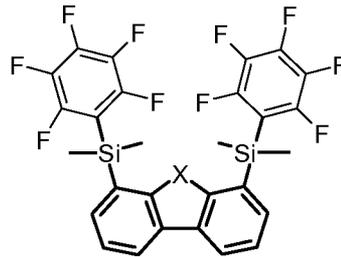
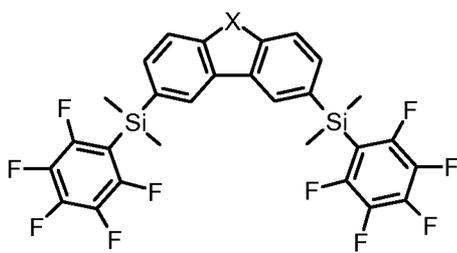
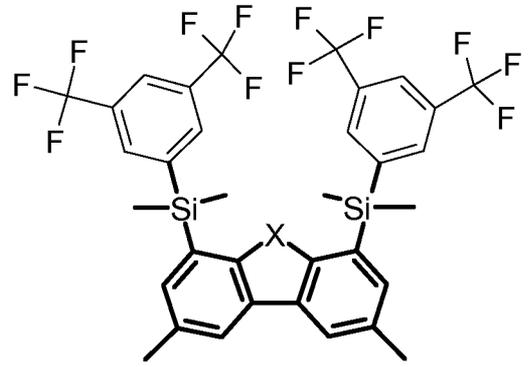
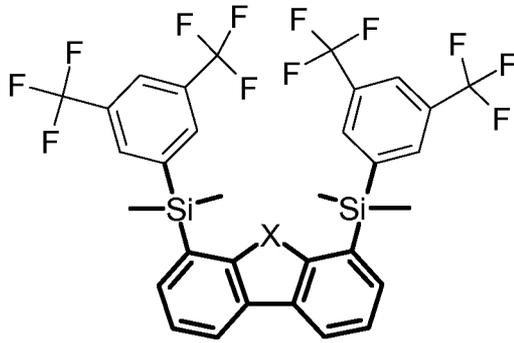
10



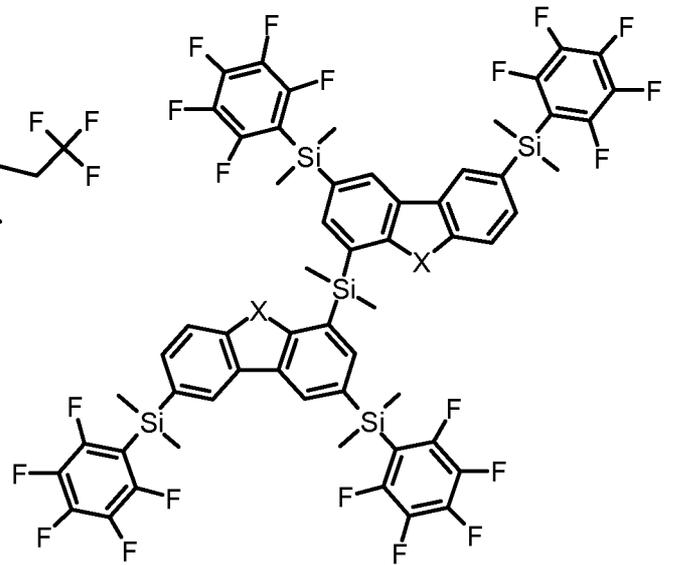
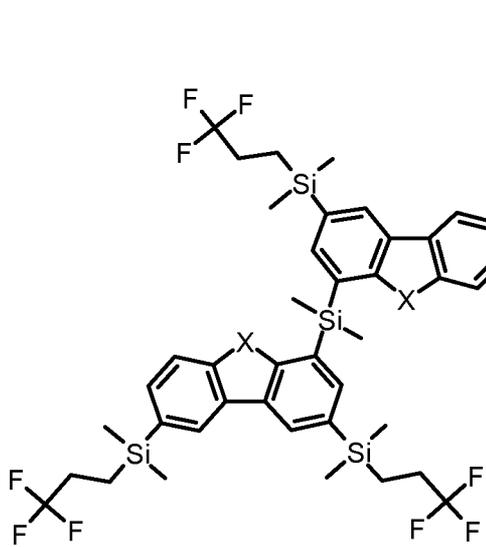
5

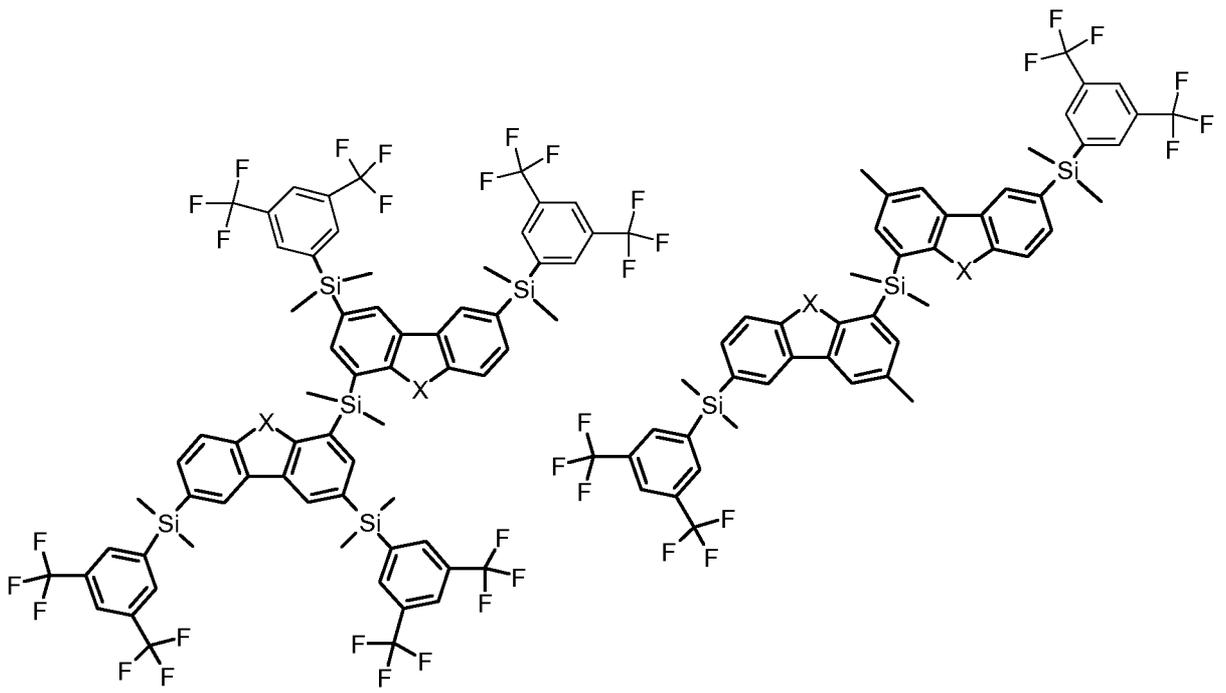
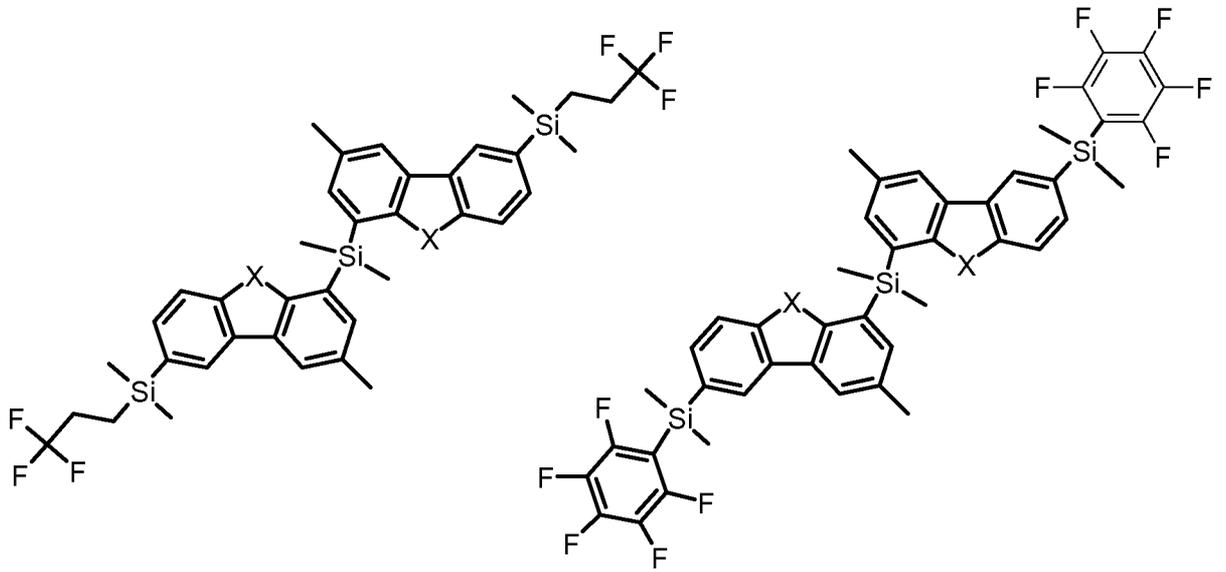


10

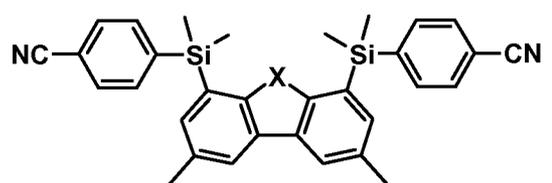
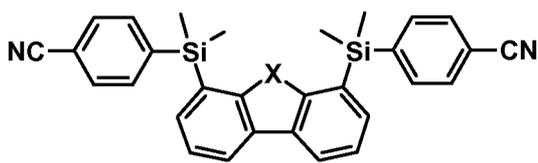


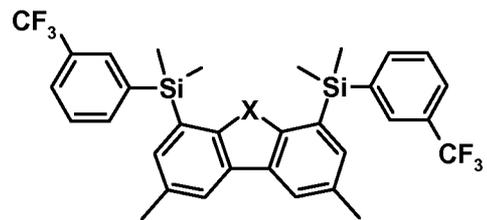
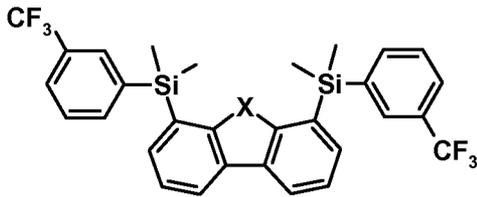
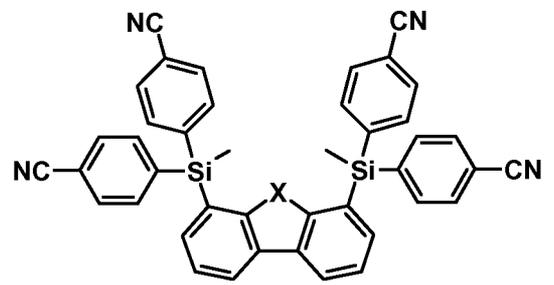
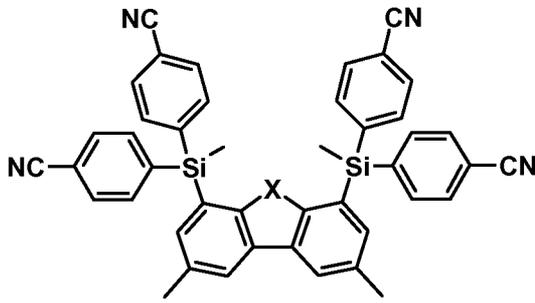
5



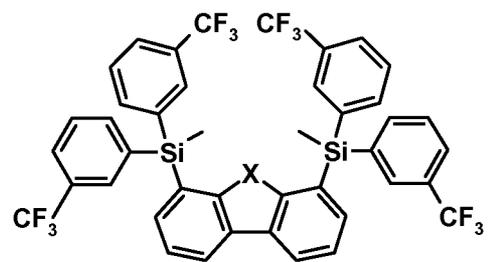
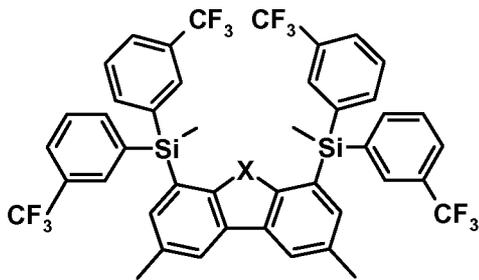


5





5



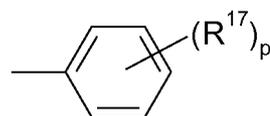
X in den unter iia) und iib) genannten Formeln bedeutet bevorzugt O, S, SO oder SO<sub>2</sub>.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine organische Leuchtdiode, in der eine Verbindung der Formel (II) eingesetzt wird, worin der Rest R<sup>1</sup>, und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig von-

15

einander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-Aryl der folgenden Formel bedeuten:

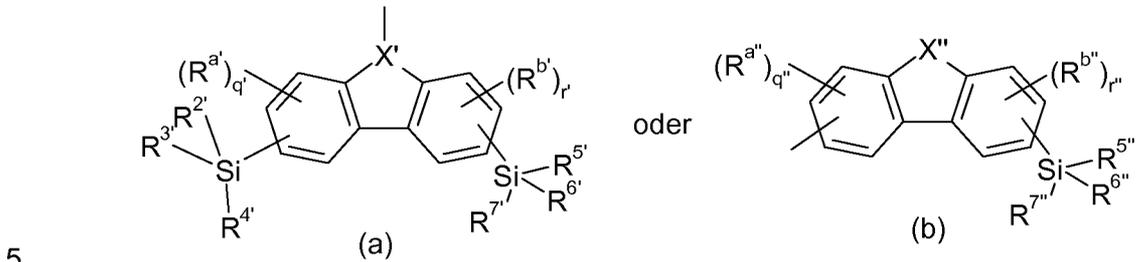


worin bedeuten

20 p 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;

R<sup>17</sup> Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei ge-

eignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung vorstehend genannt sind, oder  
 ein Rest der allgemeinen Formel a oder b



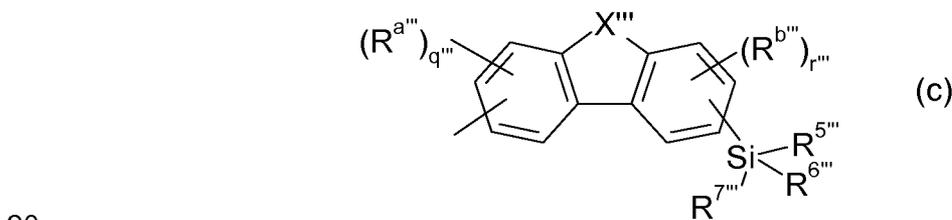
worin

10  $X'$  N oder P bedeutet, und

die Reste und Indizes  $X''$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{a'}$ ,  $R^{a''}$ ,  $R^{b'}$ ,  $R^{b''}$ ,  $q'$ ,  $q''$ ,  $r'$  und  $r''$  unabhängig voneinander für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen;

15 oder

einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ein Rest der allgemeinen Formel c ist



worin die Reste und Indizes  $X'''$ ,  $R^{5'''}$ ,  $R^{6'''}$ ,  $R^{7'''}$ ,  $R^{a'''}$ ,  $R^{b'''}$ ,  $q'''$  und  $r'''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen.

25

Bevorzugte Reste  $R^{17}$  sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertem oder unsubstituiertem  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Carbazolyl, einem Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxy, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, besonders bevorzugt Ethoxy oder Methoxy;  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryloxy, bevorzugt  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenyloxy;  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ ; Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F oder Cl, ganz besonders bevorzugt F, halogenierten  $C_1$ - $C_{20}$ -

30

Alkylresten, bevorzugt halogenierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylresten, ganz besonders bevorzugt fluorierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylresten, z. B. CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub> oder C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; Amino, bevorzugt Dimethylamino, Diethylamino oder Diphenylamino, besonders bevorzugt Diphenylamino; OH, Pseudohalogenresten, bevorzugt CN, SCN oder OCN, besonders bevorzugt CN; C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt -C(O)OMe, P(O)Ph<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Ph, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl bedeuten und - im Falle von SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup> - bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> oder R<sup>16</sup> substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> substituiertes Phenyl, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind. Besonders bevorzugt sind die Reste R<sup>17</sup> unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Phenyloxy, unsubstituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, halogeniertem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CN, Halogen, bevorzugt F, -C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt -C(O)OMe, P(O)Ph<sub>2</sub>, und substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Carbazolyl.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeuten die Indizes r und q in den Verbindungen der Formel (II) 0, d. h. alle substituierbaren Positionen der Arylgruppen tragen Wasserstoffatome. Für alle anderen Reste und Indizes gelten die vorstehend genannten Bedeutungen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel (II) können in verschiedenen Schichten der erfindungsgemäßen organischen Leuchtdiode eingesetzt werden, wobei geeignete und bevorzugte Schichtfolgen in den erfindungsgemäßen OLEDs vorstehend genannt sind.

In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung organische Leuchtdioden, worin die Verbindungen der Formel (II) in der Licht-emittierenden Schicht E als Matrix eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode, worin die Verbindungen der Formel (II) in der Blockschicht für Elektronen als Elektronen/Excitonenblocker und/oder in der Lochinjektionsschicht und/oder in der Lochleiterschicht eingesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, dass die Verbindungen der Formel (II) des Weiteren in der Licht-emittierenden Schicht E und/oder einer oder mehreren der nachstehend genannten Schichten vorliegen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode, worin die Verbindungen der Formel (II) in der Blockschicht für Löcher als Loch/Excitonenblocker und/oder in der Elektronen-

Injektionsschicht und/oder in der Elektronenleiterschicht eingesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, dass die Verbindungen der Formel (II) in der Licht-emittierenden Schicht E und/oder einer oder mehreren der vorstehend genannten Schichten vorliegen.

5

In Abhängigkeit davon, in welcher Schicht die Verbindungen der Formel (II) eingesetzt werden, weisen die Verbindungen der Formel (II) unterschiedliche bevorzugte Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$  und  $R^b$  und unterschiedliche Gruppen X auf. Neben der Funktion der Schicht, worin die Verbindungen der Formel (II) in der erfindungsgemäßen OLED eingesetzt werden können, sind die Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  und  $R^b$  und die Gruppe X der Verbindungen der Formel (II) des Weiteren von den elektronischen Eigenschaften (relative Lagen der HOMOs und LUMOs) der jeweiligen in der erfindungsgemäßen OLED eingesetzten Schichten abhängig. Somit ist es möglich, durch geeignete Substitution der Verbindungen der Formel (II) die HOMO und LUMO-Orbitallagen an die weiteren in der erfindungsgemäßen OLED eingesetzten Schichten anzupassen und so eine hohe Stabilität der OLED und damit eine lange operative Lebensdauer und gute Effizienzen zu erreichen.

10

15

Die Grundsätze betreffend die relativen Lagen von HOMO und LUMO in den einzelnen Schichten einer OLED sind dem Fachmann bekannt. Im Folgenden sind die Grundsätze beispielhaft bezüglich der Eigenschaften der Blockschicht für Elektronen und der Blockschicht für Löcher im Verhältnis zur Licht-emittierenden Schicht aufgeführt:

20

Das LUMO der Blockschicht für Elektronen liegt energetisch höher als das LUMO der in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzten Materialien (sowohl des Emittermaterials auch gegebenenfalls eingesetzter Matrixmaterialien). Je größer die energetische Differenz der LUMOs der Blockschicht für Elektronen und der Materialien in der Licht-emittierenden Schicht ist, desto besser sind die Elektronen- und/oder Excitonenblockierenden Eigenschaften der Blockschicht für Elektronen. Geeignete Substitutionsmuster der als Elektronen- und/oder Excitonenblockermaterialien geeigneten Verbindungen der Formel (II) sind somit unter anderem abhängig von den elektronischen Eigenschaften (insbesondere der Lage des LUMOs) der in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzten Materialien.

25

30

Das HOMO der Blockschicht für Elektronen liegt energetisch höher als die HOMOs der in der Licht-emittierenden Schicht vorliegenden Materialien (sowohl der Emittermaterialien als auch der gegebenenfalls vorliegenden Matrixmaterialien). Je größer die energetische Differenz der HOMOs der Blockschicht für Löcher und der in der Licht-emittierenden Schicht vorliegenden Materialien ist, desto besser sind die Loch- und/oder Excitonenblockierenden Eigenschaften der Blockschicht für Löcher. Geeignete Substitutionsmuster der als Loch- und/oder Excitonenblockermaterialien geeigneten Verbindungen der Formel (II) sind somit unter anderem abhängig von den elektro-

35

40

nischen Eigenschaften (insbesondere der Lage der HOMOs) der in der Licht-emittierenden Schicht vorliegenden Materialien.

5 Vergleichbare Überlegungen betreffend die relative Lage der HOMOs und LUMOs der unterschiedlichen in der erfindungsgemäßen OLED eingesetzten Schichten gelten für die weiteren gegebenenfalls in der OLED eingesetzten Schichten und sind dem Fachmann bekannt.

10 Bevorzugt geeignete Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$  und  $R^b$  der Verbindungen der Formel (II) in Abhängigkeit von deren Einsatz in verschiedenen Schichten der erfindungsgemäßen OLED sind nachstehend genannt. Es wird darauf hingewiesen, dass auch andere als die nachstehend genannten bevorzugten Substitutionen der Verbindungen der Formel (II) zum Einsatz in den verschiedenen Schichten – in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der weiteren Schichten der OLED, insbesondere  
15 in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Licht-emittierenden Schicht – grundsätzlich geeignet sein können.

*Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die insbesondere für den Einsatz in der Licht-emittierenden Schicht E als Matrixmaterialien sowie für den Einsatz in der Blockschicht für Elektronen, der Loch-Injektionsschicht und/oder der Lochleiterschicht geeignet sind*

20

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine organische Leuchtdiode, worin die Verbindungen der Formel (II) in einer Blockschicht für Elektronen, in einer Loch-Injektionsschicht und/oder in einer Lochleiterschicht und/oder in der  
25 Licht-emittierenden Schicht E als Matrixmaterialien eingesetzt werden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II), die in mindestens einer der vorstehend genannten Schichten eingesetzt werden können, weisen mindestens einen Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  
30  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  auf, der substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, alkylsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl (wobei „alkylsubstituiertes“ mit  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl substituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl bedeutet), mit mindestens einem Substituenten mit Donorwirkung substituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder mit Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen substituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl  
35 oder ein Substituent mit Donorwirkung oder, im Falle von  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$ , Wasserstoff ist.

Geeignete Substituenten mit Donorwirkung (elektronenschiebende Reste) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem  
40  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, substituiertem oder unsubstituiertem  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, substituiertem oder unsubstituiertem elektronenreichem Heteroaryl mit fünf bis 30 Ringatomen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Thiophenyl, bevorzugt Carbazolyl, Pyrrolyl

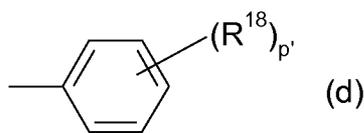
und Thiophenyl, besonders bevorzugt Carbazolyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryloxy, bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylthio, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, besonders bevorzugt -SCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylthio, bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylthio, besonders bevorzugt -SPh, F, SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> bevorzugt donor-substituierte Phenylgruppen bedeuten, Amino (-NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), bevorzugt Diphenylamino, Phosphin (-PR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), Hydrazinresten, OH, Donor-substituierten Vinylgruppen, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen und bevorzugt Donor-substituierte Phenylgruppen bedeuten.

10

Ganz besonders bevorzugte Substituenten mit Donorwirkung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diphenylamino, Carbazolyl, Methoxy, Phenoxy, wobei Methoxy und Carbazolyl insbesondere ganz besonders bevorzugt sind.

15

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Rest, der in den vorstehend genannten Schichten eingesetzt wird, um einen mit mindestens einem Substituenten mit Donorwirkung und/oder mindestens einem Heteroarylrest mit 5 bis 30 Ringatomen substituierten C<sub>6</sub>-Arylrest der Formel (d)



20

worin bedeuten:

25

p' 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1 oder 2, und

30

R<sup>18</sup> jeweils unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryloxy, bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylthio, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, besonders bevorzugt -SCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Arylthio, bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylthio, besonders bevorzugt -SPh, SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen und bevorzugt Donor-substituierte Phenylgruppen bedeuten, Amino (-NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), bevorzugt Diphenylamino, Amido (-NR<sup>14</sup> (C = O (R<sup>15</sup>))), Phosphin (-PR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), Hydrazinreste, OH, Donor-substituierte Vinylgruppen, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen und bevorzugt Donor-substituierte Phenylgruppen bedeuten,

35

40

oder R<sup>18</sup> bedeutet substituiertes oder unsubstituiertes elektronenreiches Heteroaryl mit fünf bis 30 Ringatomen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Thiophenyl, besonders bevorzugt Carbazolyl, Pyrrolyl und Thiophenyl.

Bevorzugte Gruppen  $R^{18}$  sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, wobei Methoxy insbesondere ganz besonders bevorzugt ist, Carbazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Oxazolyl und Thiophenyl, wobei Methoxy, Phenyloxy, Carbazolyl und  $NR^{14}R^{15}$  wobei  $R^{14}$  und  $R^{15}$  Phenyl oder TolyI bedeuten, ganz besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt weisen die in den vorstehend genannten Schichten eingesetzten Verbindungen der Formel (II) mindestens einen Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  auf, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

15

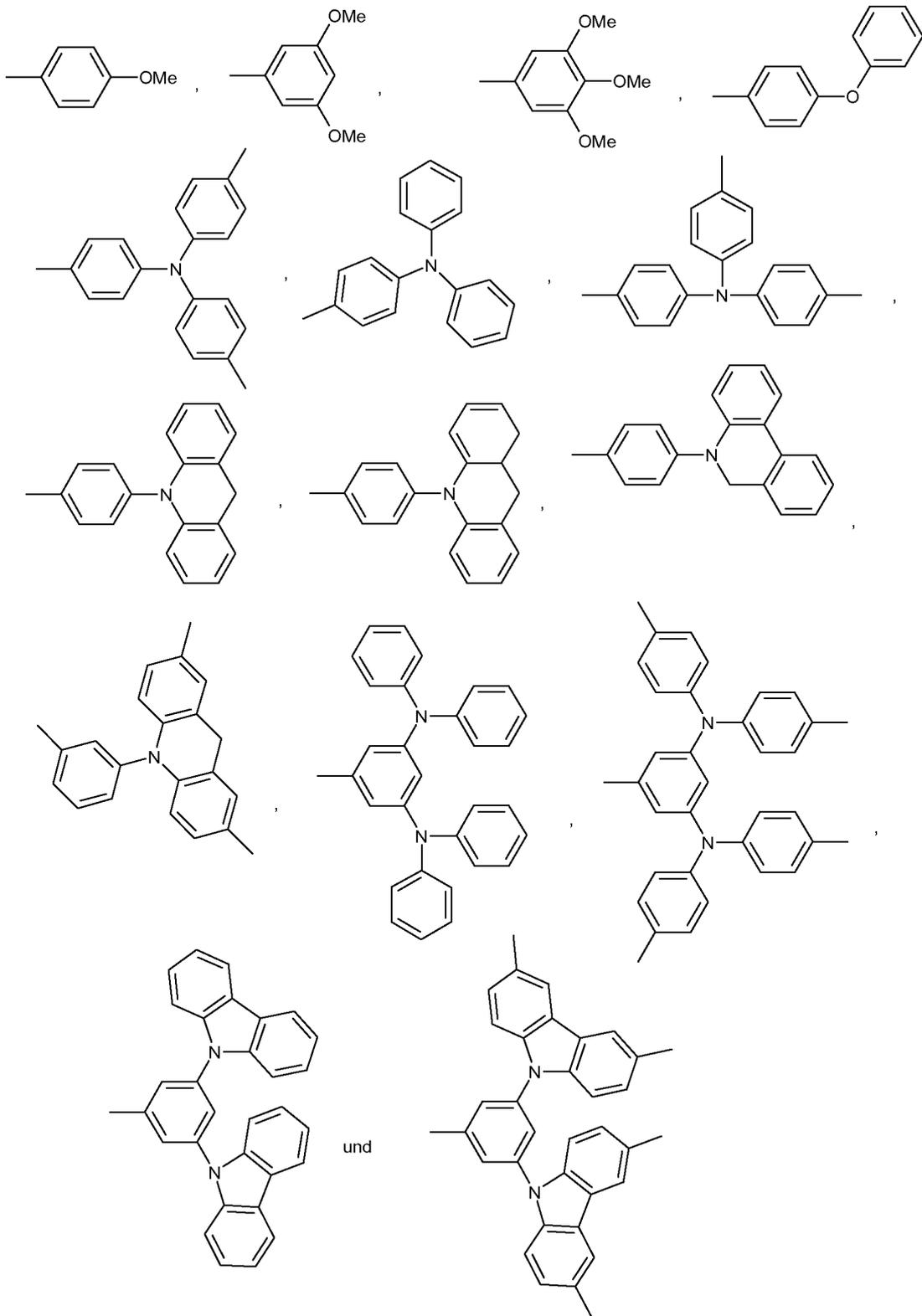
20

25

30

35

40



In einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens der Rest  $R^1$  ein mit mindestens einem Substituenten mit Donorwirkung und/oder mindestens einem Heteroarylrest mit 5 bis 30 Ringatomen substituierter  $C_6$ -Arylrest der Formel (d);

- 5 und die Reste  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  bedeuten bevorzugt Phenyl, Methyl oder mit Methoxy oder Phenyloxy substituiertes Phenyl.

10 *Einsatz der Verbindungen der Formel (II) in der Licht-emittierenden Schicht E als Matrixmaterial und/oder in einer Blockschicht für Löcher, einer Elektronen-Injektionsschicht und/oder einer Elektronenleiterschicht*

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode, worin in mindestens einer der Schichten ausgewählt aus Licht-emittierender Schicht E, Blockschicht für Löcher, Elektronen-Injektionsschicht und  
15 Elektronenleiterschicht mindestens eine Verbindung der Formel (II) vorliegt.

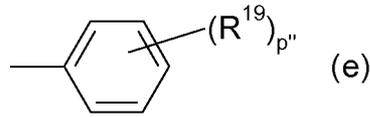
Bevorzugte in den vorstehend genannten Schichten eingesetzte Verbindungen der Formel (II) weisen mindestens einen Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  auf, der mit mindestens einem Substituenten mit Akzeptorwirkung (elektronenziehender Rest) substituier-  
20 tes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, mit mindestens einem Substituenten mit Akzeptorwirkung substituier-  
tes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, mit mindestens einem Heteroarylrest mit 5 bis 30 Ringatomen substituier-  
tes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder ein Substituent mit Akzeptorwirkung ist.

Geeignete Substituenten mit Akzeptorwirkung (elektronenziehende Reste) sind aus-  
25 gewählt aus der Gruppe bestehend aus elektronenarmen Heteroarylen mit 5 bis 30 Ringatomen, Carbonyl ( $-CO(R^{14})$ ), Carbonylthio ( $-C = O (SR^{14})$ ), Carbonyloxy ( $-C = O (OR^{14})$ ), Oxycarbonyl ( $-OC = O (R^{14})$ ), Thiocarbonyl ( $-SC = O(R^{14})$ ), OH, Halogen, mit Halogen substituier-  
tem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, Pseudohalogenresten, Amido ( $-C = O (NR^{14})$ ), ,  
30 Phosphonat ( $-P(O) (OR^{14})_2$ ), Phosphat ( $-OP (O) (OR^{14})_2$ ), Phosphinoxid ( $-P(O)R^{14}R^{15}$ ),  
Sulfonyl ( $-S(O)_2R^{14}$ ), Sulfonat ( $-S(O)_2OR^{14}$ ), Sulfat ( $-OS(O)_2OR^{14}$ ), Sulfoxid ( $-S(O)R^{14}$ ),  
Sulfonamid ( $-S(O)_2NR^{14}R^{15}$ ),  $NO_2$ , Boronsäureestern ( $-OB(OR^{14})_2$ ), Imino ( $-C = NR^{14}R^{15}$ ),  
Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Sulfoximinen,  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ ,  
Boranresten, Stannanresten, akzeptorsubstituierten Vinylgruppen, Boroxine und Borazinen, wobei  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  substituier-  
35 tes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, bevorzugt substituier-  
tes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, oder substituier-  
tes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, bevorzugt substituier-  
tes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl bedeuten.

Bevorzugte Substituenten mit Akzeptorwirkung sind ausgewählt aus der Gruppe be-  
40 stehend aus Halogen, bevorzugt F, mit Halogen substituier-  
tem Alkyl, bevorzugt  $CF_3$ ,  $CH_2F$ ,  $CHF_2$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_3H_4$ , Pseudohalogen, bevorzugt CN, Carbonyloxy ( $-C = O (OR^{14})$ ),  
bevorzugt  $-C = O (OCH_3)$ , Phosphinoxid, bevorzugt  $P(O)Ph_2$  und Sulfonyl,  
bevorzugt  $S(O)_2Ph_2$ .

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Rest, der in den vorstehend genannten Schichten eingesetzt wird, um einen substituierten C<sub>6</sub>-Arylrest der Formel (e)

5



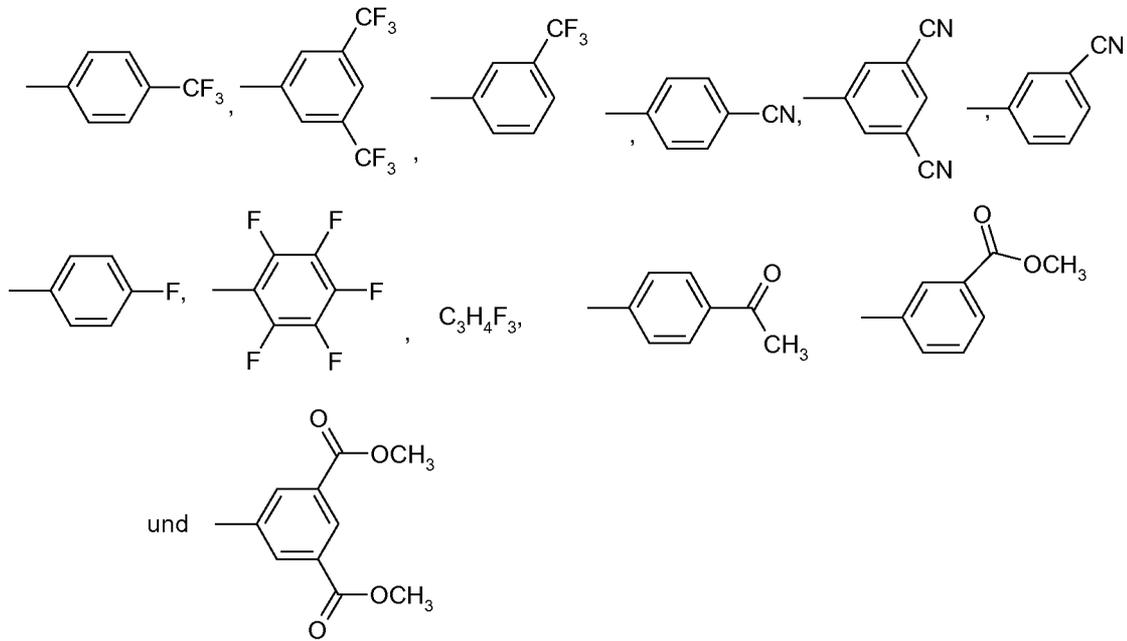
worin bedeuten:

10  $p''$  1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1 oder 2; und

15  $R^{19}$  Carbonyl (-CO(R<sup>14</sup>)), Carbonylthio (-C = O (SR<sup>14</sup>)), Carbonyloxy (-C = O (OR<sup>14</sup>)), Oxycarbonyl (-OC = O (R<sup>14</sup>)), Thiocarbonyl (-SC = O(R<sup>14</sup>)), OH, Halogen, mit Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Pseudohalogenreste, Amido (-C = O (NR<sup>14</sup>)), ,  
 20 Phosphonat (-P(O) (OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>), Phosphat (-OP (O) (OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>), Phosphinoxid (-P(O)R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), Sulfonyl (-S(O)<sub>2</sub>R<sup>14</sup>), Sulfonat (-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>14</sup>), Sulfat (-OS(O)<sub>2</sub>OR<sup>14</sup>), Sulfoxid (-S(O)R<sup>14</sup>), Sulfonamid (-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), NO<sub>2</sub>, Boronsäureester (-OB(OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>), Imino (-C = NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), Hydrazone, Oximreste, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Sulfoximine, SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, und Boranreste, Stannanreste, akzeptorsubstituierte Vinylgruppen, Boroxine und Borazine, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl bedeuten; bevorzugt Halogen, bevorzugt F, mit Halogen substituiertem Alkyl, bevorzugt CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, Pseudohalogen, bevorzugt CN, Carbonyloxy (-C = O (OR<sup>14</sup>)), bevorzugt -C = O (OCH<sub>3</sub>), Phosphinoxid, bevorzugt P(O)Ph<sub>2</sub> und Sulfonyl, bevorzugt S(O)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>;  
 25 oder R<sup>19</sup> bedeutet substituiertes oder unsubstituiertes elektronenarmes Heteroaryl mit fünf bis 30 Ringatomen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend  
 30 aus Pyridin, Pyrimidin und Triazin.

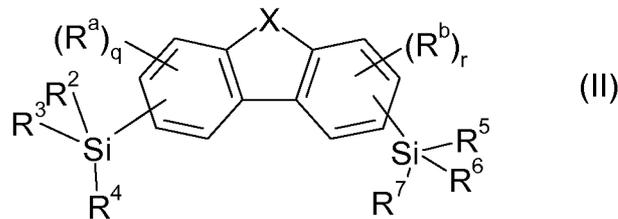
Besonders bevorzugt weisen die in den vorstehend genannten Schichten eingesetzten Verbindungen der Formel (II) mindestens einen Rest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> auf, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

35

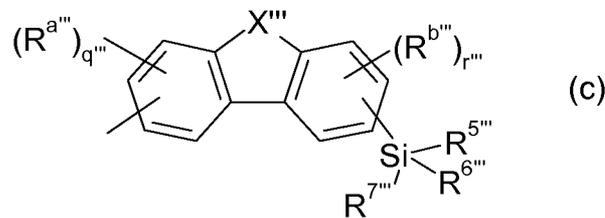


*Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (II)*

- 5 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (II) wie vorstehend definiert, wobei für den Fall, dass X  $\text{NR}^1$  bedeutet, mindestens einer der Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^a$  oder  $\text{R}^b$  in den Verbindungen der Formel (II) mindestens ein Heteroatom enthält.
- 10 Bevorzugt handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel II



- 15 worin bedeuten:
- X  $\text{NR}^1$ , S, O,  $\text{PR}^1$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}$ ;
- $\text{R}^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;
- 20  $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c)
- 25



$R^a, R^b$

- 5 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylthio,  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylthio,  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ , Halogenresten, halogenierten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylresten, Carbonyl ( $-CO(R^{14})$ ), Carbonylthio ( $-C=O(SR^{14})$ ), Carbonyloxy ( $-C=O(OR^{14})$ ), Oxycarbonyl ( $-OC=O(R^{14})$ ), Thiocarbonyl ( $-SC=O(R^{14})$ ), Amino ( $-NR^{14}R^{15}$ ), OH, Pseudohalogenresten, Amido ( $-C=O(NR^{14})$ ),  $-NR^{14}C=O(R^{15})$ , Phosphonat ( $-P(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphat ( $-OP(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphin ( $-PR^{14}R^{15}$ ), Phosphinoxid ( $-P(O)R^{14}_2$ ), Sulfat ( $-OS(O)_2OR^{14}$ ), Sulfoxid ( $-S(O)R^{14}$ ), Sulfonat ( $-S(O)_2OR^{14}$ ), Sulfonyl ( $-S(O)_2R^{14}$ ), Sulfonamid ( $-S(O)_2NR^{14}R^{15}$ ),  $NO_2$ , Boronsäureestern ( $-OB(OR^{14})_2$ ), Imino ( $-C=NR^{14}R^{15}$ ), Boranresten, Stannanresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroximen und Borazinen;

20

$R^{14}, R^{15}, R^{16}$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl;

- 25  $q, r$  unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3; wobei in dem Fall, wenn  $q$  bzw.  $r$  0 bedeuten, alle substituierbaren Positionen des Arylrests mit Wasserstoff substituiert sind,

- 30 wobei die Reste und Indices in der Gruppe der Formel (c)  $X'''$ ,  $R^{5'''}$ ,  $R^{6'''}$ ,  $R^{7'''}$ ,  $R^{a'''}$ ,  $R^{b'''}$ ,  $q'''$  und  $r'''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indices der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen;

wobei,

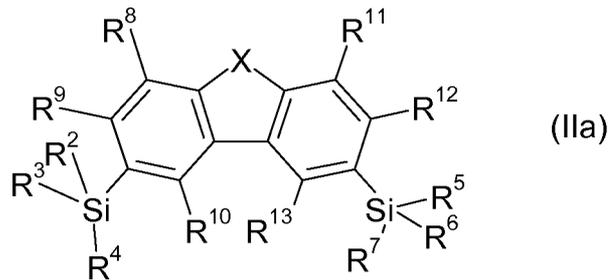
35

für den Fall, dass  $X$   $NR^1$  bedeutet, mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  oder  $R^b$  in den Verbindungen der Formel (II) mindestens ein Heteroatom enthält.

Bevorzugt bedeutet in den Verbindungen der Formel (II) mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl.

5

Besonders bevorzugt ist die Verbindung der allgemeinen Formel (II) eine 3,6-Disilyl-substituierte Verbindung der allgemeinen Formel (IIa):



10

worin bedeuten:

X  $NR^1$  S, O,  $PR^1$ ,  $SO_2$  oder SO; bevorzugt  $NR^1$ , S oder O; besonders bevorzugt  $NR^1$ ;

15

$R^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen; bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

20

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$

25

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c);

30

bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, und/oder einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ist ein Rest der Struktur (c);

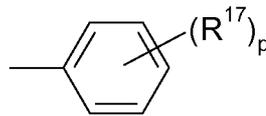
35

$R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$

unabhängig voneinander Wasserstoff oder die für  $R^a$  und  $R^b$  genannten Bedeutungen, das heißt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung vorstehend genannt sind; bevorzugt Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl, CF<sub>3</sub> oder SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup> wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> oder R<sup>16</sup> substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> substituiertes Phenyl.

Der Rest R<sup>1</sup> und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten in den Verbindungen der Formel (II) bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-Aryl der folgenden Formel:



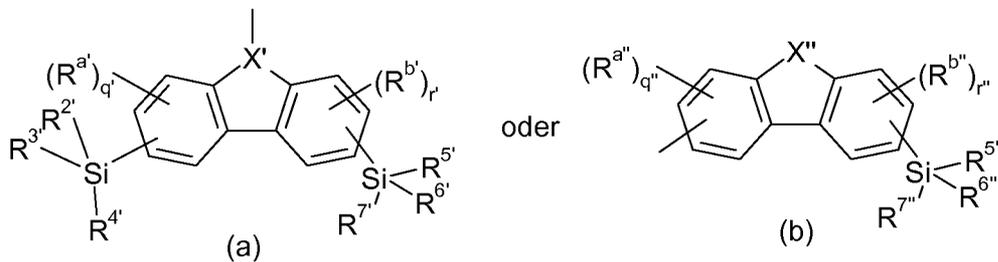
worin bedeuten

20

p 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;

R<sup>17</sup> Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, oder ein Rest der allgemeinen Formel a oder b

25



30

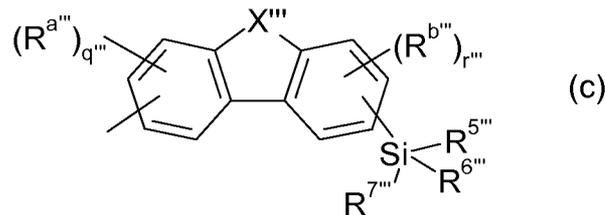
worin

X' N oder P bedeutet, und

die Reste und Indizes  $X''$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^{5''}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6''}$ ,  $R^7$ ,  $R^{7''}$ ,  $R^a$ ,  $R^{a''}$ ,  $R^b$ ,  $R^{b''}$ ,  $q'$ ,  $q''$ ,  $r'$  und  $r''$  unabhängig voneinander für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen;

5 oder

einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ein Rest der allgemeinen Formel c ist



10

worin die Reste und Indizes  $X'''$ ,  $R^{5'''}$ ,  $R^{6'''}$ ,  $R^{7'''}$ ,  $R^{a'''}$ ,  $R^{b'''}$ ,  $q'''$  und  $r'''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (II) entsprechen den vorstehend genannten bevorzugt in den erfindungsgemäßen OLEDs eingesetzten Verbindungen der Formel (II), wobei für den Fall, dass  $X = NR^1$  bedeutet, mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  oder  $R^b$  in den Verbindungen der Formel (II) mindestens ein Heteroatom enthält.

20

*Herstellung der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel (II)*

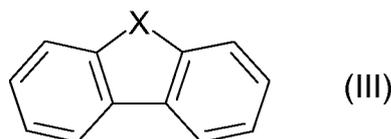
Die Verbindungen der Formel (II) können grundsätzlich nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. können Carbazole der Formel (II) ( $X = NR^1$ ) thermisch oder photochemisch durch oxidativen Ringschluss aus Diphenylamin (oder geeignet substituierten Derivaten davon) und gegebenenfalls nachfolgende Substitution, z. B. am Stickstoff, hergestellt werden. Des Weiteren können die Carbazole der Formel (II) ausgehend von den geeignet substituierten Tetrahydrocarbazolen durch Oxidation erhalten werden. Eine typische Carbazol-Synthese ist die Borsche-Drechsel-Cyclisierung (Borsche, Ann., 359, 49 (1908); Drechsel, J. prakt. Chem., [2], 38, 69, 1888). Die vorstehend erwähnten Tetrahydrocarbazole können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Kondensation von ggf. geeignet substituiertem Phenylhydrazin mit ggf. geeignet substituiertem Cyclohexanon, wobei das entsprechende Imin erhalten wird. In einem anschließenden Schritt erfolgt eine Säure katalysierte Umlagerungs- und Ringschlussreaktion, wobei das entsprechende Tetrahydrocarbazol erhalten wird. Es ist ebenfalls möglich, die Herstellung des Imins

30

35

und die Umlagerungs- und Ringschlussreaktion in einem Schritt durchzuführen. Dieses wird – wie vorstehend erwähnt – zu dem gewünschten Carbazol oxidiert.

- Die Herstellung der Verbindungen der Formel (II) erfolgt bevorzugt ausgehend von dem entsprechenden Grundgerüst der Formel (III):



- wobei X  $\text{NR}^1$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{O}$  oder  $\text{PR}^1$  oder  $\text{NH}$  oder  $\text{PH}$  oder  $\text{PPh}$  bedeutet. Geeignete Grundgerüste der Formel (III) sind entweder kommerziell erhältlich (insbesondere in den Fällen, wenn X  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{NH}$  oder  $\text{PPh}$  bedeutet) oder nach dem Fachmann bekannten Verfahren (X =  $\text{PH}$  oder  $\text{SO}$ ) herstellbar.

- Die Reste  $\text{R}^1$  können in dem Fall, dass X  $\text{NH}$  oder  $\text{PH}$  bedeutet, vor oder nach dem Einbringen der Reste  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und  $\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ , soweit die Reste  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  in den Verbindungen der Formel (II) vorliegen, bzw. zur Einführung der Reste  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und  $\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$  geeigneten Vorläuferverbindungen, eingebracht werden. Somit sind drei Varianten – im Fall von X =  $\text{NR}^1$  und  $\text{PR}^1$  - möglich:

20 *Variante a)*

- ia) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und  $\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,  
 iia) Einbringen des Rests  $\text{R}^1$ ,  
 25 iia) Einbringen der Reste  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und  $\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ .

*Variante b)*

- Variante b) ist insbesondere dann bevorzugt, wenn  $\text{R}^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl-substituiertes  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl ist.

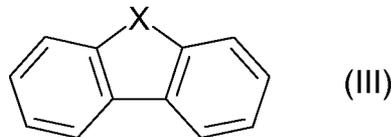
- ib) Einbringen des Rests  $\text{R}^1$ ,  
 iib) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und  $\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,  
 35 iib) Einbringen der Reste  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$  und  $\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ .

*Variante c)*

- 5 ic) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- iic) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ,
- iiic) Einbringen des Rests  $R^1$ .
- 10 In dem Fall, dass X in Formel (III)  $NR^1$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $S$ ,  $O$  oder  $PR^1$  bedeutet, entfällt der Schritt „Einbringen des Rests  $R^1$ “, so dass das Verfahren die folgenden Schritte (*Variante d)*) umfasst:
- 15 id) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- iid) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ .

20 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel (II),

ausgehend von einem Grundgerüst der Formel (III):



wobei X  $NR^1$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $S$ ,  $O$  oder  $PR^1$  oder  $NH$  oder  $PH$  oder  $PPh$  bedeutet, werden die Reste  $R^1$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ , soweit die Reste  $R^a$  und  $R^b$  in den Verbindungen der Formel (II) vorliegen, nach einer der folgenden Varianten a), b), c) oder

30 d) eingebracht,

*Variante a)*

- 35 ia) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- iiia) Einbringen des Rests  $R^1$ ,
- iiia) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ;

oder

*Variante b)*

- 5    ib) Einbringen des Rests  $R^1$ ,  
      iib) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,  
      iiib) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ;

10

oder

*Variante c)*

- 15    ic) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,  
      iic) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ,  
      iiic) Einbringen des Rests  $R^1$ ;

20

oder

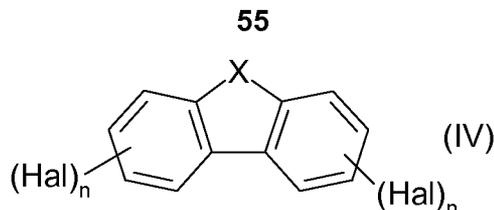
*Variante d)*

- 25    id) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,  
      iid) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ .

- 30    Die in den Verbindungen der Formel (II) genannten Reste und Gruppen  $q$ ,  $r$ ,  $R^1$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  wurden vorstehend definiert.

*Schritt ia), iib), ic) und id)*

- 35    Als Vorläuferverbindungen zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  sind insbesondere die entsprechenden halogenierten, bevorzugt bromierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) geeignet:



- wobei Hal Halogen, bevorzugt Brom oder Iod, besonders bevorzugt Brom, bedeutet, n jeweils 0, 1 oder 2 (wobei die Summe beider n in Formel (IV) mindestens 1 ist), bevorzugt jeweils 1 ist und X in Schritt ia) und ic) X NH oder PH bedeutet, X in Schritt ib) NR<sup>1</sup> oder PR<sup>1</sup> bedeutet und X in Schritt id) NR<sup>1</sup>, SO, SO<sub>2</sub>, S, O oder PR<sup>1</sup> bedeutet.

- Die Halogenierung kann gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine Bromierung oder Iodierung in 3- und 6-Position des Grundgerüsts der Formel (III).

- Besonders bevorzugt erfolgt die Bromierung mit Br<sub>2</sub> in Eisessig oder Chloroform bei tiefen Temperaturen, z.B. 0°C. Geeignete Verfahren sind z.B. für X= NPh in M. Park, J.R. Buck, C.J. Rizzo, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 12707-12714 und für X= S in W. Yang et al., *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1351 beschrieben. Des Weiteren sind einige bromierte Produkte der Formel (IV) kommerziell erhältlich (Für X= NH und S).

*Schritt iia), ib) und iiic)*

- Die Einführung des Restes R<sup>1</sup> erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

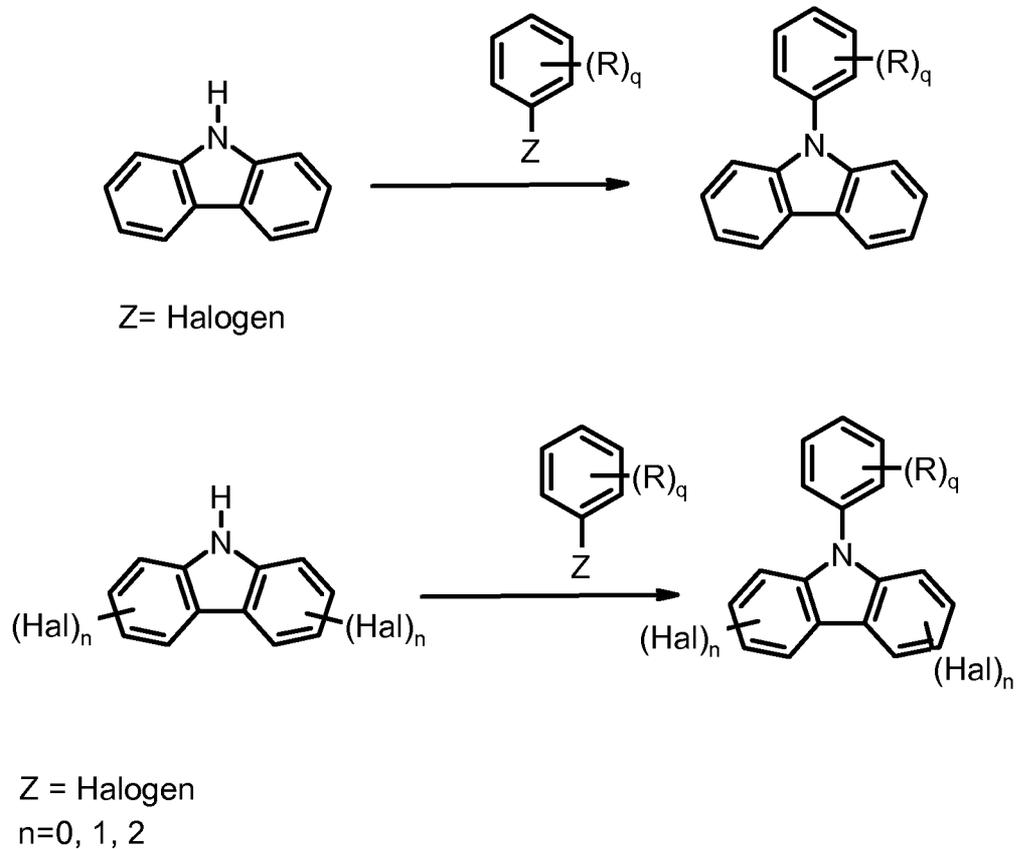
- Die Einführung des Restes erfolgt bevorzugt durch Umsetzung des Grundgerüsts der Formel (III) bzw. der Verbindung der Formel (IV) mit einem Alkylhalogenid bzw. Arylhalogenid bzw. Heteroarylhalogenid der Formel R<sup>1</sup>-Hal, wobei R<sup>1</sup> bereits vorstehend definiert wurde und Hal F, Cl, Br oder I, bevorzugt Br, I oder F, bedeutet.

- Die Einführung des Restes R<sup>1</sup> wird im Allgemeinen in Anwesenheit einer Base durchgeführt. Geeignete Basen sind dem Fachmann bekannt und bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalihydroxiden wie NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Alkalihydriden wie NaH, KH, Alkaliaminen wie NaNH<sub>2</sub>, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonaten wie K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, und Alkalimetallalkoxiden wie NaOMe, NaOEt. Des Weiteren sind Gemische der vorstehend genannten Basen geeignet. Besonders bevorzugt sind NaOH, KOH, NaH, oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

- Die N-Alkylierung (zum Beispiel offenbart in M. Tosa et al., *Heterocycl. Communications*, Vol. 7, No. 3, 2001, S. 277 – 282) bzw. N-Arylierung oder N-Heteroarylierung (zum Beispiel (N-Arylierung) offenbart in H. Gilman und D. A. Shirley, *J. Am. Chem.*

- Soc. 66 (1944) 888; D. Li et al., Dyes and Pigments 49 (2001) 181 – 186) wird bevorzugt in einem Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. polare aprotische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Alkohole. Es ist ebenfalls möglich, einen Überschuss des eingesetzten Alkyl- oder (Hetero)arylhalogenids als Lösungsmittel einzusetzen. Die Umsetzung kann des Weiteren in einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel, z.B. Toluol, durchgeführt werden, wenn ein Phasentransferkatalysator, z.B. tetra-n-Butylammoniumhydrogensulfat, anwesend ist (wie z. B. in I. Gozlan et al., J. Heterocycl. Chem. 21 (1984) 613 - 614 offenbart ist).
- 5
- 10 Die N-(Hetero)arylierung kann zum Beispiel durch Kupfer-katalysierte Kupplung der Verbindung der Formel (III) oder (IV) mit einem (Hetero)arylhalogenid, z.B. einem Aryliodid erfolgen (Ullmann-Reaktion).
- Bevorzugt erfolgt die Einführung des Restes  $R^1$  durch Umsetzung der Verbindung der Formel(III) oder (IV) mit einem Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylfluorid in Anwesenheit von NaH in DMF (nucleophile Substitution) oder durch Umsetzung mit einem Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylbromid oder -iodid unter Cu/Base (Ullmann, s.o) oder Pd Katalyse.
- 15
- Das molare Verhältnis der Verbindung der Formel (III) oder (IV) zu dem Alkylhalogenid bzw. (Hetero)arylhalogenid der Formel  $R^1$ -Hal beträgt im Allgemeinen 1 : 1 bis 1 : 15, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 6, besonders bevorzugt 1:4.
- 20
- Die N-Alkylierung bzw. N-(Hetero)arylierung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 220 °C, bevorzugt 20 bis 200 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 48 h, bevorzugt 1 bis 24 h. Im Allgemeinen wird die N-Alkylierung bzw. N-Arylierung bei Normaldruck durchgeführt.
- 25
- Das erhaltene Rohprodukt wird gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren aufgearbeitet.
- 30
- Bevorzugte Ausführungsformen des Schritts iia), ib) und iic) sind nachstehend in allgemeiner Form am Beispiel von  $R^1$  = substituiertes Phenyl (R = vorstehend genannter Substituent am Arylrest; q = 0, 1, 2, 3, 4 oder 5) dargestellt:

57



5

Schritt *iii*a), *iii*b), *ii*c) und *ii*d)

Die Herstellung der gewünschten silylierten Verbindungen der Formel (II) erfolgt ausgehend von den halogenierten Vorläuferverbindungen der Formel (IV) im Allgemeinen durch Halogen/Metallaustausch und anschließende Silylierung nach dem Fachmann bekannten Verfahren.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung in einem ersten Schritt durch Halogen/Metallaustausch durch Umsetzung der halogenierten Verbindungen der Formel (IV) mit Alkylolithiumverbindungen oder Mg bei Temperaturen von Allgemeinen  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $+80^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  (für Alkylolithiumverbindungen) oder  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  (für Mg), besonders bevorzugt von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $40^{\circ}\text{C}$  (für Mg). Besonders bevorzugt werden Alkylolithiumverbindungen, insbesondere *n*-BuLi oder *tert*-BuLi eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen in einem Lösungsmittel, bevorzugt in THF (oder Ether, bevorzugt Diethylether). In einem direkt anschließenden zweiten Schritt erfolgt eine Silylierung zu den gewünschten Verbindungen der Formel (II), bevorzugt durch Umsetzung mit  $\text{SiR}_m\text{Cl}_{(4-m)}$  oder  $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{(4-m)}$ , wobei *m* 1, 2 oder 3 und R' C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet. Die Silylierung wird im Allgemeinen in einem Lösungsmittel durchgeführt. Bevorzugte Lösungsmittel sind THF oder Ether, bevorzugt Diethylether. Im Allgemei-

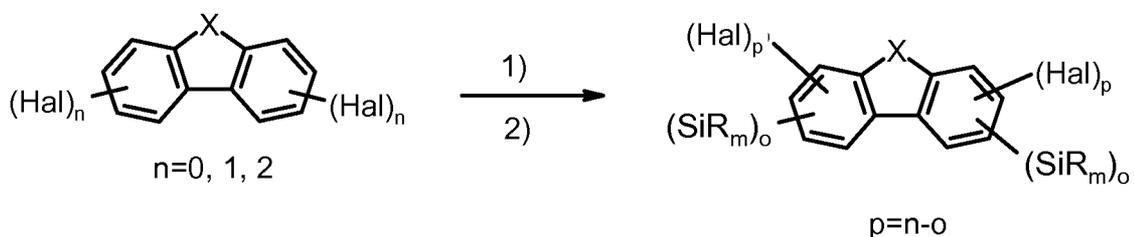
nen erfolgt die Silylierung in direktem Anschluss an die Umsetzung im ersten Schritt, ohne Aufarbeitung oder Isolierung des nach dem ersten Schritt erhaltenen Produktes. Der Halogen/Metallaustausch und die anschließende Silylierung werden im Allgemeinen so oft wiederholt, bis alle n Halogenreste in der Verbindung der Formel (IV) durch Silylgruppen ersetzt sind. Tsai et al., Adv. Mater., 2006, Vol. 18, Nr. 9, Seiten 1216 bis 1220.

In dem Fall, wenn der Halogen/Metall-Austausch und die anschließende Silylierung an einer Verbindung der Formel (IV) durchgeführt werden, worin X = NH oder PH bedeutet (Variante c), Schritt iic)), ist es erforderlich, die NH oder PH Gruppe durch eine Schutzgruppe zu schützen und im Anschluss an die Silylierung wieder zu entschützen.

Die Einbringung der Schutzgruppe erfolgt gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren. Im Allgemeinen erfolgt zunächst eine Deprotonierung und anschließend die Einführung einer Schutzgruppe. Geeignete N-H und P-H Schutzgruppen sind dem Fachmann bekannt, wobei Silyl-Schutzgruppen, insbesondere SiR<sub>3</sub> mit R = Alkyl oder Aryl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Phenyl, für dieses Verfahren besonders geeignet sind. Die Deprotonierung erfolgt üblicherweise mit Basen, z.B. mit NaH, nBuLi oder tert.-BuLi.

Das Entschützen erfolgt ebenfalls gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Reagenzien zum Entschützen richten sich nach den eingesetzten Schutzgruppen. Bei Einsatz von SiR<sub>3</sub> als Schutzgruppe erfolgt die Entschützung im Allgemeinen mit einer Säure oder TBAF (Tetrabutylammoniumfluorid).

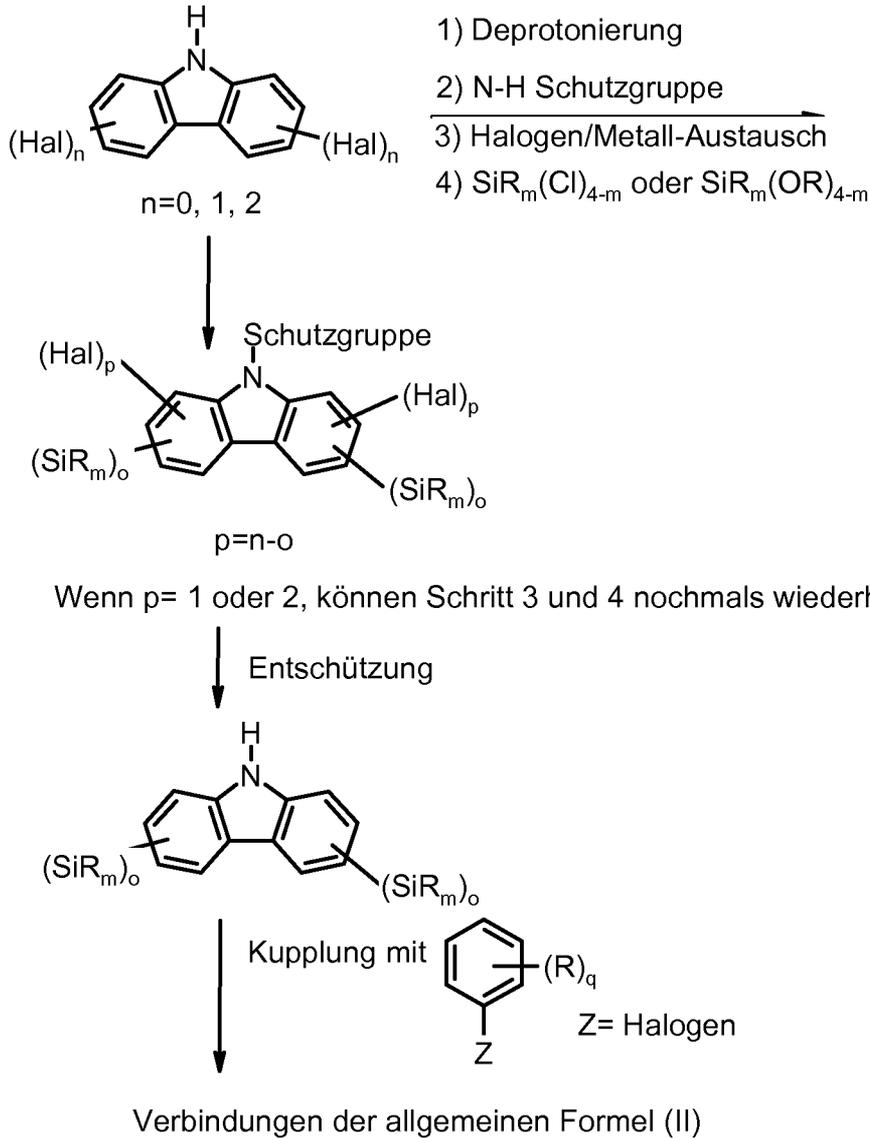
Bevorzugte Ausführungsformen des Schritts iia), iib) und iid) sind nachstehend in allgemeiner Form dargestellt (X = NR<sup>1</sup>, SO, SO<sub>2</sub>, S, O oder PR<sup>1</sup>):



- 1) Halogen/Metall-Austausch
- 2) Silylierung, SiR<sub>m</sub>(Cl)<sub>4-m</sub> oder SiR<sub>m</sub>(OR')<sub>4-m</sub>

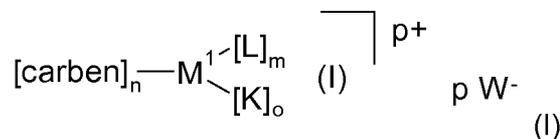
Wenn p= 1 oder 2, können Schritt 1 und 2 nochmals wiederholt werden, bis p=0

In Schritt iic) (X = NH oder PH) erfolgt im Allgemeinen vor dem Halogen/Metall-Austausch mit anschließender Silylierung die Einführung einer Schutzgruppe. Eine bevorzugte Ausführungsform des Schritts iic) ist nachstehend am Beispiel für X = NH dargestellt:



10 *In der erfindungsgemäßen organischen Leuchtdiode eingesetzter Carbenkomplex der Formel (I)*

Erfindungsgemäß enthält die organische Leuchtdiode neben mindestens einer Verbindung der Formel (II) mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I).

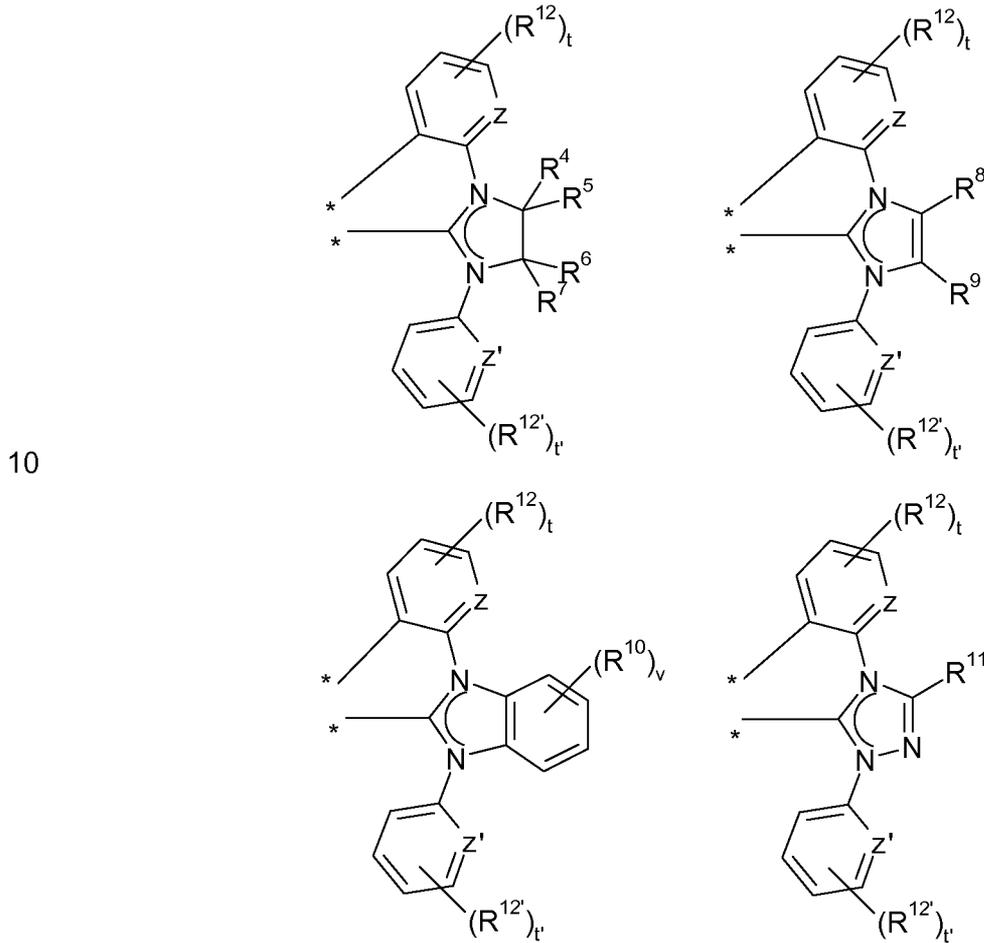


worin die Symbole die folgende Bedeutung aufweisen:

- |    |        |  |
|----|--------|--|
| 5  | $M^1$  | Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; wobei bevorzugte Metallatome bereits vorstehend genannt sind; |
| 10 | carben | Carbenligand, der neutral oder monoanionisch und mono-, bi- oder tridentat sein kann; bei dem Carbenliganden kann es sich auch um einen Bis- oder Triscarbenliganden handeln;  |
| 15 | L      | mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann;  |
|    | K      | neutraler mono- oder bidentater Ligand;  |
| 20 | n      | Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist, bevorzugt 1 bis 6, und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können;  |
| 25 | m      | Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder $\geq 1$ sein kann, bevorzugt 0 bis 5, und die Liganden L bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;   |
|    | o      | Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder $\geq 1$ sein kann, bevorzugt 0 bis 5, und die Liganden K o $> 1$ gleich oder verschieden sein können;   |
| 30 | p      | Ladung des Komplexes: 0, 1,2, 3 oder 4;  |
|    | $W^-$  | monoanionisches Gegenion.  |

35 Bevorzugt eingesetzte geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) sind in WO 2005/019373, WO 2005/113704, WO 06/018292, WO 06/056418 sowie den nicht veröffentlichten Europäischen Anmeldungen mit den Aktenzeichen 06112198.4, 06112228.9, 06116100.6 und 06116093.3 genannt. Besonders bevorzugte Carbenkomplexe sind in WO 05/019373 und WO 06/056148 genannt.

Auf die Offenbarung der genannten WO- und EP-Anmeldungen wird hierbei explizit Bezug genommen und diese Offenbarungen sollen in den Inhalt der vorliegenden Anmeldung als mit einbezogen gelten. Insbesondere enthalten geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen OLEDs Carbenliganden der nachfolgenden, unter anderem in WO 2005/019373 A2 offenbarten Strukturen (die Bezeichnung der im Folgenden verwendeten Variablen wurde aus der Anmeldung WO 2005/019373 A2 übernommen; im Hinblick auf die genauere Definition der Variablen wird ausdrücklich auf diese Anmeldung verwiesen):



worin bedeuten:

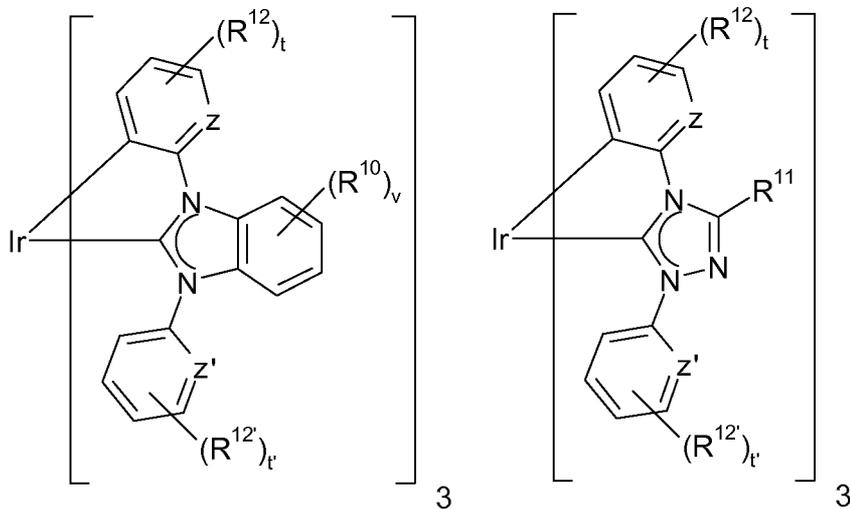
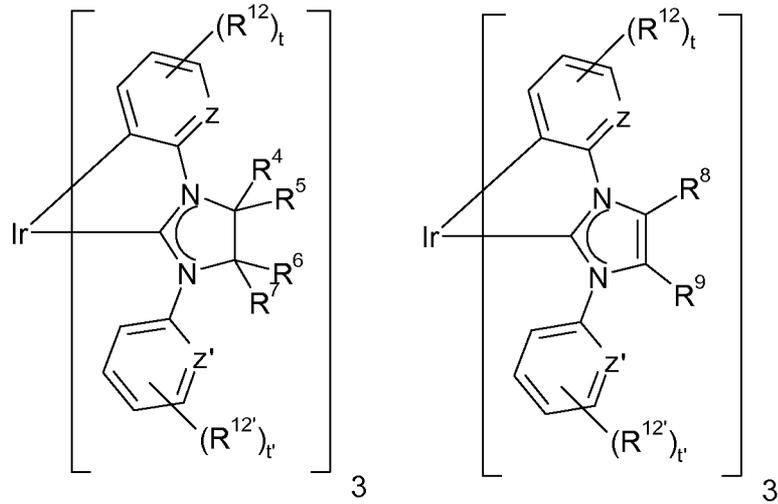
15 \* die Anbindungsstellen des Liganden an das Metallzentrum;

z, z' gleich oder verschieden, CH oder N;

20  $R^{12}$ ,  $R^{12'}$  gleich oder verschieden, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Arylrest oder jeweils 2 Reste  $R^{12}$  bzw.  $R^{12'}$  bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein He-

- 5 teroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste  $R^{12}$  bzw.  $R^{12'}$  gemeinsam einen anellierten aromatischen  $C_6$ -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder  $R^{12}$  bzw.  $R^{12'}$  bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Aryloxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, Thiogruppen und SCN;
- 10 t und t' gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, 0 bis 3, wobei, wenn t bzw. t' > 1 ist, die Reste  $R^{12}$  bzw.  $R^{12'}$  gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t bzw. t' 0 oder 1, der Rest  $R^{12}$  bzw.  $R^{12'}$  befindet sich, wenn t bzw. t' 1 ist, in ortho-, meta- oder para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom;
- 15  $R^4, R^5, R^6,$   
 $R^7, R^8, R^9$   
20 und  $R^{11}$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Aryloxyresten, Carbonylresten, Esterresten, Aminresten, Amidresten,  $CH_2F$ -Gruppen,  $CHF_2$ -Gruppen,  $CF_3$ -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen und SCN-Gruppen, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl,
- 25  $R^{10}$  Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl, bevorzugt Alkyl, Heteroaryl oder Aryl, oder jeweils 2 Reste  $R^{10}$  bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt Stickstoff, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste  $R^{10}$  gemeinsam einen anellierten aromatischen  $C_6$ -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder  $R^{10}$  bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Aryloxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, Thiogruppen und SCN
- 30
- 35

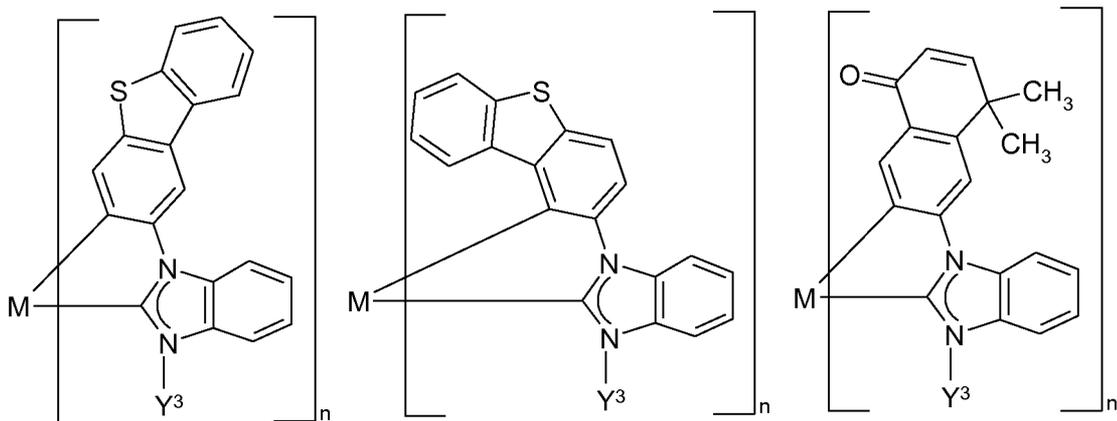
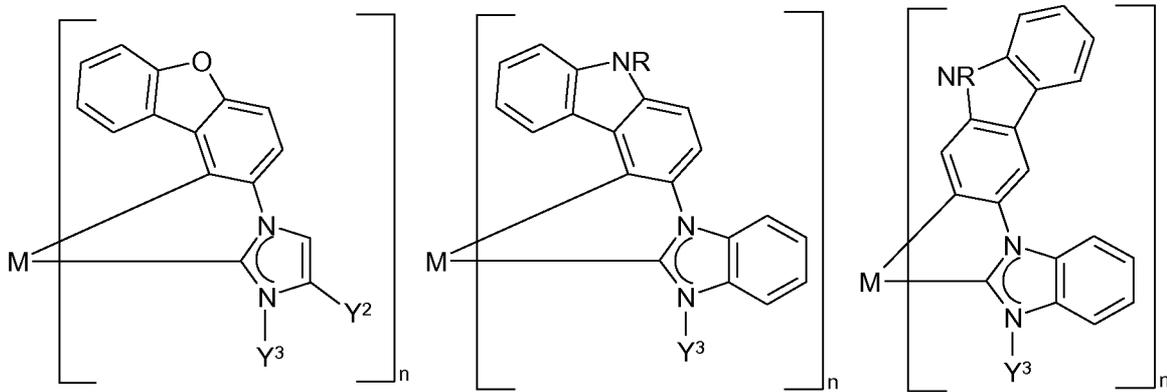
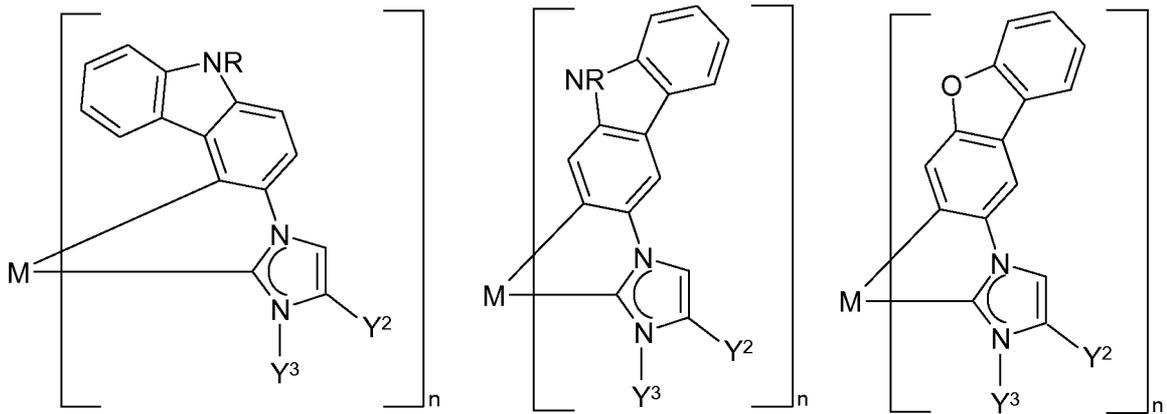
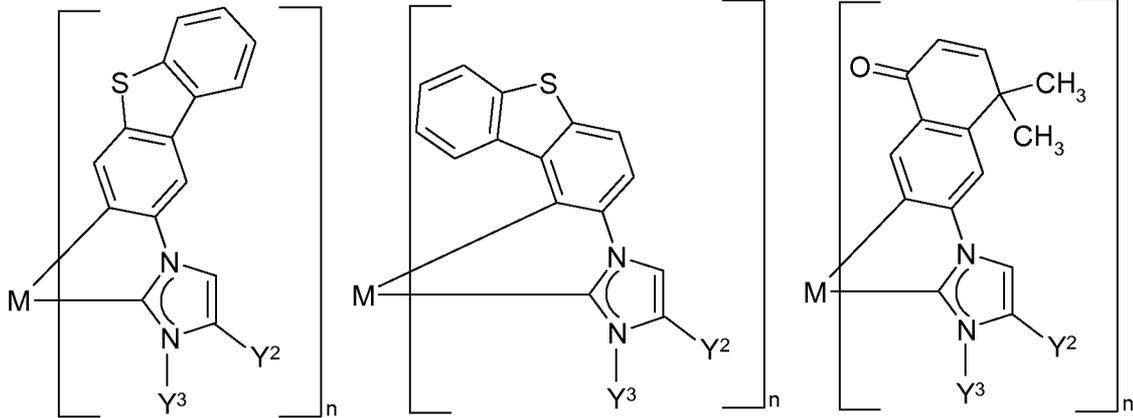
- v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit  $R^{10}$  substituiert sind, Wasserstoffatome tragen.
- 5 Insbesondere geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen OLEDs sind Ir-Carbenkomplexe der nachfolgenden, in WO 2005/019373 A2 offenbarten Strukturen:

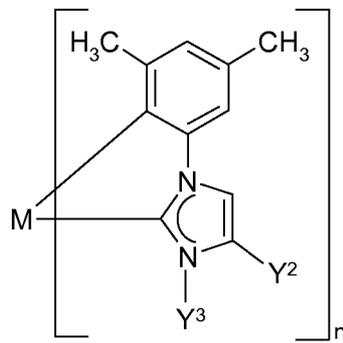
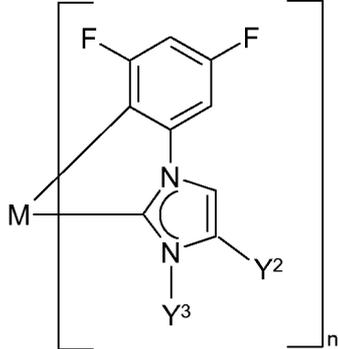
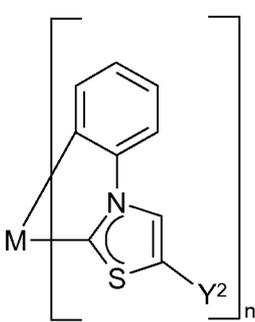
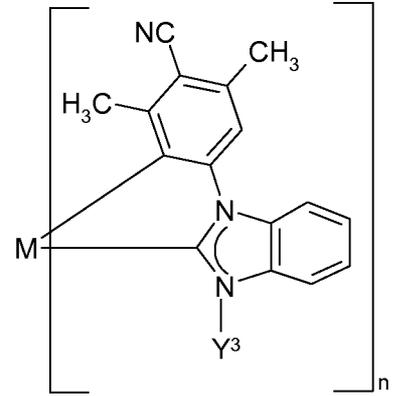
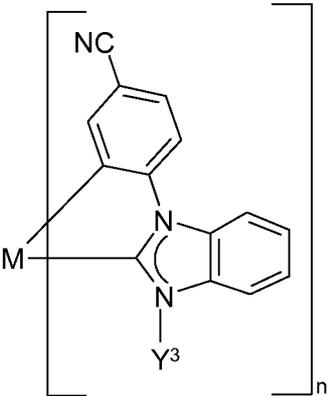
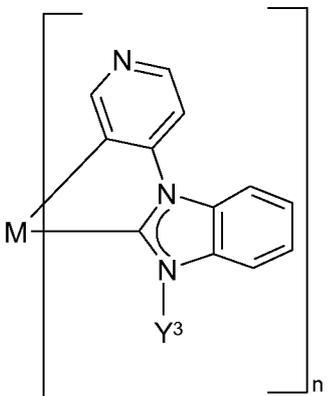
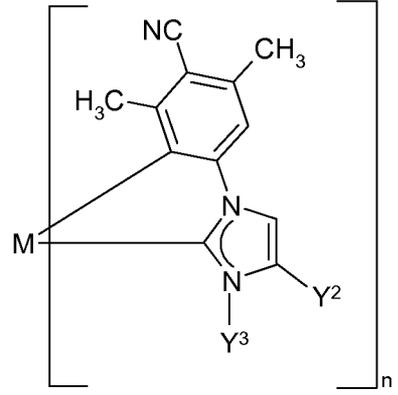
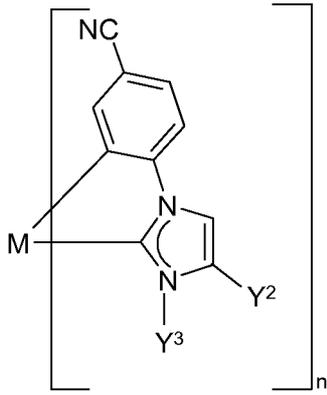
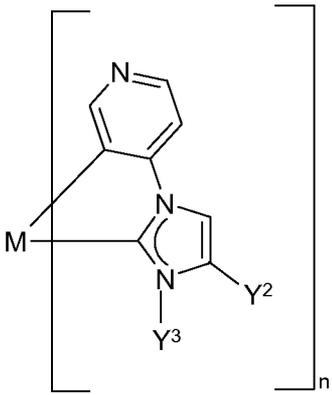
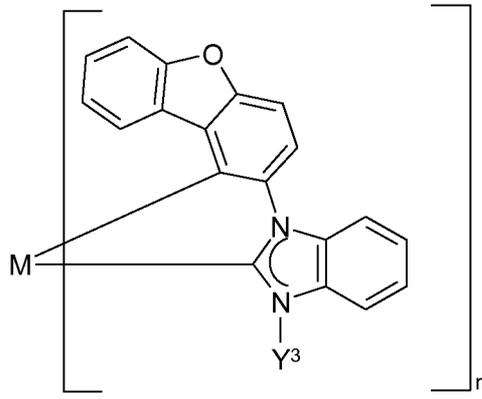
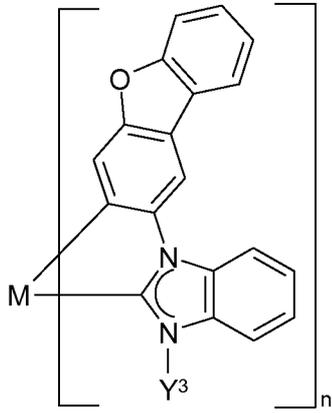


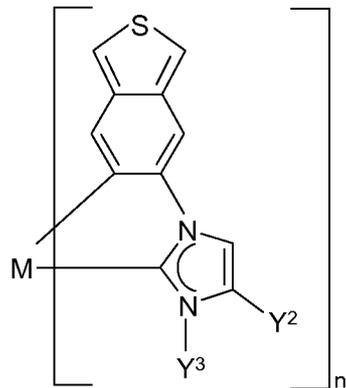
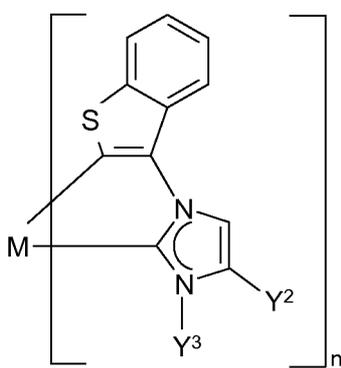
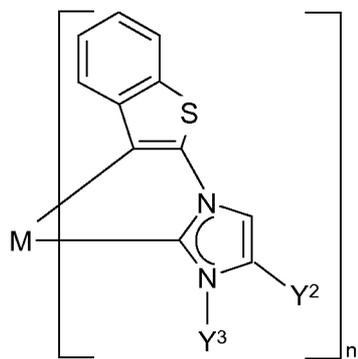
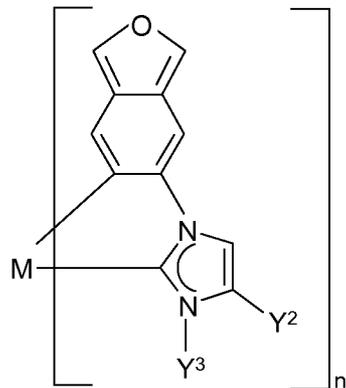
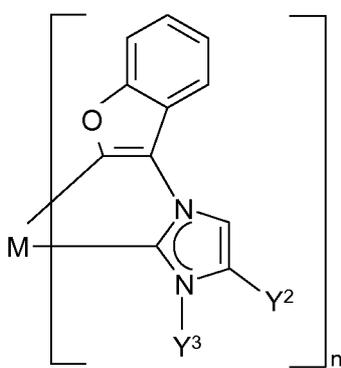
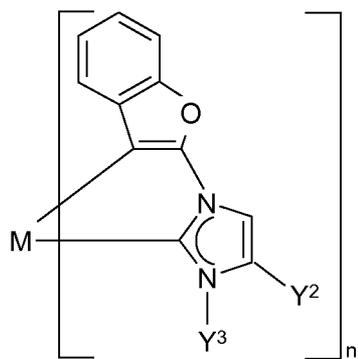
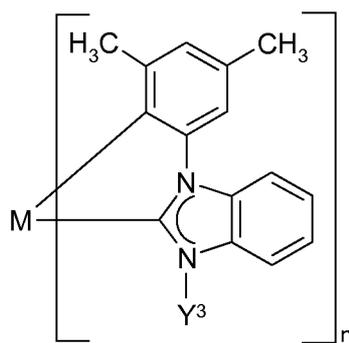
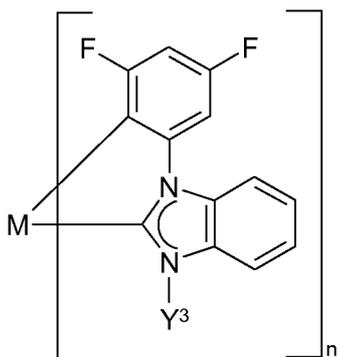
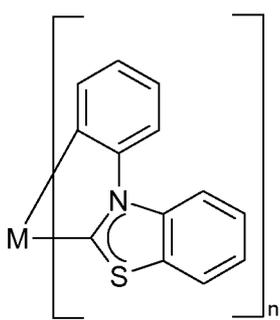
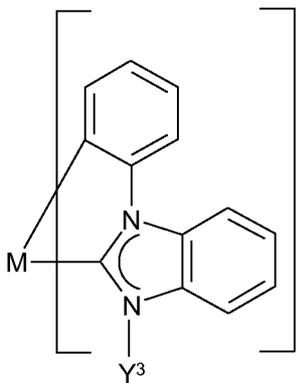
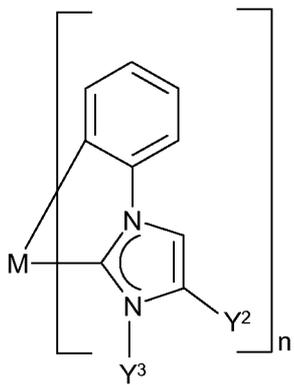
10

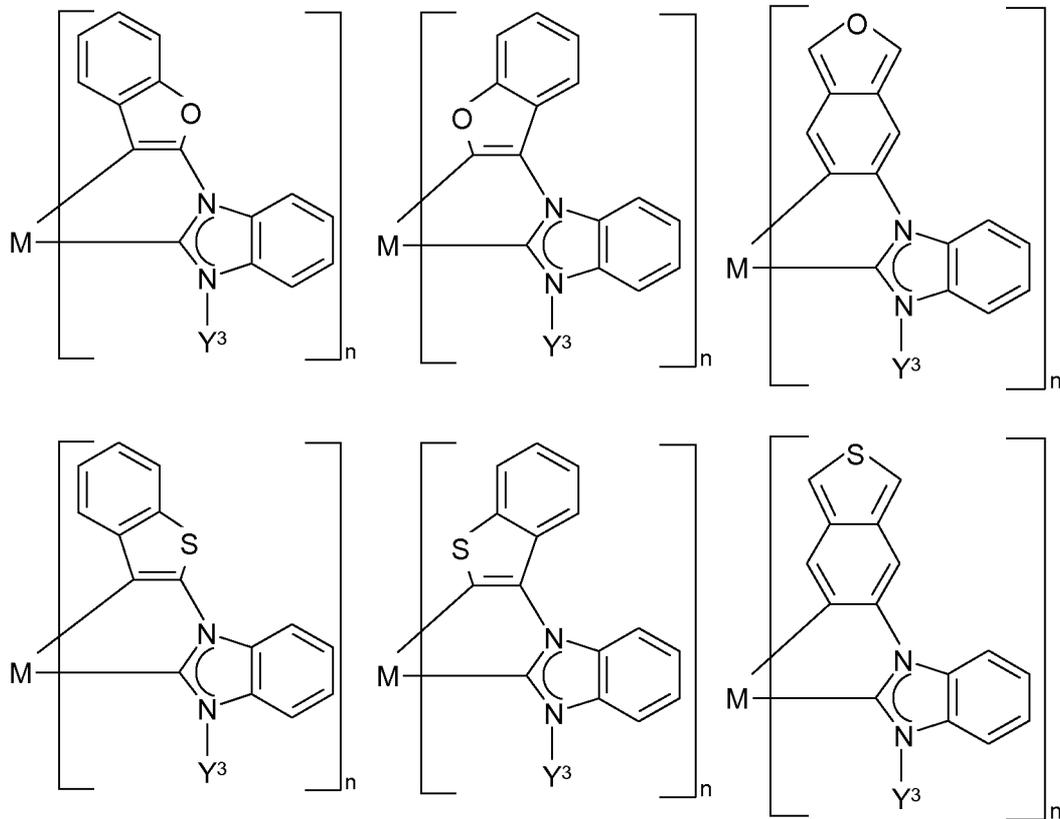
wobei die Variablen die bereits vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

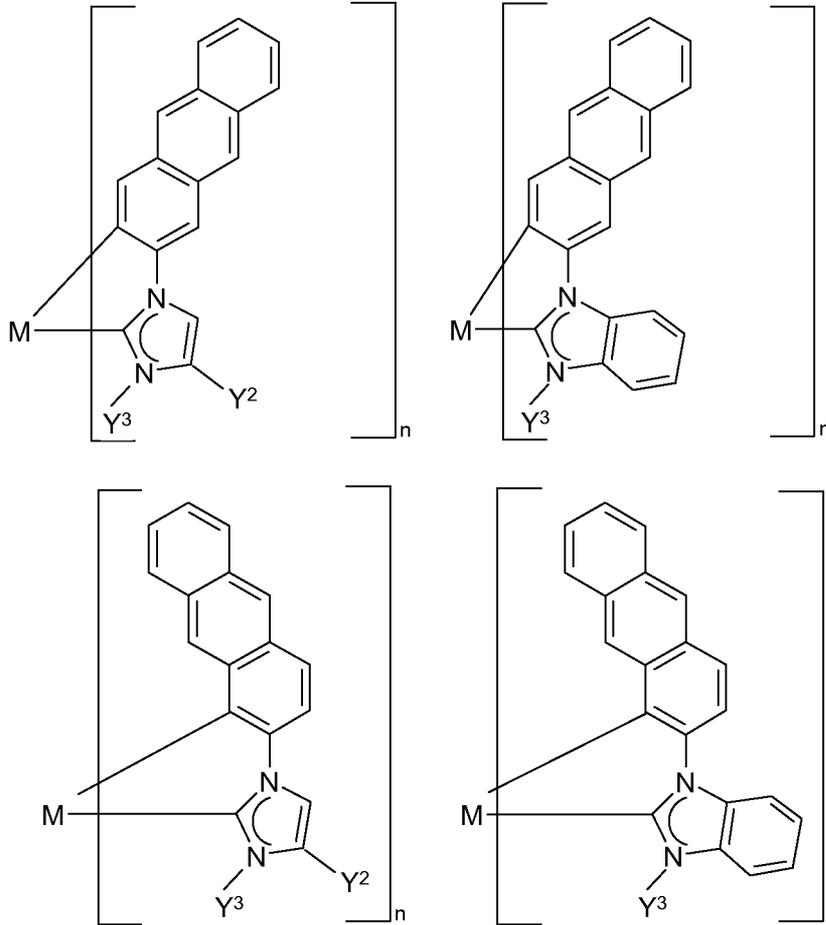
- Weitere geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) sind insbesondere auch in WO 2006/056418 A2 offenbarte Strukturen (die Bezeichnung der im Folgenden verwendeten Variablen wurde aus der Anmeldung WO 2006/056418 A2 übernommen; im Hinblick auf die genauere Definition der Variablen wird ausdrücklich auf diese Anmeldung verwiesen):
- 15





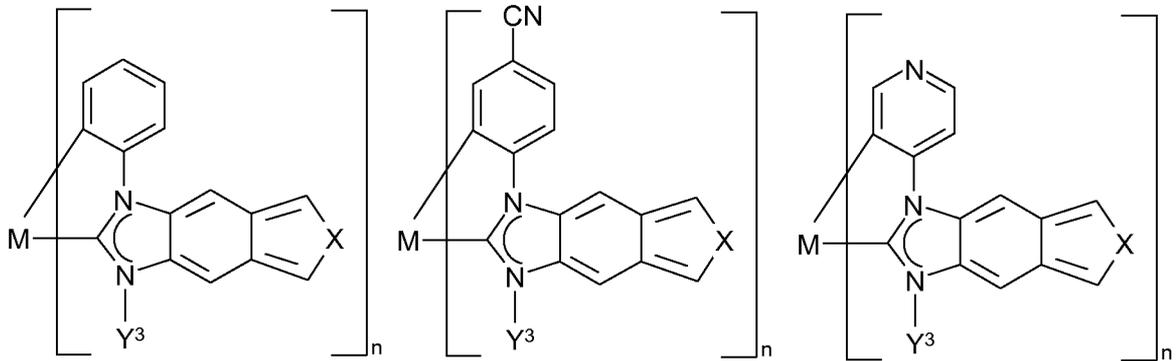




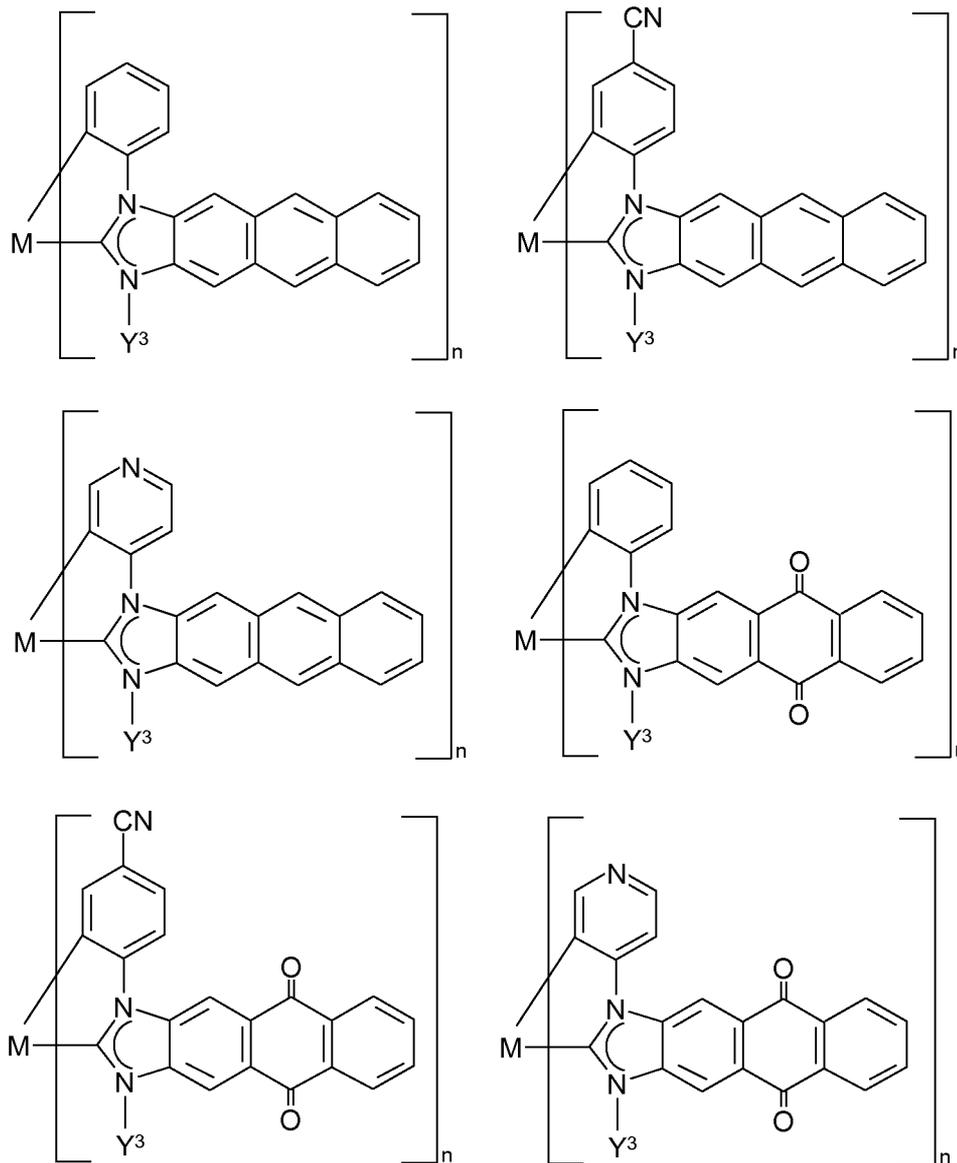


- 5 worin M für Ru(III), Rh(III), Ir(III), Pd(II) oder Pt(II) steht, n für Ru(III), Rh(III) und Ir(III) den Wert 3, für Pd(II) und Pt(II) den Wert 2 annimmt und Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl bedeuten. Bevorzugt handelt es sich bei M um Ir(III) mit n gleich 3. Y<sup>3</sup> bedeutet vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl.

Weitere geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) sind insbesondere auch:



X = O, S

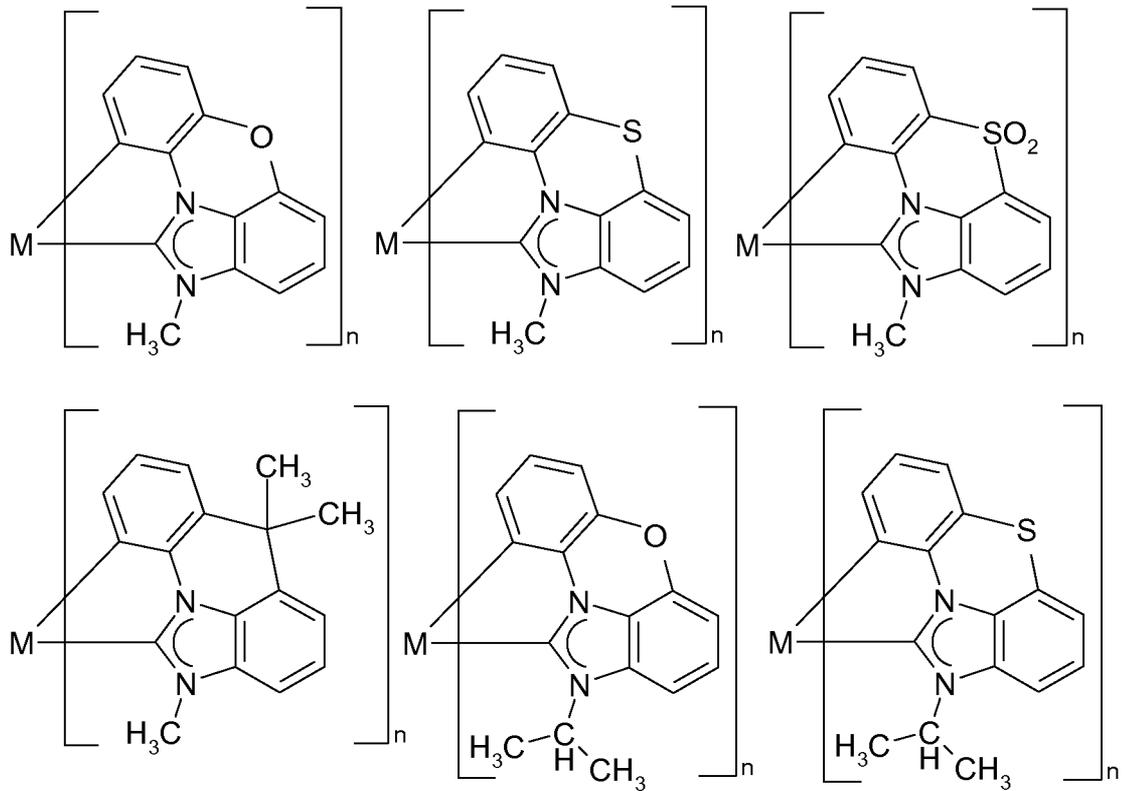


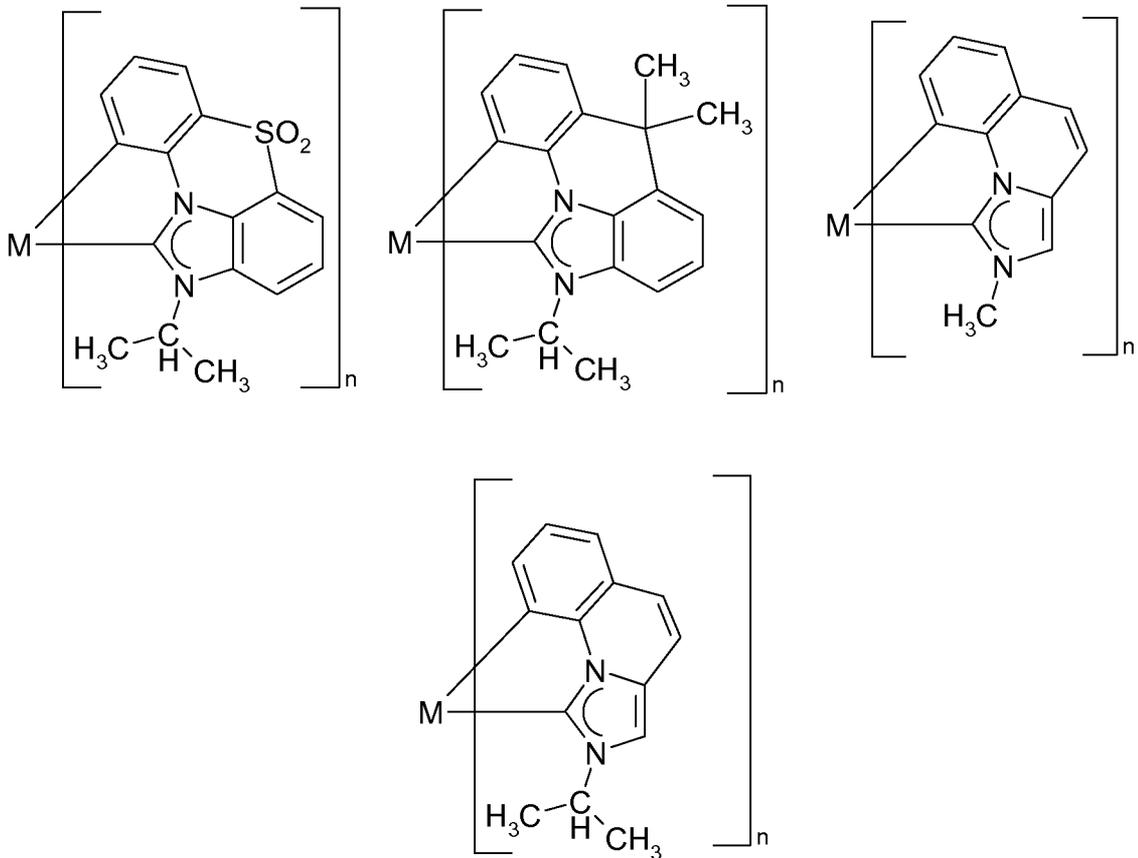
- 5 worin M für Ru(III), Rh(III), Ir(III), Pd(II) oder Pt(II) steht, n für Ru(III), Rh(III) und Ir(III) den Wert 3, für Pd(II) und Pt(II) den Wert 2 annimmt und Y<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl bedeuten. Bevorzugt handelt es sich bei M um

Ir(III) mit  $n$  gleich 3.  $Y^3$  bedeutet vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl.

Weitere geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) sind insbesondere auch:

5

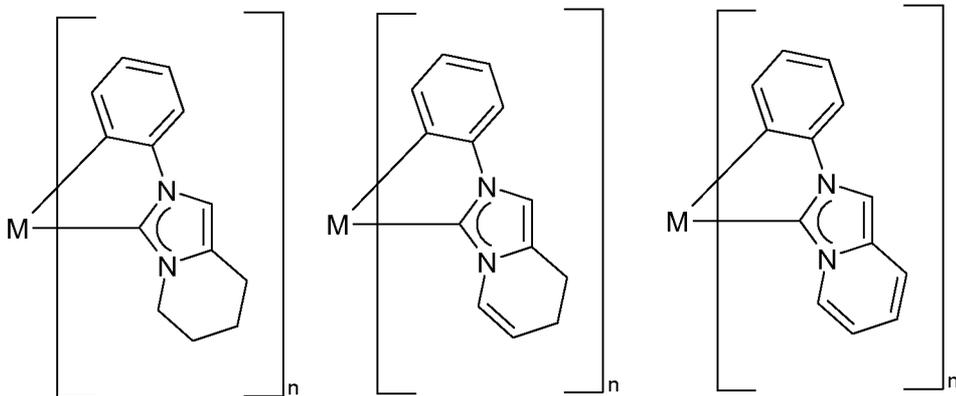


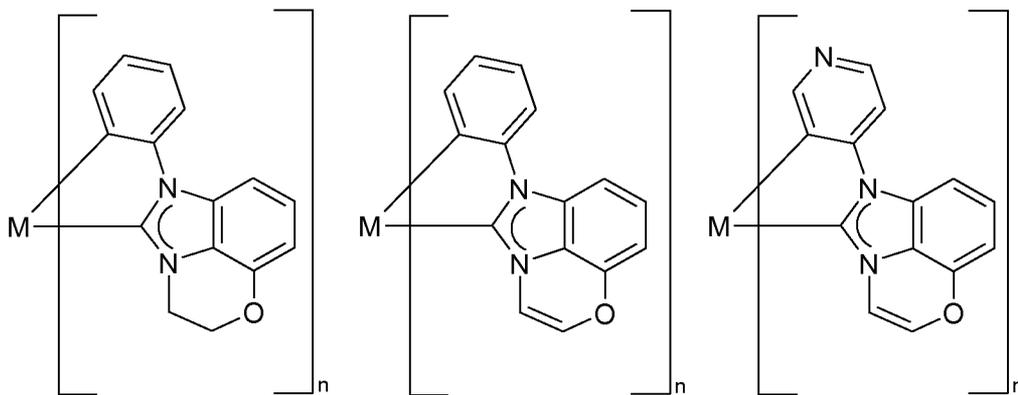
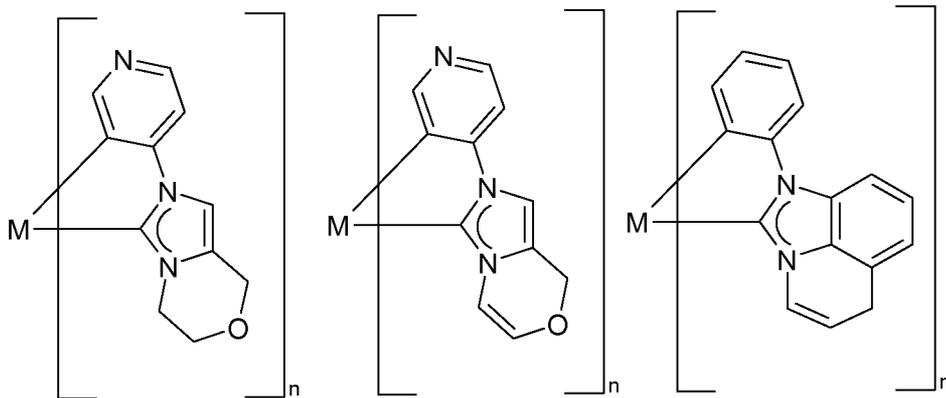
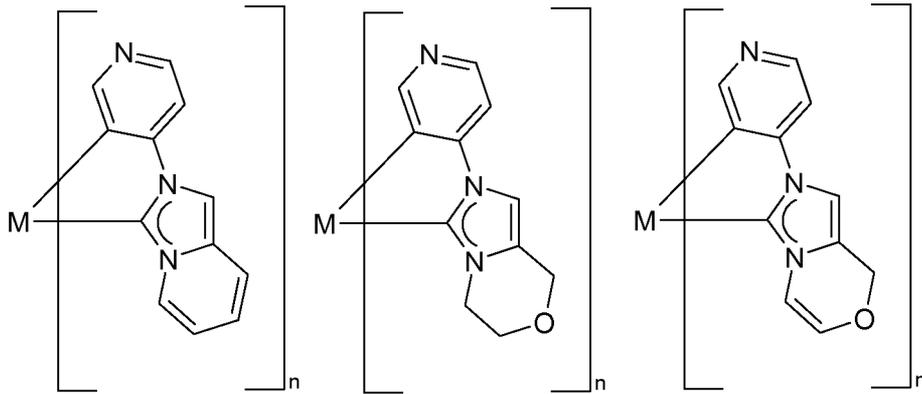
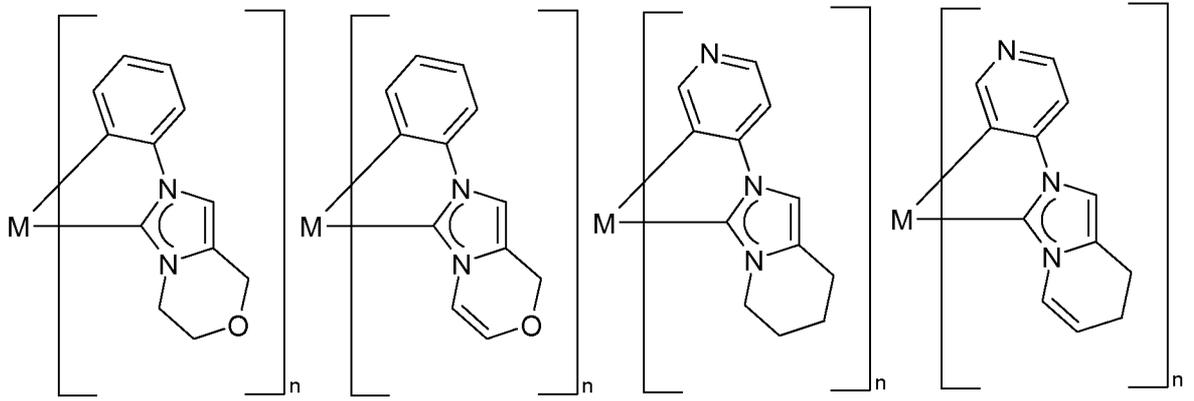


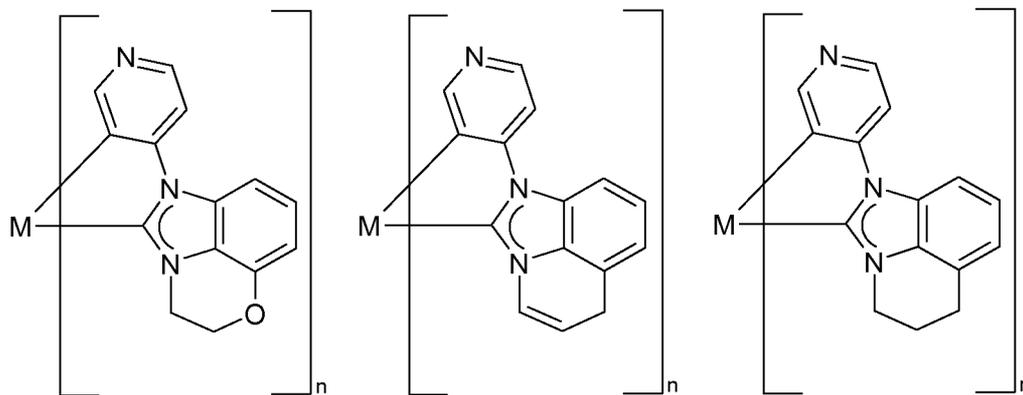
worin M für Ru(III), Rh(III) und insbesondere Ir(III), Pd(II) oder Pt(II) steht, n für Ru(III), Rh(III) und Ir(III) den Wert 3 und für Pd(II) und Pt(II) den Wert 2 annimmt.

5

Weitere geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) sind insbesondere auch:







worin M für Ru(III), Rh(III) und insbesondere Ir(III), Pd(II) oder Pt(II) steht, n für Ru(III), Rh(III) und Ir(III) den Wert 3 und für Pd(II) und Pt(II) den Wert 2 annimmt.

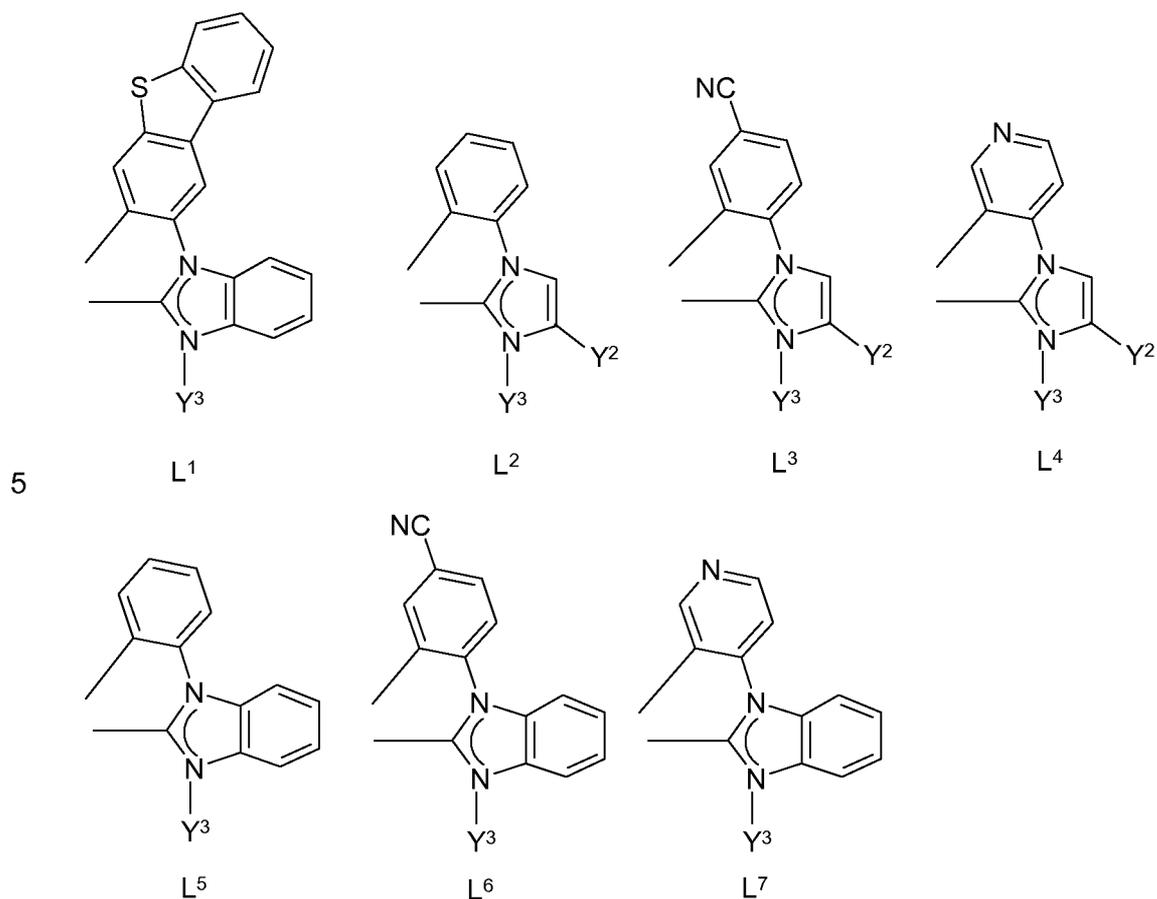
5

Des Weiteren kommen auch Komplexe mit verschiedenen Carbenliganden und/oder mit mono- oder dianionischen Liganden, die sowohl mono- als auch bidentat sein können, in Frage.

10 Anhand der nachfolgenden Tabelle seien schematisch Komplexe  $ML'(L'')_2$  mit dreiwertigen Metallzentren und zwei verschiedenen Carbenliganden  $L'$  und  $L''$  genannt

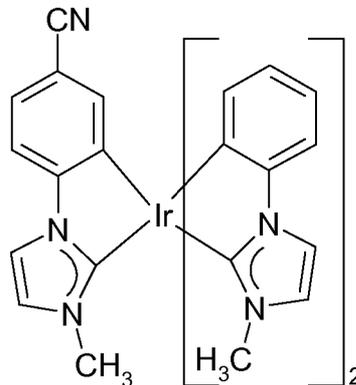
L'	L''	L'	L''	L'	L''	L'	L''
L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>3</sup>
L <sup>1</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>2</sup>
L <sup>1</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>1</sup>
L <sup>1</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>3</sup>
L <sup>1</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>1</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>2</sup>
L <sup>1</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>1</sup>
L <sup>2</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>2</sup>
L <sup>2</sup>	L <sup>4</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>3</sup>	L <sup>1</sup>
L <sup>2</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>1</sup>
L <sup>2</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>1</sup>		
L <sup>2</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>7</sup>	L <sup>6</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>4</sup>		

wobei M beispielsweise für Ru(III), Rh(III) oder Ir(III), insbesondere Ir(III), und L' und L'' beispielsweise für Liganden ausgewählt aus der Gruppe der Liganden L<sup>1</sup> bis L<sup>7</sup>



stehen, Y<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl und Y<sup>3</sup> Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl. bezeichnet.

Ein Vertreter dieser Komplexe mit verschiedenen Carbenliganden ( $L' = L^4$  mit  $Y^2 =$  Wasserstoff und  $Y^3 =$  Methyl;  $L'' = L^2$  mit  $Y^2 =$  Wasserstoff und  $Y^3 =$  Methyl) ist beispielsweise:



5

Selbstverständlich können in den Carbenkomplexen dreiwertiger Metallzentren (etwa im Falle von Ru(III), Rh(III) oder Ir(III)) auch alle drei Carbenliganden in den Carbenkomplexen der Formel (I) verschieden voneinander sein.

10

Beispiele für Komplexe dreiwertiger Metallzentren M mit Liganden L (hier monoanionischer, bidentater Ligand) als "Zuschauerliganden" sind  $LML'L''$ ,  $LM(L')_2$  und  $L_2ML'$ , worin M etwa für Ru(III), Rh(III) oder Ir(III), insbesondere Ir(III), steht, und  $L'$  und  $L''$  die zuvor aufgeführte Bedeutung besitzen. Für die Kombination von  $L'$  und  $L''$  in den

15 Komplexen  $LML'L''$  ergibt sich hierbei:

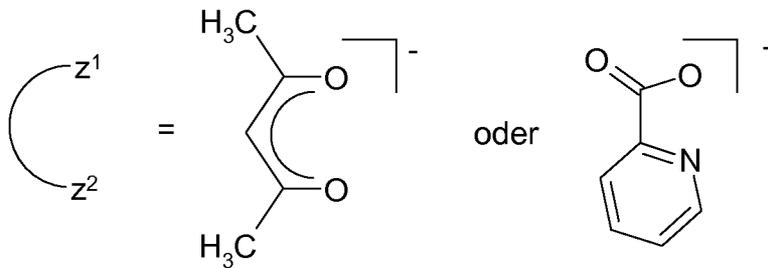
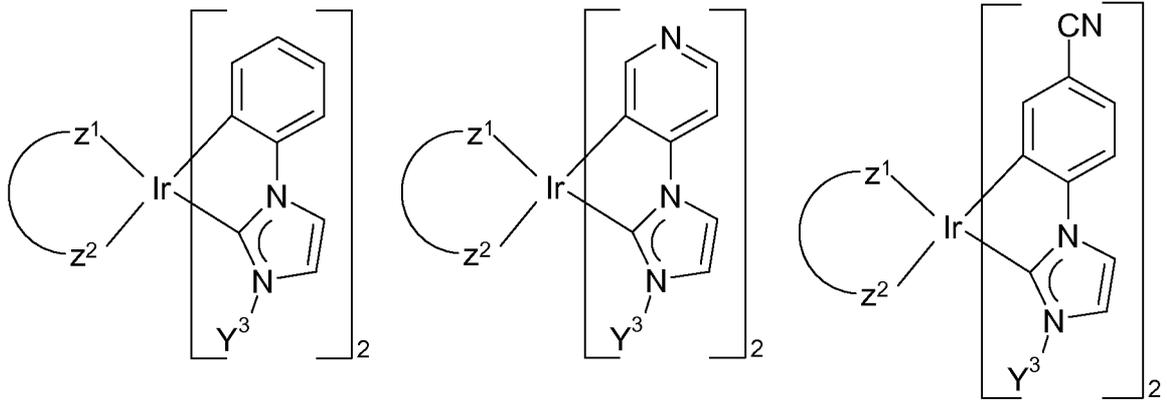
$L'$	$L''$	$L'$	$L''$
$L^1$	$L^2$	$L^3$	$L^4$
$L^1$	$L^3$	$L^3$	$L^5$
$L^1$	$L^4$	$L^3$	$L^6$
$L^1$	$L^5$	$L^3$	$L^7$
$L^1$	$L^6$	$L^4$	$L^5$
$L^1$	$L^7$	$L^4$	$L^6$
$L^2$	$L^3$	$L^4$	$L^7$
$L^2$	$L^4$	$L^5$	$L^6$
$L^2$	$L^5$	$L^5$	$L^7$
$L^2$	$L^6$	$L^6$	$L^7$
$L^2$	$L^7$		

Als Liganden L kommen vor allem das Acetylacetonat und dessen Derivate, das Picolinat, Schiffsche Basen, Aminosäuren sowie die in WO 02/15645 A1 genannten bidentaten monoanionischen Liganden in Frage; insbesondere sind das Acetylacetonat und

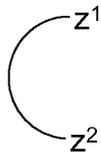
20

Picolinat von Interesse. Im Falle der Komplexe  $L_2ML'$  können die Liganden L gleich oder verschieden sein.

- 5 Ein Vertreter dieser Komplexe mit verschiedenen Carbenliganden ( $L' = L^4$  mit  $Y^2 =$  Wasserstoff und  $Y^3 =$  Methyl;  $L'' = L^2$  mit  $Y^2 =$  Wasserstoff und  $Y^3 =$  Methyl) ist beispielsweise:



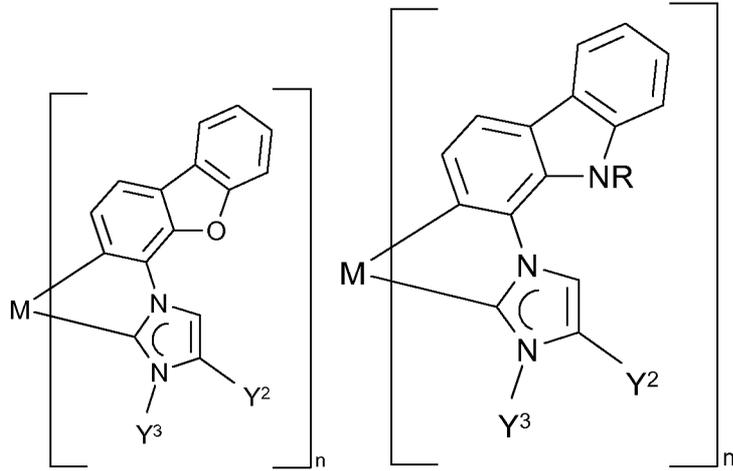
worin  $z^1$  und  $z^2$  im Symbol



10

für die beiden Zähne des Liganden L stehen.  $Y^3$  bezeichnet Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

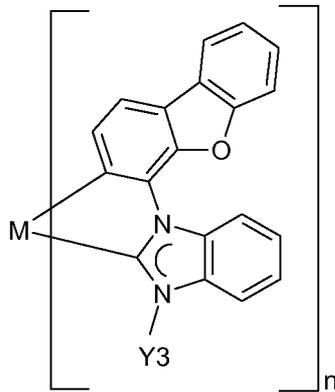
- 15 Weitere geeignete Carbenkomplexe der Formel (I) sind:



worin R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl oder Phenyl bedeutet,

5 sowie

sowie



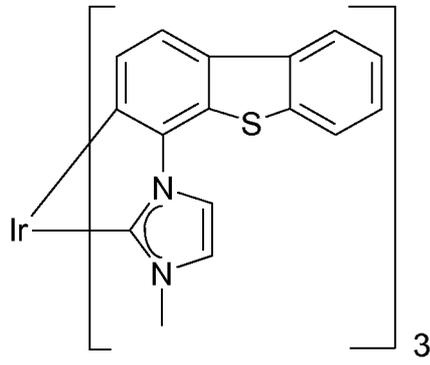
10

worin M für Ru(III), Rh(III), Ir(III), Pd(II) oder Pt(II) steht, n für den Fall, dass M Ru(III), Rh(III) und Ir(III) bedeutet, den Wert 3 und für den Fall, dass M Pd(II) und Pt(II) bedeutet, den Wert 2 annimmt und Y<sup>2</sup> und Y<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl bedeuten. Bevorzugt handelt es sich bei M um Ir(III) mit n gleich 3. Y<sup>3</sup> bedeutet vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder tert.-Butyl.

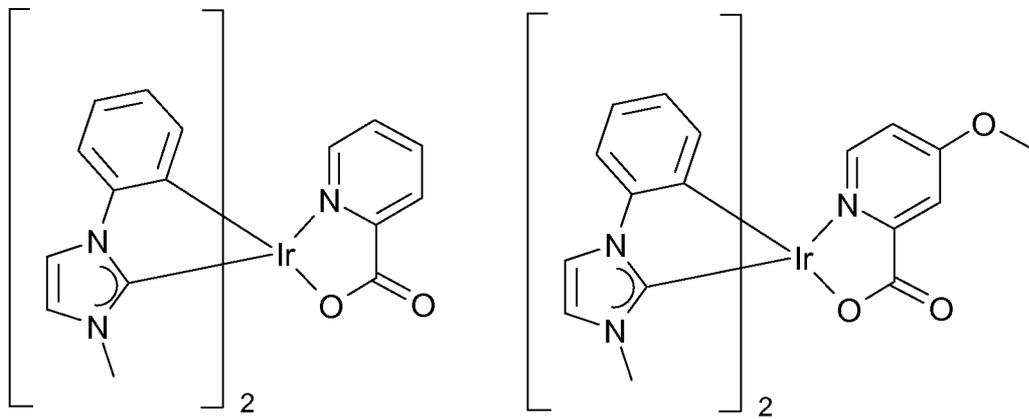
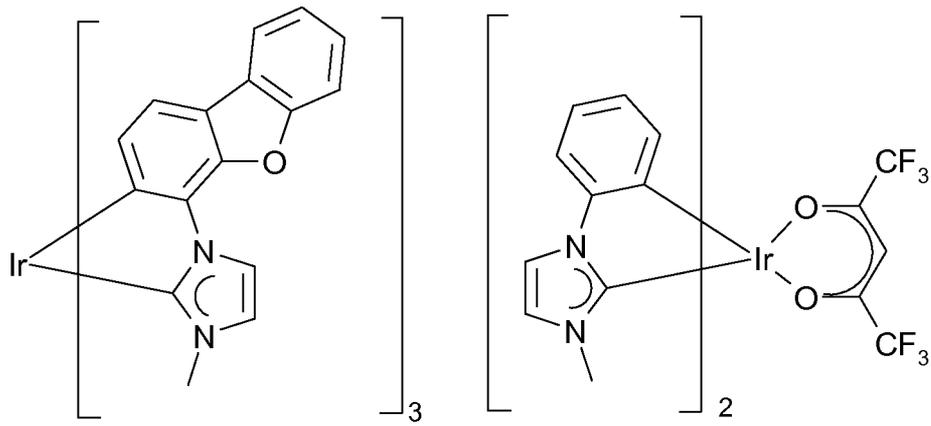
15

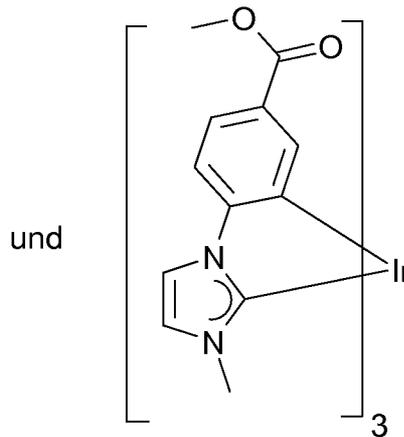
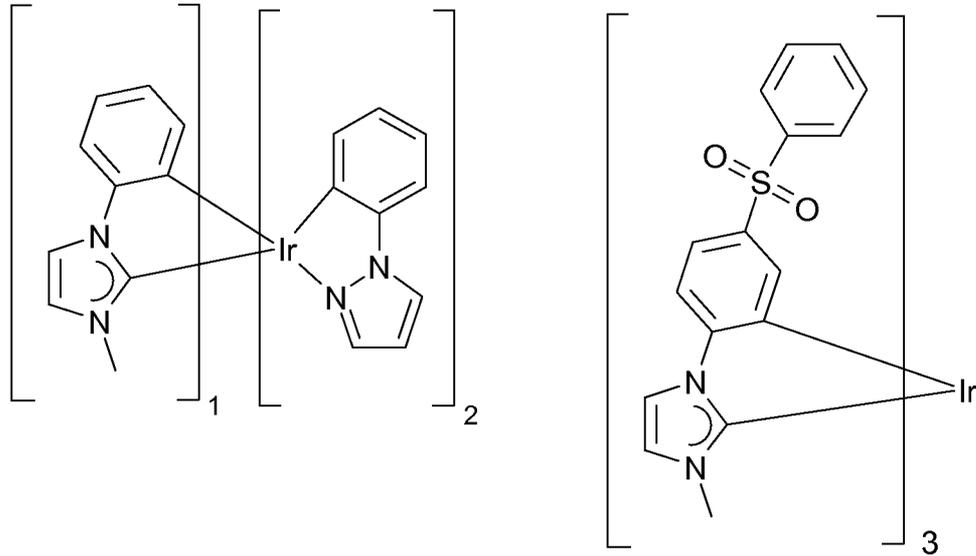
Des Weiteren sind die folgenden speziellen Carbenkomplexe der Formel (I) für den Einsatz in den erfindungsgemäßen OLEDs geeignet:

78



DBT- MIC





5

Die Herstellung der vorstehend genannten Carbenkomplexe erfolgt gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren. Die Stöchiometrien und Reaktionsbedingungen sind für den Fachmann auf Basis der vorstehend genannten Patentanmeldungen betreffend Carbenkomplexe und deren Herstellungsverfahren problemlos zu ermitteln. Zusätzlich enthält der Beispielpart der vorliegenden Anmeldung Hinweise auf Dokumente, worin Verfahren zur Herstellung einiger der vorstehend genannten Carbenkomplexe angegeben sind. Die nicht ausdrücklich in den Beispielen erwähnten Carbenkomplexe können in Analogie zu den im Beispielpart genannten Verfahren hergestellt werden.

10

15

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (II) als Matrixmaterialien in der Licht-emittierenden Schicht und/oder in mindestens einer weiteren Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs können OLEDs mit hoher Effizienz und Lebensdauer erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können

hoch effiziente Kathoden wie Ca oder Ba, gegebenenfalls in Kombination mit einer Zwischenschicht aus LiF, eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue Löchertransportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder eine Erhöhung der Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, worin Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen und Beleuchtungseinheiten. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschirme von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bildschirme in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen.

Weiterhin können die Verbindungen der Formel (II) gemeinsam mit dem Carbenkomplex der Formel (I) in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel (II) in diesen inversen OLEDs wiederum als Matrixmaterialien in der Licht-emittierenden Schicht gemeinsam mit mindestens einem Carbenkomplex der Formel (I) und/oder in mindestens einer weiteren Schicht der OLED eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (II) gemäß der vorliegenden Erfindung und mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung. Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) und Carbenkomplexe der Formel (I) sind vorstehend genannt.

Im Allgemeinen beträgt der Anteil der mindestens einen Verbindung der Formel (II) in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLED 10 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 97 Gew.-%. Der Anteil des mindestens einen Carbenkomplexes der allgemeinen Formel (I) als Emitter-Material in der Licht-emittierenden Schicht beträgt im Allgemeinen 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, wobei die Anteile an der mindestens einen Verbindung der Formel (II) und dem mindestens einen als Emitter-Verbindung eingesetzten Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I) 100 Gew.-% ergeben. Es ist jedoch auch möglich, dass die Licht-emittierende Schicht neben der mindestens einen Verbindung der allgemeinen Formel (II) und dem mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I) weitere Substanzen enthält, z. B. weiteres

Verdünnungsmaterial, weiteres von den Verbindungen der Formel (II) verschiedenes Matrixmaterial, wobei z. B. weiteres Verdünnungsmaterial nachstehend genannt wird.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel II gemäß der vorliegenden Anmeldung als Matrixmaterial, Loch-/Excitonenblockermaterial und/oder Elektronen-/Excitonenblockermaterial und/oder Loch-Injektionsmaterial und/oder Elektronen-Injektionsmaterial und/oder Lochleitermaterial und/oder Elektronenleitermaterial in einer organischen Leuchtdiode, die mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel I gemäß der vorliegenden  
10 Anmeldung enthält. Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (II) als Matrixmaterialien und/oder Loch/Excitonenblockermaterialien in der erfindungsgemäßen OLED verwendet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II), bevorzugte Carbenkomplexe der Formel (I) sowie bevorzugte Ausführungsformen betreffend den Einsatz von Verbindungen der  
15 Formel (II), die bestimmte Substituenten aufweisen, in speziellen Schichten der erfindungsgemäßen OLEDs sind vorstehend genannt.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern,  
20 Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen und Beleuchtungseinheiten enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode oder mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht.

25

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

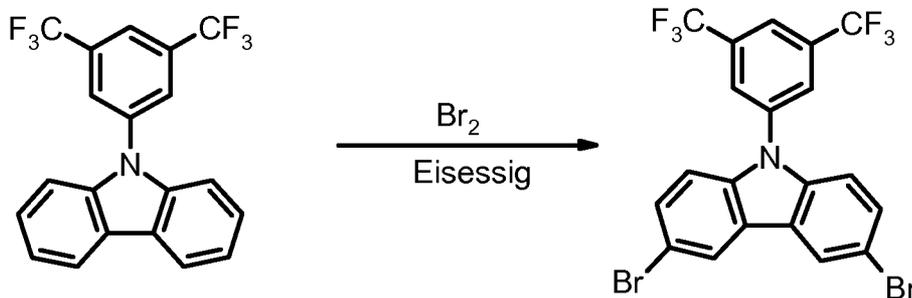
## **A Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)**

### **30 Beispiel 1**

*Bromierung von N-substituierten Carbazolen*

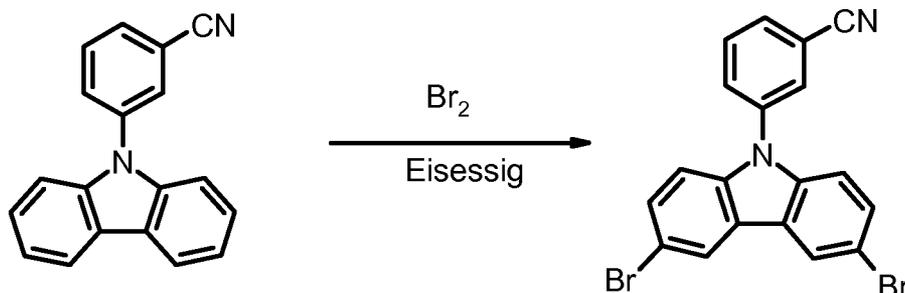
*Beispiel 1a: Synthese von 9-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-3,6-dibromo-carbazol*

35



- Eine Lösung von 9-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-9H-carbazol (2.7 g, 1 eq) in Eisessig (210 mL) wird langsam mit einer Lösung von Brom (2.3 g, 2.0 eq) in Eisessig (7 mL) versetzt. Nach 1h rühren, wird die Mischung mit Eiswasser (1000 mL) versetzt und
- 5 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in Essigester umkristallisiert. Ausbeute 55%.  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 400 MHz):  $\delta = 7.3$  (d, 2H), 7.6 (d, 2H), 8.2 (s, 1H), 8.3 (s, 2H), 8.4 (s, 2H).

10 *Beispiel 1b: Synthese von 9-(3-Cyanophenyl)-3,6-dibromo-carbazol*

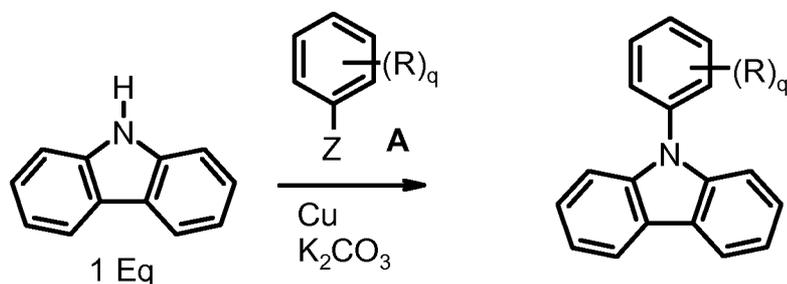


- Eine Lösung von 9-(3-Cyanophenyl)-9H-carbazol (3.5 g, 1 eq) in Eisessig (150mL) wird langsam mit einer Lösung von Brom (4.1 g, 2.0 eq) in Eisessig (5 mL) versetzt. Nach
- 15 3h rühren, wird die Mischung mit Eiswasser (500 mL) versetzt und 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 69%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.2$  (d, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.75 (m, 3H), 7.8 (s, 1H), 8.2 (s, 2H).

20 **Beispiel 2**

*N*-Arylierung von Carbazol (*X* in der allgemeinen Formel III bedeutet *N*-H)

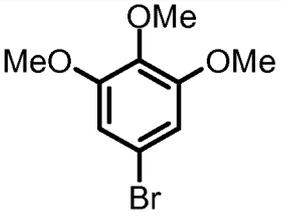
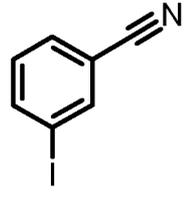
Allgemeine Arbeitsvorschrift:



- Carbazol (1 Eq), Phenylhalogenid **A**, Kaliumcarbonat und Kupferpulver werden auf 160-200 °C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Aceton oder Methylenchlorid extrahiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, Methylenchlorid/Cyclohexan) aufgereinigt.

- In der nachfolgenden Tabelle sind die Daten verschiedener N-Arylierungen von Carbazol, die entsprechend der allgemeinen Vorschrift durchgeführt wurden, zusammengefasst:

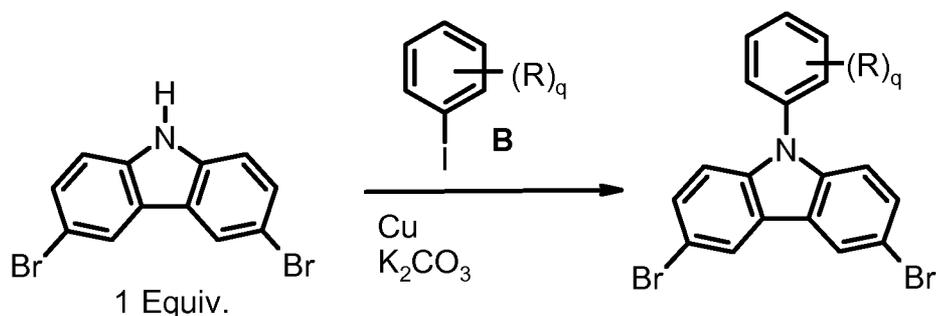
 <b>A</b>	Equiv. <b>A</b>	Equiv. $\text{K}_2\text{CO}_3$	Mol% Cu	T (°C)	Ausbeute	Analytik
 <b>2a</b>	1.1	1.5	12	165	41	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): $\delta$ = 7.35 (m, 4H), 7.4 (m, 2H), 7.9 (s, 1H), 8.1 (s, 2H), 8.2 (d, 2H). MALDI-MS: m/z = 379
 <b>2b</b>	1.1	1.2	12.5	180	76	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): $\delta$ = 3.8 (s, 6H), 6.6 (s, 1H), 6.7 (s, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.4 (dd, 2H), 7.5 (d, 2H), 8.1 (d, 2H); MALDI-MS: m/z = 303

 <p>2c</p>	1.1	1.2	12.5	180-200	73	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 3.8 (s, 6H), 3.9 (s, 3H), 6.8 (s, 2H), 7.3 (m, 2H), 7.4 (quasi d, 4H), 8.2 (d, 2H).
 <p>2d</p>	1.1	1.2	12.5	175	73	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 7.3 (m, 4H), 7.45 (dd, 2H), 7.7 (dd, 2H), 7.8 (dd, 1H), 7.9 (s, 1H), 8.2 (d, 2H).

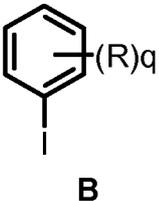
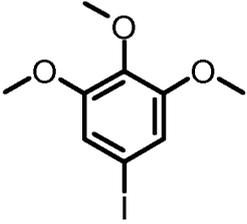
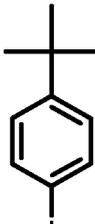
### Beispiel 3

- 5 *N*-Arylierung von bromierten Carbazolderivaten (*X* in der allgemeinen Formel III bedeutet *N*-H)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:



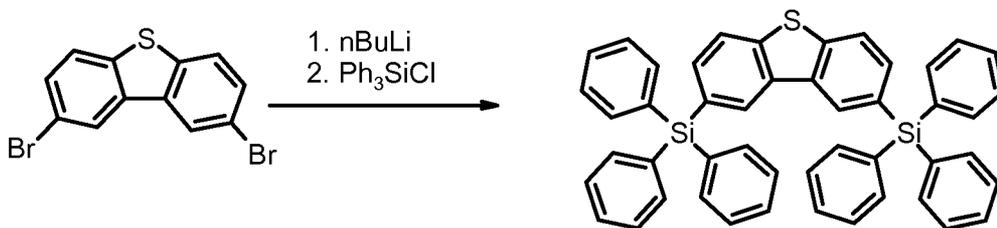
- 10 Carbazol (1 Eq), Phenyljodid **B**, Kaliumcarbonat und Kupferpulver werden auf 130-160 °C erhitzt und 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Methylenchlorid extrahiert. Umkristallisation aus EtOH gibt das gewünschte Produkt.
- 15 In der nachfolgenden Tabelle sind die Daten verschiedener *N*-Arylierungen von bromierten Carbazolderivaten, die entsprechend der allgemeinen Vorschrift durchgeführt wurden, zusammengefasst:

 <b>B</b>	Equiv. <b>B</b>	Equiv. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mol% Cu	T (°C)	Ausbeute	Analytik
 <b>3a</b>	4	2.5	21	130	70	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 3.9 (s, 6H), 4.0 (s, 3H), 6.6 (s, 2H), 7.2 (d, 2H), 7.5 (d, 2H), 8.2 (s, 2H).
 <b>3b</b>	2.9	2.6	18	125	68	<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz): δ = 1.4 (s, 9H), 7.25 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.6 (d, 2H), 8.2 (s, 2H).
 <b>3c</b>	2	1.25	11	130	60	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 3.9 (s, 3H), 7.1 (d, 2H), 7.2 (d, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.5 (d, 2H), 8.2 (s, 2H).

**Beispiel 4**

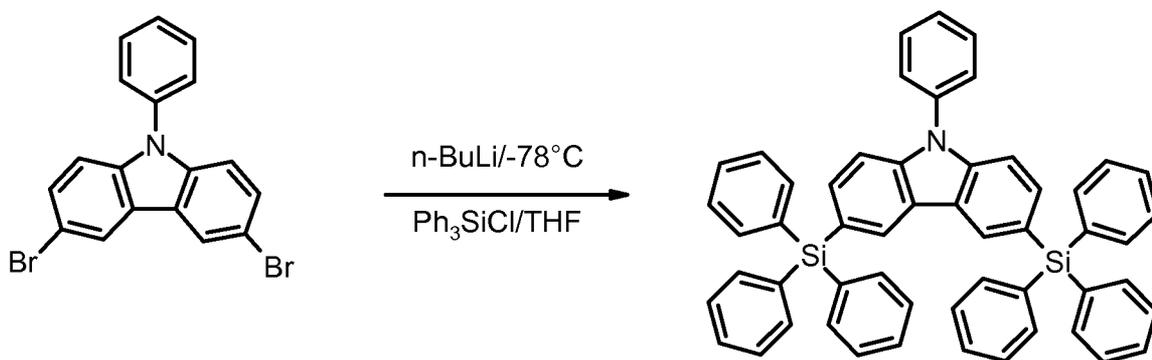
5 Kupplung von bromierten N-arylierten Carbazolderivaten und bromierten Dibenzothio-  
ophenderivaten mit Silylverbindungen

Beispiel 4a: Synthese von 2,8-Bis(triphenylsilyl)dibenzothiophen



- Eine Lösung von 2,8-Dibromdibenzothiophen (3.0 g, 1 eq) in trockenem THF (165 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit  $n$ -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 13.7 mL, 2.5 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von
- 5 Chlortriphenylsilan (6.5 g, 2.5 eq) in trockenem THF (14 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit THF, Wasser und Methyl-*tert*-butylether gewaschen. Die vereinigten THF-Filtrate werden zur Trockne eingeeengt und mit wenig Es-
- 10 sigester verrührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigester/Cyclohexan) aufgereinigt. Ausbeute: 46%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 7.35\text{--}7.41$  (m, 12H), 7.44-7.49 (m, 6H), 7.55-7.59 (m, 12H), 7.65 (d,  $J=8.0$ , 2H), 7.92 (d,  $J=8.0$ , 2H), 8.16 (s, 2H).

- 15 *Beispiel 4b: Synthese von 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol*

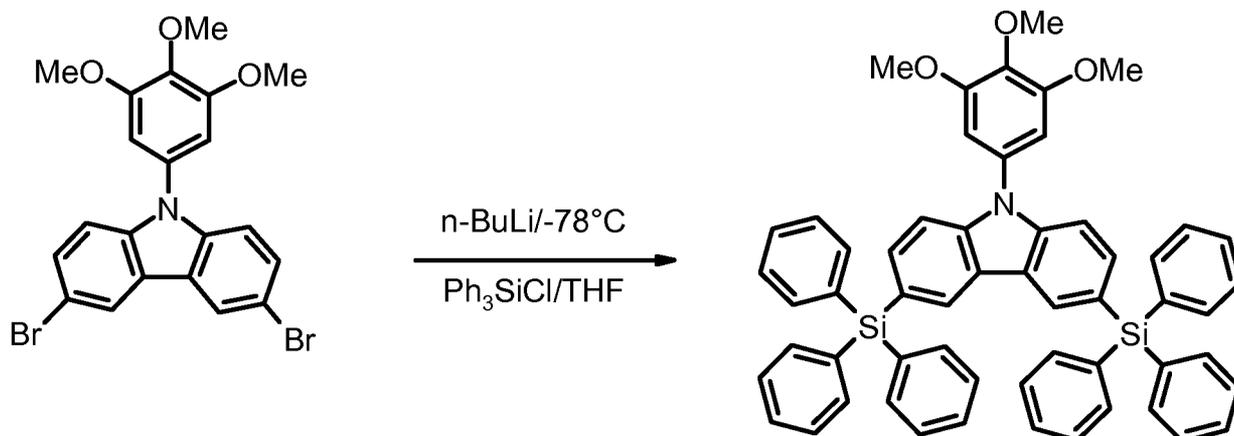


- Eine Lösung von 9-Phenyl-3,6-dibrom-9H-carbazol (6.0 g, 1 eq) in trockenem THF (500 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit  $n$ -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 28.2 mL, 3.0 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von
- 20 Chlortriphenylsilan (13.5 g, 3.0 eq) in trockenem THF (100 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Das Produkt fällt aus den vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Filtraten aus. Ausbeute: 40%. Wenn das Produkt nicht ausfällt,
- 25 werden die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Filtrate werden zur Trockne eingeeengt. Umkristallisation

mit Essigester gibt das Produkt.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.35$  (m, 12H), 7.45 (m, 9H), 7.52-7.6 (m, 18H), 8.2 (s, 2H).

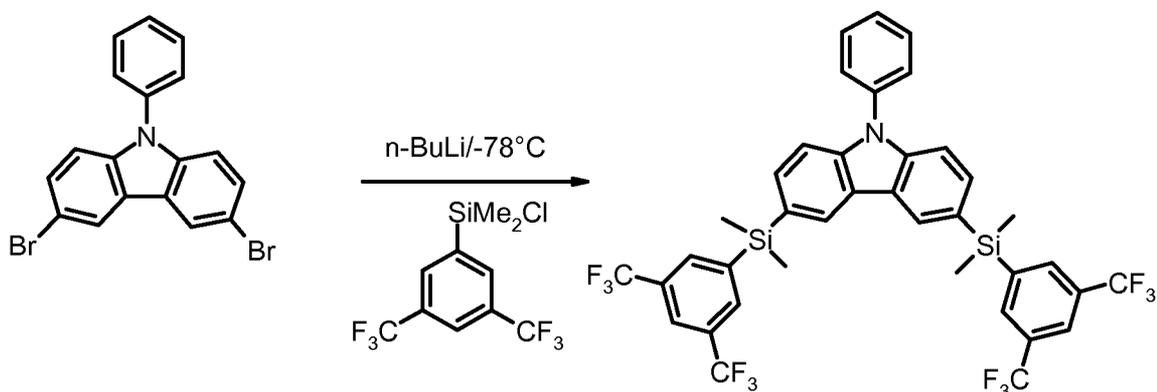
*Beispiel 4c: Synthese von 9-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol*

5



Eine Lösung von 9-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-3,6-dibrom-9H-carbazol (1.5 g, 1 eq) in trockenem THF (100 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 5.6 mL, 3.0 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Chlortriphenylsilan (2.7 g, 3.0 eq) in trockenem THF (40 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Methylenchlorid-Filtrate werden zur Trockne eingeengt. Der Feststoff wird ausgerührt in Methanol und abfiltriert. Ausbeute: 63%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 3.8$  (s, 6H), 3.9 (s, 3H), 6.75 (s, 2H), 7.3 (m, 12H), 7.4 (m, 8H), 7.6 (m, 14H), 8.2 (s, 2H).

20 *Beispiel 4d: Synthese von 3,6-Bis-[(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-dimethyl-silyl]-9-phenyl-carbazol*

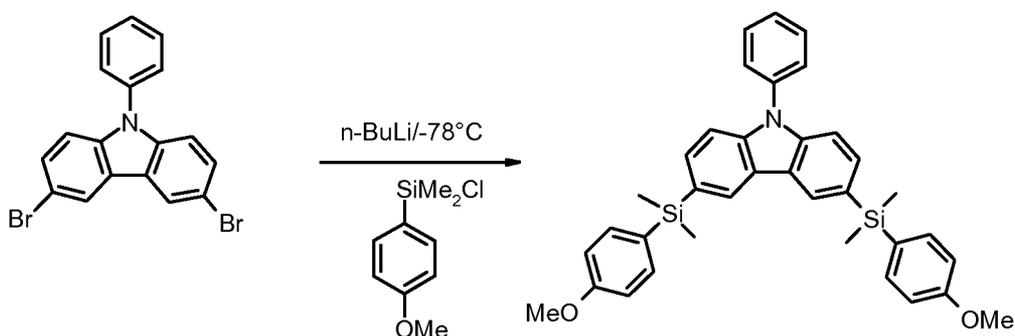


Eine Lösung von 9-Phenyl-3,6-dibrom-9H-carbazol (1.3 g, 1 eq) in trockenem THF (50 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit  $n$ -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 5.1 mL, 2.5 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von

5 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyldimethylchloresilan (2.5 g, 2.5 eq) in trockenem THF (20 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die vereinigten Methylenchlorid-Filtrate werden mit Wasser extrahiert und zur

10 Trockne eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Methylenchlorid/Cyclohexan) aufgereinigt. Ausbeute 60%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.7$  (s, 12H), 7.4-7.7 (m, 9H), 7.8 (s, 2H), 8.0 (s, 4H), 8.3 (s, 2H).

15 *Beispiel 4e: Synthese von 3,6-Bis-[(4-methoxyphenyl)-dimethyl-silyl]-9-phenyl-carbazol*

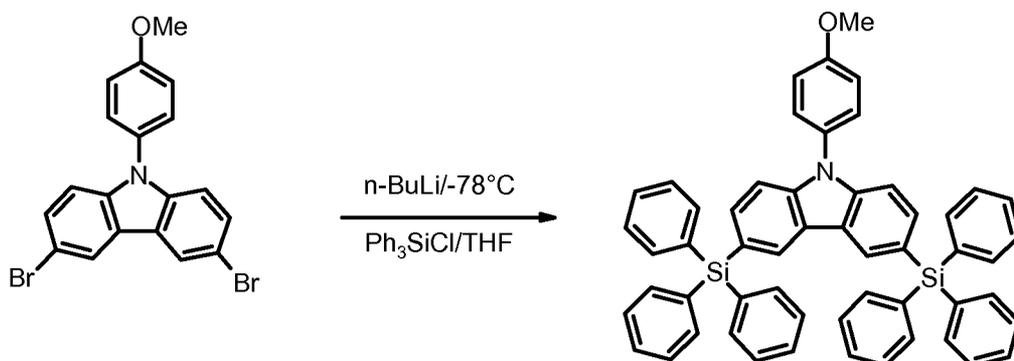


Eine Lösung von 9-Phenyl-3,6-dibrom-9H-carbazol (1.6 g, 1 eq) in trockenem THF (20 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit  $n$ -Butyllithium (1.6 M in Hexan, 6.1 mL, 2.5 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 4-Methoxyphenyl-dimethylchloresilan (2.4 g, 3.1 eq) in trockenem THF (10 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die vereinigten

20

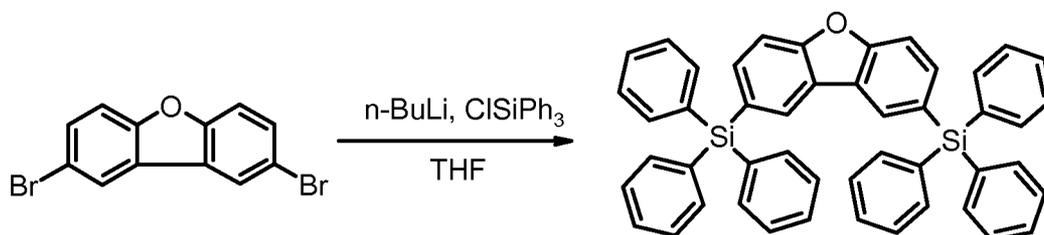
Methylenchlorid-Filtrate werden mit Wasser extrahiert und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Essigester) aufgereinigt. Ausbeute 40%. MALDI-MS:  $m/z = 571$ . HPLC: 99% Reinheit.

5 *Beispiel 4f: Synthese von 9-(3-Methoxyphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol*



Eine Lösung von 9-(3-Methoxyphenyl)-3,6-dibrom-9H-carbazol (2.5 g, 1 eq) in trockenem THF (100 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 5.6 mL, 2.5 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Chlortriphenylsilan (4.3 g, 2.5 eq) in trockenem THF (40 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Methylenchlorid-Filtrate werden mit Wasser extrahiert und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Methylenchlorid) aufgereinigt. Ausbeute 41%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 3.9$  (s, 3H), 7.05 (d, 2H), 7.15 (m, 14H), 7.20 (m, 8H), 7.55 (d, 2H), 7.60 (d, 12H), 8.2 (s, 2H).

20 *Beispiel 4g: Synthese von 2,8-bis(triphenylsilyl)-dibenzofuran*



**Reaktionsvorschrift :**

25 6.02 g (18.47 mmol) 2,8-Dibromdibenzofuran werden in 120 ml THF suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  vorsichtig mit 22.9 ml (36.64 mmol) *n*-BuLi (1,6M in Hexan) versetzt. Im Anschluss wird 3 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Lösung von 10.91 g (37.00 mmol) Chlortriphenylsilan in 120 ml THF versetzt, auf Raumtemperatur

aufwärmen lassen und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird vorsichtig mit 10 ml Methanol gequenchet und anschließend bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird erst in Methanol, dann in Wasser und anschließend wieder in Methanol digeriert, abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird in Methylenchlorid gelöst, über Kieselgel 5  
 5 filtert und durch Überschichten mit Cyclohexan auskristallisiert. Das Kristallisat wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 9.28 g (73 %) weißes Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):

10  $\delta = 7.35\text{-}7.38$  (m, 12 H, CH<sub>Ar</sub>),  $7.41\text{-}7.44$  (m, 6 H, CH<sub>Ar</sub>),  $7.56\text{-}7.57$  (m, 12 H, CH<sub>Ar</sub>),  $7.58\text{-}7.63$  (m, 4 H, CH<sub>Ar</sub>), 8.09 (s, 2 H, CH<sub>Ar</sub>).

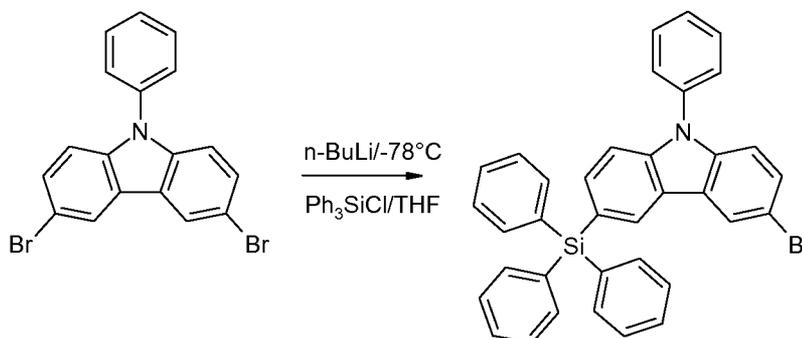
**<sup>13</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz):

15  $\delta = 111.5$  (2C, CH<sub>Ar</sub>), 124.0 (2C, C<sub>quart</sub>), 128.1 (12C, CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (2C, C<sub>quart</sub>), 129.2 (2C, CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (6C, CH<sub>Ar</sub>), 134.4 (6C, C<sub>quart</sub>), 135.6 (2C, CH<sub>Ar</sub>), 136.5 (12C, CH<sub>Ar</sub>), 157.5 (2C, C<sub>quart</sub>).

Masse (EI):  $m/e = 684$  (M<sup>+</sup>)

20

Beispiel 4h: Synthese von 3-Bromo-9-phenyl-6-triphenylsilyl-carbazol



25

**Reaktionsvorschrift:**

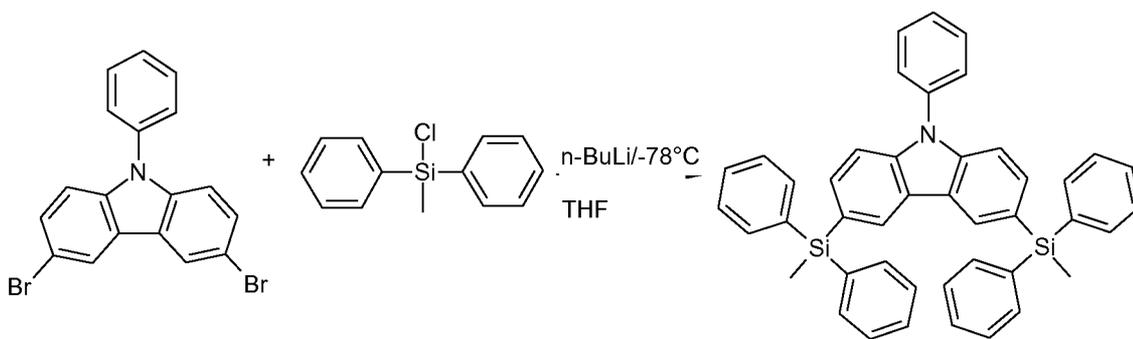
Eine Lösung von 9-(3-Methoxyphenyl)-3,6-dibrom-9H-carbazol (26 g, 1 eq) in trockenem THF (700 mL) wird bei -78 °C unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 41 mL, 1 eq) versetzt und 2 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Chlortriphenylsilan (30 g, 1.5 eq) in trockenem THF (150 mL) bei -78 °C wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigte 30

ten Methylenchlorid-Filtrate werden mit Wasser extrahiert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand mit Aceton ausgerührt und abfiltriert. Ausbeute 74%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):

5  $\delta$  = 8.15 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.3-7.7 (m, 24H).

*Beispiel 4i: Synthese von 3,6-Bis-(methyl-diphenyl-silyl)-9-phenyl-carbazol*



10

**Reaktionsvorschrift :**

Eine Lösung von 9-Phenyl-3,6-dibrom-9H-carbazol (3.1 g, 1 eq) in trockenem THF (150 mL) wird bei -78 °C unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 12.2 mL, 2.5 eq) versetzt und 1 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Diphenylmethylchlorosilan (5.6 g, 3.0 eq) in trockenem THF (10 mL) bei -78 °C wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 15:1) gibt das Produkt. Ausbeute 60%.

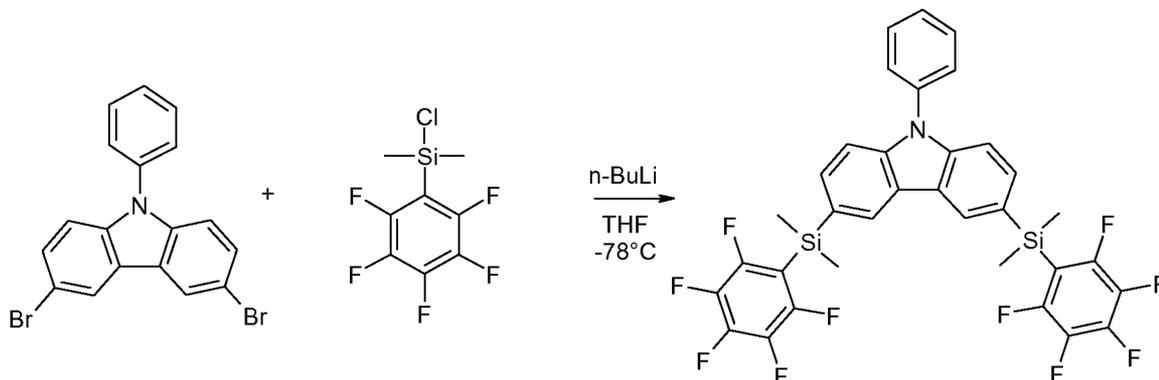
15

20

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):

$\delta$  = 0.9 (s, 6H), 7.3-7.4 (m, 14H), 7.4-7.5 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 12H), 8.25 (s, 2H).

25 *Beispiel 4j: Synthese von 3,6-Bis-(dimethyl-pentafluorophenyl-silyl)-9-phenyl-carbazol*

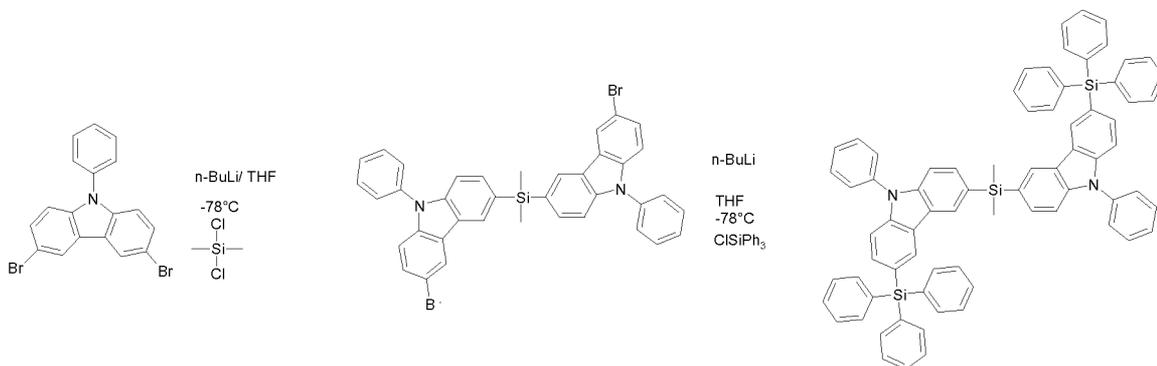
**Reaktionsvorschrift :**

- Eine Lösung von 9-Phenyl-3,6-dibrom-9H-carbazol (3.1 g, 1 eq) in trockenem THF  
 5 (150 mL) wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 12.2 mL, 2.5 eq) versetzt und 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Flophemesylchlorid (6.1 g, 3.0 eq) in trockenem THF (10 mL) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene  
 10 Produkt wird abfiltriert und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Säulenchromatographie (C18-SiO<sub>2</sub>, MeCN) gibt das Produkt. Ausbeute 65%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):

$\delta = 0.8$  (s, 12H), 7.38 (d, 2H), 7.5 (m, 3H), 7.6 (m, 4H), 8.35 (s, 2H).

15

*Beispiel 4k: Synthese von Bis(9-Phenyl-3-triphenylsilyl-carbazolyl)dimethylsilan***Reaktionsvorschrift :**20 *Schritt 1:*

- Eine Lösung von 9-Phenyl-3,6-dibrom-9H-carbazol (12 g, 1 eq) in trockenem THF  
 (230 mL) wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 18.8 mL, 1 eq) versetzt und 1,5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von  
 25 Dichlordimethylsilan (1.9 g, 0.5 eq) in trockenem THF (20 mL) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene

Produkt wird abfiltriert und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/EtOAc 10:1) gibt das Produkt. Ausbeute 74%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.7$  (s, 6H), 7.25 (dd, 4H), 7.40 (d, 2H), 7.42-7.50 (m, 6H), 7.55-7.65 (m, 6H) 8.22 (s, 2H), 8.30 (s, 2H).

5

**Schritt 2:**

Eine Lösung von Produkt von Schritt 1 (3.5 g, 1 eq) in trockenem THF (100 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 7.8 mL, 2.5 eq) versetzt und 1,5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Chlortriphenylsilan (3.6 g, 2.5 eq) in trockenem THF (20 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Aufkochen mit Aceton und abfiltrieren gibt das Produkt. Ausbeute: 45%.

15

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):

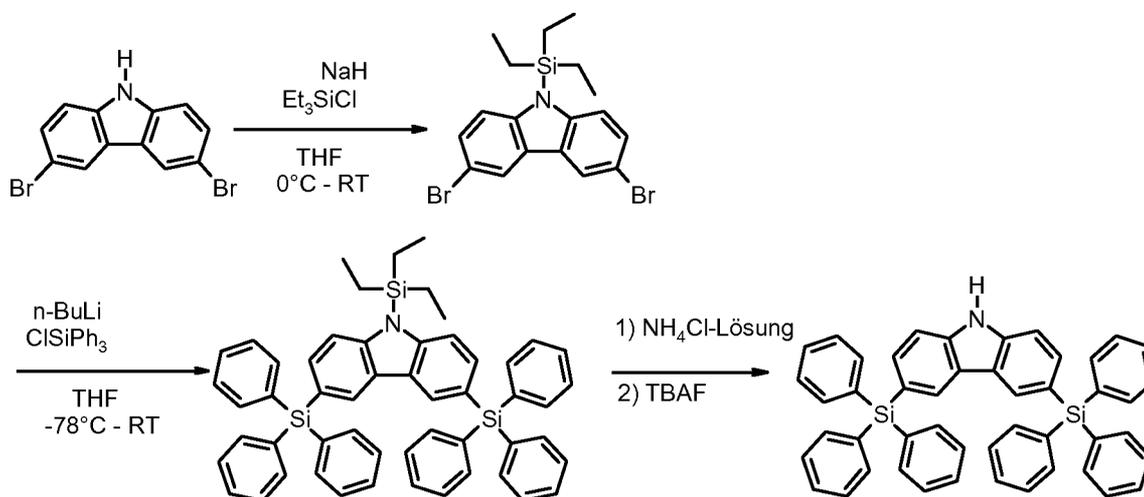
$\delta = 0.65$  (s, 6H), 7.28-7.38 (m, 22H), 7.42 (t, 2H), 7.51 (m, 12H), 7.61 (d, 12H) 8.20 (s, 2H), 8.32 (s, 2H).

**20 Beispiel 5**

*Kupplung von bromierten Carbazolderivaten (X = N-H) mit Silylverbindungen*

**Beispiel 5a:** *Synthese von 3,6-Bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol ohne Zwischenisolierung (Möglichkeit 1)*

25

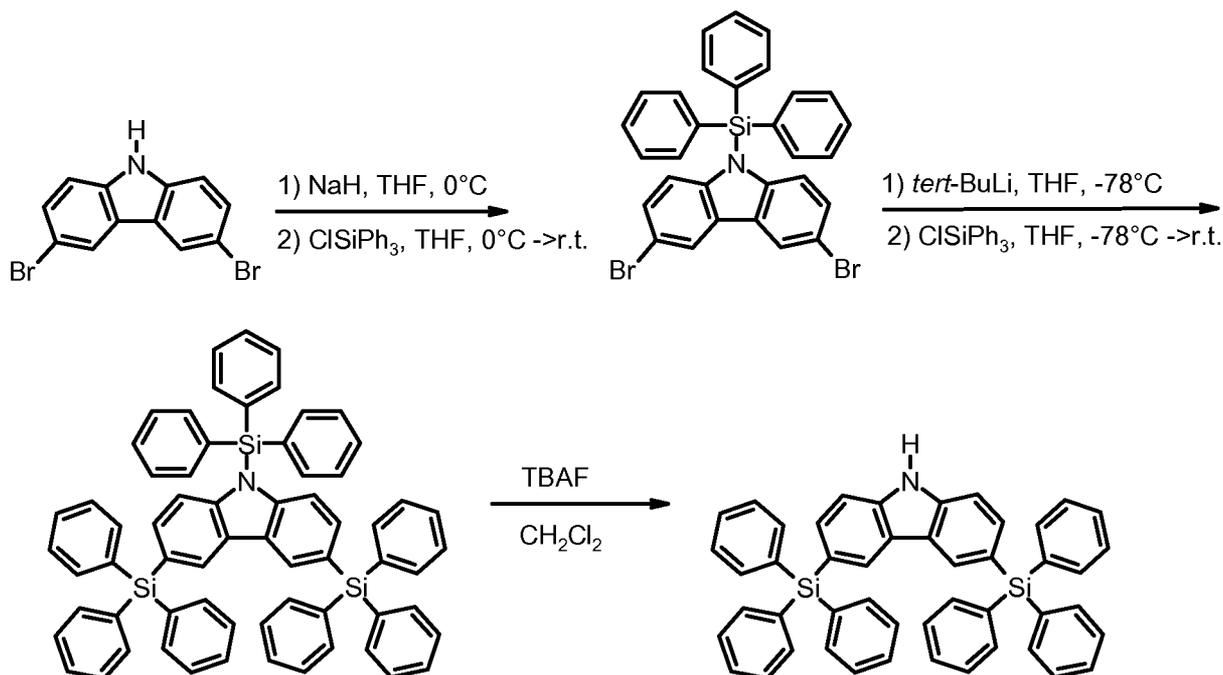


Eine Lösung von 3,6-Dibromcarbazol (9.1 g, 1 eq) in trockenem THF (400 mL) wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Argon langsam mit NaH (60% in Mineralöl, 1.3 g, 1.2 eq) versetzt und 2 h bei

0°C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Chlortriethylsilan (5.1 g, 1.2 eq) in trockenem THF (80 mL) wird die Lösung 1h bei RT (Raumtemperatur) gerührt. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und mit *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 43.8 mL, 2.5 eq) versetzt und 1h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von Chlortriphenylsilan (29.8 g, 3.5 eq) in trockenem THF (100 mL) bei -78 °C wird die Mischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Überschüssiges Butyllithium wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Methylenchlorid-Filtrate werden mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF, 1 M in THF, 2 mL) versetzt und 4h bei RT gerührt. Die Mischung wird bis auf 100 mL eingeeengt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute 66%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 7.4 (m, 20H), 7.6 (m, 14H), 8.18 (s, 2H), 8.20 (s, 1H).

Beispiel 5b: Synthese von 3,6-Bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol mit Zwischenisolierung



i) 3,6-Dibromo-9-triphenylsilyl-carbazol

Zu einer kalten Lösung (0°C) von 3,6-Dibromocarbazol (10.4 g, 31 mmol) in trockenem THF (1000 ml) wird langsam NaH (60%ige Dispersion in Öl, 1.5 g, 37 mmol) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wird eine Lösung von ClSiPh<sub>3</sub> (18.7 g, 62 mmol) in trockenem THF (200 ml) bei 0°C zugegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, und gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung wird zugegeben. Das entstandene Salz wird abfiltriert, und die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase

wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Filtration über  $\text{SiO}_2$  ergibt das gewünschte Produkt (quantitativ).

5 ii) *3,6,9-Tris-triphenylsilyl-carbazol*

Zu einer kalten Lösung ( $-78^\circ\text{C}$ ) von 3,6-Dibromo-9-triphenylsilyl-carbazol (90% Reinheit, siehe i), 13 g, 22 mmol) in trockenem THF (1000 ml) wird langsam *tert*-BuLi (1.7 M in Pentan, 58 ml, 99 mmol) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wird  
10  $\text{ClSiPh}_3$  (34 g, 115 mmol) in trockenem THF zugegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, und gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird zugegeben. Das entstandene Salz wird abfiltriert, und die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.  
15 Nach Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ; Cyclohexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5:1) wird das reine Produkt erhalten ( $R_f \sim 0.3$ , 11 g, 53%).

iii) *3,6-Bis-triphenylsilyl-9H-carbazol*

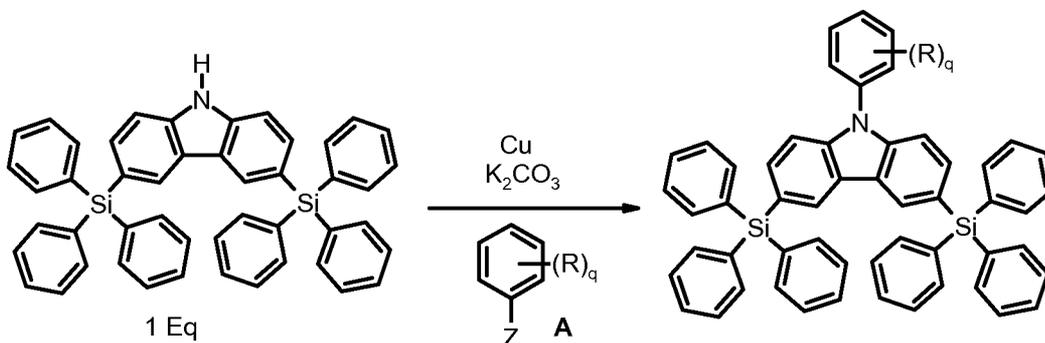
20 Zu einer Lösung von 3,6,9-Tris-triphenylsilyl-carbazol (8.7 g, 9.2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 ml) wird eine TBAF-Lösung (1M in THF, 4.6 ml, 4.6 mmol) zugegeben. Nach einstündigem Rühren zeigt die Dünnschichtchromatographie eine vollständige Entschützung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in Cyclohexan (150 ml) unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung wird die Suspension filtriert. Der  
25 Rückstand wird über  $\text{SiO}_2$  filtriert (Cyclohexan:EtOAc 10:1), wobei das gewünschte Produkt erhalten wird (7.6 g, 97%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.4(\text{m}, 20\text{H})$ ,  $7.6(\text{m}, 14\text{H})$ ,  $8.18(\text{s}, 2\text{H})$ ,  $8.20(\text{s}, 1\text{H})$ .

**Beispiel 6**

30

*N*-Arylierung von 3,6-silylierten Carbazolderivaten ( $X = \text{N-H}$ )

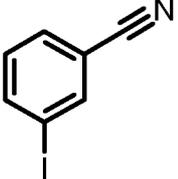
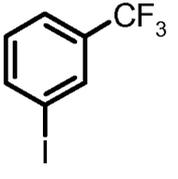
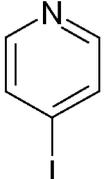
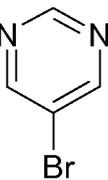
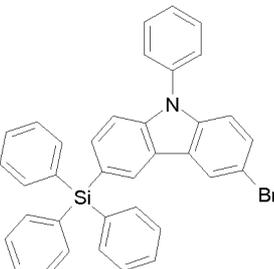
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

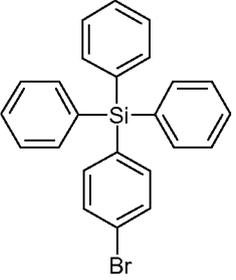
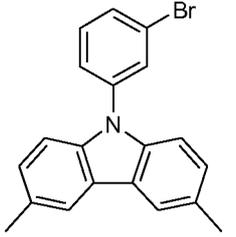
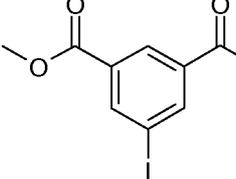
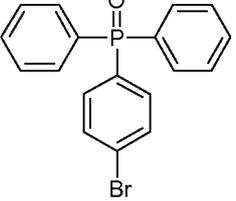
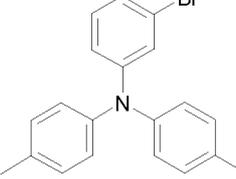


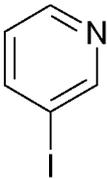
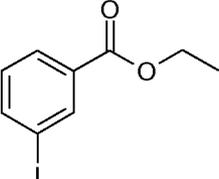
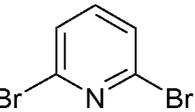
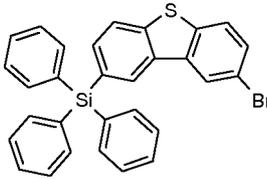
- 3,6-Bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol (1 Eq), Phenylhalogenid **A**, Kaliumcarbonat und Kupferpulver werden auf 150-200 °C erhitzt und übernacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Methylchlorid extrahiert.
- 5 Der Niederschlag wird abfiltriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, Methylchlorid/Cyclohexan) aufgereinigt.

- In der nachfolgenden Tabelle sind die Daten verschiedener N-Arylierungen von silylierten Carbazolderivaten, die entsprechend der allgemeinen Vorschrift durchgeführt wurden, zusammengefasst:
- 10

 <b>A</b>	Equiv. <b>A</b>	Equiv. $\text{K}_2\text{CO}_3$	Mol% <b>Cu</b>	T (°C)	Ausbeute	Analytik
 <b>6a</b>	14.5	2.5	21	170	61	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): $\delta = 7.3$ (dd, 12H), 7.4 (m, 8H), 7.6 (d, 12H), 7.65 (d, 2H), 7.95 (s, 1H), 8.1 (s, 2H), 8.2 (s, 2H).
 <b>6b</b>	6	2.5	21	160	71	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): $\delta = 3.9$ (s, 3H), 7.1 (d, 2H), 7.35 (m, 14H), 7.45 (m, 8H), 7.55 (d, 2H), 7.6 (d, 12H), 8.2 (s, 2H).

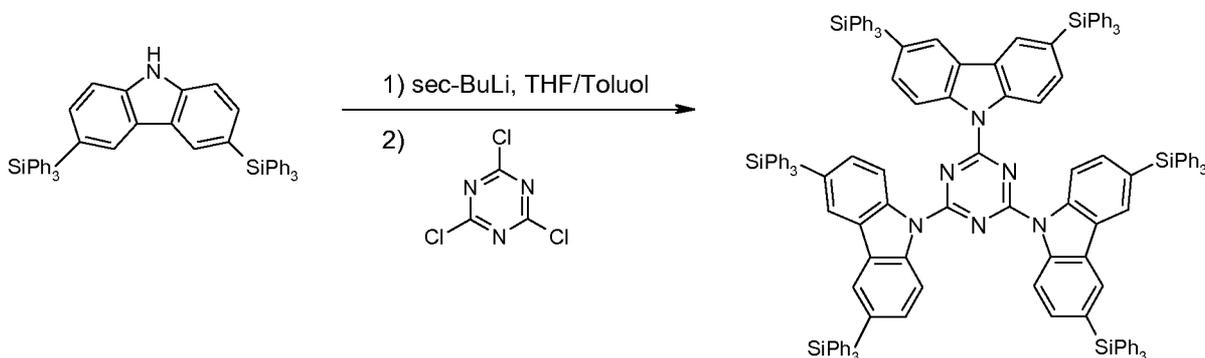
 <p><b>6c</b></p>	4	2.5	21	170	50	<sup>1</sup> H-NMR (DMF-d <sub>7</sub> , 400 MHz): δ = 7.5 (m, 18H), 7.6 (d, 12H), 7.7 (m, 4H), 8.0 (t, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.3 (s, 2H), 8.35 (s, 1H).
 <p><b>6d</b></p>	4	2.5	21	155	80	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 7.3-7.5 (m, 20H), 7.6 (d, 14H), 7.7 (d, 2H), 7.8 (m, 1H), 7.9 (s, 1H), 8.2 (d, 2H).
 <p><b>6e</b></p>	1.0	Cs <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> 1.75	10 (CuI)	110	62 In Nitro- benzol mit 0.2 Equiv. Phe- nanthrolin	<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz): δ = 7.38 (dd, 12H), 7.43 (m, 6H), 7.58 (d, 12H), 7.65 (m, 6H), 8.2 (s, 2H), 8.8 (br, 2H).
 <p><b>6f</b></p>	2.0	2.5	20	160	73	<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz): δ = 7.38 (m, 12H), 7.42 (m, 8H), 7.58 (d, 12H), 7.61 (d, 2H), 8.2 (s, 2H), 9.05 (s, 2H), 9.15 (s, 1H).
 <p><b>6g</b></p>	2.0	2.5	22	190	56	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 7.3-7.7 (m, 58H), 8.15 (s, 1H), 8.22 (s, 2H), 8.28 (s, 1H).

 <p><b>6h</b></p>	3.9	2.5	20	180	40	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 7.32 (t, 12H), 7.35-7.50 (m, 17H), 7.6 (m, 22H), 7.75 (d, 2H), 8.2 (s, 2H).
 <p><b>6i</b></p>	3.9	2.5	20	170	45	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 2.5 (s, 6H), 7.20 (d, 2H), 7.3-7.5 (m, 20H), 7.50-7.61 (m, 16H), 7.65 (d, 2H), 7.8 (dd, 2H), 7.9 (d, 2H), 8.2 (s, 2H).
 <p><b>6j</b></p>	8.0	2.5	20	130	55	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 4.0 (s, 6H), 7.30-7.45 (m, 20H), 7.6 (2x d, gesamt 14H), 8.2 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.75 (s, 1H).
 <p><b>6k</b></p>	3.1	2.5	20	160	40	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 7.35 (dd, 12H), 7.42, (m, 6H), 7.50 (m, 6H), 7.58 (m, 16H), 7.72 (m, 6H), 7.88 (dd, 2H), 8.2 (s, 2H).
 <p><b>6l</b></p>	3.0	2.5	20	180	65	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 2.25 (s, 6H), 7.05 (m, 10H), 7.14, (s, 1H), 7.35 (m, 13H), 7.42 (m, 8H), 7.5 (d, 2H), 7.6 (d, 12H), 8.18 (s, 2H).

 <p><b>6m</b></p>	6.0	2.5	20	155	85	<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz): δ = 7.30-7.50 (m, 20H), 7.60 (m, 15H), 7.95 (br, 1H), 8.2 (s, 2H), 8.7 (br, 1H), 8.8 (br, 1H).
 <p><b>6n</b></p>	3.5	2.5	20	140	57	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 1.35 (t, 3H), 4.40 (q, 2H), 7.4 (m, 20H), 7.60 (m, 14H), 7.63 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.19 (s, 2H), 8.22 (s, 1H).
 <p><b>6o</b></p>	0.5	1.5	20	200	37	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz): δ = 7.32 (dd, 24H), 7.40 (t, 12H), 7.56 (m, 28H), 7.62 (d, 2H), 7.94 (d, 4H), 8.10 (t, 1H), 8.18 (s, 4H).
 <p><b>6p</b> Synthese von Edukt analog an <b>4g</b></p>	2	5	40	210	54	MALDI-MS (m/z)= 1124

### Beispiel 7

- 5 *Dreifachsubstitution von 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) zur Darstellung von 2,4,6-Tris-(3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol-9-yl)-1,3,5-triazin*



Allg. Vorschrift: 1.70 g (2.50 mmol) 3,6-Bis-triphenylsilyl-9H-carbazol werden in einem 100 ml 2-Halskolben, bestückt mit Stickstoffeinlass und Septum, in 50 ml absolutem Toluol unter Stickstoffatmosphäre, gelöst. Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Minuten mit 1.92 ml (2.50 mmol) sec-Buthyllithium (1.3M in Cyclohexan) versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. In einem 250 ml 3-Halskolben, bestückt mit Stickstoffeinlass, Rückflusskühler und Septum, werden 0.14 g (0.75 mmol) Cyanurchlorid in einer Mischung aus 10ml absolutem THF und 20ml absolutem Toluol unter Stickstoffatmosphäre, gelöst. Die Carbazol-Lösung wird der Cyanurchlorid-Lösung mittels einer Transferkanüle über einen Zeitraum von 20 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand 10 Minuten in 200 ml heißem Hexan gerührt. Der durch Filtration gewonnene Feststoff wird mit Diethylether gewaschen, in heißem Ethanol aufgeschlämmt und heiß filtriert. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulechromatographie mit einem Hexan/Toluol Elutionsmittelgemisch (1/4, V/V), wobei 0.84 g (53%) 2,4,6-Tris-(3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol-9-yl)-1,3,5-triazin als weißer Feststoff erhalten werden.

20

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

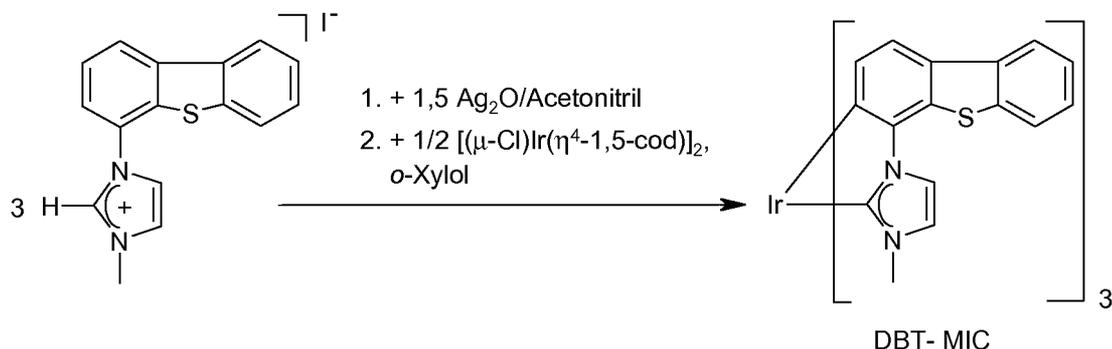
δ (ppm): 8.97(d, 6H), 8.08 (s, 6H), 7.63 (d, 6H), 7.60-7.53 (m, 30H), 7.42-7.16 (m, 60H).

25 **MALDI-TOF**: m/z = 2126.53 (M<sup>+</sup>)

### Beispiel 8

Synthese und Analytik von DBT- MIC:

30



3.00 g (7.6 mmol) Imidazoliumsalz und 0.89 g (3.8 mmol) Silberoxid werden in 100 ml Acetonitril suspendiert und bei 40°C über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zur Trockene eingengt, mit 100 ml wasserfreiem *o*-Xylol aufgenommen und zu einer Lösung aus 0.51 g (0.76 mmol) [(μ-Cl)Ir(η<sup>4</sup>-1,5-cod)]<sub>2</sub> und 75 ml *o*-Xylol innerhalb von einer halben Stunde dosiert. Im Anschluss wird eine Stunde bei Raumtemperatur, zwei Stunden bei 70°C und 48 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen (Eluent: Toluol). Man erhält ca. 150 mg (10%) *mer*-isomer und 70 mg (5%) *fac*-isomer jeweils als hellgelbes Pulver.

Das Imidazoliumsalz wird durch Deprotonierung von Dibenzothiophen mit *n*BuLi in THF und anschließende Bromierung mit 1,2-Dibromethan hergestellt. Das bromierte Dibenzothiophen wird mit Imidazol gekuppelt unter Zugabe von CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in NMP. Das Imidazoliumsalz entsteht durch Methylierung mit MeI in THF.

#### 20 meridionales Isomer:

**Masse (MALDI):**  $m/e = 980 (M^+)$

**Optische Spektroskopie:**  $\lambda = 453 \text{ nm}, 481 \text{ nm}$  (5% in **4b**, aufgedampft)  
25 CIE: X= 0.15, Y= 0.21 (5% in **4b**, aufgedampft)

#### faciales Isomer:

**Masse (MALDI):**  $m/e = 980 (M^+)$

30 **Optische Spektroskopie:**  $\lambda = 476 \text{ nm}, 504 \text{ nm}$  (2% in PMMA, Tieftemperatur)  
CIE: X= 0.21, Y= 0.41 (2% in PMMA, Tieftemperatur)

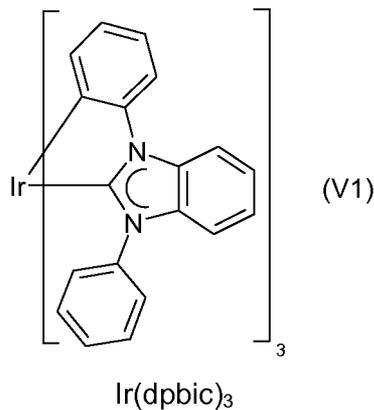
## B Anwendungsbeispiele

### Beispiel 1

- 5 *Herstellung einer OLED enthaltend 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) als Matrixmaterial (65 Gew.-%) und als Loch-/Excitonenblocker*

Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert auch die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

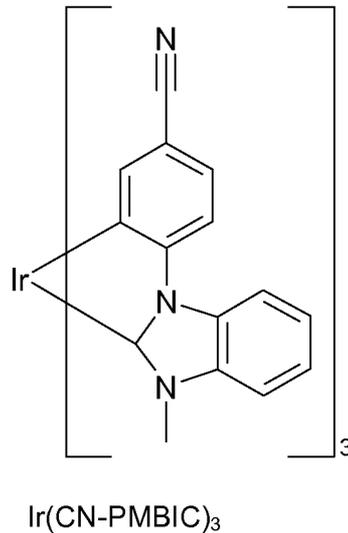
- 15 Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.5-5 nm/min bei etwa  $10^{-8}$  mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird  $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$  (V1) mit einer Dicke von 30 nm auf das Substrat aufgebracht.



(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

- 25 Anschließend wird eine Mischung aus 35 Gew.-% der Verbindung  $\text{Ir}(\text{CN-PMBIC})_3$  (V2)

103



(V2)

5 und 65 Gew.-% der Verbindung 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) in einer Dicke von 40 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

Anschließend wird das Material Beispiel 4b mit einer Dicke von 5 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.

10

Die Synthese von V2 wird in WO 2006/056418 beschrieben.

15 Als nächstes wird ein Elektronentransporter TPBI (1,3,5-tris(N-Phenylbenzylimidazol-2-yl)benzen) in einer Dicke von 50 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

20 Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungskennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden. Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die OLED bei einer konstanten Stromdichte betrieben und die Abnahme der Lichtleistung aufgezeichnet. Die Lebensdauer ist als diejenige Zeit definiert, die zur Abnahme der Leuchtdichte auf die Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte verstreicht.

25

Für die beschriebene OLED ergeben sich die folgenden elektrooptischen Daten:

Emissionsmaximum	456 nm
CIE(x, y)	0,16; 0,21
Photometrischer Wirkungsgrad bei 6 V	6.5 cd/A
Leistungseffizienz bei 6 V	3,4 lm/W

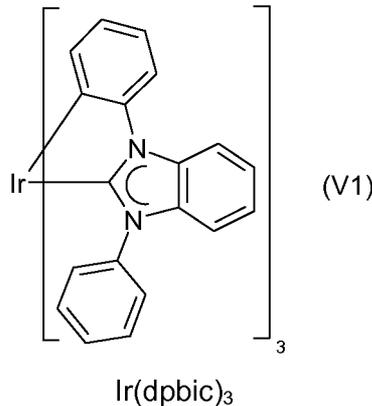
Externe Quantenausbeute bei 6 V	6,8 %
Leuchtdichte bei 9V	1000 cd/m <sup>2</sup>

## Beispiel 2

5 Herstellung einer OLED enthaltend 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) als Excitonen- und Lochblockermaterial

10 Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert auch die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

15 Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.5-5 nm/min bei etwa 10<sup>-8</sup> mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird Ir(dpbc)<sub>3</sub> (V1) mit einer Dicke von 45 nm auf das Substrat aufgebracht.

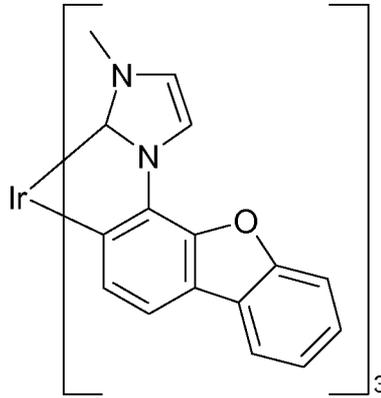


20

(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

Anschließend wird eine Mischung aus 10 Gew.-% der Verbindung V5

105



(V5)

und 90 Gew.-% der Verbindung Ir(dpbic)<sub>3</sub> in einer Dicke von 40 nm aufgedampft, wobei  
 5 erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

Die Synthese von V5 wird in der älteren Anmeldung EP0710755.1 beschrieben

Anschließend wird das Material 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b)  
 10 mit einer Dicke von 10 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.

Als nächstes wird ein Elektronentransporter BCP 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-  
 phenanthrolin in einer Dicke von 50 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und  
 15 abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiede-  
 nen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungs-  
 Kennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleis-  
 tung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen um-  
 20 gerechnet werden. Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die OLED bei einer kon-  
 stanten Stromdichte betrieben und die Abnahme der Lichtleistung aufgezeichnet. Die  
 Lebensdauer ist als diejenige Zeit definiert, die zur Abnahme der Leuchtdichte auf die  
 Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte verstreicht.

25 Für die beschriebene OLED ergeben sich die folgenden elektrooptischen Daten:

Emissionsmaximum	456 nm
CIE(x, y)	0,16; 0,21
Photometrischer Wirkungsgrad bei 4 V	15.5 cd/A
Leistungseffizienz bei 4 V	12.2 lm/W
Externe Quantenausbeute bei 4 V	10,0 %
Leuchtdichte bei 10V	2000 cd/m <sup>2</sup>

**Beispiel 3**

Herstellung einer OLED enthaltend 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) als Matrixmaterial (93 Gew.-%) und als Loch-/Excitonenblocker

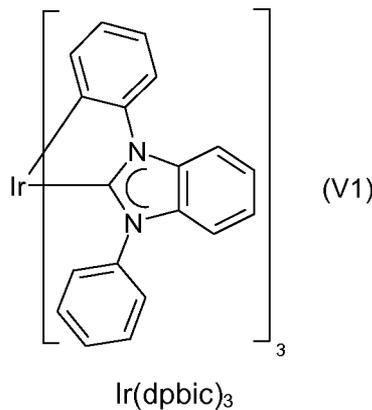
5

Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert auch die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

10

Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.5-5 nm/min bei etwa  $10^{-8}$  mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird Ir(dpbc)<sub>3</sub> mit einer Dicke von 45 nm auf das Substrat aufgebracht.

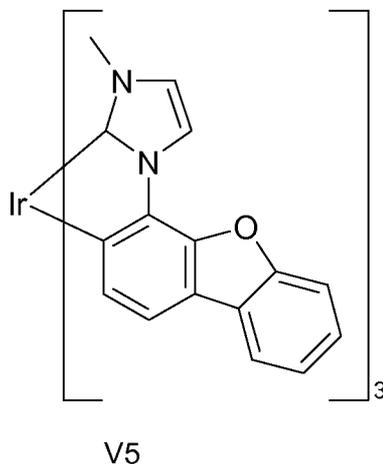
15



20

(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

Anschließend wird eine Mischung aus 7 Gew.-% der Verbindung V5



25

und 93 Gew.-% der Verbindung 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) in einer Dicke von 40 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

- 5 Anschließend wird das Material 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) mit einer Dicke von 10 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.

10 Als nächstes wird ein Elektronentransporter TPBI in einer Dicke von 40 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

15 Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungskennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden. Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die OLED bei einer konstanten Stromdichte betrieben und die Abnahme der Lichtleistung aufgezeichnet. Die Lebensdauer ist als diejenige Zeit definiert, die zur Abnahme der Leuchtdichte auf die Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte verstreicht.

20

Für die beschriebene OLED ergeben sich die folgenden elektrooptischen Daten:

Emissionsmaximum	451 nm
CIE(x, y)	0,15; 0,13
Photometrischer Wirkungsgrad bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m <sup>2</sup>	7.4 cd/A
Leistungseffizienz bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m <sup>2</sup>	2.0 lm/W
Externe Quantenausbeute bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m <sup>2</sup>	6.0 %
Leuchtdichte bei 10V	361 cd/m <sup>2</sup>

**Beispiel 4:**

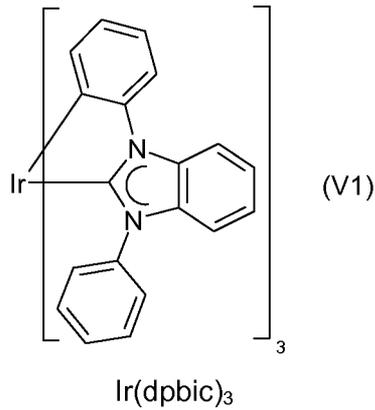
25

*Herstellung einer OLED enthaltend UGH 3 als Matrixmaterial und als Loch-/Excitonenblocker und 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol als Zwischenschicht*

30 Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in

einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert auch die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

5 Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.5-5 nm/min bei etwa  $10^{-8}$  mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird  $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$  mit einer Dicke von 45 nm auf das Substrat aufgebracht.

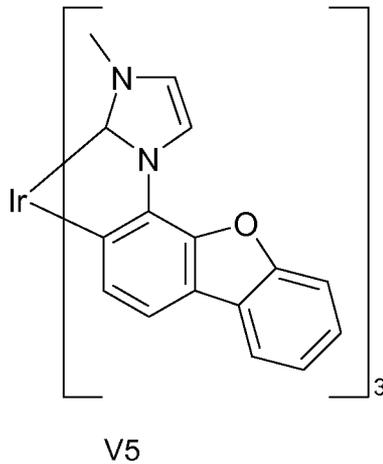


10

(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

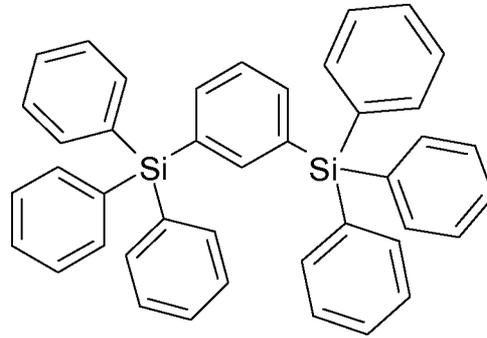
15

Anschließend wird eine Mischung aus 7 Gew.-% der Verbindung V5



20

und 93 Gew.-% der Verbindung UGH3 in einer Dicke von 40 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

UGH3 (*Chem. Mater.* **2004**, 16, 4743-4747)

5 Anschließend wird das Material UGH3 mit einer Dicke von 10 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.

Als nächstes wird eine Materialkombination aus 4 nm 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel 4b) und 36 nm TPBI als Elektronentransporter, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

10

Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungskennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden. Zur Bestimmung der Lebensdauer wird die OLED bei einer konstanten Stromdichte betrieben und die Abnahme der Lichtleistung aufgezeichnet. Die Lebensdauer ist als diejenige Zeit definiert, die zur Abnahme der Leuchtdichte auf die Hälfte der anfänglichen Leuchtdichte verstreicht.

20 Für die beschriebene OLED ergeben sich die folgenden elektrooptischen Daten:

Emissionsmaximum	451 nm
CIE(x, y)	0,15; 0,13
Photometrischer Wirkungsgrad bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m <sup>2</sup>	5.1 cd/A
Leistungseffizienz bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m <sup>2</sup>	0.9 lm/W
Externe Quantenausbeute bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m <sup>2</sup>	4.4 %
Leuchtdichte bei 10V	40 cd/m <sup>2</sup>

Das Verhältnis der Lebensdauern der OLED gemäß Beispiel 3 und der OLED gemäß Beispiel 4 beträgt 4 : 1.

25

**Beispiel 5:**

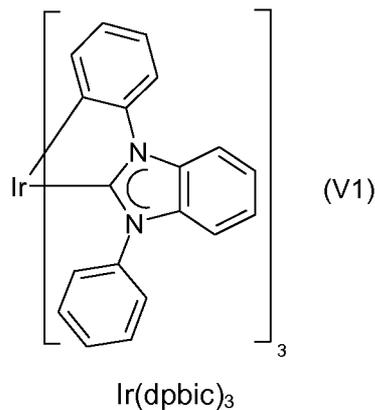
*Typische Arbeitsvorschrift 1 für die Herstellung einer OLED:*

Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert auch die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

10

Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.5-5 nm/min bei etwa  $10^{-8}$  mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird Ir(dpbc)<sub>3</sub> mit einer Dicke von 45 nm auf das Substrat aufgebracht.

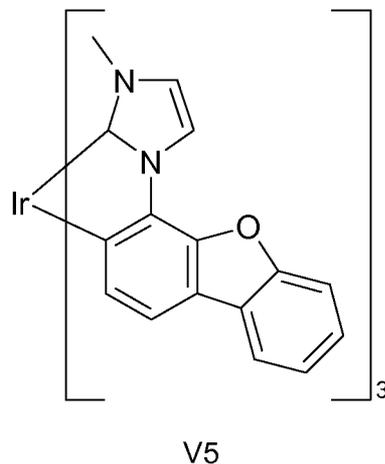
15



(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

20

Anschließend wird eine Mischung aus 7,5 Gew.-% der Verbindung V5



25

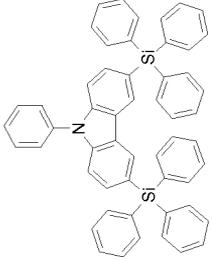
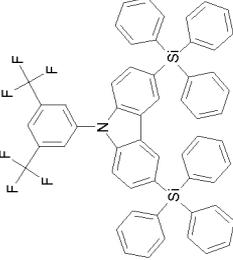
und 92,5 Gew.-% der Verbindung 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) in einer Dicke von 40 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

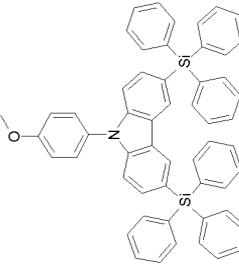
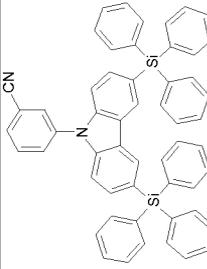
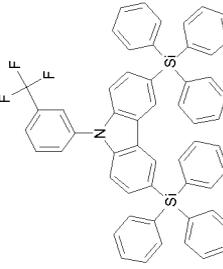
- 5    Anschließend wird das Material 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) mit einer Dicke von 10 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.

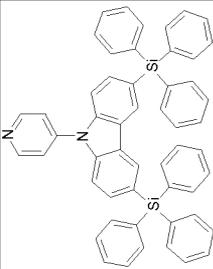
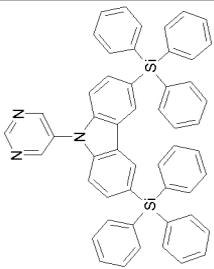
- 10    Als nächstes wird ein Elektronentransporter BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) in einer Dicke von 50 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

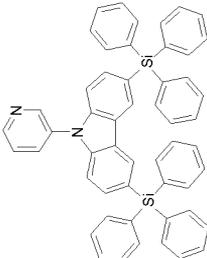
- 15    Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungskennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden.

- 20    Der Aufbau der jeweiligen OLED ist in der rechten Spalte von Tabelle 1 (Device Aufbau) angegeben. Die Herstellung der jeweiligen OLED erfolgt entsprechend der vorstehend genannten typischen Arbeitsvorschrift. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Stromeffizienz, Quanteneffizienz (QE) und Spannung sind relative Werte, jeweils bezogen auf eine Referenz-OLED, die im Aufbau mit der jeweiligen OLED identisch ist und sich darin von der jeweiligen erfindungsgemäßen OLED unterscheidet, dass sowohl als Matrix als auch als Excitonen- und Lochblocker 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) eingesetzt werden. Die in Tabelle 1 genannten Werte für die Stromeffizienz, Quanteneffizienz (QE) und Spannung werden für die jeweilige Referenz-OLED als 100% definiert. Ein Vergleich einer Diode, worin 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) sowohl als Matrix als auch als Excitonen- und Lochblocker eingesetzt wird, mit einer Diode mit einem identischen Aufbau, worin jeweils anstelle von 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) (das synthetisch wesentlich schwerer zugängliche) 9-(4-tert-Butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol eingesetzt wird, zeigt, dass die Elektrolumineszenzdaten beider OLEDs nur unwesentlich voneinander abweichen. Somit dient die jeweils als Referenz-OLED verwendete OLED, die sowohl als Matrix als auch als Excitonen- und Lochblocker 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) aufweist, auch als Referenz für eine OLED, die 9-(4-tert-Butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol sowohl als Matrix als auch als Excitonen- und Lochblocker aufweist.

Material	Struktur	Funktion	(Stromeffizienz (max)/Stromeffizienz (max, standard)) 100%	QE (max, standard) 100%	Spannung bei 300 nits/Spa nnung bei 300 nits (standard) 100%	Device Aufbau (ITO 125 +/-20nm) (analog zur typischen Arbeitsvorschrift, Austausch von 4b durch neues Material)
<b>4b (standard)</b>		Matrix+Blocker	100	100	100	siehe vorstehend genannte Arbeitsvorschrift
<b>6a</b>		Blocker	121	123	99	V1 (45nm)//8,5%V5:4b (40nm)//6a (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu
		Matrix	106	100	103	V1 (45nm)//8,5%V5:6a (40nm)//4b (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu
		Matrix+Blocker	111	100	93	V1 (45nm)//8,5%V5:6a (40nm)//6a

							(10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu
<b>6b</b>		Blocker	99	98	100	V1 (45nm)//8,5%V5:4b (40nm)//6b (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu	
		Matrix	109	108	95	V1 (45nm)//8,5%V5:6b (40nm)//4b (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu	
		Matrix+Blocker	106	106	98	V1 (45nm)//8,5%V5:6b (40nm)//6b (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu	
<b>6c</b>		Matrix+Blocker	Keine vergleichbaren Referenzwerte verfügbar	Keine vergleichbaren Referenzwerte verfügbar	75	V1 (40nm)//7,5%V5:6c (40nm)//6c (5nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu	
<b>6d</b>		Matrix+Blocker	Keine vergleichbaren Referenzwerte verfügbar	Keine vergleichbaren Referenzwerte verfügbar	87	V1 (40nm)//7,5%V5:6d (40nm)//6d (5nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu	

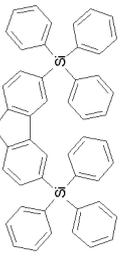
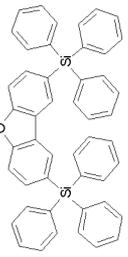
<b>6e</b>		Blocker	124	130	94	10%MoO <sub>3</sub> :V1 (10nm)//7,5%V5:4b (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu
			118	109	84	10%MoO <sub>3</sub> :V1 (10nm)//7,5%V5:6e (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu
			144	139	78	10%MoO <sub>3</sub> :V1 (10nm)//7,5%V5:6e (10nm)//BCP (50nm)//LiF//Alu
<b>6f</b>		Blocker	158	177	92	V1 (45nm)//7,5%V5:V1 (10nm)//7,5%V5:4b (40nm)//6f (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu
			125	117	74	V1 (45nm)//8,5%V5:6f (40nm)//4b (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu
			138	137	65	V1 (45nm)//8,5%V5:V1 (10nm)//8,5%V5:6f (40nm)//6f (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu

<b>6m</b>		Blocker	113	113	86	NPD (45nm)//8,5%V5: <b>4b</b> (40nm)//6m (40nm)//LiF//Alu
		Matrix	126	124	87	NPD (45nm)//8,5%V5: <b>6m</b> (40nm)// <b>4b</b> (40nm)//LiF//Alu
		Matrix+Blocker	151	149	94	NPD (45nm)//8,5%V5: <b>6m</b> (40nm)//6m (40nm)//LiF//Alu
		Matrix+Blocker	130	135	78	V1 (45nm)//8,5%V5:V1 (10nm)//8,5%V5: <b>6m</b> (40nm)//6m (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu

### Beispiel 6

- 5 Die nachstehend in Tabelle 2 genannten OLEDs werden entsprechend der in Beispiel 5 genannten typischen Arbeitsvorschrift **1** hergestellt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Elektrolumineszenzdaten (Stromeffizienz, Quanteneffizienz (QE) und Spannung) für verschiedene erfindungsgemäße OLEDs angegeben. In den nachstehend genannten OLEDs wurde anstelle des Materials 9-Phenyl-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazol (Beispiel **4b**) gemäß der typischen Arbeitsvorschrift gemäß Beispiel 5 jeweils eine andere Verbindung der Formel II als Matrixmaterial und/oder Blockermaterial eingesetzt. Sonst unterscheiden sich die nachstehend genannten OLEDs nicht von der vorstehend beschriebenen OLED.

Tabelle 2

	Material	Funktion	Stromeffizienz (max) (cd/A)	QE (max) (%)	V bei 300 nits (V)	Device Aufbau (ITO 125 +/-20nm) (Analog an typische Arbeitsvorschrift, Austausch von <b>4b</b> durch neues Material)
<b>4a</b>		Matrix+Blocker	10,8	7,2	8,7	V1 (45nm)//8,5%V5: <b>4a</b> (40nm)// <b>4a</b> (10nm)//TPBI (50nm)//LiF//Alu
<b>4g</b>		Blocker	7,9	7,0	9,7	10%MoO <sub>3</sub> :V1 (35nm)//V1 (10nm)//7,5%V5: <b>4b</b> (40nm)// <b>4g</b> (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu
		Matrix	8,4	7,1	8,9	10%MoO <sub>3</sub> :V1 (35nm)//V1 (10nm)//7,5% V5: <b>4g</b> (40nm)// <b>4b</b> (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu
		Matrix+Blocker	9,7	8,2	8,1	10%MoO <sub>3</sub> :V1 (35nm)//V1 (10nm)//7,5% V5: <b>4g</b> (40nm)// <b>4g</b> (10nm)//BCP (40nm)//LiF//Alu

**Beispiel 7:***Typische Arbeitsvorschrift 2 zur Herstellung einer OLED*

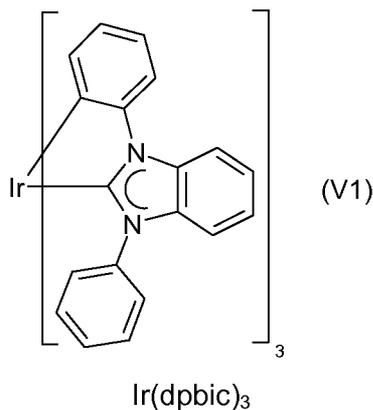
5

Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in

10 einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert weiterhin die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.5-5 nm/min bei etwa 10<sup>-8</sup> mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird Ir(dpbc)<sub>3</sub> mit einer Dicke von 45 nm auf das Substrat aufgebracht.

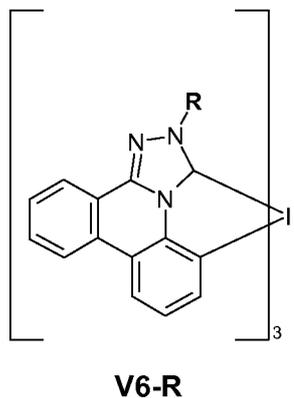
15



20

(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

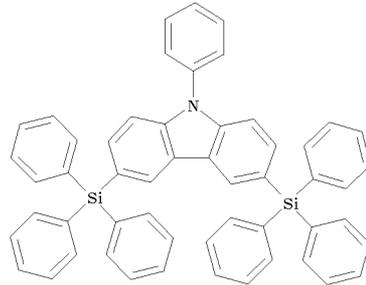
Anschließend wird eine Mischung aus 7 Gew.-% der Verbindung **V6-R**



25

und 93 Gew.-% der Verbindung Ir(dpbic)<sub>3</sub> (V1) in einer Dicke von 40 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

- 5 Anschließend wird das Material 9-(4-Phenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol (**4b**) mit einer Dicke von 10 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.



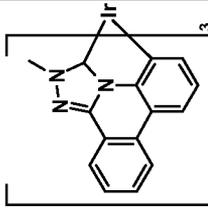
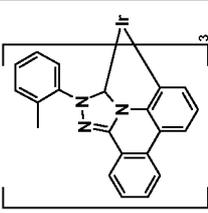
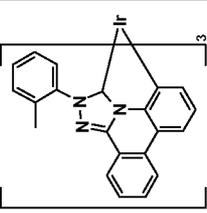
9-(4-Phenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol (**4b**)

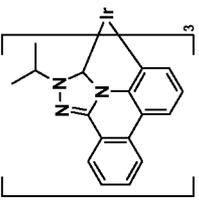
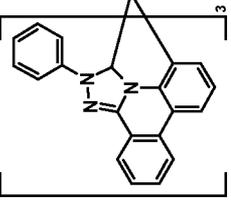
- 10 Als nächstes wird ein Elektronentransporter BCP 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin in einer Dicke von 45 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

- 15 Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungskennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden.

- 20 Für die beschriebenen OLEDs ergeben sich die folgenden in Tabelle 3 genannten elektrooptischen Daten:

Tabelle 3

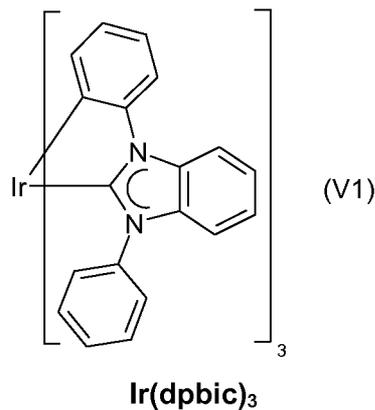
R=	Material	Emissions- maximum (nm)	CIE(x, y)	Photometri- scher Wir- kungsgrad bei 4 V (cd/A)	Leistungseffi- zienz bei 4 V (lm/W)	Externe Quan- tenausbeute bei 4 V (%)	Leuchtdichte bei 10V (cd/m <sup>2</sup> )
Methyl	 V6 - Methyl mer-Isomer	451 / 478	0,16; 0,21	13.2	10.4	7.1	490
o-Tolyl	 V6 - o-Tolyl mer-Isomer	455 / 478	0,17; 0,2	7.7	6.0	5.1	810
o-Tolyl	 V6 - o-Tolyl	448 / 476	0,16; 0,16	9.1	7.2	6.7	740

i-Propyl	<p>fac-isomer</p>  <p>V6 - Isopropyl mer-isomer</p>	449 / 476	0.16; 0.19	14.6	11.4	9.9	575
Phenyl	 <p>V6 - Phenyl fac-isomer</p>	449 / 476 nm	0.16; 0.17	15	11.8	11.2	890

**Beispiel 8:**

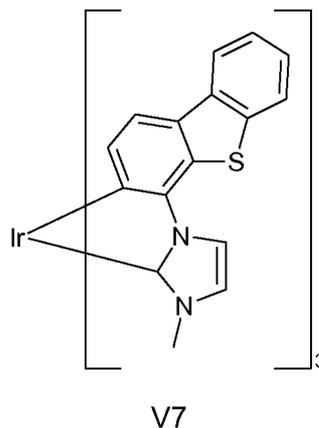
Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex<sup>®</sup> 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID<sup>®</sup>) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert weiterhin die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

Danach werden die nachfolgend genannten organischen und anorganischen Materialien mit einer Rate von ca. 0.1-5 nm/min bei etwa  $10^{-8}$  mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als dotierter Lochleiter wird  $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$  zu 10% mit  $\text{MoO}_3$  dotiert und mit einer Dicke von 35 nm und auf das Substrat aufgebracht. Weitere 10 nm undotiertes  $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$  folgen als Lochleiter und Excitonenblocker.



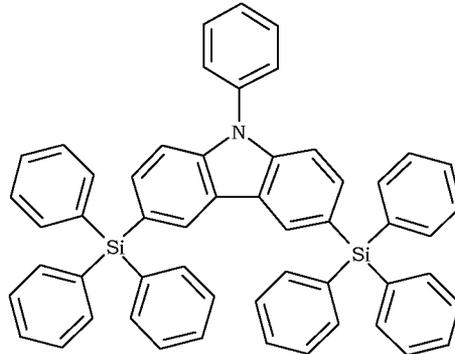
(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 2005/019373).

20 Anschließend wird eine Mischung aus 7.5 Gew.-% der Verbindung V7



25 und 92.5 Gew.-% der Verbindung SiCz in einer Dicke von 50 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

Anschließend wird das Material 9-(4-Phenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol (**4b**) mit einer Dicke von 10 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.



5

9-(4-Phenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazol (**4b**)

Als nächstes wird ein Elektronentransporter BCP 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin in einer Dicke von 40 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschließend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

10

Zur Charakterisierung der OLED werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungskennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden.

15

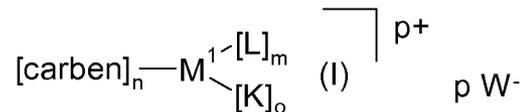
Für die beschriebene OLED ergeben sich die folgenden elektrooptischen Daten:

20

Emissionsmaximum	453 nm
CIE(x, y)	0,16; 0,17
Photometrischer Wirkungsgrad bei 8 V	10.5 cd/A
Leistungseffizienz bei 8 V	4.1 lm/W
Externe Quantenausbeute bei 8 V	7.9 %
Leuchtdichte bei 13V	1100 cd/m <sup>2</sup>

## Patentansprüche

1. Organische Leuchtdiode enthaltend eine Anode An und eine Kathode Ka und eine zwischen der Anode An und der Kathode Ka angeordnete Lichtemittierende Schicht E enthaltend mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel I,



10

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 15  $M^1$  Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe;
- 20 carben Carbenligand, der neutral oder monoanionisch und mono-, bi- oder tridentat sein kann; bei dem Carbenliganden kann es sich auch um einen Bis- oder Triscarbenliganden handeln;
- L mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder didentat sein kann;
- 25 K neutraler mono- oder bidentater Ligand;
- n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei  $n > 1$  gleich oder verschieden sein können;
- 30 m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder  $\geq 1$  sein kann, und die Liganden L bei  $m > 1$  gleich oder verschieden sein können;
- 35 o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder  $\geq 1$  sein kann, und die Liganden K bei  $o > 1$  gleich oder verschieden sein können;
- p Ladung des Komplexes: 0, 1, 2, 3 oder 4; bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0;
- 40 W monoanionisches Gegenion;

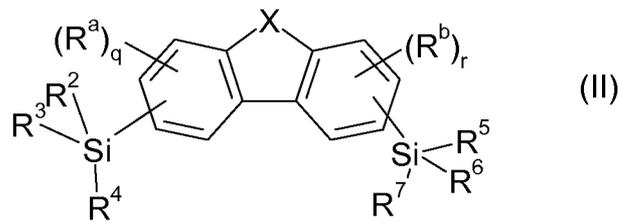
wobei die Summe  $n + m + o$  und die Ladung  $p$  von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms, der Ladung des Komplexes und von der Zähligkeit der Liganden  $\text{carben}$ ,  $L$  und  $K$  sowie von der Ladung der Liganden  $\text{carben}$  und  $L$  abhängig ist, mit der Bedingung, dass  $n$  mindestens 1 ist;

5

sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht,

dadurch gekennzeichnet, dass die organische Leuchtdiode mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel II enthält, die in der Licht-emittierenden Schicht E und/oder in der mindestens einen weiteren Schicht vorliegt,

10



worin bedeuten:

15

$X$   $\text{NR}^1$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{PR}^1$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}$ ;

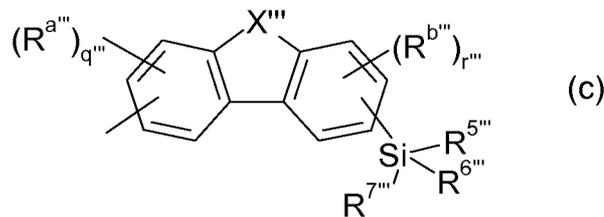
$R^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

20

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c)

25



$R^a$ ,  $R^b$

30

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryloxy,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylthio,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Arylthio,  $\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ , Halogenresten, halogenierten

35

5 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylresten, Carbonyl (-CO(R<sup>14</sup>)), Carbonylthio (- C = O (SR<sup>14</sup>)), Carbonyloxy (- C = O(OR<sup>14</sup>)), Oxycarbonyl (- OC = O(R<sup>14</sup>)), Thiocarbonyl (- SC = O(R<sup>14</sup>)), Amino (-NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), OH, Pseudohalogenresten, Amido (- C = O (NR<sup>14</sup>)), -NR<sup>14</sup>C = O (R<sup>15</sup>), Phosphonat (- P(O) (OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>), Phosphat (-OP(O) (OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>), Phosphin (-PR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), Phosphinoxid (-P(O)R<sup>14</sup><sub>2</sub>), Sulfat (-OS(O)<sub>2</sub>OR<sup>14</sup>), Sulfoxid (-S(O)R<sup>14</sup>), Sulfonat (-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>14</sup>), Sulfonyl (-S(O)<sub>2</sub>R<sup>14</sup>), Sulfonamid (-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), NO<sub>2</sub>, Boronsäureestern (-OB(OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>), Imino (-C = NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>), Boranresten, Stannanresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroximen und Borazinen;

10

R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>

15 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl;

q,r unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3; wobei in dem Fall, wenn q bzw. r 0 bedeuten, alle substituierbaren Positionen des Arylrests mit Wasserstoff substituiert sind,

20 wobei die Reste und Indices in der Gruppe der Formel (c) X<sup>'''</sup>, R<sup>5'''</sup>, R<sup>6'''</sup>, R<sup>7'''</sup>, R<sup>a'''</sup>, R<sup>b'''</sup>, q<sup>'''</sup> und r<sup>'''</sup> unabhängig voneinander die für die Reste und Indices der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) X, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, q und r genannten Bedeutungen aufweisen.

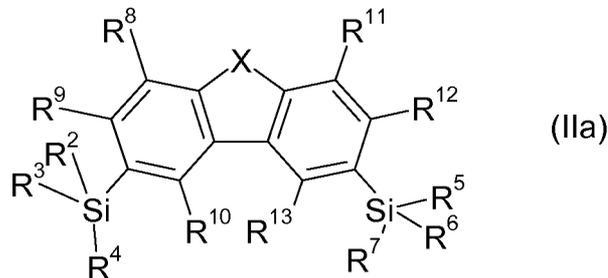
25 2. Organische Leuchtdiode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine weitere Schicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: mindestens einer Blockschicht für Elektronen/Excitonen, mindestens einer Blockschicht für Löcher/Excitonen, mindestens einer Loch-Injektionsschicht, mindestens einer Lochleiterschicht, mindestens einer Elektroneninjektionsschicht und mindestens einer Elektronenleiterschicht enthält.

30

35 3. Organische Leuchtdiode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe X NR<sup>1</sup> bedeutet, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup>, R<sup>a</sup> oder R<sup>b</sup> in den Verbindungen der Formel (II) mindestens ein Heteroatom enthält.

40 4. Organische Leuchtdiode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> und/oder mindestens einer der Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl bedeuten.

5. Organische Leuchtdiode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (II) eine 3,6-Disilyl-substituierte Verbindung der allgemeinen Formel (IIa) ist:



5

worin bedeuten:

- 10 X NR<sup>1</sup> S, O, PR<sup>1</sup>, SO<sub>2</sub> oder SO; bevorzugt NR<sup>1</sup>, S oder O; besonders bevorzugt NR<sup>1</sup>;
- 15 R<sup>1</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen; bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;
- 20 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>  
unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c);
- 25 bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> und/oder mindestens einer der Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, und/oder einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> und/oder einer der Reste
- 30 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> ist ein Rest der Struktur (c);
- R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>  
unabhängig voneinander Wasserstoff oder die für R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> genannten Bedeutungen, das heißt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete
- 35

5 Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung vorstehend genannt sind; bevorzugt Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl, CF<sub>3</sub> oder SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup> wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> oder R<sup>16</sup> substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> substituier-  
10 tes Phenyl.

6. Organische Leuchtdiode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup>, R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> sowie die Gruppe X die folgenden Bedeutungen aufweisen

15

X NR<sup>1</sup>;

R<sup>1</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

20

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c), bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl; wobei in einer Ausführungsform mindestens einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> und/oder mindestens einer der Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, bedeutet;

25

30

35 R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>

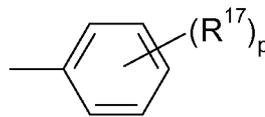
unabhängig voneinander Wasserstoff oder die für R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> genannten Bedeutungen, das heißt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung; bevorzugt Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl, CF<sub>3</sub> oder SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>;

40

R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, wobei R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> besonders bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> oder R<sup>16</sup> substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> substituiertes Phenyl.

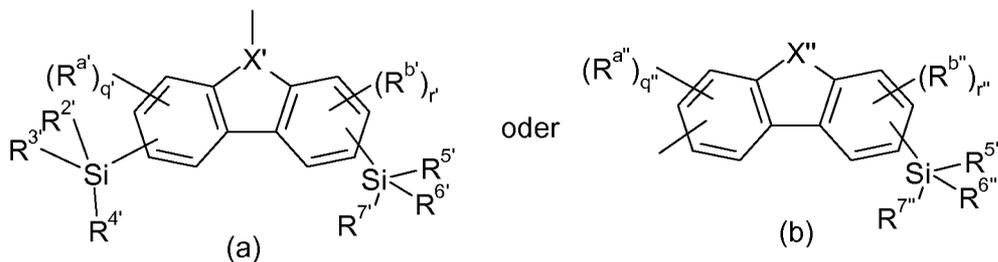
7. Organische Leuchtdiode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sup>1</sup>, und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-Aryl der folgenden Formel bedeuten:



worin bedeuten

p 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;

R<sup>17</sup> Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, oder ein Rest der allgemeinen Formel a oder b



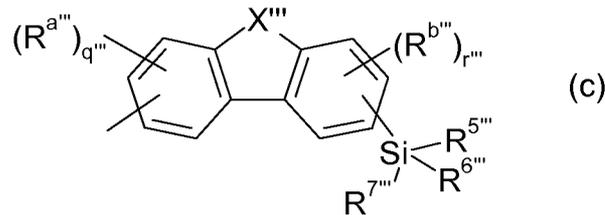
worin

X' N oder P bedeutet, und

die Reste und Indizes  $X''$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^5''$ ,  $R^6$ ,  $R^6''$ ,  $R^7$ ,  $R^7''$ ,  $R^a$ ,  $R^a''$ ,  $R^b$ ,  $R^b''$ ,  $q'$ ,  $q''$ ,  $r'$  und  $r''$  unabhängig voneinander für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen;

5 oder

einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ein Rest der allgemeinen Formel c ist



10

worin die Reste und Indizes  $X'''$ ,  $R^5'''$ ,  $R^6'''$ ,  $R^7'''$ ,  $R^a'''$ ,  $R^b'''$ ,  $q'''$  und  $r'''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen.

15

8. Organische Leuchtdiode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls vorliegende mindestens eine weitere Schicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Blockschicht für Elektronen, einer Loch-Injektionsschicht und einer Lochleiterschicht, wobei in mindestens einer der weiteren Schichten und/oder der Licht emittierenden Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (II) vorliegt, wobei die Verbindung der Formel (II) mindestens einen Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  aufweist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, unsubstituiertem  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, alkyl-substituiertem  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, mit mindestens einem Substituenten mit Donorwirkung substituiertem  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, mit Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen substituiertem  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und einem Substituenten mit Donorwirkung.

20

25

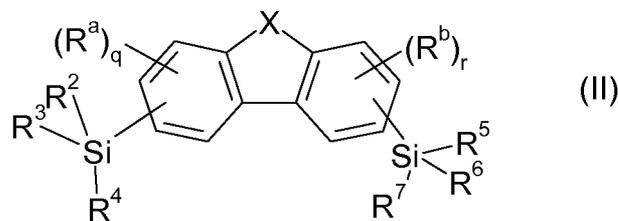
30

9. Organische Leuchtdiode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls vorliegende mindestens eine weitere Schicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Blockschicht für Löcher, einer Elektronen-Injektionsschicht und einer Elektronenleiterschicht, wobei in mindestens einer der weiteren Schichten und/oder der Licht emittierenden Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (II) vorliegt, wobei die Verbindung der Formel (II) mindestens einen Rest  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  aufweist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus mit mindestens einem Substituenten mit Akzeptorwirkung substituiertem  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, mit mindestens einem Substituenten mit Akzeptorwirkung substituiertem  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, mit mindestens ei-

35

nem Heteroarylrest mit 5 bis 30 Ringatomen substituiertem C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl und einem Substituenten mit Akzeptorwirkung.

- 5 10. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 10 11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Matrixmaterial, Loch-/Excitonenblockermaterial und/oder Elektronen-/Excitonenblockermaterial und/oder Loch-Injektionsmaterial und/oder Elektronen-Injektionsmaterial und/oder Lochleitermaterial und/oder Elektronenleitermaterial in einer organischen Leuchtdiode, die mindestens einen Carbenkomplex der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 enthält.
- 15 12. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen und Beleuchtungseinheiten enthaltend mindestens eine organische Leuchtdiode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 9.
13. Verbindungen der allgemeinen Formel II

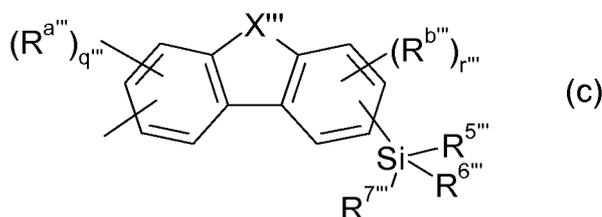


25

worin bedeuten:

- 30 X NR<sup>1</sup>, S, O, PR<sup>1</sup>, SO<sub>2</sub> oder SO;
- R<sup>1</sup> substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;
- 35 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c)

131



$R^a, R^b$

5 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryloxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylthio,  $C_6$ - $C_{30}$ -Arylthio,  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ , Halogenresten, halogenierten  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylresten, Carbonyl ( $-CO(R^{14})$ ), Carbonylthio ( $-C=O(SR^{14})$ ), Carbonyloxy ( $-C=O(OR^{14})$ ), Oxycarbonyl ( $-OC=O(R^{14})$ ), Thiocarbonyl ( $-SC=O(R^{14})$ ), Amino ( $-NR^{14}R^{15}$ ), OH, Pseudohalogenresten, Amido ( $-C=O(NR^{14})$ ),  $-NR^{14}C=O(R^{15})$ , Phosphonat ( $-P(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphat ( $-OP(O)(OR^{14})_2$ ), Phosphin ( $-PR^{14}R^{15}$ ), Phosphinoxid ( $-P(O)R^{14}_2$ ), Sulfat ( $-OS(O)_2OR^{14}$ ), Sulfoxid ( $-S(O)R^{14}$ ), Sulfonat ( $-S(O)_2OR^{14}$ ), Sulfonyl ( $-S(O)_2R^{14}$ ), Sulfonamid ( $-S(O)_2NR^{14}R^{15}$ ),  $NO_2$ , Boronsäureestern ( $-OB(OR^{14})_2$ ), Imino ( $-C=NR^{14}R^{15}$ ), Boranresten, Stannanresten, Hydrazinresten, Hydrazone, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroximen und Borazinen;

20  $R^{14}, R^{15}, R^{16}$

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl;

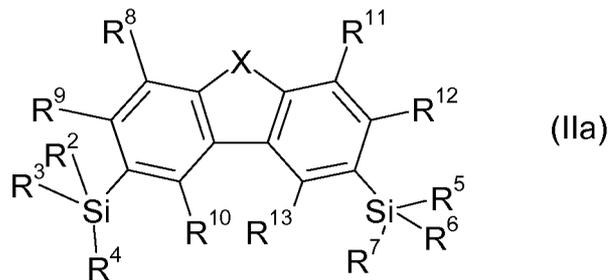
25  $q, r$  unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3; wobei in dem Fall, wenn  $q$  bzw.  $r$  0 bedeuten, alle substituierbaren Positionen des Arylrests mit Wasserstoff substituiert sind,

30 wobei die Reste und Indices in der Gruppe der Formel (c)  $X'''$ ,  $R^{5'''}$ ,  $R^{6'''}$ ,  $R^{7'''}$ ,  $R^{a'''}$ ,  $R^{b'''}$ ,  $q'''$  und  $r'''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indices der Verbindungen der allgemeinen Formel (II)  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen;

wobei,

35 für den Fall, dass  $X$   $NR^1$  bedeutet, mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^7$ ,  $R^a$  oder  $R^b$  in den Verbindungen der Formel (II) mindestens ein Heteroatom enthält.

14. Verbindungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl bedeuten.
- 5 15. Verbindungen nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (II) eine 3,6-Disilyl-substituierte Verbindung der allgemeinen Formel (IIa) ist:



10

worin bedeuten:

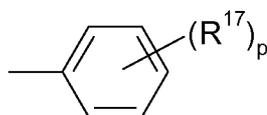
- X  $NR^1$ , S, O,  $PR^1$ ,  $SO_2$  oder SO; bevorzugt  $NR^1$ , S oder O; besonders bevorzugt  $NR^1$ ;
- 15  $R^1$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen; bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;
- 20  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$
- 25 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl oder eine Struktur der allgemeinen Formel (c);
- 30 bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, ganz besonders bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, und/oder einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ist ein Rest der Struktur (c);

35

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$

5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder die für  $R^a$  und  $R^b$  genannten Bedeutungen, das heißt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen  
 10 oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung vorstehend genannt sind; bevorzugt Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$ ; besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl,  $CF_3$  oder  $SiR^{14}R^{15}R^{16}$   
 15 wobei  $R^{14}, R^{15}$  und  $R^{16}$  bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten; besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}, R^{15}$  oder  $R^{16}$  substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, ganz besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste  $R^{14}, R^{15}$  und  $R^{16}$  substituiertes Phenyl.

16. Verbindungen nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R^1$ , und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe  $R^2, R^3$  und  $R^4$  und/oder mindestens einer der Reste aus der Gruppe  $R^5, R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ -Aryl der folgenden Formel bedeuten:

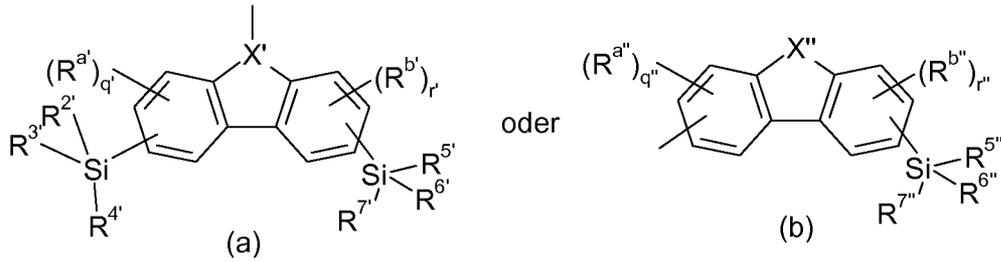


25 worin bedeuten

$p$  0, 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2;

30  $R^{17}$  Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung,

oder  
 35 ein Rest der allgemeinen Formel a oder b



worin

5  $X'$  N oder P bedeutet, und

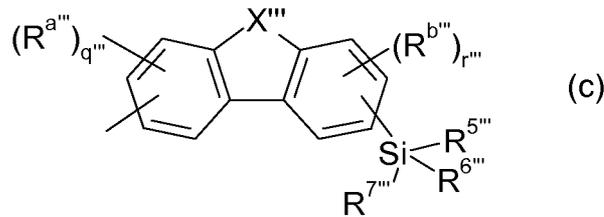
die Reste und Indizes  $X''$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^{5''}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6''}$ ,  $R^7$ ,  $R^{7''}$ ,  $R^a$ ,  $R^{a''}$ ,  $R^b$ ,  $R^{b''}$ ,  $q'$ ,  $q''$ ,  $r'$  und  $r''$  unabhängig voneinander für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen;

10

oder

einer der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  und/oder einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  oder  $R^7$  ein Rest der allgemeinen Formel c ist

15



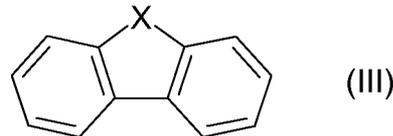
worin die Reste und Indizes  $X'''$ ,  $R^{5''}$ ,  $R^{6''}$ ,  $R^{7''}$ ,  $R^{a''}$ ,  $R^{b''}$ ,  $q''$  und  $r''$  unabhängig voneinander die für die Reste und Indizes  $X$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $q$  und  $r$  genannten Bedeutungen aufweisen.

20

17. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) nach einem der Ansprüche 13 bis 16

ausgehend von einem Grundgerüst der Formel (III):

25



wobei  $X$   $NR^1$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $S$ ,  $O$  oder  $PR^1$  oder  $NH$  oder  $PH$  oder  $PPh$  bedeutet, werden die Reste  $R^1$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ , soweit die Reste  $R^a$  und  $R^b$  in den Verbindungen der Formel (II) vorliegen, nach einer der folgenden Varianten a), b), c) oder d) eingebracht,

30

*Variante a)*

- 5 ia) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- 5 ii) Einbringen des Rests  $R^1$ ,
- 5 iiia) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ;

10 oder

*Variante b)*

- 15 ib) Einbringen des Rests  $R^1$ ,
- 15 iib) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- 15 iiib) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ;

20 oder

*Variante c)*

- 25 ic) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- 25 iic) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ ,
- 25 iiic) Einbringen des Rests  $R^1$ ;

30 oder

*Variante d)*

- 35 id) Herstellung einer zur Einführung der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$  geeigneten Vorläuferverbindung,
- 35 iid) Einbringen der Reste  $R^a$ ,  $R^b$ , soweit vorhanden, sowie der Reste  $SiR^2R^3R^4$  und  $SiR^5R^6R^7$ .

40

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/058106

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. H01L51/00 C07D209/82  
 ADD. C07F7/08

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

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 H01L C07D

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MING-HAN TSAI ET AL: "Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)carbazole as the Host Material" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 18, 24 April 2006 (2006-04-24), pages 1216-1220, XP002483366 ISSN: 0935-9648	13-17
Y	the whole document ----- -/--	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

26 September 2008

Date of mailing of the international search report

09/10/2008

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
 Königstein, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2008/058106

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PETER ERK ET AL: "11.2: Efficient Deep Blue Triplet Emitters for OLEDs" SID 2006, 2006 SID INTERNATIONAL SYMPOSIUM, SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, LO, vol. XXXVII, 24 May 2005 (2005-05-24), pages 131-133, XP007012644 ISSN: 0006-966X the whole document	1-12
X	MING-HAN TSAI ET AL: "11.4: Highly Efficient Blue Organic Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)Carbazole as the Host Material" SID 2006, 2006 SID INTERNATIONAL SYMPOSIUM, SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, LO, vol. XXXVII, 24 May 2005 (2005-05-24), pages 139-141, XP007012646 ISSN: 0006-966X	13-17
Y	figures 1,5	1-12
Y	WO 2005/019373 A (BASF AG [DE]; BOLD MARKUS [DE]; LENNARTZ CHRISTIAN [DE]; PRINZ MARTINA) 3 March 2005 (2005-03-03) cited in the application the whole document	1-12
X	E. B. SCHWARTZ, C. B. KNOBLER, D. J. CRAM: J. AM. CHEM. SOC., vol. 114, 1992, pages 10775-10784, XP002497619 the whole document	13
P,X	WO 2008/034758 A (BASF AG [DE]; SCHILDKNECHT CHRISTIAN [DE]; FUCHS EVELYN [DE]; MOONEN N) 27 March 2008 (2008-03-27) the whole document	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/058106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005019373 A	03-03-2005	CN 1871322 A	29-11-2006
		DE 10338550 A1	31-03-2005
		EP 1658349 A2	24-05-2006
		JP 2007533774 T	22-11-2007
		KR 20070050859 A	16-05-2007
		US 2006258043 A1	16-11-2006
<hr/>			
WO 2008034758 A	27-03-2008	NONE	
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058106

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. H01L51/00 C07D209/82  
 ADD. C07F7/08

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 H01L C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MING-HAN TSAI ET AL: "Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)carbazole as the Host Material" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 18, 24. April 2006 (2006-04-24), Seiten 1216-1220, XP002483366 ISSN: 0935-9648	13-17
Y	das ganze Dokument ----- -/-	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. September 2008	09/10/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Königstein, C
---	--

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058106

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PETER ERK ET AL: "11.2: Efficient Deep Blue Triplet Emitters for OLEDs" SID 2006, 2006 SID INTERNATIONAL SYMPOSIUM, SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, LO, Bd. XXXVII, 24. Mai 2005 (2005-05-24), Seiten 131-133, XP007012644 ISSN: 0006-966X das ganze Dokument	1-12
X	MING-HAN TSAI ET AL: "11.4: Highly Efficient Blue Organic Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)Carbazole as the Host Material" SID 2006, 2006 SID INTERNATIONAL SYMPOSIUM, SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, LO, Bd. XXXVII, 24. Mai 2005 (2005-05-24), Seiten 139-141, XP007012646 ISSN: 0006-966X	13-17
Y	Abbildungen 1,5	1-12
Y	WO 2005/019373 A (BASF AG [DE]; BOLD MARKUS [DE]; LENNARTZ CHRISTIAN [DE]; PRINZ MARTINA) 3. März 2005 (2005-03-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
X	E. B. SCHWARTZ, C. B. KNOBLER, D. J. CRAM: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 114, 1992, Seiten 10775-10784, XP002497619 das ganze Dokument	13
P, X	WO 2008/034758 A (BASF AG [DE]; SCHILDKNECHT CHRISTIAN [DE]; FUCHS EVELYN [DE]; MOONEN N) 27. März 2008 (2008-03-27) das ganze Dokument	1-17

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005019373 A	03-03-2005	CN 1871322 A	29-11-2006
		DE 10338550 A1	31-03-2005
		EP 1658349 A2	24-05-2006
		JP 2007533774 T	22-11-2007
		KR 20070050859 A	16-05-2007
		US 2006258043 A1	16-11-2006
<hr/>			
WO 2008034758 A	27-03-2008	KEINE	
<hr/>			