(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2009 005 746 A1** 2010.07.29

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 005 746.3**
(22) Anmeldetag: **23.01.2009**
(43) Offenlegungstag: **29.07.2010**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 15/56*** (2006.01)
C07C 211/16 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C07D 235/18 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

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

(72) Erfinder:
Parham, Amir, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Büsing, Arne, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Heil, Holger, Dr., 64295 Darmstadt, DE; Stößel, Philipp, Dr., 60487 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Benzo[c]phenanthrenderivate und deren Herstellung und Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, sowie elektronischen Vorrichtungen selbst. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Benzo[c]phenanthrenderivate, die mit mindestens einer aromatischen Einheit bzw. mit mindestens einer Diarylamino-Einheit substituiert sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft organische Halbleiter und deren Herstellung und Verwendung in organischen elektronischen Vorrichtungen.

[0002] Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings sind für die Verwendung dieser Vorrichtungen für hochwertige und langlebige Displays noch weitere Verbesserungen wünschenswert. So stellen insbesondere die Lebensdauer und die Effizienz blau emittierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen derzeit noch ein Problem dar, bei welchem es noch Verbesserungsbedarf gibt. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen. Insbesondere für Anwendungen bei erhöhter Temperatur ist eine hohe Glasübergangstemperatur für die Erreichung hoher Lebensdauern essentiell.

[0003] Für fluoreszierende OLEDs werden gemäß dem Stand der Technik vor allem kondensierte Aromaten, insbesondere Anthracenderivate, als Host-Materialien vor allem für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet, z. B. 9,10-Bis(2-naphthyl)anthracen (US 5935721). In WO 03/095445 und in CN 1362464 werden 9,10-Bis(1-naphthyl)anthracen-Derivate für die Verwendung in OLEDs offenbart. Weitere Anthracenderivate sind in WO 01/076323, in WO 01/021729, in WO 04/013073, in WO 04/018588, in WO 03/087023 oder in WO 04/018587 offenbart. Host-Materialien, basierend auf Aryl-substituierten Pyrenen und Chrysenen, werden in WO 04/016575 offenbart. Host-Materialien basierend auf Benzanthracenderivaten werden in WO 08/145239 offenbart. Es ist für hochwertige Anwendungen wünschenswert, verbesserte Host-Materialien zur Verfügung zu haben.

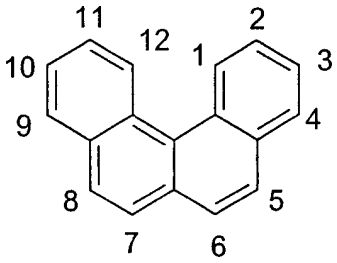
[0004] Als Stand der Technik bei blau emittierenden Verbindungen kann die Verwendung von Arylvinylaminen genannt werden (z. B. WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587). Diese Verbindungen sind jedoch thermisch instabil und lassen sich nicht unzersetzt verdampfen, was einen hohen technischen Aufwand für die OLED-Herstellung erfordert und somit einen technischen Nachteil darstellt. Daher ist es für hochwertige Anwendungen wünschenswert, verbesserte Emitter besonders im Bezug auf Device- und Sublimationsstabilität sowie Emissionsfarbe zur Verfügung zu haben.

[0005] Es besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Materialien, insbesondere Host-Materialien für fluoreszierende Emitter, vor allem für blau und grün fluoreszierende Emitter, und fluoreszierenden Materialien, die thermisch stabil sind, die in organischen elektronischen Vorrichtungen zu guten Effizienzen und gleichzeitig zu hohen Lebensdauern führen, die bei der Herstellung und beim Betrieb der Vorrichtung zu reproduzierbaren Ergebnissen führen und die synthetisch einfach zugänglich sind. Auch bei Loch- und Elektronentransportmaterialien sind weitere Verbesserungen erforderlich.

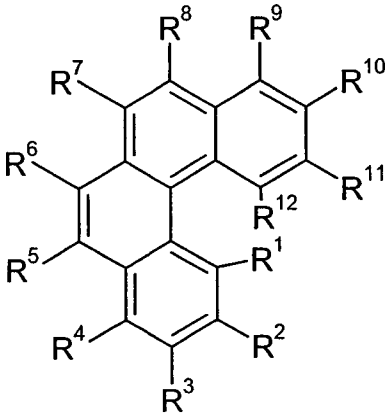
[0006] Es ist demnach eine erfindungsgemäße Aufgabe, Verbindungen bereitzustellen, die sich besonders gut zur Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen. Insbesondere war es eine Aufgabe, Verbindungen bereitzustellen, mit denen eine Steigerung der Effizienz und vor allem der Lebensdauer der organischen elektronischen Vorrichtung, insbesondere einer blau fluoreszierenden Vorrichtung, im Vergleich zu Materialien gemäß dem Stand der Technik möglich ist. Zudem war es eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verbindungen bereitzustellen, die eine hohe thermische Stabilität aufweisen.

[0007] In der Literatur wurden bereits vereinzelt Benzo[c]phenanthrenderivate, welche mit aromatischen Substituenten substituiert sind, beschrieben (z. B. L. Peng et al., Journal of the American Chemical Society 2005, 127(47), 16518-16521, etc.). Jedoch wurden zu diesen Verbindungen nur die Synthese und die Reaktivität untersucht. Die Anwendung dieser Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen wurde nicht vorgeschlagen.

[0008] Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden die Struktur und die Nummerierung des Benzo[c]phenanthrens dargestellt:



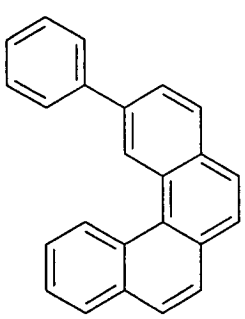
[0009] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die Bereitstellung der Verbindung gemäß der folgenden Formel (I) gelöst:

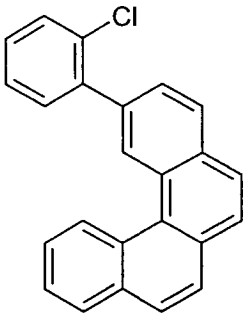


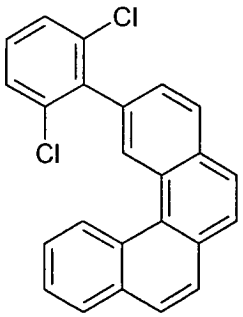
Formel (I)

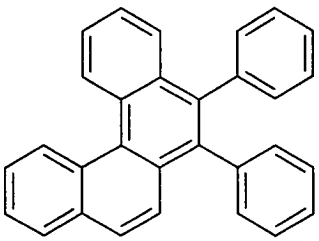
wobei die verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:
R^2 bis R^{11} sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Ar, $N(Ar)_2$, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{13})_2$, C(=O)Ar, $P(=O)(Ar)_2$, S(=O)Ar, $S(=O)_2Ar$, $CR^{13}=CR^{13}Ar$, CN, NO_2, $Si(R^{13})_3$, $B(OR^{13})_2$, OSO_2R^{13}, geradkettiger Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen und verzweigter, mono- oder polycyclischer Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^{13}C=CR^{13}$, C≡C, $Si(R^{13})_2$, $Ge(R^{13})_2$, $Sn(R^{13})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{13}$, $P(=O)(R^{13})$, SO, SO_2, NR^{13}, O, S oder $CONR^{13}$ ersetzt sein können, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, und aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 bis R^{11} auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Vertreter aus R^2 bis R^{11} Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar darstellt;
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Rest(en) R^{13} substituiert sein kann; wobei für den Fall, dass zwei Ar an dasselbe N- oder P-Atom binden, die beiden Ar durch eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus BR^{13}, $C(R^{13})_2$, $Si(R^{13})_2$, C=O, $C=NR^{13}$, $C=C(R^{13})_2$, O, S, S=O, SO_2, NR^{13}, PR^{13} und $P(=O)R^{13}$ besteht, miteinander verknüpft sein können;
mit der Maßgabe, dass Ar, wenn es direkt an das aromatische Grundgerüst der Formel (I) bindet, verschieden von Triarylamin ist;
R^1 und R^{12} sind H- oder D-Atome, oder bilden zusammen eine bivalente Gruppe, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus BR^{13}, $C(R^{13})_2$, $Si(R^{13})_2$, C=O, $C=NR^{13}$, $C=C(R^{13})_2$, O, S, S=O, SO_2, NR^{13}, PR^{13} und $P(=O)R^{13}$ besteht;
R^{13} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{14})_2$, CN, NO_2, $Si(R^{14})_3$, $B(OR^{14})_2$, OSO_2R^{14}, geradkettiger Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen und verzweigter, mono- oder polycyclischer Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{14} substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^{14}C=CR^{14}$, C≡C, $Si(R^{14})_2$, $Ge(R^{14})_2$, $Sn(^{R14})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{14}$, $P(=O)(R^{14})$, SO, SO_2, NR^{14}, O, S oder $CONR^{14}$ ersetzt sein können, und

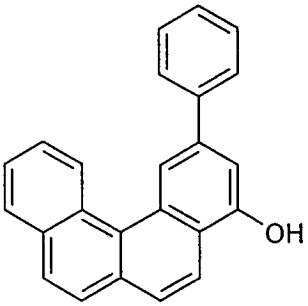
wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, und aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{14} substituiert sein kann, und einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^{14} substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^{13} auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
R^{14} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ist ausgewählt aus der Gruppe, die aus H und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht, wobei ein oder mehrere H-Atome des aliphatischen Kohlenwasserstoffrests durch F ersetzt sein können; wobei für den Fall, dass zwei oder mehrere Substituenten R^{14} benachbart sind, diese auch ein mono- oder polycylisches aliphatisches Ringsystem bilden können;
mit der Maßgabe, dass die folgenden Verbindungen von den Verbindungen der Formel (I) ausgenommen sind:

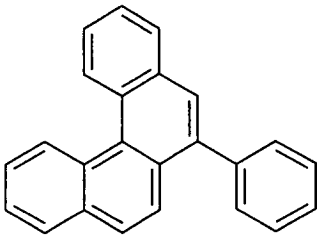


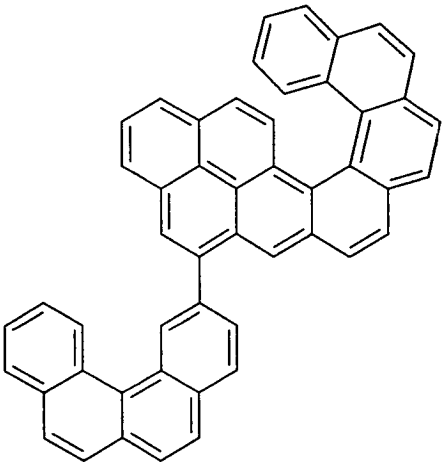


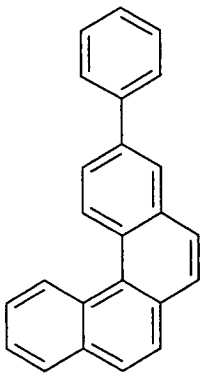


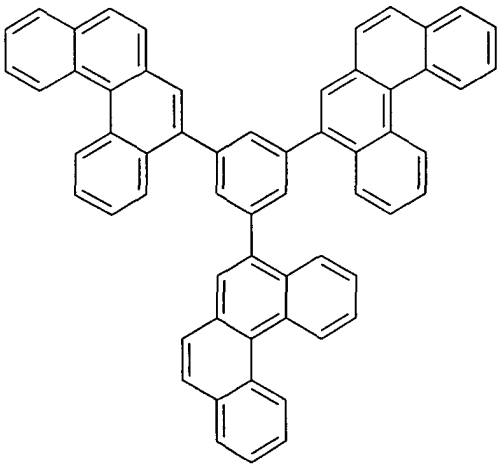












[0010] Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (I) eine Glasübergangstemperatur T_g von größer als 70°C auf, besonders bevorzugt größer als 100°C, ganz besonders bevorzugt größer als 130°C.

[0011] Unter dem Begriff „aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bzw. 1 bis 9 Kohlenstoffatomen" wird in dieser Erfindung ein gesättigter oder ungesättigter, nicht aromatischer Kohlenwasserstoffrest verstanden, der linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Ein oder mehr Kohlenstoffatome können durch O, N oder S ersetzt sein. Zudem kann ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sein.

[0012] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1- bis C_{40}-Alkylgruppe, bzw. C_3- bis C_{40}-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bzw. 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, verstanden. Beispiele solcher Gruppen schließen die folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl. Unter einer Alkenylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkinylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Dabei sind die Alkylgruppen Methyl, Ethyl, i-Propyl und tert-Butyl besonders bevorzugt sind.

[0013] Unter einer C_1- bis C_{40}-Alkoxygruppe, bzw. C_3- bis C_{40}-Alkoxygruppe, versteht man eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkoxygruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bzw. 3 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher Verbindungen schließen Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy ein, wobei Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy und i-Butoxy bevorzugt sind.

[0014] Unter einer C_1- bis C_{40}-Thioalkoxygruppe, bzw. C_3- bis C_{40}-Thioalkoxygruppe, versteht man eine lineare, verzweigte oder cyclische Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bzw. 3 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher Verbindungen schließen Thiomethoxy, Trifluorthiomethoxy, Thioethoxy, n-Thiopropoxy, i-Thiopropoxy, n-Thiobutoxy, i-Thiobutoxy, s-Thiobutoxy, t-Thiobutoxy oder 2-Methylthiobutoxy ein, wobei Thiomethoxy, Thioethoxy, i-Thiopropoxy und i-Thiobutoxy bevorzugt sind.

[0015] Unter einer „C_{6-20}-Arylgruppe" versteht man aromatische Gruppen mit 6 bis 20 aromatischen Kohlenstoffatomen. Entsprechend versteht man unter einer „C_{6-20}-Arylgruppe" aromatische Gruppen mit 6 bis 10 aromatischen Kohlenstoffatomen. Diese aromatischen Verbindungen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte aromatische Verbindungen. Bevorzugte aromatische Verbindungen sind z. B. Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, [1,1':3',1"]Terphenyl-2'-yl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren, Benzanthracen und Spirobifluoren.

[0016] Unter dem Begriff „5- bis 25-gliedrige Heteroarylgruppe" versteht man im Sinne der vorliegenden Erfindung ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 25 Atomen, wobei ein oder mehrere dieser Atome ein Heteroatom ist. Entsprechend versteht unter „5- bis 14-gliedriger Heteroarylgruppe" ein aromatisches Ringsystem mit

5 bis 14 Atomen. Die Hetereoarylgruppen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Pyridylphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Heteroarylgruppen.

[0017] Unter den Begriff „aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 bzw. 5 bis 32 aromatischen Ringatomen" fallen im Sinne dieser Erfindung aromatische Ringsysteme mit 6 bis 40 bzw. 6 bis 32 aromatischen C-Atomen und heteroaromatische Ringsysteme mit 1 bis 39 bzw. 1 bis 31 C-Atomen mit mindestens einem Heteroatom im Ringsystem. Für die heteroaromatischen Ringsysteme gilt die Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3-hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Vorzugsweise ist jedoch das aromatische Ringsystem verschieden von Triarylamin. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

[0018] Das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, bzw. 5 bis 32 aromatischen Ringatomen, kann an beliebigen Stellen mit einem oder mehreren Resten R^{13} bzw. R^{14} substituiert sein. Die Verknüpfung mit dem Benzo[c]phenanthren kann über eine beliebige Position am Aromaten bzw. Heteroaromaten vorliegen. Beispiele solcher Verbindungen schließen Gruppen ein, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzanthracen, Dibenzanthracen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthroimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol, wobei Phenyl, Naphthyl, Anthracen, Phenanthren, 1,3,5-Triazin, Benzimidazol, Phenothiazin, Biphenyl, Fluoren, Carbazol und Spirobifluoren.

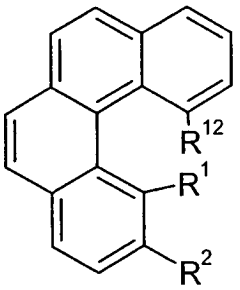
[0019] Bevorzugte Substituenten können auch beispielsweise löslichkeitsfördernde Gruppen wie Alkyl oder Alkoxy sein, wenn die Verbindung aus Lösung verarbeitet wird, oder elektronenziehende Gruppen wie Fluor, Nitro oder Nitril, oder Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (Tg), insbesondere voluminöse Gruppen wie z. B. t-Butyl oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen.

[0020] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Verbindung nach Formel (I) vorzugsweise eine Verbindung bei der mindestens ein Vertreter aus R^2 bis R^{11} unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht.

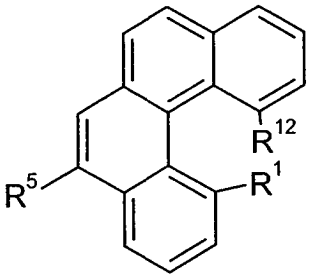
[0021] In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung nach Formel (I) vorzugsweise eine Verbindung bei der mindestens ein Vertreter aus R^2 bis R^{11} unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht und die anderen Vertreter aus R^2 bis R^{11} unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, D und einer geradkettigen C_{1-9}-Alkylgruppe besteht, besonders bevorzugt H, D, Methyl oder tert-Butyl.

[0022] Die vorliegende Erfindung umfasst auch eine Ausführungsform, worin mindestens ein Vertreter aus R^2, R^5, R^8 und R^{11} der Verbindung der Formel (I) aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht. Somit umfasst die vorliegende Erfindung auch Ausführungsformen, in denen die Verbindung der Formel (I) vor-

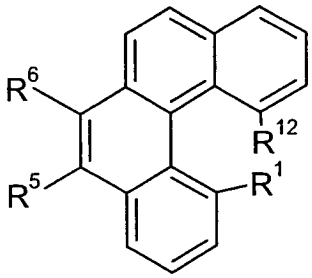
zugsweise eine Verbindung der folgenden Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) ist:



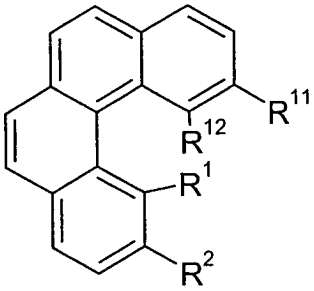
Formel (II)



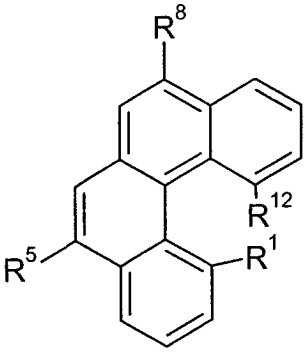
Formel (III)



Formel (IV)



Formel (V)



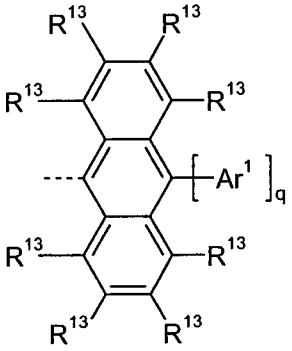
Formel (VI)

wobei die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:
R^1 und R^{12} haben die gleichen Bedeutungen wie in den zuvor genannten Ausführungsformen;
R^2, R^5, R^8 und R^{11} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht;
R^6 ist eine geradekettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl und tert-Butyl, insbesondere Methyl.

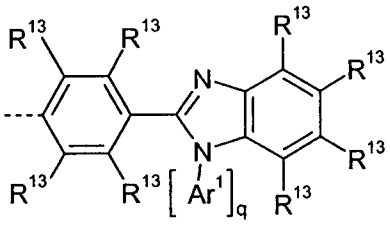
[0023] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Ar der Verbindung der Formel (I) vorzugsweise bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 32 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Rest(en) R^{13} substituiert sein kann; wobei für den Fall, dass zwei Ar an dasselbe N-Atom binden, die beiden Ar durch eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^{13})_2$, C=O, O, S, NR^{13} und PR^{13} besteht, miteinander verknüpft sein können.

[0024] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass Ar in den Verbindungen der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) eine oder mehrere Einheiten umfasst, welche aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracen, Phenanthren, 1,3,5-Triazin, Benzimidazol, Phenothiazin, Biphenyl, Fluoren, Carbazol und Spirobifluoren besteht, und Kombinationen dieser Systeme, wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein können.

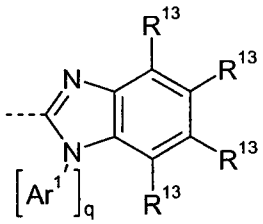
[0025] Besonders bevorzugte Gruppen Ar sind gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (VII) bis (XII) und besonders bevorzugte Gruppen $N(Ar)_2$ sind gewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (XIII) und (XIV),



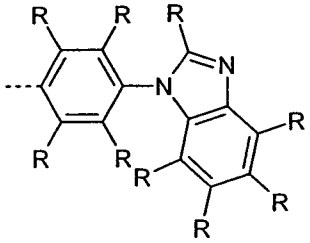
Formel (VII)



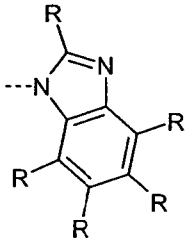
Formel (VIII)



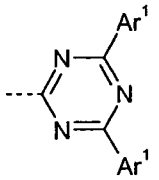
Formel (IX)



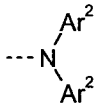
Formel (X)



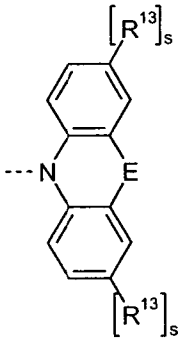
Formel (XI)



Formel (XII)



Formel (XIII)



Formel (XIV)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Benzo[c]phenanthreneinheit andeutet und wobei R^{13} die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:
Ar^1 ist eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, Chrysenyl, 1-Pyrenyl, 2-Pyrenyl, 2-Phenanthrenyl, 3-Phenanthrenyl, 9-Phenanthrenyl, 2-Benzimidazol, Benzanthracenyl oder Fluoranthenyl, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann;
Ar^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 18 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann;
E steht für eine Einfachbindung, O, S, $N(R^{13})$ oder $C(R^{13})_2$, wobei die beiden Reste R^{13} durch Ringbildung auch ein Spirosystem aufspannen können;
q ist 1,2 oder 3;
s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

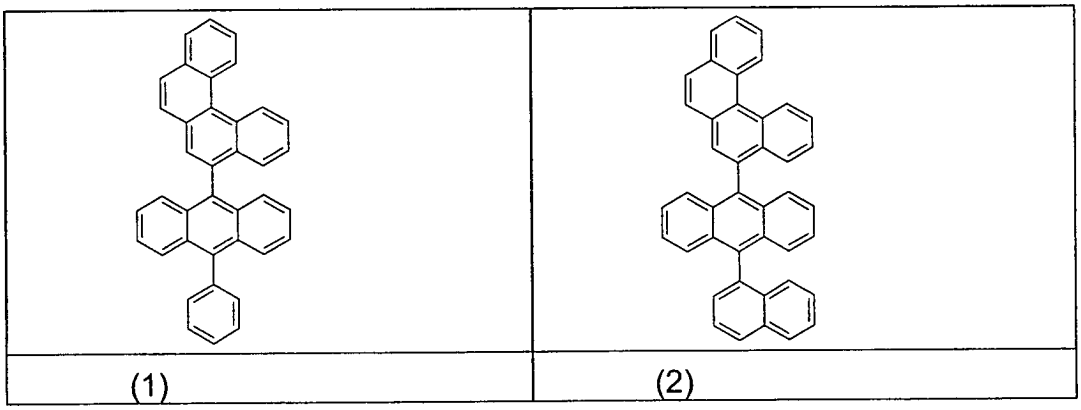
[0026] Die vorliegende Erfindung umfasst auch eine Ausführungsform, worin R^{13} der Verbindung der Formel (I) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, einer C_{6-10}-Arylgruppe und einer 5- bis 14-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht, wobei ein oder mehrere H-Atome des aliphatischen Kohlenwasserstoffrests, der Arylgruppe und der Heteroarylgruppe durch F ersetzt sein können; wobei für den Fall, dass zwei oder mehrere Substituenten R^{13} benachbart sind, diese auch ein mono- oder polycylisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können.

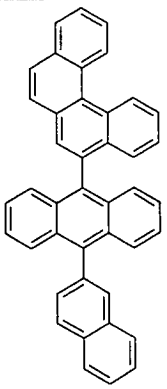
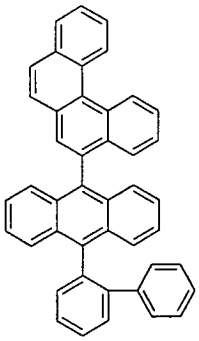
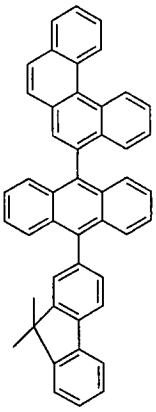
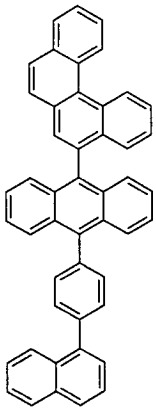
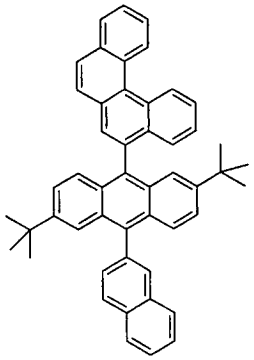
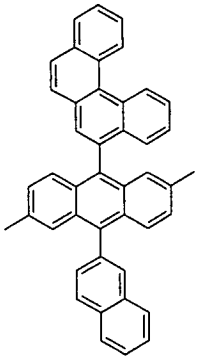
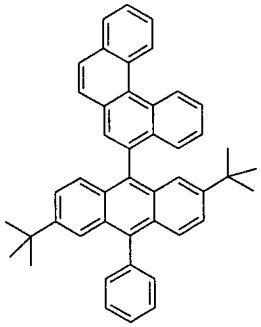
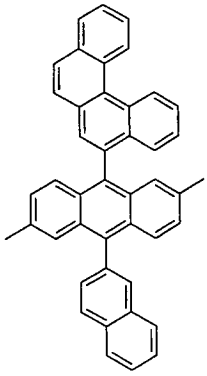
[0027] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^{14} in der Verbindung der Formel (I) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus H und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen besteht, wobei ein oder mehrere H-Atome des aliphatischen Kohlenwasserstoffrests durch F ersetzt sein können; wobei für den Fall, dass zwei oder mehrere Substituenten R^{14} benachbart sind, diese auch ein mono- oder polycylisches aliphatisches Ringsystem bilden können.

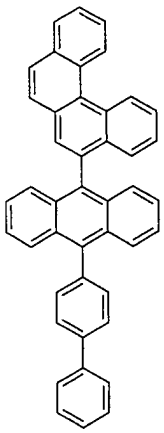
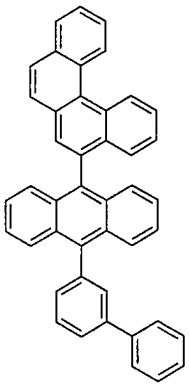
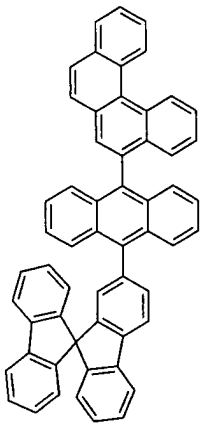
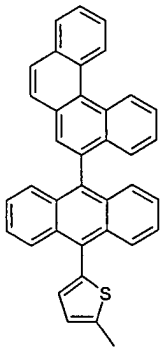
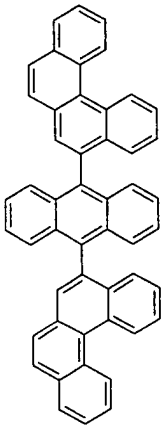
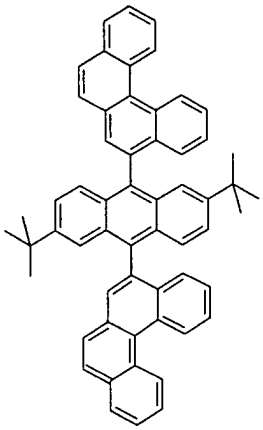
[0028] In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, ist die Verbindung der Formel (I) vorzugsweise eine Verbindung, worin R^1 und R^{12} H-Atome sind, oder zusammen eine bivalente Gruppe bilden, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^{13})_2$, C=O und $C(=C(R^{13})_2)$ besteht.

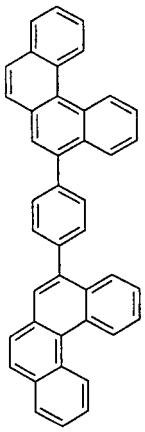
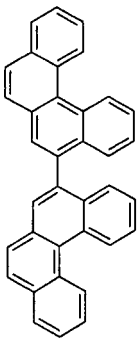
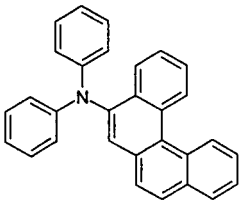
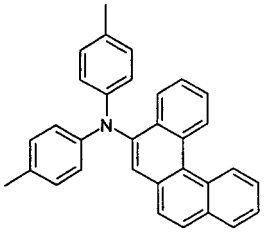
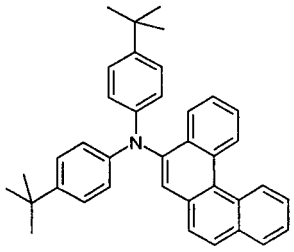
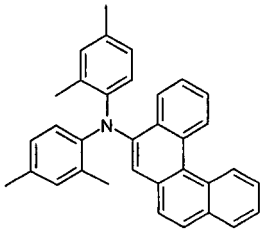
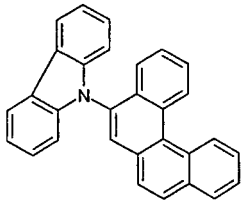
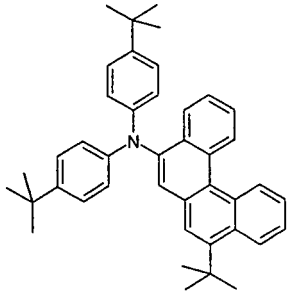
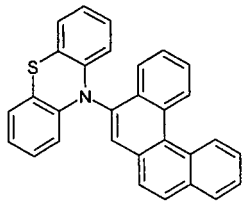
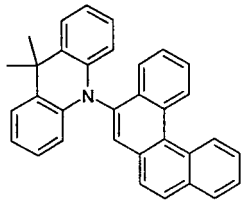
[0029] Es ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung, dass die Merkmale der genannten Ausführungsformen, sofern möglich, beliebig miteinander kombiniert werden können.

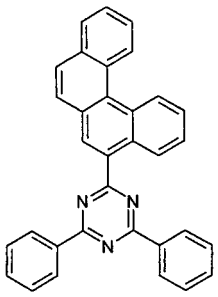
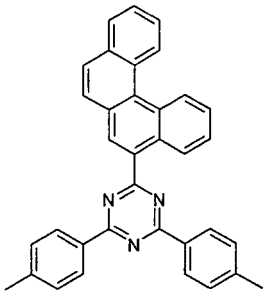
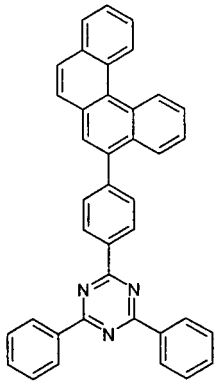
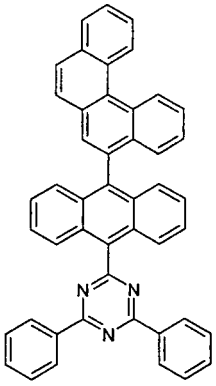
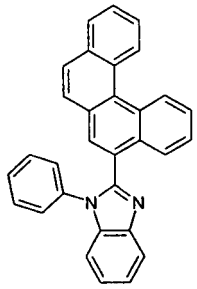
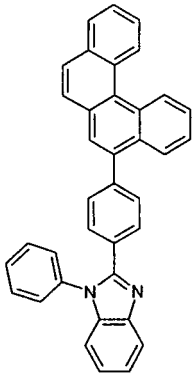
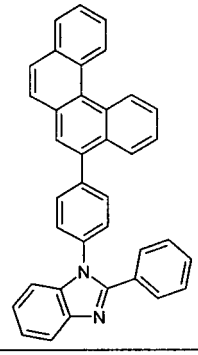
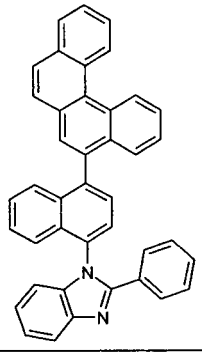
[0030] Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß der Formel (I) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (144).

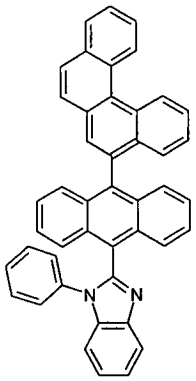
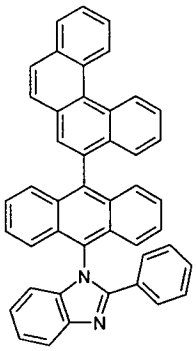
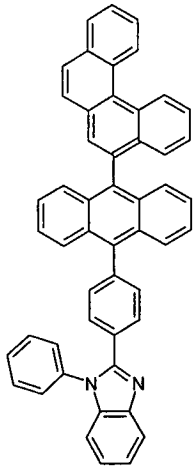
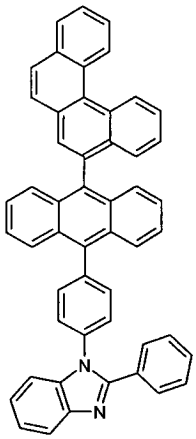
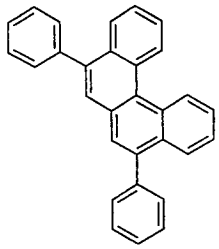
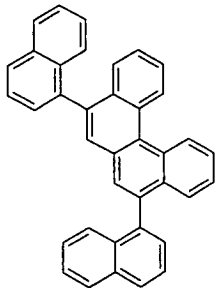
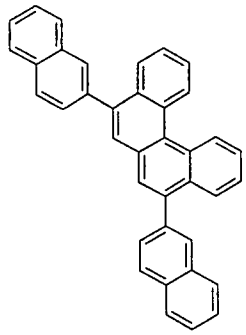
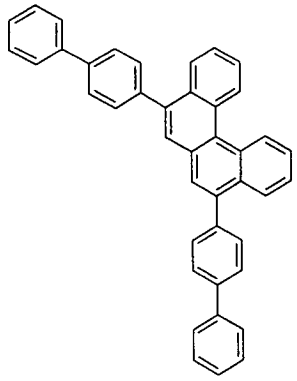


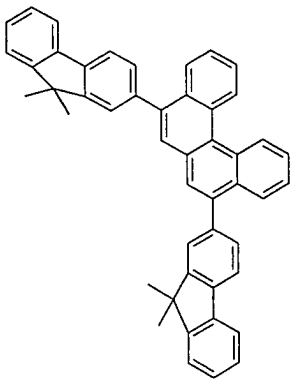
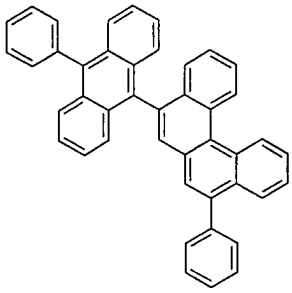
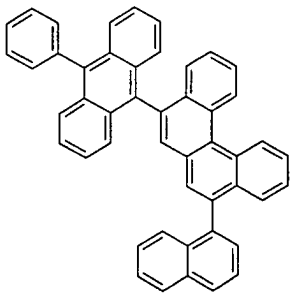
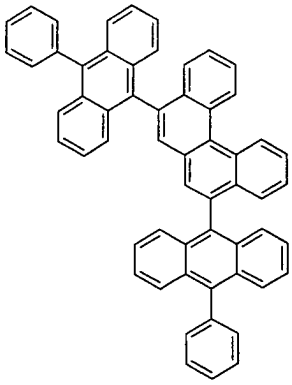
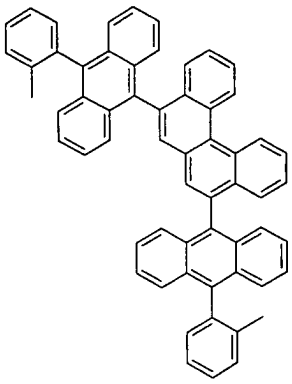
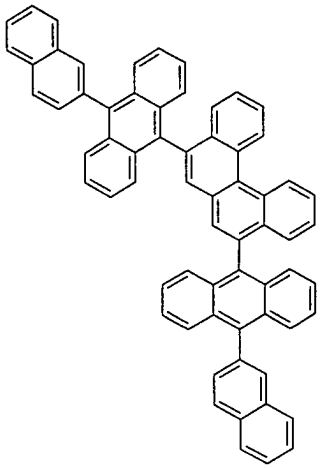
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)
	
(7)	(8)
	
(9)	(10)

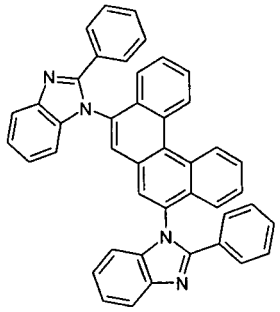
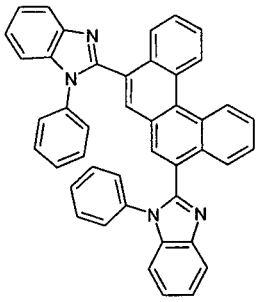
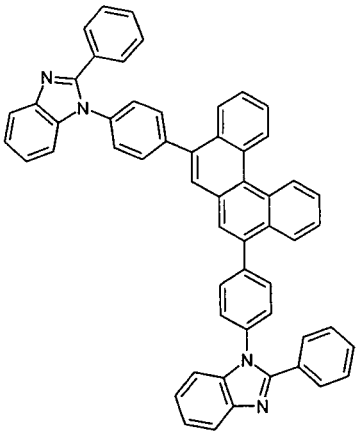
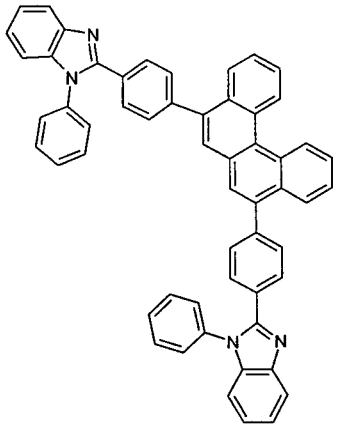
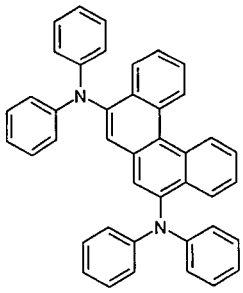
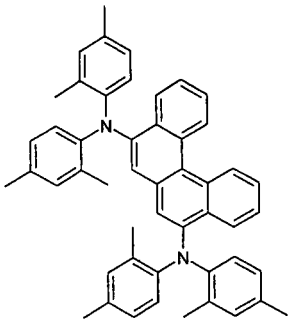
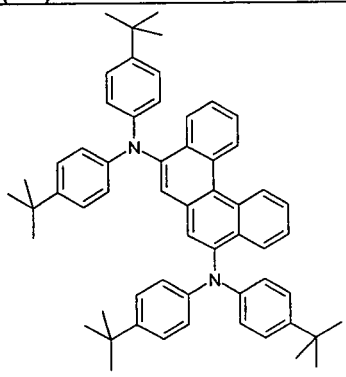
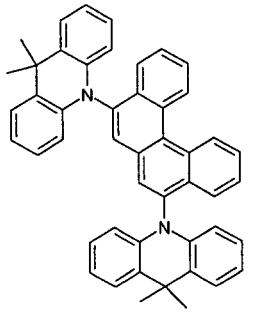
	
(11)	(12)
	
(13)	(14)
	
(15)	(16)

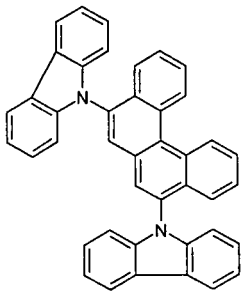
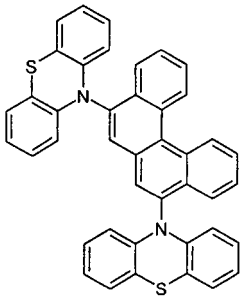
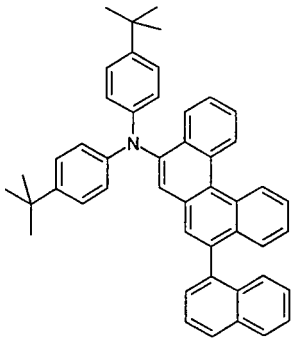
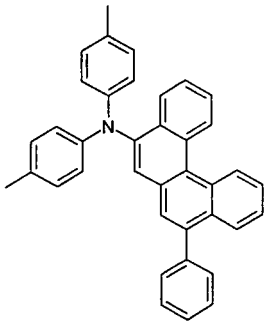
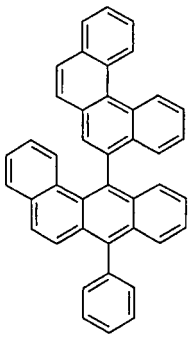
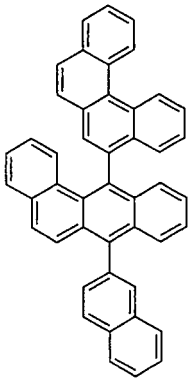
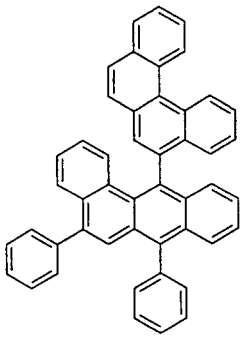
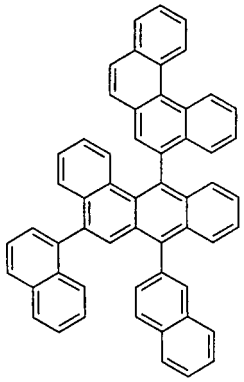
	
(17)	(18)
	
(19)	(20)
	
(21)	(22)
	
(23)	(24)
	
(25)	(26)

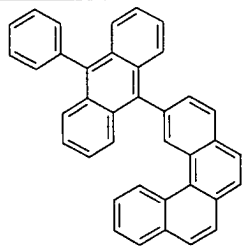
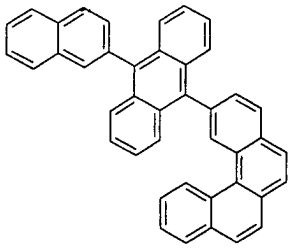
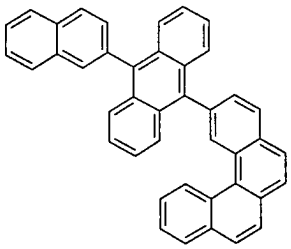
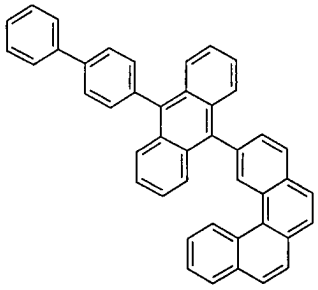
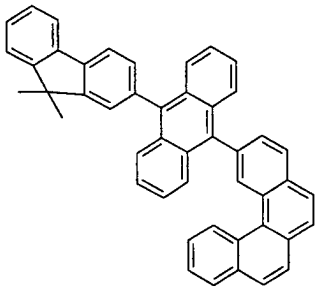
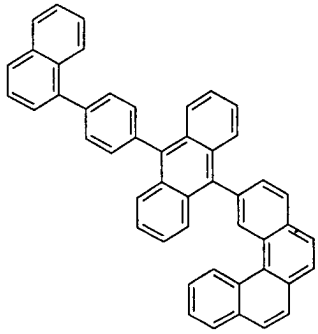
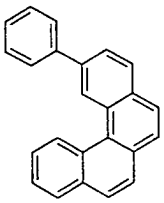
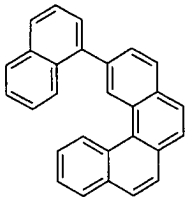
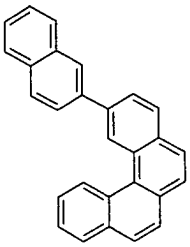
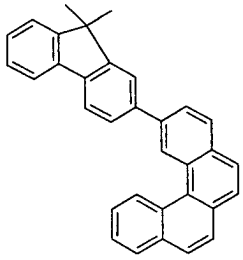
	
(27)	(28)
	
(29)	(30)
	
(31)	(32)
	
(33)	(34)

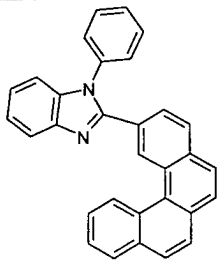
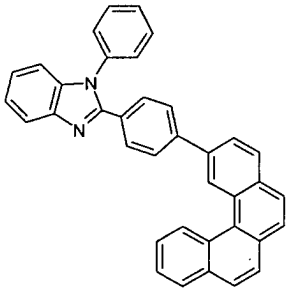
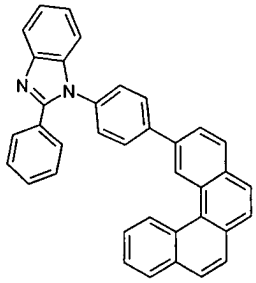
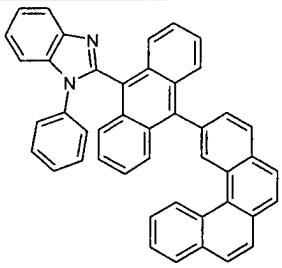
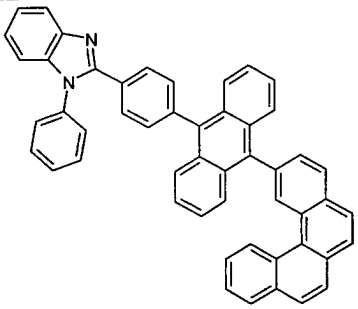
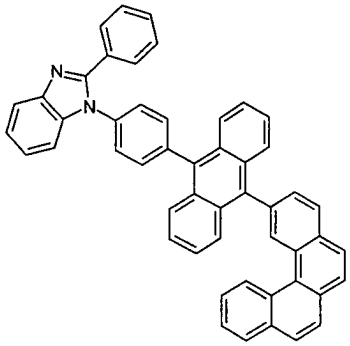
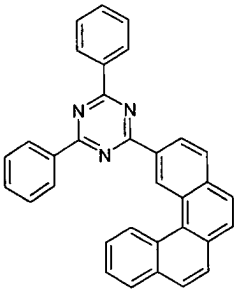
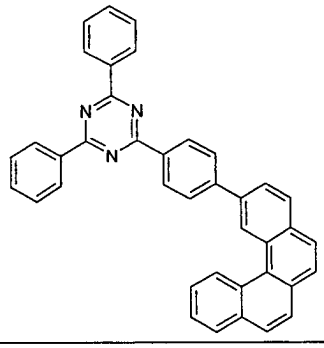
	
(35)	(36)
	
(37)	(38)
	
(39)	(40)
	
(41)	(42)

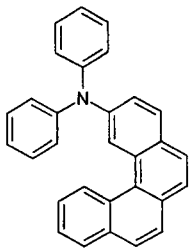
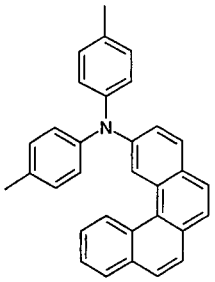
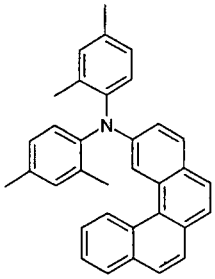
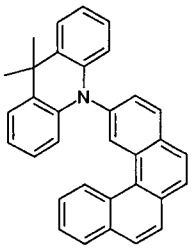
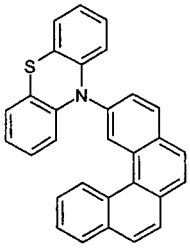
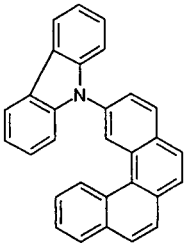
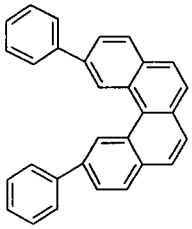
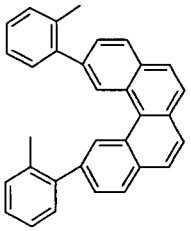
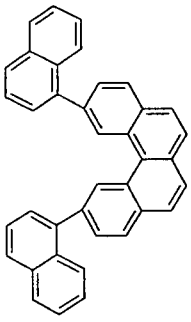
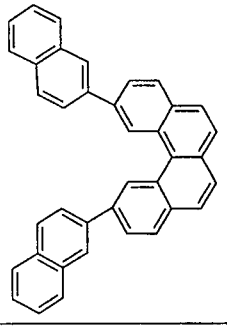
	
(43)	(44)
	
(45)	(46)
	
(47)	(48)

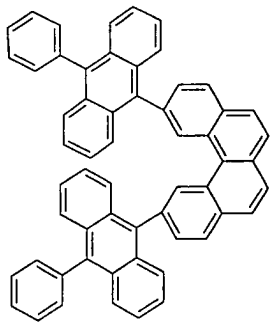
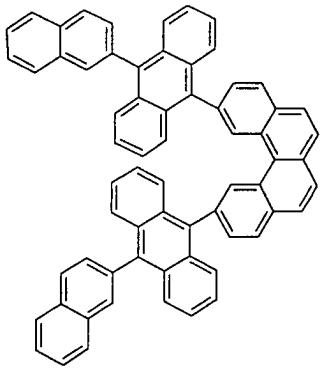
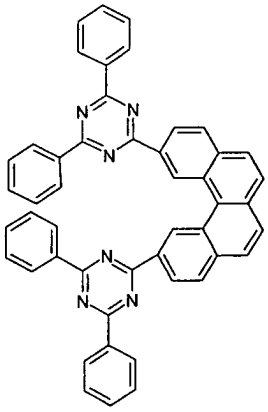
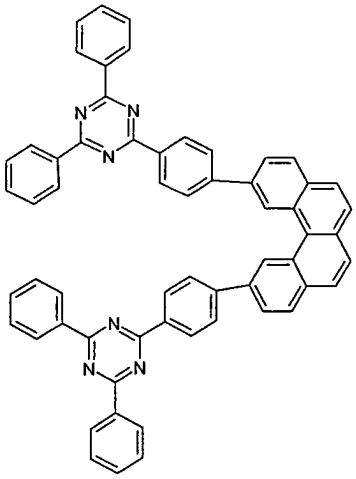
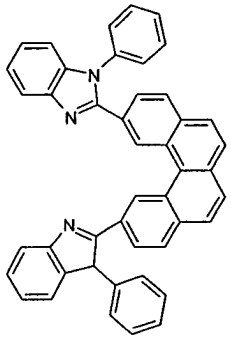
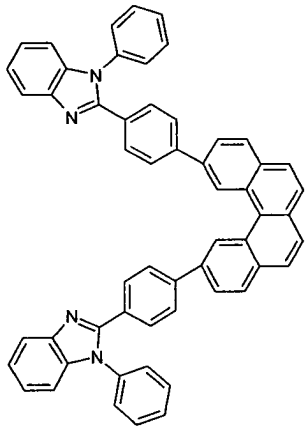
	
(49)	(50)
	
(51)	(52)
	
(53)	(54)
	
(55)	(56)

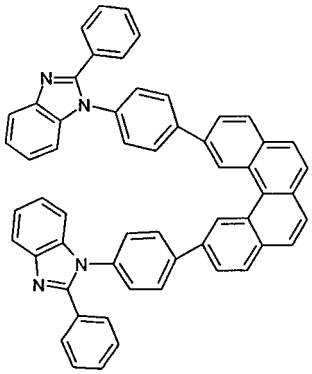
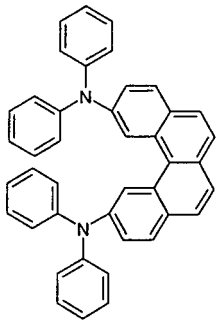
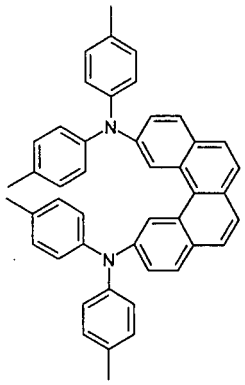
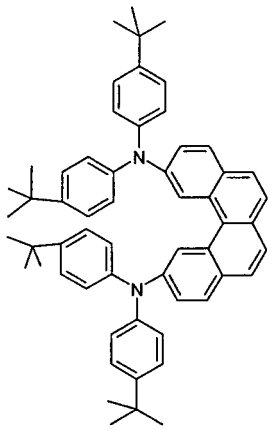
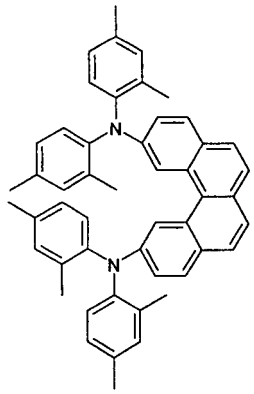
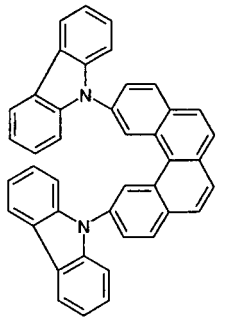
	
(57)	(58)
	
(59)	(60)
	
(61)	(62)
	
(63)	(64)

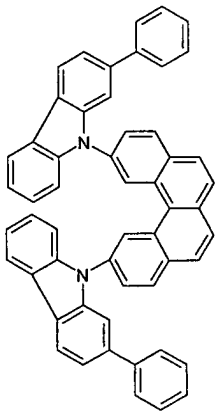
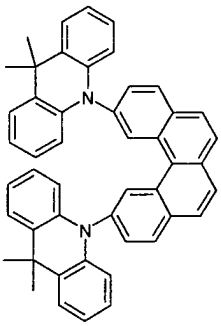
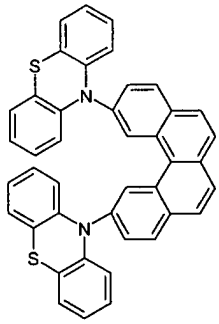
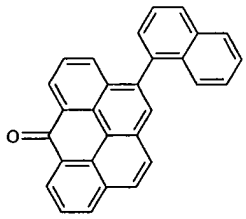
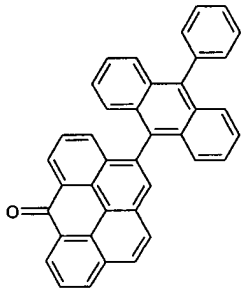
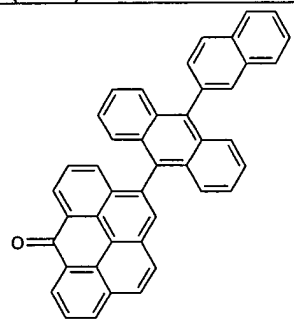
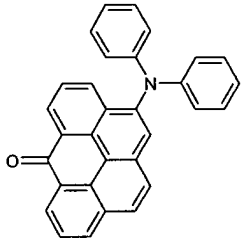
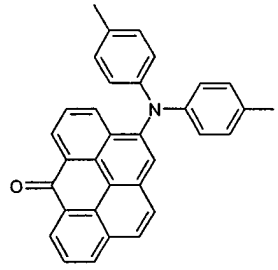
	
(65)	(66)
	
(67)	(68)
	
(69)	(70)
	
(71)	(72)
	
(73)	(74)

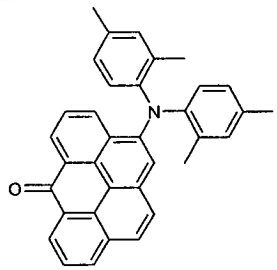
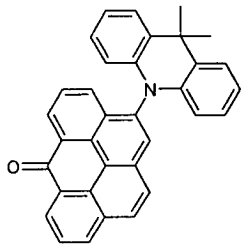
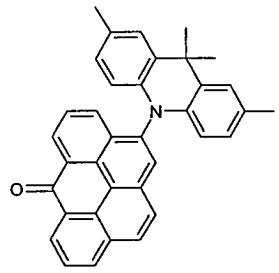
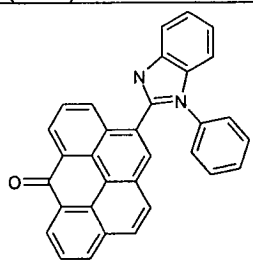
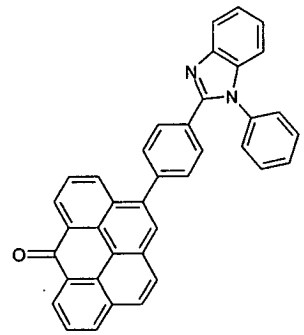
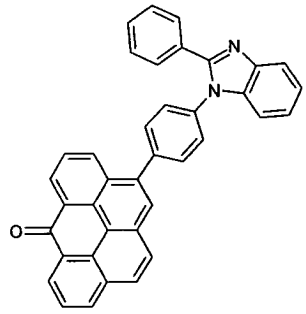
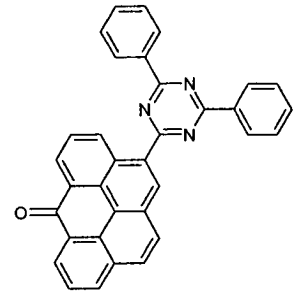
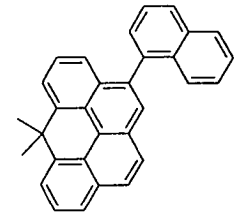
	
(75)	(76)
	
(77)	(78)
	
(79)	(80)
	
(81)	(82)

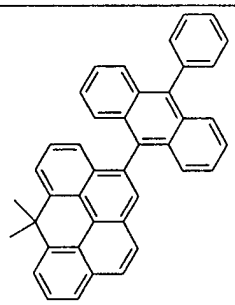
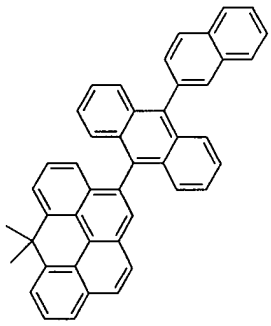
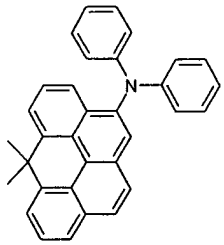
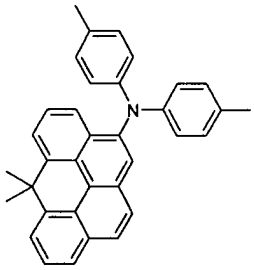
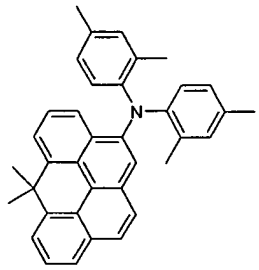
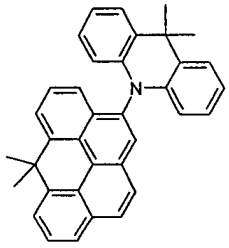
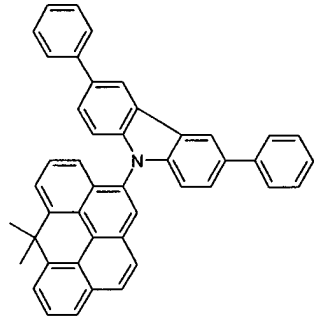
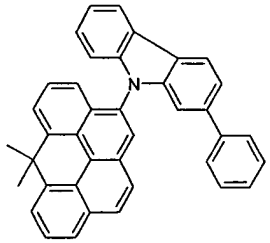
	
(83)	(84)
	
(85)	(86)
	
(87)	(88)
	
(89)	(90)
	
(91)	(92)

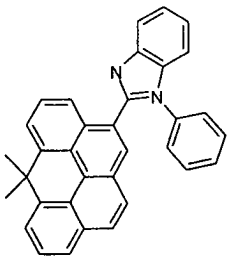
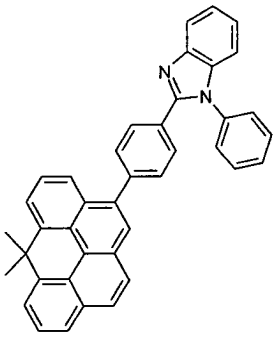
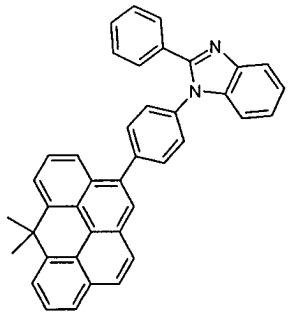
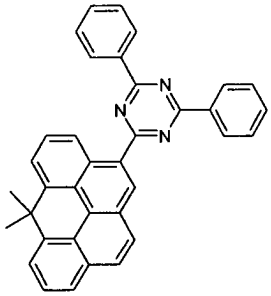
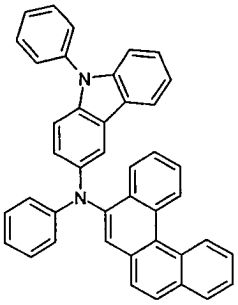
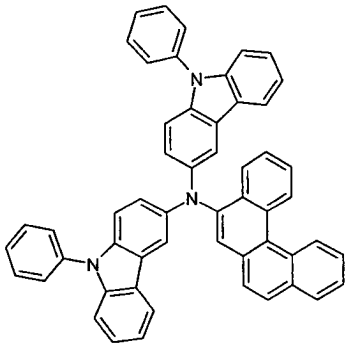
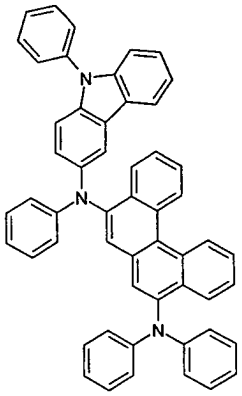
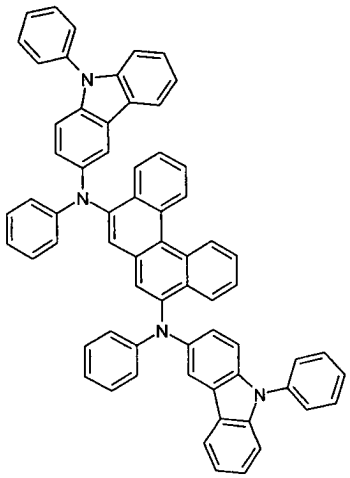
	
(93)	(94)
	
(95)	(96)
	
(97)	(98)

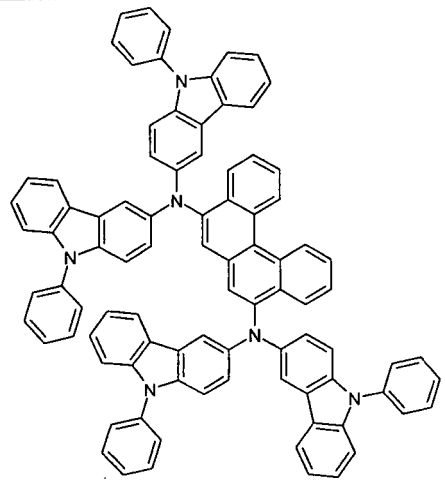
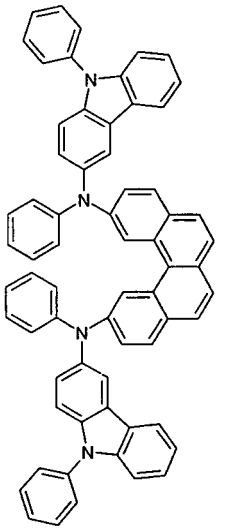
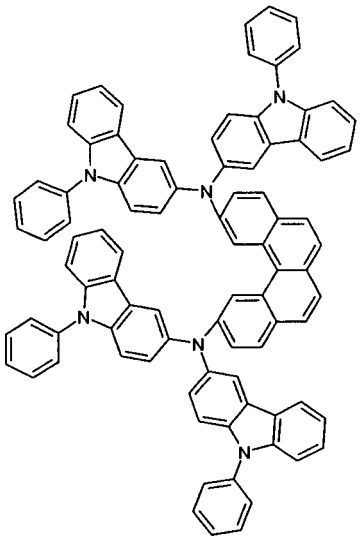
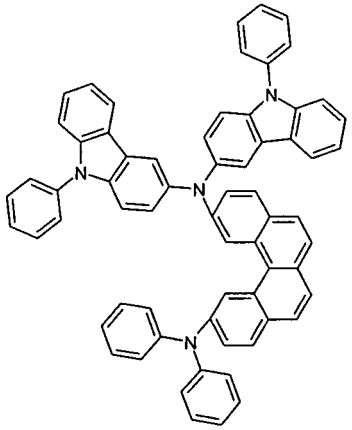
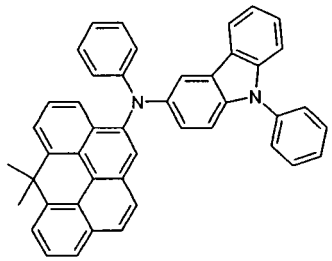
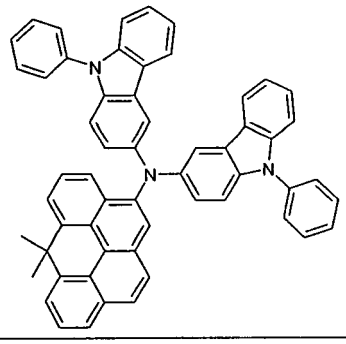
	
(99)	(100)
	
(101)	(102)
	
(103)	(104)

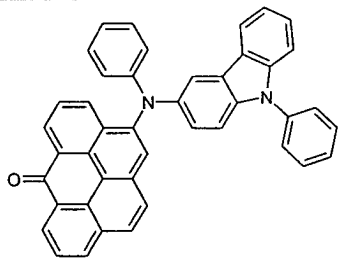
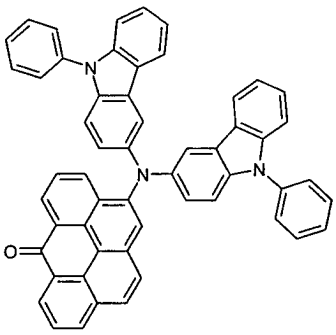
	
(105)	(106)
	
(107)	(108)
	
(109)	(110)
	
(111)	(112)

	
(113)	(114)
	
(115)	(116)
	
(117)	(118)
	
(119)	(120)

	
(121)	(122)
	
(123)	(124)
	
(125)	(126)
	
(127)	(128)

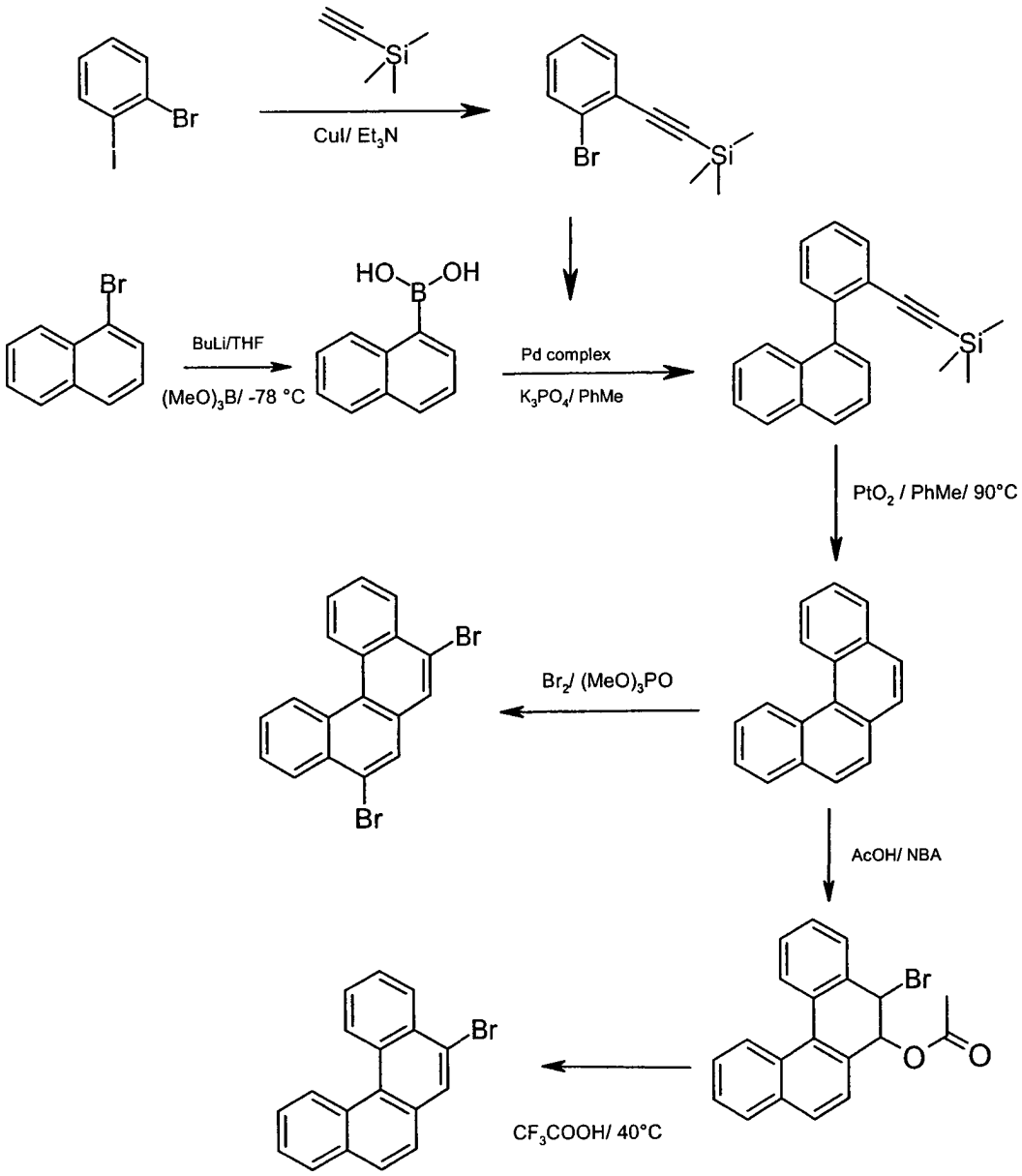
	
(129)	(130)
	
(131)	(132)
	
(133)	(134)
	
(135)	(136)

	
(137)	(138)
	
(139)	(140)
	
(141)	(142)

	
(143)	(144)

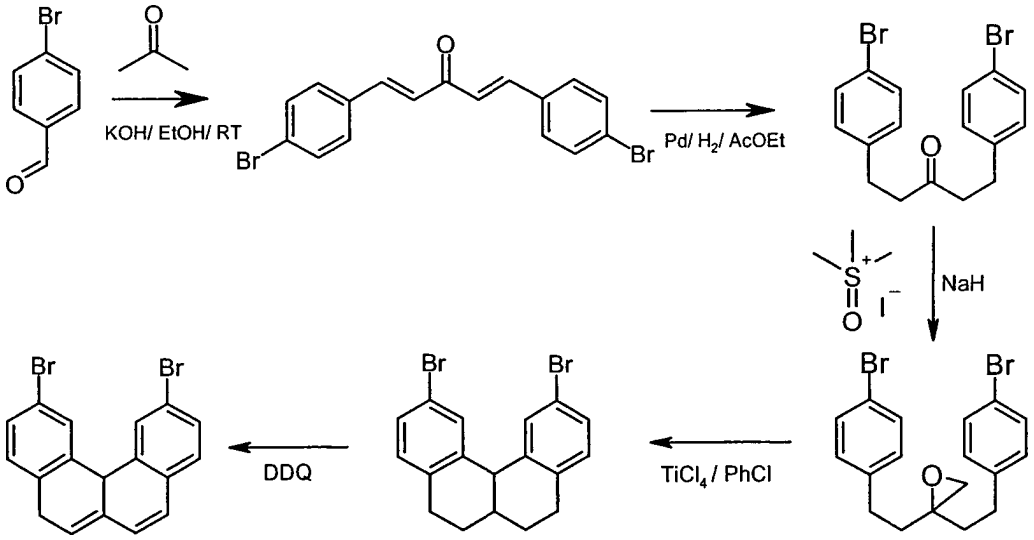
[0031] Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) können nach dem Fachmann allgemein bekannten Syntheseschritten dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung können z. B. die entsprechenden Brombenzo[c]phenanthrene dienen. Ebenso können die mit entsprechenden Abgangsgruppen wie Chlor, Iod, Triflat oder Tosylat substituierten Benzo[c]phenanthrene als Ausgangsverbindungen dienen. Schema 1 zeigt die Darstellung von 5-Brom-benzo[c]phenanthren und 5,8-Dibrombenzo[c]phenanthren. Hierzu wird ein Napthalin-1-boronsäurederivat mit einem 2-Acetylen-substituierten Halogenbenzol in einer Suzuki-Kupplung gekuppelt, gefolgt von der Ringschlussreaktion zum unsubstituierten Benzo[c]phenanthren. Durch Umsetzung mit Br_2 erhält man das 5,8-Dibrom-benzo[c]phenanthren, während die Umsetzung mit N-Bromacetamid (NBA) selektiv zum 5-Brom-benzo[c]phenanthren führt.

Schema 1: Synthese von 5-Brom-benzo[c]phenanthren bzw. 5,8-Dibrom-benzo[c]phenanthren



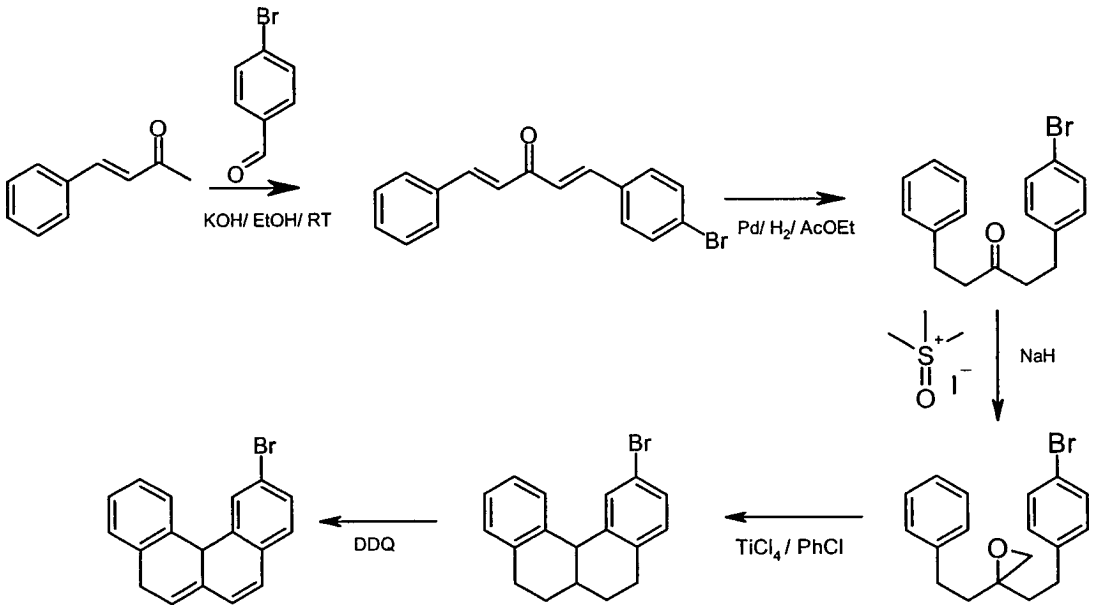
[0032] Schema 2 zeigt die Darstellung 2,11-Dibrom-benzo[c]phenanthren. Dazu wird para-Brombenzaldehyd in einer Aldolreaktion mit Aceton umgesetzt. In dem erhaltenen Produkt werden die Doppelbindungen hydriert. Das Keton wird zum entsprechenden Epoxid umgesetzt, welches unter Einwirkung von $TiCl_4$ zur Tetrahydro-Vorstufe des Benzo[c]phenanthrens umgesetzt wird. Die Aromatisierung kann unter Einwirkung von DDQ erfolgen.

Schema 2: Synthese von 2,11-Dibrom-benzo[c]phenanthren



[0033] Schema 3 zeigt die Darstellung von 2-Brom-benzo[c]phenanthren. Diese Synthese verläuft analog zu Schema 2 unter Einsatz eines Brom-substituierten und eines unsubstituierten Edukts.

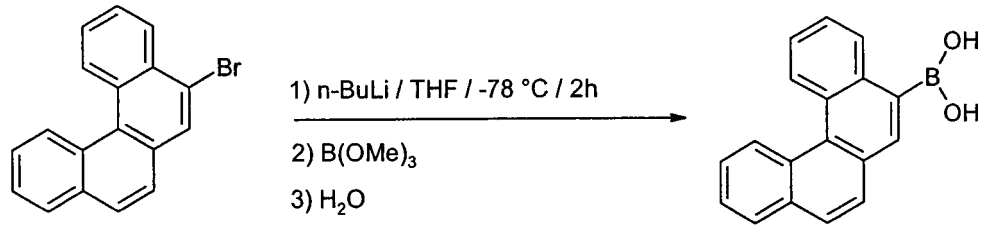
Schema 3: Synthese von 2-Brom-benzo[c]phenanthren



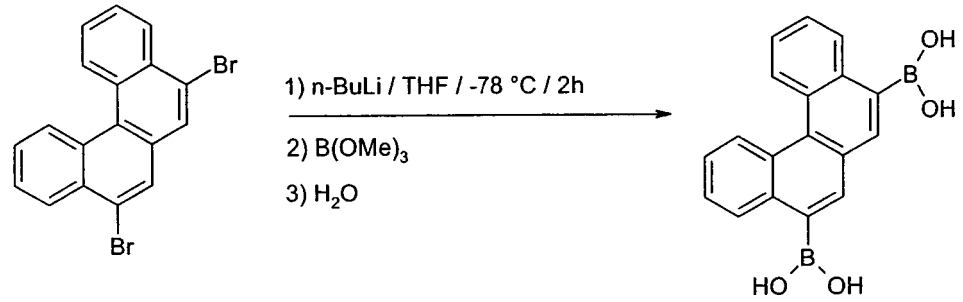
[0034] Die von den in den Schemata 1 bis 3 gezeigten Brom- oder Dibrombenzo[c]phenanthrenen abgeleiteten Boronsäuren bzw. Boronsäurederivate können durch Transmetallierung, beispielsweise mit n-Butyllithium in THF bei –78°C, und anschließender Umsetzung des intermediär gebildeten Lithio-benzo[c]phenanthrens mit Borsäuretrimethylester erhalten werden, wie in Schema 4a) bis d) gezeigt, gegebenenfalls gefolgt von einer Veresterung. Weiterhin können die lithiierten Verbindungen durch Reaktion mit Elektrophilen wie Benzonitril und anschließender saurer Hydrolyse zu Ketonen oder mit Chlordiarylphosphinen und anschließender Oxidation zu Phosphinoxiden umgesetzt werden. Ebenso können die Verbindungen mit Mg in die entsprechenden Grignard-Verbindungen umgesetzt werden, welche dann weiter umgesetzt werden. Auch die Reaktion der lithiierten Verbindung mit anderen Elektrophilen ist möglich.

Schema 4:

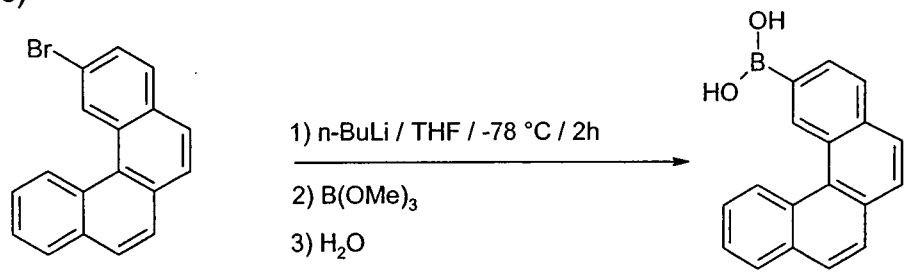
a)



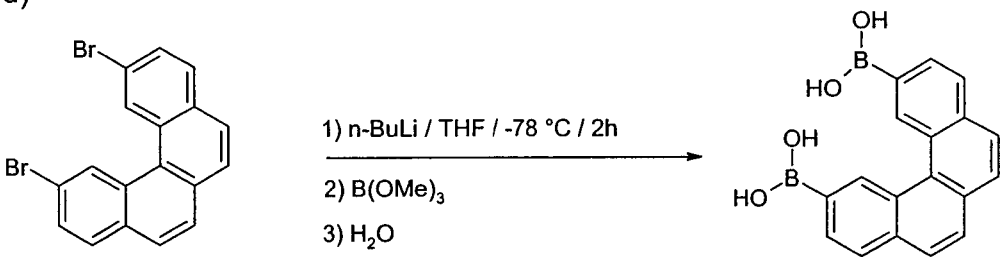
b)



c)



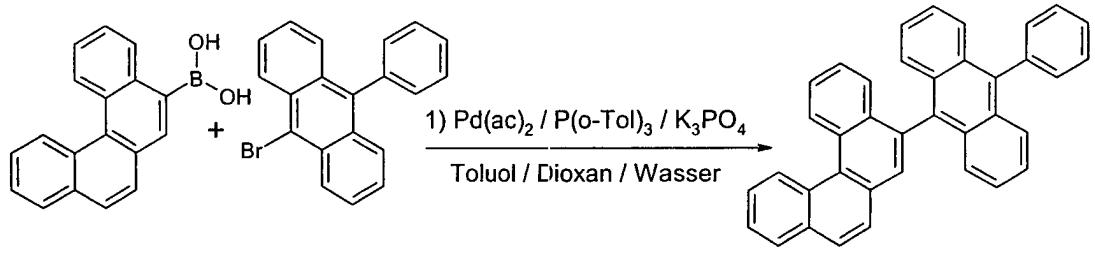
d)



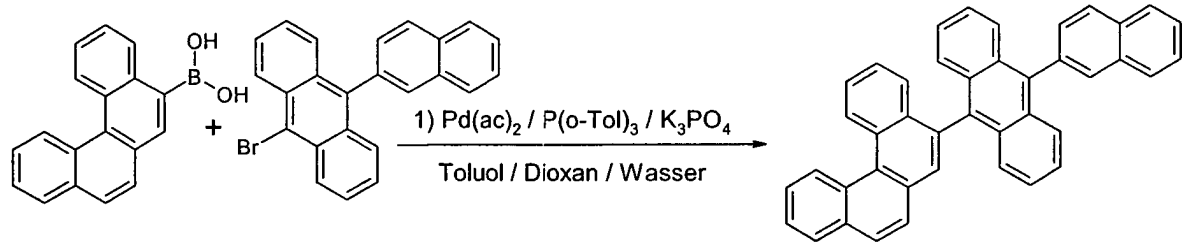
[0035] Die Verbindungen in Schema 4 können auch durch einen oder mehrere Reste substituiert sein, wobei diese dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (I) beschrieben. Die Suzuki-Kupplung der Boronsäuren bzw. Boronsäurederivate mit Arylhalogeniden, insbesondere Arylbromiden führt zu einer großen Klasse verschiedener aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen. Dies ist exemplarisch in Schema 5a) bis c), ausgehend von Benzo[c]phenanthren-5-boronsäure, gezeigt, gilt aber in gleicher Weise auch für die anderen Substitutionsmuster. Im Falle der Benzo[c]phenanthren-diboronsäuren, die in Schema 4b) und d) gezeigt sind, erfolgt analog eine Disubstitution mit zwei Arylbromiden. Weiterhin können alle Strukturen auch durch einen oder mehrere Reste substituiert sein, wobei diese dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

Schema 5:

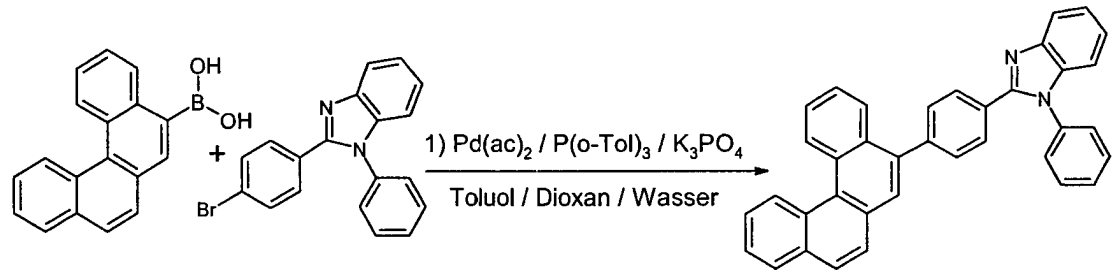
a)



b)



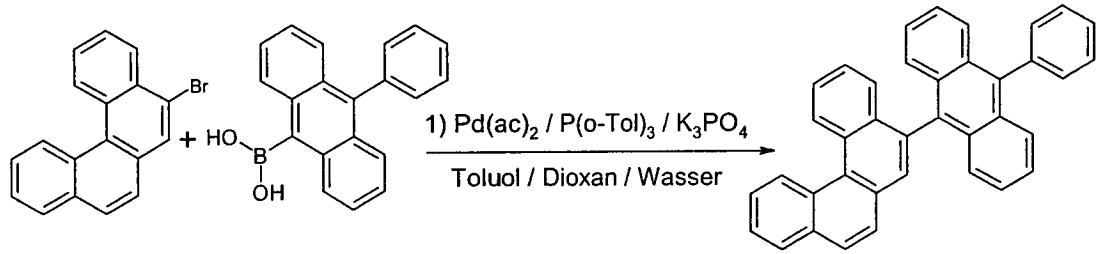
c)



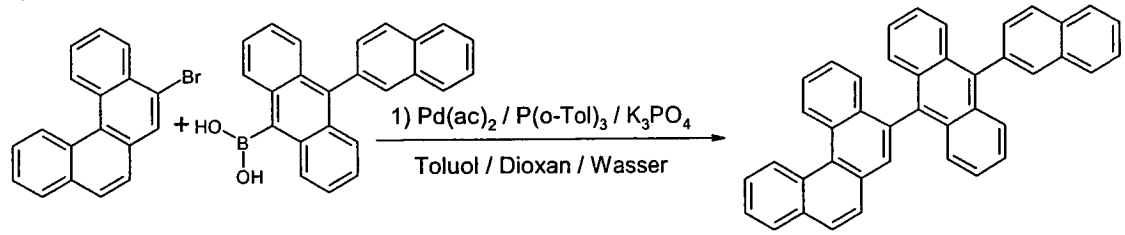
[0036] Alternativ können auch die Brombenzo[c]phenanthrene, wie in Schema 6a) bis c) gezeigt, mit einer entsprechenden Arylborsäure umgesetzt werden. Dies ist exemplarisch in Schema 6a) bis c), ausgehend von 5-Brom-benzo[c]phenanthren, gezeigt, gilt aber in gleicher Weise auch für die anderen Substitutionsmuster. Im Falle der Dibrombenzo[c]phenanthrene, die in den Schemata 1 und 3 gezeigt sind, erfolgt analog eine Disubstitution mit zwei Arylboronsäuren. Die Verbindungen in Schema 6 können auch durch einen oder mehrere Reste substituiert sein, wobei diese dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

Schema 6:

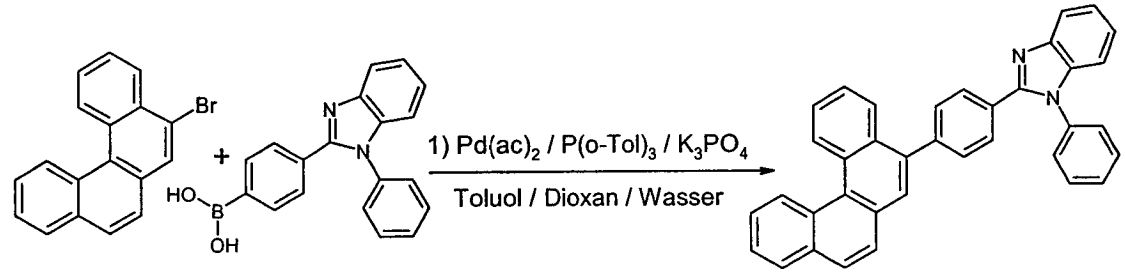
a)



b)

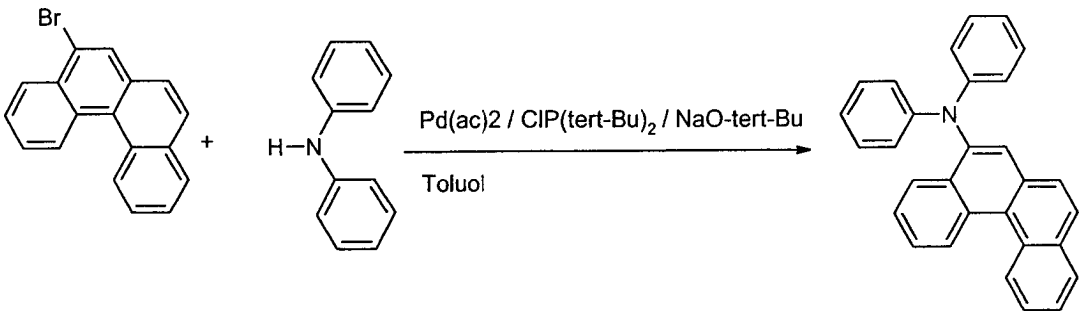


c)



[0037] Die Palladium-katalysierte Aminierung der Bromide nach Hartwig-Buchwald führt zu dem entsprechenden aminierten Benzo[c]phenanthren (Schema 7). Die Aminierung an den anderen Positionen des Benz[a]anthracens ist entsprechend zugänglich. Eine entsprechende Reaktion ist mit anderen Abgangsgruppen, wie Chlor, Iod, Triflat, Tosylat, etc. möglich. Im Falle der Dibrom-benzo[c]phenanthrene, die in den Schemata 1 und 3 gezeigt sind, erfolgt analog eine Disubstitution mit zwei Aminen. Die Verbindungen in Schema 7 können auch durch einen oder mehrere Reste substituiert sein, wobei diese dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (I) beschrieben.

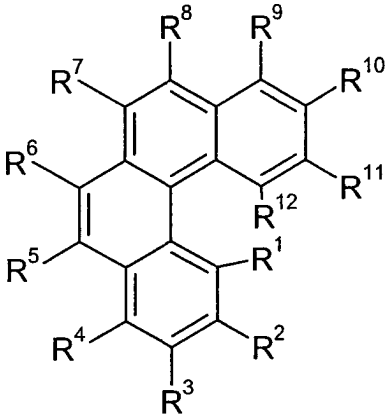
Schema 7:



[0038] Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (I) durch Kupplung eines Benzo[c]phenanthrens, welches durch mindestens eine reaktive Abgangsgruppe, insbesondere Chlor, Brom, Iod, Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert ist, mit einem funktionalisierten Aromaten oder mit einem mono- oder disubstituierten Amin. Die reaktive Abgangsgruppe ist bevorzugt Brom. Als Kupplungsreaktion zwischen dem Grundgerüst gemäß Formel (I)

und dem Arylsubstituenten eignen sich vor allem übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen, insbesondere Suzuki-Kupplung unter Palladium-Katalyse, so dass sich hier insbesondere die Kupplung eines Boronsäurederivats mit einem Halogenderivat anbietet. Als Kupplungsreaktion mit einem mono- oder disubstituierten Amin eignet sich insbesondere die palladiumkatalysierte Kupplung nach Hartwig-Buchwald. Die Reaktionsbedingungen für derartige Reaktionen sind dem Fachmann der organischen Synthese generell bekannt.

[0039] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung der Formel (XV),



Formel (XV)

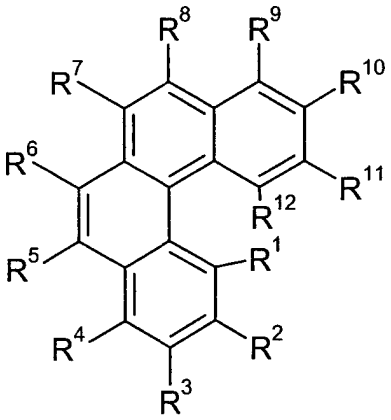
worin R^1, R^{12}, R^{13}, R^{14} und Ar die gleichen Bedeutungen haben, wie oben zu den Verbindungen der Formel (I) beschrieben, und weiterhin gilt:
R^2 bis R^{11} sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Ar, $N(Ar)_2$, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{13})_2$, C(=O)Ar, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^{13}=CR^{13}Ar$, CN, NO_2, $Si(R^{13})_3$, $B(OR^{13})_2$, OSO_2R^{13}, geradkettiger Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen und verzweigter, mono- oder polycyclischer Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^{13}C=CR^{13}$, C≡C, $Si(R^{13})_2$, $Ge(R^{13})_2$, $Sn(R^{13})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{13}$, $P(=O)(R^{13})$, SO, SO_2, NR^{13}, O, S oder $CONR^{13}$ ersetzt sein können, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, und aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 bis R^{11} auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 bis R^{11} für $B(OR^{13})_2$ steht.

[0040] Dabei ist der Rest R^{13} in der Gruppe $B(OR^{13})_2$ bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einer C_{6-20}-Arylgruppe und einer 5- bis 25 gliedrigen Heteroarylgruppe besteht, wobei ein oder mehrere H-Atome des aliphatischen Kohlenwasserstoffrests, der Arylgruppe und der Heteroarylgruppe durch F ersetzt sein können, und wobei auch zwei Substituenten R^{13} ein mono- oder polycylisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können.

[0041] Diese Verbindung ist ein wertvolles Intermediat bei der Synthese weiterer substituierter Verbindungen. Es ist weiterhin auch möglich, die Boronsäurederivate der Formel (XV) direkt als aktive Verbindung in elektronischen Vorrichtungen einzusetzen.

[0042] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

[0043] Ein weiterer erfindungsgemäßer Gegenstand ist somit ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer, das eine Verbindung der folgenden Formel (XVI) enthält:



Formel (XVI)

wobei R^1 bis R^{12} die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) aufweisen;
wobei einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^{12}, der von Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar verschieden ist, nicht vorhanden ist und statt dessen eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellt oder wobei einer der Reste R^2 bis R^{11} zusätzlich eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer aufweist. Bevorzugt ist es, wenn die Benzo[c]phenanthreneinheit zwei Bindungen zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer aufweist, so dass die Benzo[c]phenanthrenverbindung selbst ein Teil des Backbones des Polymers, Oligomers oder Dendrimers darstellt. Diese zwei Bindungen können über zwei der Reste R^1 bis R^{12}, die von Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(O)Ar verschieden sind, erfolgen oder sie können auch über eine oder zwei Gruppen Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar erfolgen. Ebenso kann auch nur einer der Reste R^1 bis R^{12}, der von Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar verschieden ist, oder eine der Gruppen Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar eine Verbindung zum Polymer darstellen. In diesem Fall befindet sich die Benzo[c]phenanthrenverbindung in der Seitenkette oder am begrenzenden Ende des Polymers, Oligomers oder Dendrimers.

[0044] D. h., je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (XVI) bildet die Benzo[c]phenanthreneinheit daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft.

[0045] Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen können die Einheiten gemäß Formel (II) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (II) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein. Eine bevorzugte Verknüpfung der Einheiten gemäß Formel (II) in das Oligomer, Dendrimer oder Polymer erfolgt über die Positionen 5,8 oder 2,11 des Benzo[c]phenanthrens.

[0046] Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (II) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen der Formel (I) beschrieben.

[0047] Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689 oder WO 07/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende) Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 07/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 06/003000), und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

[0048] Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere und Dendrimere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

[0049] 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 (XVI) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

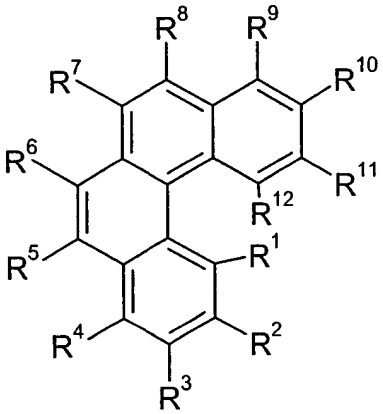
(A) SUZUKI-Polymerisation;
(B) YAMAMOTO-Polymerisation;
(C) STILLE-Polymerisation; und
(D) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

[0050] 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 der WO 03/048225, der WO 2004/037887 und der WO 2004/037887 im Detail beschrieben.

[0051] 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 02/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

[0052] Die Verbindungen gemäß Formel (I) und die erfindungsgemäßen Oligomere, Dendrimere und Polymere eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

[0053] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung der nachstehenden Formel (XVII) oder einer Verbindung der oben genannten Formel (XV) oder eines erfindungsgemäßen Oligomers, Dendrimers oder Polymers in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen:



Formel (XVII)

wobei die Reste R^1 bis R^{12} die gleichen Bedeutungen, wie oben beschrieben, aufweisen.

[0054] Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) bzw. ein erfindungsgemäßes Oligomer, Dendrimer oder Polymer enthalten, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Diese organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten vorzugsweise eine Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht, die eine emittierende Schicht oder eine andere Schicht sein kann, mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (XV) oder

(XVII) bzw. mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer, Dendrimer oder Polymer enthält. Besonders eignen sich hierfür die oben aufgeführten bevorzugten Verbindungen der Formeln (III) bis (VI).

[0055] 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, Elektronenblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers; IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Außerdem können auch Zwischenschichten („Interlayers") zwischen den einzelnen Schichten vorhanden sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

[0056] Dem Fachmann der organischen Elektrolumineszenz ist bekannt, welche Materialien er für diese weiteren Schichten einsetzen kann. Generell eignen sich für die weiteren Schichten alle Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden und der Fachmann kann diese Materialien ohne Ausübung von erfinderischer Tätigkeit mit den erfindungsgemäßen Materialien in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung kombinieren.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) bzw. ein erfindungsgemäßes Oligomer, Dendrimer oder Polymer enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues und gelbes, oranges oder rotes Licht emittieren. Dabei wird die Verbindung gemäß der Formel (I), (XV) oder (XVII) bevorzugt in einer blau und/oder einer grün emittierenden Schicht verwendet. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Ebenso eignen sich für weiße Emission Emitter, welche eine breitbandige Emission aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

[0058] In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) als Hostmaterial für fluoreszierende Dotanden, insbesondere für blau oder grün fluoreszierende Dotanden, eingesetzt. In diesem Fall sind bevorzugt ein oder mehrere Gruppen Ar aus einfachen oder kondensierten Aryl- oder Heteroarylgruppen gewählt, insbesondere Phenylanthryl oder 1- oder 2-Naphthylanthryl. Weiterhin bevorzugt sind ein oder mehrere Gruppen Ar aus kondensierten Arylengruppen gewählt, insbesondere Naphthyl, Anthracen und/oder Benzanthracen substituiert.

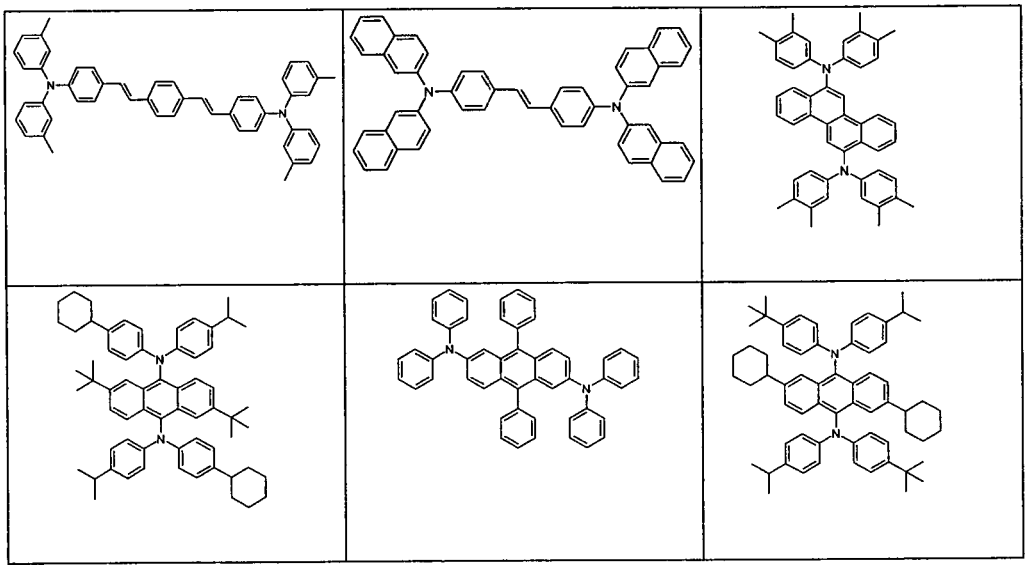
[0059] Unter einem Hostmaterial wird in einem System aus Host und Dotand diejenige Komponente verstanden, die in dem System im höheren Anteil vorliegt. Bei einem System aus einem Host und mehreren Dotanden wird als Host diejenige Komponente verstanden, deren Anteil der höchste in der Mischung ist.

[0060] Der Anteil des Hostmaterials gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) in der emittierenden Schicht beträgt zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Dotanden zwischen 0.01 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.1 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%.

[0061] Bevorzugte Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Ami-

nen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 06/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 08/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 07/140847. Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in WO 06/000388, WO 06/058737, WO 06/000389, WO 07/065549 und WO 07/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008035413.9 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe. Nochmals weiterhin bevorzugt sind die unten beschriebenen erfindungsgemäßen Dotanden.

[0062] Geeignete Dotanden sind weiterhin die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 06/001973, WO 04/047499, WO 06/098080, WO 07/065678, US 2005/0260442 und WO 04/092111 offenbarten Derivate dieser Strukturen.



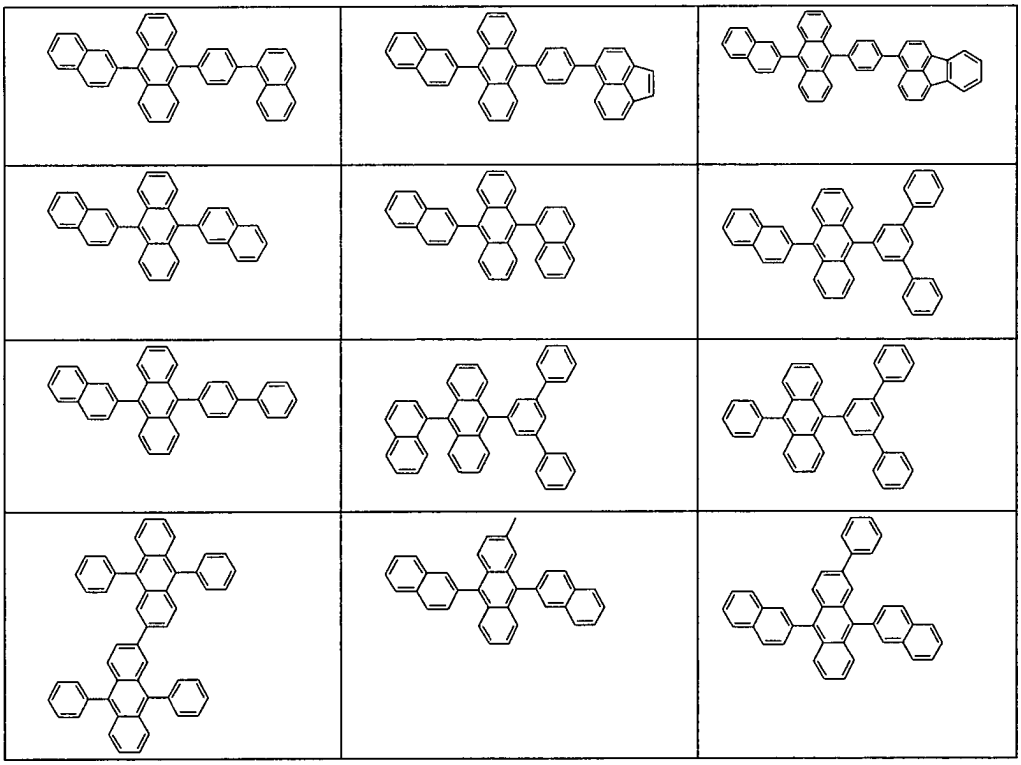
[0063] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) als emittierende Materialien eingesetzt. Die Verbindungen sind insbesondere dann als emittierende Verbindungen geeignet, wenn mindestens eine Gruppe Ar mindestens eine Diarylamino-Einheit enthält.

[0064] Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt zwischen 0.1 und 50.0 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 Vol.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials zwischen 50.0 und 99.9 Vol.-%, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 Vol.-%.

[0065] Als Hostmaterialien kommen hierfür Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 08/145239). Weiterhin kommen als Hostmaterialien auch die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Benzo[c]phenanthren-Verbin-

dungen in Frage. Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Verbindungen 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 Hostmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Benzo[c]phenanthren-Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

[0066] Geeignete Hostmaterialien sind weiterhin beispielsweise die in der folgenden Tabelle abgebildeten Materialien, sowie Derivate dieser Materialien, wie sie in WO 04/018587, WO 08/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 und US 2005/0211958 offenbart werden.



[0067] In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) als Lochtransportmaterial bzw. als Lochinjektionsmaterial eingesetzt. Die Verbindungen sind dann bevorzugt mit mindestens einer Gruppe $N(Ar)_2$ substituiert, insbesondere mit einer Gruppe der Formel (XIII) und/oder (XIV). Die Verbindung wird bevorzugt in einer Lochtransport- bzw. in einer Lochinjektionsschicht eingesetzt. Eine Lochinjektionsschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die direkt an die Anode angrenzt. Eine Lochtransportschicht im Sinne dieser Erfindung ist eine Schicht, die zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht liegt. Wenn die Verbindungen gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) als Lochtransport- bzw. als Lochinjektionsmaterial verwendet werden, kann es bevorzugt sein, wenn sie mit Elektronenakzeptor-Verbindungen dotiert werden, beispielsweise mit F_4-TCNQ oder mit Verbindungen, wie in EP 1476881 oder EP 1596445 beschrieben.

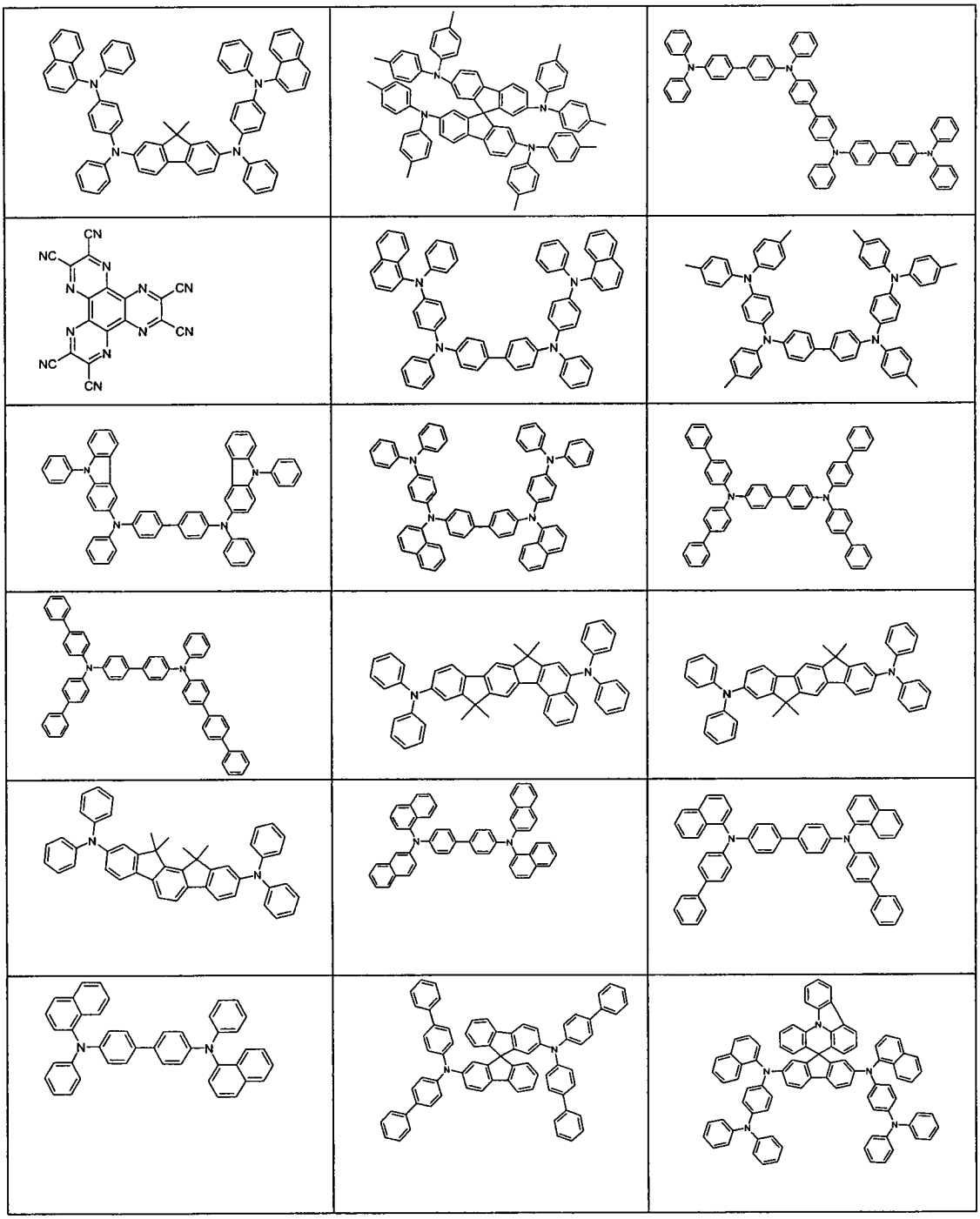
[0068] In nochmals einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Verbindungen gemäß Formel (I), (XV) oder (XVII) als Elektronentransportmaterial eingesetzt. Hier ist es bevorzugt, wenn ein oder mehrere Substituenten R^2 bis R^{11} mindestens eine Einheit C=O, P(=O) und/oder SO_2 enthalten, welche bevorzugt direkt an das Benzo[c]phenanthren gebunden ist. Ebenso ist es hier bevorzugt, wenn ein oder mehrere Substituenten R^2 bis R^{11} bzw. eine oder mehrere Gruppen Ar einen elektronenarmen Heterocyclus enthalten oder für einen elektronenarmen Heterocyclus stehen, wie beispielsweise Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Benzimidazol, Triazin Benzothiazol, Triazol, Oxadiazol, Benzothiadiazol, Phenanthrolin, etc., insbesondere mit Gruppen der Formeln (VIII), (IX), (X), (XI) und/oder (XII). Weiterhin kann es bevorzugt sein, wenn die Verbindung mit Elektronendonorverbindungen dotiert ist.

[0069] Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ver-

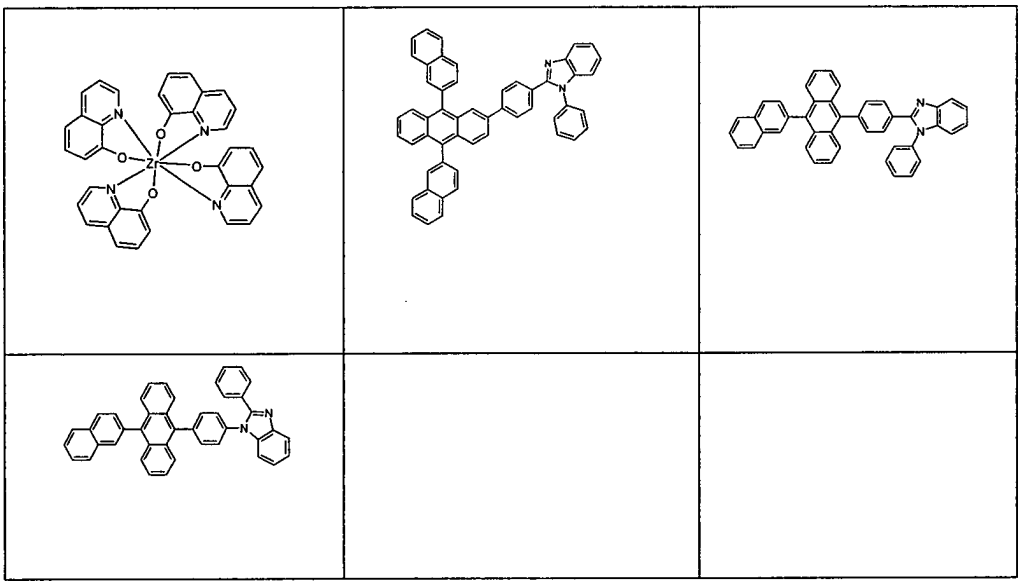
wendet werden können, sind außer den erfindungsgemäßen Materialien beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

[0070] Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449) oder Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 01/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 06/073054 und US 5061569 offenbart werden.

[0071] Geeignete Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterialien sind weiterhin beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien.



[0072] Geeignete Elektronentransport- oder Elektroneninjektionsmaterialien, die in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung sind beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien. Weiterhin geeignete Elektronentransport- und Elektroneninjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2000/053957, WO 03/060956, WO 04/028217 und WO 04/080975 offenbart werden.



[0073] Auch in Polymeren können Wiederholeinheiten gemäß Formel (XVI) entweder als Polymergrundgerüst (Backbone), als emittierende Einheit, als lochtransportierende Einheit und/oder als elektronentransportierende Einheit eingesetzt werden. Dabei entsprechen die bevorzugten Substitutionsmuster den oben beschriebenen.

[0074] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Dabei ist jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

[0075] 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).

[0076] Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

[0077] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine hohe Effizienz und eine hohe Lebensdauer auf, wodurch die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sehr gut für die Anwendung in hochwertigen und langlebigen Displays geeignet sind. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur auf und lassen sich unzersetzt sublimieren.

[0078] Im vorliegenden Anmeldetext wird auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Bezug auf OLEDs und PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in anderen elektronischen Vorrichtungen einzusetzen, z. B. in organischen Feld-Effekt-Tran-

sistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder organischen Photorezeptoren.

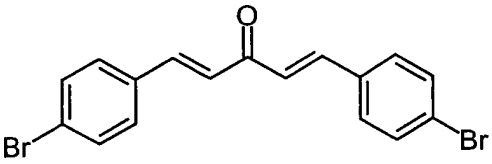
[0079] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in den entsprechenden Vorrichtungen sowie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:

[0080] Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Ausgangspunkt können z. B. die 5-Brombenzo[c]phenanthren (Tetrahedron Letters 1983, 45(24), 4903-4906) oder 5,8-Dibrombenzo[c]phenanthren (Journal of Organic Chemistry 1989, 54(13), 3091-6) dienen.

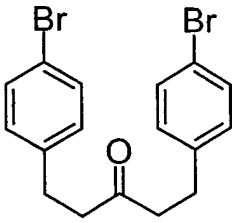
Beispiel 1: Synthese von 2,11-Bis(naphth-1-yl)benzo[c]phenanthren

a) Synthese von Di-p-brombenzylidenaceton



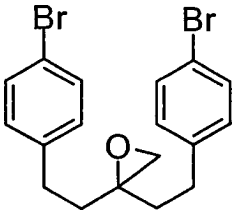
[0081] Zur einer Lösung von 52.8 g (800 mmol) Kaliumhydroxid (85%) und 58.9 ml (800 mmol) Aceton in 1.6 L Wasser und 2 L Ethanol wird 296 g (1600 mmol) p-Brombenzaldehyd getropft und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit 3 L Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 284 g (826 mmol), 91%.

b) Synthese von 1,5-Di-(p-brombenzyl)pentan-3-on



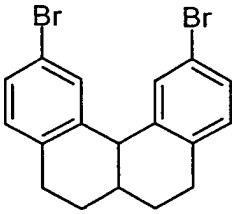
[0082] 217 g (555 mmol) Di-p-brombenzylidenaceton werden in einer Lösung von 20 ml Eisessig in 1 L Ethylacetat suspendiert, 14 g Pd/C (5%) zugegeben und im 2.8 L-Autoklaven bei 4 bar H_2-Druck gerührt. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (ca. 30 min) wird noch 2 h unter H_2-Druck gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat mit 200 mL gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und 200 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird entzogen und der Rückstand getrocknet. Man erhält ca. 24% Alkohol und ca. 76% des Ketons. Das Reaktionsgemisch wird in 400 ml Diethylether gelöst. Bei 0°C wird eine Lösung von 12.8 g (42.8 mmol) Natriumdichromat-Dihydrat und 10 ml konz. Schwefelsäure in 60 mL Wasser langsam zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Die Phasen werden separiert, die wässrige Phase mit je 100 ml Ether gewaschen und vereinigten organischen Phasen mit je 100 mL gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und 100 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet.
Ausbeute: 190 g (480 mmol), 87%.

c) Synthese von 1,1-Di-(p-bromphenylethyl)epoxyethan



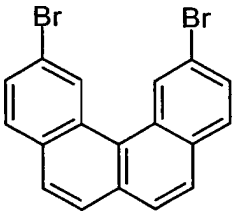
[0083] Zu 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid werden unter Argon 21.4 g (87.3 mmol) Trimethylsulfoxoniumiodid gegeben und bei 0°C 50 mL DMSO zugetropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird auf RT erwärmt und 0.5 h gerührt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 29 g (73.9 mmol) 1,5-Di-(p-brombenzyl)pentan-3-on in 50 mL DMSO getropft und 4.5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 125 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit 50 mL Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und Rückstand im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 27 g (69 mmol), 92%.

d) Synthese von 2,11-Dibrom-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren



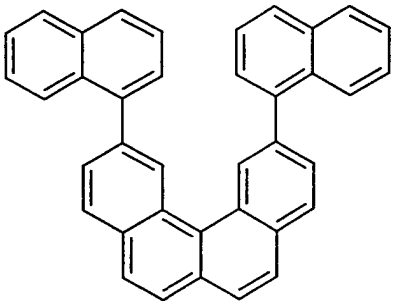
[0084] Zur einer Lösung von 48 g (118 mmol) 1,1-Di-(p-bromphenylethyl)-epoxyethan in 250 mL Chlorbenzol werden 37 mL (337 mmol) Titantetrachlorid getropft und 18 h bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig in 100 mL Eiswasser gegossen, die Phasen werden separiert, und die wässrige Phase wird dreimal mit 70 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 mL gesättigter NaCl-Lösung und 100 mL $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 43 g (110 mmol), 94%.

e) Synthese von 2,11-Dibrombenzo[c]phenanthren



[0085] 46 g (118 mmol) 2,11-Dibrom-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren und 80.6 g (355 mmol) DDQ werden in 300 mL Toluol 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Hydrochinon abfiltriert und mit zweimal je 50 mL Toluol gewaschen. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird bei 190°C und 0.01 mbar sublimiert und das Sublimat aus Isopropanol umkristallisiert. Ausbeute: 19.6 g (110 mmol), 43%.

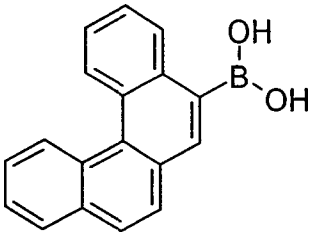
f) Synthese von 2,11-Bis(naphth-1-yl)benzo[c]phenanthren



[0086] Eine gut gerührte Suspension von 19.3 g (50 mmol) 2,11-Dibrombenzo[c]phenanthrenen, 22.4 g (130 mmol) 1-Naphthalinboronsäure und 25.5 g (120 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 400 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, dreimal aus DMF (ca. 10 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: 14.4 g (30 mmol), 60.0%, Reinheit 99.9% (HPLC).

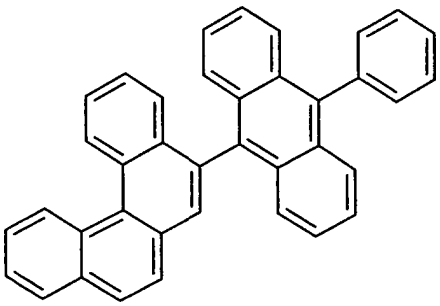
Beispiel 2: Synthese von 9-(Phenyl)-10-(benzo[c]phenanthren-5-yl)anthracen

a) Synthese von Benzo[c]phenanthren-5-boronsäure



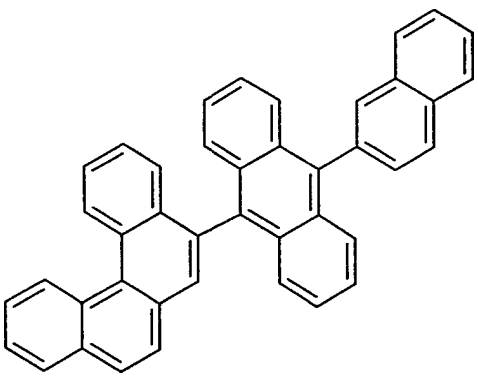
[0087] Eine Suspension von 30.7 g (100 mmol)) 5-Brombenzo[c]phenanthren in 1000 ml THF wird bei –78°C unter gutem Rühren tropfenweise mit 52 ml (130 mmol) n-Buthyllithium (2.5 M in n-Hexan) versetzt und 2 h nachgerührt. Die rote Lösung wird unter gutem Rühren auf ein Mal mit 16.7 ml (150 mmol) Trimethylborat versetzt, 30 min. bei –78°C nachgerührt, dann während 3 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit 300 ml Wasser versetzt und 30 min. gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wird in 100 ml n-Hexan aufgenommen, abgesaugt, einmal mit 100 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 24.8 g (91 mmol), 91%, Reinheit ca. 90%ig (NMR) an Boronsäure, mit wechselnden Mengen an Boronsäureanhydrid und Boronsäure. Die Boronsäure kann ohne weitere Reinigung in dieser Form verwendet werden.

b) Synthese von 9-(Phenyl)-10-(benzo[c]phenanthren-5-yl)anthracen



[0088] Eine gut gerührte Suspension von 16.7 g (50 mmol) 9-Brom-10-(phenyl)anthracen, 14.9 g (55 mmol) Benzo[c]phenanthren-5-boronsäure und 25.5 g (120 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 400 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, dreimal aus DMF (ca. 7 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: 16.0 g (34 mmol), 67.8%, Reinheit 99.9%ig (HPLC).

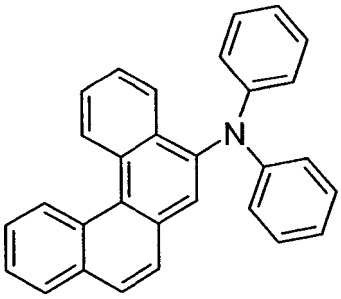
Beispiel 3: Synthese von 9-(Naphth-2-yl)-10-(benzo[c]phenanthren-5-yl)anthracen



[0089] Eine gut gerührte Suspension von 19.2 g (50 mmol) 9-Brom-10-(2-naphthyl)anthracen, 14.9 g (55 mmol) Benzo[c]phenanthren-4-boronsäure und 25.5 g (120 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 400 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann 112

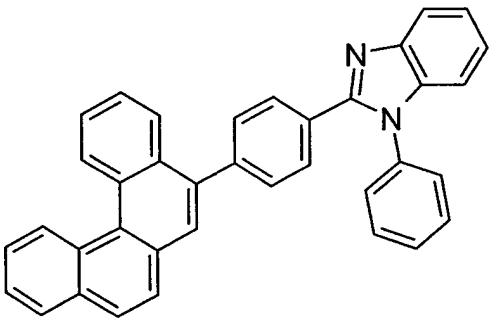
mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, dreimal aus DMF (ca. 10 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: 15.3 g (29 mmol), 58.8%, Reinheit 99.9%ig (HPLC).

Beispiel 4: Synthese von 5-(Diphenyl)amino)benzo[c]phenanthren



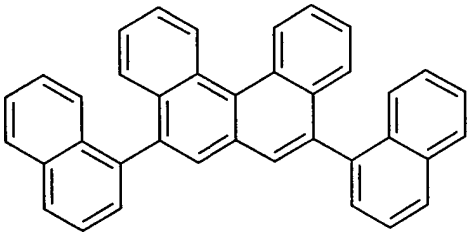
[0090] Eine Suspension von 15.3 g (50 mmol) 5-Brom-benzo[c]phenanthren, 10.2 g (60 mmol) Diphenylamin und 7.7 g (80 mmol) Natrium-tert-butanolat in 500 ml Toluol wird mit 190 µl (1 mmol) Chor-di-tert-butylphosphin und dann mit 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 60°C wird mit 500 ml Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert, im Vakuum bei 80°C fast bis zur Trockene eingeengt und dann mit 300 ml Ethanol versetzt. Nach Erkalten wird vom Feststoff abgesaugt. Das Produkt wird durch Umkristallisation fünfmal aus Dioxan (ca. 8 ml/g) gereinigt. Ausbeute: 12.6 g (32 mmol), 64.1%, Reinheit 99.9% (HPLC).

Beispiel 5: Synthese von 1-Phenyl-2-(5-benzo[c]phenanthren-4-yl-phenyl)benzimidazol



[0091] Eine gut gerührte Suspension von 17.5 g (50 mmol) 1-Phenyl-2-(4-bromphenyl)benzimidazol, 14.9 g (55 mmol) Benzo[c]phenanthren-5-boronsäure und 25.5 g (120 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 400 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann mit 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, dreimal aus DMF (ca. 7 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: 16.8 g (34 mmol), 67.8%, Reinheit 99.9% (HPLC).

Beispiel 6: Synthese von 5,8-Bis(naphth-1-yl)benzo[c]phenanthren



[0092] Eine gut gerührte Suspension von 15.3 g (50 mmol) 5,8-Dibrom-benzo[c]phenanthren, 22.4 g (130 mmol) 1-Naphthalinboronsäure und 25.5 g (120 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 400 ml Wasser wird mit 913 mg (3 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefalle-

ne Feststoff abgesaugt, dreimal mit 50 ml Toluol, dreimal mit 50 ml Ethanol:Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen, dreimal aus DMF (ca. 10 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: 14.8 g (31 mmol), 64.0%, Reinheit 99.9% (HPLC).

Beispiel 7: Herstellung der OLEDs

[0093] Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

[0094] In den folgenden Beispielen 8 bis 13 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) beschichtet sind, bilden die Substrate der OLEDs. Zur verbesserten Prozessierung werden 20 nm PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen), aus Wasser aufgeschleudert, bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland) auf das Substrat aufgebracht. Die OLEDs bestehen aus folgender Schichtenfolge: Substrat/PEDOT 20 nm/HIL15 nm/Lochtransportschicht (HTM1) 140 nm/Lochtransportschicht (HTM2) 20 nm/Emissionsschicht (EML) 30 nm/Elektronentransportschicht (ETM) 20 nm und abschließend eine Kathode.

[0095] Die Materialien bis auf PEDOT werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus einem Matrixmaterial (Host = H) und einem Dotierstoff (Dotand = D), der durch Coverdampfung dem Host beigemischt wird. Die Kathode wird durch eine 1 nm dicke LiF-Schicht und eine darauf abgeschiedene 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Tabelle 1 zeigt die chemischen Strukturen der zum Aufbau der OLEDs verwendeten Materialien. Dabei sind H1 und ETM1 Materialien gemäß dem Stand der Technik, H2 und ETM2 sind Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen.

[0096] Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien) und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Helligkeit von einem Anfangswert (6000 cd/m^2) auf die Hälfte gesunken ist.

[0097] Verglichen mit dem Stand der Technik zeichnet sich die Verbindungen H2 gegenüber der Verbindung H1 gemäß dem Stand der Technik beim Einsatz als Matrix durch eine verbesserte Lebensdauer sowie durch eine verbesserte Farbe aus (siehe Beispiele 8–13 in Tabelle 2).

[0098] Weiterhin ergeben sich bei Verwendung der Verbindung ETM2 höhere Stromeffizienzen (gemessen in cd/A) und geringere Spannungen. (siehe Beispiele 12 und 13 aus Tabelle 2).

Tabelle 1

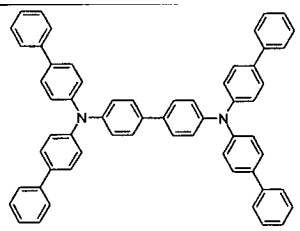
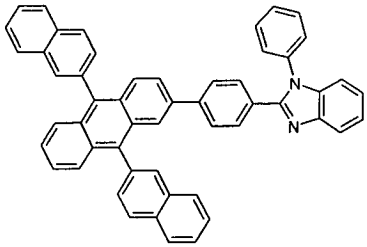
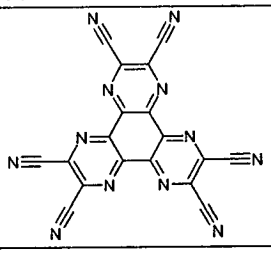
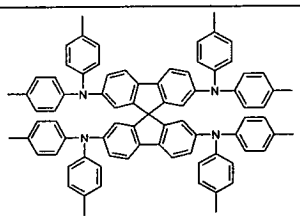
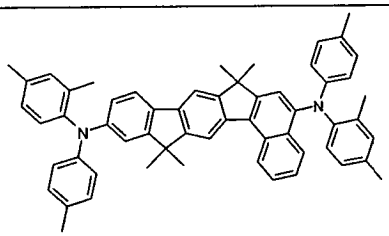
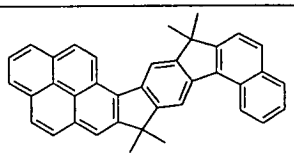
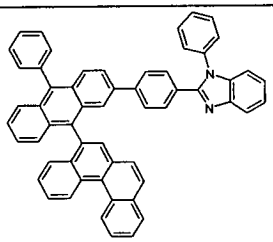
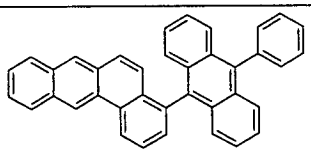
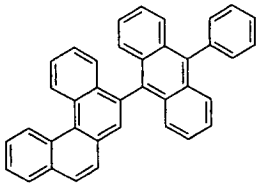
	
HTM2	ETM1
	
HIL1	HTM1
	
D1	D2
	
ETM2	H1
	
H2	

Tabelle 2

Bsp.	EML Dicke	ETM Dicke	Spannung für 1000 cd/m^2	Effizienz bei 1000 cd/m^2	CIE x/y bei 1000 cd/m^2	Lebensdauer ab 6000 cd/m^2
8 Vergl.	H1 + 5% D1 30 nm	ETM1 20 nm	5.0 V	8.6 cd/A	0.14/0.19	400 h
9 Vergl.	H1 + 1% D2 30 nm	ETM1 20 nm	5.2 V	6.2cd/A	0.15/0.11	110 h
10	H2 + 5% D1 30 nm	ETM1 110 nm	5.1 V	8.7 cd/A	0.14/0.18	520 h
11	H2 + 1% D2 30 nm	ETM1 20 nm	5.3 V	6.1 cd/A	0.15/0.09	160 h
12	H2 + 5% D1 30 nm	ETM2 110 nm	4.9 V	9.0 cd/A	0.14/0.18	560 h
13	H2 + 1% D2 30 nm	ETM2 20 nm	5.0 V	6.4 cd/A	0.15/0.09	190 h

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- US 5935721 [0003, 0066]
- WO 03/095445 [0003]
- CN 1362464 [0003]
- WO 01/076323 [0003]
- WO 01/021729 [0003]
- WO 04/013073 [0003, 0004]
- WO 04/018588 [0003]
- WO 03/087023 [0003]
- WO 04/018587 [0003, 0004, 0066]
- WO 04/016575 [0003, 0004]
- WO 08/145239 [0003, 0065]
- EP 842208 [0047]
- WO 00/22026 [0047]
- EP 707020 [0047]
- EP 894107 [0047]
- WO 06/061181 [0047]
- WO 92/18552 [0047]
- WO 04/070772 [0047]
- WO 04/113468 [0047]
- EP 1028136 [0047]
- WO 05/014689 [0047]
- WO 07/006383 [0047]
- WO 04/041901 [0047]
- WO 04/113412 [0047]
- WO 05/040302 [0047]
- WO 05/104264 [0047]
- WO 07/017066 [0047]
- WO 07/068325 [0047]
- WO 06/003000 [0047]
- WO 03/048225 [0050]
- WO 2004/037887 [0050, 0050]
- WO 02/067343 A1 [0051]
- WO 2005/026144 A1 [0051]
- WO 05/011013 [0057]
- WO 06/122630 [0061, 0070]
- WO 08/006449 [0061, 0066, 0070]
- WO 07/140847 [0061, 0070]
- WO 06/000388 [0061]
- WO 06/058737 [0061]
- WO 06/000389 [0061]
- WO 07/065549 [0061]
- WO 07/115610 [0061]
- DE 102008035413 [0061]
- JP 06/001973 [0062]
- WO 04/047499 [0062]
- WO 06/098080 [0062]
- WO 07/065678 [0062]
- US 2005/0260442 [0062]

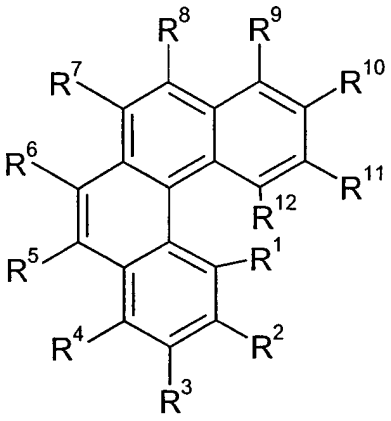
- WO 04/092111 [0062]
- EP 676461 [0065, 0065, 0070]
- WO 04/081017 [0065]
- WO 04/058911 [0065, 0093]
- WO 05/084081 [0065]
- WO 05/084082 [0065]
- WO 06/048268 [0065]
- WO 06/117052 [0065]
- US 2005/0181232 [0066]
- JP 2000/273056 [0066]
- EP 681019 [0066]
- US 2004/0247937 [0066]
- US 2005/0211958 [0066]
- EP 1476881 [0067]
- EP 1596445 [0067]
- WO 06/100896 [0070]
- EP 1661888 [0070, 0070]
- WO 01/049806 [0070, 0070]
- US 5061569 [0070, 0070]
- WO 95/09147 [0070]
- JP 2001/226331 [0070]
- EP 650955 [0070, 0070]
- US 4780536 [0070]
- WO 98/30071 [0070]
- EP 891121 [0070]
- JP 2006/253445 [0070]
- WO 06/073054 [0070]
- JP 2000/053957 [0072]
- WO 03/060956 [0072]
- WO 04/028217 [0072]
- WO 04/080975 [0072]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- L. Peng et al., Journal of the American Chemical Society 2005, 127(47), 16518-16521 [0007]
- 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 [0051]
- Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458 [0051]
- Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6 [0051]
- Charge-Generation Layers; IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0055]
- Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 [0069]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0075]
- Tetrahedron Letters 1983, 45(24), 4903-4906 [0080]
- Journal of Organic Chemistry 1989, 54(13), 3091-6 [0080]

Patentansprüche

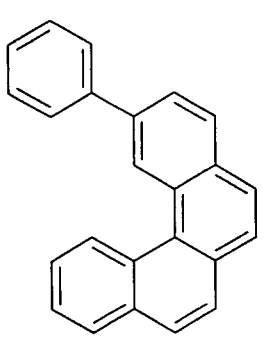
1. Verbindung der Formel (I)

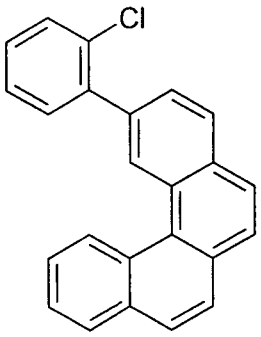


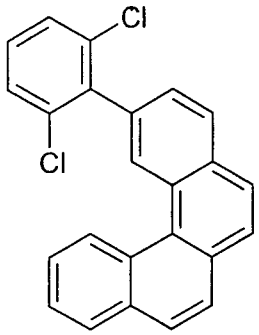
Formel (I)

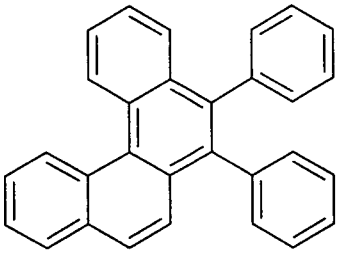
wobei die verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:
R^2 bis R^{11} sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Ar, $N(Ar)_2$, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{13})_2$, C(=O)Ar, $P(=O)(Ar)_2$, S(=O)Ar, $S(=O)_2Ar$, $CR^{13}=CR^{13}Ar$, CN, NO_2, $Si(R^{13})_3$, $B(OR^{13})_2$, OSO_2R^{13}, geradkettiger Alkyl , Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen und verzweigter, mono- oder polycyclischer Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^{13}C=CR^{13}$, C≡C, $Si(R^{13})_2$, $Ge(R^{13})_2$, $Sn(R^{13})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{13}$, $P(=O)(R^{13})$, SO, SO_2, NR^{13}, O, S oder $CONR^{13}$ ersetzt sein können, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, und aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 bis R^{11} auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Vertreter aus R^2 bis R^{11} Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar darstellt;
Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Rest(en) R^{13} substituiert sein kann; wobei für den Fall, dass zwei Ar an dasselbe N- oder P-Atom binden, die beiden Ar durch eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus BR^{13}, $C(R^{13})_2$, $Si(R^{13})_2$, C=O, $C=NR^{13}$, $C=C(R^{13})_2$, O, S, S=O, SO_2, NR^{13}, PR^{13} und $P(=O)R^{13}$ besteht, miteinander verknüpft sein können;
mit der Maßgabe, dass Ar, wenn es direkt an das aromatische Grundgerüst der Formel (I) bindet, verschieden von Triarylamin ist;
R^1 und R^{12} sind H- oder D-Atome, oder bilden zusammen eine bivalente Gruppe, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus BR^{13}, $C(R^{13})_2$, $Si(R^{13})_2$, C=O, $C=NR^{13}$, $C=C(R^{13})_2$, O, S, S=O, SO_2, NR^{13}, PR^{13} und $P(=O)R^{13}$ besteht;
R^{13} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{14})_2$, CN, NO_2, $Si(R^{14})_3$, $B(OR^{14})_2$, OSO_2R^{14}, geradkettiger Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen und verzweigter, mono- oder polycyclischer Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{14} substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^{14}C=CR^{14}$, C≡C, $Si(R^{14})_2$, $Ge(R^{14})_2$, $Sn(R^{14})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{14}$, $P(=O)(R^{14})$, SO, SO_2, NR^{14}, O, S oder $CONR^{14}$ ersetzt sein können, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, und aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{14} substituiert sein kann, und einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^{14} substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^{13} auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
R^{14} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und ist ausgewählt aus der Gruppe, die aus H und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht, wobei ein oder mehrere H-Atome

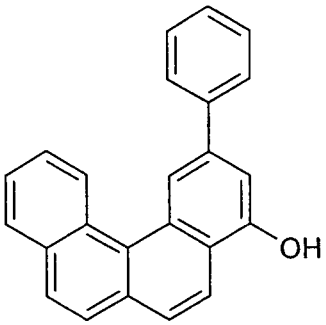
des aliphatischen Kohlenwasserstoffrests durch F ersetzt sein können; wobei für den Fall, dass zwei oder mehrere Substituenten R^{14} benachbart sind, diese auch ein mono- oder polycylisches aliphatisches Ringsystem bilden können;
mit der Maßgabe, dass die folgenden Verbindungen von den Verbindungen der Formel (I) ausgenommen sind:

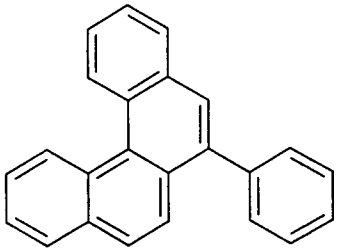


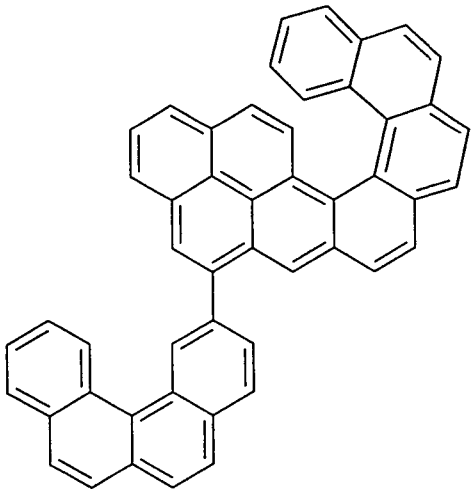


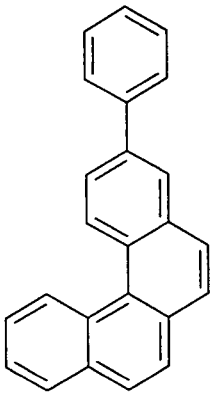


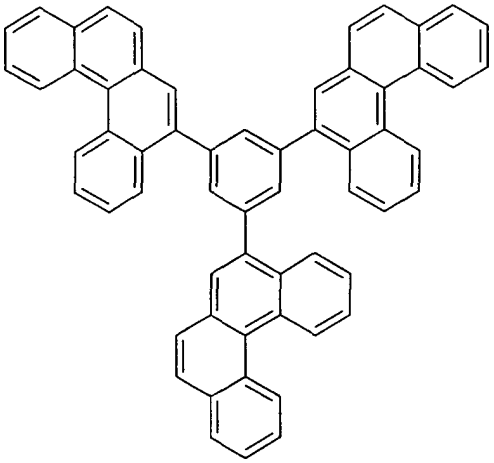




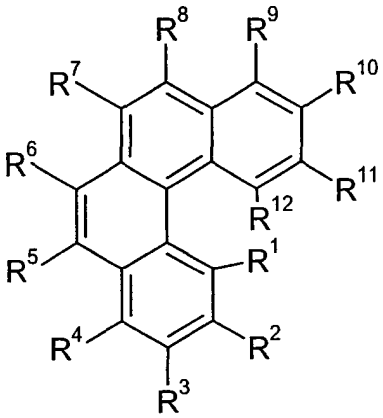








2. Oligomer, Polymer oder Dendrimer, das eine Verbindung der folgenden Formel (XVI) enthält:



Formel (XVI)

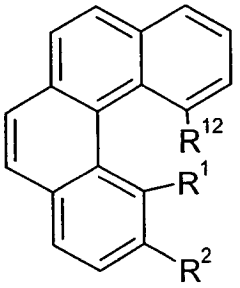
wobei R^1 bis R^{12} die gleiche Bedeutung, wie in Anspruch 1 beschrieben, aufweisen; und
wobei einer oder mehrere der Reste R^1 bis R^{12}, der von Ar, $N(Ar)_2$, $P(Ar)_2$, $P(=O)Ar_2$ oder C(=O)Ar verschieden ist, nicht vorhanden ist und statt dessen eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer darstellt oder wobei einer der Reste R^1 bis R^{12} zusätzlich eine Bindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer aufweist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 2, worin mindestens ein Vertreter aus R^2 bis R^{11} unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht.

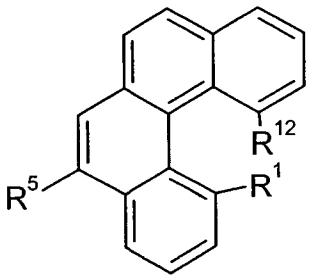
4. Verbindung nach Anspruch 1 oder 3 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 2 oder 3, worin mindestens ein Vertreter aus R^2 bis R^{11} unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht und die anderen Vertreter aus R^2 bis R^{11} unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, D und einer geradkettigen C_{1-9}-Alkylgruppe besteht.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 3 und 4 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, worin mindestens ein Vertreter aus R^2, R^5, R^8 und R^{11} aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht.

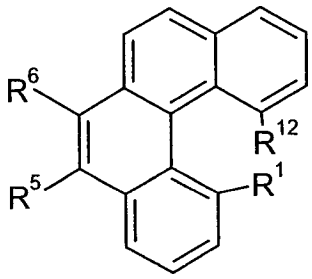
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 5 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5, worin die Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der folgenden Formel (II), (III), (IV), (V) oder (VI) ist:



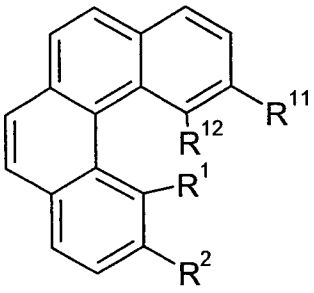
Formel (II)



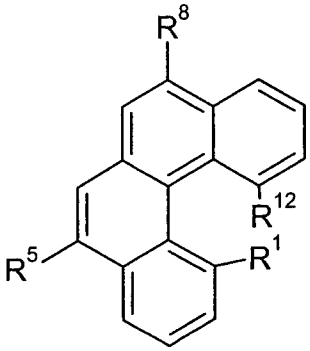
Formel (III)



Formel (IV)



Formel (V)

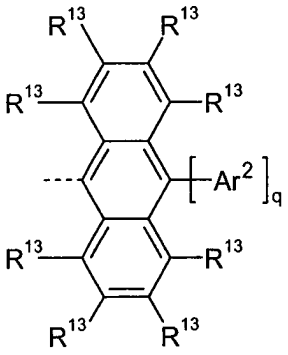


Formel (VI)

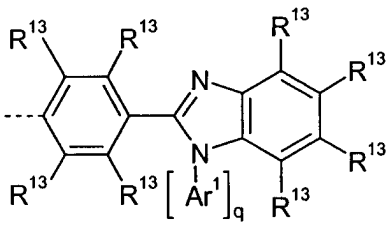
wobei die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:
R^1 und R^{12} haben die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 1 beschrieben;
R^2, R^5, R^8 und R^{11} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, die aus Ar und $N(Ar)_2$ besteht;
R^6 ist eine geradekettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl und tert-Butyl.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 6 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, worin Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 32 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Rest(en) R^{13} substituiert sein kann, wobei Ar bevorzugt eine Einheit umfasst, welche eine oder mehrere Gruppen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracen, Phenanthren, 1,3,5-Triazin, Benzimidazol, Phenothiazin, Biphenyl, Fluoren, Carbazol und Spirobifluoren besteht, wobei diese Einheiten jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein können; wobei für den Fall, dass zwei Ar an dasselbe N-Atom binden, die beiden Ar durch eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^{13})_2$, C=O, O, S, NR^{13} und PR^{13} besteht, miteinander verknüpft sein können.

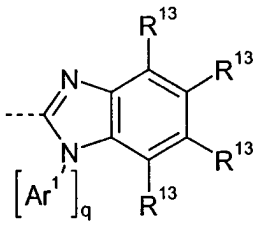
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 7 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, worin die Gruppen Ar bzw. $N(Ar)_2$ gewählt sind aus den Gruppen der Formeln (VII) bis (XIV),



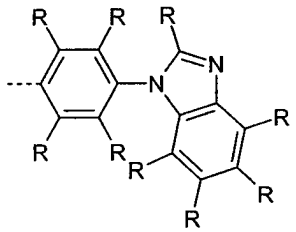
Formel (VII)



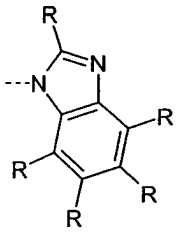
Formel (VIII)



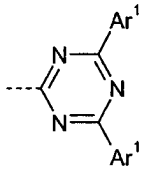
Formel (IX)



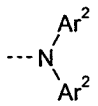
Formel (X)



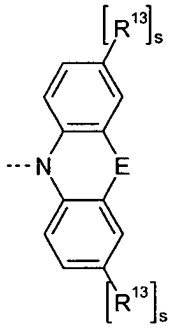
Formel (XI)



Formel (XII)



Formel (XIII)



Formel (XIV)

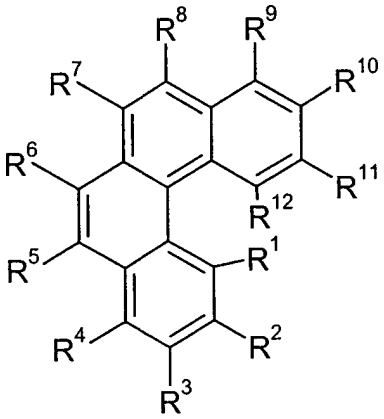
wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung mit der Benzo[c]phenanthreneinheit andeutet und wobei R^{13} die oben aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:
Ar^1 ist eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl, Chrysenyl, 1-Pyrenyl, 2-Pyrenyl, 2-Phenanthrenyl, 3-Phenanthrenyl, 9-Phenanthrenyl, 2-Benzimidazol, Benzanthracenyl oder Fluoranthenyl, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann;
Ar^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 15 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine Triarylamingruppe mit 18 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 18 bis 22 aromatischen Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann;
E steht für eine Einfachbindung, O, S, $N(R^{13})$ oder $C(R^{13})_2$, wobei die beiden Reste R^{13} durch Ringbildung auch ein Spirosystem aufspannen können;
q ist 1, 2 oder 3;
s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 8 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, worin R^{13} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ist und aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, einer C_{6-10}-Arylgruppe und einer 5- bis 14-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht, wobei ein oder mehrere H-Atome des aliphatischen Kohlenwasserstoffrests, der Arylgruppe und der Heteroarylgruppe durch F ersetzt sein können; wobei für den Fall, dass zwei oder mehrere Substituenten R^{13} benachbart sind, diese auch ein mono- oder polycylisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können.

10. Verbindung nach einem einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 9 oder Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 9, worin R^1 und R^{12} H-Atome sind, oder zusammen eine bivalente Gruppe bilden, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^{13})_2$ und C=O besteht, bevorzugt H.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Benzo[c]phenanthren, welches mit einer reaktiven Abgangsgruppe, insbesondere Chlor, Brom, Iod, Triflat, Tosylat, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert ist, mit einem funktionalisierten Aromaten oder mit einem mono- oder disubstituierten Amin gekuppelt wird, insbesondere durch eine Suzuki-Kupplung unter Palladium-Katalyse oder durch eine palladiumkatalysierte Kupplung nach Hartwig-Buchwald.

12. Verbindung der Formel (XV),



Formel (XV)

worin R^1, R^{12}, R^{13}, R^{14} und Ar die gleichen Bedeutungen haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und weiterhin gilt:
R^2 bis R^{11} sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Ar, $N(Ar)_2$, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{13})_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^{13}=CR^{13}Ar$, CN, NO_2, $Si(R^{13})_3$, $B(OR^{13})_2$, OSO_2R^{13}, geradkettiger Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen und verzweigter, mono- oder polycyclischer Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- und Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{13} substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^{13}C=CR^{13}$, C≡C, $Si(R^{13})_2$, $Ge(R^{13})_2$, $Sn(R^{13})_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^{13}$, $P(=O)(R^{13})$, SO, SO_2, NR^{13}, O, S oder $CONR^{13}$ ersetzt sein können, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, und aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^{13} substituiert sein kann, und einer Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R^2 bis R^{11} auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;
mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2 bis R^{11} für $B(OR^{13})_2$ steht.

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder 12 in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

14. Elektronische Vorrichtung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organischen Photorezeptoren besteht, und mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 10 oder nach Anspruch 12 bzw. mindestens ein Oligomer, Dendrimer oder Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 10 enthält.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 10 oder nach Anspruch 12 bzw. das Oligomer,

Dendrimer oder Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 10 als emittierendes Material (Dotand), als Hostmaterial für einen fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Dotanden, als Lochtransportmaterial, als Lochinjektionsmaterial oder als Elektronentransportmaterial eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen