

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

11. Juni 2015 (11.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/082056 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2014/003148

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. November 2014 (26.11.2014)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

13005697.1 6. Dezember 2013 (06.12.2013)

EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).(72) Erfinder: PFISTER, Jochen; Bahnhofstrasse 28, 64665
Alsbach-Haehnlein (DE). STIEBER, Frank; Riedroder
Weg 8, 64683 Einhausen (DE). MONTENEGRO, Elvira;
Horazweg 5, 69469 Weinheim (DE). MUJICA-
FERNAUD, Teresa; Heinrichstrasse 119, 64283
Darmstadt (DE). VOGES, Frank; Weidplatz 2, 67098 Bad
Duerkheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COMPOUNDS AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : VERBINDUNGEN UND ORGANISCHE ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to certain fluorenes, to the use of compounds in an electronic device, and an electronic device containing at least one of said compounds. The invention also relates to a method for producing the compound and to a formulation and composition containing one or more of the compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Fluorene, 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.

- 1 -

Verbindungen und Organische Elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Verbindungen, die Verwendung von 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.

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 elektrolumineszierenden Vorrichtungen in einem oder mehreren relevanten Punkten erzielt werden können, wie beispielsweise Leistungseffizienz, Lebensdauer oder Farbkoordinaten des emittierten Lichts.

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Erfindung unter anderem organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnfilmtransistoren (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.

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 gut bekannt und unter anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.

Betreffend die Leistungsdaten von OLEDs sind noch weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Anzeigevorrichtungen oder als Licht-

- 2 -

quellen. 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.

In diesem Zusammenhang besteht insbesondere Bedarf an alternativen Lochtransportmaterialien. Bei Lochtransportmaterialien gemäß dem Stand der Technik steigt im Allgemeinen die Spannung mit zunehmender 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.

Im Stand der Technik wird die Verwendung von verschiedenen Fluorenen als Ladungstransportmaterial in elektronischen und elektrolumineszierenden Vorrichtungen beschrieben.

In WO 2011/055493 werden sekundäre Amine offenbart, die mehrfach mit Fluorenen in Position 3 substituiert sind.

JP 2008-34701 und WO 2007/072952 offenbaren Fluorene, die in Position 4 mit einer Amingruppe substituiert sind, wobei die Amingruppe selbst wieder mehrere Fluorene enthält.

WO 2010/110553 offenbart mit Amingruppen in Position 2, 3 oder 4 substituierte Fluorene, wobei die Amingruppen Carbazolgruppen enthalten.

In JP 05303221 werden Fluorene offenbart, die in Position 2 oder 4 mit einer Amingruppe substituiert sein können. Die Verbindungen mit der Amingruppe in Position 4 des Fluorens enthalten Phenyl-Reste. Die Verbindungen werden als Photorezeptoren eingesetzt.

- 3 -

Trotz der bereits bekannten Verbindungen besteht 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

5 Eigenschaften der OLEDs erreicht werden können.

Ebenfalls besteht Bedarf an neuen Matrixmaterialien zur Verwendung in OLEDs sowie in anderen elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere besteht Bedarf an Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden

10 sowie an Matrixmaterialien für Mixed-Matrix-Systeme, welche bevorzugt zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung der elektronischen Vorrichtungen führen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, elektro-

15 luminesziende Vorrichtungen und Verbindungen, welche sich zur Verwendung in elektrolumineszierenden Vorrichtungen wie beispielsweise in fluoreszierenden oder phosphoreszierenden OLEDs eignen, bereitzustellen und welche insbesondere als Lochtransportmaterialien und/oder als Lochinjektionsmaterialien in einer Lochtransport- bzw. Exzitonen-
20 blockierschicht oder als Matrixmaterial in einer emittierenden Schicht eingesetzt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschend gefunden,

25 dass sich Verbindungen der unten angegebenen Formel (1) ausgezeichnet für die oben genannten Verwendungen in elektronischen und insbesondere in elektrolumineszierenden Vorrichtungen eignen.

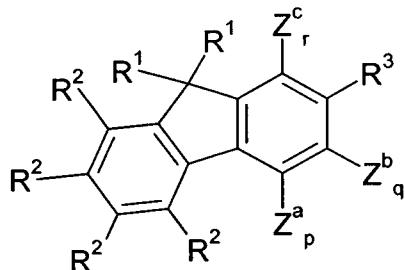
Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung der allgemeinen

Formel (1)

30

35

- 4 -



5

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

- 10 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^4$, CN, $Si(R^4)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, 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
- 15 Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-R^4C=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^4)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^4$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NR^4-$, $P(=O)(R^4)$, $-O-$, $-S-$, 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^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R^1
- 20 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;
- 25 R^2 , R^3 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, H, D, F, Cl, Br, I, $C(=O)R^4$, CN, $Si(R^4)_3$, NO_2 , $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$,
- 30
- 35

- 5 -

S(=O)₂R⁴, N(R⁴)₂, 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 Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch –R⁴C=CR⁴–, –C≡C–, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, –C(=O)O–, –C(=O)NR⁴–, P(=O)(R⁴), –O–, –S–, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² oder zwei oder mehr Reste R³ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

R⁴ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, NO₂, P(=O)(R⁵)₂, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, , N(R⁵)₂, 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 Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch –R⁵C=CR⁵–, –C≡C–, Si(R⁵)₂, C=O, C=S, C=NR⁵, –C(=O)O–, –C(=O)NR⁵–, P(=O)(R⁵), –O–, –S–, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere

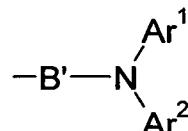
- 6 -

Reste R⁵ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann;

- 5 R⁵ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischem oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, Ringsystem bilden können;

- 10 p, q, r sind 0 oder 1, wobei p + q + r = 1 gilt, bevorzugt ist p = 1 oder r = 1 und ganz bevorzugt ist p = 1;
- 15 Z^a₀, Z^b₀, Z^c₀ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gleich R³

- 20 Z^a₁, Z^b₁, Z^c₁ sind gleich



- 25 B' ist eine Arylengruppe mit 6 bis 30 Ringatomen oder eine Heteroarylengruppe mit 5 bis 30 Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können,
- 30 bevorzugt ist B' eine Arylengruppe mit 6 bis 30 Ringatomen oder eine mono- oder bicyclische Heteroarylengruppe mit 5 bis 30 Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können,
- 35 ganz bevorzugt eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Naphthylen-, Pyridinylen-, Pyrimidinylen-, Pyrazinylen-, Pyridazinylen-, Triazinylen-, Fluorenlylen-, Dibenzofuranylen- oder

- 7 -

Dibenzothiophenylengruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können,

besonders bevorzugt eine Phenylen-, Biphenylen-, Terphenylen-, Naphthylen-, Dibenzofuranylen- oder Dibenzothiophenylengruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können,

5

ganz besonders bevorzugt ist B' eine Phenylengruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann,

10 insbesondere bevorzugt ist B' eine Phenylengruppe, die unsubstituiert ist;

Ar¹, Ar²

15 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Aromat mit 6 bis 60 Ringatomen oder ein Heteroaromat mit 5 bis 60 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sind, substituiert sein können; wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthalten muss;

20 wobei zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe in Ar¹ bzw. zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe in Ar² zusätzlich kondensiert sein können, bevorzugt liegt keine zusätzliche Kondensation vor,

25 und wobei zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe in Ar¹ zusätzlich durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- verbrückt sein können, wobei eine Verbrückung über -O-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- bevorzugt ist, bzw. zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe in Ar² durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- verbrückt sein können, wobei eine Verbrückung über -O-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- bevorzugt ist, wobei ganz bevorzugt ist wenn keine zusätzliche Verbrückung der Ringe aus in Ar1 und keine zusätzliche Verbrückung der Ringe in Ar2 vorliegt;

30

35

dabei bedeutet eine Verbrückung der Ringe in Ar¹ oder in Ar² mit -O-, dass, beispielsweise, ein Dibenzofuran, entsteht; entsprechend kann durch Verbrückung mit -S-, beispielsweise, ein Dibenzothiophen entstehen; eine Verbrückung mit C(R⁶)₂ kann dazu führen, dass, beispielsweise, eine weitere Fluorenguppe oder ein Indenfluorenguppe gebildet wird; eine Indenfluorenguppe kann gebildet werden, wenn ein Phenylfluoren mit der Gruppe C(R⁶)₂ verbrückt wrd;

10 und wobei ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring aus Ar¹ mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring aus Ar² durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, -Si(R⁶)₂-, -NR⁶- oder -C(R⁶)₂- verbrückt sein kann, wobei bevorzugt ist, wenn die Gruppe Ar¹ nicht mit der Gruppe Ar² verbrückt ist;

15 und wobei weiterhin bevorzugt ist, wenn Ar¹ und Ar² mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten;

20 R⁶ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, NO₂, P(=O)(R⁵)₂, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, 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 Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, C=O, C=S, C=NR⁵, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁵-, P(=O)(R⁵), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatices Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aroma-

- 9 -

tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann.

Die obigen Definitionen machen deutlich, dass die erfindungsgemäße Verbindung der Formel (1) in jedem Fall wenigstens eine Fluorengruppe in entweder der Gruppe Ar¹ oder in der Gruppe Ar² aufweist. Daher stellt der obige Zusatz „zusätzlich“ in den Definitionen der Gruppen Ar¹ und Ar² klar, dass die in den Gruppen Ar¹ und Ar² wenigstens eine erforderliche Fluorengruppe von den bevorzugten Ausführungsformen der unverbrückten Ringe in Ar¹ und Ar² ausgenommen wird, d.h., die Verbindungen der Formel (1) enthält in jedem Fall wenigstens eine Fluorengruppe in entweder Ar¹ oder in Ar².

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten sowohl Ar¹ und Ar² jeweils eine Fluorengruppe.

Ganz bevorzugt ist, wenn die Verbindung der allgemeinen Formel (1) in den Gruppen Ar¹ und Ar² keine Carbazole enthält, wobei noch mehr bevorzugt ist, wenn die Verbindung der allgemeinen Formel (1) gar keine Carbazole enthält.

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält nur eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform enthält die Verbindung der Formel (1) keine benzannelierten Phenyle mit mehr als 12 verbundenen aromatischen Ringatomen. Unter benzannelierten Phenyle werden vorliegend Gruppen Verstanden, die durch Kondensation zweier oder mehrer Benzole erhalten werden. Dazu zählen, beispielsweise, Naphthalyl-, Anthracenyl-, Tetracenyl-, Pentacenyl- und Pyrenylgruppen.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform enthält die Verbindung der Formel (1) keine kondensierten aromatischen Gruppen mit mehr als 13 verbundenen Ringatomen.

35

- 10 -

Ferner bevorzugt ist, wenn die Verbindung der Formel (1) keine kondensierten aromatischen Gruppen mit mehr als 13 verbundenen Ringatomen und keine kondensierten heteroaromatischen Gruppen mit mehr als 13 verbundenen Ringatomen enthält, wobei noch bevorzugter ist, wenn die Verbindung der allgemeinen Formel (1) gar keine kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen enthält.

5

Die Fluorene in der Verbindung der Formel (1) zählen dabei nicht zu den kondensierten aromatischen Gruppen, da zwei Phenyl an eine aliphatischen Ring kondensiert wurden.

10

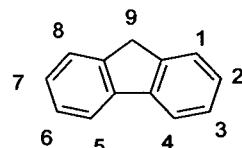
Unter verbundenen Ringatomen werden vorliegend solche verstanden, die ausschließlich über Ringbindungen miteinander verbunden sind. Insofern weist 2-Phenyl-Naphthalin einen Ring (Phenylring) mit 6 verbundenen Ringatomen und einen Ring mit 10 verbundenen Ringatomen auf. 2-

15

Phenyl-Naphthalin weist daher maximal 10 verbundene Ringatome auf. 2-Naphthylanthracen weist dementsprechend 14 verbundene Ringatome auf.

Die Zählweise am Fluoren ist dabei wie folgt festgelegt.

20



25

Eine Arylgruppe (Aromat) im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 aromatische Ringatome; eine Heteroarylgruppe (Heteroaromat) 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.

30

Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher hetero-

35

- 11 -

aromatischer 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

5 Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen bzw. heteroaromatischen Cyclen.

Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen

10 am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzantracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen,

15 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, Phenoxyazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol,

20 Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, 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-

25 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.

30 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.

- 12 -

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

5 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 -

10 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'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen

15 zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe 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

20 Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

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, Benzantracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren,

25 Chrysen, Perylen, Fluoranthen, 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, Benzo-thiophen, 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, Phenoxyazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol,
5 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, Phenoxyazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-carbolin, 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.

15 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 Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen
20 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,
25 Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclo-hexenyl, 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, Tri-fluormethoxy, 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, Pentafluor-
30
35

- 14 -

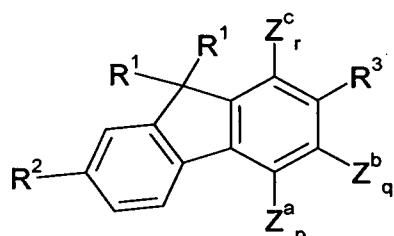
ethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

5

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn B' in der Verbindung nach Formel (1) eine o-Phenylen-, m-Phenylen- oder p-Phenylengruppe, eine 1,4-Naphthylen-, 2,4-Naphthylen-, 1,5-Naphthylen- oder 2,6-Naphthylengruppe, eine 2,8-Dibenzofuranylengruppe oder eine 2,8-Dibenzothiophenylengruppe ist, oder 10 eine 2,7-Fluorenguppe wobei ganz bevorzugt ist, wenn B' eine o-Phenylen-, m-Phenylen- oder p-Phenylengruppe und ganz besonders bevorzugt ist, wenn B' eine p-Phenylengruppe ist, wobei die Gruppen mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können, die bei jedem Auftreten gleich oder verschieden sein können, wobei bevorzugt ist, wenn 15 die Gruppen unsubstituiert sind.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (2)

20



25

Formel (2)

wobei für die verwendeten Indices und Symbole obige Definitionen gelten.

30

Weiterhin bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2), dadurch charakterisiert, dass R¹ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5

- 15 -

bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind.

Weiterhin ganz bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2), dadurch charakterisiert, dass R¹ bei jedem Auftreten gleich oder

verschieden, bevorzugt gleich, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind. sind

Weiterhin ganz besonders bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2), dadurch charakterisiert, dass R¹ bei jedem Auftreten gleich eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können, wobei insbesondere bevorzugt ist, wenn R¹ eine

Methyl-, Ethyl-, n-/i-Propyl- oder n-/i-/t-Butylgruppe ist.

Schließlich ist weiterhin ganz besonders bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2), dadurch charakterisiert, dass R¹ bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen ist, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei das Ringsystem insbesondere bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Pyridylgruppe.

- 16 -

Die beiden in Position 9 des Fluorens befindlichen Reste R¹ können gleich oder verschieden sein, wobei bevorzugt ist, wenn sie gleich sind.

Weiterhin bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder

- 5 (2), dadurch charakterisiert, dass R² bei jedem Auftreten gleich oder ver-
schieden, bevorzugt gleich, ausgewählt ist aus H, D, F, Cl, Br, I, N(R⁵)₂,
einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer
verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen
oder einer Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die
10 oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴
substituiert sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben
genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein
können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6
bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere
15 Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60
aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴
substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen
Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert
sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² miteinander verknüpft sein
20 können und einen Ring bilden können;

Weiterhin ganz bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1)

- oder (2), dadurch charakterisiert, dass R² bei jedem Auftreten gleich oder
verschieden, bevorzugt gleich, ausgewählt ist aus H, D, F, Cl, Br, I, N(R⁵)₂,
25 einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer
verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die
oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴
substituiert sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben
genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein
30 können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem
mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder
mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann.

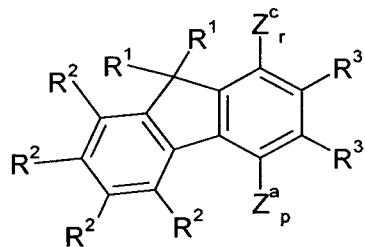
- 17 -

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1), die dadurch charakterisiert ist, dass R² gleich H ist.

- 5 In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1), die dadurch charakterisiert ist, dass R² eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist.
- 10 In noch einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (1), die dadurch charakterisiert ist, dass R² ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen darstellt.
- 15 Weiterhin bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) oder (2), dadurch charakterisiert, dass R³ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, D, F, Cl, Br, I, N(R⁵)₂, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die oben 20 genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere 25 Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R³ miteinander verknüpft sein 30 können und einen Ring bilden können.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (1a)

- 18 -



5

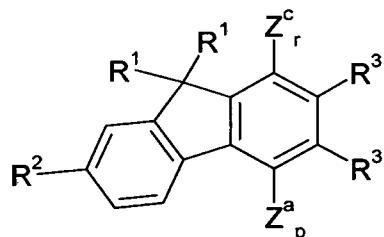
Formel (1a)

wobei obige Definitionen für die verwendeten Symbole und Indices, sowie die hierin beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen gelten.

10

Ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (2a)

15



Formel (2a)

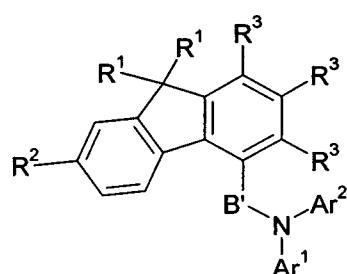
20

wobei obige Definitionen für die verwendeten Symbole und Indices, sowie die hierin beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen gelten.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (3)

30



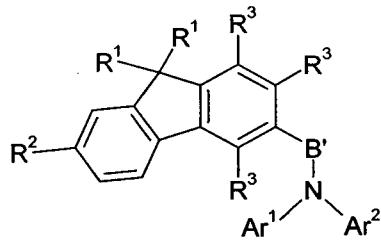
Formel (3)

35

wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

- 19 -

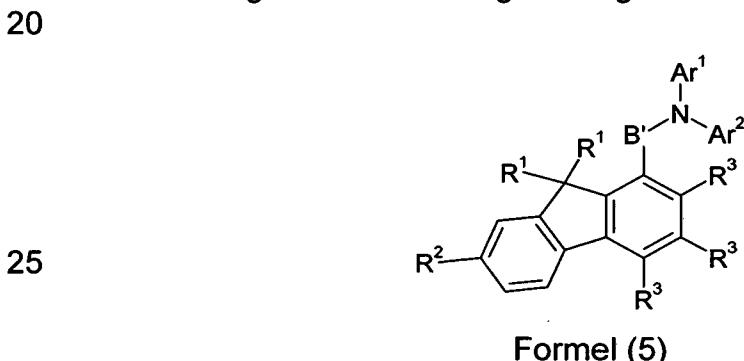
In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (4)



10 wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

Wenn sich das Amin mit den Gruppen Ar¹ und Ar² in der Position 3 des Fluorens befindet ist besonders bevorzugt, wenn die Gruppe Ar¹ bzw. die Gruppe Ar² keine Verbrückung über Sauerstoff aufweist, da die Verwendung dieser Verbindungen in OLEDs zu besonders vorteilhaften Leistungsdaten führen.

15 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (5)

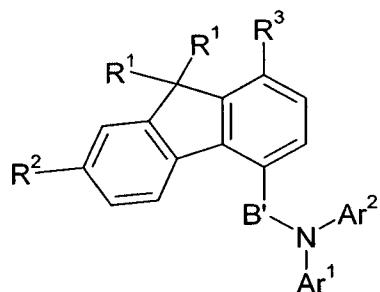


wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

30 In einer ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (6)

35

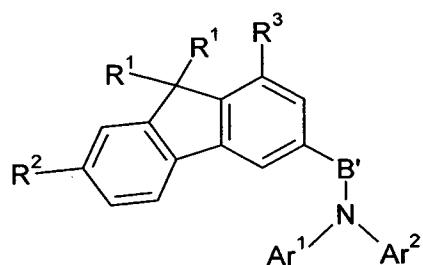
- 20 -



Formel (6)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

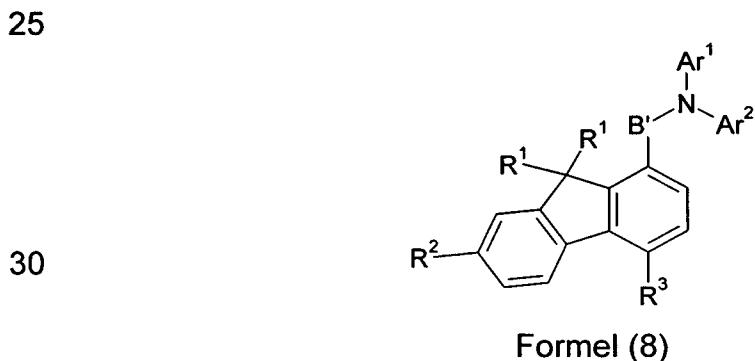
- 10 In einer weiterhin ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (7)



Formel (7)

- 20 wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

In einer weiterhin ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (8)



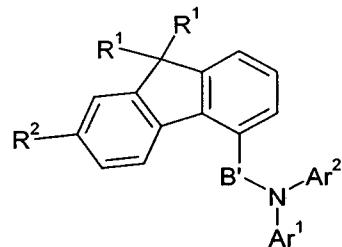
Formel (8)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

35

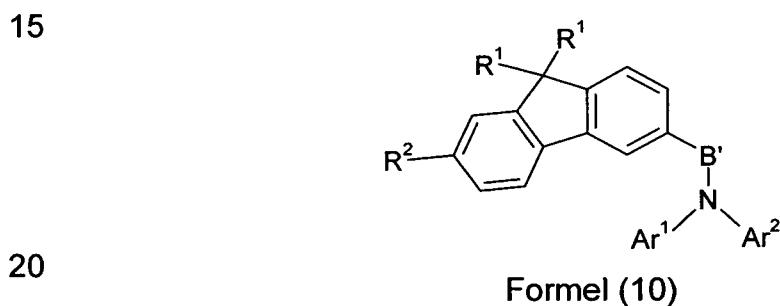
- 21 -

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (9)



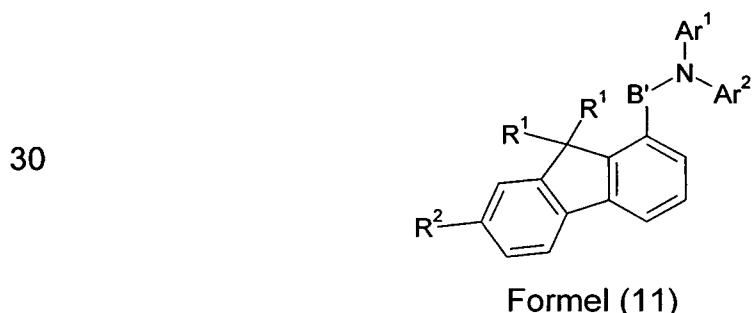
10 wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

In einer weiterhin ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (10)



wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

25 In einer weiterhin ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (11)

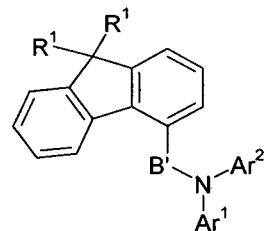


35 wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

- 22 -

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (12)

5



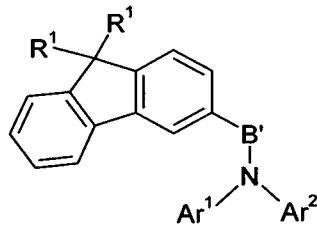
Formel (12)

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

In einer weiterhin insbesondere bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (13)

15



20

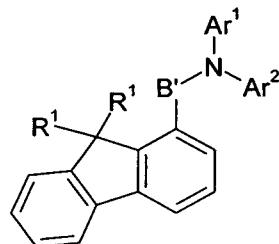
Formel (13)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

25

In einer weiterhin insbesondere bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (14)

30



Formel (14)

35

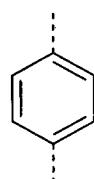
wobei für die verwendeten Symbole und Indices obige Definitionen gelten.

- 23 -

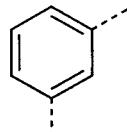
Weiterhin bevorzugt ist eine Verbindung der oben angegebenen Formeln (1) bis (14) in denen B' ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (15) bis (36b), wobei diese Gruppen noch durch ein oder mehrere voneinander unabhängige Reste R⁴ substituiert sein können und wobei R⁴ wie oben angegeben definiert ist.

5

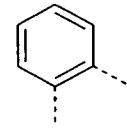
10



Formel (15)

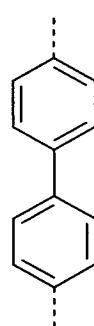


Formel (16)

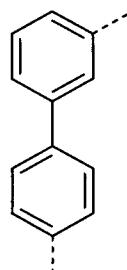


Formel (17)

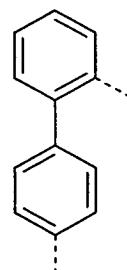
15



Formel (18)



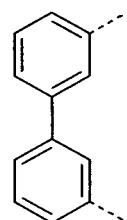
Formel (19)



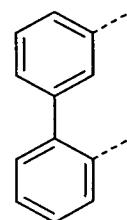
Formel (20)

20

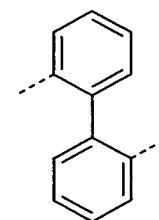
25



Formel (21)

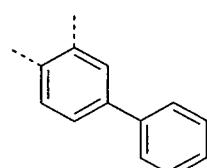


Formel (22)

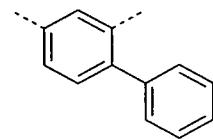


Formel (23)

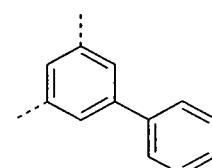
30



Formel (24)



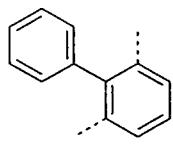
Formel (25)



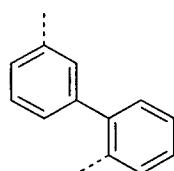
Formel (26)

35

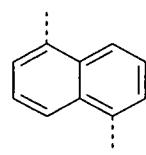
- 24 -



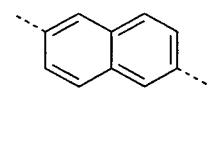
Formel (27)



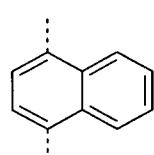
Formel (28)



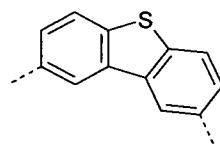
Formel (29)



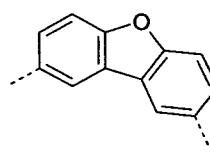
Formel (30)



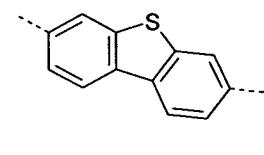
Formel (31)



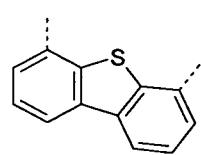
Formel (32)



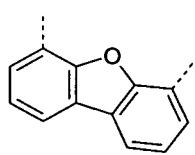
Formel (33)



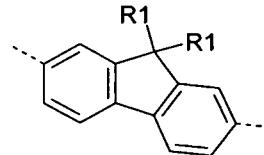
Formel (34)



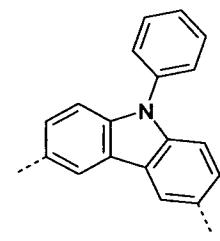
Formel (35)



Formel (36)



Formel (36a)



Formel (36b)

wobei die gestrichelten Linien die Verknüpfungspositionen kennzeichnen.

25

Ganz bevorzugt ist eine Verbindung der oben angegebenen Formeln (1) bis (14) in denen B' ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (15) bis (36b), wobei diese Gruppen in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform unsubstituiert sind.

30

Ganz besonders bevorzugt ist eine Verbindung der oben angegebenen Formeln (1) bis (14) in denen B' den Formeln (15) bis (17) entspricht, wobei diesen Gruppen bevorzugt unsubstituiert ist.

35

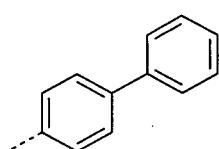
- 25 -

Bevorzugt sind Ar¹ und Ar² bevorzugt ausgewählt aus einer Phenyl-, Phenyl-Pyridyl-, Phenyl-Naphthyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein können, wobei zwei der aromatischen oder heteroaromatischen Ringe in Ar¹ durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- zusätzlich verbrückt sein können bzw. zwei der aromatischen oder heteroaromatischen Ringe in Ar² durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- zusätzlich verbrückt sein können, wobei bevorzugt ist, wenn keine zusätzliche Verbrückung vorliegt, und wobei ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring aus Ar¹ mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring aus Ar² durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, -Si(R⁶)₂-, -NR⁶- oder -C(R⁶)₂- verbrückt sein kann, wobei unverbrückte Gruppen Ar¹ und Ar² bevorzugt sind und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthält.

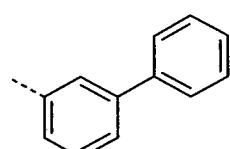
15

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar¹ und Ar² ausgewählt aus der folgenden Gruppen der Formeln (37) bis (122g), die mit einem oder mehreren Resten R⁶ substituiert sein können und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthält.

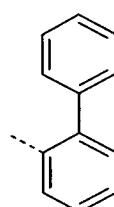
25



Formel (37)

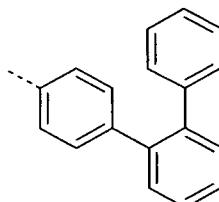


Formel (38)

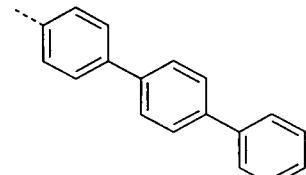


Formel (39)

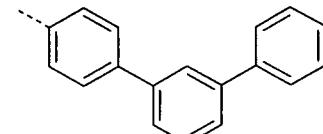
30



Formel (40)



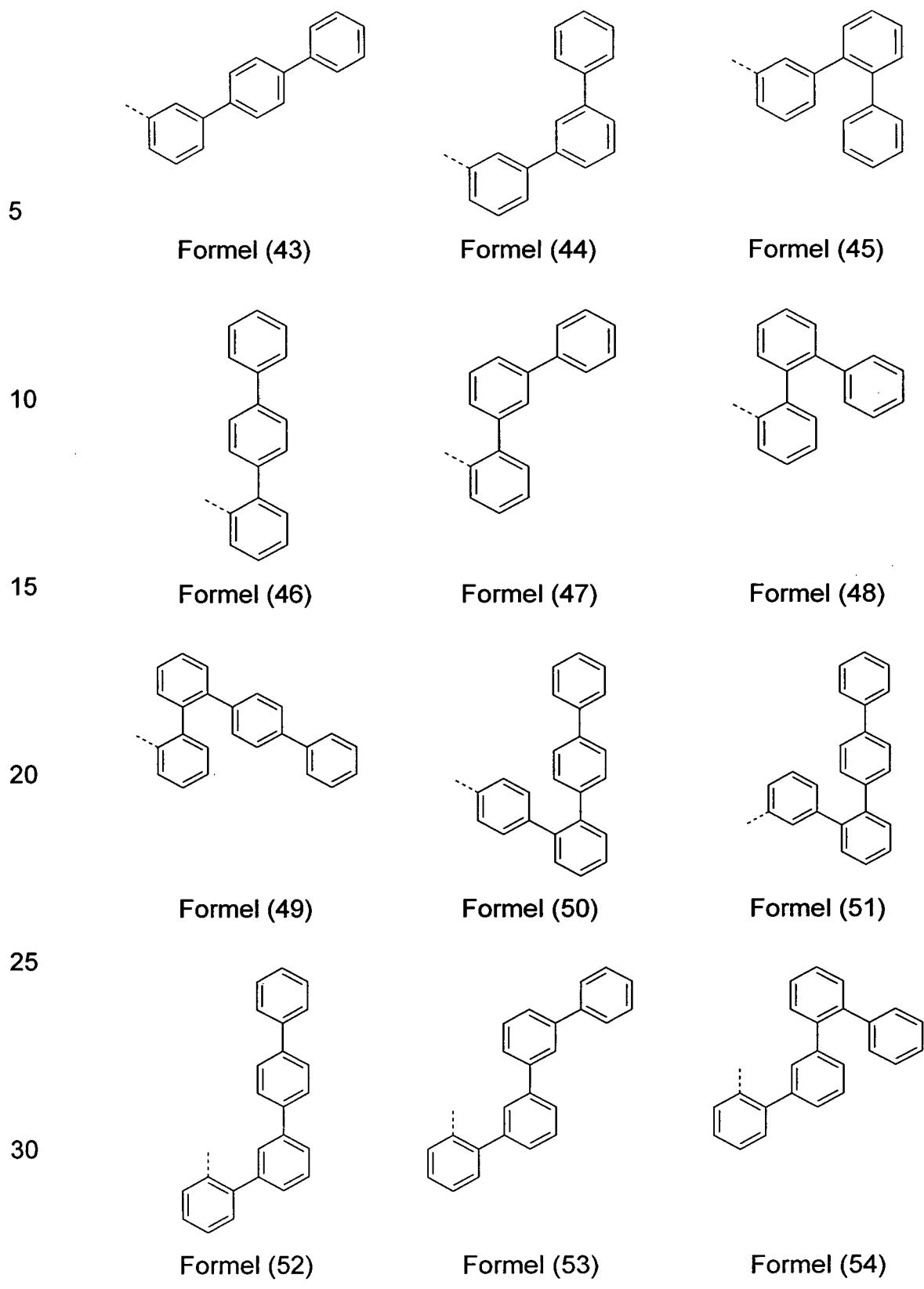
Formel (41)



Formel (42)

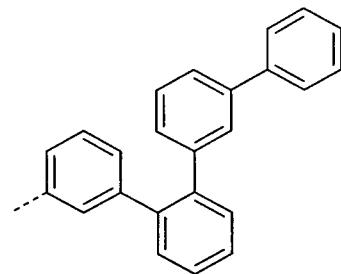
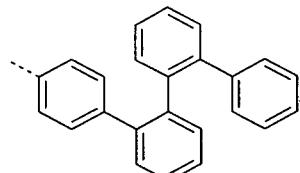
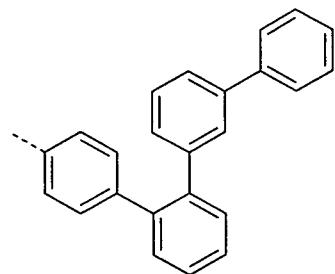
35

- 26 -



- 27 -

5

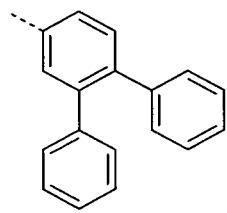
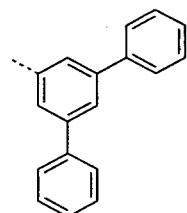
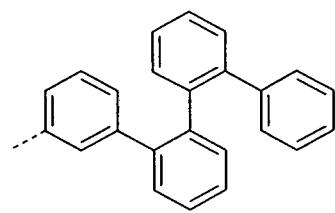


Formel (55)

Formel (56)

Formel (57)

10

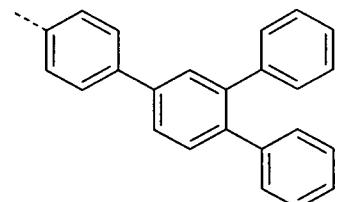
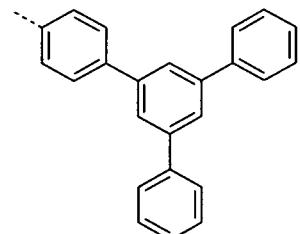
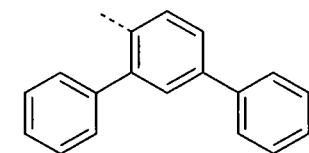


15

Formel (58)

Formel (59)

Formel (60)

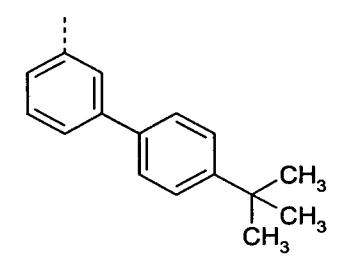
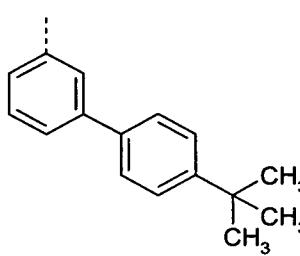
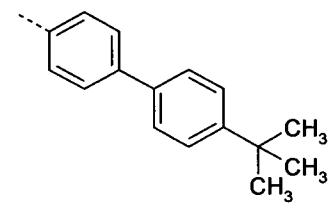


20

Formel (61)

Formel (62)

Formel (63)



30

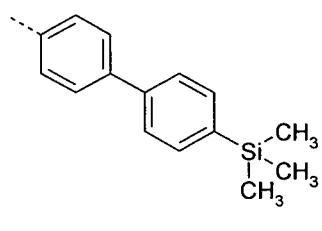
Formel (64)

Formel (65)

Formel (66)

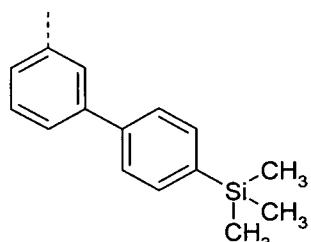
35

- 28 -

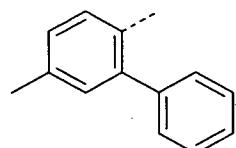


5

Formel (67)

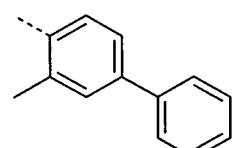


Formel (68)

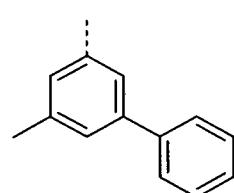


Formel (69)

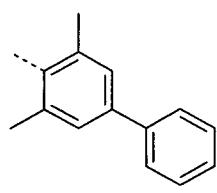
10



Formel (70)

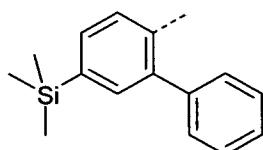


Formel (71)

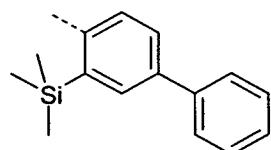


Formel (72)

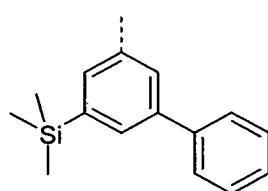
15



Formel (73)

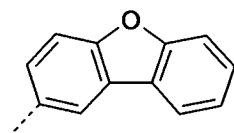


Formel (74)

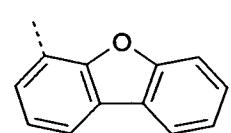


Formel (75)

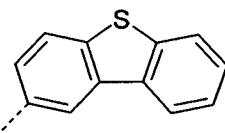
20



Formel (76)

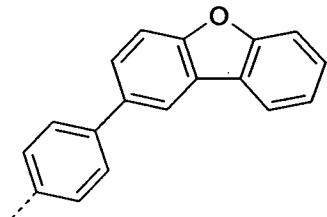
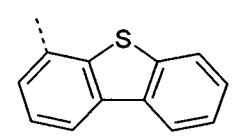


Formel (77)

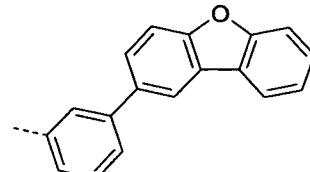


Formel (78)

25



Formel (80)



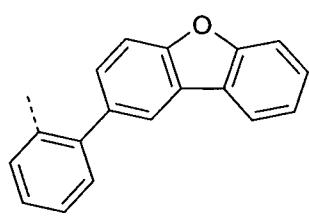
Formel (81)

30

Formel (79)

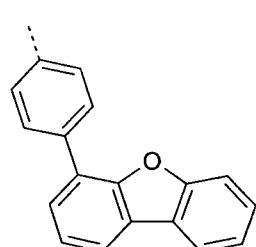
35

- 29 -

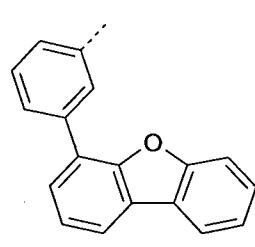


5

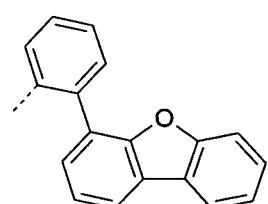
Formel (82)



Formel (83)

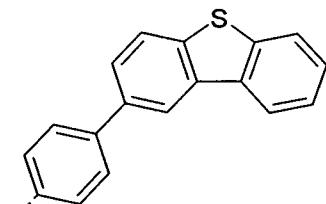


Formel (84)

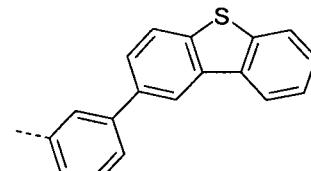


10

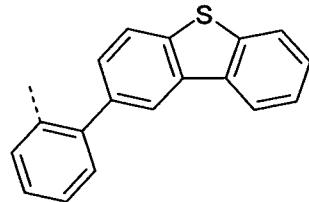
Formel (85)



Formel (86)

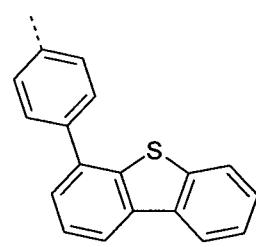


Formel (87)

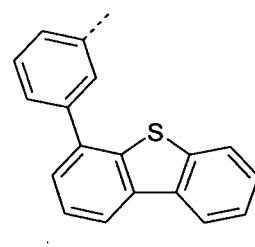


15

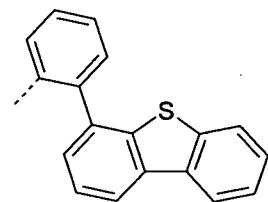
Formel (88)



Formel (89)

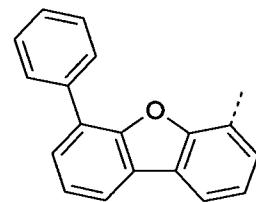


Formel (90)

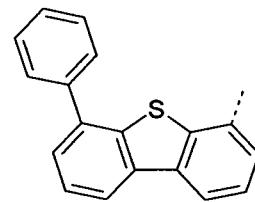


20

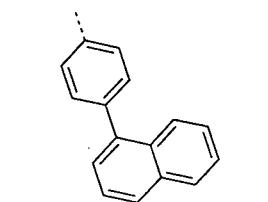
Formel (91)



Formel (92)

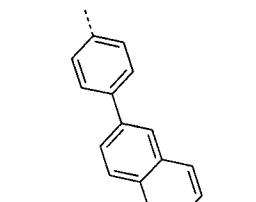


Formel (93)

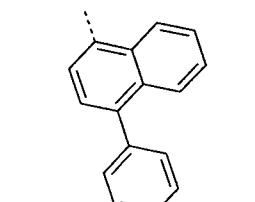


25

Formel (94)



Formel (95)

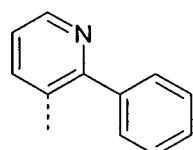


Formel (96)

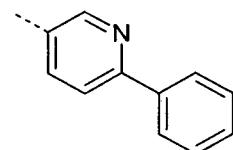
30

35

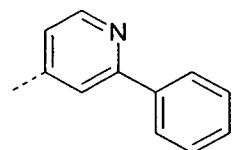
- 30 -



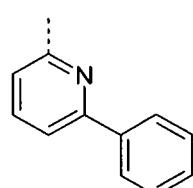
Formel (97)



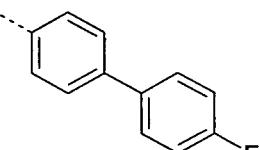
Formel (98)



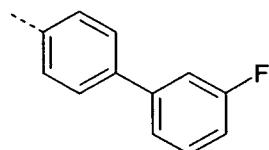
Formel (99)



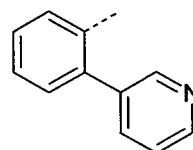
Formel (100)



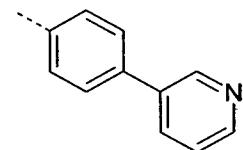
Formel (101)



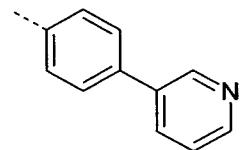
Formel (102)



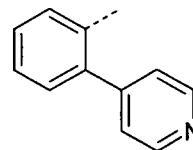
Formel (103)



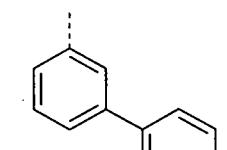
Formel (104)



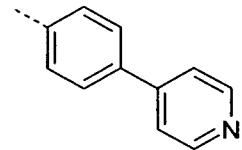
Formel (105)



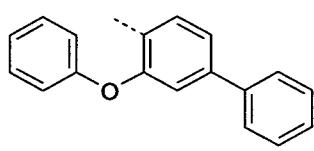
Formel (106)



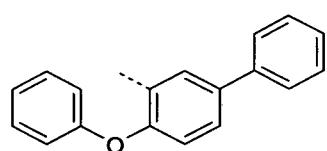
Formel (107)



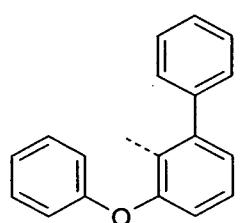
Formel (108)



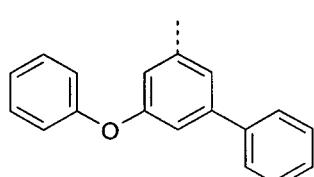
Formel (109)



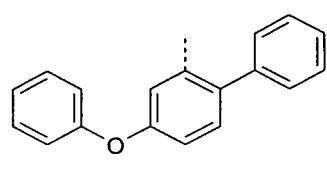
Formel (110)



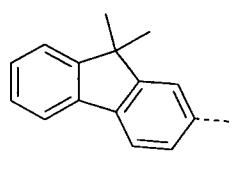
Formel (111)



Formel (112)

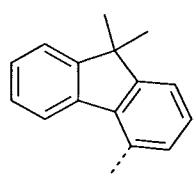


Formel (113)



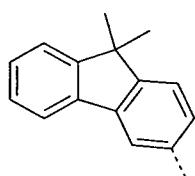
Formel (114)

- 31 -

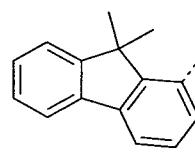


5

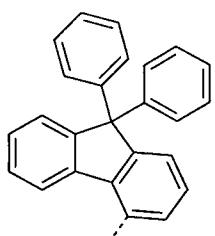
Formel (115)



Formel (116)

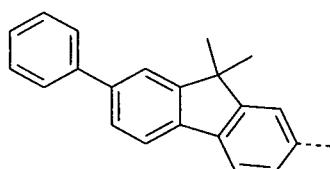


Formel (117)

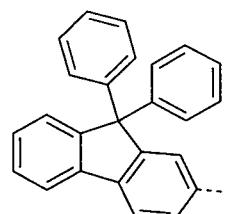


10

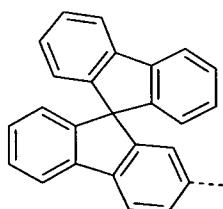
Formel (118)



Formel (119)

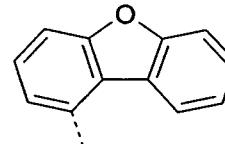
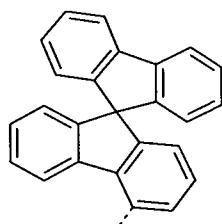


Formel (120)

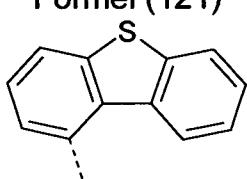


15

Formel (121)

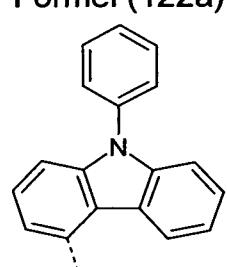
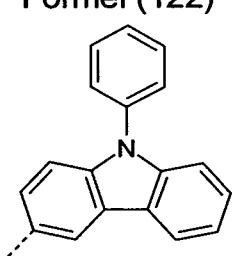


Formel (122a)

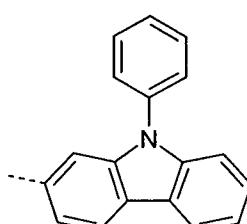


20

Formel (122b)

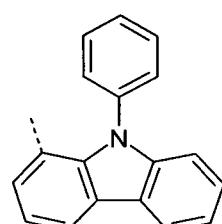


Formel (122d)

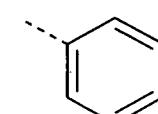


25

Formel (122e)



Formel (122f)



Formel (122g)

35

- 32 -

wobei die gestrichelte Linie die Verknüpfungsposition zum Stickstoffatom kennzeichnet.

Die wenigstens eine Fluorengruppe der Gruppen Ar¹ und Ar² ist in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung direkt an das 5 Stickstoffatom der Gruppen Z^a₁, Z^b₁ oder Z^c₁ gebunden. Ganz bevorzugt ist, wenn die wenigstens eine Fluorengruppe der Gruppen Ar¹ und Ar² über dessen Positionen 1, 2, 3 und 4 an das Stickstoffatom der Gruppen Z^a₁, Z^b₁ oder Z^c₁ gebunden ist, wobei die Bindung über die Position 2 ganz besonders bevorzugt ist.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer bevorzugten Ausführungsform eine Verbindung der allgemeinen Formel (6), wobei für die verwendeten Symbole gilt, dass

15

R¹

bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ 20 substituiert sein können oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 25 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

R²

gleich H, eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen 30 ist, wobei die Gruppen durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann;

35

- 33 -

R³

gleich H, D, F, Cl, Br, I, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ 5 substituiert sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine 10 Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R³ miteinander verknüpft sein können und einen Ring 15 bilden können;

B'

ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (15) bis (36), bevorzugt (15) bis (17), wobei diese Gruppen noch durch ein oder mehrere 20 voneinander unabhängige Reste R⁴ substituiert sein können und wobei R⁴ wie oben angegeben definiert ist;

Ar¹, Ar²

eine Phenyl-, Phenyl-Pyridyl-, Phenyl-Naphthyl-, Biphenyl-, 25 Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe sind, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein können, wobei zwei der aromatischen oder heteroaromatischen Ringe in Ar¹ durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- zusätzlich verbrückt sein können bzw. zwei 30 der aromatischen oder heteroaromatischen Ringe in Ar² durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, C(R⁶)₂ oder -Si(R⁶)₂- zusätzlich verbrückt sein können, wobei bevorzugt ist, wenn keine zusätzliche Verbrückung vorliegt, und wobei ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring aus Ar¹ mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring 35 aus Ar² durch eine bivalente Gruppe -O-, -S-, -Si(R⁶)₂-,-NR⁶- oder -

- 34 -

$C(R^6)_2$ - verbrückt sein kann, wobei unverbrückte Gruppen Ar^1 und Ar^2 bevorzugt sind und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar^1 und Ar^2 eine Fluorengruppe enthält.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft in einer ganz bevorzugten Ausführungsform eine Verbindung der allgemeinen Formel (6), wobei für die verwendeten Symbole gilt, dass

R^1

10 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die genannte Gruppe mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, wobei die beiden 15 Reste R^1 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

R^2

20 gleich H, eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Gruppen durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein 25 oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann;

R^3

30 gleich H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, wobei R^3 gleich H insbesondere bevorzugt ist;

B'

35 eine Phenylengruppe ist;

- 35 -

Ar¹, Ar²

eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe sind, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein können, wobei die Ringe in Ar¹ und Ar² unverbrückt sind, insbesondere bevorzugt sind Ar¹ und Ar² eine Biphenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein kann und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthält.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform eine Verbindung der allgemeinen Formel (6), wobei für die verwendeten Symbole gilt, dass

R¹

15 bei jedem Auftreten gleich ist und eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt eine Methylgruppe oder Ethylgruppe, ist, wobei die genannte Gruppe mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann oder eine Phenyl-, Biphenyl, Pyridylgruppe, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, 20 darstellt, wobei die beiden Alkylgruppen nach R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

25 R²

gleich H, eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Gruppen durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring- 30 system mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann;

R³

gleich H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder

- 36 -

mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei R³ gleich H insbesondere bevorzugt ist;

B'

eine Phenylengruppe ist;

5

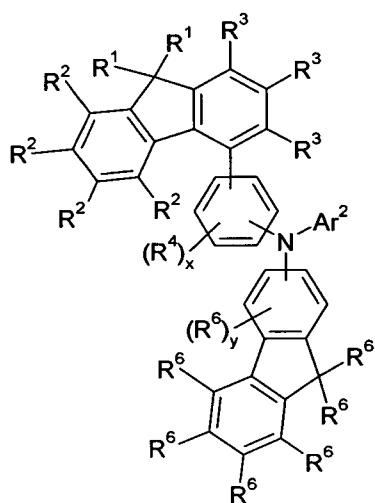
Ar¹, Ar²

eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe sind, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein können, wobei die Ringe in Ar¹ und Ar² unverbrückt sind, insbesondere bevorzugt sind Ar¹ und Ar² eine Biphenylgruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein kann und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthält.

10

15 Besonders bevorzugt ist folglich eine Verbindung der allgemeinen Formel (123)

20



25

30 Formel (123)

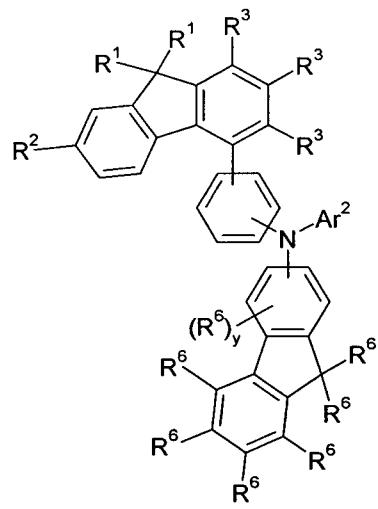
wobei x gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und wobei y gleich 0, 1, 2 oder 3 ist.

Weiterhin bevorzugt ist auch eine Verbindung der allgemeinen Formel

35

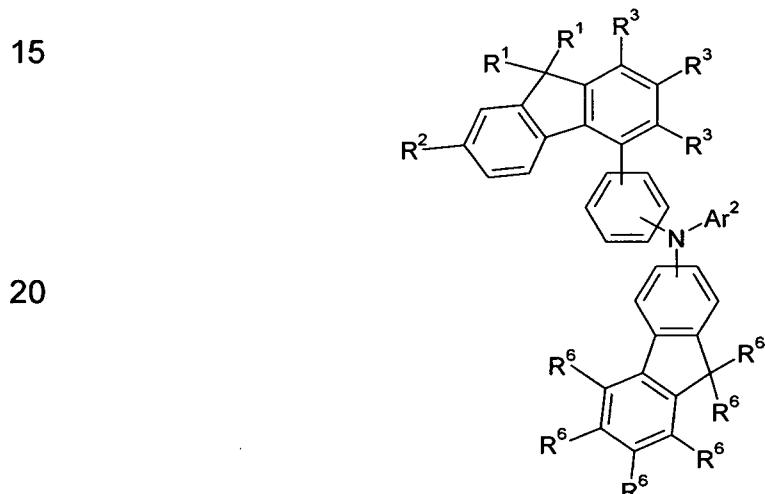
(124)

- 37 -



Formel (124)

Noch bevorzugter ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (125)



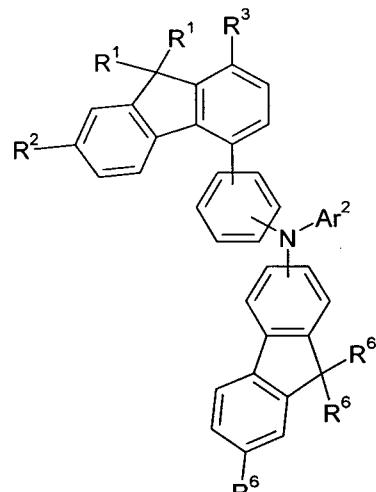
Formel (125)

Noch mehr bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (126)

30

35

- 38 -



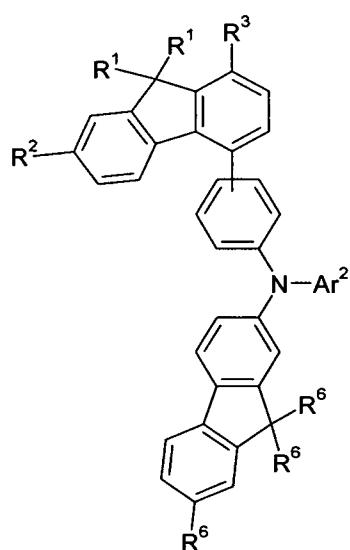
5

10

Formel (126)

Und noch mehr bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel
(127)

15



20

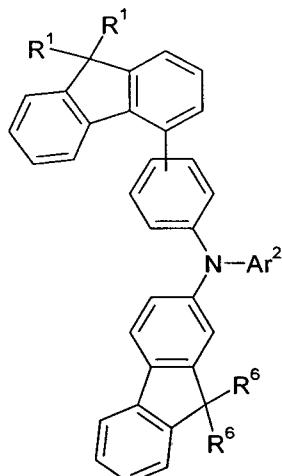
25

Formel (127)

Schließlich stellt die Verbindung der folgenden Formel (128) eine
30 insbesonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar

35

- 39 -



5

10

Formel (128)

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eine Verbindung der allgemeinen Formel (8), wobei für die verwendeten Symbole gilt, dass

15

R¹

bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

R²

gleich H, eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Gruppen durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann;

35

- 40 -

R^3

gleich H, D, F, Cl, Br, I, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R^3 miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können;

B'

ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (15) bis (36), bevorzugt (15) bis (17), wobei diese Gruppen noch durch ein oder mehrere voneinander unabhängige Reste R^4 substituiert sein können und wobei R^4 wie oben angegeben definiert ist;

Ar^1, Ar^2

eine Phenyl-, Phenyl-Pyridyl-, Phenyl-Naphthyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe sind, die mit einem oder mehreren Resten R^6 , die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein können, wobei zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe in Ar^1 durch eine bivalente Gruppe -O-, -S--, C(R^6)₂ oder -Si(R^6)₂- zusätzlich verbrückt sein können bzw. zwei der aromatischen oder heteroaromatischen Ringe in Ar^2 durch eine bivalente Gruppe -O-, -S--, C(R^6)₂ oder -Si(R^6)₂- zusätzlich verbrückt sein können, wobei bevorzugt ist, wenn keine zusätzliche Verbrückung vorliegt, und wobei ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring aus Ar^1 mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring aus Ar^2 durch eine bivalente Gruppe -O-, -

- 41 -

S-, -Si(R⁶)₂-, -NR⁶- oder -C(R⁶)₂- verbrückt sein kann, wobei unverbrückte Gruppen Ar¹ und Ar² bevorzugt sind und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorenguppe enthält.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft in einer ganz bevorzugten Ausführungsform eine Verbindung der allgemeinen Formel (8), wobei für die verwendeten Symbole gilt, dass

R¹

- 10 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die genannte Gruppe mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

20 R²

- gleich H, eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Gruppen durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann;

R³

- 30 gleich H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei R³ gleich H insbesondere bevorzugt ist;

B'

- 35 eine Phenylengruppe ist;

Ar¹, Ar²

5 eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe sind,
die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden
voneinander sein können, substituiert sein können, wobei die Ringe
in Ar¹ und Ar² nicht zusätzlich verbrückt sind, insbesondere bevorzugt
sind Ar¹ und Ar² eine Biphenylgruppe, die mit einem oder mehreren
Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können,
substituiert sein kann und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen
10 Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform eine Verbindung der allgemeinen Formel (8), wobei für die verwendeten Symbole gilt, dass

15

R¹

20 bei jedem Auftreten gleich ist und eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt eine Methylgruppe oder Ethylgruppe, ist, wobei die genannte Gruppe mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann oder eine Phenyl-, Biphenyl, Pyridylgruppe, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, darstellt, wobei die beiden Alkylgruppen nach R¹ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei 25 Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

R²

gleich H, eine geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen 30 ist, wobei die Gruppen durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring- system mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann;

35

- 43 -

R³

gleich H oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, wobei R³ gleich H insbesondere bevorzugt ist;

5

B'

eine Phenylengruppe ist;

Ar¹, Ar²

10 eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl- oder Quarterphenylgruppe sind, die mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein können, wobei die Ringe in Ar¹ und Ar² nicht zusätzlich verbrückt sind, insbesondere bevorzugt sind Ar¹ und Ar² eine Biphenylgruppe, die mit einem oder mehreren
15 Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sein können, substituiert sein kann und wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorengruppe enthält.

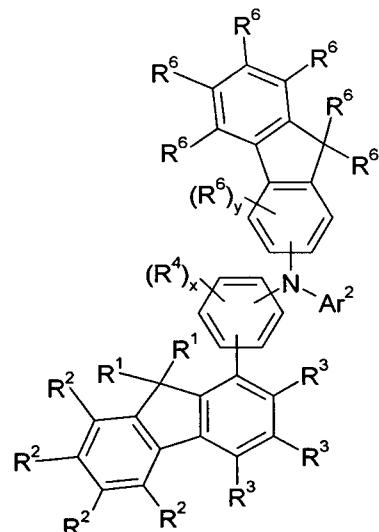
In einer insbesonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorlie-
20 gende Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (1) dadurch charakterisiert, dass es sich um Monoaminverbindungen handelt.

Besonders bevorzugt ist folglich eine Verbindung der allgemeinen Formel
25 (129)

30

35

- 44 -



5

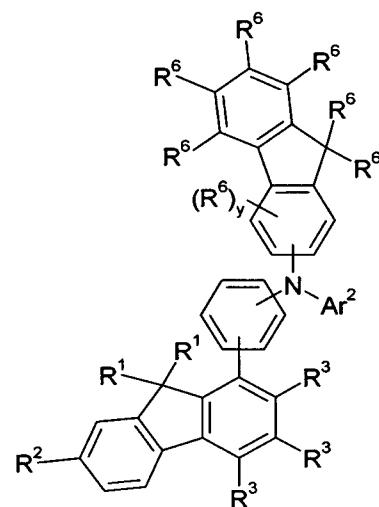
10

Formel (129)

wobei x gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und wobei y gleich 0, 1, 2 oder 3 ist.

15

Weiterhin bevorzugt ist auch eine Verbindung der allgemeinen Formel (130)



20

25

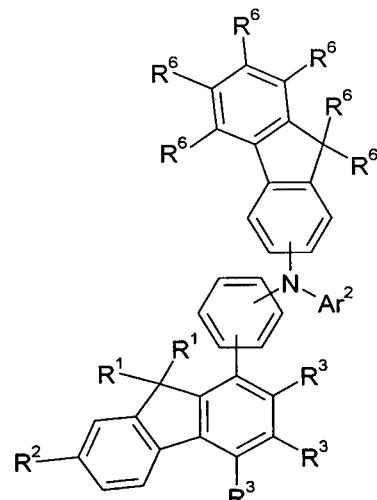
Formel (130)

30

Noch bevorzugter ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (131)

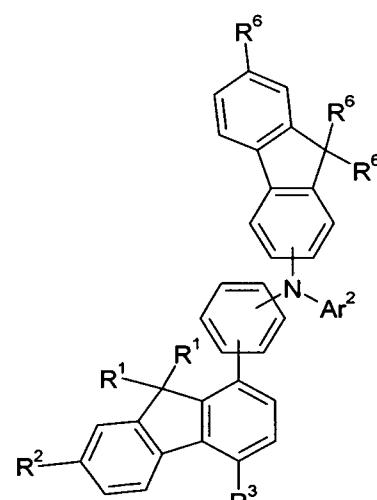
35

- 45 -



Formel (131)

Noch mehr bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (132)



Formel (132)

Und noch mehr bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (133)

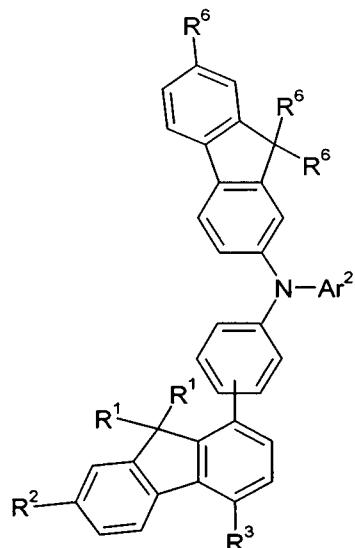
30

35

- 46 -

5

10

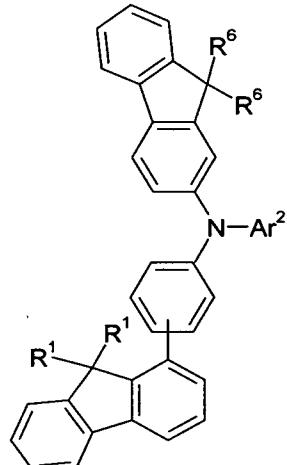


Formel (133)

Schließlich stellt die Verbindung der folgenden Formel (134) eine
15 insbesonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar

20

25

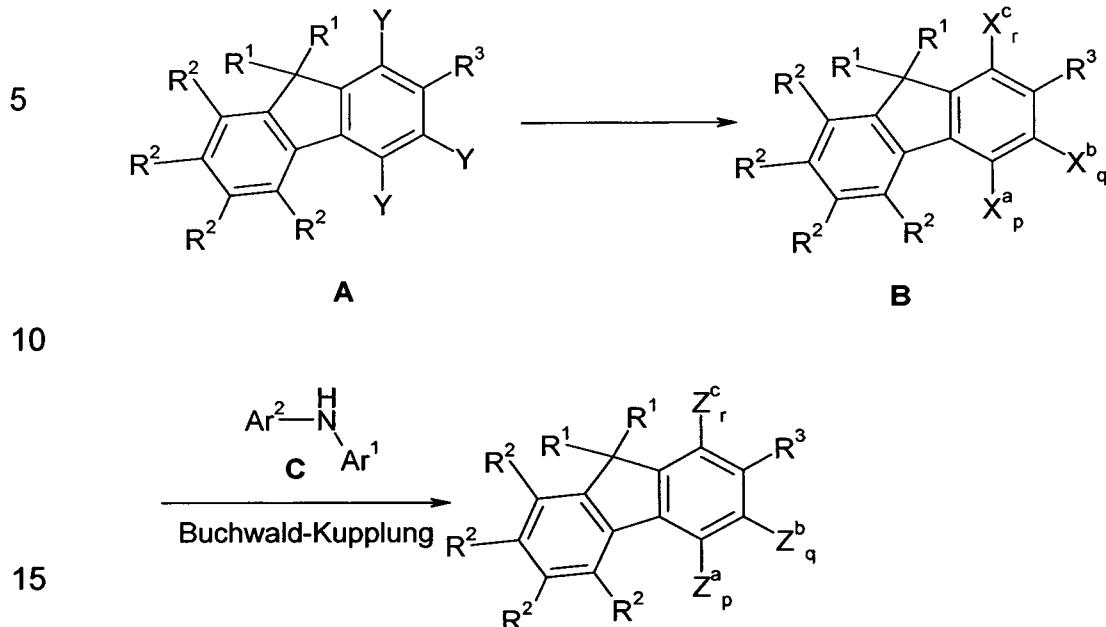


Formel (134)

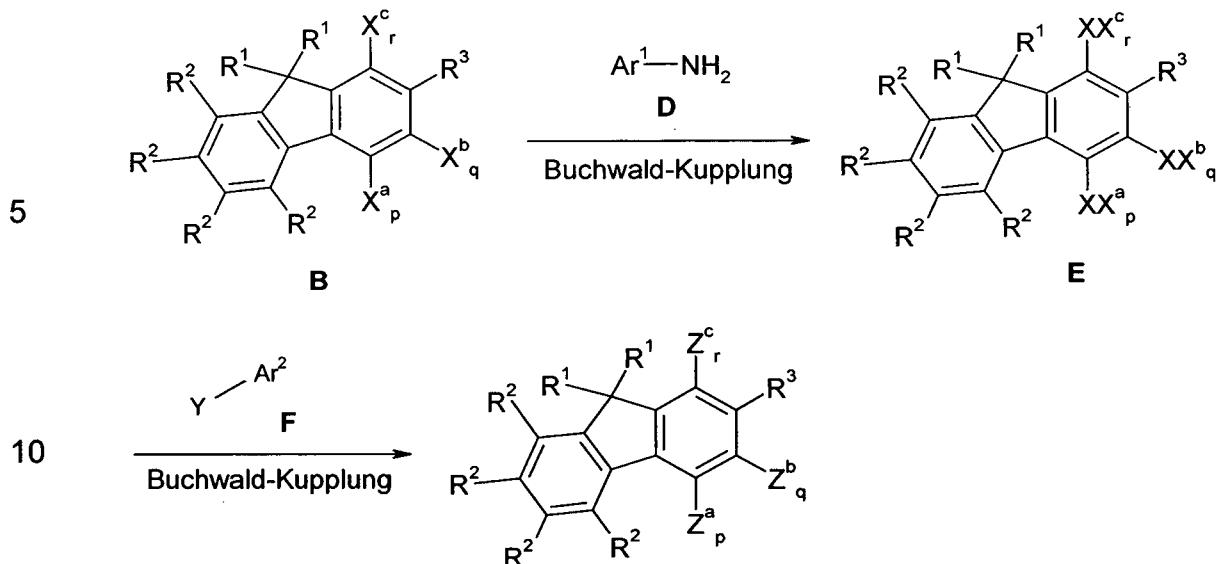
Das folgende Reaktionsschema zeigt einen bevorzugten Syntheseweg zur
30 Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1). Zur
Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen wird die Fluoren-
Verbindung A zuerst durch dem Fachmann geläufigen Methoden (wie zum
Beispiel Boronierung und Suzuki-Kupplung) in eine Verbindung B
35 umgewandelt und nach einer Buchwald-Kupplung mit einem Amin C der

- 47 -

Formel Ar¹-NH-Ar² weiter zu der erfindungsgemäßen Verbindung umgesetzt.



- 48 -



15 wobei Y wieder eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Halogen, ist;

und wobei

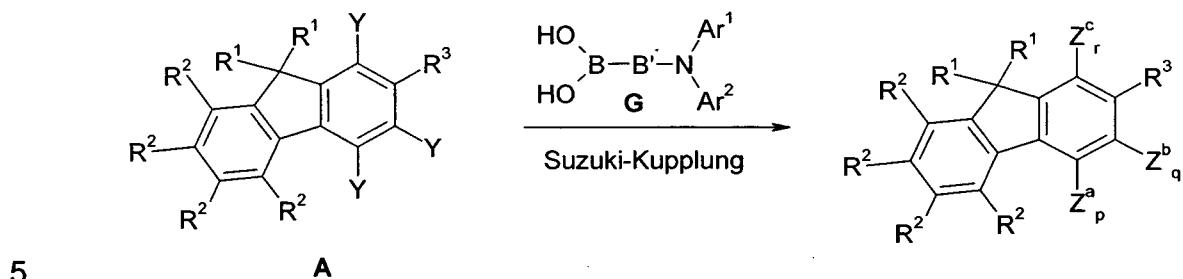
20 XX^a_0, XX^b_0, X^c_0 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gleich R^3 und
 XX^a_1, XX^b_1, XX^c_1 gleich $-B'-NH-Ar^1$ sind.

25 Ein anderer bevorzugter Syntheseweg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung wird im folgenden Reaktionsschema dargestellt.
Hierzu wird die Fluoren-Verbindung A nach einer dem Fachmann geläufigen C-C Kupplungsmethoden (wie zum Beispiel Suzuki-Kupplung) zu der erfindungsgemäßen Verbindung umgesetzt

30

35

- 49 -



5

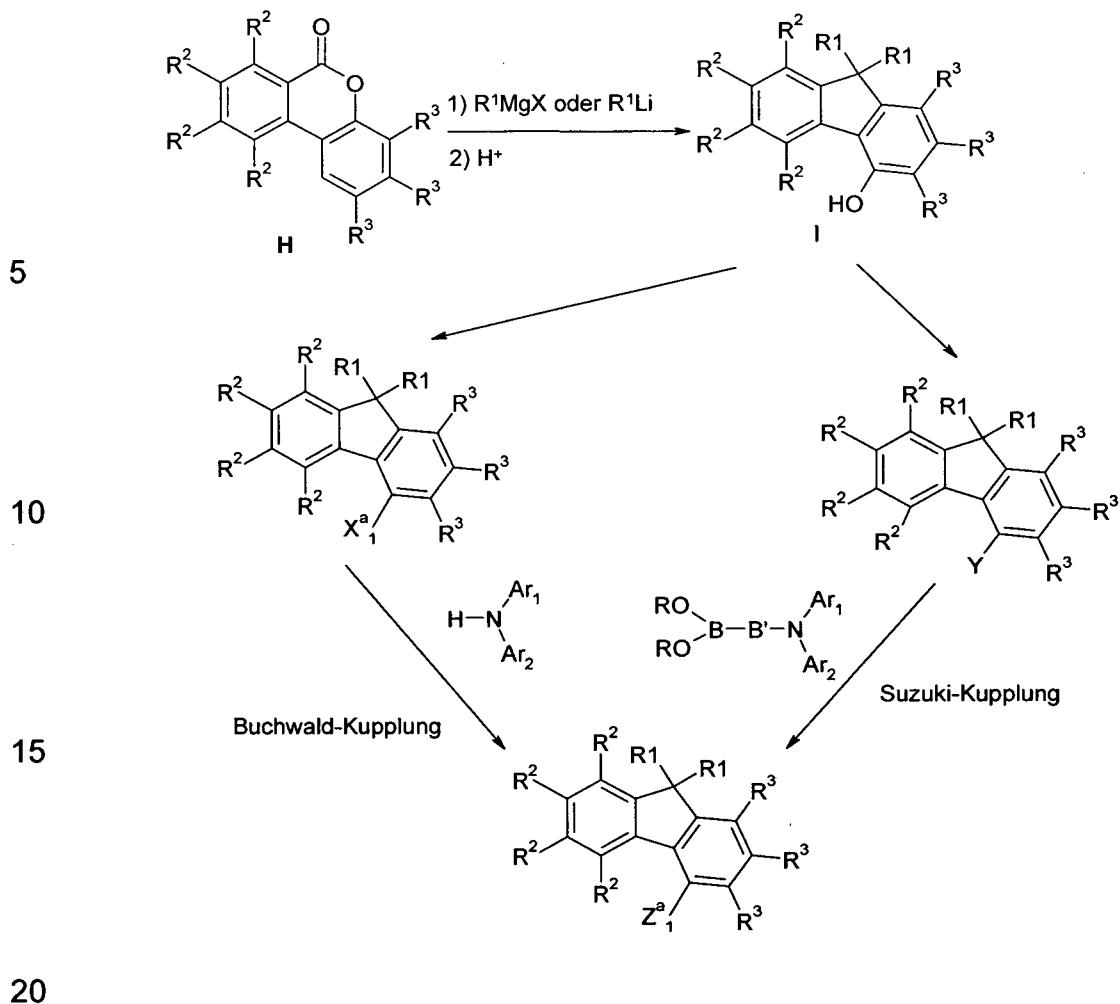
Das folgende Schema zeigt einen weiteren bevorzugten Syntheseweg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung. Hierzu dienen Benzo-
chromenone H als Ausgangspunkt. Die Addition von einem Organometallo-
Reagenz beispielweise Grignard- oder Organolithium-Reagenz und
anschließende säurekatalysierte Cyclisierung des intermediären Alkoholats
führt zu dem entsprechenden 4-Hydroxy-Fluoren I. Anschließend wird die
Hydroxygruppe in eine Abgangsgruppe Y bzw. $-B^{\prime}-Y$ ($=X^a_1$), beispielweise
in ein Triflat (TfO) oder ein Halogenid (bevorzugt Br oder Cl), umgewandelt
und nach einer dem Fachmann geläufigen Methode (C-C-Kupplung wie
Zusuki-, Negishi-, Yamamoto-, Grignard-Cross-, Stille-, Heck-Kupplung,
etc.; C-N-Kupplung wie Buchwald- Kupplung) weiter zu der
erfindungsgemäßen Verbindung umgesetzt, wobei eine Buchwald
Kupplung oder eine Suzuki Kupplung bevorzugt sind. Im Fall von X^a_1 ist
selbstverständlich lediglich Y die Abgangsgruppe.

25

30

35

- 50 -



25

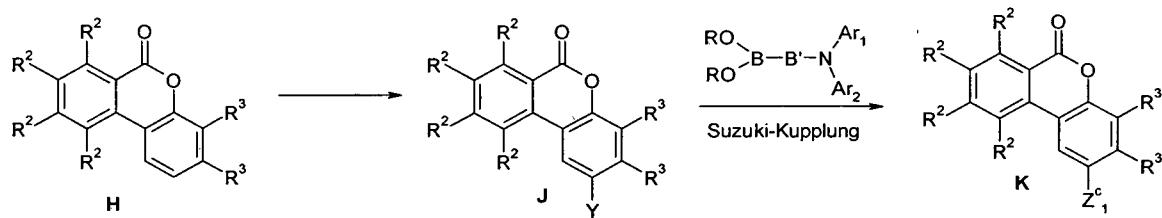
Hiedurch lassen sich Fluorene darstellen, die das Amin in der bevorzugten Position 4 aufweisen.

30

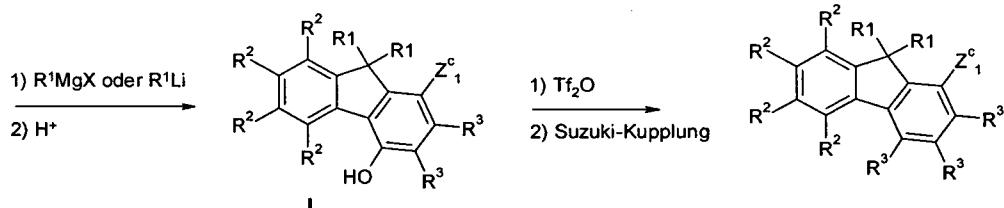
Ganz analog hierzu können erfindungsgemäß Fluorene dargestellt werden, die das Amin in Position 1 des Fluorens haben.

35

- 51 -



5



10

Die für die Suzuki-Kupplung eingesetzten Boronsäureester mit den Gruppen R sind dem Fachmann gut bekannt.

15

Synthesewege für die Ausgangs- und Zwischenverbindungen A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K und L, welche in der Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden, sind dem Fachmann geläufig. Weiterhin werden in den Ausführungsbeispielen einige explizite Syntheseverfahren im Detail dargestellt.

20

Bevorzugte Kupplungsreaktionen zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (1) sind Buchwald-Kupplungen und Suzuki-Kupplungen.

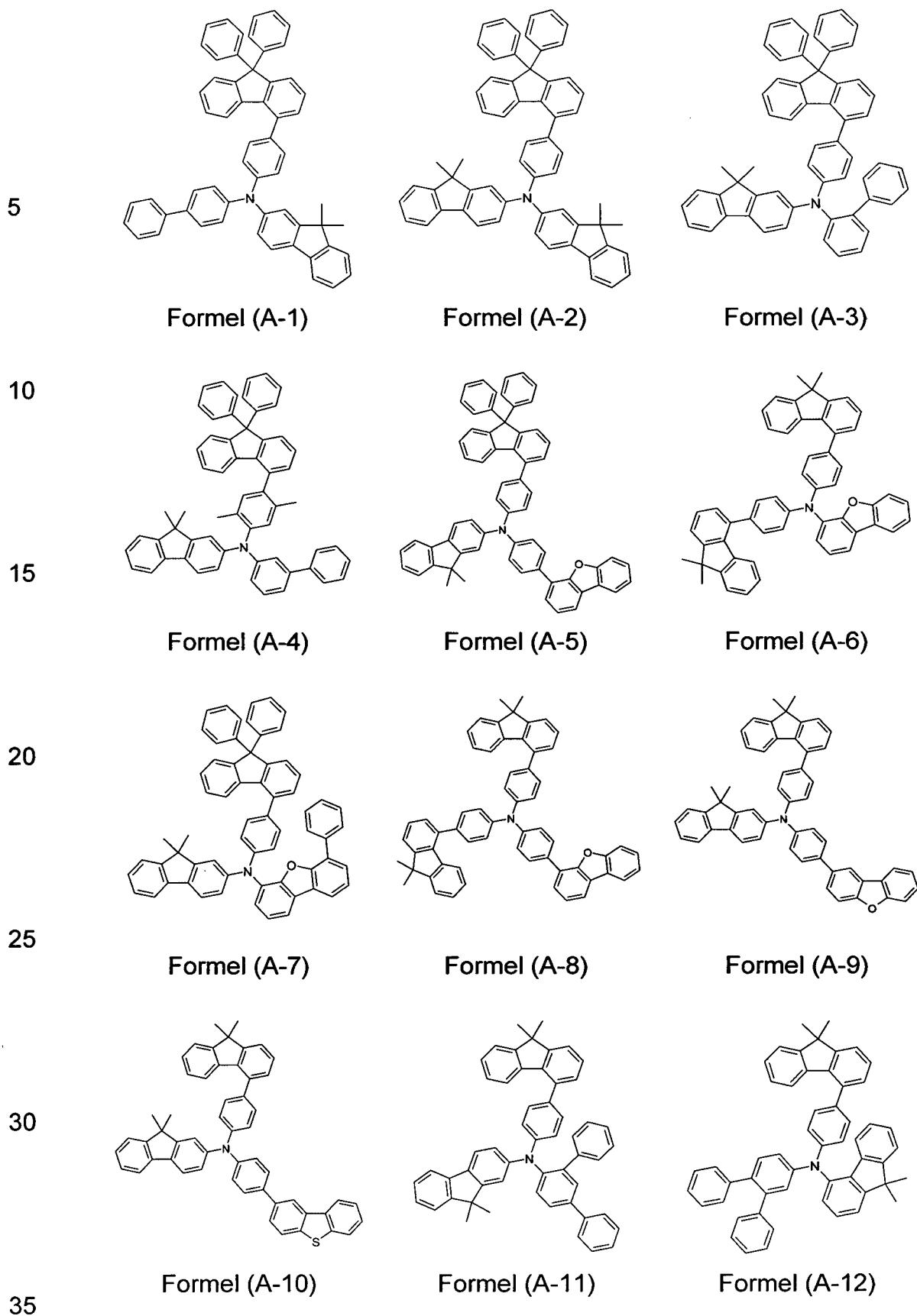
25

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle exemplarisch aufgeführt.

30

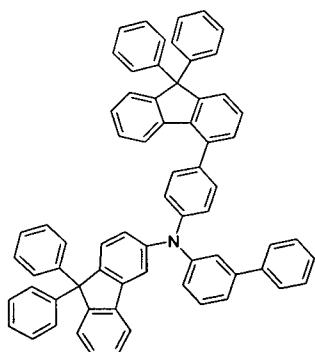
35

- 52 -

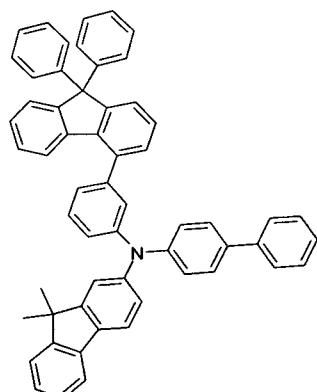


- 53 -

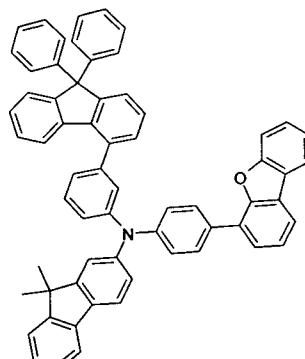
5



Formel (A-13)

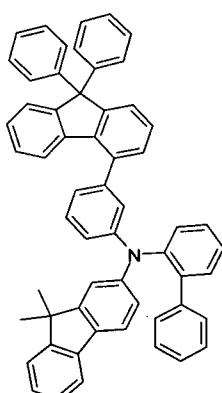


Formel (A-14)

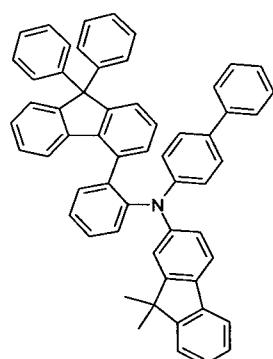


Formel (A-15)

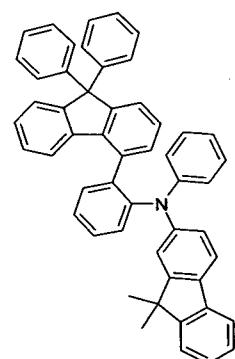
10



Formel (A-16)

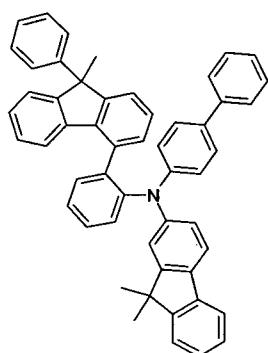


Formel (A-17)

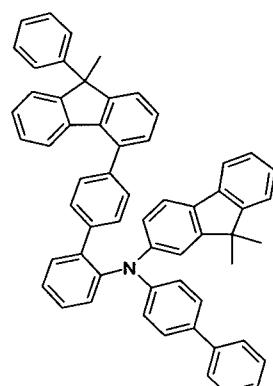


Formel (A-18)

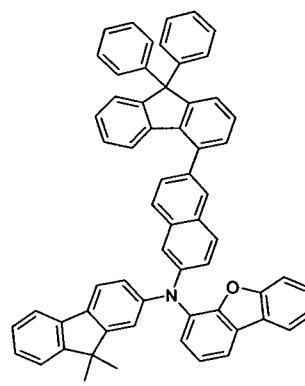
20



Formel (A-19)



Formel (A-20)



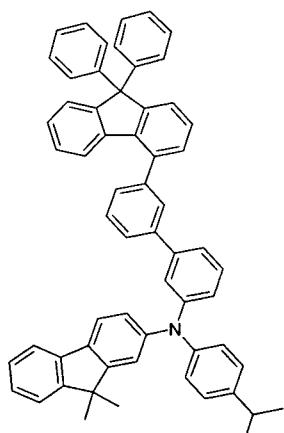
Formel (A-21)

30

35

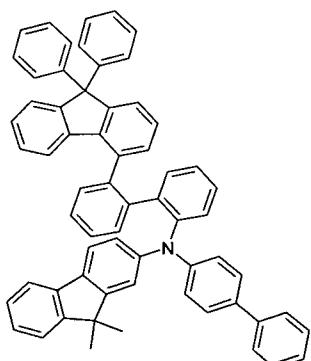
- 54 -

5

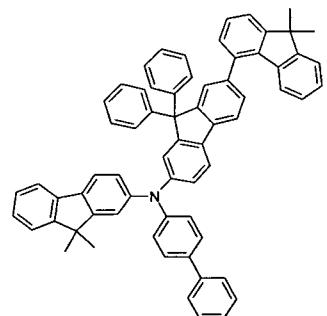


10

Formel (A-22)

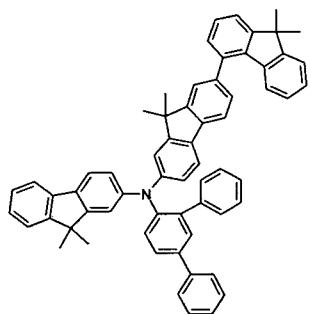


Formel (A-23)



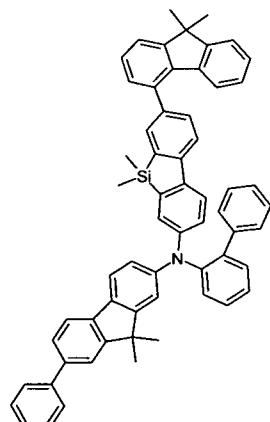
Formel (A-24)

15

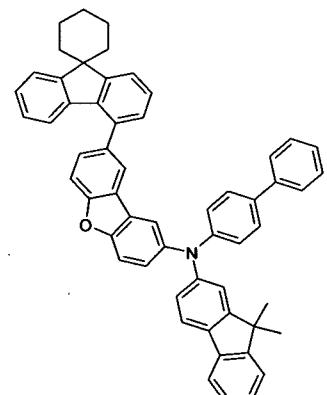


20

Formel (A-25)

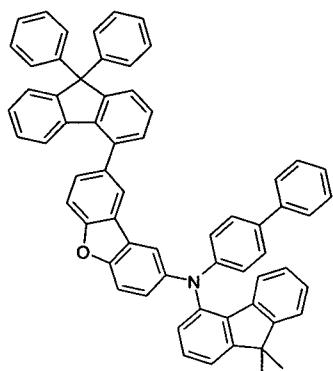


Formel (A-26)



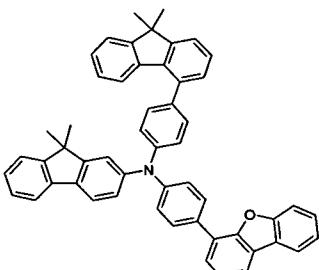
Formel (A-27)

25

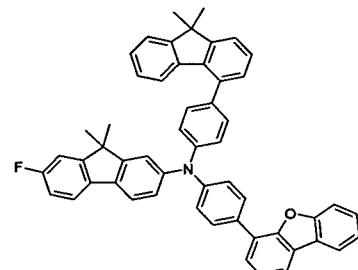


30

Formel (A-28)



Formel (A-29)

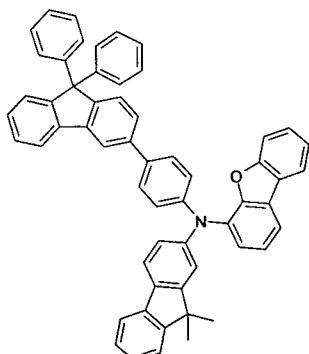


Formel (A-30)

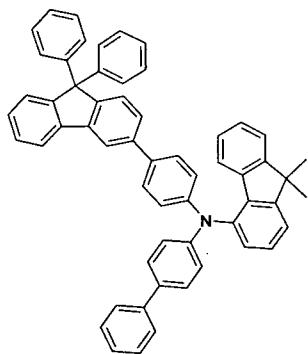
35

- 55 -

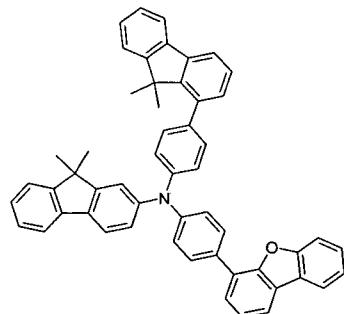
5



Formel (A-31)

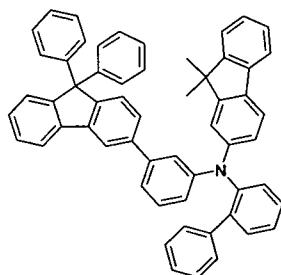


Formel (A-32)

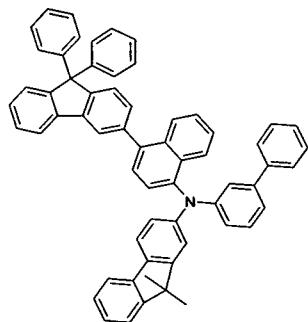


Formel (A-33)

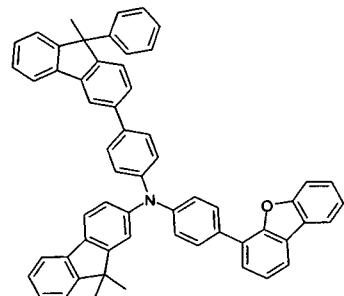
10



15

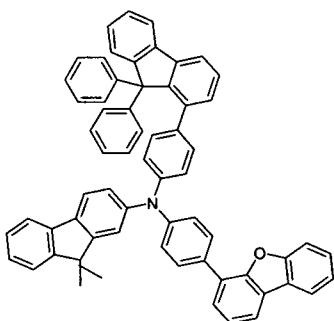


Formel (A-34)

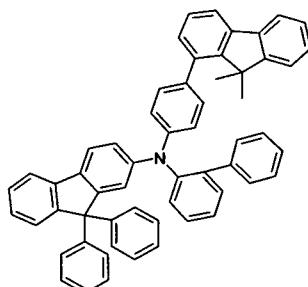


Formel (A-35)

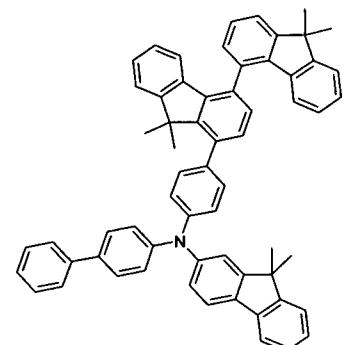
20



25



Formel (A-37)



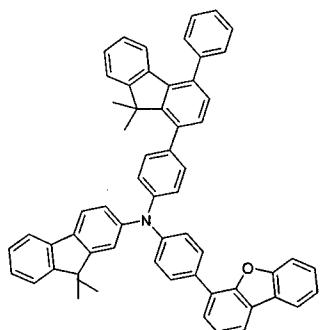
Formel (A-38)

30

35

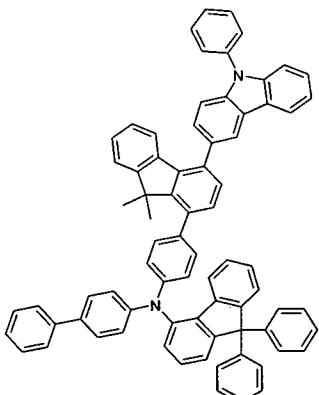
- 56 -

5

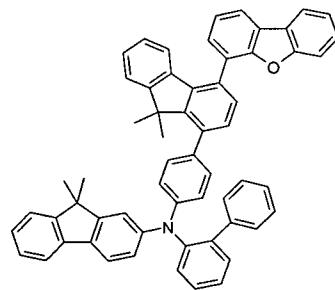


10

Formel (A-40)

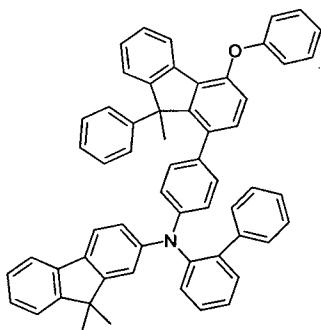


Formel (A-41)



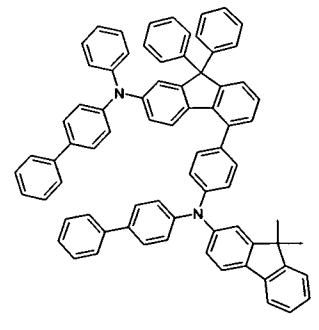
Formel (A-42)

15

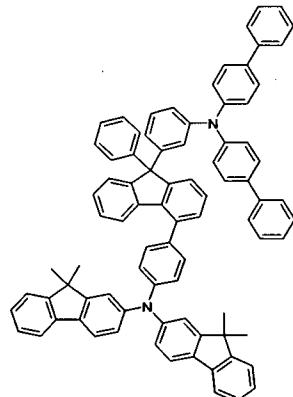


20

Formel (A-43)

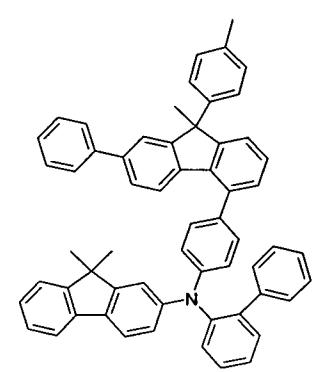


Formel (A-44)



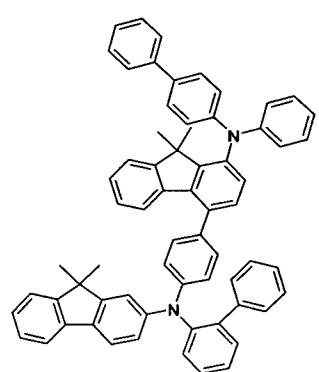
Formel (A-45)

25

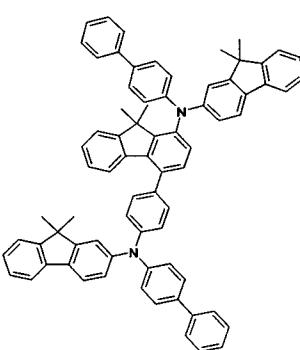


30

Formel (A-46)



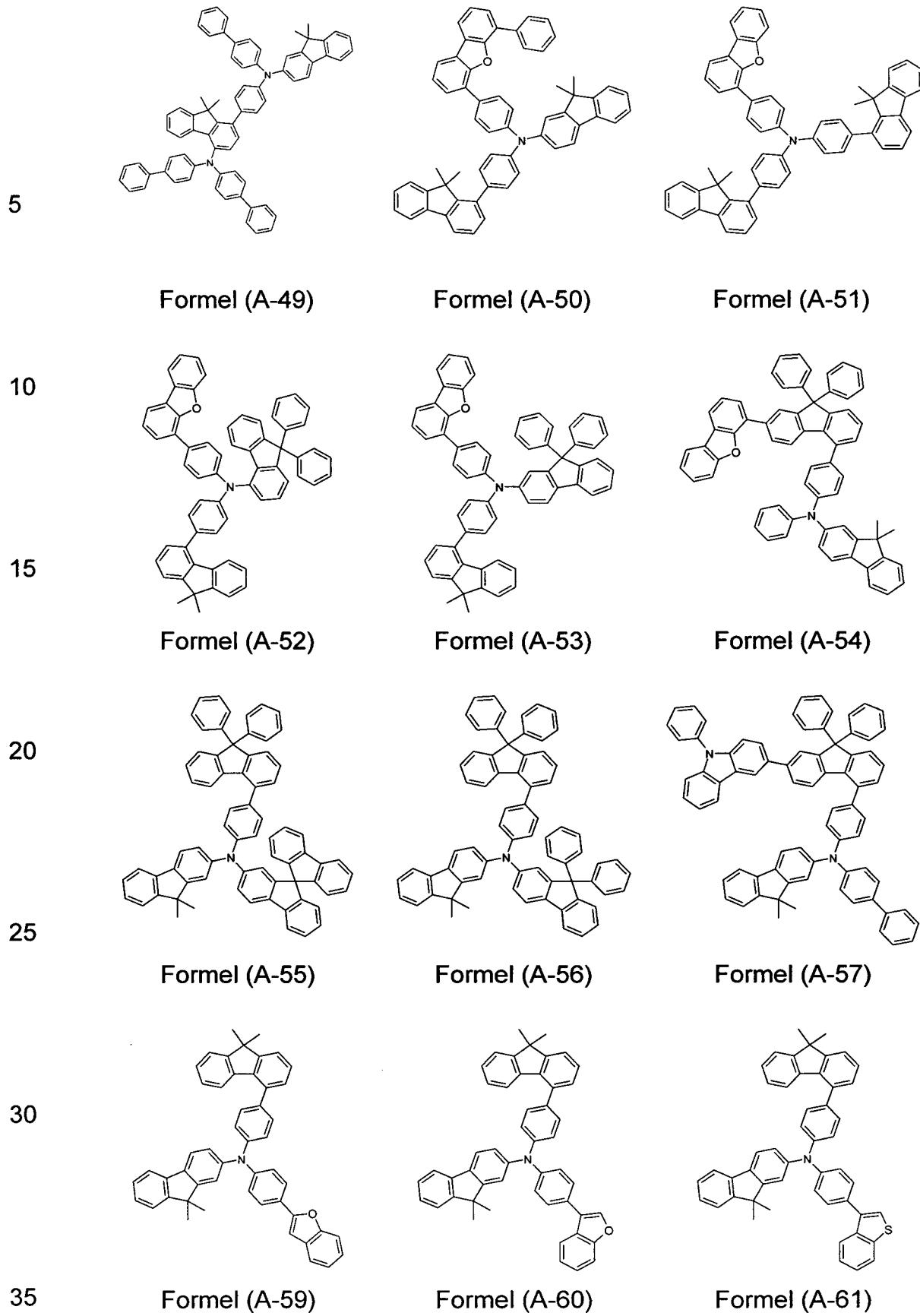
Formel (A-47)



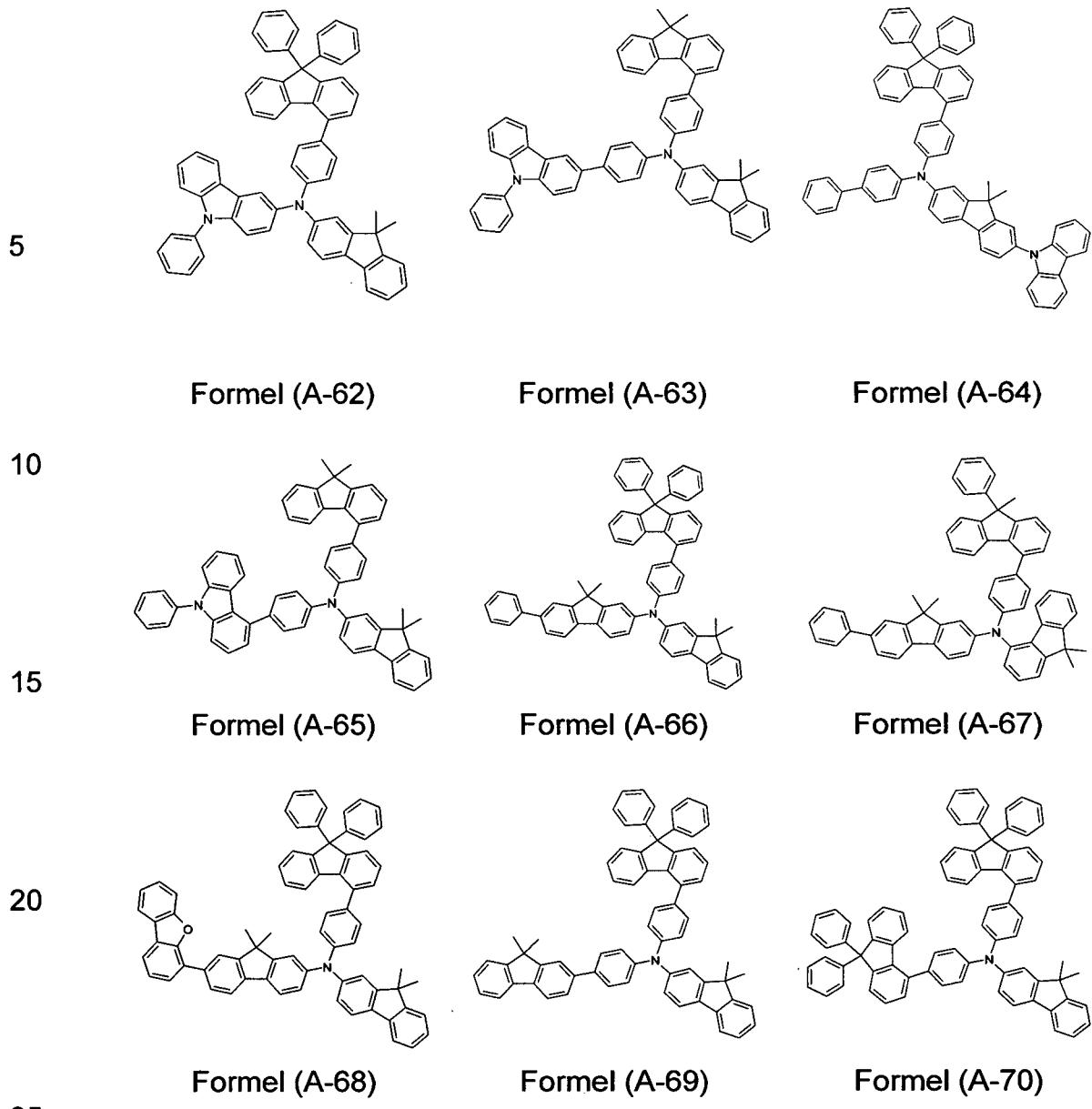
Formel (A-48)

35

- 57 -



- 58 -



Die oben beschriebenen Verbindungen der Formel (1) können mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester substituiert werden. Diese 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 Alkinylgruppen 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.

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) möglichen 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 nicht-konjugiert 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 Formeln (1) über eine trivale oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivale oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (1) beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluoren (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/22026), Spirobi-fluoren (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

- 60 -

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,

5 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
10 Triarylaminen.

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

15 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.
20 C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

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

30 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.

- 61 -

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.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Polymere, Oligomere und Dendrimere können mit anderen organisch funktionellen Materialien, die in elektronischen Vorrichtungen verwendet werden, als Zusammensetzungen eingesetzt werden. Dem Fachmann ist hierbei eine Vielzahl möglicher organisch funktioneller Materialien aus dem Stand der Technik bekannt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch eine Zusammensetzung enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1) oder wenigstes ein erfindungsgemäßes Polymer, Oligomer oder Dendrimer und wenigstens ein weiteres funktionelles Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emittern, phosphoreszierenden Emittern, Host Materialien, Matrix-Materialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien, Loch-blockiermaterialien und p-Dotanden.

Bevorzugt sind dabei Zusammensetzungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1) oder wenigstes ein erfindungsgemäßes Polymer, Oligomer oder Dendrimer und wenigstens

- 62 -

ein weiteres organisches Halbleitermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Elektronentransportmaterialien.

Weiterhin bevorzugt sind Zusammenetzungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1) oder wenigstes
5 ein erfindungsgemäßes Polymer, Oligomer oder Dendrimer und wenigstens ein weiteres organisches Halbleitermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lochtransportmaterialien.

Weiterhin bevorzugt sind Zusammenetzungen enthaltend eine oder
10 mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1) oder wenigstes ein erfindungsgemäßes Polymer, Oligomer oder Dendrimer und wenigstens einen p-Dotanden.

Weiterhin bevorzugt sind Zusammenetzungen enthaltend eine oder
15 mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1) oder wenigstes ein erfindungsgemäßes Polymer, Oligomer oder Dendrimer und wenigstens ein weiteres organisches Halbleitermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Matrixmaterialien.

20 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 Mini-emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei
25 oder mehr Lösemitteln zu verwenden.

Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung,
insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, enthaltend
mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), eine Zusammensetzung
30 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
35

WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, 5 THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-tetra-methylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat,

10 Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzyl ether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylen-glycoldimethylether, Diethylen-glycolmonobutylether, Tripropylen-glycoldimethylether, Tetraethylenglycol-dimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (z.B. OLEDs oder OLECs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung der Formel (1) in einer elektronischen Vorrichtung, bevorzugt in einer lochtransportierenden und/oder in einer emittierenden Schicht.

25 Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung ist bevorzugt gewählt aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), 30 organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs, LECs)

oder LEECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs). Besonders bevorzugt sind die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, ganz besonders bevorzugt die OLECs und OLEDs und insbesondere bevorzugt die OLEDs.

- 5 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 und ganz besonders bevorzugt sind 10 OLEDs enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht, eine Lochtransportschicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.
- 15 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, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, 20 Elektronentransportschichten, 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 25 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 30 fluoreszierende oder phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtung handelt.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen 35 diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissions-

- maxima 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 orange-farbene oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind
- 5 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 erfindungsgemäß Verbindungen können in solchen Vorrichtungen in einer Lochtransportschicht, einer emittierenden Schicht und/oder in einer anderen Schicht vorhanden sein. Es soll angemerkt werden, dass sich für
- 10 die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender Emitterverbindungen auch eine einzeln verwendete Emitterverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert.
- 15 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (1) in einer elektrolumineszierten Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere phosphoreszierende Dotanden eingesetzt wird. Dabei kann die Verbindung in unterschiedlichen Schichten, bevorzugt in einer Lochtransportschicht, einer Locheinjektionsschicht oder in einer emittierenden
- 20 Schicht, verwendet werden. Die Verbindung gemäß Formel (1) kann aber auch erfindungsgemäß in einer elektronischen Vorrichtung enthaltend einen oder mehrere fluoreszierende Dotanden eingesetzt werden.
- Vom Begriff phosphoreszierende Dotanden sind typischerweise
- 25 Verbindungen umfasst, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.
- 30 Als phosphoreszierende Dotanden (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als
- 35 Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram,

- 66 -

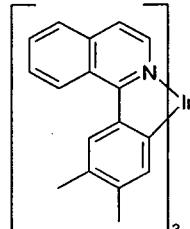
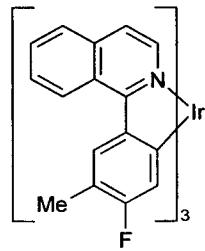
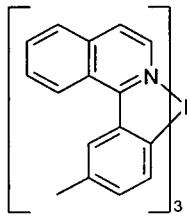
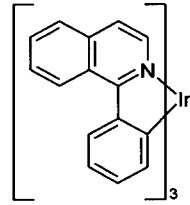
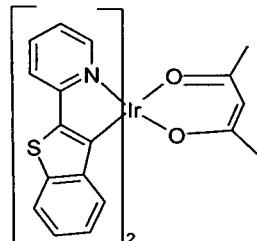
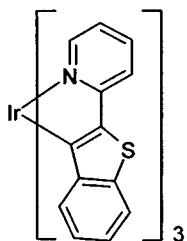
Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten.

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

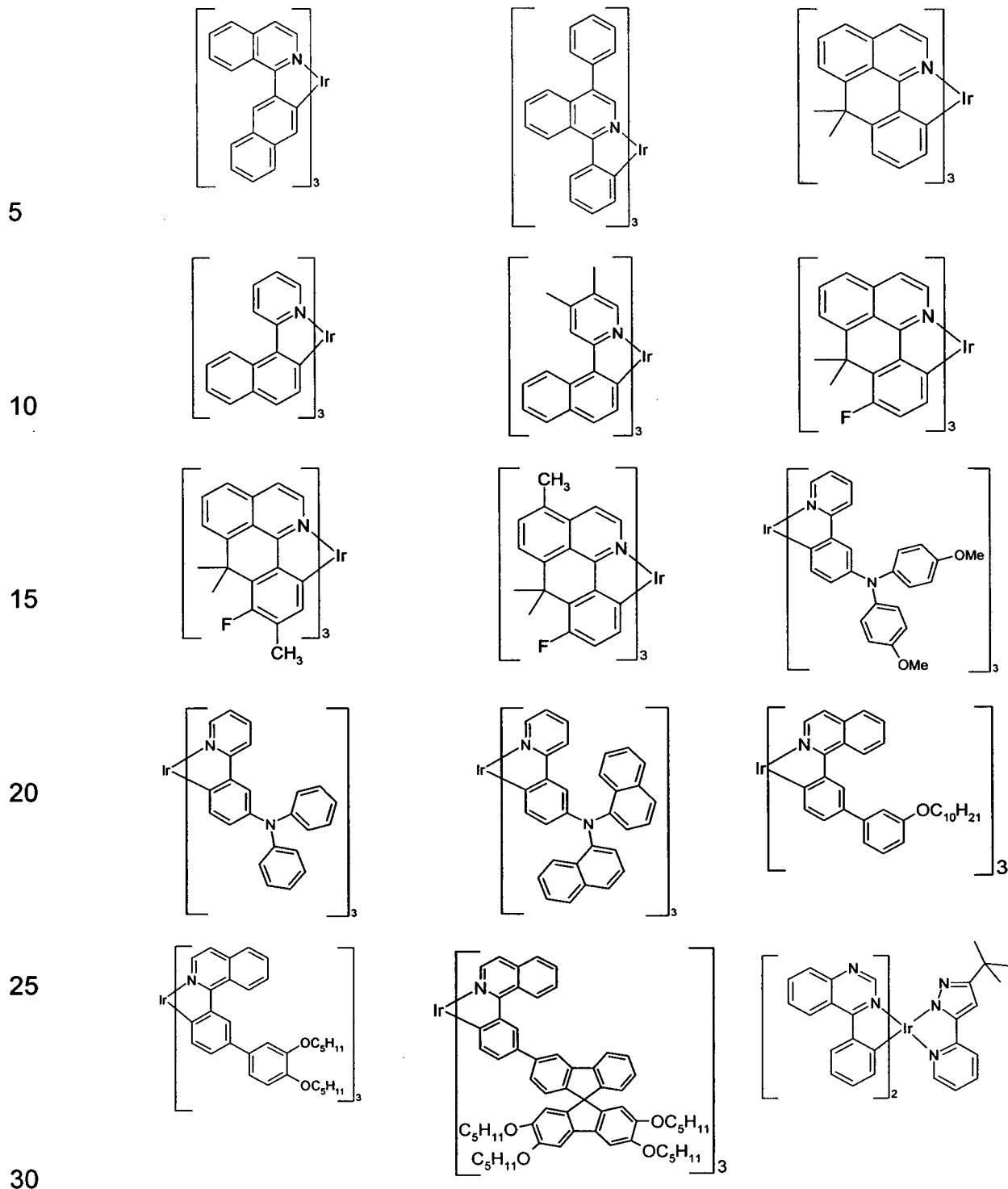
Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613,

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.

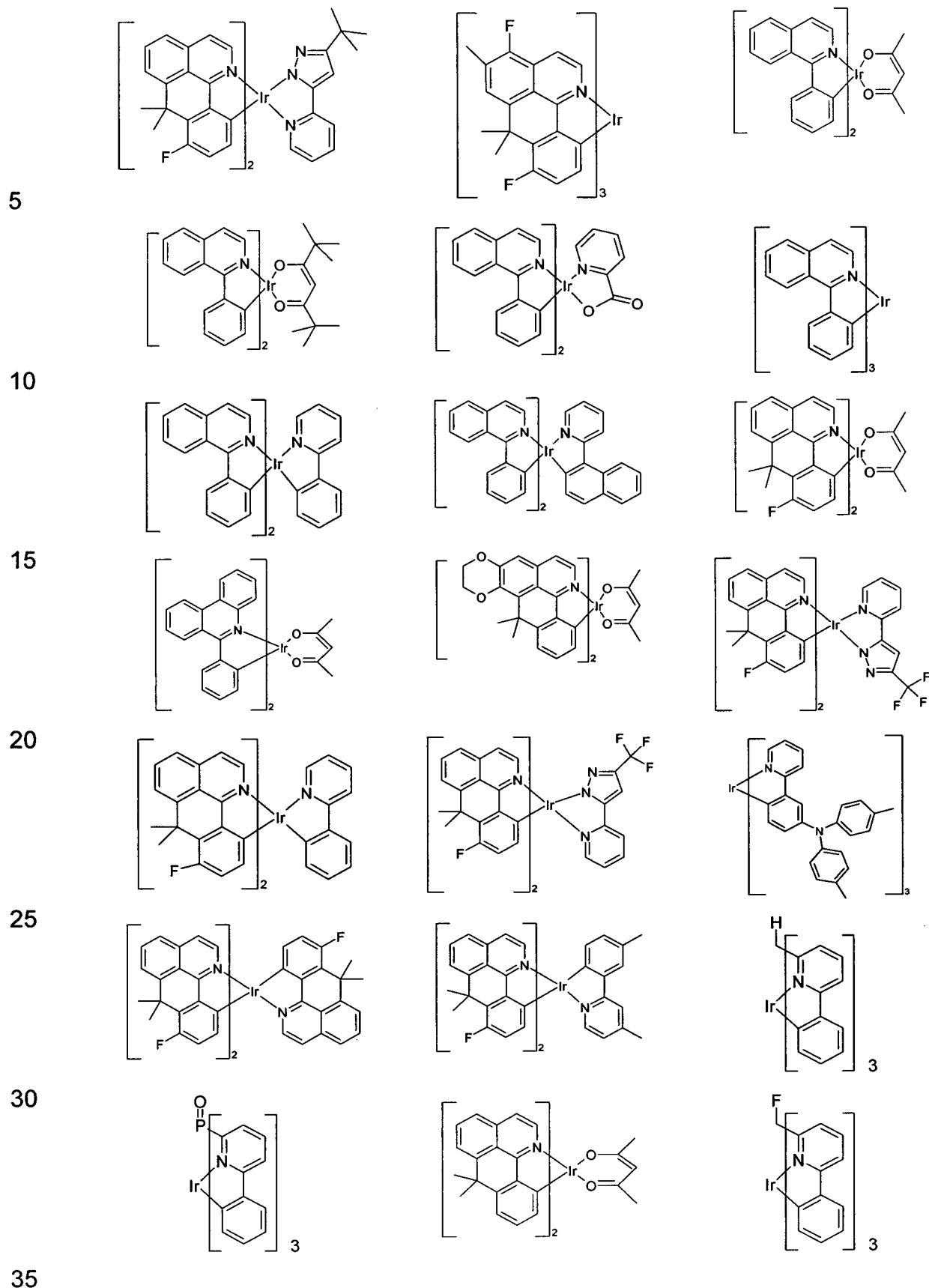
Explizite Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitterverbindungen können weiterhin der folgenden Tabelle entnommen werden.



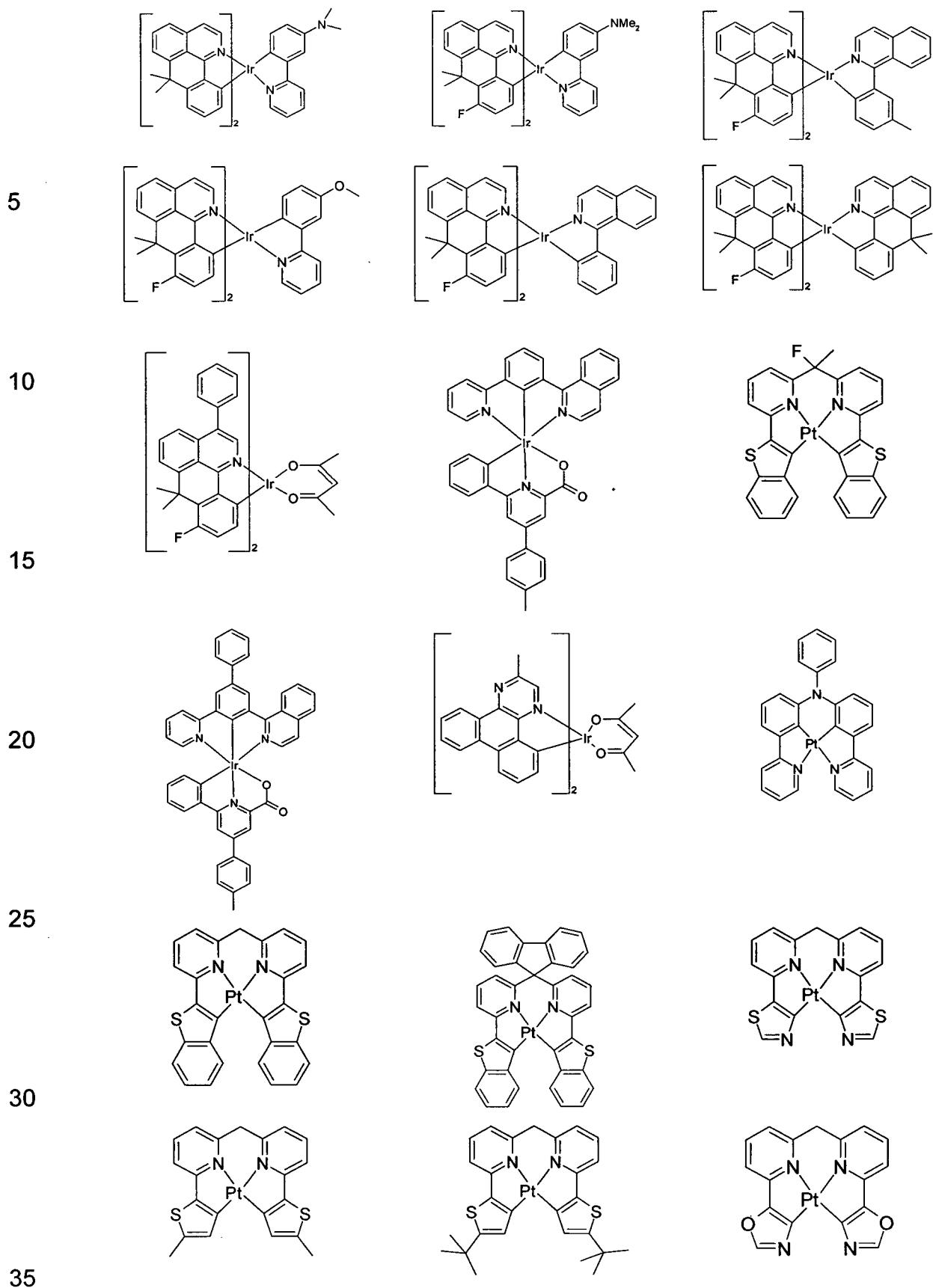
- 67 -



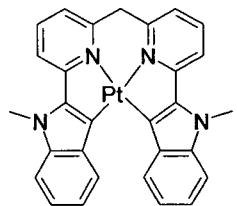
- 68 -



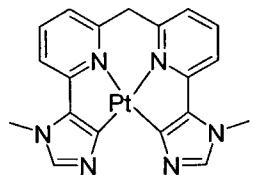
- 69 -



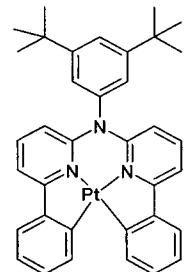
- 70 -



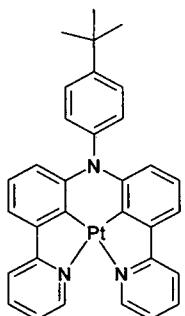
5



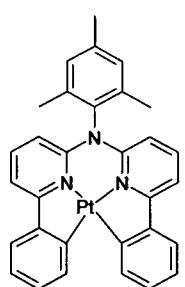
10



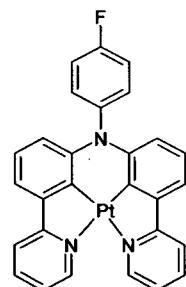
15



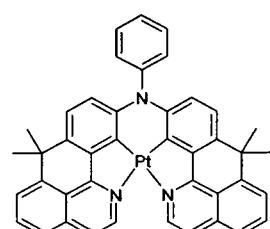
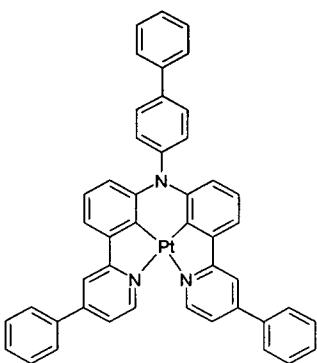
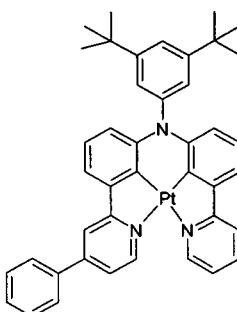
20



25

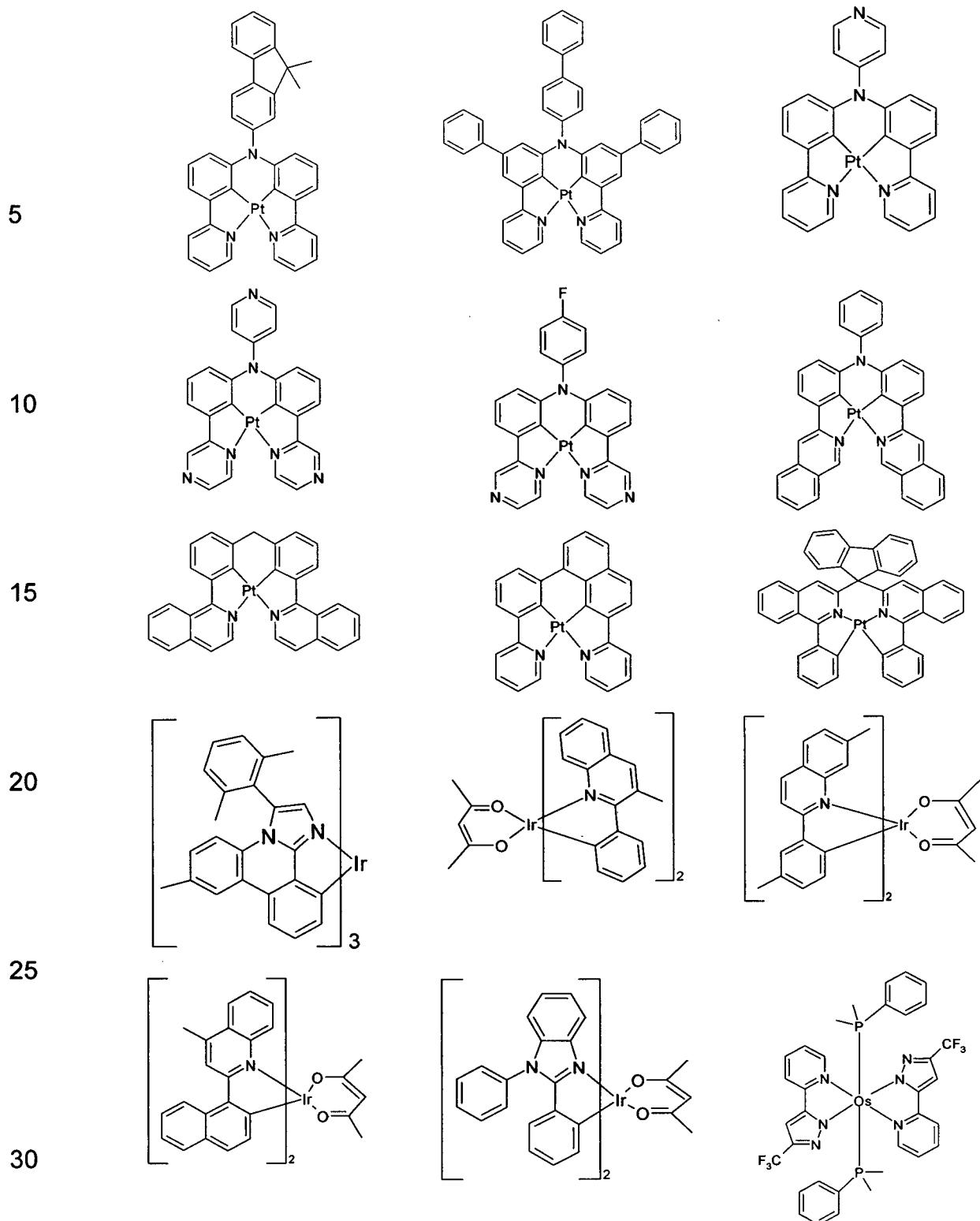


30

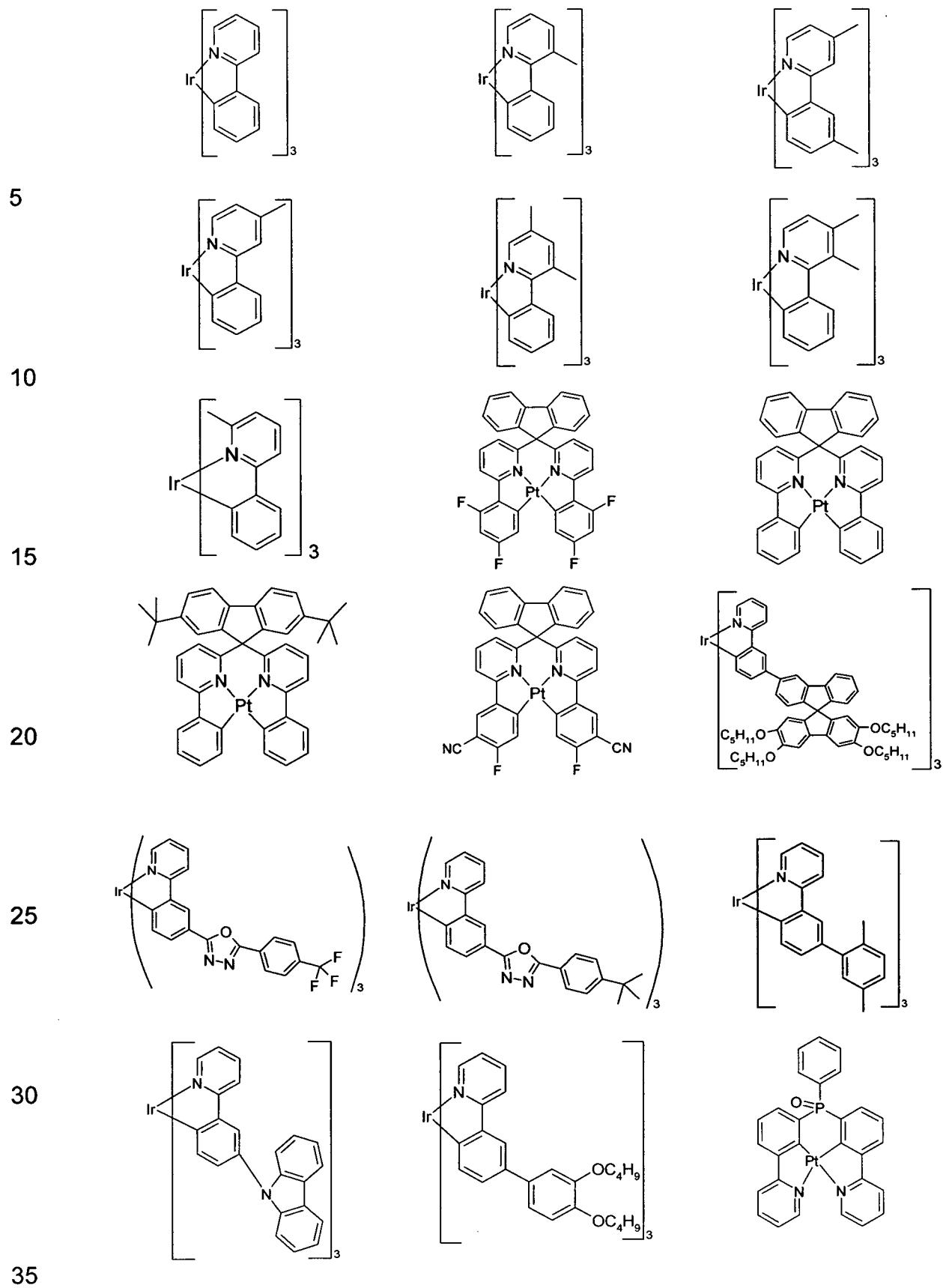


35

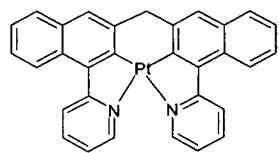
- 71 -



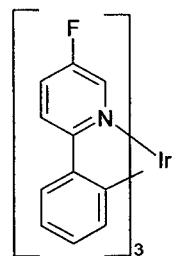
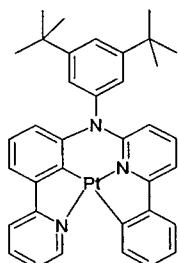
- 72 -



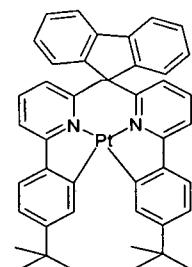
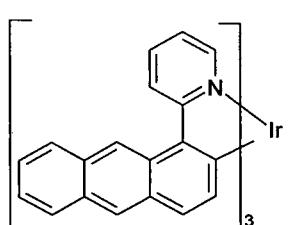
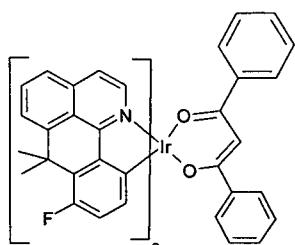
- 73 -



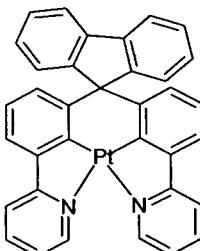
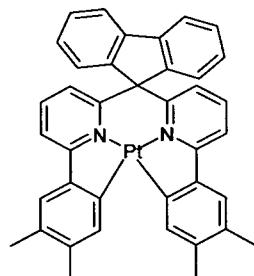
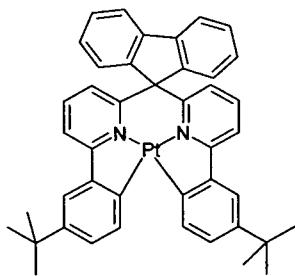
5



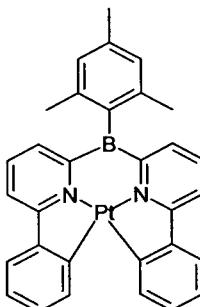
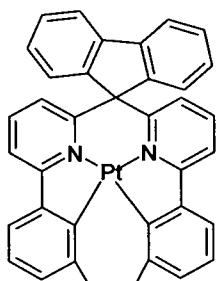
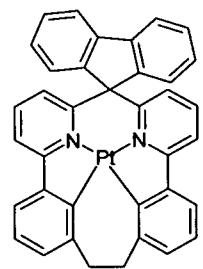
10



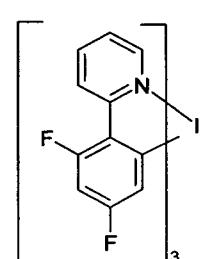
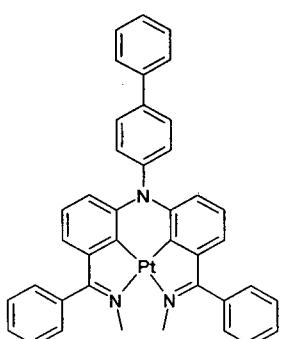
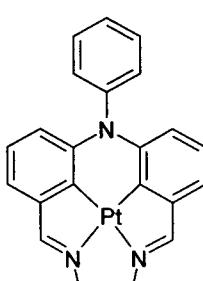
15



20



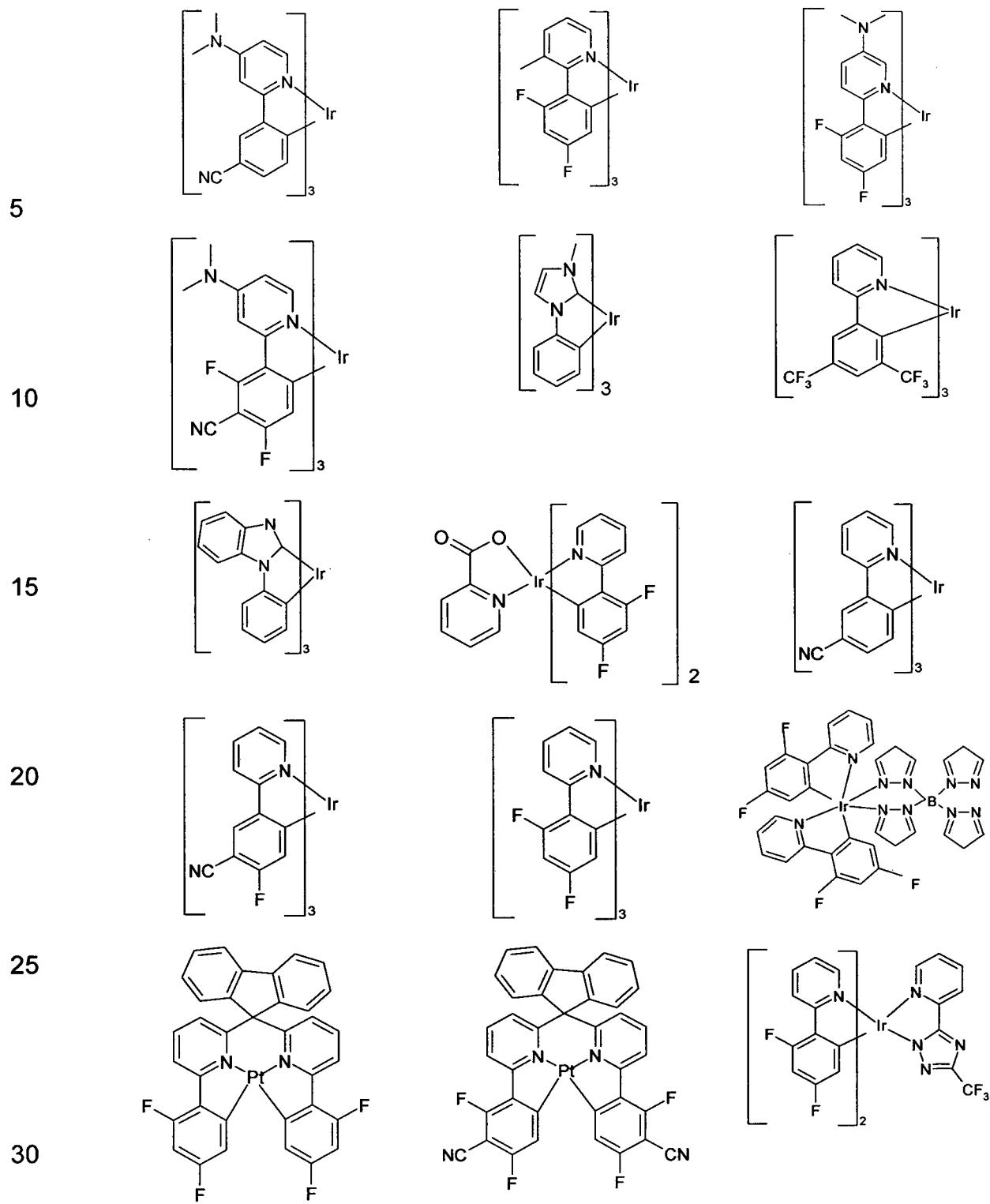
25



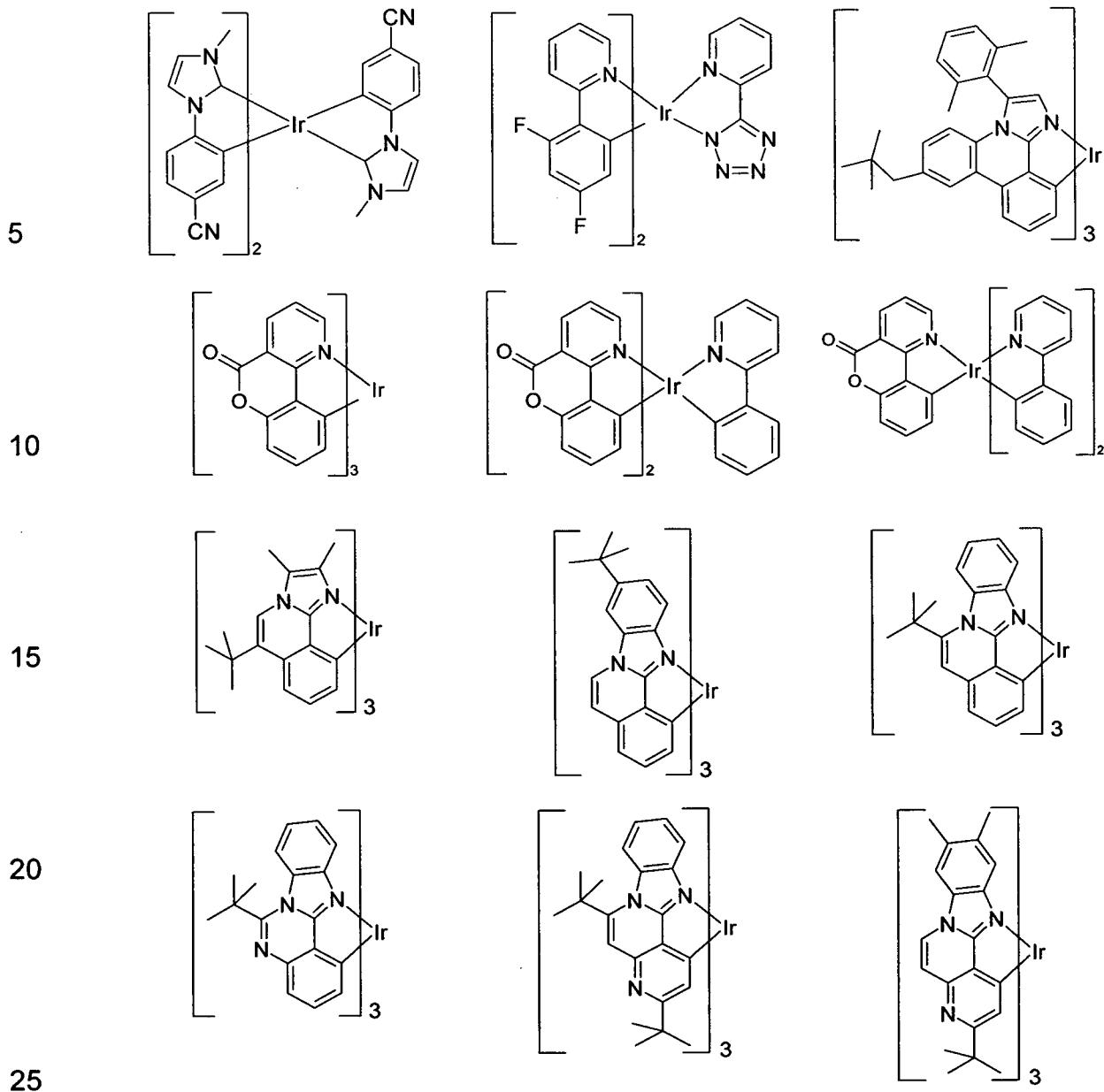
30

35

- 74 -



- 75 -



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) als Lochtransportmaterial eingesetzt. Die Verbindungen werden dann bevorzugt in einer Lochtransportschicht, eine Elektronblockierendenschicht und/oder in einer Locheinjektionsschicht eingesetzt. Eine Locheinjektionsschicht 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 Locheinjektionsschicht und der Emissionsschicht liegt. Die Locheinjektionsschicht kann direkt an die Emissionsschicht angrenzen. Wenn

- 76 -

die Verbindungen gemäß Formel (1) als Lochtransportmaterial oder als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert sind (p-Doping), beispielsweise mit F₄-TCNQ, F₆-TNAP oder mit Verbindungen, wie sie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben werden. In einer weiteren

5 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.

10

Werden die Verbindungen gemäß der allgemeinen 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.

15

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

20

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

25

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.

30

35

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.-%.

5 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
10 für phosphoreszierende emittierende Schichten zwischen 3.0 und 15.0 Vol.-%.

15 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
20 kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß der allgemeinen 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.
30 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
35

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.

5

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.

10

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.

15

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

20

Unter p-Dotanden werden hierin Oxidationsmittel, d.h. Elektronen-akzeptoren verstanden. Bevorzugte Beispiele für p-Dotanden sind F₄-TCNQ, F₆-TNAP, NDP-2 (Fa. Novaled), NDP-9 (Fa. Novaled), Chinone (z.B. EP 1538684 A1, WO 2006/081780 A1, WO 2009/003455 A1, WO 2010/097433 A1), Radialene (z.B. EP 1988587 A1, US 2010/102709 A1, EP 2180029 A1, WO 2011/131185 A1, WO 2011134458 A1, US 2012/223296 A1), S-haltige Übergangsmetallkomplexe (z.B. WO 2007/134873 A1, WO 2008/061517 A2, WO 2008/061518 A2, DE 102008051737 A1, WO 2009/089821 A1, US 2010/096600 A1), Bisimidazole (z.B. WO 2008/138580 A1), Phthalocyanine (z.B. WO 2008/058525 A2), Bora-Tetraazapentalene (z.B. WO 2007/115540 A1) Fullerene (z.B. DE 102010046040 A1) und Hauptgruppenhalogenide (z.B. WO 2008/128519 A2).

25

30

35

Im Folgenden werden die in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen in den betreffenden Funktionen bevorzugt eingesetzten Materialien aufgeführt.

- 5 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 10 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, 15 Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind.
- 20 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 Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der poly-podalen 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. 25
- 30
- 35

- 80 -

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 Oligoarylenvinylene, 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 5
10 aneinander gebunden sind.

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 15
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. 20
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 25
WO 2008/056746, Ketone, z. B. gemäß WO 2004/093207 oder WO 2010/006680, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2005/003253, Oligophenylen, 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 30
WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Aluminiumkomplexe, z. B. BAQ, Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß 35
WO 2010/054730 und Aluminiumkomplexe, z. B. BAQ.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung

- 81 -

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.

- 5 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 15 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, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.
- 20 Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder 25 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 30 35

leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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.

5 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.

10 15 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien 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).

20 25 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (1) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

30 35

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.

- 5 Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.
- 10 Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) können sehr vielseitig eingesetzt werden. So können, beispielsweise, elektrolumineszierende Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach der allgemeinen Formel (1) in Displays für Fernseher,
- 15 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 der allgemeinen Formel (1) in der Medizin oder Kosmetik zu Phototherapie
- 20 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 Lebens-
- 25 mittel frisch zu halten oder um Geräte (bspw. medizinische Geräte) zu sterilisieren.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- 30
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

- 84 -

Lochbeweglichkeit. Dabei eignen sie sich insbesondere auch für die Verwendung in einer Schicht, die direkt an eine phosphoreszierende emittierende Schicht angrenzt, da die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht die Lumineszenz löschen.

- 5 2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emittoren führen zu sehr hohen Effizienzen sowie zu langen Lebensdauern. Dies gilt insbesondere, wenn die Verbindungen als Matrixmaterial zusammen mit einem weiteren Matrixmaterial und einem phosphoreszierenden Emittor eingesetzt werden.
- 10 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven mit niedrigen Einsatz- und Betriebsspannungen.
- 15 4. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere eingesetzt als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial führt zu hohen Effizienzen, geringen Betriebsspannungen sowie zu langen Lebensdauern.
- 20 5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine relativ niedrige Sublimationstemperatur, eine hohe Temperaturstabilität sowie eine hohe Oxidationsstabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur auf, was sowohl für die Prozessierbarkeit, beispielweise aus Lösung oder aus der Gasphase, als auch für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen vorteilhaft ist.
- 25 6. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine hohe Oxidationsstabilität auf, was sich insbesondere positiv auf die Handhabung dieser Verbindungen sowie auf die Lagerstabilität für Lösungen auswirkt.
- 30 Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser
- 35

- 85 -

Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbart 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 offenbartes Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder

10 Schritte sich gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

15 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 begeht werden.

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

25 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

30

35

- 86 -

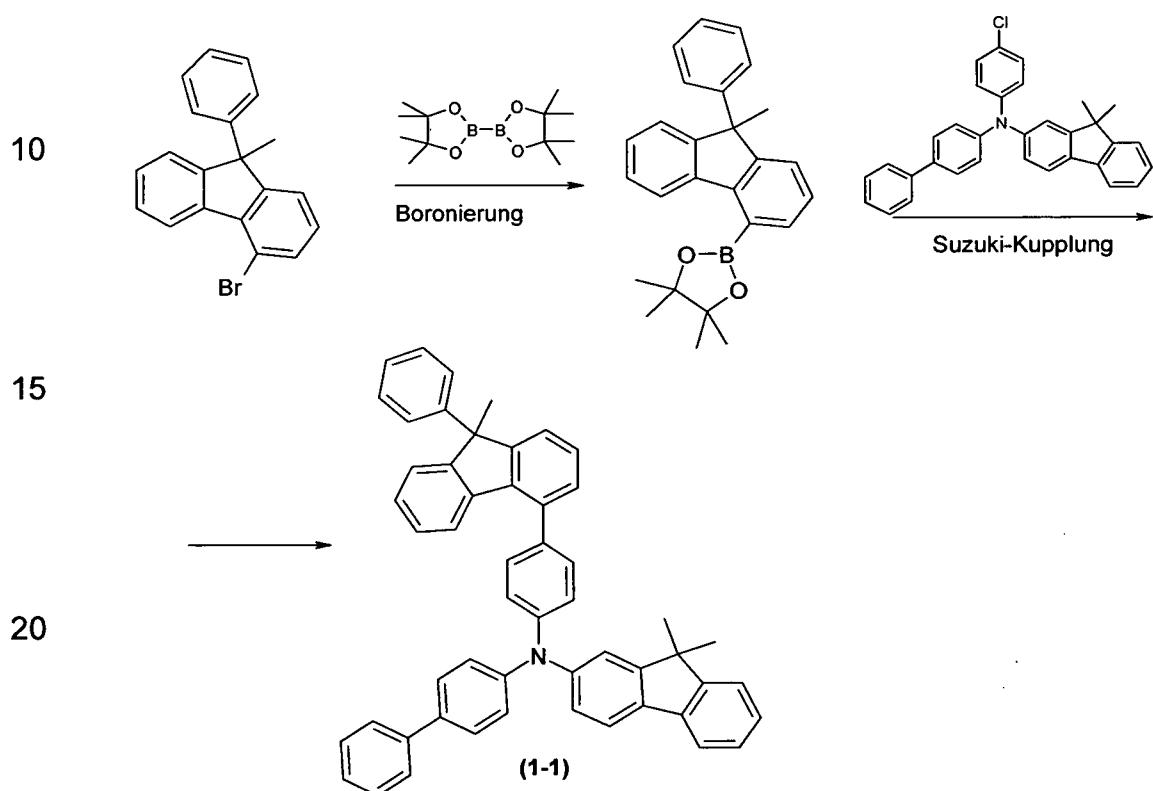
Beispiele

Beispiel 1

Synthese von Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-[4-(9-

methyl-9-phenyl-9H-fluoren-4-yl)-phenyl]-amin (1-1) sowie der

5 Verbindungen (1-2) bis (1-7)



25

Ausgangsmaterial: 4-Bromo-9-methyl-9-diphenyl-9H-fluoren

50 g (157 mmol) 2,2'-Dibromo-biphenyl werden in einem ausgeheizten Kolben in 500 mL getrocknetem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 63 mL einer 2,5 M Lösung n-BuLi in Hexan (157 mmol) langsam zugetropft (Dauer: ca 1 Stunde). Der Ansatz wird 1 h bei -70°C nachgerührt. Anschließend werden 18,9 g Acetophenon (119 mmol) in 100 mL THF gelöst und bei -70°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit NH₄Cl gequencht und anschließend am

30

35

- 87 -

Rotationsverdampfer eingeengt. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 510 mL Essigsäure versetzt und anschließen werden 100 mL rauchende HCl zugegeben. Der Ansatz wird auf 75°C erhitzt und 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 40°C getrocknet. Ausbeute beträgt 48 g (121 mmol) (77% der Theorie)

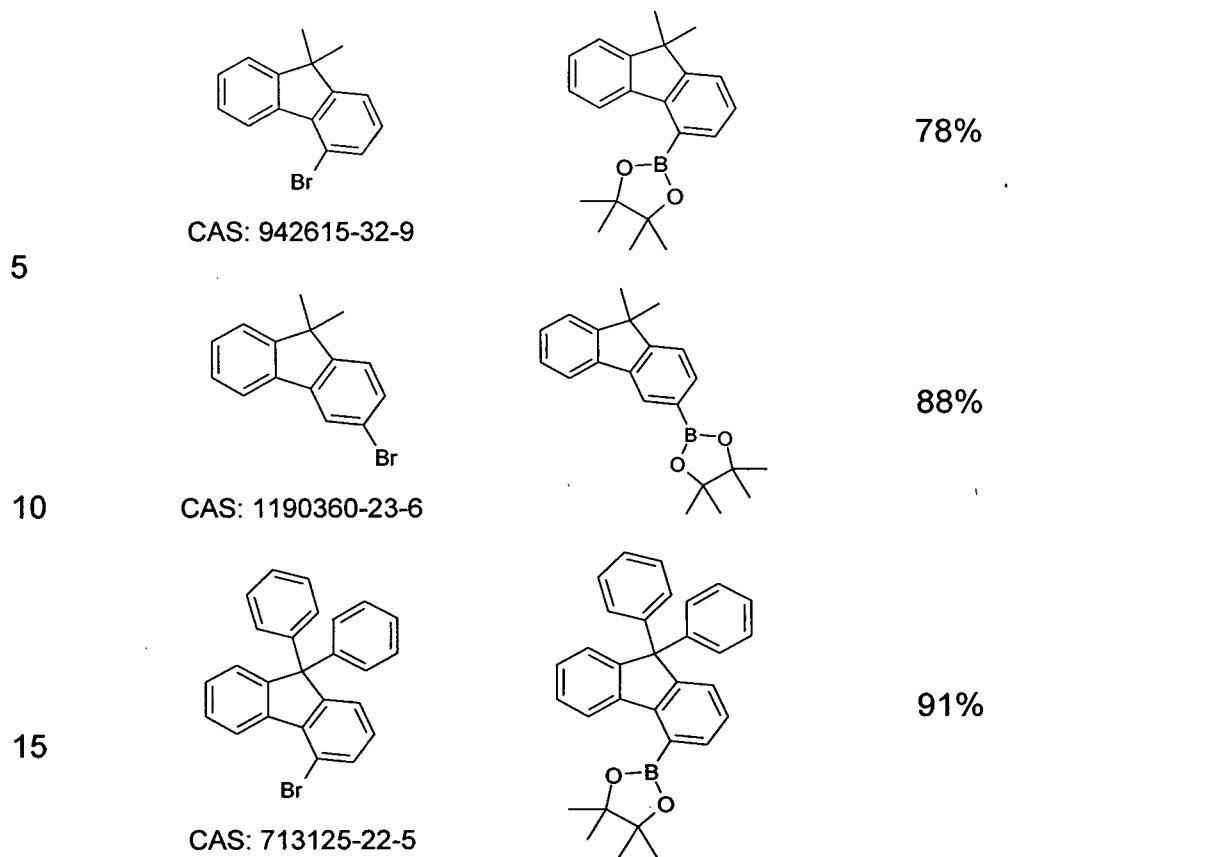
10 **4,4,5,5-Tetramethyl-2-(9-methyl-9-phenyl-9H-fluoren-4-yl)-
[1,3,2]dioxaborolan**

15 50 g (125 mmol) des 4-Brom-fluorenderivats, 38,3 g (150 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 35 g (378 mmol) Kalliumacetat werden in 700 mL Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 3.08 g (3,78 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wird 14 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 400 mL Wasser gewaschen und anschließend zur 20 Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert (42 g, 75% Ausbeute).

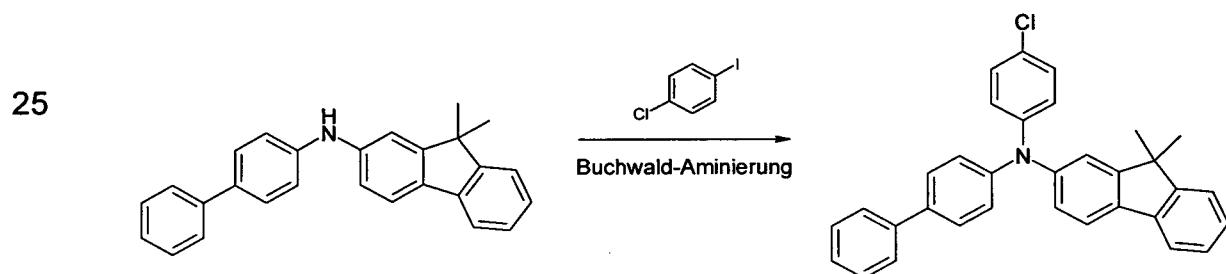
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

25	Edukt	Produkt	Ausbeute
30	CAS: 125053-54-2		83%

- 88 -



20 **Zwischenstufe: Biphenyl-4-yl-(4-chloro-phenyl)-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin**



30 40 g Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amin (111 mmol) und
 26,4 g 4-Chlor-iodbenzol (111 mmol) werden in 700 mL Toluol gelöst. Die
 Lösung wird entgast und mit N₂ gesättigt. Danach wird sie mit 4,43 mL
 (4,42 mmol) einer Tri-tert-Butylphosphin 1 M-Lösung und 0,5 g (2,21 mmol)
 Palladium(II)acetat versetzt und anschließend werden 15,9 g Natrium-tert-
 butylat (186 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter

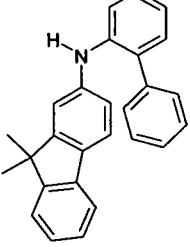
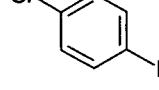
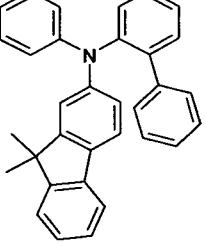
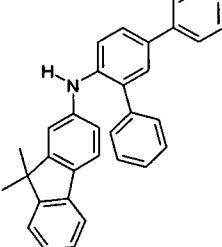
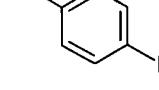
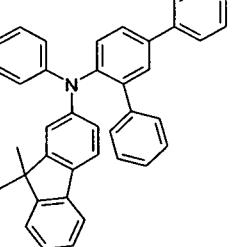
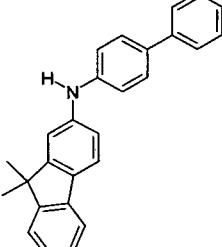
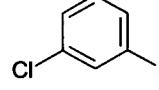
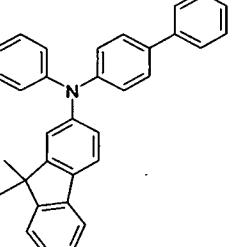
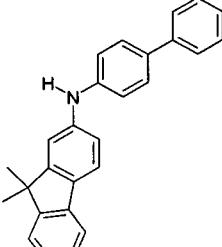
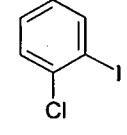
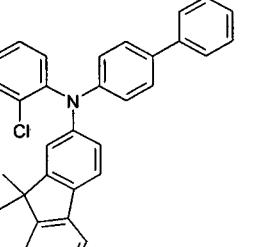
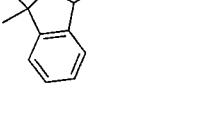
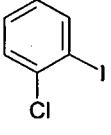
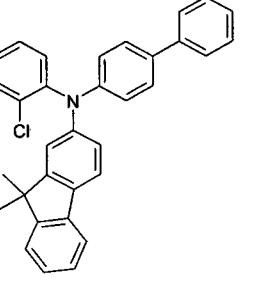
35

- 89 -

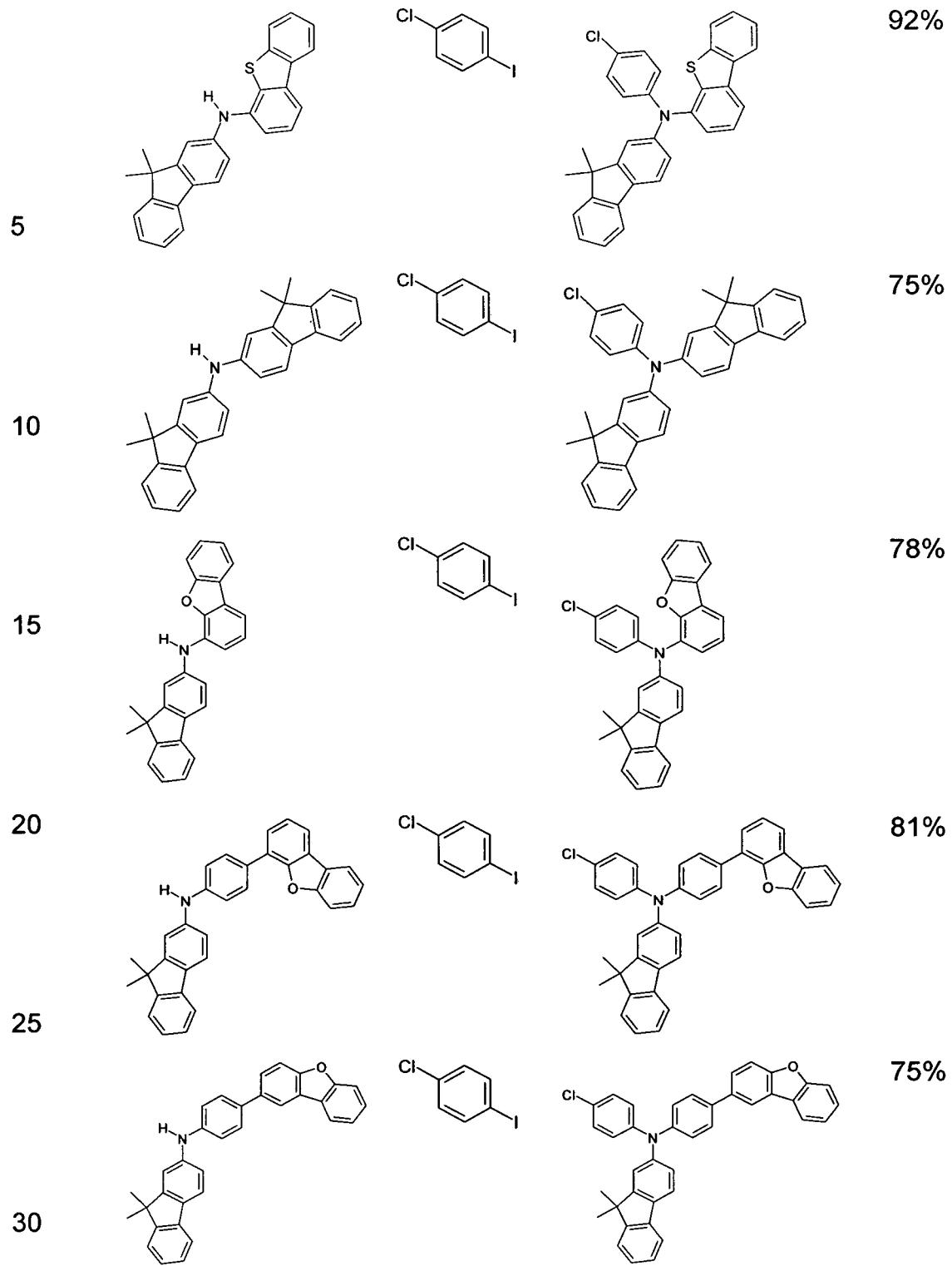
Schutzatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Toluol und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 44,5 g (85% d. Th.).

5

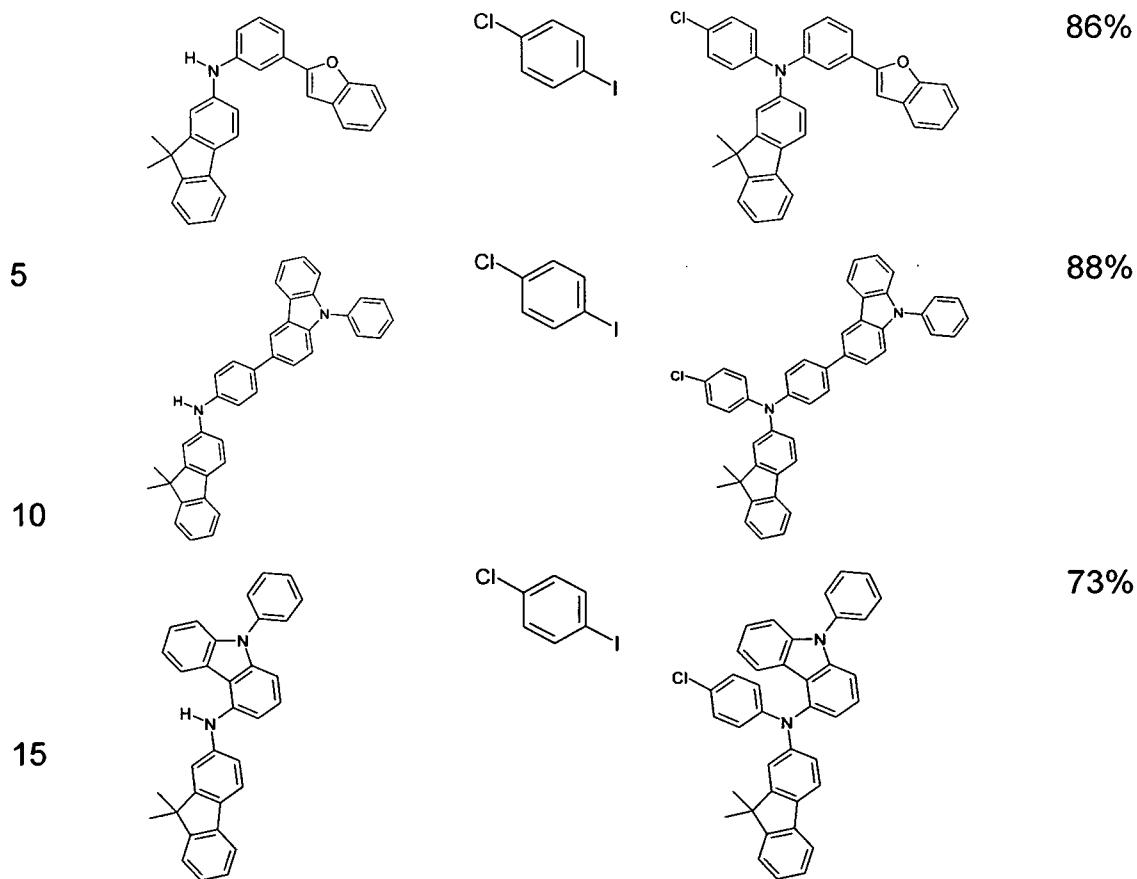
Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
10				78 %
15				80%
20				81%
25				81%
30				81%
35				

- 90 -



- 91 -



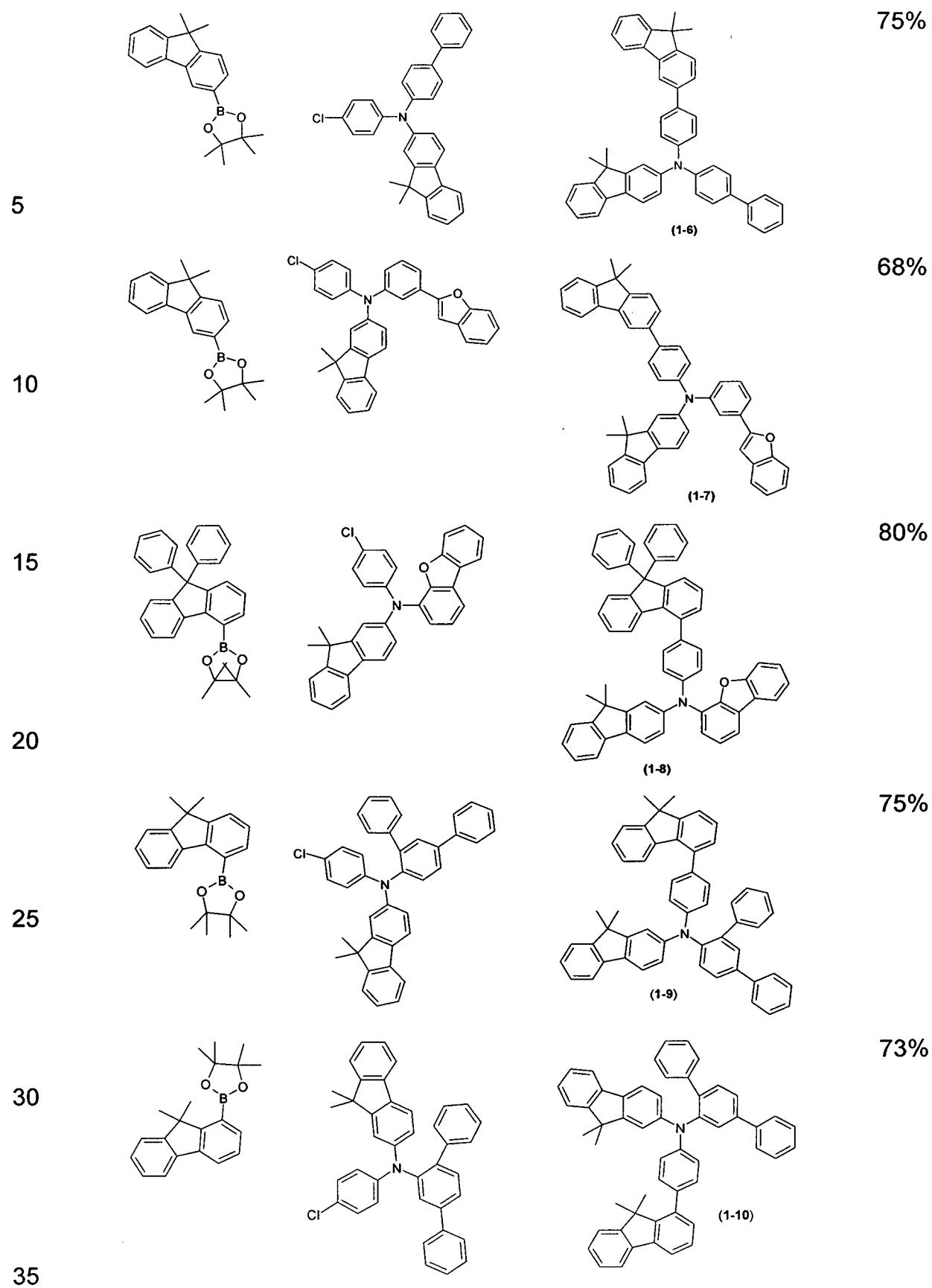
- 92 -

Synthese der Verbindungen (1-2) bis (1-15)

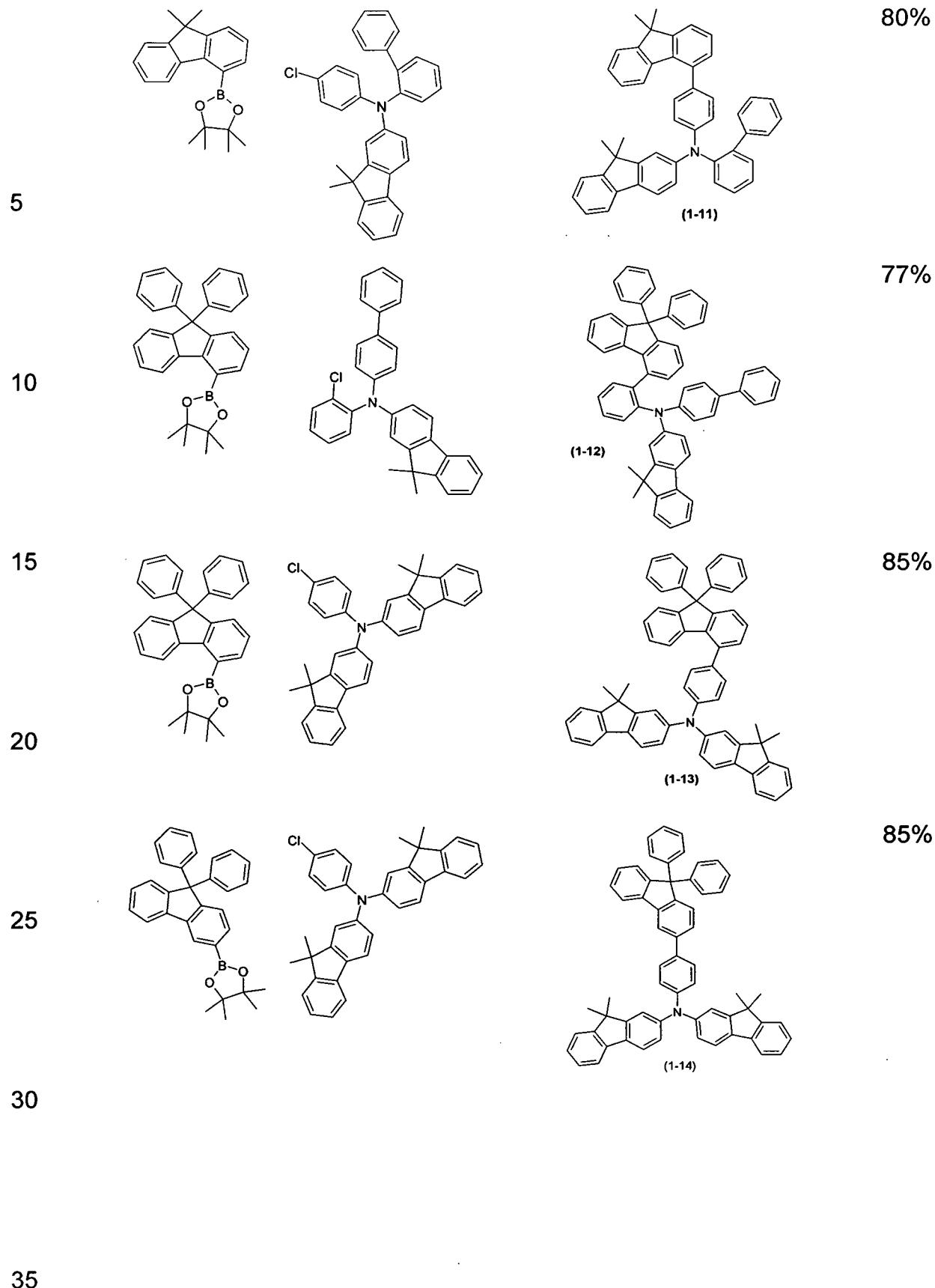
Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese von Verbindung (1-1) werden auch die folgenden Verbindungen (1-2) bis (1-15) hergestellt.

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5				78%
10				70%
15				78%
20				80%
25				
30				

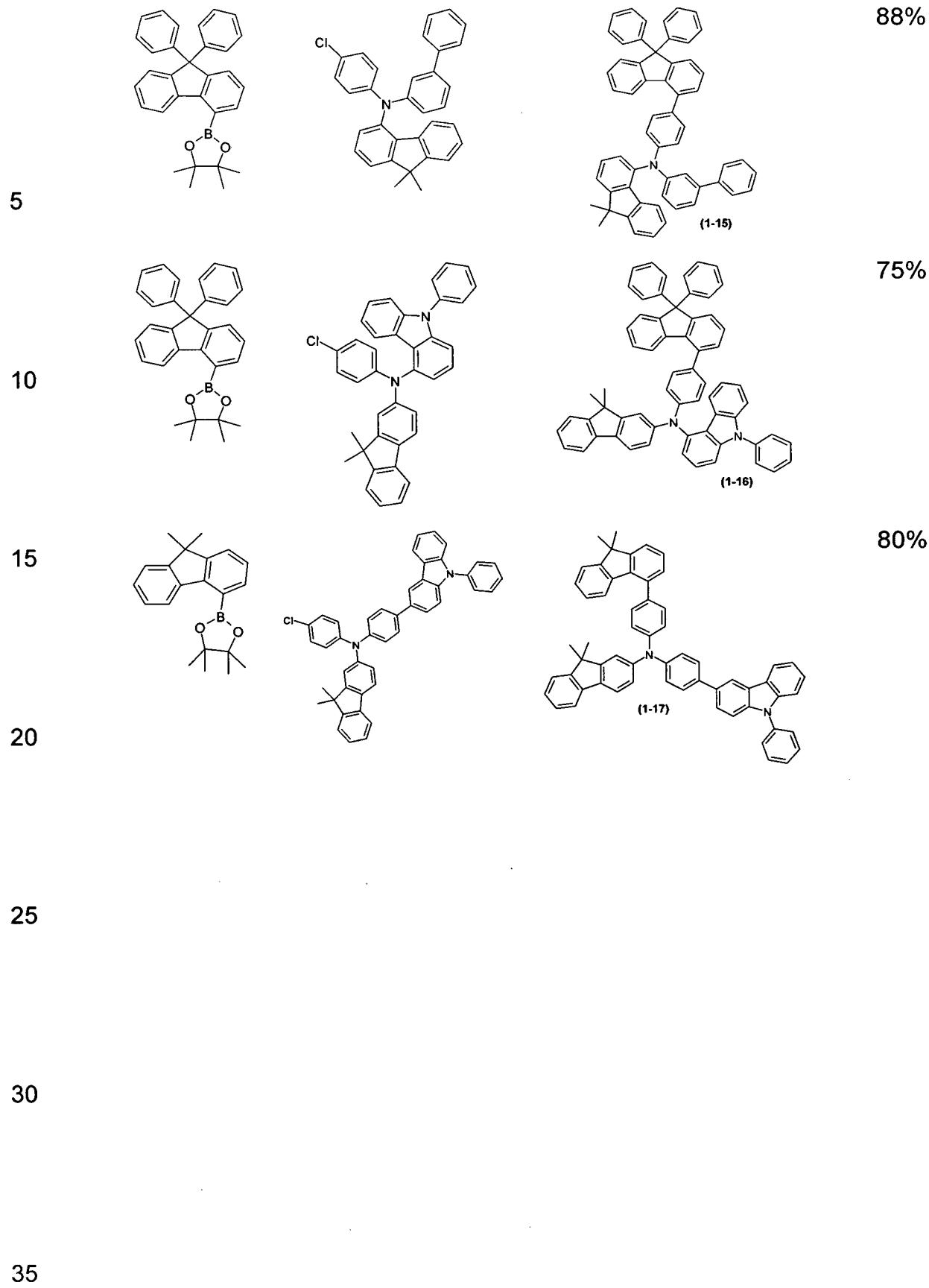
- 93 -



- 94 -



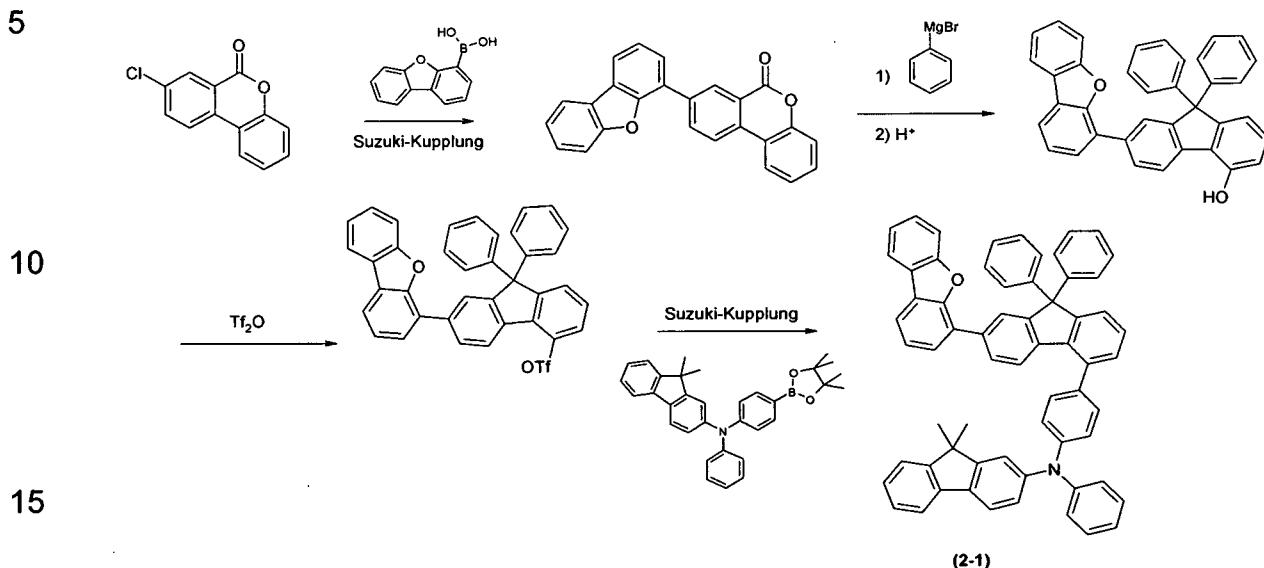
- 95 -



- 96 -

Beispiel 2

Synthese der Verbindung [4-(7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-yl)-phenyl]-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin (2-1) sowie der Verbindungen (2-2) bis (2-5)



8-Dibenzofuran-4-yl-benzo[c]chromen-6-on

30.0 g (142 mmol) Dibenzofuran-4-Boronsäure, 32 g (142 mmol) 8-Chloro-
 20 benzo[c]chromen-6-on (CAS: 742058-81-7) und 43 g Caesiumfluorid
 (283 mmol) werden in 800 mL Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension
 werden 12.5 g (17 mmol) Palladium dichlorid-bis(tricyclohexylphosphin)
 gegeben, und die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss erhitzt.
 25 Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel
 filtriert, dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen und anschließend zur
 Trockene eingeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit
 Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert.
 Die Ausbeute beträgt 45 g (88% d. Th.).

30

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

35

- 97 -

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5				84%
10	 CAS: 1447543-95-4 CAS:82466-16-8			90%
15	 CAS: 1447543-95-4 CAS:82466-16-8			85%
20				76%
25				81%
30	 CAS: 82466-16-8			87%

30 7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-ol

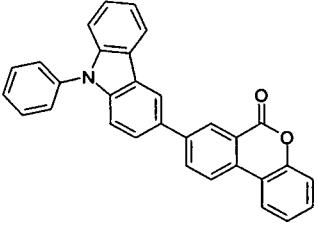
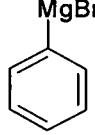
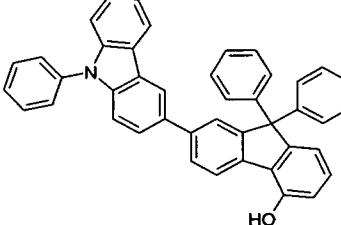
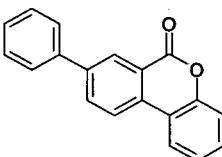
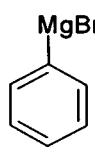
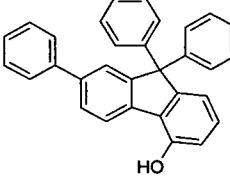
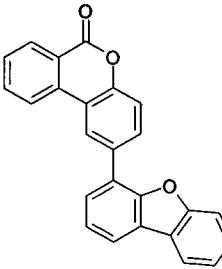
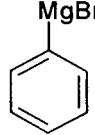
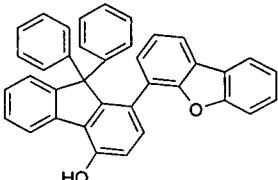
25.4 g (70 mmol) 8-Dibenzofuran-4-yl-benzo[c]chromen-6-on werden in einem ausgeheizten Kolben in 340 mL getrocknetem THF gelöst. Die Lösung wird mit N₂ gesättigt. Die klare Lösung wird auf -10°C abgekühlt und dann werden 70 mL (210 mmol) einer 3M-Phenylmagnesiumbromid

- 98 -

Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann mit Essigsäureanhydrid gequencht (70 mmol). Das Gemisch wird im Anschluss zwischen Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Die einrotierte Lösung wird vorsichtig mit 310 ml Essigsäure versetzt und anschließen werden 70 ml rauchende HCl zugegeben. Der Ansatz wird auf 75°C erhitzt und 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum bei 40°C getrocknet. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit (Heptane:Essigester, 1:1) erhält man 26 g (75% der Theorie)

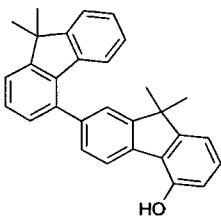
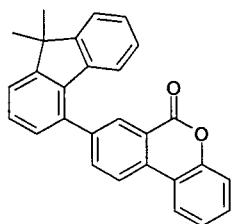
15

Analog dazu werden folgende bromierten Verbindungen hergestellt:

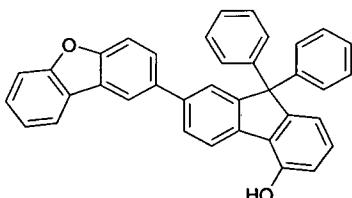
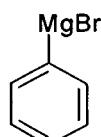
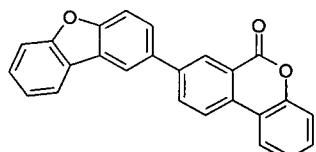
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
20			 HO	72%
25			 HO	80%
30			 HO	77%

35

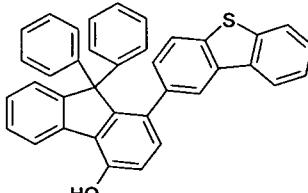
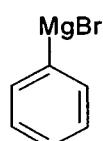
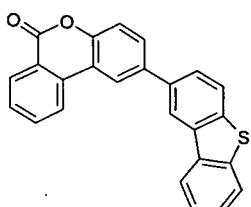
- 99 -



72%



66%



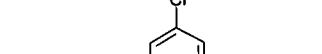
74%

15

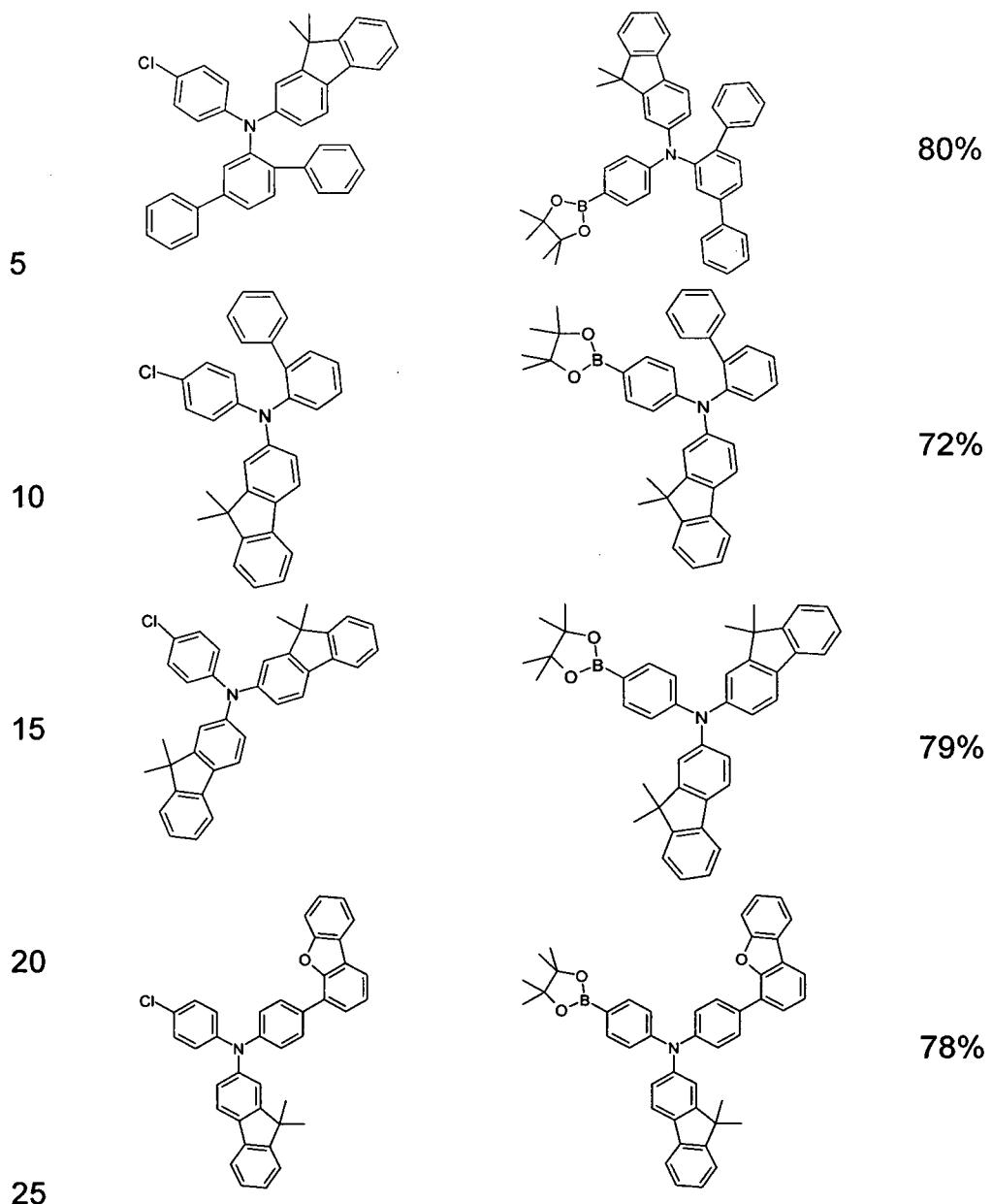
(9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-amin

32,1 g (81,1 mmol) des 4-chloro-phenylamin derivates, 20,6 g (81,1 mmol)
Bis(pinacolato)diboran und 13,5 g (137,9 mmol) Kalliumacetat werden in
600 mL Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 5,9 g
(8,1 mmol) Dichlorobis(tricyclohexylphosphine)palladium(II). Die
Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten
wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 200 mL Wasser
gewaschen und anschließend zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird
aus Toluol umkristallisiert (28,8 g, 73% Ausbeute).

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

Edukt 1	Produkt	Ausbeute
		79%

- 100 -



Verbindung [4-(7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-yl)-phenyl]-[9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin (2-1)

25 g (50 mmol) 7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-ol werden in einem ausgeheizten Kolben in 300 mL getrocknetem THF gelöst. Die Lösung wird mit N₂ gesättigt. Die klare Lösung wird auf 5°C abgekühlt und dann werden 20 mL (150 mmol) Triethylamin, 122 mg 4-dimethylaminopyridine und 8,65 mL trifluoromethansulfonsäure anhydride zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktiongemisch wird im Anschluss mit Heptan verdünnt,

- 101 -

einrotiert und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Heptane:Essigester, 1:1) erhält man 30 g Trifluoro-methanesulfonic acid 7-dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-yl ester (98% der Theorie)

5

23,5 g (36,4 mmol) Trifluoro-methanesulfonic acid 7-dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-yl ester, 18,61 g (38,2 mmol) (9,9-Dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-amine, 7,64 g natriummetaborat-Tetrahydrat (54,6 mmol) und

10

53 μL hydraziniumhydroxid (1,1 mmol) werden in 500 mL THF und 200 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.02 g (1,46 mmol) Palladium dichlorid-bis(triphenylphosphin) gegeben, und die Reaktionsmischung wird 3 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Gemisch zwischen Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 g getrocknet und anschließend zur Trockene eingeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert und anschliessen sublimiert. Die Ausbeute beträgt 18,4 g (60% d. Th)

15

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

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

20

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25				78%
30			(2-2)	

35

- 102 -

5				73%
10				71%
15				65%
20				52%
25				52%

30

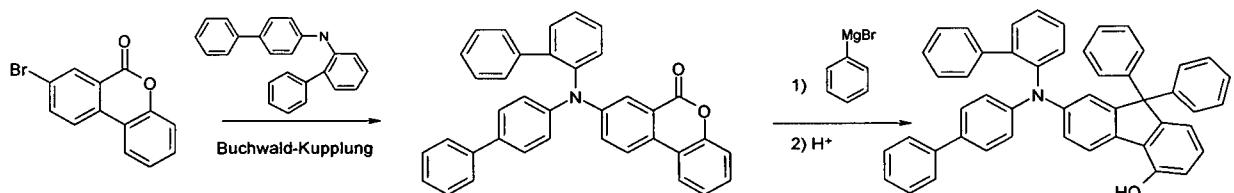
35

- 103 -

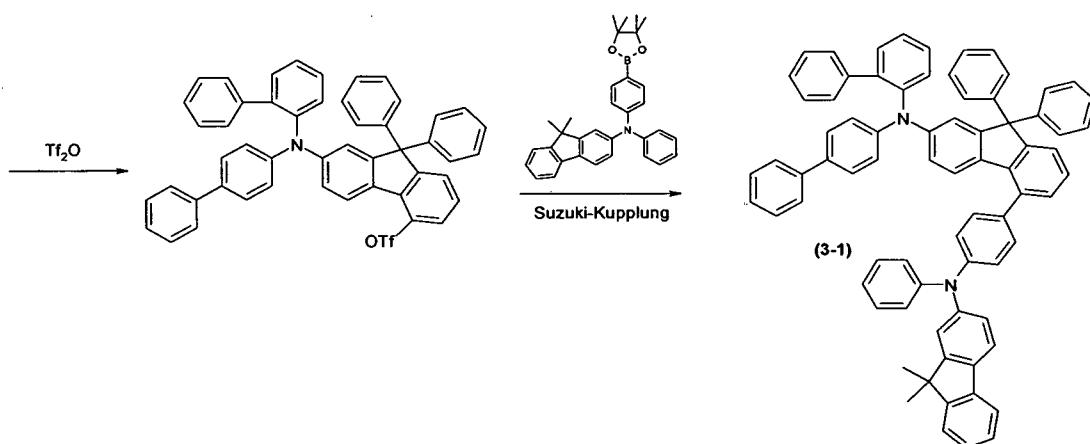
Beispiel 3

Synthese der Verbindung Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-(5-{4-[{(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amino]-phenyl}-9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-yl)-amin (3-1) sowie der Verbindungen (3-2) bis (3-6)

5



10



15

20

8-(Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-amino)-benzo[c]chromen-6-on

25

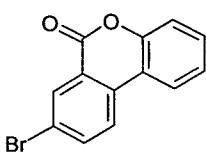
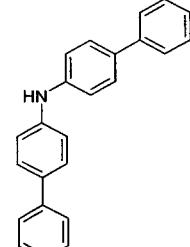
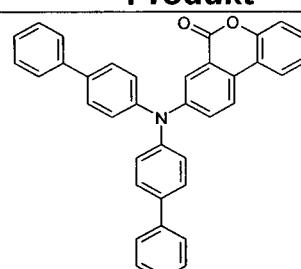
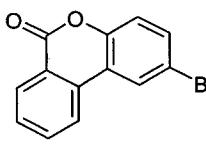
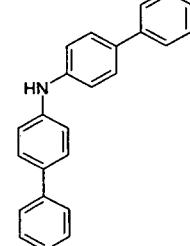
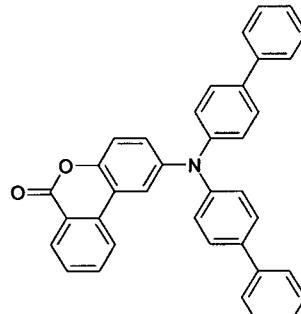
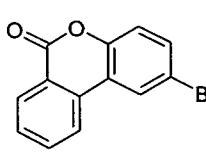
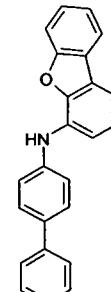
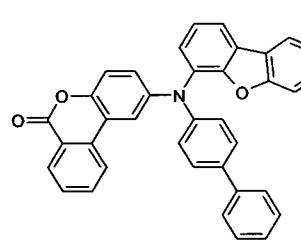
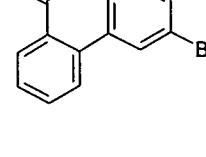
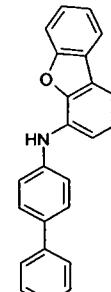
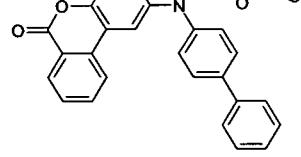
19.0 g Biphenyl-2-yl-biphenyl-4-yl-amin (59 mmol) und 16.3 g 8-Bromo-benzo[c]chromen-6-one (CAS:1447543-95-4) (59 mmol) werden in 400 mL Toluol gelöst: Die Lösung wird entgast und mit N₂ gesättigt. Danach wird sie mit 2.36 mL (2.36 mmol) einer 1 M Tri-tert-Butylphosphin-Lösung und 0.27 g (1.18 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Anschließend werden 11.6 g Natrium-tert-butylat (109 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, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol. Die Ausbeute beträgt 27 g (90% der Theorie).

30

35

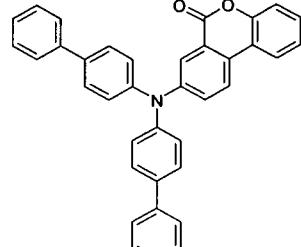
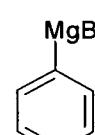
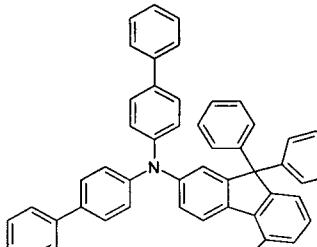
- 104 -

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

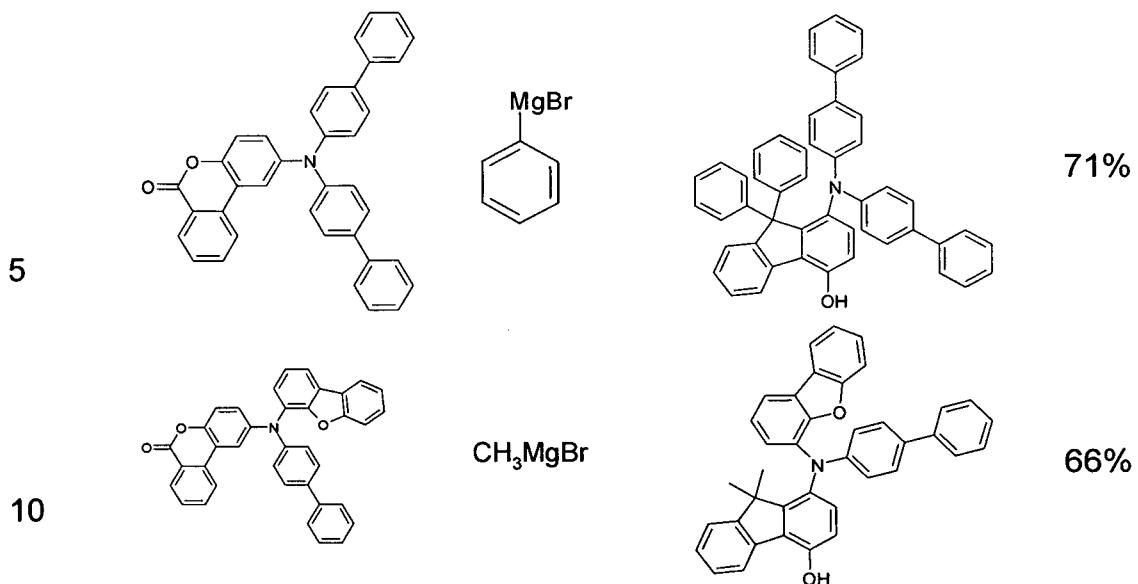
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5				90%
10				85%
15				75%
20				

7-(Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-amino)-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-ol

25 Analog zu 7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-ol
werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
30				83%
35				

- 105 -



Synthese der Verbindungen Biphenyl-4-yl-biphenyl-2-yl-(5-[4-[(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amino]-phenyl]-9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-yl)-amine (3-1) sowie der Verbindungen (3-2) bis (3-5)

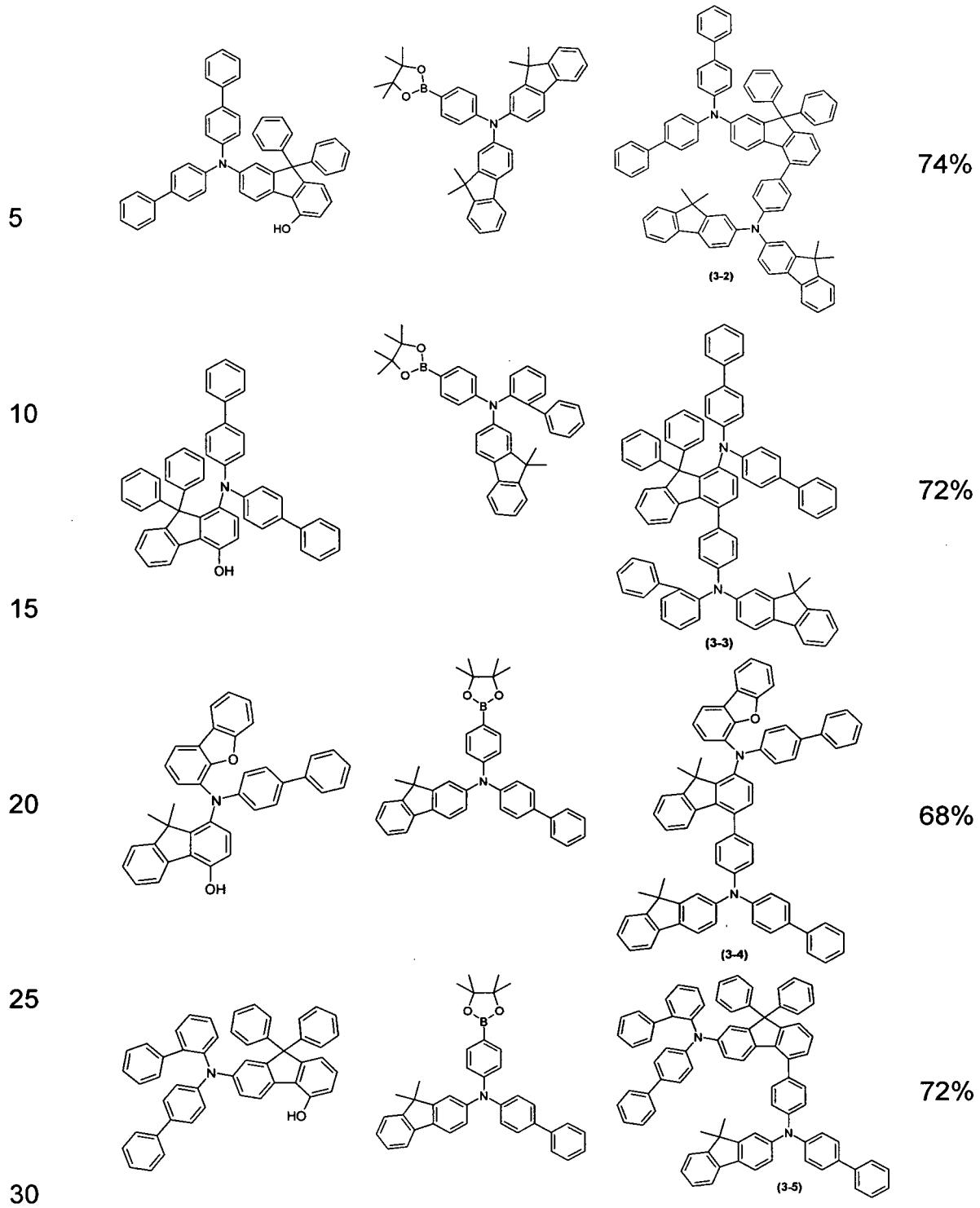
Analog zu Verbindung [4-(7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-yl)-phenyl]-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amin (**2-1**) werden Verbindungen (**3-1**) bis (**3-5**) hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25				74%

30

35

- 106 -

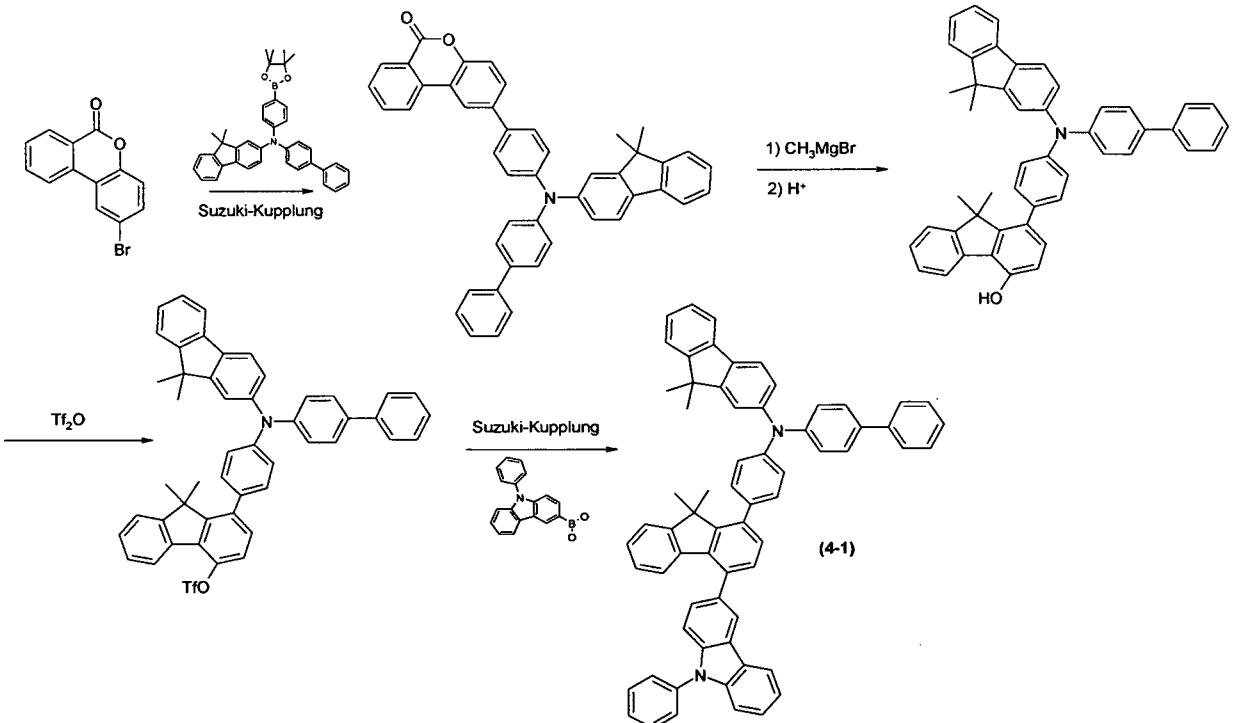


- 107 -

Beispiel 4

Synthese der Verbindung Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-{4-[9,9-dimethyl-4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-9H-fluoren-1-yl]-phenyl}-amine (4-1) sowie der Verbindungen (4-2) bis (4-3)

5



10

15

20

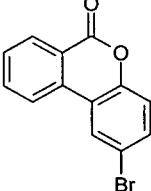
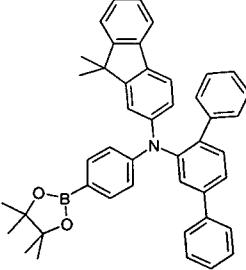
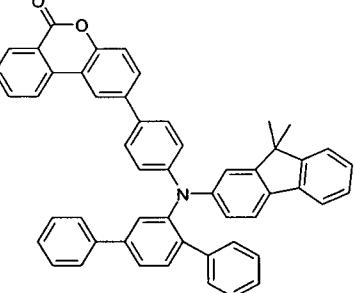
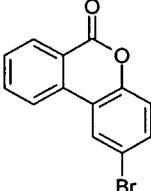
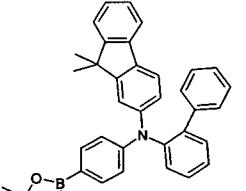
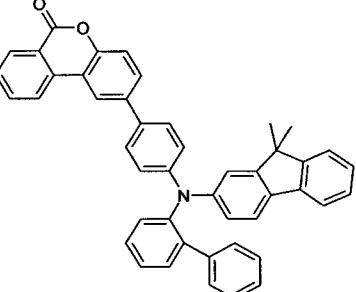
2-{4-[Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amino]-phenyl}-benzo[c]chromen-6-on

25 20 g (35,5 mmol) des pinacolboronester Derivates, 9.76 g (35,5 mmol) des 3-Brom-benzo[c]chromen-6-on und 35 mL eine 2M-Na₂CO₃- Lösung (71,6 mmol) werden in 600 mL Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,75 g (0,89 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben, und die Reaktionsmischung wird 14 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockne eingeengt. Nach Filtration des Rohproduktes über Kieselgel mit Toluol wird der verbleibende Rückstand aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 17,7 g (79% d. Th.).

35

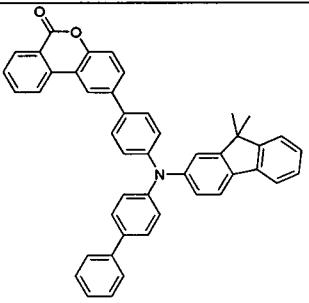
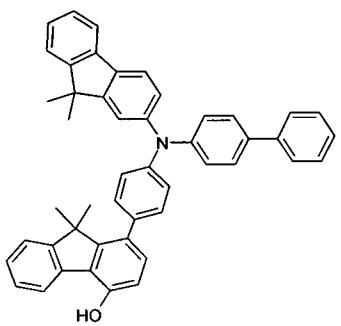
- 108 -

Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5				80%
10				77%

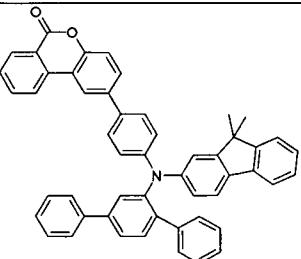
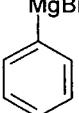
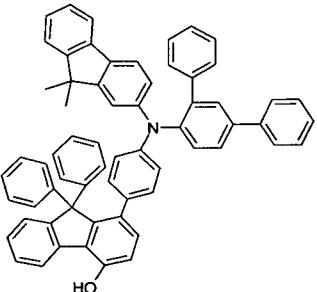
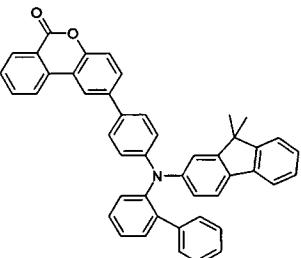
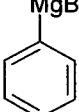
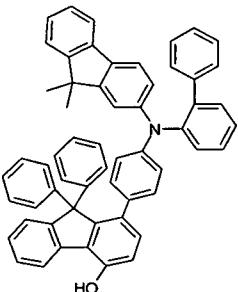
20 **1-[4-[Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amino]-phenyl]-9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-ol**

Analog zu den in der Beispiel 3 beschrieben Synthese von 7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-ol wird das 1-[4-[Biphenyl-4-yl-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-amino]-phenyl]-9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-ol hergestellt:

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25				84%

35 Analog dazu werden folgende Verbindungen hergestellt:

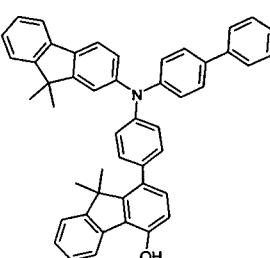
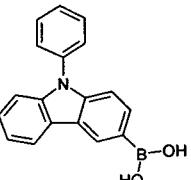
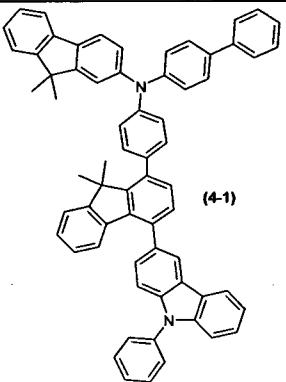
- 109 -

	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
5		MgBr 		64%
10		MgBr 		70%

15 **Synthese der Verbindungen (4-1) bis (4-4)**

Analog zu Verbindung [4-(7-Dibenzofuran-4-yl-9,9-diphenyl-9H-fluoren-4-yl)-phenyl]-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-phenyl-amine Verbindung (2-1) werden Verbindung (4-1) bis (4-4) hergestellt:

20

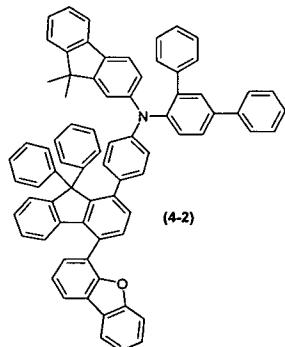
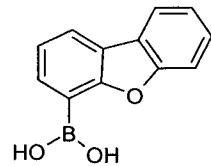
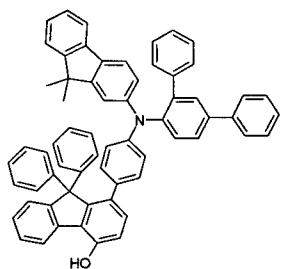
	Edukt 1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
25				80%

30

35

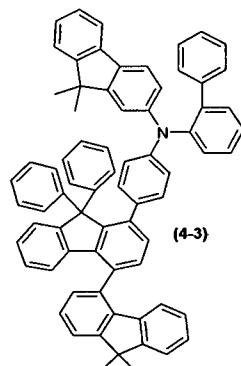
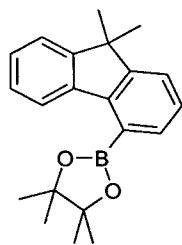
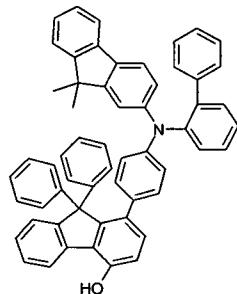
- 110 -

5



71%

10



75%

15

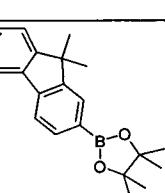
Beispiel 5**Vergleichsbeispiele**

20

Synthese der Vergleichsverbindungen (V3) und (V4)

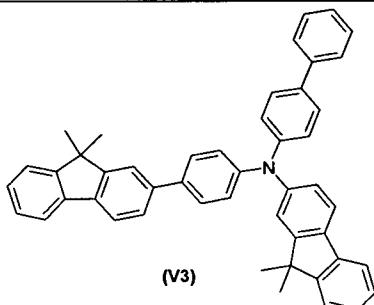
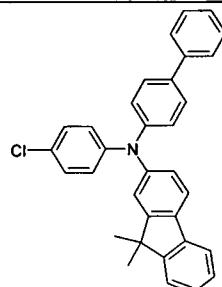
Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese von Verbindung (1-1) werden auch die folgenden Verbindungen (V3) und (V4) hergestellt.

25

**Edukt 1****Produkt****Ausbeute**

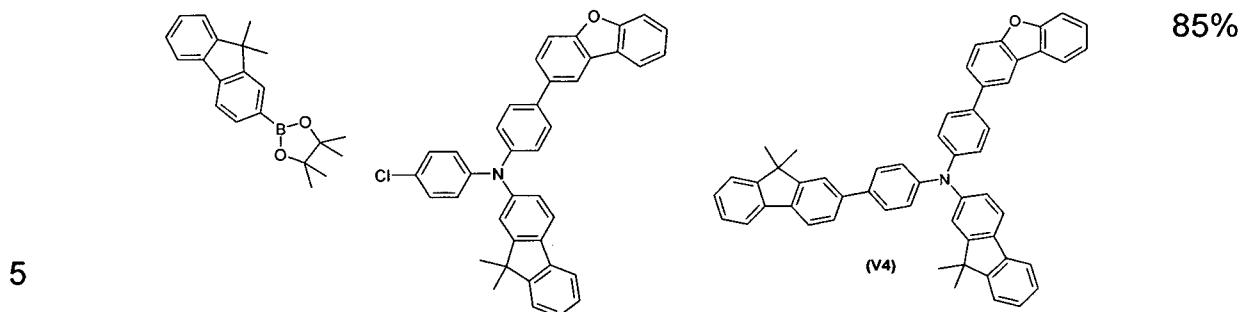
79%

30



35

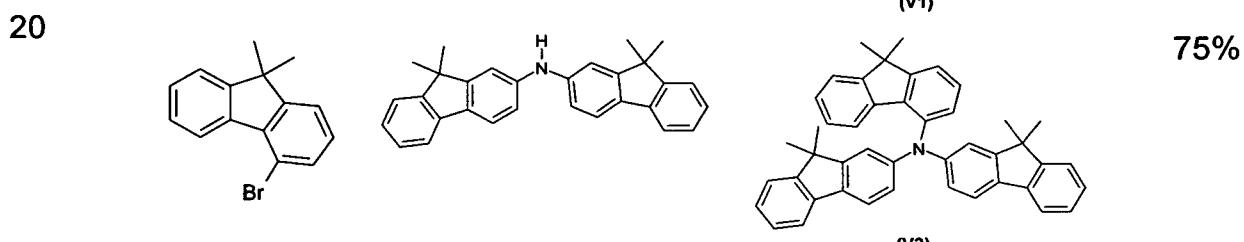
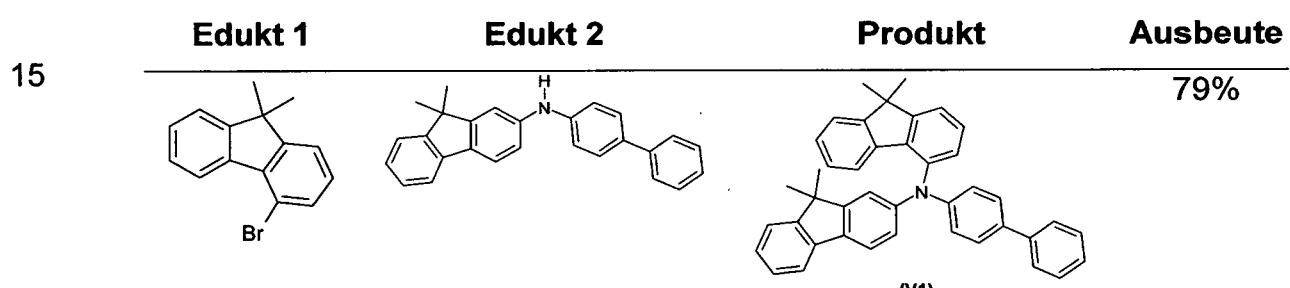
- 111 -



10

Synthese der Vergleich Verbindungen (V1) und (V2)

Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese von **Zwischenstufe** werden auch die folgenden Verbindungen (V1) und (V2) hergestellt.



25

30

35

- 112 -

Beispiel 6

Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß 5 WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (z.B. Materialien) angepasst wird.

In den folgenden erforderischen Beispielen E1 bis E4 und in den Referenzbeispielen V1-V4 werden die Daten verschiedener OLEDs 10 vorgestellt. Als Substrate werden Glasplättchen verwendet, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxyd) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / p-dotierte Lochtransportschicht (HIL1) / Lochtransportschicht (HTL) / p-dotierte Lochtransportschicht (HIL2) / Lochtransportschicht (EBL) / Emissions- 15 schicht (EML) / Elektronentransportschicht (ETL) / Elektroneninjektions- schicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 1 gezeigt, die verschiedenen Bauteilaufbauten in Tabelle 2.

20 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 25 durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:SEB(5%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 95 % und SEB in einem Anteil von 5 % in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht oder die 30 Lochinjektionsschichten aus einer Mischung von zwei Materialien bestehen.

35 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

- 114 -

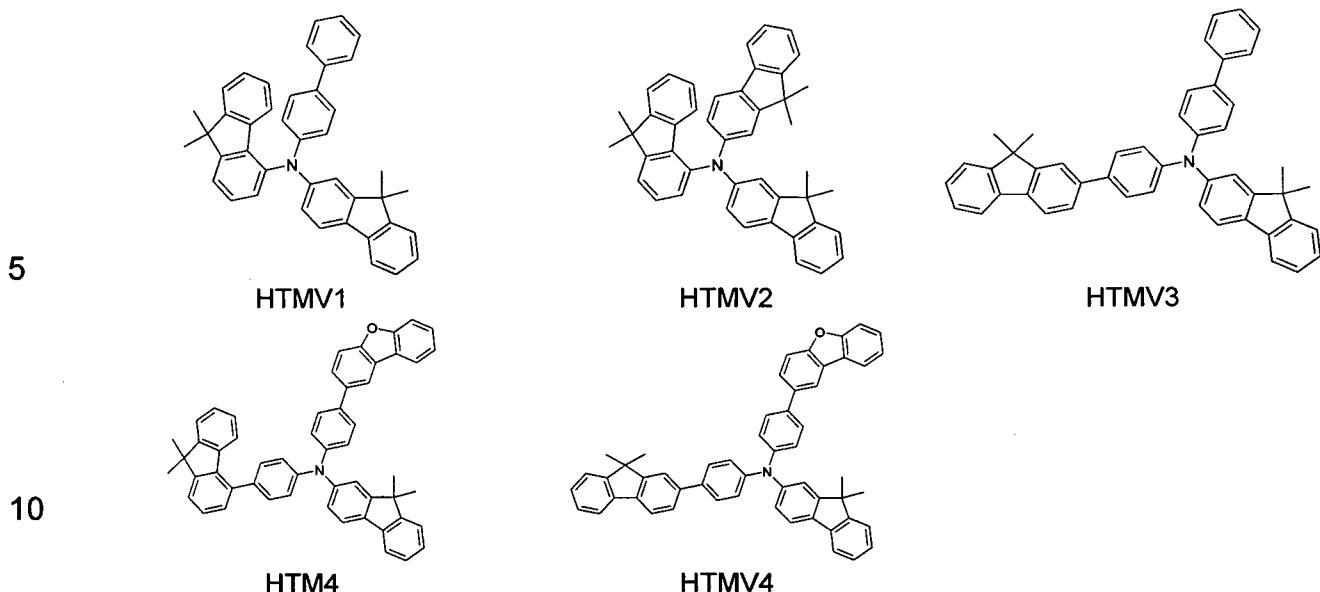


Tabelle 2: Aufbau der OLEDs:
HIL 1(HIM:F4TCNQ(5%)-20nm)/HTL/HIL 2/EBL/EML/ETL(ETM)/EIL(Liq-1 nm)

HIL1(HIM:F4TCNQ(5%)-20nm)/HIL2/EBL/EML/ETL(ETM)/EIL(LiQ-1nm)						
15	Exp.	HTL	HIL2	EBL	EML	ETL
		Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm	Dicke / nm
20	V1	HIM 155 nm	NPB:F4TCNQ(5%) 20 nm	NPB 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	E1	HIM 155 nm	HTM1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	E2	HIM 155 nm	HTM2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	E3	HIM 155 nm	HTM3:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM3 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	V2	HIM 155 nm	HTMV1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	V3	HIM 155 nm	HTMV2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	V4	HIM 155 nm	HTMV3:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV3 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
25	E4	HIM 155 nm	HTM4:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM4 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	V5	HIM 155 nm	HTMV4:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV4 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
	E5	HIM 210 nm	HTM1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm
	E6	HIM 210 nm	HTM2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm
	V6	HIM 210 nm	NPB:F4TCNQ(5%) 20 nm	NPB 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm
	V7	HIM 210 nm	HTMV1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm

- 115 -

In einem Singulett blau Bauteil zeigen im Vergleich zu den Referenzproben V1 (6,2 %), V2 (8,1 %), V3 (8,1%) und V4 (7,5%) die erfindungsgemäßen Proben E1 (8,5 %), E2 (9,4 %) und E3 (9,2%) eine höhere Quanteneffizienz bei 10 mA/cm². Die Lebensdauer LD80 bei 60 mA/cm² ist bei den erfindungsgemäßen Proben E1 (250 h), E2 (282 h) und E3 (260 h)

5 deutlich besser als die Referenzproben V1 (125 h), V2 (216 h), V3 (170 h) und V4 (195 h).

In einem Singulett blau Bauteil zeigt im Vergleich zu der Referenzprobe V5 (8,3 %) die erfindungsgemäße Probe E4 (8,8 %) eine höhere

10 Quanteneffizienz bei 10 mA/cm². Die Lebensdauer LD80 bei 60 mA/cm² ist bei der erfindungsgemäßen Probe E4 (240 h) deutlich besser als die Referenzproben V5 (195 h).

In einem Triplet grün Bauteil zeigen die Referenzproben V6 (11,7 %) und V7 (20,3 %) teils erheblich niedrigere Quanteneffizienzen bei 2 mA/cm² wie die erfindungsgemäßen Proben E5 (21,2 %) und E6 (21,8 %). Auch ist die Lebensdauer (80%) bei 20 mA/cm² der erfindungsgemäßen Proben E5 (115 h) und E6 (105 h) größer als bei V6 (80 h) und V7 (100 h).

20

25

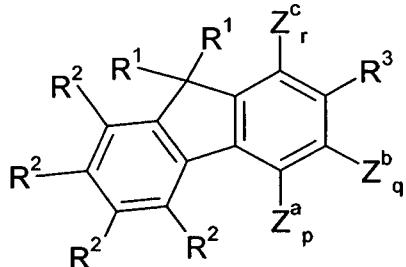
30

35

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (1)

5



10

Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

 R^1

15

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, NO₂, P(=O)(R⁴)₂, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 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 Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten

20

Gruppen durch -R⁴C=CR⁴-, -C≡C-, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁴-, P(=O)(R⁴), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches

25

Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein

30

kann, wobei die beiden Reste R¹ miteinander verknüpft sein

35

- 117 -

können und einen Ring bilden können, so dass eine Spiroverbindung in Position 9 des Fluorens entsteht, wobei Spirobifluorene ausgeschlossen sind;

R^2, R^3

- 5 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R⁴, CN, Si(R⁴)₃, NO₂, P(=O)(R⁴)₂, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, N(R⁴)₂, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe
- 10 mit 3 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch –R⁴C=CR⁴–, –C≡C–, Si(R⁴)₂, C=O, C=S, C=NR⁴, –C(=O)O–, –C(=O)NR⁴–, P(=O)(R⁴), –O–, –S–, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, oder einer Aralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, wobei zwei oder mehr Reste R² oder zwei oder mehr Reste R³ miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können, bevorzugt sind sie nicht zu einem Ring verknüpft;
- 20 R⁴
- 25 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, NO₂, P(=O)(R⁵)₂, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, N(R⁵)₂, 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
- 30
- 35

- 118 -

eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch –

5 R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, C=O, C=S, C=NR⁵, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁵, P(=O)(R⁵), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches

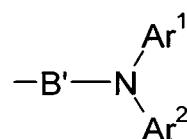
10 Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann;

15 R⁵
ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem aromatischem oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 C-Atomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R⁵ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, Ringsystem bilden können;

20 p, q, r
25 sind 0 oder 1, wobei p + q + r = 1 gilt, bevorzugt ist p = 1 oder r = 1 und ganz bevorzugt ist p = 1;

30 Z^a₀, Z^b₀, Z^c₀
Z^a₁, Z^b₁, Z^c₁
sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gleich R³

Z^a₁, Z^b₁, Z^c₁
sind gleich



B'

ist eine Arylengruppe mit 6 bis 30 Ringatomen oder eine Heteroarylengruppe mit 5 bis 30 Ringatomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein können,

5

Ar¹, Ar²

sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Aromat mit 6 bis 60 Ringatomen oder ein Heteroaromat mit 5 bis 60 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R⁶, die gleich oder verschieden voneinander sind, substituiert sein können; wobei wenigstens eine der beiden Gruppen Ar¹ und Ar² eine Fluorenguppe enthalten muss;

R⁶

15

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, C(=O)R⁵, CN, Si(R⁵)₃, NO₂, P(=O)(R⁵)₂, S(=O)R⁵, S(=O)₂R⁵, 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 Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R⁵ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch –R⁵C=CR⁵–, –C≡C–, Si(R⁵)₂, C=O, C=S, C=NR⁵, -C(=O)O–, -C(=O)NR⁵–,

25

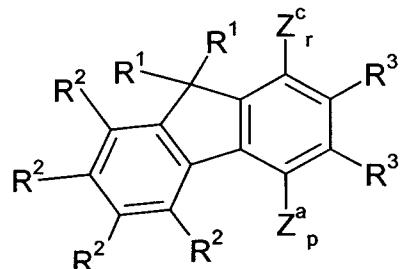
P(=O)(R⁵), -O–, -S–, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R⁵ substituiert sein kann.

30

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

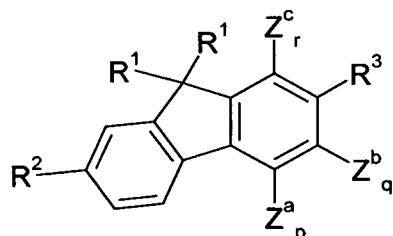
35

- 120 -



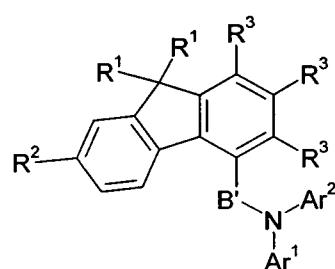
10 wobei für die verwendeten Symbole die Definitionen aus Anspruch 1 gelten.

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



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

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



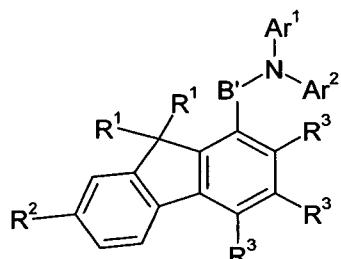
- 121 -

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

5. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie die allgemeine Formel (5) hat

5

10



Formel (5)

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

15

20

25

30

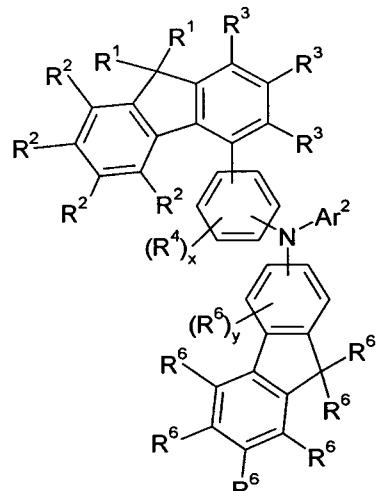
6. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass beide R¹ identisch sind.
7. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass B' eine eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Naphthylen-, Pyridinylen-, Pyrimidinylen-, Pyrazinylen-, Pyridazinylen-, Triazinylen-, Fluorenylen-, Dibenzofuranylen- oder Dibenzothiophenylengruppe ist, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann.
8. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass B' eine Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Naphthylen-, Dibenzofuranylen- oder Dibenzo-thiophenylengruppe ist, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann, bevorzugt ist B' eine Phenylengruppe, die mit einem oder mehreren Resten R⁴ substituiert sein kann und ganz bevorzugt ist B' eine unsubstituierte Phenylengruppe.

35

- 122 -

9. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung die allgemeine Formel (123) aufweist, wobei wobei x gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 ist und wobei y gleich 0, 1, 2 oder 3 ist

5



10

15

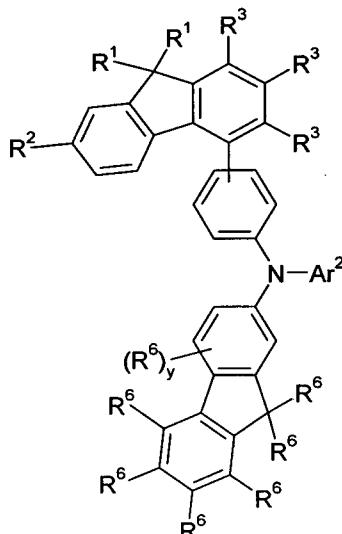
Formel (123)

20

10. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung die allgemeine Formel (124) aufweist.

25

30



Formel (124)

35

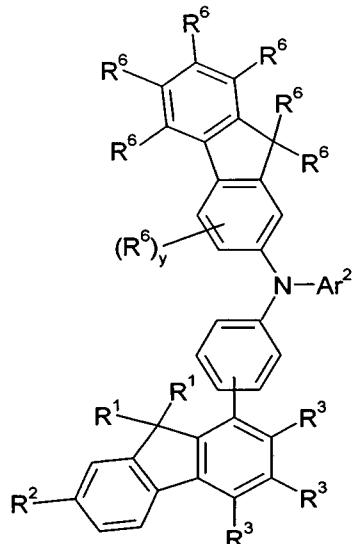
- 123 -

11. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung die allgemeine Formel (124b) aufweist.

5

10

15



Formel (124b)

20

25

30

35

12. Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass beide Gruppen Ar¹ und Ar² mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten.
13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 mittels einstufiger Buchwald Kupplung durch Umsetzung eines Fluorenderivats, das eine Abgangsgruppe enthält, mit Ar²-NH-Ar¹.
14. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 mittels zweistufiger Buchwald Kupplung durch stufenweise Umsetzung eines Fluorenderivats, das eine Abgangsgruppe enthält, mit (1) Ar²-NH₂ und (2) NH₂-Ar¹.
15. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung aus einem Benzochromen-6-on hergestellt wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15 umfassend die folgenden Schritte:

- a) Addition einer organometallischen Verbindung an ein Benzochromen-6-on und anschließende
- 5 b) säurekatalysierte Cyclisierung zur einem 4-Hydroxy-Fluorenderivat und anschließende
- c) Umwandlung der Hydroxygruppe in Position 4 des Fluorens in eine Abgangsgruppe und anschließende
- d) Umsetzung des Fluorens in das gewünschte Produkt.

10

17. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (1) mit R¹ bis R⁶ substituierten Positionen 15 lokalisiert sein können.

18. Zusammensetzung enthaltend eine oder mehrere Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder ein oder mehrere Polymerre, Oligomere oder Dendrimere gemäß Anspruch 17 sowie 20 wenigstens ein weiteres Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoreszierenden Emitter, phosphoreszierenden Emitter, Host Materialien, Matrix Materialien, Elektronentransportmaterialien, Elektroneninjektionsmaterialien, Lochleitermaterialien, Lochinjektionsmaterialien, Elektronenblockiermaterialien, Loch-blockiermaterialien und p-Dotanden.

19. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 17 oder mindestens eine 30 Zusammensetzung nach Anspruch 18 sowie mindestens ein Lösungsmittel.

20. Verwendung wenigstens einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers gemäß Anspruch 17 in einer elektronischen

- 125 -

Vorrichtung, bevorzugt in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, ganz bevorzugt in einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED) oder organischen lichtemittierenden elektro-chemischen Zelle (OLEC, LEEC, LEC), ganz besonders bevorzugt in einer OLED, bevorzugt in einer Emissionsschicht (EML), Elektronen-transportsschicht (ETL) und in einer Lochblockierschicht (HBL), ganz bevorzugt in einer EML und ETL und ganz besonders bevorzugt in einer EML.

5

21. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 17 oder mindestens eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 18.
- 10
22. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie gewählt ist aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, bevorzugt eine organische Elektroluminessenzvorrichtung.
- 15
23. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 21 oder 22 dadurch gekennzeichnet, dass sie eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist, die ausgewählt ist auch der Gruppe bestehend aus organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs, LECs, LEECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), bevorzugt OLECs und OLEDs, ganz bevorzugt OLEDs.
- 20
30
35
24. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer gemäß Anspruch 17 oder eine

- 126 -

Zusammensetzung nach Anspruch 18 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

wobei die Verwendung als als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht bevorzugt ist.

10

25. Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht durch Gasphasenabscheidung oder aus Lösung aufgebracht wird.

15

26. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 23, zur Verwendung in der Medizin zur Phototherapie, bevorzugt zur Verwendung zur Phototherapie der Haut, ganz bevorzugt zur Verwendung zur Behandlung oder Vorbeugung von Psoriasis, atopischer Dermatitis, Ikterus, Neugeborenenikterus, Vitiligo, Inflammation, Schmerzen und zur Verwendung zur Wundheilung.

20

27. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 23 in der Kosmetik, bevorzugt zur Reduktion oder Verhinderung von Hautalterung (Skin Ageing), Hautfalten, Krähenfüsse, Akne, Komedonen und Zellulithe.

25

28. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 23 in Displays oder zur Beleuchtung.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/003148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06
ADD. H01L51/50

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/017192 A1 (MERCK PATENT GMBH) 7 February 2013 (2013-02-07) page 112; claims 1-17; compound 7 -----	1-28
X	US 2011/198581 A1 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 18 August 2011 (2011-08-18) page 31; claims 1-16 -----	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 February 2015	04/03/2015

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

Authorized officer

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/003148

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2013017192	A1 07-02-2013	CN EP JP KR US WO	103718317 A 2740165 A1 2014534161 A 20140053238 A 2014203216 A1 2013017192 A1	09-04-2014 11-06-2014 18-12-2014 07-05-2014 24-07-2014 07-02-2013
US 2011198581	A1 18-08-2011	CN EP JP KR US WO	102186819 A 2348017 A1 5429673 B2 20110069077 A 2011198581 A1 2010044130 A1	14-09-2011 27-07-2011 26-02-2014 22-06-2011 18-08-2011 22-04-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003148

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/06
 ADD. H01L51/50

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/017192 A1 (MERCK PATENT GMBH) 7. Februar 2013 (2013-02-07) Seite 112; Ansprüche 1-17; Verbindung 7 -----	1-28
X	US 2011/198581 A1 (YABUNOUCHI NOBUHIRO [JP] ET AL) 18. August 2011 (2011-08-18) Seite 31; Ansprüche 1-16 -----	1-28

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. Februar 2015

04/03/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003148

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013017192	A1 07-02-2013	CN 103718317 A EP 2740165 A1 JP 2014534161 A KR 20140053238 A US 2014203216 A1 WO 2013017192 A1	09-04-2014 11-06-2014 18-12-2014 07-05-2014 24-07-2014 07-02-2013
US 2011198581	A1 18-08-2011	CN 102186819 A EP 2348017 A1 JP 5429673 B2 KR 20110069077 A US 2011198581 A1 WO 2010044130 A1	14-09-2011 27-07-2011 26-02-2014 22-06-2011 18-08-2011 22-04-2010