



(10) **DE 10 2012 011 335 A1** 2013.12.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 011 335.8**

(22) Anmeldetag: **06.06.2012**

(43) Offenlegungstag: **12.12.2013**

(51) Int Cl.: **C07C 211/54** (2012.01)

**C09K 11/06** (2012.01)

**H01L 51/54** (2012.01)

**C07D 333/76** (2012.01)

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

(72) Erfinder:  
**Mujica-Fernaud, Teresa, Dr., 64289, Darmstadt, DE; Büsing, Arne, Dr., 65929, Frankfurt, DE; Voges, Frank, Dr., 67098, Bad Dürkheim, DE; Kröber, Jonas, Dr., 60311, Frankfurt, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verbindungen für Organische Elektronische Vorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Phenanthrene, die Verwendung der Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung enthaltend wenigstens eine dieser Verbindungen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung sowie eine Formulierung und Zusammensetzung enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Verbindungen, die Verwendung der Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung, sowie eine elektronische Vorrichtung enthaltend wenigstens eine der Verbindungen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen sowie Zusammensetzungen und Formulierungen enthaltend wenigstens eine der Verbindungen.

**[0002]** Die Entwicklung von funktionellen Verbindungen zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ist aktuell Gegenstand intensiver Forschung. Ziel ist hierbei insbesondere die Entwicklung von Verbindungen, mit denen verbesserte Eigenschaften der elektronischen Vorrichtungen in einem oder mehreren relevanten Punkten erzielt werden können, wie beispielsweise Leistungseffizienz, Lebensdauer oder Farbkoordinaten des emittierten Lichts.

**[0003]** Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung unter anderem organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische Laserdioden (O-Laser) und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) verstanden.

**[0004]** Von besonderem Interesse ist die Bereitstellung von Verbindungen zur Verwendung in den zuletzt genannten, als OLEDs bezeichneten elektronischen Vorrichtungen. Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

**[0005]** Betreffend die Leistungsdaten von OLEDs sind noch weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Anzeigevorrichtungen oder als Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der OLEDs sowie die realisierten Farbwerte. Zudem ist es wünschenswert, dass die Verbindungen zur Verwendung als Funktionsmaterialien in elektronischen Vorrichtungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

**[0006]** In diesem Zusammenhang besteht insbesondere Bedarf an alternativen Lochtransportmaterialien. Bei Lochtransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik steigt im Allgemeinen die Spannung mit der Schichtdicke der Lochtransportschicht an. In der Praxis wäre häufig eine höhere Schichtdicke der Lochtransportschicht wünschenswert, dies hat jedoch oftmals eine höhere Betriebsspannung und schlechtere Leistungsdaten zur Folge. In diesem Zusammenhang besteht Bedarf an neuen Lochtransportmaterialien, die eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen, so dass dickere Lochtransportschichten mit lediglich geringem Anstieg der Betriebsspannung realisiert werden können.

**[0007]** Im Stand der Technik ist die Verwendung insbesondere von Arylaminverbindungen und Carbazolverbindungen als Lochtransportmaterialien für OLEDs bekannt.

**[0008]** Die Anmeldung WO 2010/083871 offenbart die Verwendung von Dihydroacridin-Derivaten, welche mit einer oder mehreren Arylaminogruppen substituiert sind, als Funktionsmaterialien in OLEDs, bevorzugt als Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien.

**[0009]** KR 2011047803 offenbart Phenanthrene, die Diamine oder Monoamine darstellen können, wobei die Amingruppe im Fall des Monoamins nicht via Position 3 des Phenanthrens gebunden ist.

**[0010]** JP 1992321649 offenbart aromatische tertiäre Amine, die zwei Alkylgruppen enthalten. Offenbart wird zudem eine Einzelverbindung, die ein Phenanthren zeigt, das in Position 3 eine Amingruppe enthält, wobei das Amin weiterhin mit zwei aromatischen Gruppen substituiert ist, die ihrerseits je eine Alkylgruppe enthalten.

**[0011]** US 2008/01 821 29 offenbart mit aromatischen Aminen substituierte Anthracene, wobei die aromatische Gruppe auch ein Phenanthren sein kann.

**[0012]** In WO 2011/136482 werden substituierte Phenanthrene als Ladungstransport Verbindungen beschrieben. Die hierin offenbarten Phenanthrene sind wenigstens zweifach substituiert wobei beide Substituenten eine Amingruppe enthalten.

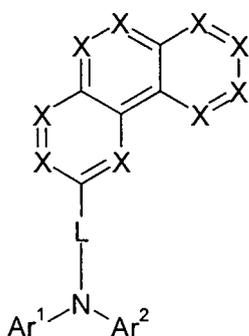
**[0013]** Es besteht jedoch unverändert Bedarf an neuen Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien zur Verwendung in OLEDs. Insbesondere besteht Bedarf an Materialien, mit denen die oben genannten, hoch erwünschten Verbesserungen der Leistungsdaten und Eigenschaften der OLEDs erreicht werden können.

**[0014]** Ebenfalls besteht Bedarf an neuen Matrixmaterialien zur Verwendung in OLEDs sowie in anderen elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sowie an Matrixmaterialien für Mixed-Matrix-Systeme, welche bevorzugt zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen führen.

**[0015]** Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, Verbindungen bereitzustellen, welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wie beispielsweise OLEDs eignen, und welche insbesondere als Lochtransportmaterialien und/oder als Lochinjektionsmaterialien und/oder als lichtemittierende Materialien und/oder als Matrixmaterialien eingesetzt werden können.

**[0016]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschend gefunden, dass sich Verbindungen der unten angegebenen Formel (1) ausgezeichnet für die oben genannten Verwendungen eignen.

**[0017]** Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung einer Formel (1)



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N und CR<sup>1</sup>, wobei maximal 2X gleich N sein können;

L ist eine Einfachbindung oder eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 12 bis 40 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei wenn L eine Einfachbindung ist, der Stickstoff direkt an die Position 3 des Phenanthrens gebunden ist;

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>4</sup> substituiert sein können, wobei, wenn sowohl Ar<sup>1</sup> als auch Ar<sup>2</sup> Phenylreste sind, wenigstens ein R<sup>4</sup> an den Phenylresten ungleich H ist und bevorzugt enthält dieser wenigstens eine Rest R<sup>4</sup> selbst einen oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Ringe;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R<sup>2</sup>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R<sup>4</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R<sup>2</sup>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, NR<sup>2</sup>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis

30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^4$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

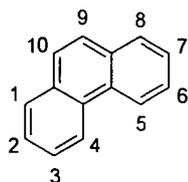
$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ , CN,  $Si(R^3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein können und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch  $-R^3C=CR^3-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=NR^3$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^3-$ ,  $P(=O)(R^3)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , SO oder  $SO_2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

$R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten  $R^3$  miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

mit der Maßgabe, dass die Verbindung nach Formel (1) neben dem Phenanthren keine weiteren kondensierten aromatische oder heteroaromatische Ring mit mehr als 10 Ringatomen enthält und

mit der Maßgabe, dass die Reste  $R^1$  am Phenanthren in Formel (1) keine weiteren Amingruppen enthalten.

**[0018]** Die Zählweise am Phenanthren ist dabei wie folgt festgelegt.



**[0019]** Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und S. Dies stellt die grundlegende Definition dar. Werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung andere Bevorzugungen angegeben, beispielsweise bezüglich der Zahl der aromatischen Ringatome oder der enthaltenen Heteroatome, so gelten diese.

**[0020]** Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren, Chinolin oder Carbazol verstanden. Ein kondensierter (annellierter) aromatischer bzw. heteroaromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

**[0021]** Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

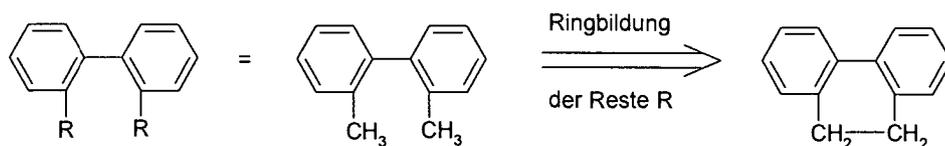
**[0022]** Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für Heteroaryloxygruppen.

**[0023]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein  $sp^2$ -hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein  $sp$ -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfuoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

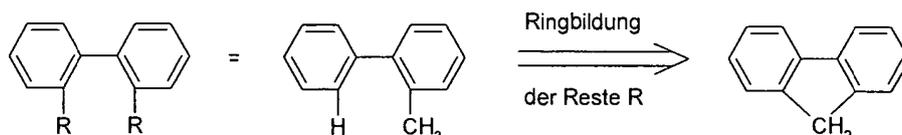
**[0024]** Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden,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

**[0025]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

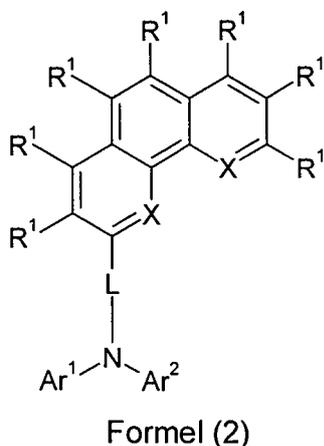
**[0026]** Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht:



**[0027]** Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:

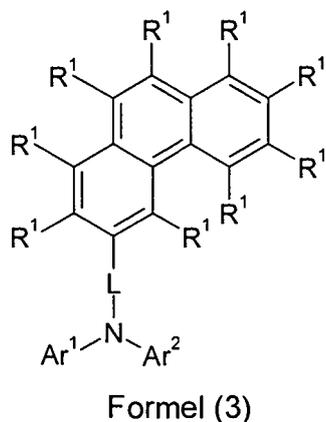


**[0028]** Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der allgemeinen Formel (2)

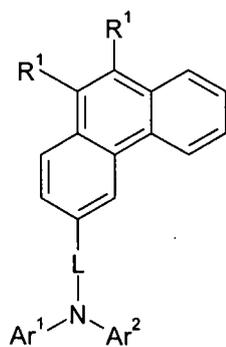


wobei obige Definitionen für die Symbole gelten.

**[0029]** Ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (3)

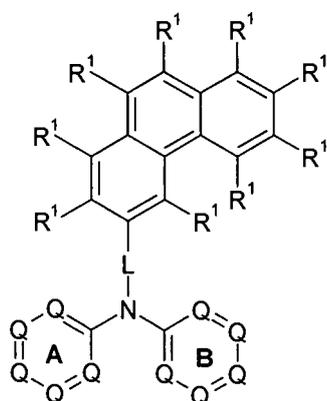


**[0030]** Eine weiterhin bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der allgemeinen Formel (4), wobei die Symbole wie oben angegeben definiert sind.



Formel (4)

**[0031]** Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (5)

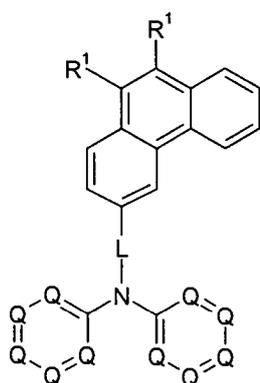


Formel (5)

wobei

Q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>4</sup> oder N ist;  
und wobei für die anderen Symbole die obigen Definitionen gelten.

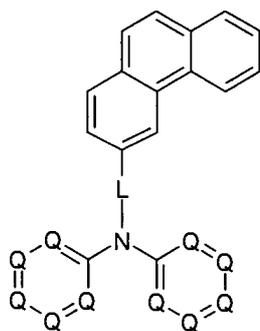
**[0032]** In einer ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (6)



Formel (6)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

**[0033]** Insbesondere bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (7)



Formel (7)

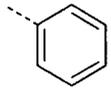
**[0034]** In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind wenigstens 4 der 5 Q in jedem der beiden Ringe gleich  $CR^4$ , ganz besonders bevorzugt sind alle Q gleich  $CR^4$ .

**[0035]** Wie oben bereits beschrieben, enthält die Verbindung nach Formel (1) neben dem Phenanthren keinen weiteren kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring mit mehr als 10 Ringatomen. Folglich stellen die Substituenten  $Ar^1$  und  $Ar^2$  bzw. die Ringe A und B keine kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme mit mehr als 10 Ringatomen dar.

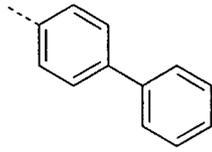
**[0036]** Es ist bevorzugt, wenn wenigstens einer der Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  bzw. A und B in Formel (1) mehr als einen Ring enthalten, Ganz bevorzugt ist, wenn beide Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  bzw. A und B wenigstens 2 oder mehr Ringe enthalten.

**[0037]** Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1), dadurch charakterisiert, dass sie insgesamt wenigstens 26, ganz bevorzugt insgesamt wenigstens 32, ganz besonders bevorzugt insgesamt wenigstens 38 und insbesondere bevorzugt insgesamt wenigstens 44 Ringatome enthält.

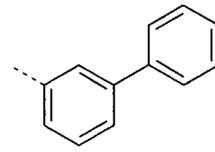
**[0038]** Besonders bevorzugte aromatische und heteroaromatische Einheiten als Gruppen  $Ar^1$  und  $Ar^2$  werden durch die folgenden Formeln (8) bis (100) wiedergegeben:



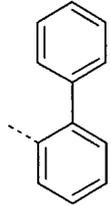
Formel (8)



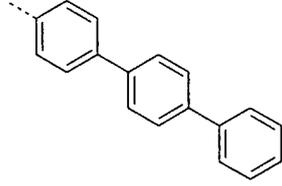
Formel (9)



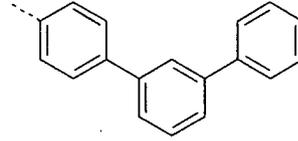
Formel (10)



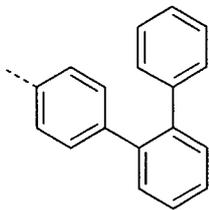
Formel (11)



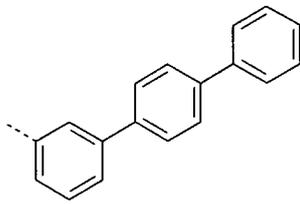
Formel (12)



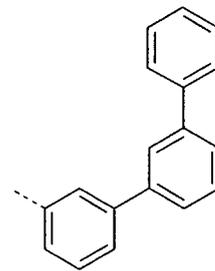
Formel (13)



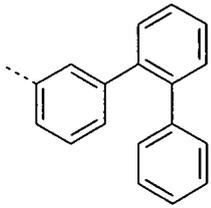
Formel (14)



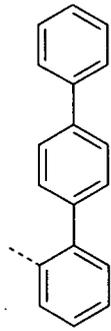
Formel (15)



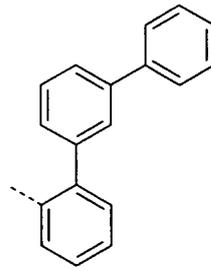
Formel (16)



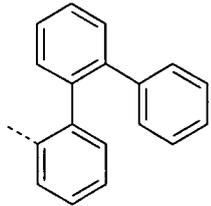
Formel (17)



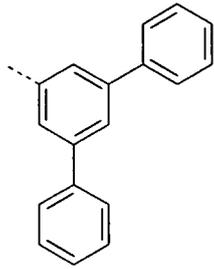
Formel (18)



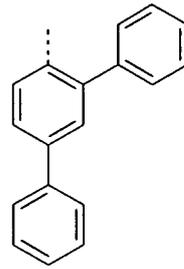
Formel (19)



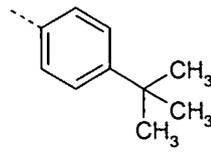
Formel (20)



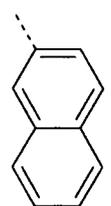
Formel (21)



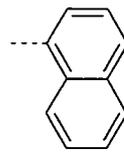
Formel (22)



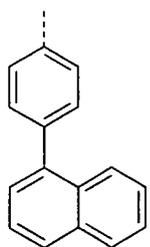
Formel (23)



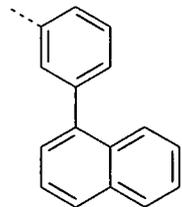
Formel (24)



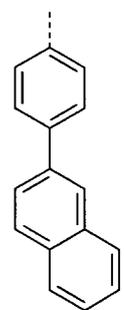
Formel (25)



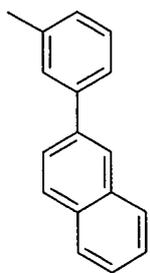
Formel (26)



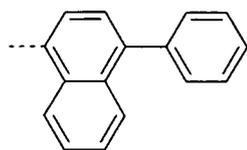
Formel (27)



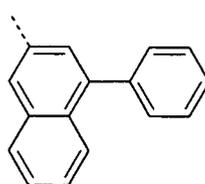
Formel (28)



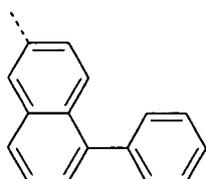
Formel (20)



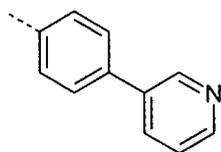
Formel (20)



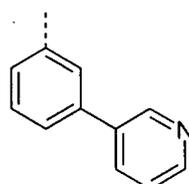
Formel (20)



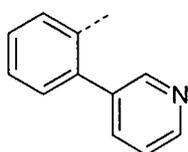
Formel (29)



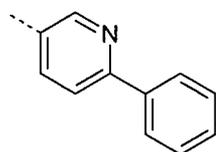
Formel (30)



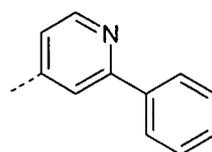
Formel (31)



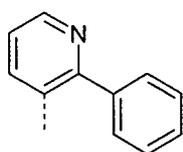
Formel (32)



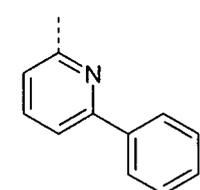
Formel (33)



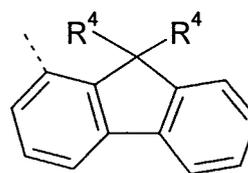
Formel (34)



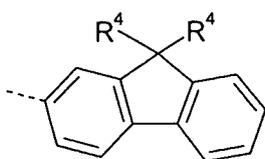
Formel (35)



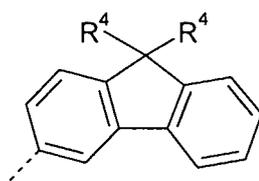
Formel (36)



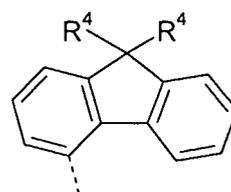
Formel (37)



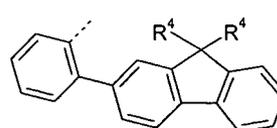
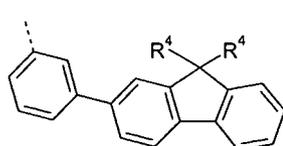
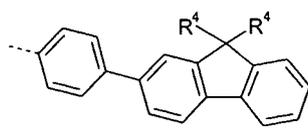
Formel (32)



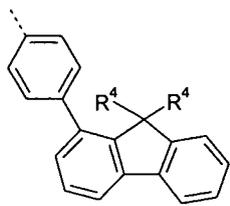
Formel (33)



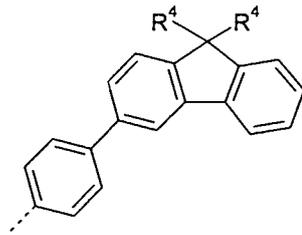
Formel (34)



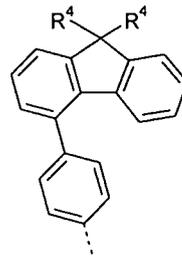
Formel (38)



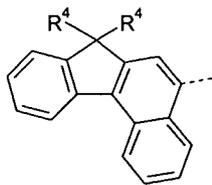
Formel (39)



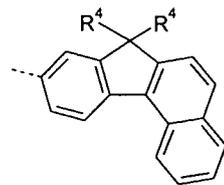
Formel (40)



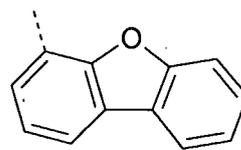
Formel (41)



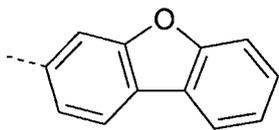
Formel (42)



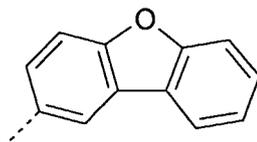
Formel (43)



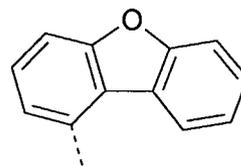
Formel (44)



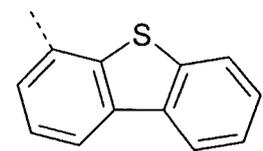
Formel (45)



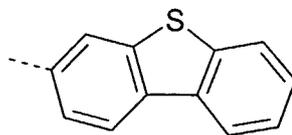
Formel (46)



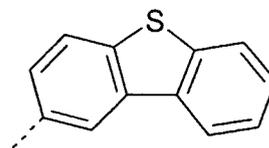
Formel (47)



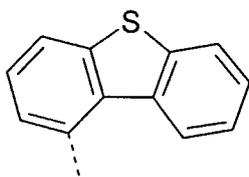
Formel (48)



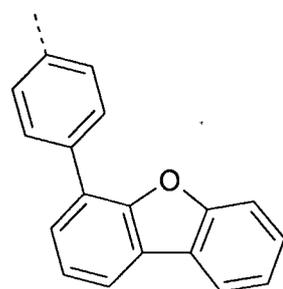
Formel (49)



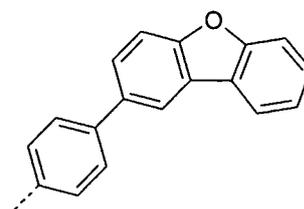
Formel (50)



Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)

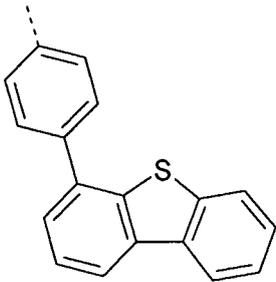


Formel (54)

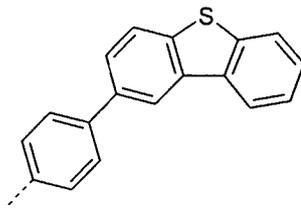


Formel (55)

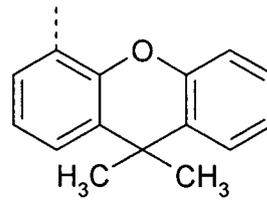




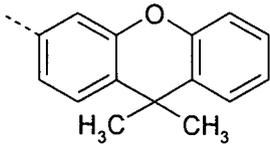
Formel (56)



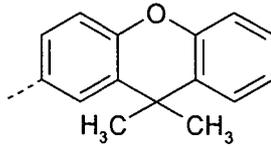
Formel (57)



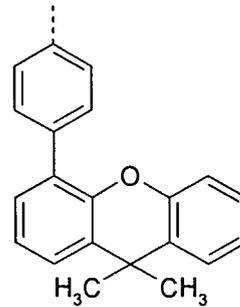
Formel (58)



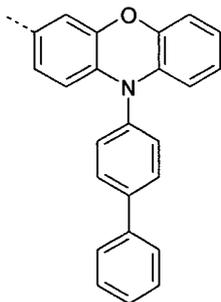
Formel (59)



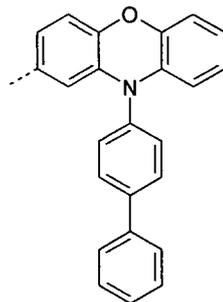
Formel (60)



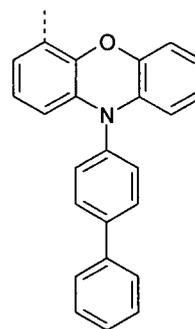
Formel (61)



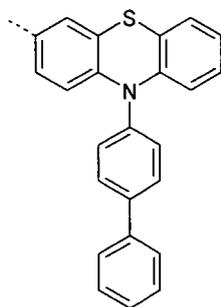
Formel (62)



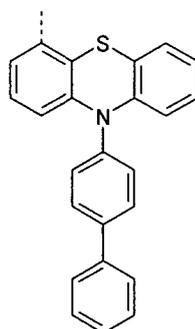
Formel (63)



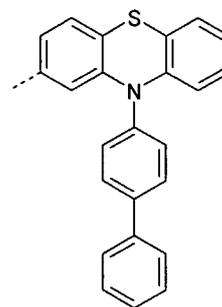
Formel (64)



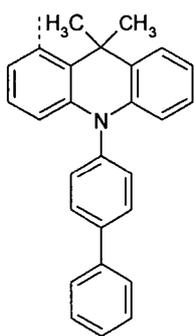
Formel (65)



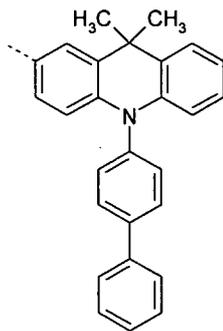
Formel (66)



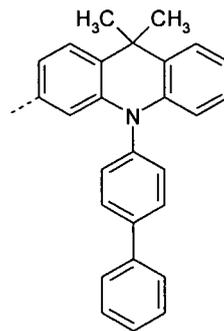
Formel (67)



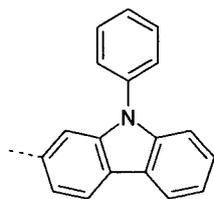
Formel (68)



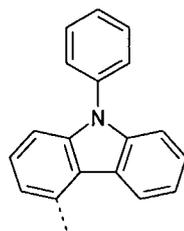
Formel (69)



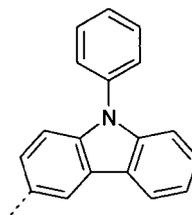
Formel (70)



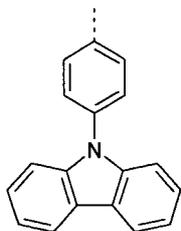
Formel (71)



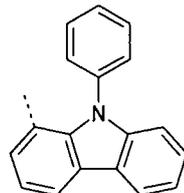
Formel (72)



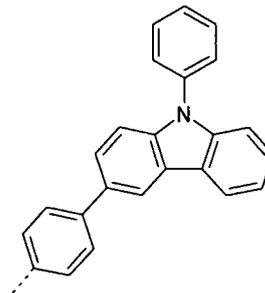
Formel (73)



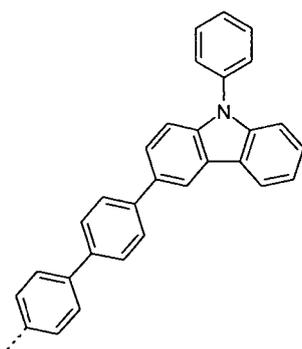
Formel (74)



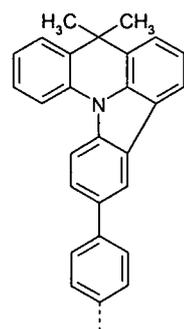
Formel (75)



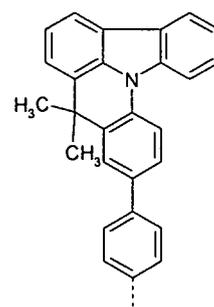
Formel (76)



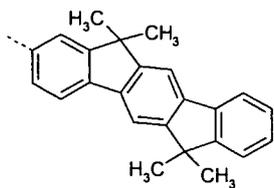
Formel (77)



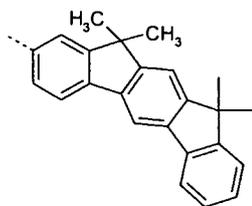
Formel (78)



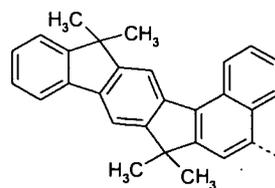
Formel (79)



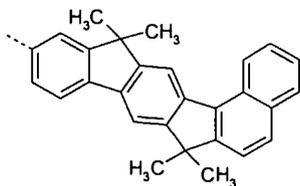
Formel (80)



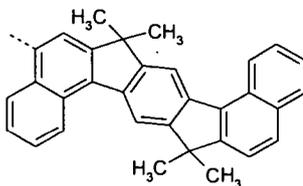
Formel (81)



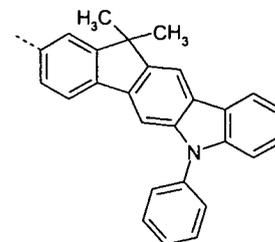
Formel (82)



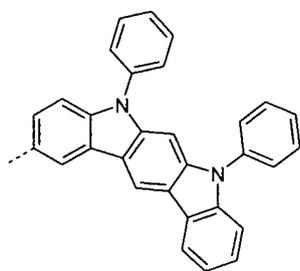
Formel (83)



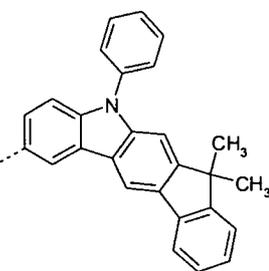
Formel (84)



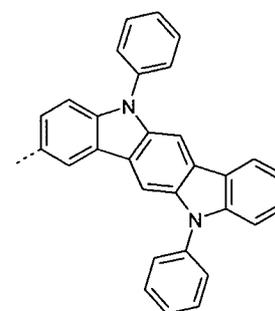
Formel (85)



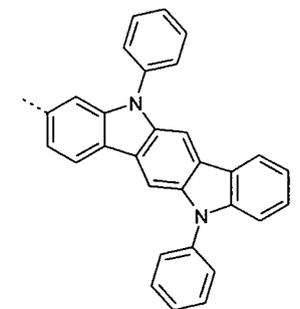
Formel (86)



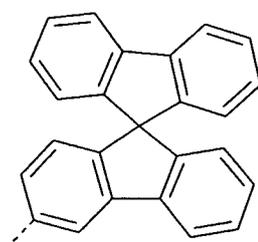
Formel (87)



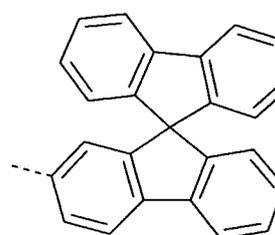
Formel (88)



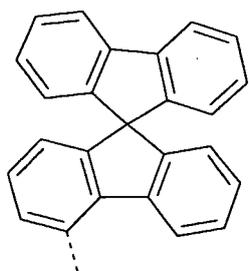
Formel (89)



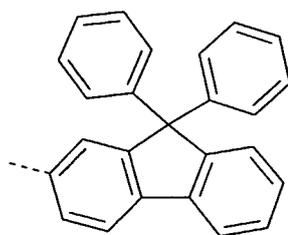
Formel (90)



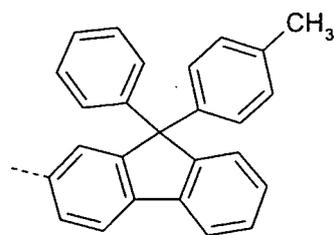
Formel (91)



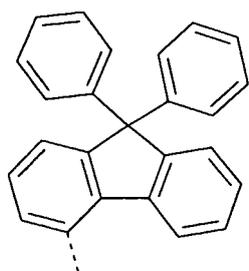
Formel (92)



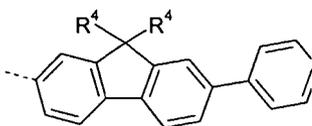
Formel (93)



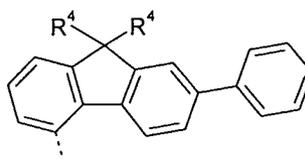
Formel (94)



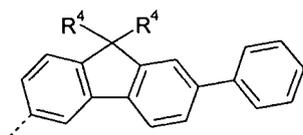
Formel (95)



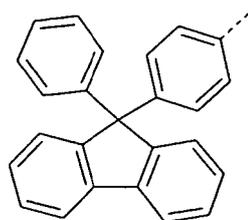
Formel (96)



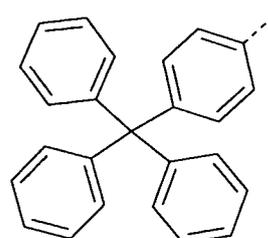
Formel (97)



Formel (98)



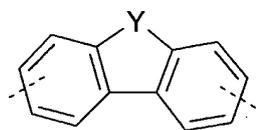
Formel (99)



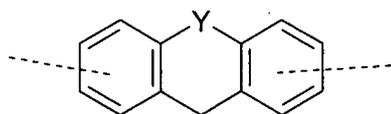
Formel (100)

wobei die gestrichelte Linie die Bindungsposition darstellt und wobei die Strukturen mit einem oder mehreren Resten  $R^4$  substituiert sein können, und  $R^4$  definiert ist wie oben angegeben.

**[0039]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist L ein aromatisches Ringsystem ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Biphenylenen, Terphenylenen und den Verbindungen der folgenden Formel (101a) und (101b)



Formel (101a)



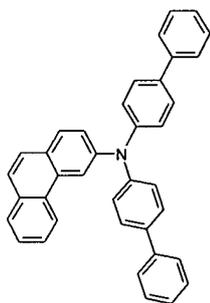
Formel (101b)

wobei Y gleich  $C(R^2)_2$ ,  $NR^2$ , O,  $Si(R^2)_2$  und S, bevorzugt  $C(R^2)_2$ ,  $NR^2$ , O und S, ganz bevorzugt  $C(R^2)_2$ ,  $NR^2$  und O und insbesondere bevorzugt  $C(R^2)_2$  und  $NR^2$  ist und wobei  $R^2$  wie oben angegeben definiert ist.

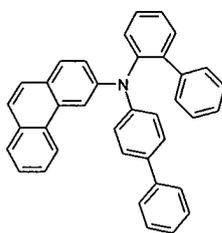
**[0040]** In einer ganz bevorzugten Ausführungsform ist L eine Einfachbindung, d. h., das Stickstoffatom ist direkt über eine Einfachbindung an das Phenanthren in Position 3 gebunden.

**[0041]** In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindungen eine Verbindung der Formel (1), dadurch charakterisiert, dass sie lediglich eine Aminogruppe enthält, so dass es sich bei den Verbindungen nach Formel (1) folglich um Monoamine handelt.

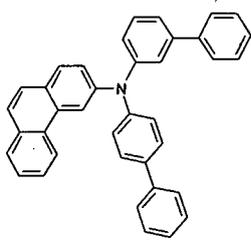
**[0042]** Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.



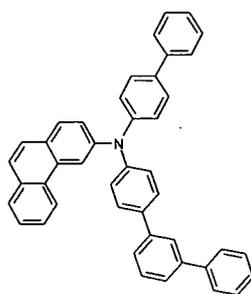
Formel (102)



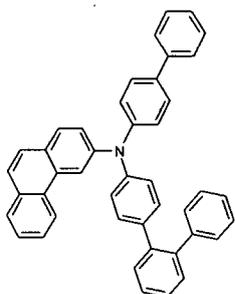
Formel (103)



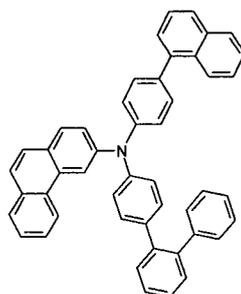
Formel (104)



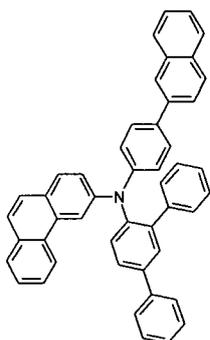
Formel (105)



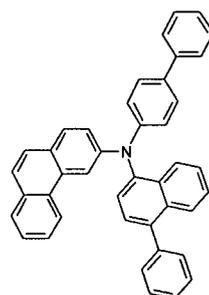
Formel (106)



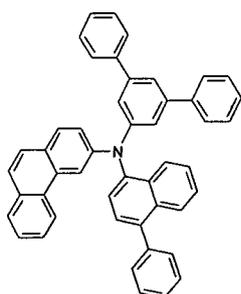
Formel (107)



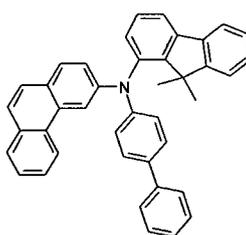
Formel (108)



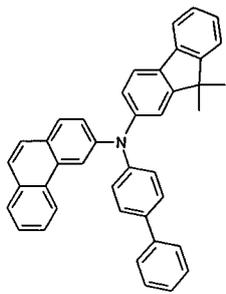
Formel (109)



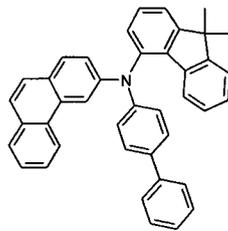
Formel (110)



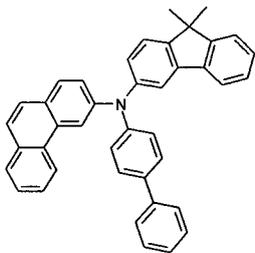
Formel (111)



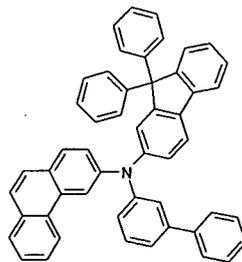
Formel (112)



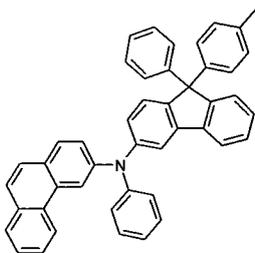
Formel (113)



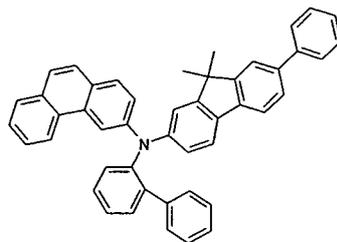
Formel (114)



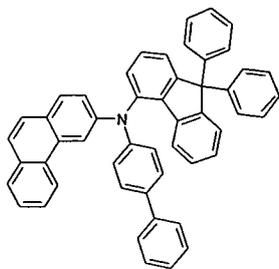
Formel (115)



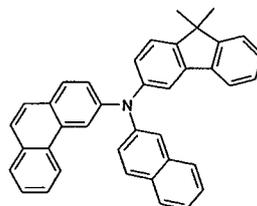
Formel (116)



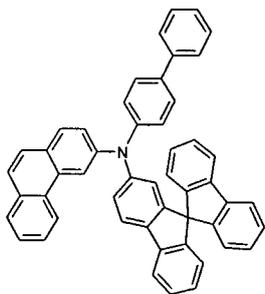
Formel (117)



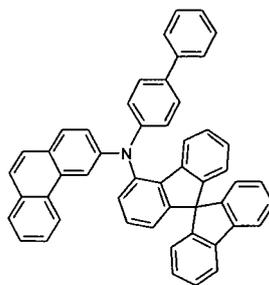
Formel (118)



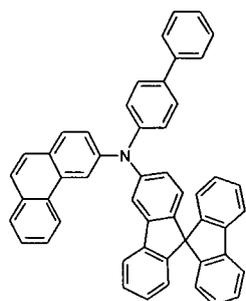
Formel (119)



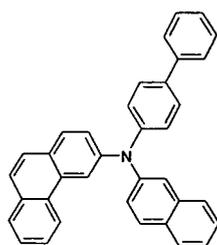
Formel (120)



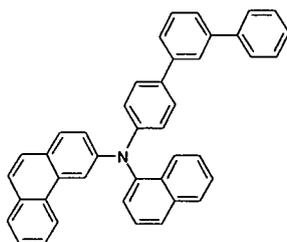
Formel (121)



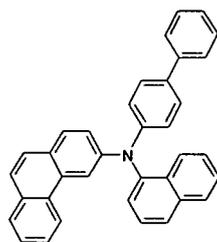
Formel (122)



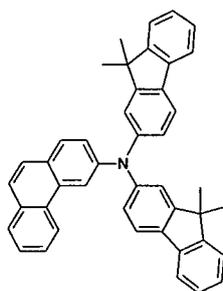
Formel (123)



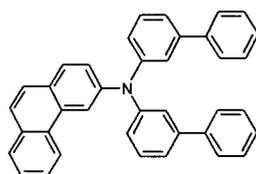
Formel (124)



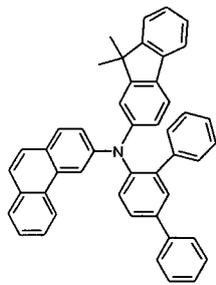
Formel (125)



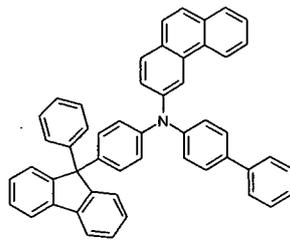
Formel (126)



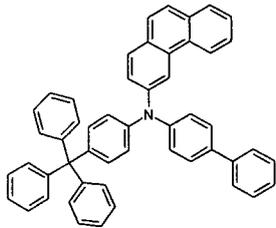
Formel (127)



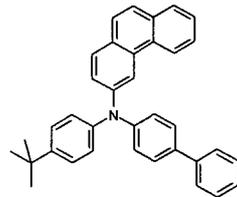
Formel (128)



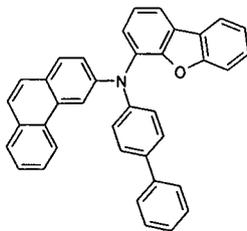
Formel (129)



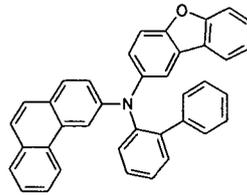
Formel (130)



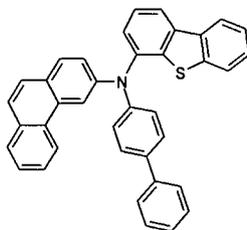
Formel (131)



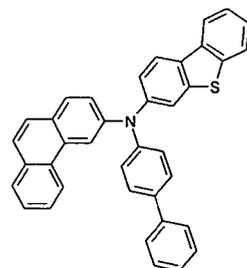
Formel (132)



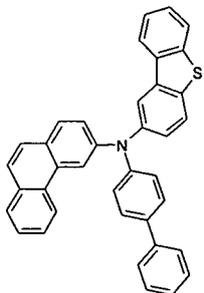
Formel (133)



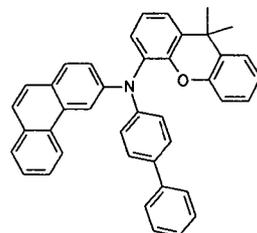
Formel (134)



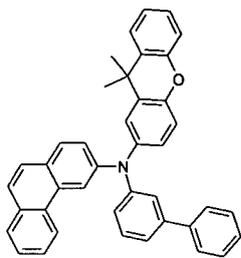
Formel (135)



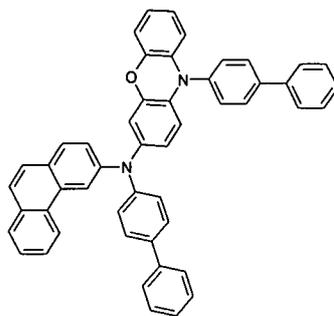
Formel (136)



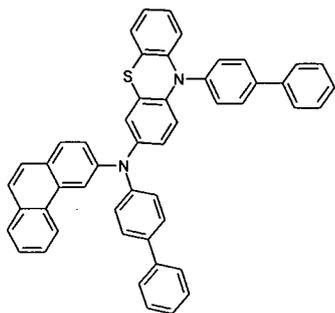
Formel (137)



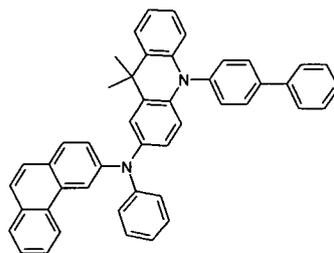
Formel (138)



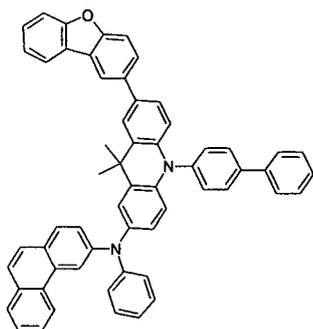
Formel (139)



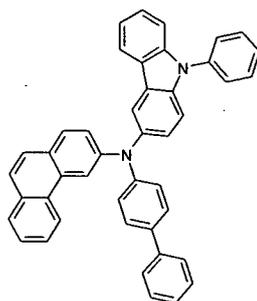
Formel (140)



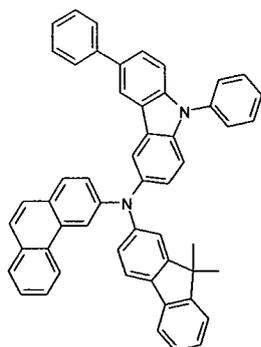
Formel (141)



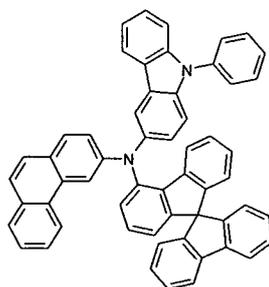
Formel (142)



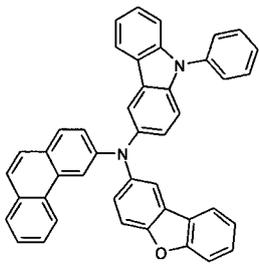
Formel (143)



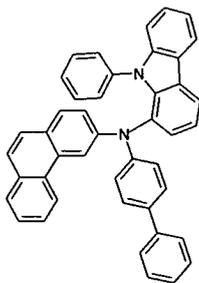
Formel (144)



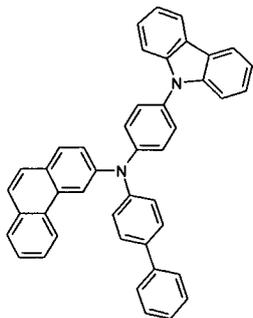
Formel (145)



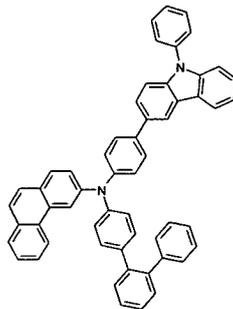
Formel (146)



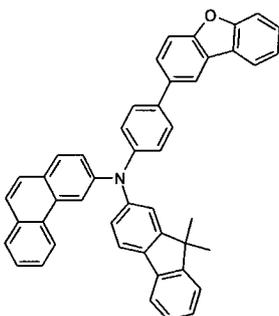
Formel (147)



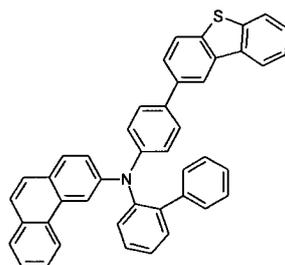
Formel (148)



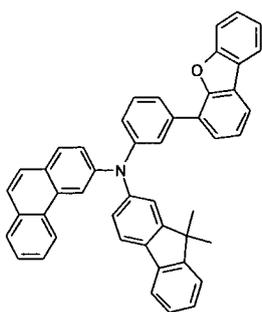
Formel (149)



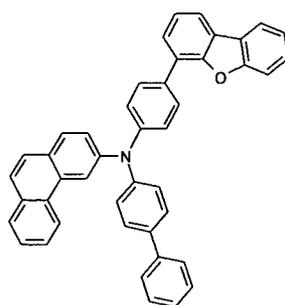
Formel (150)



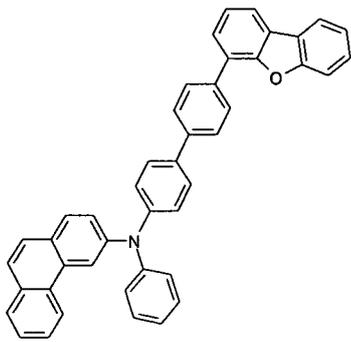
Formel (151)



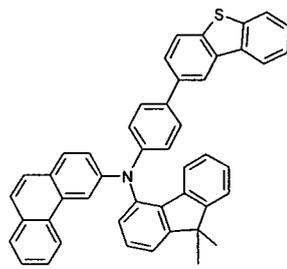
Formel (152)



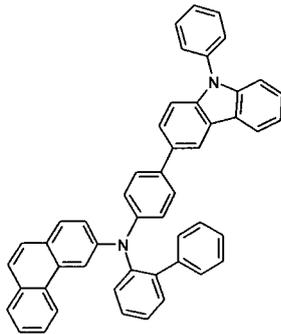
Formel (153)



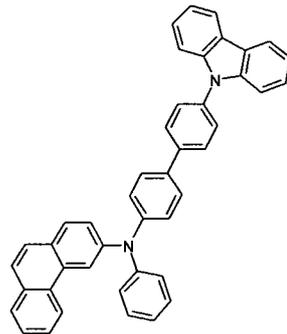
Formel (154)



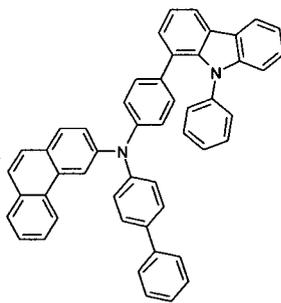
Formel (155)



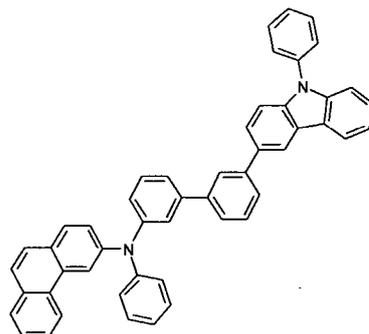
Formel (156)



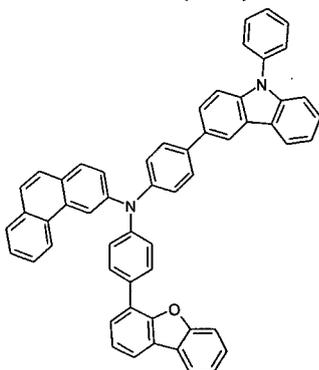
Formel (157)



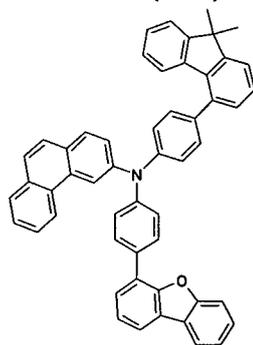
Formel (158)



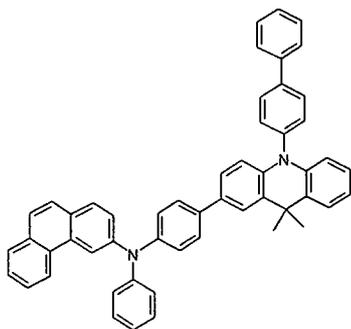
Formel (159)



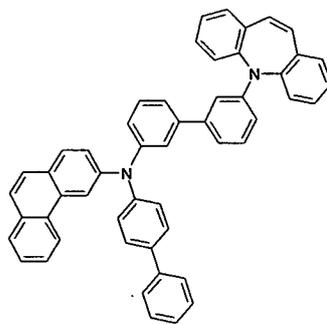
Formel (160)



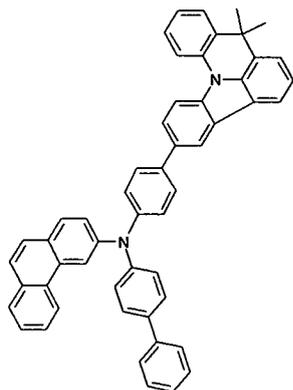
Formel (161)



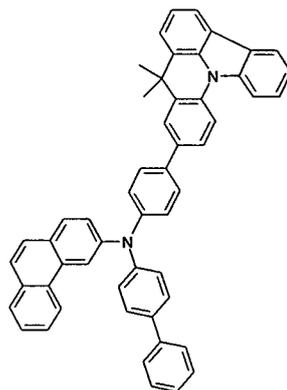
Formel (162)



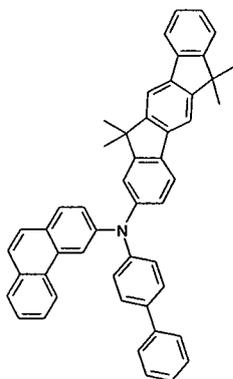
Formel (163)



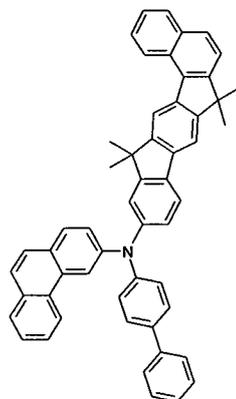
Formel (164)



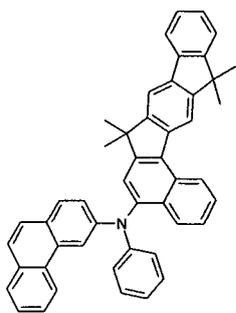
Formel (165)



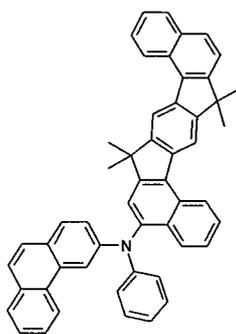
Formel (166)



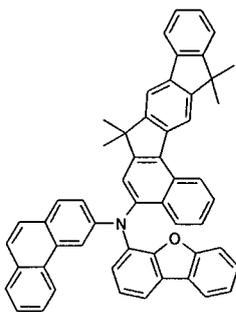
Formel (167)



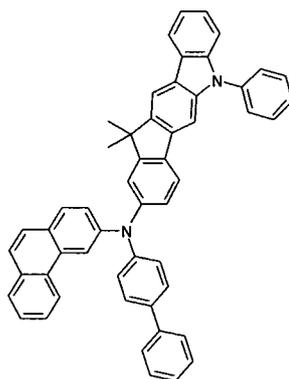
Formel (168)



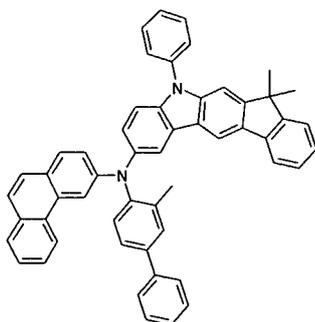
Formel (169)



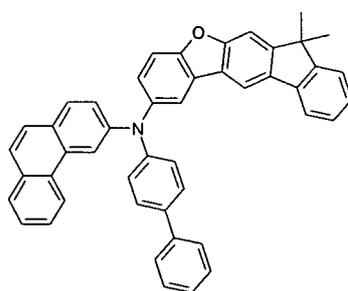
Formel (170)



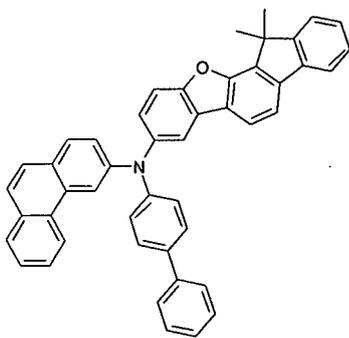
Formel (171)



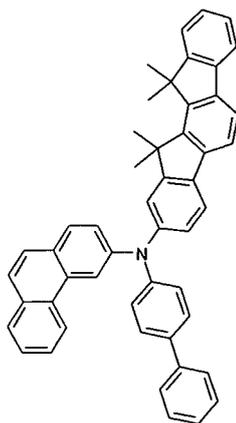
Formel (172)



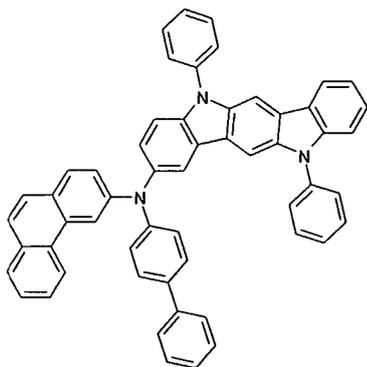
Formel (173)



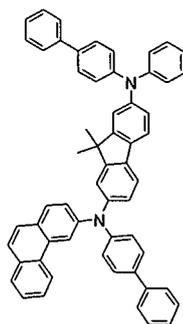
Formel (174)



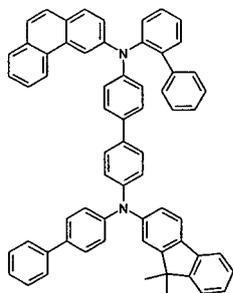
Formel (175)



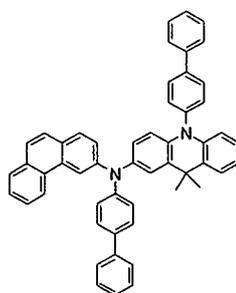
Formel (176)



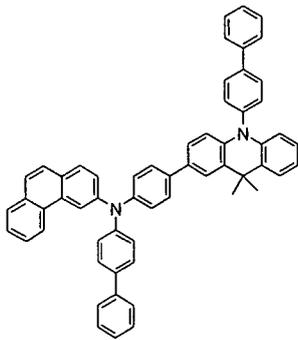
Formel (177)



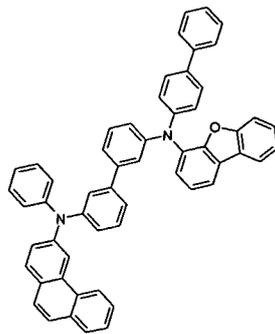
Formel (178)



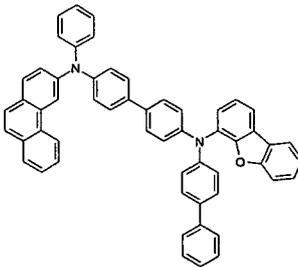
Formel (179)



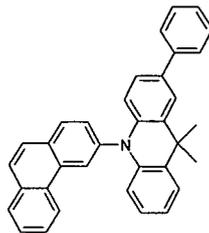
Formel (180)



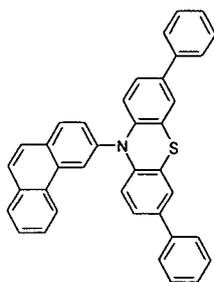
Formel (181)



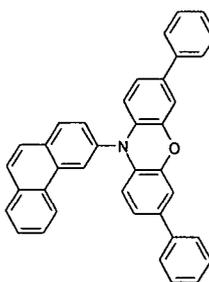
Formel (182)



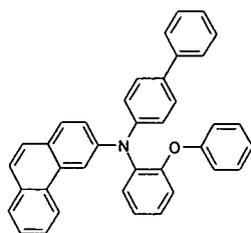
Formel (183)



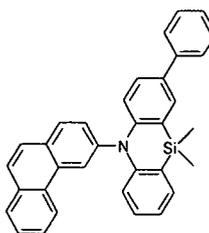
Formel (184)



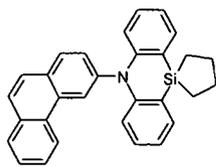
Formel (185)



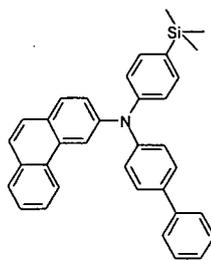
Formel (186)



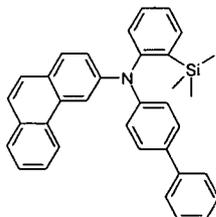
Formel (187)



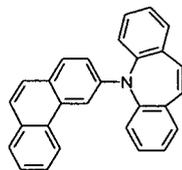
Formel (188)



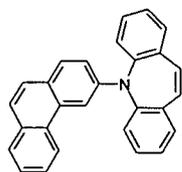
Formel (189)



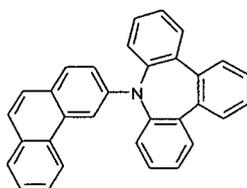
Formel (190)



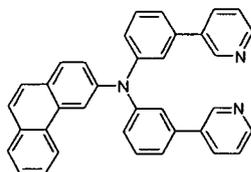
Formel (191)



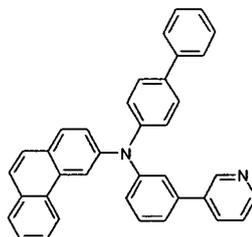
Formel (192)



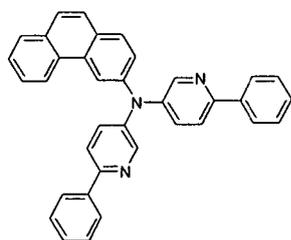
Formel (193)



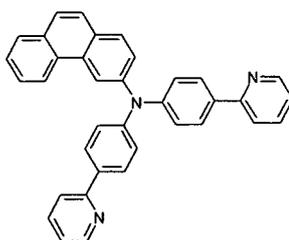
Formel (194)



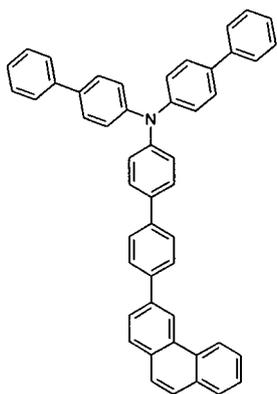
Formel (195)



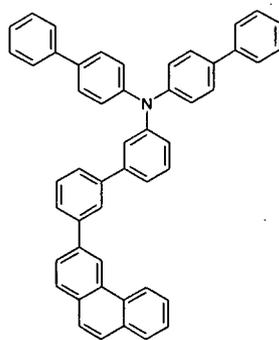
Formel (196)



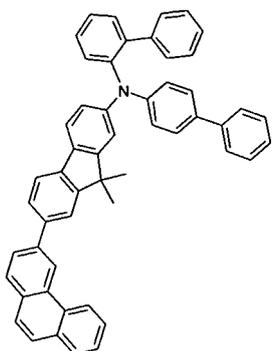
Formel (197)



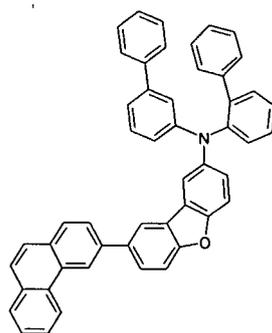
Formel (198)



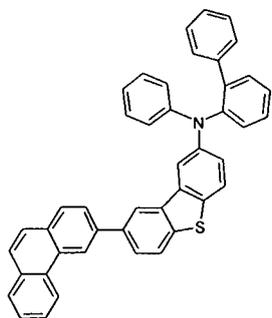
Formel (199)



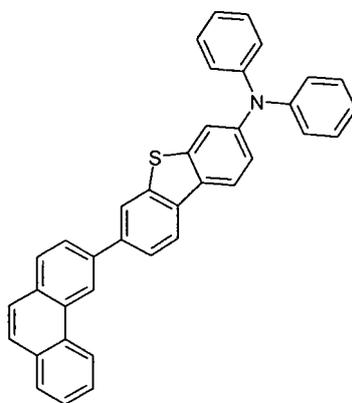
Formel (200)



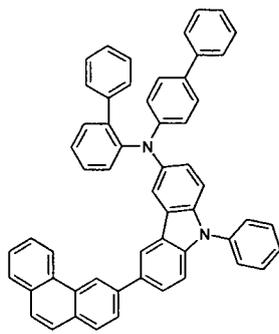
Formel (201)



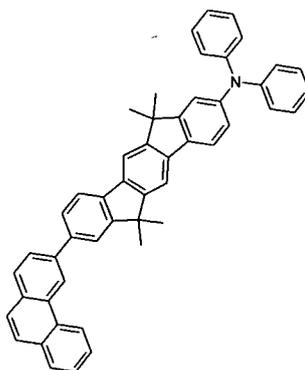
Formel (202)



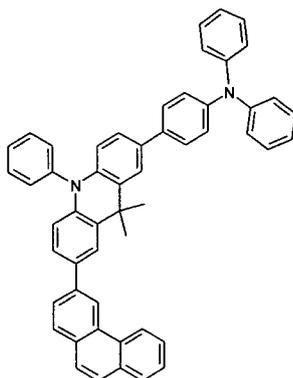
Formel (203)



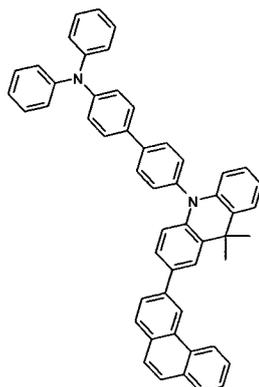
Formel (204)



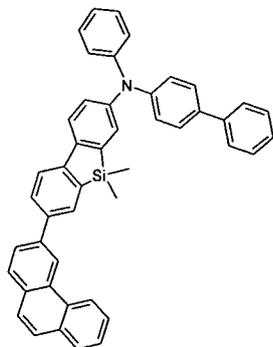
Formel (205)



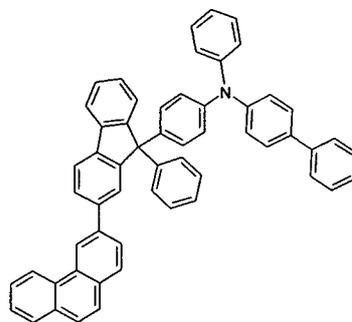
Formel (206)



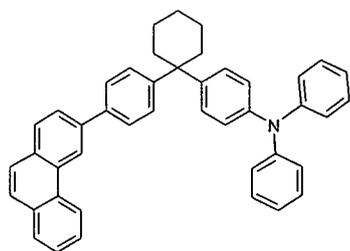
Formel (207)



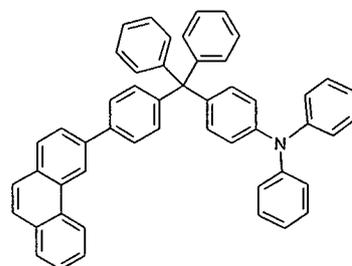
Formel (208)



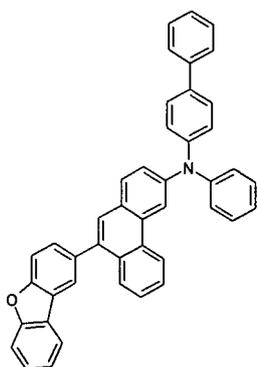
Formel (209)



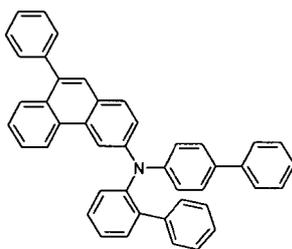
Formel (210)



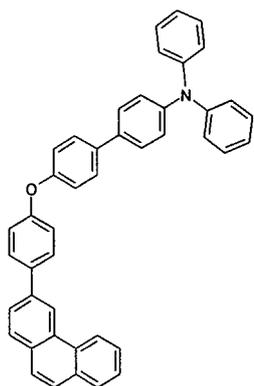
Formel (211)



Formel (212)



Formel (213)

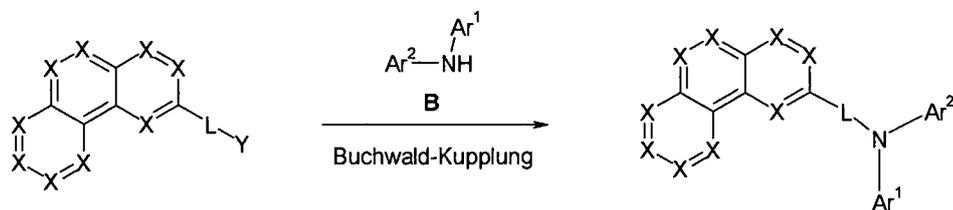


Formel (214)

**[0043]** Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren und Reaktionstypen, beispielsweise Halogenierung, Buchwald-Kupplung und Suzuki-Kupplung erfolgen.

**[0044]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht von den in Schema 1 als Edukte abgebildeten Grundstrukturen aus. Diese sind in einigen Fällen kommerziell erhältlich, in anderen Fällen können sie in wenigen Syntheseschritten aus einfachen, kommerziell erhältlichen Verbindungen hergestellt werden.

**[0045]** Das nachfolgende Schema 1 zeigt einen bevorzugten Syntheseweg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen wird an das Phenanthren-Verbindung A in einer Buchwald-Kupplung mit einem Amin B der Formel  $\text{Ar}^2\text{-NH-Ar}^1$  umgesetzt

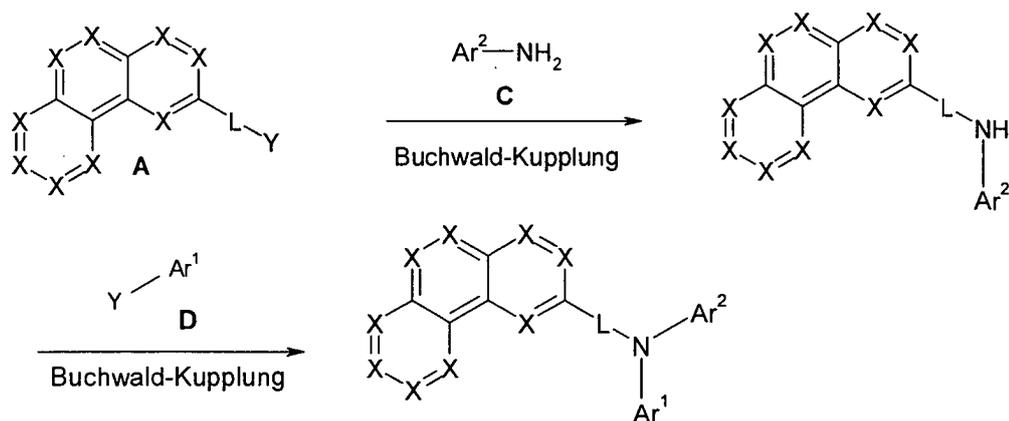


A

Y = Abgangsgruppe, beispielsweise Halogen

Schema 1

**[0046]** Ein anderer bevorzugter Syntheseweg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird im Schema 2 dargestellt. Der Syntheseweg umfasst zwei Kupplungsreaktionen: zunächst wird das Phenanthren-Verbindung A in einer ersten Buchwald-Kupplung mit einem Amin C der Formel  $\text{Ar}^2\text{-NH}_2$  umgesetzt. Schließlich erfolgt eine zweite Buchwald-Kupplung mit einer Verbindung D, beispielsweise mit einer Bromaryl-Verbindung.



Y = Abgangsgruppe, beispielsweise Halogen

Schema 2

**[0047]** Die Kupplungsreaktionen stellen dabei bevorzugt Buchwald-Kupplungen dar.

**[0048]** Die Synthese der Ausgangsverbindungen (A) bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten. Sie können, beispielsweise, durch Umsetzung von Acetyl-Verbindungen in Amine und anschließende Umsetzung in Halogenide mittels Sandmeyer Reaktion oder mittels Suzuki Kupplung hergestellt werden. Beispiele hierzu sind weiter unten offenbart.

**[0049]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

**[0050]** Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt also ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (1) dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verfahren entweder nach Schema 1 oder nach Schema 2 erfolgt.

**[0051]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

**[0052]** Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (1) mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (1) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nichtkonjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (1) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

**[0053]** Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (1) beschrieben.

**[0054]** Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

**[0055]** Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

**[0056]** Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten der Formel (1) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

- (A) SUZUKI-Polymerisation;
- (B) YAMAMOTO-Polymerisation;
- (C) STILLE-Polymerisation; und
- (D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

**[0057]** Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225, WO 2004/037887 und WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

**[0058]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6; WO 2002/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

**[0059]** Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Miniemulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

**[0060]** Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (1) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

**[0061]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit anderen organisch funktionellen Materialien, die in elektronischen Vorrichtungen verwendet werden, als Zusammensetzungen eingesetzt werden. Dem Fachmann sind hierbei eine Vielzahl möglicher organisch funktioneller Materialien (oft auch organische Halbleiter genannt) bekannt. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch eine Zusammensetzung enthaltend eine oder mehrerer erfindungsgemäße Verbindung und wenigstens ein weiteres organisch funktionelles Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emitter, phosphoreszierenden Emitter, Host Materialien, Matrix Materialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien und Lochblockiermaterialien.

**[0062]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

**[0063]** Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (1) in elektronischen Vorrichtungen sowie elektronische Vorrichtungen selbst, welche eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) enthalten. Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

**[0064]** Gegenstand der Erfindung sind, wie bereits oben ausgeführt, elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1). Dabei sind die elektronischen Vorrichtungen bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Vorrichtungen. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht, eine Lochtransport-schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.

**[0065]** Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransport-schichten, Lochblockierschichten, Elektronentransport-schichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt und insbesondere auch von der Tatsache, ob es sich um eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

**[0066]** Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues oder gelbes oder orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in solchen Vorrichtungen in einer Lochtransport-schicht, einer emittierenden Schicht und/oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emittierverbindungen auch eine einzeln verwendete Emittierverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.

**[0067]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Lochtransport-schicht, einer Lochinjektionsschicht oder in einer emittierenden Schicht, verwendet werden. Die Verbindung gemäß Formel (1) kann aber auch erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden eingesetzt werden.

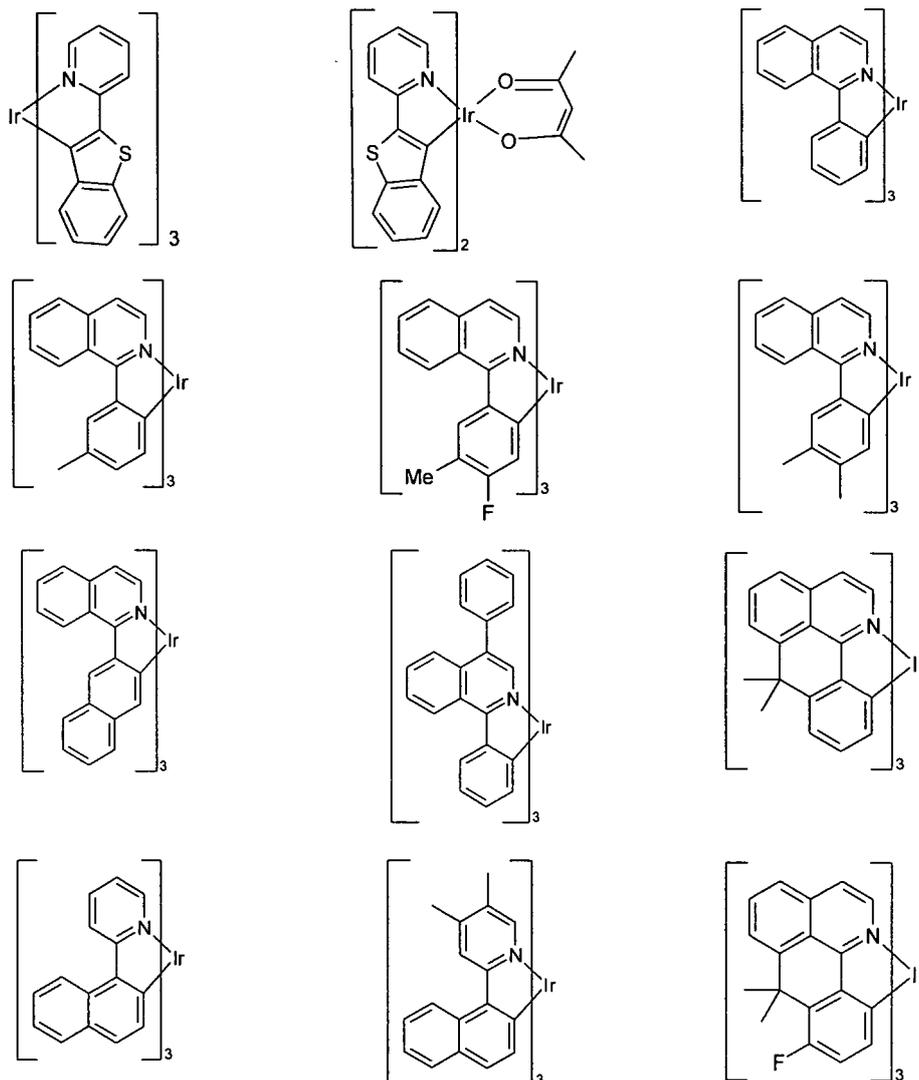
**[0068]** Vom Begriff phosphoreszierende Dotanden sind typischerweise Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spinverbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

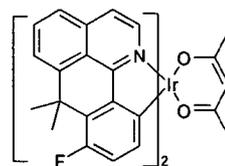
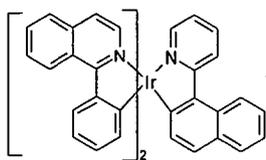
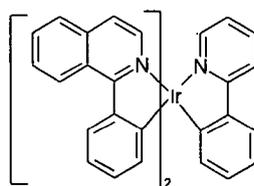
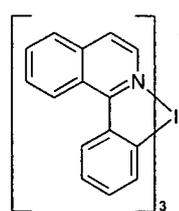
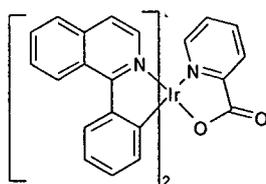
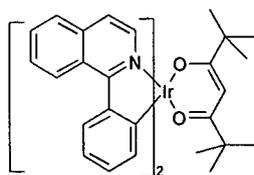
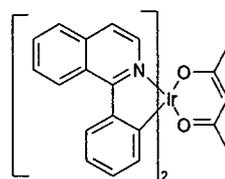
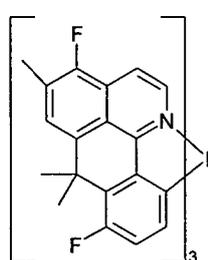
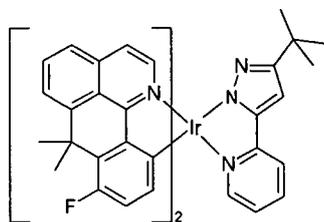
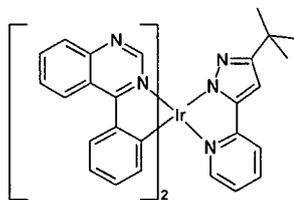
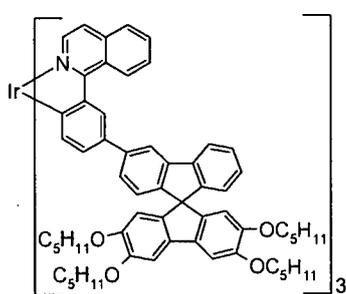
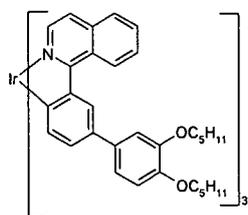
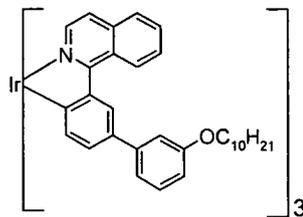
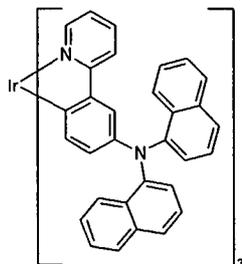
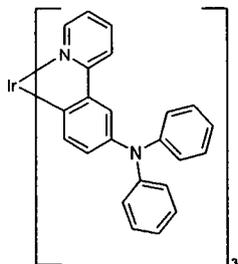
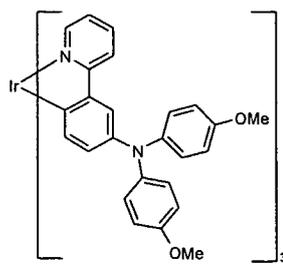
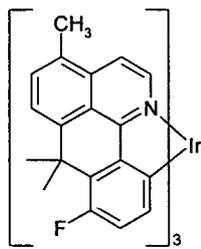
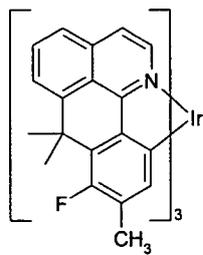
**[0069]** Als phosphoreszierende Dotanden (= Triplettmitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

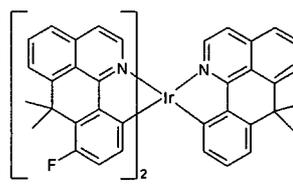
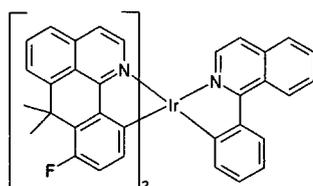
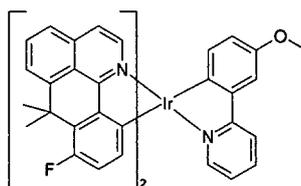
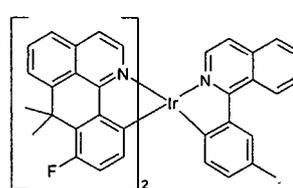
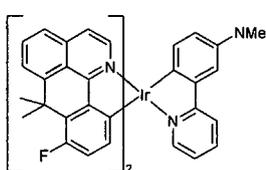
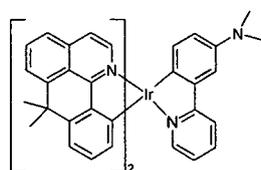
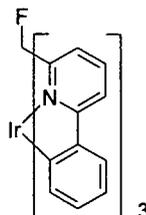
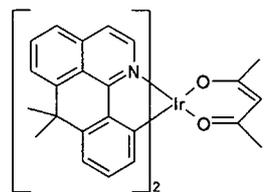
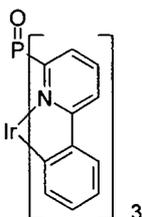
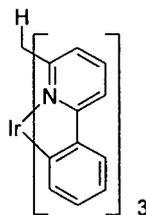
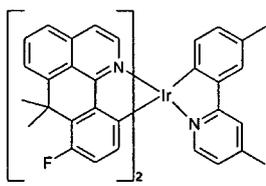
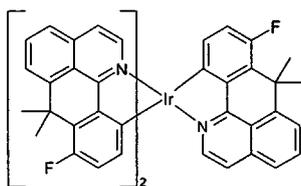
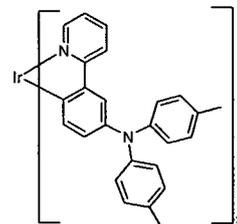
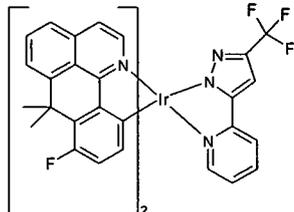
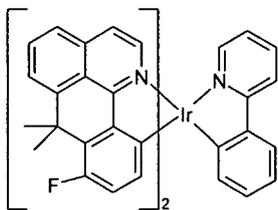
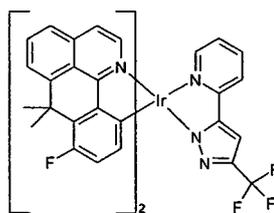
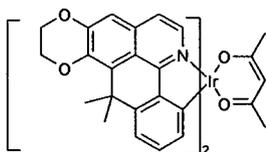
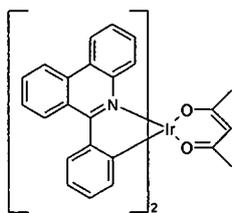
**[0070]** Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

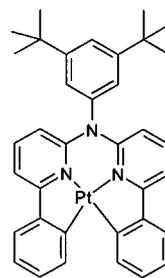
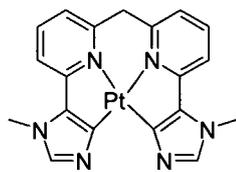
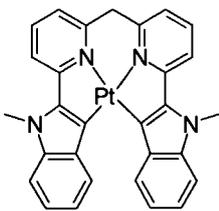
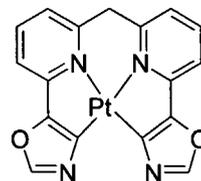
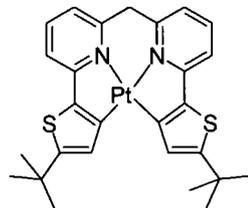
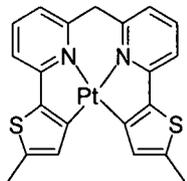
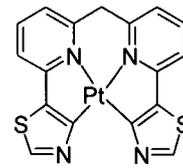
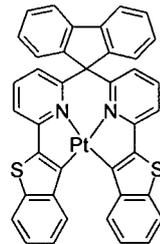
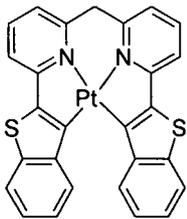
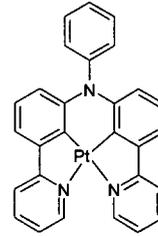
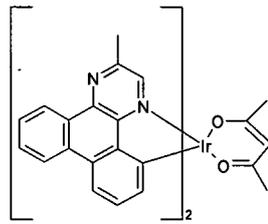
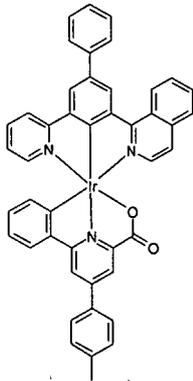
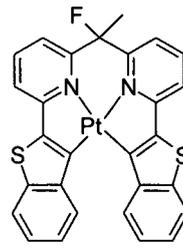
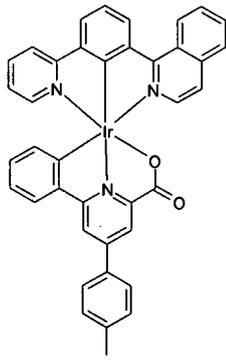
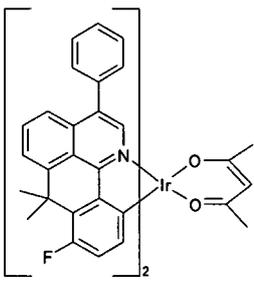
**[0071]** Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind. Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1) in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen.

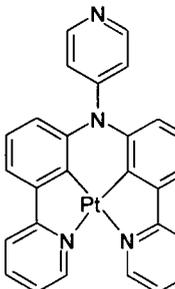
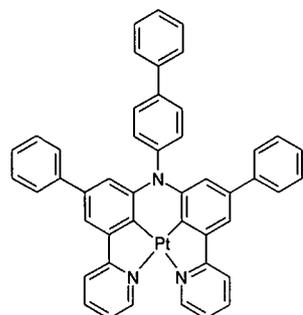
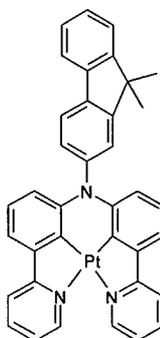
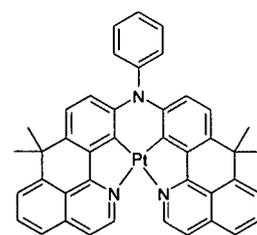
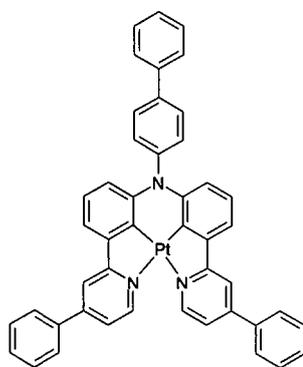
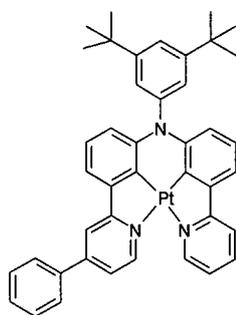
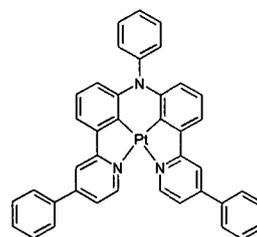
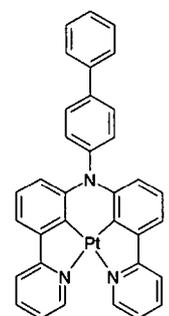
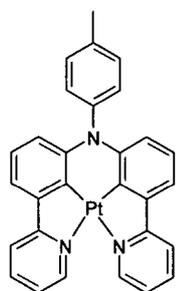
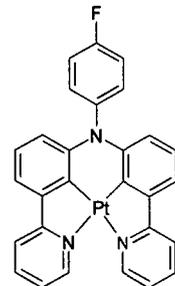
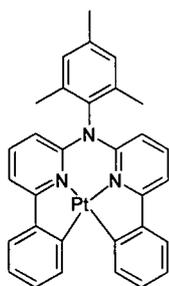
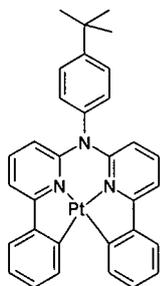
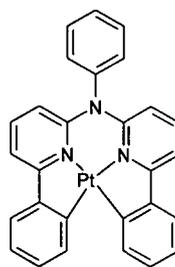
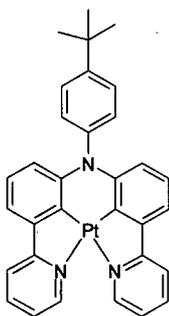
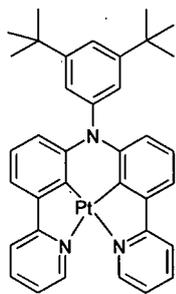
**[0072]** Explizite Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitterverbindungen können weiterhin der folgenden Tabelle entnommen werden.

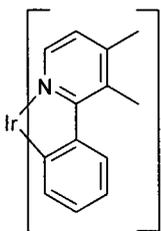
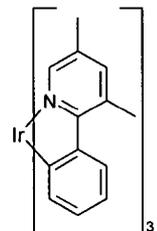
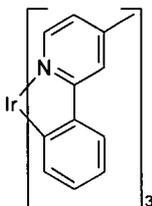
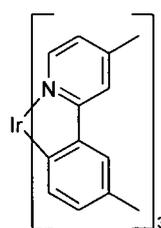
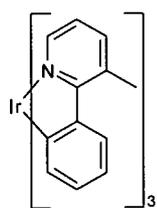
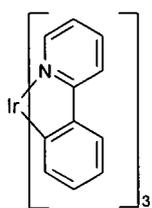
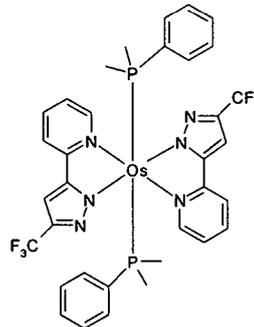
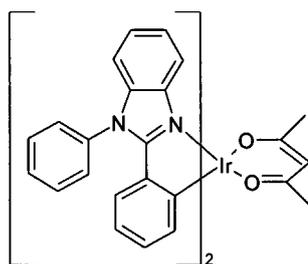
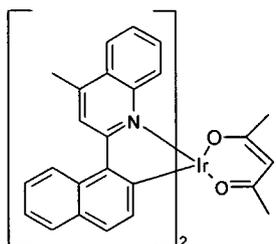
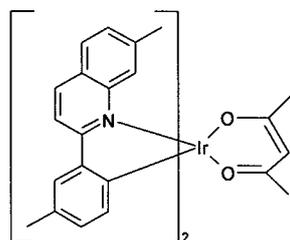
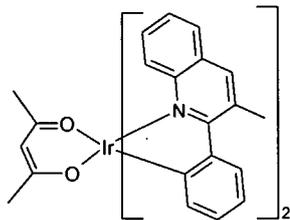
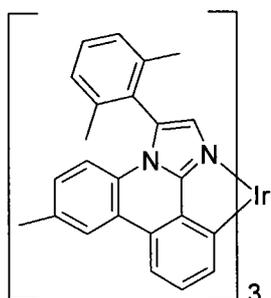
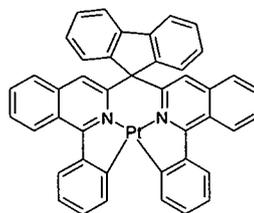
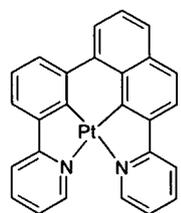
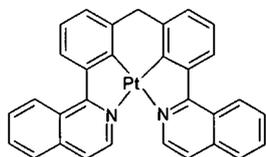
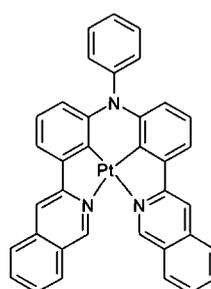
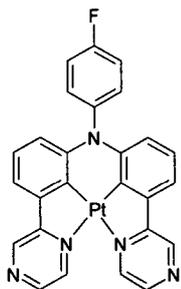
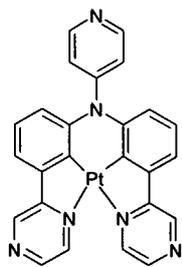


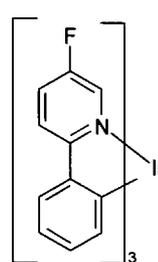
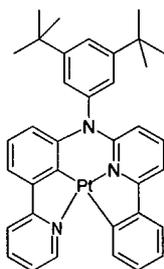
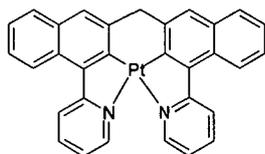
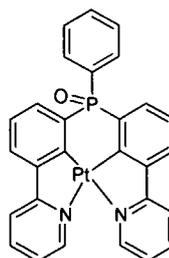
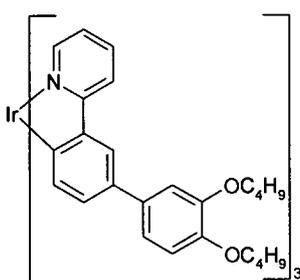
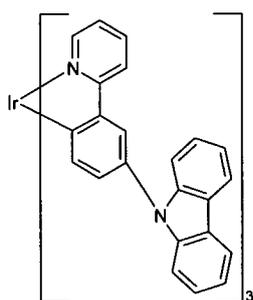
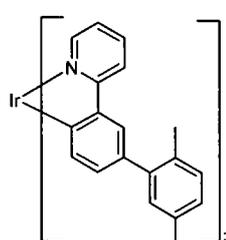
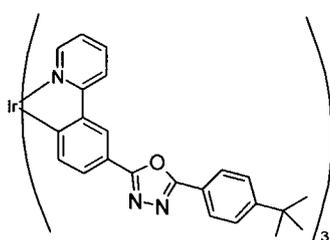
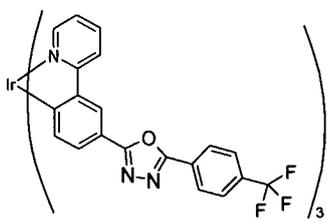
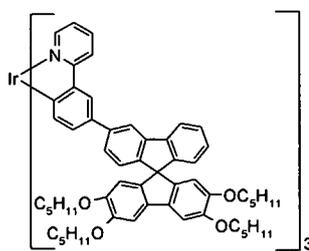
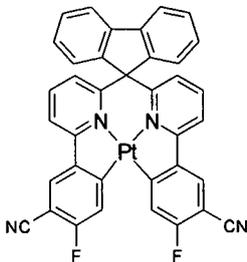
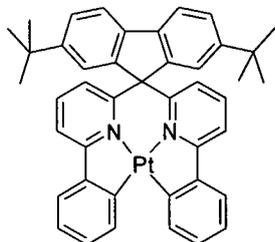
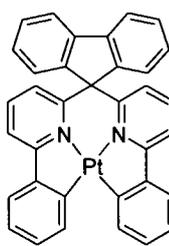
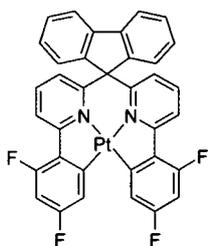
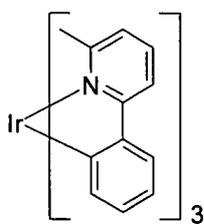


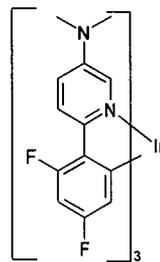
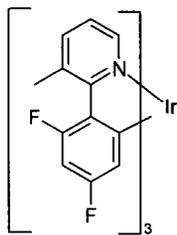
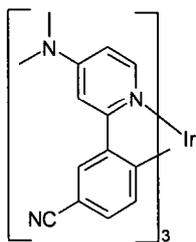
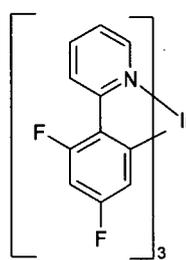
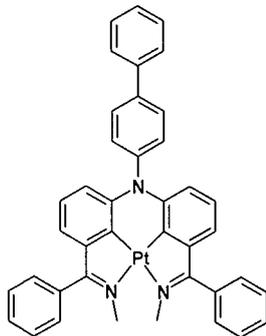
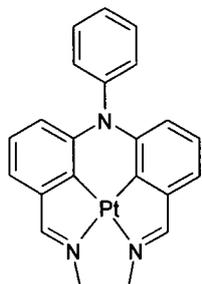
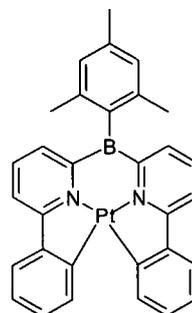
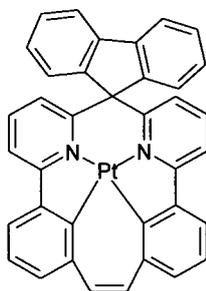
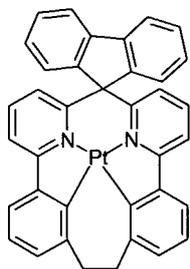
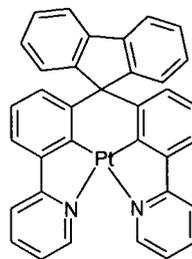
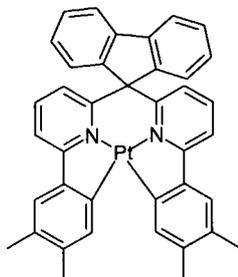
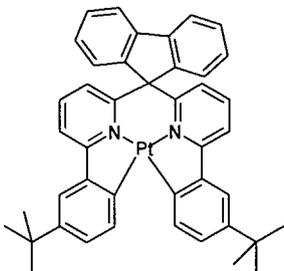
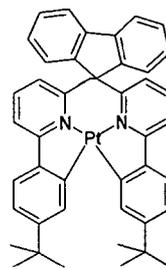
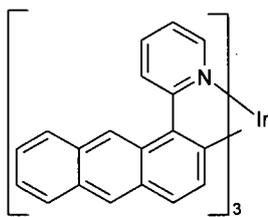
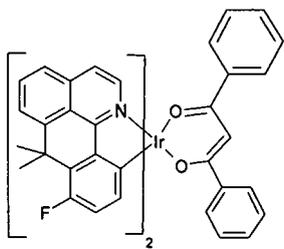


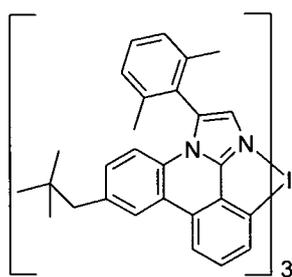
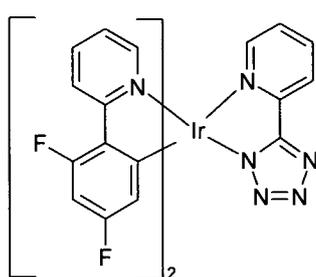
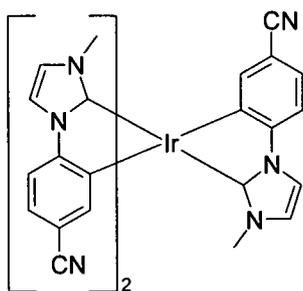
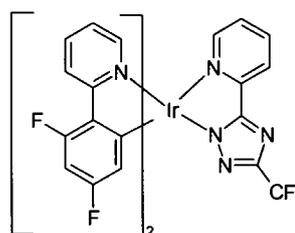
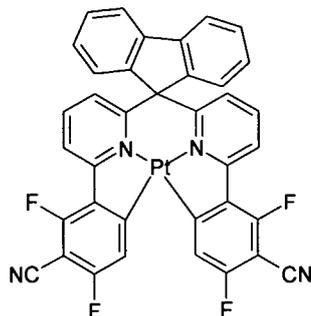
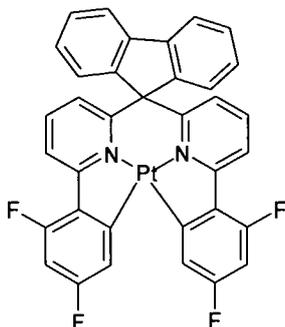
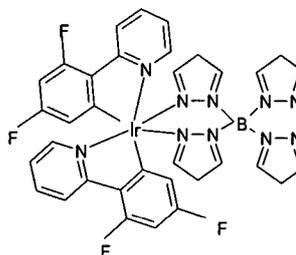
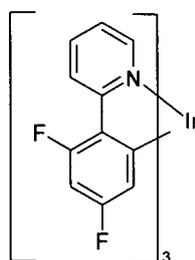
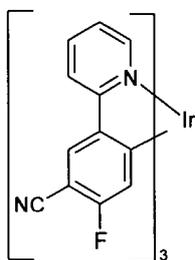
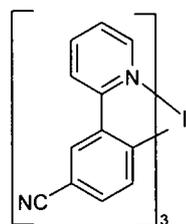
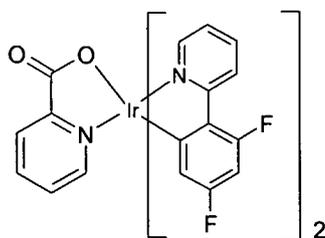
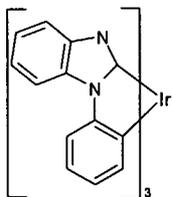
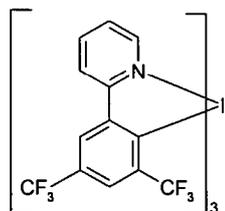
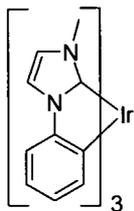
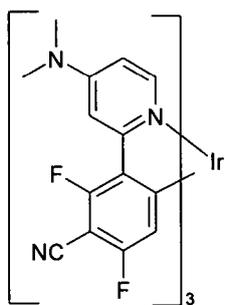


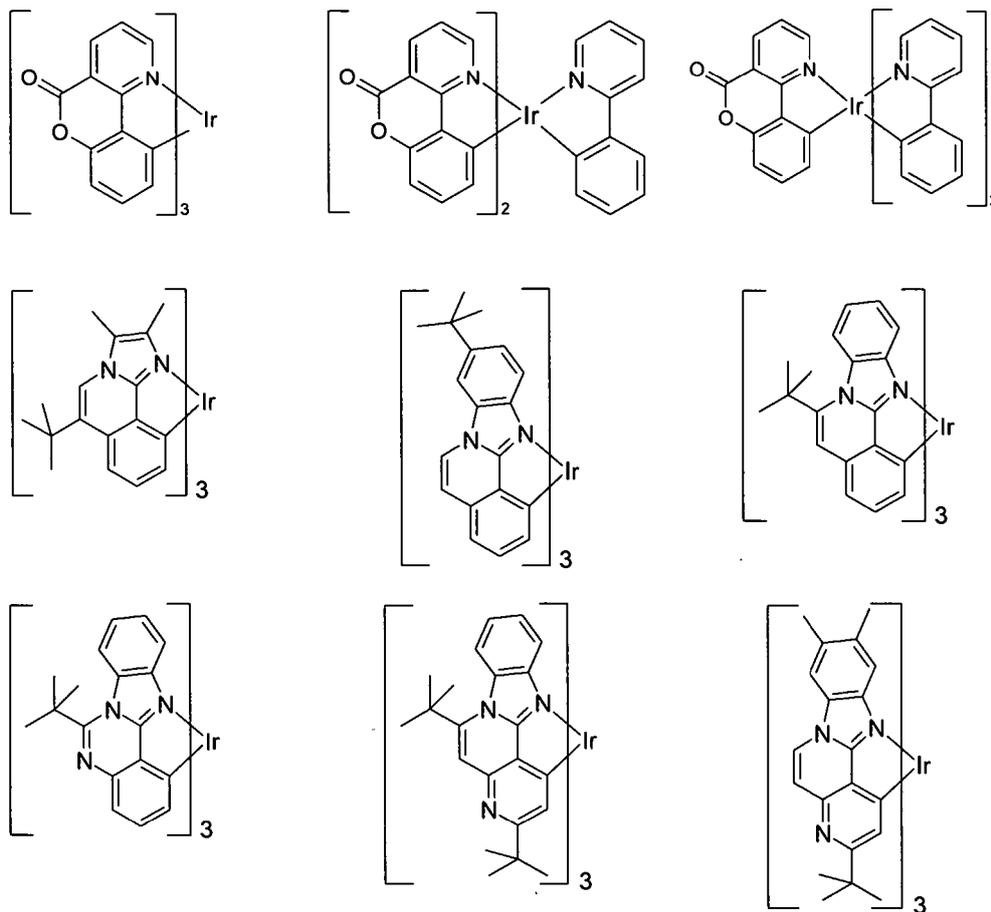












**[0073]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial eingesetzt. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht und/oder in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen der Lochinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Die Lochtransportschicht kann direkt an die Emissionsschicht angrenzen. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial oder als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sind, beispielsweise mit  $F_4$ -TCNQ oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial in Kombination mit einem Hexaazatriphenylenderivat, wie in US 2007/0092755 beschrieben, verwendet. Besonders bevorzugt wird das Hexaazatriphenylenderivat dabei in einer separaten Schicht eingesetzt.

**[0074]** Wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht eingesetzt, so kann die Verbindung als Reinmaterial, d. h. in einem Anteil von 100%, in der Lochtransportschicht eingesetzt werden, oder sie kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen in der Lochtransportschicht eingesetzt werden.

**[0075]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (1) als emittierende Materialien eingesetzt. Die Verbindungen werden hierzu bevorzugt in einer Emissionsschicht eingesetzt. Die Emissionsschicht enthält neben wenigstens einer der Verbindungen nach Formel (1) weiterhin wenigstens ein Host Material. Dabei kann der Fachmann aus den bekannten Hostmaterialien ohne Schwierigkeiten und ohne erfinderisch zu sein auswählen.

**[0076]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel (1) als Matrixmaterial in Kombination mit einem oder mehreren Dotanden, vorzugsweise phosphoreszierenden Dotanden, eingesetzt.

**[0077]** Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem

Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

**[0078]** Der Anteil des Matrixmaterials in der emittierenden Schicht beträgt in diesem Fall zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 92.0 und 99.5 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 85.0 und 97.0 Vol.-%.

**[0079]** Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-% und besonders bevorzugt für fluoreszierende emittierende Schichten zwischen 0.5 und 8.0 Vol.-% sowie für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

**[0080]** Eine emittierende Schicht einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

**[0081]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (1) als eine Komponente von Mixed-Matrix-Systemen verwendet. Die Mixed-Matrix-Systeme umfassen bevorzugt zwei oder drei verschiedene Matrixmaterialien, besonders bevorzugt zwei verschiedene Matrixmaterialien. Bevorzugt stellt dabei eines der beiden Materialien ein Material mit lochtransportierenden Eigenschaften und das andere Material ein Material mit elektronentransportierenden Eigenschaften dar. Die gewünschten elektronentransportierenden und lochtransportierenden Eigenschaften der Mixed-Matrix-Komponenten können jedoch auch hauptsächlich oder vollständig in einer einzigen Mixed-Matrix-Komponente vereinigt sein, wobei die weitere bzw. die weiteren Mixed-Matrix-Komponenten andere Funktionen erfüllen. Die beiden unterschiedlichen Matrixmaterialien können dabei in einem Verhältnis von 1:50 bis 1:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt 1:4 bis 1:1 vorliegen. Bevorzugt werden Mixed-Matrix-Systeme in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt. Genauere Angaben zu Mixed-Matrix-Systemen sind unter anderem in der Anmeldung WO 2010/108579 enthalten.

**[0082]** Die Mixed-Matrix-Systeme können einen oder mehrere Dotanden umfassen, bevorzugt einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden. Allgemein werden Mixed-Matrix-Systeme bevorzugt in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eingesetzt.

**[0083]** Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixkomponenten eines Mixed-Matrix-Systems verwendet werden können, sind ausgewählt aus den unten angegebenen bevorzugten Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden oder den bevorzugten Matrixmaterialien für fluoreszierende Dotanden, je nachdem welche Art von Dotand im mixed-Matrix-System eingesetzt wird.

**[0084]** Bevorzugte phosphoreszierende Dotanden zur Verwendung in Mixed-Matrix-Systemen sind die in der obenstehenden Tabelle aufgeführten phosphoreszierenden Dotanden.

**[0085]** Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen in den betreffenden Funktionen bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt.

**[0086]** Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine

sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind.

**[0087]** Als Matrixmaterialien, bevorzugt für fluoreszierende Dotanden, kommen neben den erfindungsgemäßen Verbindungen Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

**[0088]** Bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen aromatische Amine, insbesondere Triarylamine, z. B. gemäß US 2005/0069729, Carbazolderivate (z. B. CBP, N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder Verbindungen gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851, verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß WO 2011/088877 und WO 2011/128017, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B. BAlq.

**[0089]** Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953–1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

**[0090]** Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

**[0091]** Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige

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

**[0092]** Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

**[0093]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

**[0094]** Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

**[0095]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungengemäß Formel (I) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

**[0096]** Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

**[0097]** Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z. B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

**[0098]** Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen nach Formel (1) können sehr vielseitig eingesetzt werden. So können, beispielsweise, elektrolumineszierende Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach Formel (1) in Displays für Fernseher, Mobiltelefone, Computer und Kameras eingesetzt werden. Die Vorrichtungen können aber auch in Beleuchtungsanwendungen verwendet werden. Weiterhin können elektrolumineszierende Vorrichtungen, z. B. in OLEDs oder OLECs, enthaltend wenigstens eine der Verbindung nach Formel (1) in der Medizin oder Kosmetik zu Phototherapie genutzt werden. Somit kann eine Vielzahl von Erkrankungen (Psoriasis, atopische Dermatitis, Inflammation, Akne, Hautkrebs etc.) oder die Vermeidung sowie Reduktion von Hautfaltenbildung, Hautrötung und Hautalterung behandelt werden. Weiterhin können die lichtemittierenden Vorrichtungen dazu genutzt werden, um Getränke, Speisen oder Lebensmittel frisch zu halten oder um Geräte (bspw. medizinische Geräte) zu sterilisieren.

**[0099]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für den Einsatz in einer Lochtransportschicht oder einer Lochinjektionsschicht in elektronischen Vorrichtungen, wie beispielsweise in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere aufgrund ihrer hohen Lochbeweglichkeit.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine relativ niedrige Sublimationstemperatur, eine hohe Temperaturstabilität sowie eine hohe Oxidationsstabilität und eine hohe Glasübergangtemperatur auf, was sowohl für die Prozessierbarkeit, beispielweise aus Lösung oder aus der Gasphase, als auch für die Verbindung in elektronischen Vorrichtungen vorteilhaft ist.
3. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere eingesetzt als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial, aber auch als lichtemittierendes Material, führen zu hohen Effizienzen, geringen Betriebsspannungen sowie zu langen Lebensdauern.

**[0100]** Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

**[0101]** Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichmaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

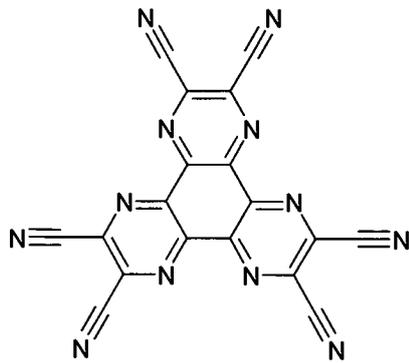
**[0102]** Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

**[0103]** Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

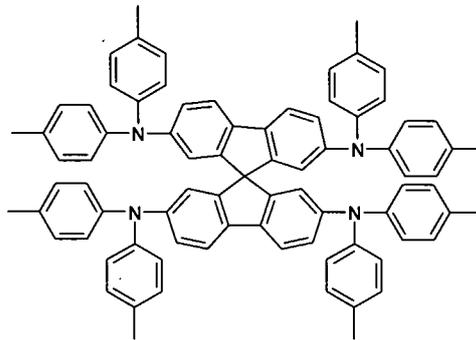
**[0104]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Beispiele

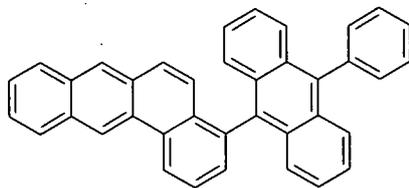
Materialien



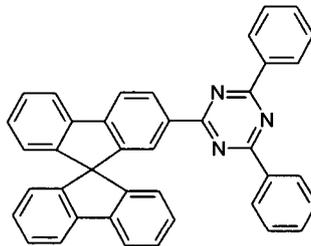
HIL1



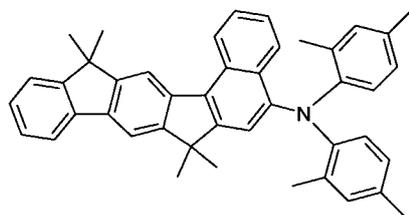
HIL2



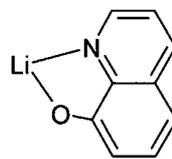
H1



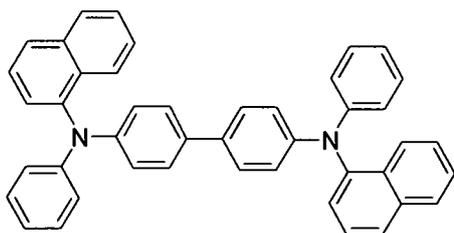
ETM1



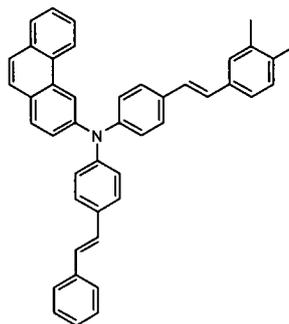
SEB1



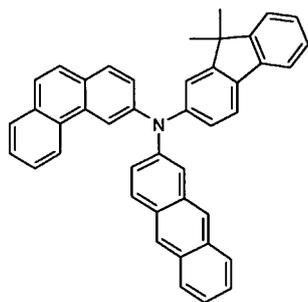
LiQ



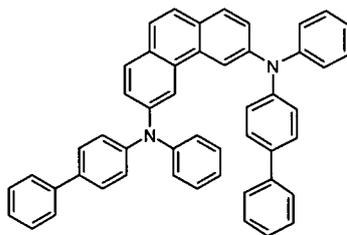
NPB



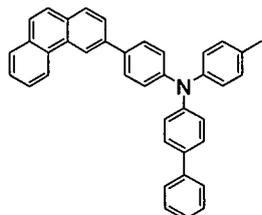
HTMV1



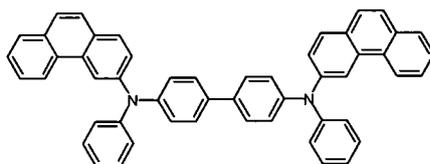
HTMV2



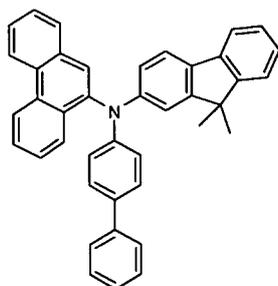
HTMV3



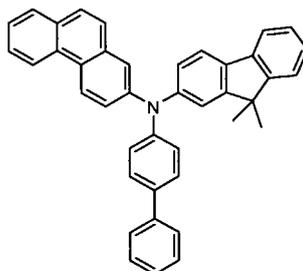
HTMV4



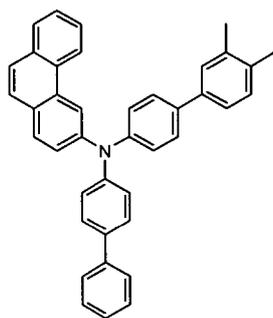
HTMV5



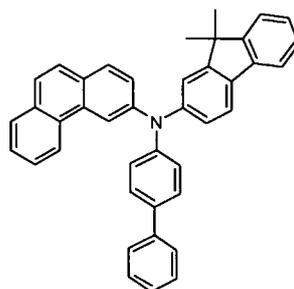
HTMV6



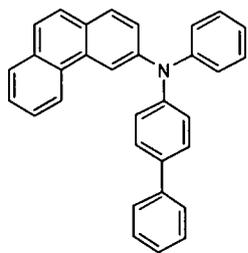
HTMV7



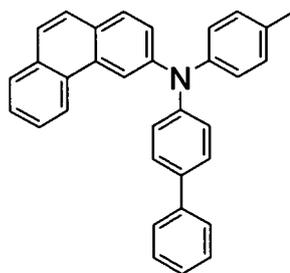
(1-9)



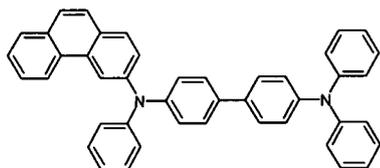
(1-1)



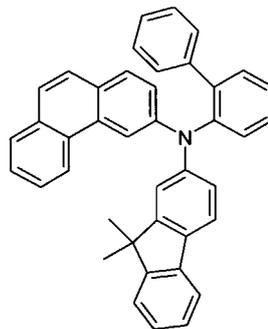
(1-11)



(1-12)



(2-6)

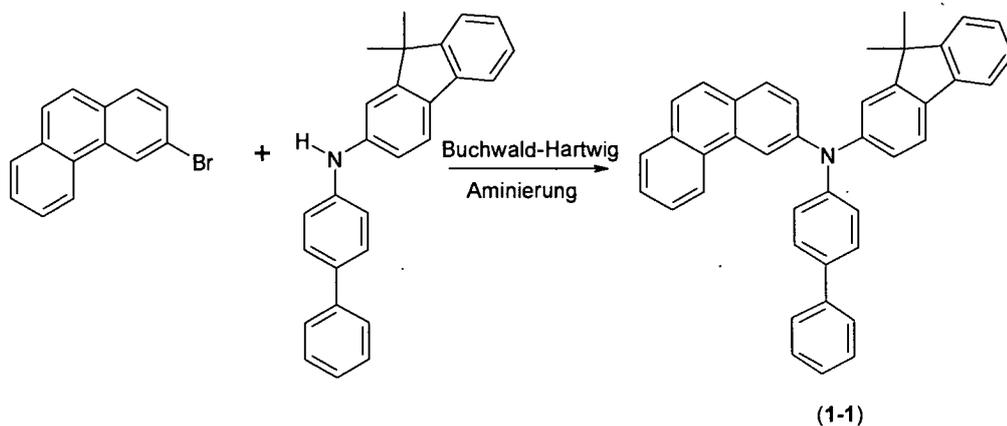


(1-2)

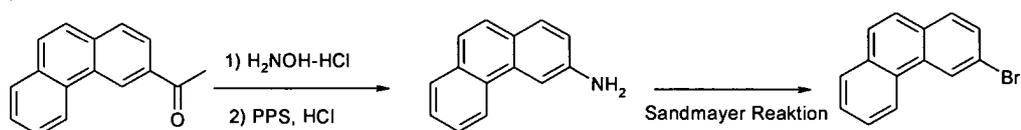
**[0105]** Die Materialien HIL1, HIL2 (EP 0676461), H1 (WO 2008/145239), ETM1 (WO 2005/053055), SEB1 (WO 2008/006449), LiQ und NPB sind dem Fachmann wohl bekannt. Deren Eigenschaften und Synthesen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Die Verbindungen (1-9), (1-1), (1-11), (1-12), (2-6) und (1-2) sind erfindungsgemäß.

## Beispiel 1

## Synthese von Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenanthren-3-yl-amin (1-1)



## Synthese von Ausgangsmaterial 3-Brom-Phenanthren

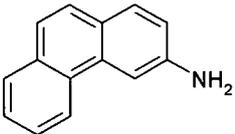
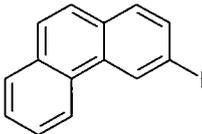
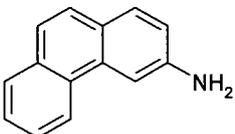
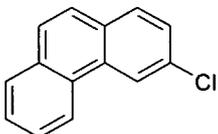


## Synthese von 3-Amino-Phenanthren

**[0106]** 50 g (227 mmol) 3-Acetyl-Phenanthren und 63,8 mL Pyridin (790 mmol) und 42 g (592 mmol) Hydroxylammoniumchlorid werden in 300 mL EtOH gelöst. Der Ansatz wird auf 75°C erhitzt. Nach 1 h Reaktion wird der Ansatz abgekühlt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Ethylacetat und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 300 ml Polyphosphorsäure versetzt und 1 h auf 75°C erhitzt. Danach wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, und vorsichtig mit Eiswasser gegossen (300 mL). Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Abschließend wird der Feststoff mit 800 mL MeOH und 70 ml konz. HCl versetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss mit Natronlaugen neutralisiert, zwischen Etylacetat und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 40°C getrocknet. Ausbeute 35,5 g (184 mmol) (81% der Theorie)

## Synthese von 3-Brom-Phenanthren

**[0107]** 30 g (155 mmol) 3-Amino-Phenanthren und 36,7 g CuBr<sub>2</sub> (155 mmol) werden in 300 mL getrocknetem Acetonitril gelöst. Bei 0°C werden 40,4 mL tert-Butylnitrit (535 mmol) portionsweise zugegeben. Die Suspension wird 1 h weiter gerührt und dann auf 400 mL Eiswasser gegossen und ca. 20 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser mehrere male gewaschen. Die organische Phase wird einrotiert und aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 21,9 g (85 mmol) (55% d. Theorie) Analog dazu werden können andere halogenierten Phenanthrene als Ausgangsverbindungen hergestellt werden.

Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
	CuI <sub>2</sub>		45 %
	CuCl <sub>2</sub>		50%

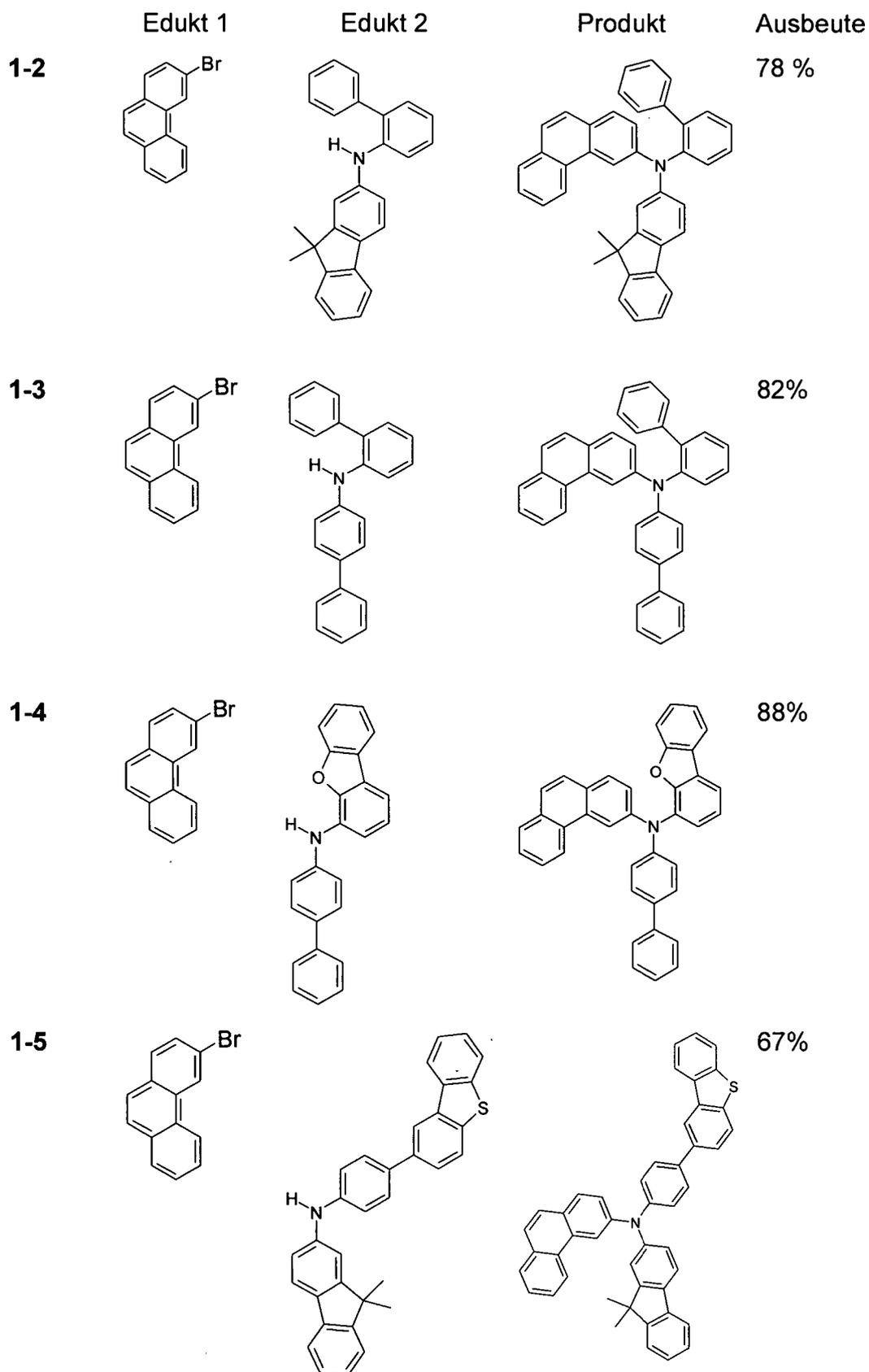
## Synthese der Verbindung (1-1)

**[0108]** 28,1 g (78 mmol) Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amine, 20,0 g (78 mol) 3-Bromo-phenanthrene werden in 600 mL Toluol gelöst: Die Lösung wird entgast und mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird sie mit 3,1 mL (3,11 mmol) einer Tri-tert-Butylphosphin Lösung und 0,35 g (1,56 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend werden 11,6 g Natrium-tert-butylat (116,7 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%(HPLC). Die Ausbeute von Verbindung (1-1) beträgt 29,6 g (71% der Theorie).

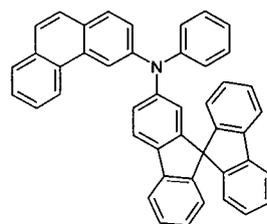
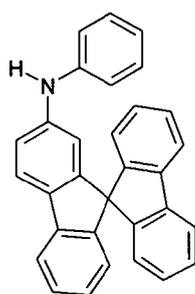
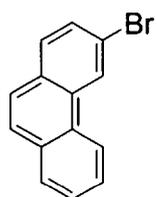
## Beispiele 2-12

## Synthese der Verbindungen (1-2) bis (1-12)

**[0109]** Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese von Verbindung (1-1) werden auch die folgenden Verbindungen (1-2) bis (1-12) hergestellt.

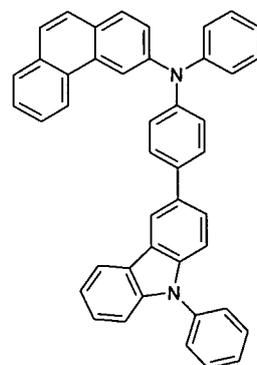
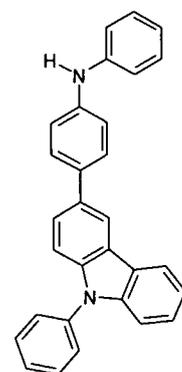
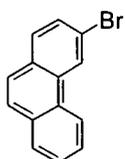


1-6



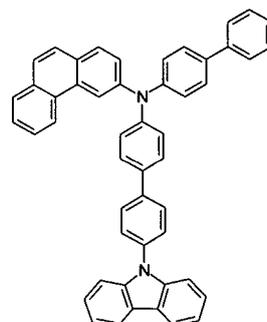
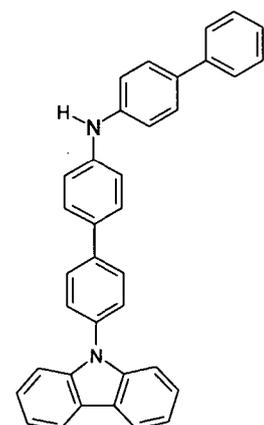
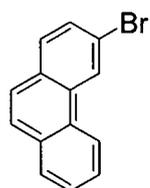
76%

1-7



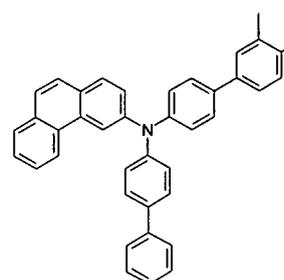
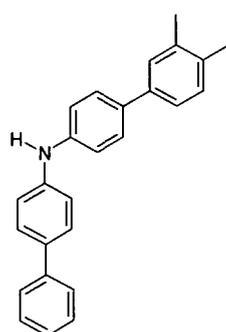
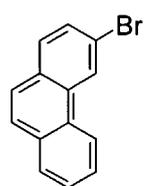
80%

1-8



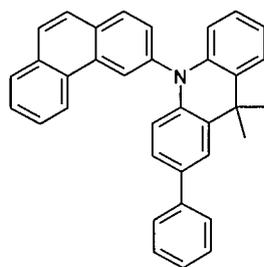
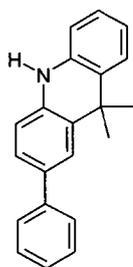
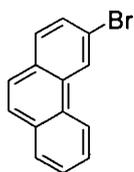
75%

1-9



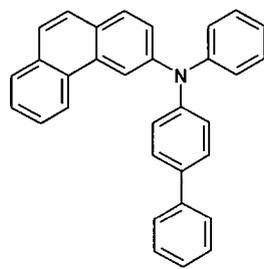
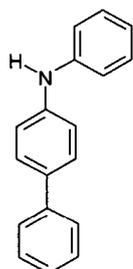
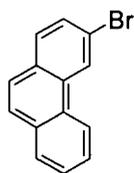
70%

1-10



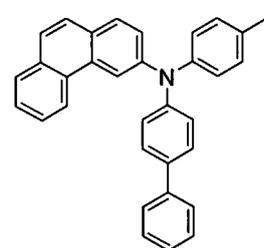
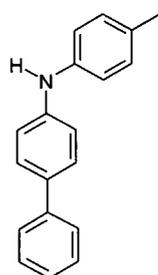
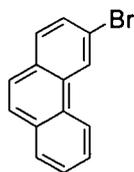
67%

1-11



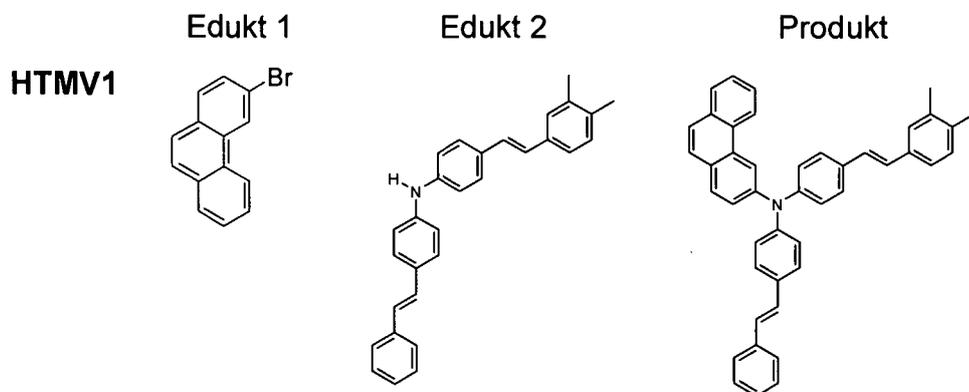
72%

1-12

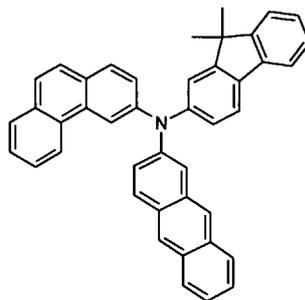
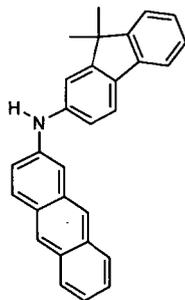
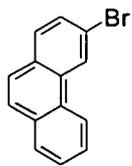


65%

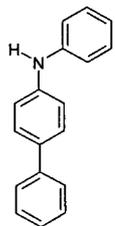
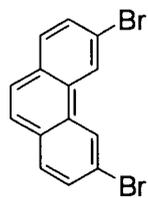
[0110] Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese von Verbindung (1-1) werden auch die folgenden Vergleichsverbindungen (HTMV1) bis (HTMV3) und (HTMV6) bis (HTMV7) hergestellt.



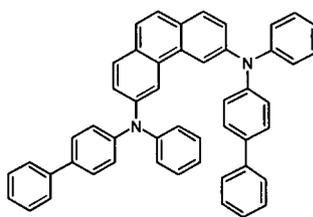
HTMV2



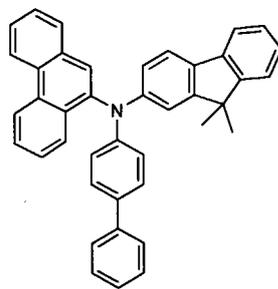
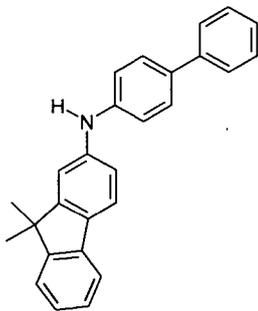
HTMV3



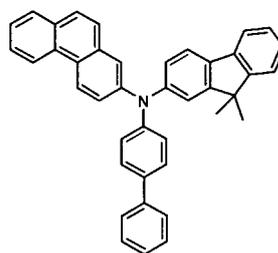
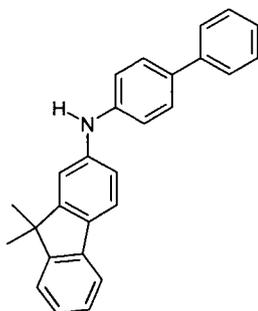
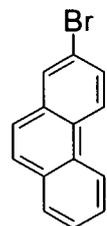
(2 Eq.)



HTMV6

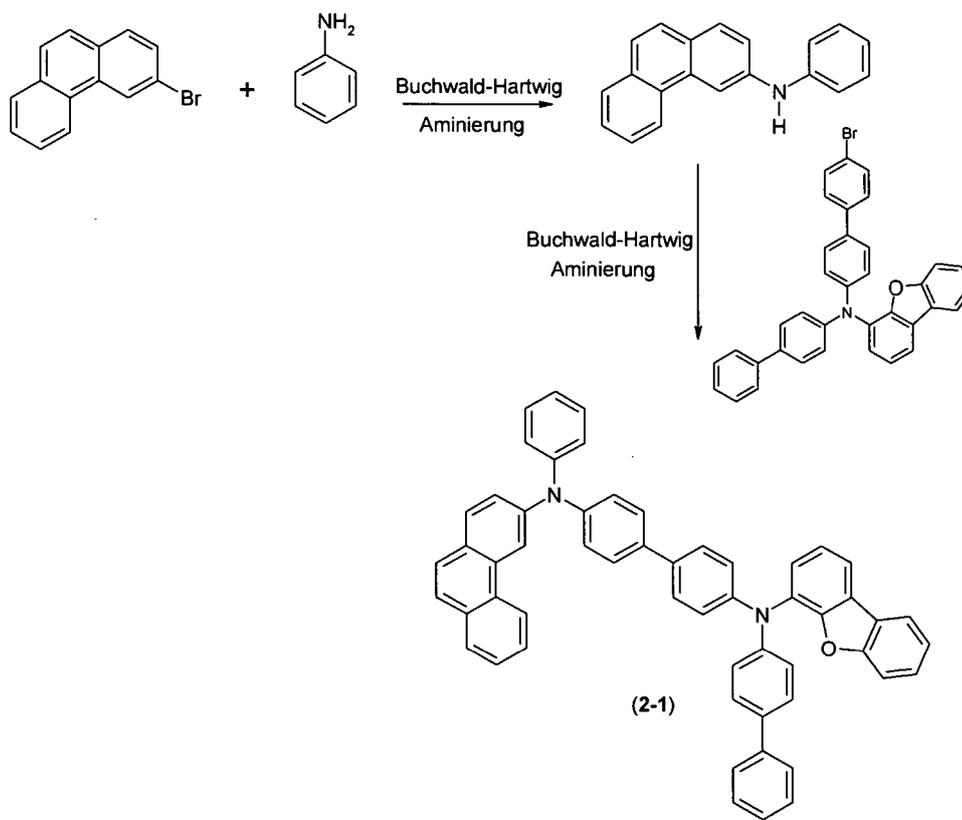


HTMV7



## Beispiele 13

Synthese der Verbindung N<sup>4'</sup>-Biphenyl-4-yl-N<sup>4'</sup>-dibenzofuran-4-yl-N<sup>4'</sup>-phenanthren-3-yl-N<sup>4'</sup>-phenyl-biphenyl-4,4'-diamin (2-1)

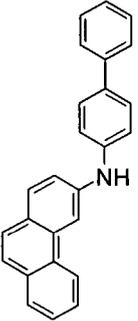
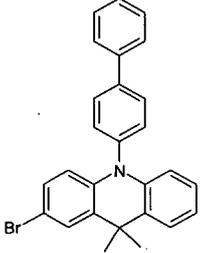
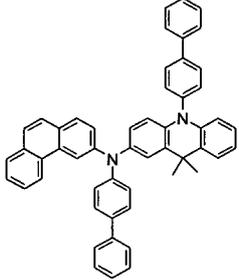
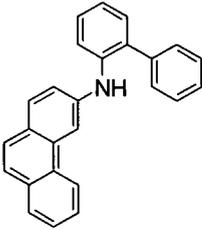
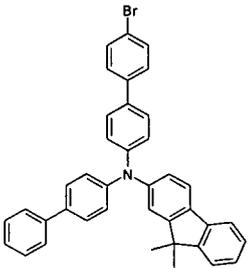
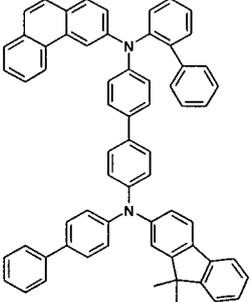
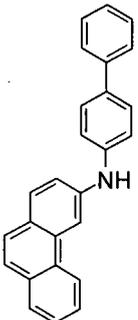
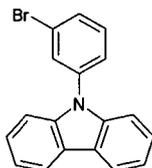
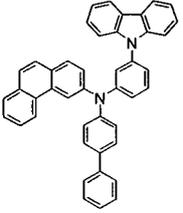
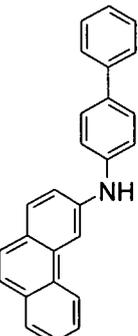
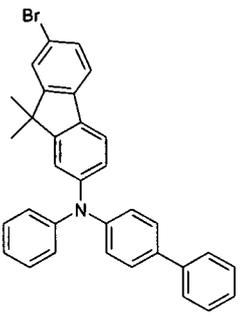
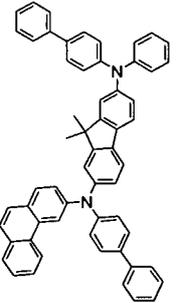
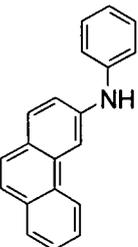
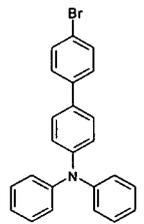
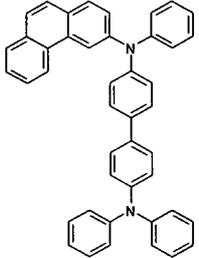


**[0111]** 10 g Phenanthren-3-yl-phenyl-amine (37 mmol), 21 g. Biphenyl-4-yl-(4'-bromo-biphenyl-4-yl)-dibenzofuran-4-yl-amine (37 mol) werden in 500 mL Toluol gelöst: Die Lösung wird entgast und mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird sie mit 1,5 mL (1,5 mmol) einer Tri-tert-Butylphosphin-Lösung und 0,17 g (0,74 mmol) Palladium(II) acetat versetzt und anschließend werden 5,6 g Natrium-tert-butylat (56 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9% (HPLC). Die Ausbeute beträgt 16,8 g (60% der Theorie).

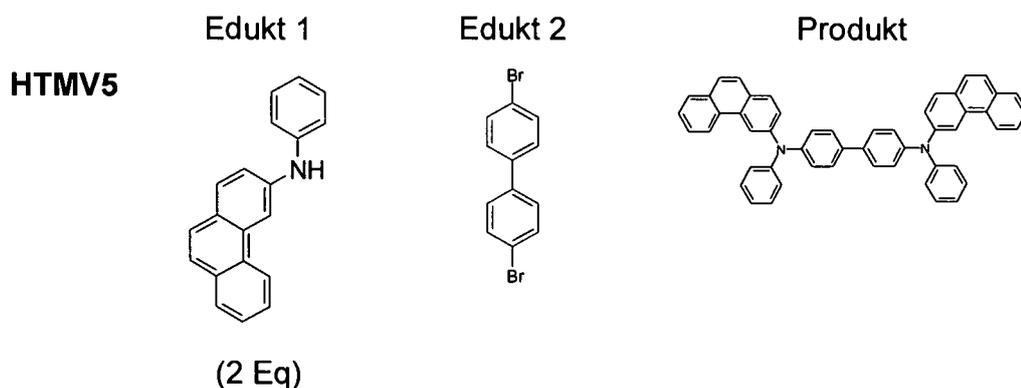
## Beispiele 14-18

Synthese der Verbindungen (2-2) bis (2-6)

**[0112]** Analog zu der in Beispiel 13 beschriebenen Synthese von Verbindung (2-1) werden auch die folgenden Verbindungen (2-2) bis (2-6) hergestellt.

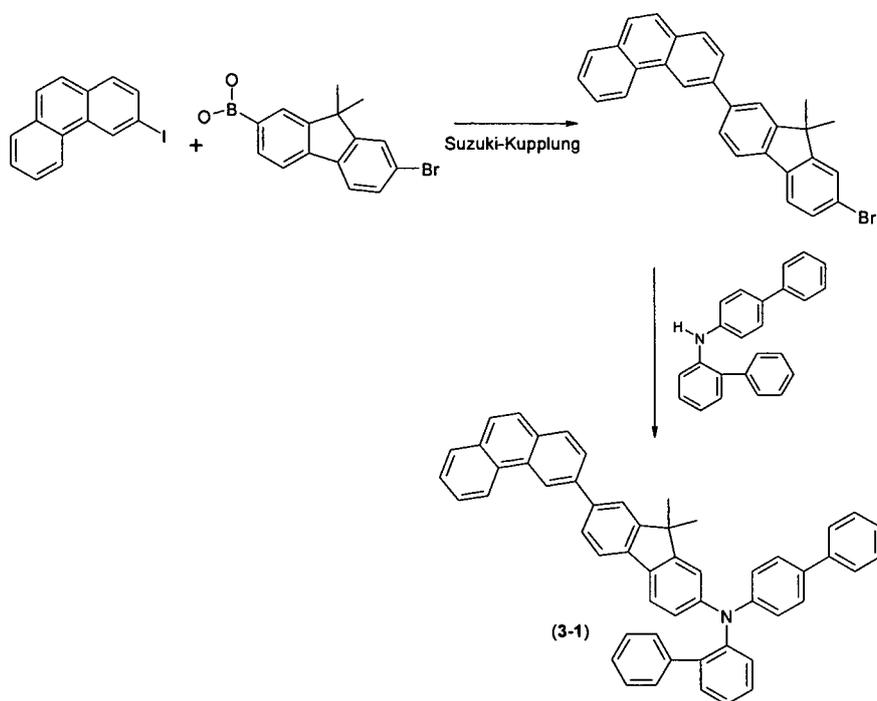
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
2-2				55%
2-3				62%
2-4				65%
2-5				65%
2-6				60%

[0113] Analog zu der in Beispiel 13 beschriebenen Synthese von Verbindung (2-1) wird auch die Vergleichsverbindung (HTMV5) hergestellt.



## Beispiele 19

Synthese der Verbindung Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-7-phenanthren-3-yl-9H-fluoren-2-yl)-amin (3-1)



## 3-(7-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenanthren

**[0114]** 52 g (164 mmol) 7-Brom-(9,9-dimethylfluoren-2-yl)boronsäure (CAS-Nr.: 1213768-48-9), 50 g (164 mmol) 3-Iod-Phenanthren und 205 mL einer 2 M NaHCO<sub>3</sub> wässrige-Lösung (327 mmol) werden in 800 mL Dimethoxyethan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 3,8 g (3,3 mmol) Tetrakis-(triphenyl)phosphin-palladium(0) gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 300 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingedunstet. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptan/Essigsäureester (20:1) erhielt man 55 g (75%) 3-(7-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenanthrene.

## Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-(9,9-dimethyl-7-phenanthren-3-yl-9H-fluoren-2-yl)-amine

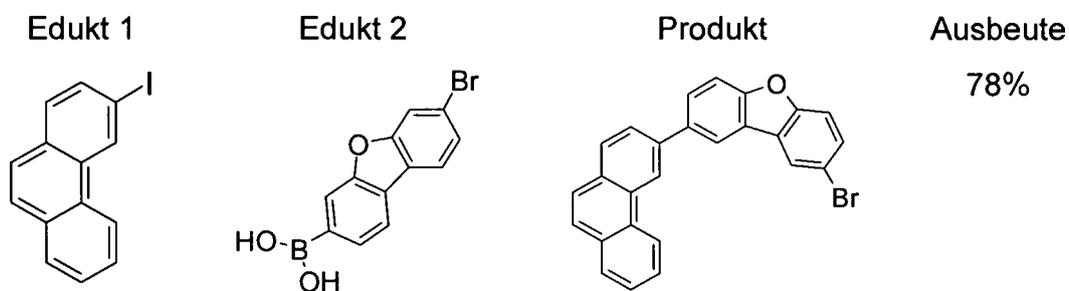
**[0115]** 19,2 g Biphenyl-4-Biphenyl-2-yl-amin (60 mmol), 26,9 g 3-(7-Bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenanthrene (60 mol) werden in 500 ml Toluol gelöst: Die Lösung wird entgast und mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wird sie mit 3,2 g (3,9 mmol) einer Tri-tert-Butylphosphin-Lösung und 0,27 g (1,2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend werden 8,9 g Natrium-tert-butylat (90 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h unter Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Hep-

tan/Toluol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum sublimiert, Reinheit beträgt 99.9%. Die Ausbeute beträgt 28 g (68% der Theorie).

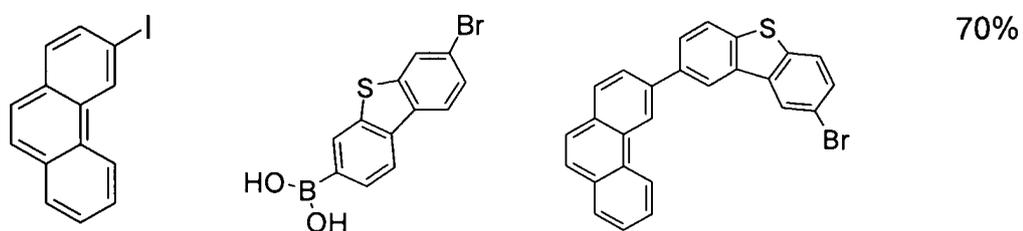
## Beispiele 20-22

## Synthese der Verbindungen (3-2) bis (3-4)

**[0116]** Die Ausgangsverbindungen werden analog zu der in Beispiel 18 beschriebenen Synthese hergestellt.

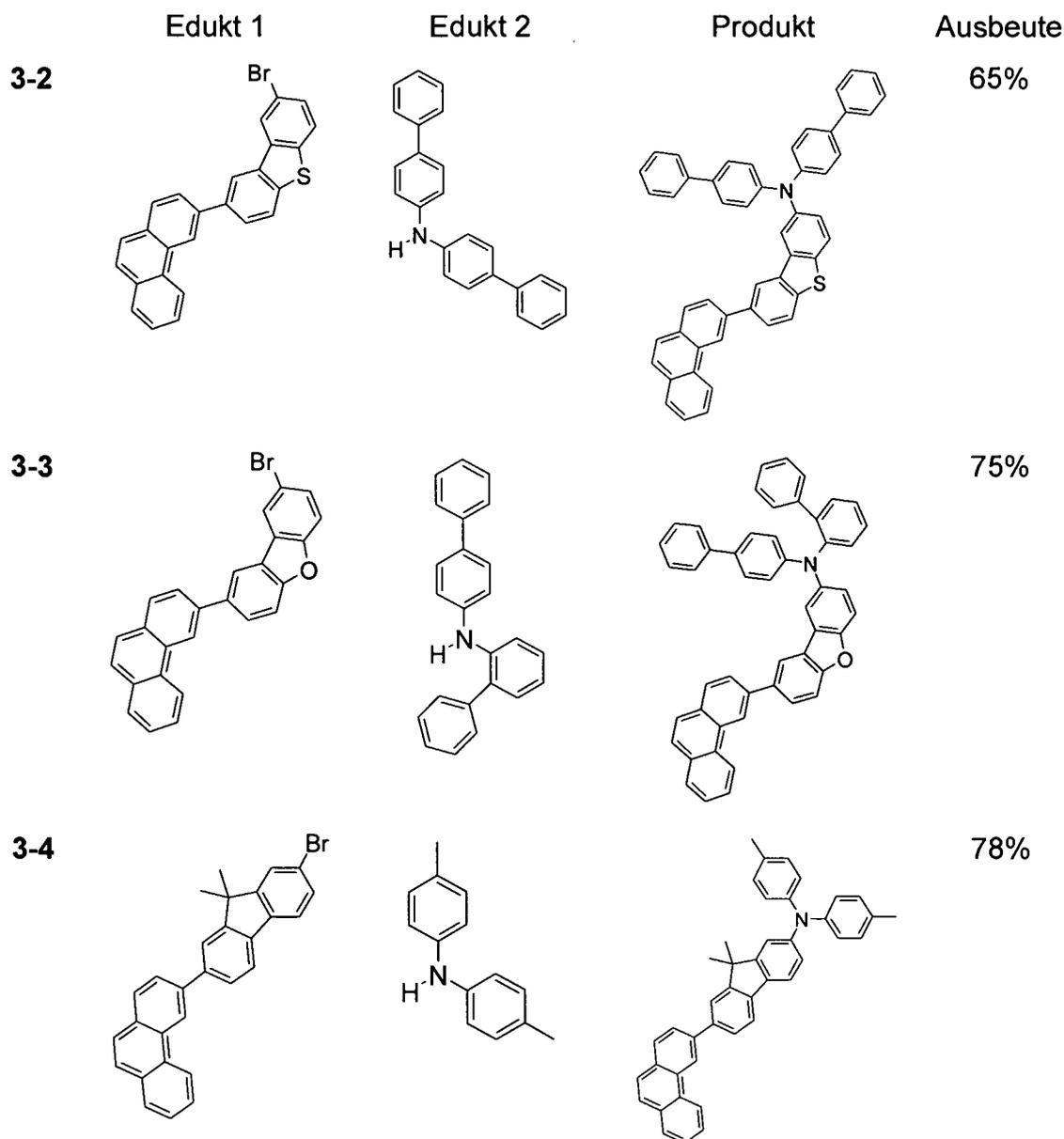


CAS-Nr.: 1177264-88-8

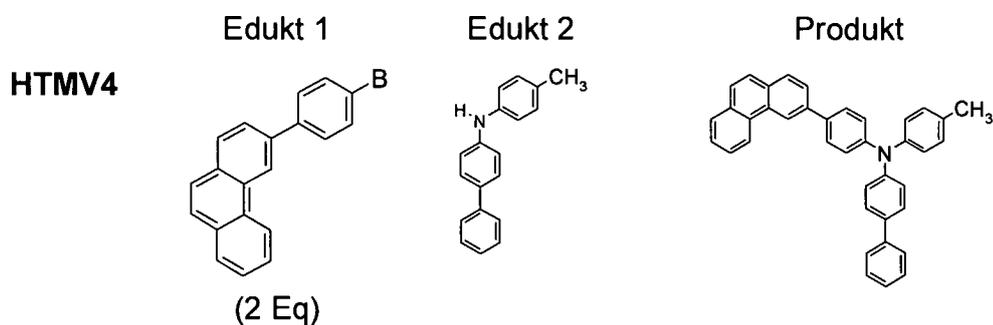


CAS-Nr.: 1030620-82-6

**[0117]** Die Verbindungen (3-2) bis (3-4) werden analog zu der in Beispiel 19 beschriebenen Synthese von Verbindung (3-1) hergestellt.



[0118] Analog zu der in Beispiel 19 beschriebenen Synthese von Verbindung (3-1) wird auch die Vergleichsverbindung (V4) hergestellt.



### Beispiel 23

#### Charakterisierung der Verbindungen

[0119] Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien etc.) angepasst wird.

**[0120]** In den folgenden Beispielen (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs gezeigt. Als Substrate werden Glasplättchen verwendet, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat/Lochinjektionschicht (HIL1)/Lochtransportschicht (HIL2)/Lochinjektionsschicht (HIL3)/Elektronenblockerschicht (EBL)/Emissionsschicht (EML)/Elektronentransportschicht (ETL)/Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind oben gezeigt.

**[0121]** Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:SEB1 (95%:5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95% und SEB1 in einem Anteil von 5% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

**[0122]** Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe EQE @ 1000 cd/m<sup>2</sup> bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>. LD80 @ 6000 cd/m<sup>2</sup> ist die Lebensdauer bis das OLED bei einer Helligkeit von 6000 cd/m<sup>2</sup> auf 80% der Anfangsintensität, also auf 4800 cd/m<sup>2</sup> abgefallen ist. Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in fluorszierenden OLEDs

**[0123]** Insbesondere eignen sich erfindungsgemäße Verbindungen als HIL, HTL oder EBL in OLEDs. Sie eignen sich als Einzelschicht, aber auch als Mixed Komponente als HIL, HTL, EBL oder innerhalb der EML. Verglichen mit NPB Referenz Bauteilen (V1) zeigen alle Proben mit den erfindungsmässigen Verbindungen sowohl höhere Effizienzen, als auch deutlich verbesserte Lebensdauern in Singulett blau. Im Vergleich zu den Referenzmaterial HTMV1–HTMV5 (V2–V6) haben die erfindungsmässige Verbindung (1-9), (1-1) und (1-11) bessere Effizienzen und verbesserte Lebensdauern. Im Vergleich zu HTMV6 und HTMV7 (V7 und V8) hat die erfindungsmässige Verbindung (1-1) eine deutlich verbesserte Lebensdauer.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs IL (5 nm HIL1)/HTL (150 nm HIL2)/IL(5 nm HIL1)/EBL/EML/ETL

Bsp.	EBL Dicke/ nm	EML Dicke/nm	ETL Dicke/nm
V1	NPB 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V2	HTMV1 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V3	HTMV2 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V4	HTMV3 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V5	HTMV4 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V6	HTMV5 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V7	HTMV6 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
V8	HTMV7 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

E1	(1-9) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E2	(1-1) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E3	(1-11) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E4	(1-12) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
E5	(2-6) 20 nm	H1(95%):SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm

Bsp.	EQE @ 1000 cd/m <sup>2</sup> %	LD80 @ 6000 cd/m <sup>2</sup> [h]	CIE	
			x	y
V1	4.8	70	0.14	0.17
V2	6.4	20	0.13	0.16
V3	5.4	25	0.13	0.15
V4	6.6	65	0.13	0.15
V5	5.6	80	0.13	0.15
V6	5.0	60	0.13	0.16
V7	6.8	100	0.14	0.14
V8	6.9	110	0.14	0.15
E1	6.7	125	0.13	0.15
E2	7.0	155	0.13	0.15
E3	6.9	135	0.13	0.15
E4	6.8	120	0.13	0.15
E5	5.0	80	0.13	0.16

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- US 4539507 [0004]
- US 5151629 [0004]
- EP 0676461 [0004, 0105]
- WO 1998/27136 [0004]
- WO 2010/083871 [0008]
- KR 2011047803 [0009]
- JP 1992321649 [0010]
- US 2008/0182129 [0011]
- WO 2011/136482 [0012]
- EP 842208 [0054]
- WO 2000/22026 [0054]
- EP 707020 [0054]
- EP 894107 [0054]
- WO 2006/061181 [0054]
- WO 1992/18552 [0054]
- WO 2004/070772 [0054]
- WO 2004/113468 [0054]
- EP 1028136 [0054]
- WO 2005/014689 [0054]
- WO 2007/006383 [0054]
- WO 2004/041901 [0054]
- WO 2004/113412 [0054]
- WO 2005/040302 [0054]
- WO 2005/104264 [0054]
- WO 2007/017066 [0054]
- WO 2007/068325 [0054]
- WO 2006/003000 [0054]
- WO 2003/048225 [0057]
- WO 2004/037887 [0057, 0057]
- WO 2002/067343 A1 [0058]
- WO 2005/026144 A1 [0058]
- WO 2002/072714 [0060]
- WO 2003/019694 [0060]
- WO 2005/011013 [0066]
- WO 00/70655 [0071]
- WO 01/41512 [0071]
- WO 02/02714 [0071]
- WO 02/15645 [0071]
- EP 1191613 [0071]
- EP 1191612 [0071]
- EP 1191614 [0071]
- WO 2005/033244 [0071]
- WO 2005/019373 [0071]
- US 2005/0258742 [0071]
- EP 1476881 [0073]
- EP 1596445 [0073]
- US 2007/0092755 [0073]
- WO 2010/108579 [0081]
- EP 676461 [0087, 0087]
- WO 2004/081017 [0087]
- WO 2004/058911 [0087, 0119]
- WO 2005/084081 [0087]
- WO 2005/084082 [0087]
- WO 2006/048268 [0087]
- WO 2006/117052 [0087, 0088]
- WO 2008/145239 [0087, 0105]
- US 2005/0069729 [0088, 0088]
- WO 2005/039246 [0088]
- JP 2004/288381 [0088]
- EP 1205527 [0088]
- WO 2008/086851 [0088]
- WO 2011/088877 [0088]
- WO 2011/128017 [0088]
- WO 2010/136109 [0088]
- WO 2011/000455 [0088]
- EP 1617710 [0088]
- EP 1617711 [0088]
- EP 1731584 [0088]
- JP 2005/347160 [0088]
- WO 2007/063754 [0088, 0088]
- WO 2008/056746 [0088, 0088]
- WO 2004/093207 [0088]
- WO 2010/006680 [0088]
- WO 2005/003253 [0088]
- WO 2007/137725 [0088]
- WO 2005/111172 [0088]
- WO 2010/015306 [0088]
- EP 652273 [0088]
- WO 2009/062578 [0088]
- WO 2010/054729 [0088]
- WO 2010/054730 [0088]
- WO 2005/053055 [0105]
- WO 2008/006449 [0105]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

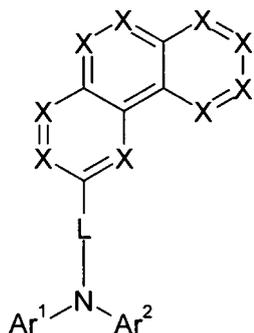
- Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36 [0058]
- Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458 [0058]
- Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6 [0058]
- IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N.

Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0065]

- Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953–1010 [0089]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0094]

## Patentansprüche

## 1. Verbindung der allgemeinen Formel (1)



Formel (1)

wobei für die auftretenden Symbole und Indices gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N und CR<sup>1</sup>, wobei maximal 2 der X gleich N sein können;  
L ist ein Einfachbindung oder eine bivalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 12 bis 40 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei wenn L eine Einfachbindung ist, der Stickstoff direkt an die Position 3 des Phenanthrens gebunden ist;

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, wobei der Ring oder das Ringsystem mit einem oder mehreren Resten R<sup>4</sup> substituiert sein kann, wobei, wenn sowohl Ar<sup>1</sup> als auch Ar<sup>2</sup> Phenylreste sind, wenigstens ein R<sup>4</sup> an den Phenylresten ungleich H ist und bevorzugt enthält dieser wenigstens eine Rest R<sup>4</sup> selbst einen oder mehrere aromatische oder heteroaromatische Ringe;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R<sup>2</sup>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R<sup>4</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R<sup>2</sup>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, NR<sup>2</sup>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>2</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>2</sup>-, P(=O)(R<sup>2</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>4</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

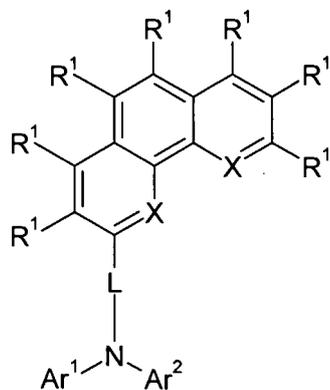
R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R<sup>3</sup>, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=NR<sup>3</sup>, -C(=O)O-, -C(=O)NR<sup>3</sup>-, P(=O)(R<sup>3</sup>), -O-, -S-, SO oder SO<sub>2</sub> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

$R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehr Substituenten  $R^3$  miteinander verknüpft sein und einen Ring bilden;

wobei die Verbindung nach Formel (1) neben dem Phenanthren keine weiteren kondensierten aromatische oder heteroaromatische Ring mit mehr als 10 Ringatomen enthält und

wobei die Reste  $R^1$  am Phenanthren in Formel (1) keine weiteren Amingruppen enthalten.

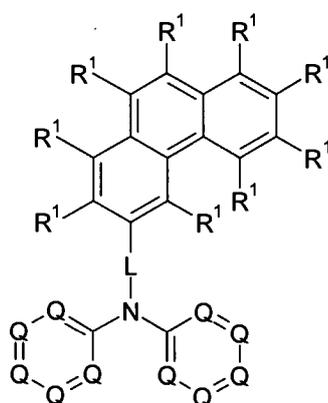
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die allgemeine Formel (2) hat



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole die Definitionen aus Anspruch 1 gelten.

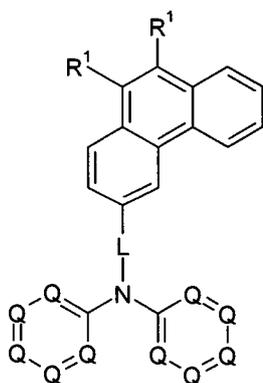
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie die allgemeine Formel (5) hat



Formel (5)

wobei  $Q$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^4$  oder  $N$  ist und für die anderen Symbole obige Definitionen gelten.

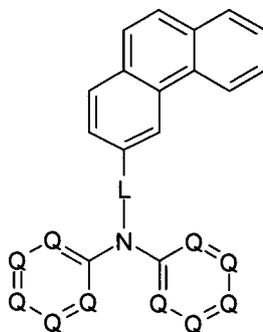
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie die allgemeine Formel (6) hat



Formel (6)

wobei für die Symbole obige Definitionen gelten.

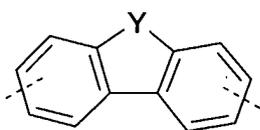
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie die allgemeine Formel (7) hat



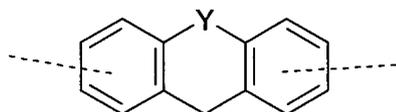
Formel (7)

wobei für die Symbole obige Definitionen gelten.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L ein aromatisches Ringsystem ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Biphenylenen, Terphenylenen und den Verbindungen der Formel (101a) und (101b) ist,



Formel (101a)



Formel (101b)

wobei Y gleich  $C(R^2)_2$ ,  $NR^2$ , O,  $Si(R^2)_2$  und S, bevorzugt  $C(R^2)_2$ ,  $NR^2$  O und S, ganz bevorzugt  $C(R^2)_2$ ,  $NR^2$  und O und insbesondere bevorzugt  $C(R^2)_2$  und  $NR^2$  ist und wobei  $R^2$  wie oben angegeben definiert ist.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L eine Einfachbindung ist, so dass die Amingruppe direkt an das Phenanthren gebunden ist.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung insgesamt wenigstens 26, bevorzugt 32, ganz bevorzugt 38 und ganz besonders bevorzugt 42 Ringatome enthält.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie nur eine Aminogruppe enthält.

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 mittels einstufiger Buchwald Kupplung durch Umsetzung eines Phenanthrenderivats, das eine Abgangsgruppe enthält, mit  $\text{Ar}^2\text{-NH-Ar}^1$ .

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 mittels zweistufiger Buchwald Kupplung durch stufenweise Umsetzung eines Phenanthrenderivats, das eine Abgangsgruppe enthält, mit (1)  $\text{Ar}^2\text{-NH}_2$  und (2)  $\text{NH}_2\text{-Ar}^1$ .

12. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (1) mit  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^4$  oder  $\text{R}^2$  substituierten Positionen lokalisiert sein können.

13. Zusammensetzung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und wenigstens ein weiteres organisch funktionelles Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emitter, phosphoreszierenden Emitter, Host Materialien, Matrix Materialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleiternmaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien und Lochblockiermaterialien.

14. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 12 oder mindestens eine Zusammensetzung nach Anspruch 13 und mindestens ein Lösungsmittel.

15. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 12 oder mindestens eine Zusammensetzung nach Anspruch 13.

16. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

17. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 15, welche ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere eine organische lichtemittierende Diode (OLED), dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 12 oder eine Zusammensetzung nach Anspruch 13 in einer oder mehreren der folgenden Funktionen eingesetzt wird:

- als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht,
- als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht,
- als Elektronenblockiermaterial,
- als Excitonenblockiermaterial.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen