

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

27. März 2014 (27.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/044347 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

H05B 33/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/002521

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. August 2013 (21.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12006590.9 20. September 2012 (20.09.2012) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: STOESSEL, Philipp; Sophienstrasse 30/03,
60487 Frankfurt am Main (DE). JOOSTEN, Dominik;
Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt am Main (DE).
BREUNING, Esther; Salvador-Dali-Weg 18, 64372
Ober-Ramstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung : METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The present invention relates to metal complexes and electronic devices, in particular organic electroluminescent devices comprising said metal complexes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Metallkomplexe.



WO 2014/044347 A1

Metallkomplexe

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe, welche sich für den Einsatz als Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettemission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere auch für gelb emittierende Verbindungen, welche für Zweifarben-Weiß eingesetzt werden können.

20

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettemitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Als Iridiumkomplexe werden insbesondere bis- und tris-ortho-metallierte Komplexe mit aromatischen Liganden eingesetzt, wobei die Liganden über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Stickstoffatom an das Metall binden. Ein Beispiel für einen solchen Komplex ist Tris-(phenylpyridyl)iridium(III). Aus der Literatur ist eine Vielzahl verwandter Liganden und Iridium- bzw. Platinkomplexe bekannt. Auch wenn mit derartigen Metallkomplexen bereits gute Ergebnisse erzielt werden, sind hier noch weitere Verbesserungen wünschenswert.

30

Aus der US 2005/0227109 sind weiterhin Iridiumkomplexe bekannt, in denen der Ligand über ein Stickstoffatom, beispielsweise in einer Pyridylgruppe, und das Kohlenstoffatom einer Alkenylgruppe an das Metall bindet. Derartige Komplexe sind weiterhin aus *Advanced Materials* 2004, 16, 2003-2007 bekannt, wobei externe Quanteneffizienzen im Bereich von

35

- 2 -

4 bis 11 % berichtet werden. Komplexe, in denen die Alkenylgruppe Teil eines cyclischen Systems ist, sind nicht offenbart.

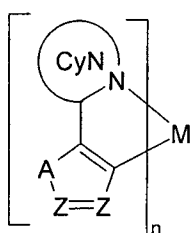
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emittter für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist die Aufgabe, Emittter bereitzustellen, welche verbesserte Eigenschaften in Bezug auf Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer, Farbkoordinaten und/oder Farbreinheit, d. h. Breite der Emissionsbande, zeigen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und sich für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

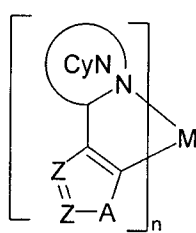
Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung gemäß Formel (1),



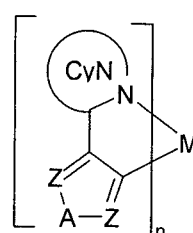
welche eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2), (3) oder (4) enthält:



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

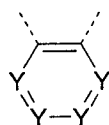
M ist ein Übergangsmetall;

- 3 -

CyN ist eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom an M koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

5 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 , C(=O) , C(=NR) oder BR;

10 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder die beiden benachbarten Gruppen Z in Formel (2) bzw. Formel (3) stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (5),



Formel (5)

15 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Einheit in der Struktur der Formel (2) bzw. (3) andeutet;

20 Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $\text{N(R}^1\text{)}_2$, NO_2 , OH, COOH, $\text{C(=O)N(R}^1\text{)}_2$, $\text{Si(R}^1\text{)}_3$, $\text{B(OR}^1\text{)}_2$, C(=O)R^1 , $\text{P(=O)(R}^1\text{)}_2$, S(=O)R^1 , $\text{S(=O)}_2\text{R}^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^1\text{C=CR}^1$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si(R}^1\text{)}_2$, C=O , NR^1 , O, S oder CONR^1 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere

- 5 Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylamino-
gruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder
mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder
mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches,
aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem
bilden;
- 10 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,
 $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$,
 $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-
gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe
mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-,
15 Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit
einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine
oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$,
 $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei
ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt
20 sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
system mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch
einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine
Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
atomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein
25 kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40
aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2
substituiert sein kann, oder eine Diarylamino- oder Diheteroaryl-
aminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aroma-
tischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2
30 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte
Reste R^1 miteinander oder R^1 mit R ein mono- oder polycyclisches,
aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem
bilden;

- 5 -

5 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein beliebiger Coligand;

10 n ist 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

15 dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine Einfachbindung oder eine bivalente oder trivalente Brücke verknüpft sein und so ein tridentates, tetradentates, pentadentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen;

20 weiterhin kann auch ein Substituent R zusätzlich an das Metall koordinieren.

25 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, 30 Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

35 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom

im Ringsystem, mit der 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 nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl oder Terphenyl, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-

- 7 -

hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,

Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azac-
carbazol, 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-Thia-
diazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin,
5 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzo-
thiadiazol.

Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen geladen sind, enthalten sie
zusätzlich noch ein entsprechendes Gegenion, also ein oder mehrere
10 Anionen bei einer kationischen Verbindung der Formel (1) bzw. ein oder
mehrere Kationen bei einer anionischen Verbindung der Formel (1). Bevor-
zugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) nicht geladen, d. h. elektrisch
neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die
Ladung der Liganden L und L' so gewählt werden, dass sie die Ladung
15 des komplexierten Metallatoms M kompensieren.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch
gekennzeichnet, dass die Summe der Valenzelektronen um das Metall-
atom in vierfach koordinierten Komplexen 16 und in fünffach koordinierten
20 Komplexen 16 oder 18 und in sechsfach koordinierten Komplexen 18
beträgt. Diese Bevorzugung ist durch die besondere Stabilität dieser
Metallkomplexe begründet.

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen M für ein Über-
gangsmetall, wobei Lanthanide und Actinide ausgenommen sind, insbe-
sondere für ein tetrakoordiniertes, ein pentakoordiniertes oder ein hexa-
koordiniertes Übergangsmetall steht, besonders bevorzugt ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium,
Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer,
30 Silber und Gold, insbesondere Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium,
Osmium, Iridium, Kupfer, Platin und Gold. Ganz besonders bevorzugt sind
Iridium und Platin. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidations-
stufen vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den
Oxidationsstufen Cr(0), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(VI), Mo(0), Mo(II), Mo(III),
35 Mo(IV), Mo(VI), W(0), W(II), W(III), W(IV), W(VI), Re(I), Re(II), Re(III),

Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Os(IV), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ir(IV), Ni(0), Ni(II), Ni(IV), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Ag(I), Ag(II), Au(I), Au(III) und Au(V). Besonders bevorzugt sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III), Cu(I), Ir(III) und Pt(II). Ganz besonders bevorzugt sind Ir(III) und Pt(II).

5

Dabei werden in den Komplexen der Formel (1) die Indizes n und m so gewählt, dass die Koordinationszahl am Metall M insgesamt, je nach Metall, der für dieses Metall üblichen Koordinationszahl entspricht.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist M ein tetrakoordiniertes Metall, und der Index n steht für 1 oder 2. Wenn der Index $n = 1$ ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L' , bevorzugt ein bidentater Ligand L' , an das Metall M koordiniert. Wenn der Index $n = 2$ ist, ist der Index $m = 0$. Ein bevorzugtes tetrakoordiniertes Metall ist Pt(II).

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist M ein hexakoordiniertes Metall, und der Index n steht für 1, 2 oder 3, bevorzugt für 2 oder 3. Wenn der Index $n = 1$ ist, sind noch vier monodentate oder zwei bidentate oder ein bidentater und zwei monodentate oder ein tri-

20 dentater und ein monodentater oder ein tetradentater Ligand L' , bevorzugt zwei bidentate Liganden L' , an das Metall koordiniert. Wenn der Index $n = 2$ ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L' , bevorzugt ein bidentater Ligand L' , an das Metall koordiniert. Wenn der Index $n = 3$ ist, ist der Index $m = 0$. Ein bevorzugtes hexakoordiniertes

25 Metall ist Ir(III).

30

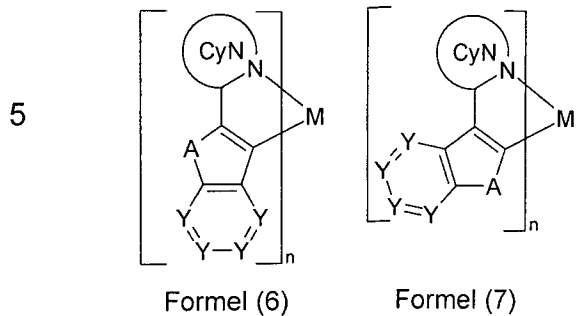
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Teilstruktur $M(L)_n$ ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (2) und (3), insbesondere der Formel (2).

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen die beiden Gruppen Z in Formel (2) bzw. in Formel (3) für eine Gruppe der oben genannten Formel (5).

- 10 -

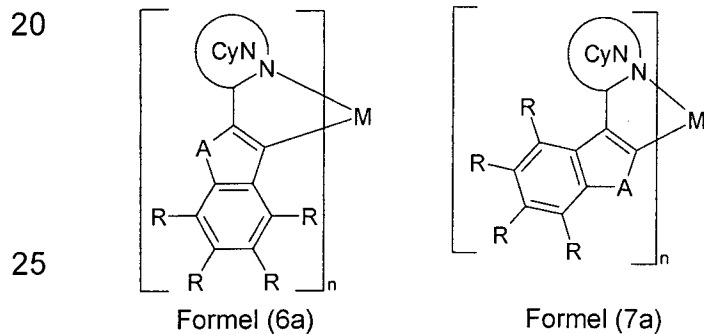
Es handelt sich bei der Teilstruktur $M(L)_n$ also bevorzugt um eine Struktur der folgenden Formel (6) oder (7),



10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen in Formel (5) bzw. (6) bzw. (7) maximal zwei Gruppen Y für N die die anderen Gruppen Y stehen für CR. Besonders bevorzugt steht maximal eine Gruppe Y für N, und ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen Y für CR, gemäß den Strukturen der Formel (6a) bzw. (7a),



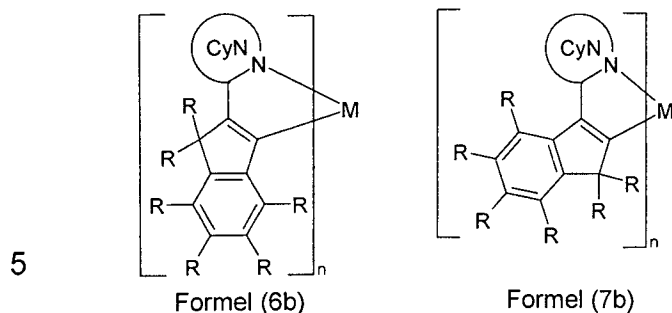
25

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht A in Formel (2) bis (4) bzw. (6), (6a), (7) und (7a) für CR_2 . Bevorzugt sind somit Strukturen der folgenden Formeln (6b) und (7b),

35



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

Wenn A für CR_2 steht, steht R in dieser Gruppe gleich oder verschieden bei jedem Auftreten bevorzugt für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können die Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

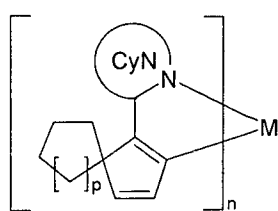
25

Wenn die Reste R miteinander ein Ringsystem bilden, entsteht dadurch ein Spirosystem. Beispiele für bevorzugte Spirosysteme werden in den folgenden Formeln (8), (9) und (10) für die Grundstruktur der Formel (2) gezeigt, wobei derartige Spirosysteme ganz analog auch mit Strukturen der Formel (3) bzw. (4) zugänglich sind:

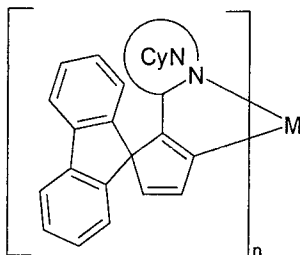
30

35

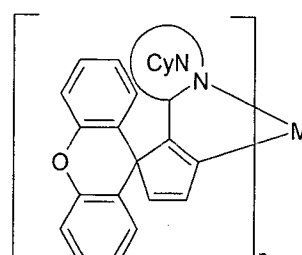
- 12 -



Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)

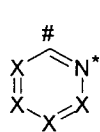
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen, $p = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ist und die CH_2 -Gruppen in Formel (8) bzw. die Phenylgruppen in Formel (9) und (10) auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können.

Wenn A für BR steht, steht R bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Dabei ist bevorzugt die Arylgruppe, die direkt an das Boratom bindet, in mindestens einer ortho-Position, bevorzugt an beiden ortho-Positionen zu dem Boratom substituiert, insbesondere durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen. Geeignete Gruppen sind hier beispielsweise ortho-Tolyl, 2,6-Xylyl oder 2,4,6-Mesityl.

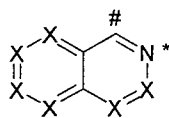
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyN eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom an M koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyN sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyN-1) bis (CyN-7), wobei die Gruppe CyN jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an das Cyclopentadien bzw. Inden des Liganden bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,

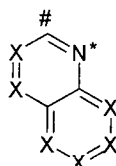
- 13 -



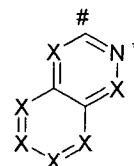
(CyD-1)



(CyD-2)

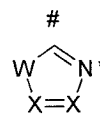


(CyD-3)

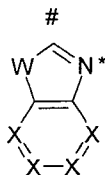


(CyD-4)

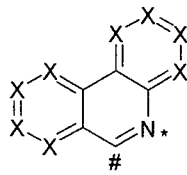
5



(CyD-5)



(CyD-6)



(CyD-7)

10

wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR, O oder S.

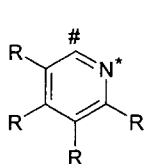
15

Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in CyN für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in CyN für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyN für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

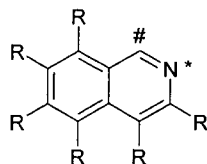
20

Besonders bevorzugte Gruppen CyN sind somit die Gruppen der folgenden Formeln (CyN-1a) bis (CyN-7a),

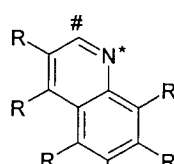
25



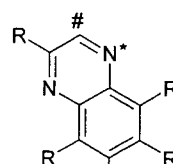
(CyD-1a)



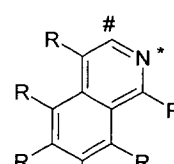
(CyD-2a)



(CyD-3a)

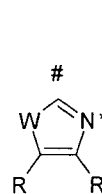


(CyD-3b)

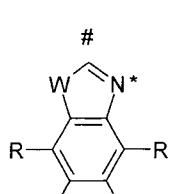


(CyD-4a)

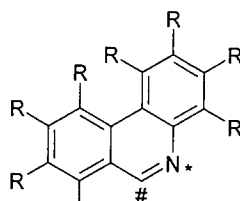
30



(CyD-5a)



(CyD-6a)



(CyD-7a)

35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

5 Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyN-1) bis (CyN-10) sind die Gruppen (CyN-1), (CyN-3) und (CyN-4), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyN-1a), (CyN-3a) und (CyN-4a).

10 Wenn in der Teilstruktur der Formel (2) bis (4) Reste R gebunden sind, so sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer ver-
15 zweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aroma-
20 tischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Rest R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aroma-
25 tisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein
30 können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden zwei benachbarte Reste R miteinander einen aliphatischen Cyclus, der keine aziden benzyli-
schen Protonen enthält, insbesondere einen aliphatischen Fünfring ohne azide benzyli-
35 schen Protonen. Die Abwesenheit von aziden benzyli-
schen Protonen kann erreicht werden durch Substitution der benzyli-
schen Positionen oder durch die Verwendung von entsprechenden Bicyclen, in

- 15 -

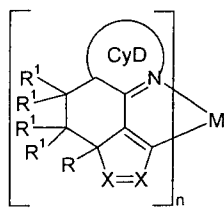
denen durch die fixierte Geometrie die benzylichen Protonen nicht azide sind.

Es ist auch möglich, dass zwei oder mehr Reste R, die an CyN und an A bzw. an Z gebunden sind, miteinander einen Ring bilden.

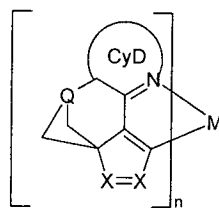
5

Dies ist für Strukturen der Formel (2) exemplarisch durch die Strukturen der folgenden Formeln (11) bis (17) gezeigt,

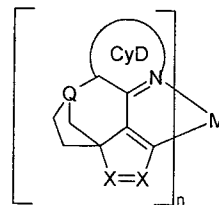
10



Formel (11)

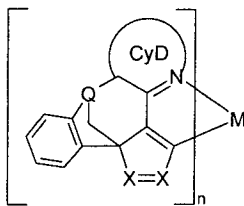


Formel (12)

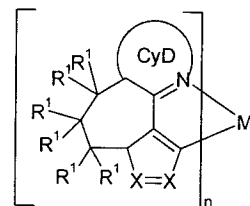


Formel (13)

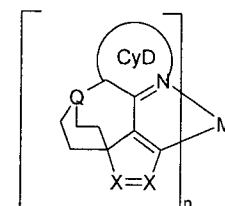
15



Formel (14)

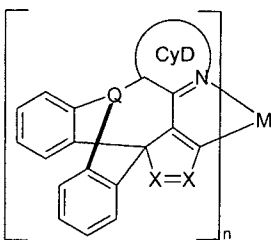


Formel (15)



Formel (16)

20



Formel (17)

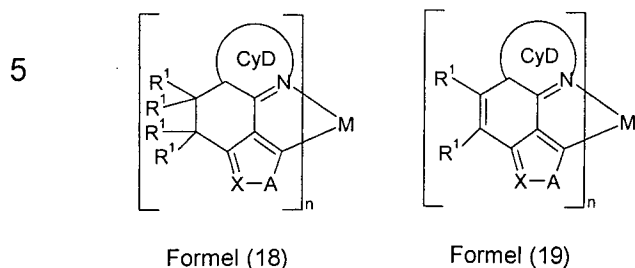
25

30

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR¹ oder N ist. CyN hat, auch wenn hier konkret zwei Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom angedeutet sind, dieselbe Bedeutung wie oben aufgeführt. Dabei können die oben genannten Strukturen, beispielsweise die Benzoringe in den verbrückenden Einheiten, auch durch einen oder

35

Für Strukturen der Formel (3) ist die Ringbildung der Reste exemplarisch durch die Strukturen der folgenden Formeln (18) und (19) gezeigt,



10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Für Strukturen der Formel (4) kann die Ringbildung analog zu Strukturen der Formel (3) erfolgen.

20

Weiterhin ist es möglich, dass der Substituent R, der benachbart zur Position zur Metallkoordination gebunden ist, eine Gruppe darstellt, die ebenfalls an das Metall M koordiniert bzw. bindet. Bevorzugte koordinierende Gruppen R sind Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, beispielsweise Phenyl oder Pyridyl, Aryl- oder Alkylcyanide, Aryl- oder Alkylisocyanide, Amine oder Amide, Alkohole oder Alkoholate, Thioalkohole oder Thioalkoholate, Phosphine, Phosphite, Carbonylfunktionen, Carboxylate, Carbamide oder Aryl- oder Alkylacetylide.

25

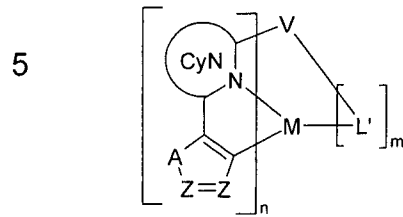
30

Wie oben beschrieben, kann auch statt einem der Reste R eine verbrückende Einheit vorhanden sein, die diesen Liganden L mit einem oder mehreren weiteren Liganden L bzw. L' verknüpft. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist statt einem der Reste R, insbesondere statt der Reste R, die in ortho- oder meta-Position zum koordinierenden Atom stehen, eine verbrückende Einheit vorhanden, so dass die Liganden dreizähligen oder mehrzähligen oder polypodalen Charakter aufweisen. Es können auch zwei solcher verbrückenden Einheiten vorhanden sein. Dies führt zur Bildung makrocyclischer Liganden bzw. zur Bildung von Kryptaten.

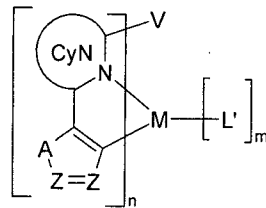
35

- 17 -

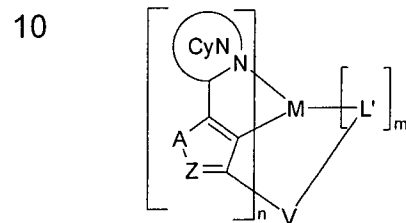
Bevorzugte Strukturen mit mehrzähligen Liganden bzw. mit polydentaten Liganden sind die Metallkomplexe der folgenden Formeln (20) bis (27),



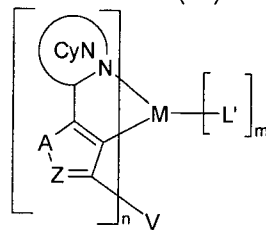
Formel (20)



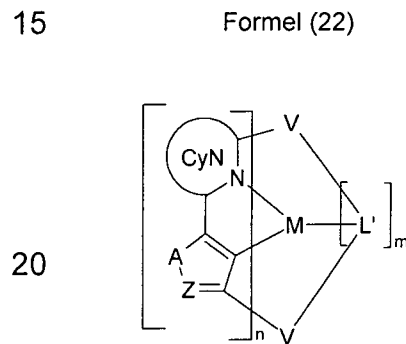
Formel (21)



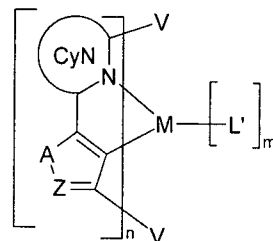
Formel (22)



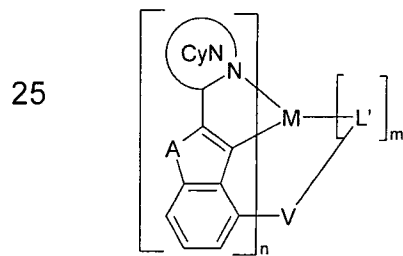
Formel (23)



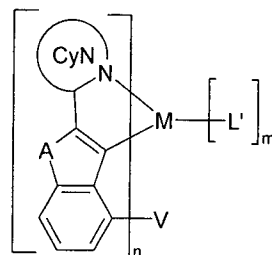
Formel (24)



Formel (25)



Formel (26)



Formel (27)

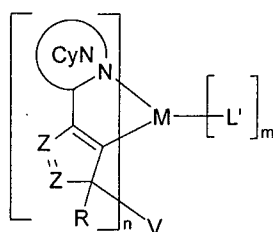
30

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

- 18 -

Die oben genannten Formeln (20) bis (27) beziehen sich nur auf Komplexe mit einer Teilstruktur der Formel (2). Ganz analog sind tri- und tetradentate Liganden bzw. polypodale Liganden mit Teilstrukturen der Formel (3) bzw. (4) zugänglich. Für Liganden mit Teilstrukturen der Formel (3) ist weiterhin auch die Verknüpfung über die Gruppe A möglich, wie in der folgenden Verbindung der Formel (28) schematisch gezeigt:



Formel (28)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Dabei stellt in den Strukturen der Formeln (20) bis (28) V bevorzugt eine Einfachbindung oder eine verbrückende Einheit dar, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet. Dabei kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L bzw. L' muss nicht identisch sein. Die verbrückende Einheit V kann neutral, einfach, zweifach oder dreifach negativ oder einfach, zweifach oder dreifach positiv geladen sein. Bevorzugt ist V neutral oder einfach negativ oder einfach positiv geladen, besonders bevorzugt neutral. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass insgesamt ein neutraler Komplex entsteht. Dabei gelten für die Liganden die oben für die Teilstruktur ML_n genannten Bevorzugungen und n ist bevorzugt mindestens 2.

Die genaue Struktur und chemische Zusammensetzung der Gruppe V hat keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes, da die Aufgabe dieser Gruppe im Wesentlichen darin liegt,

- 19 -

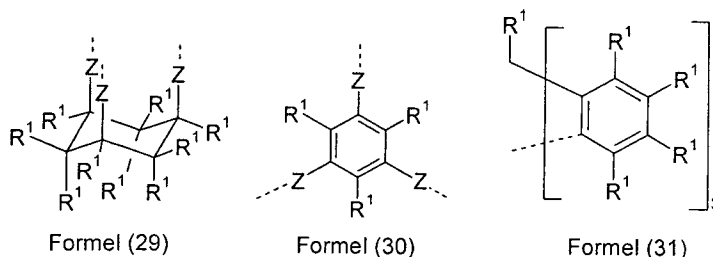
durch die Verbrückung von L miteinander bzw. mit L' die chemische und thermische Stabilität der Komplexe zu erhöhen.

Wenn V eine trivalente Gruppe ist, also drei Liganden L miteinander bzw. zwei Liganden L mit L' oder einen Liganden L mit zwei Liganden L'

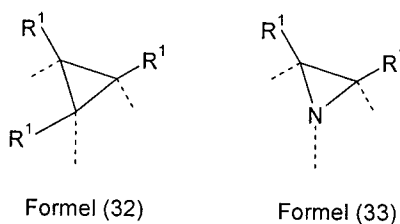
5 verbrückt, ist V bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus B, $B(R^1)^-$, $B(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2)_3^-$, $B(O)_3$, $(R^1)B(O)_3^-$, $B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^-$, $B(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2O)_3^-$, $B(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(OC(R^1)_2)_3^-$, $C(R^1)$, CO^- , $CN(R^1)_2$, $(R^1)C(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(O)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)C(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $Si(R^1)$, $(R^1)Si(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(O)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, N, NO, $N(R^1)^+$, $N(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)N(C(R^1)_2)_3^+$, $N(C=O)_3$, $N(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)N(C(R^1)_2C(R^1)_2)^+$, P, $P(R^1)^+$, PO, PS, $P(O)_3$, $PO(O)_3$, $P(OC(R^1)_2)_3$, $PO(OC(R^1)_2)_3$, $P(C(R^1)_2)_3$, $P(R^1)(C(R^1)_2)_3^+$, $PO(C(R^1)_2)_3$, $P(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $P(R^1)(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$, $PO(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, S^+ , $S(C(R^1)_2)_3^+$, $S(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$,
10
15
20 oder eine Einheit gemäß Formel (29) bis (33),

20

25



30



wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten und Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung, O, S,

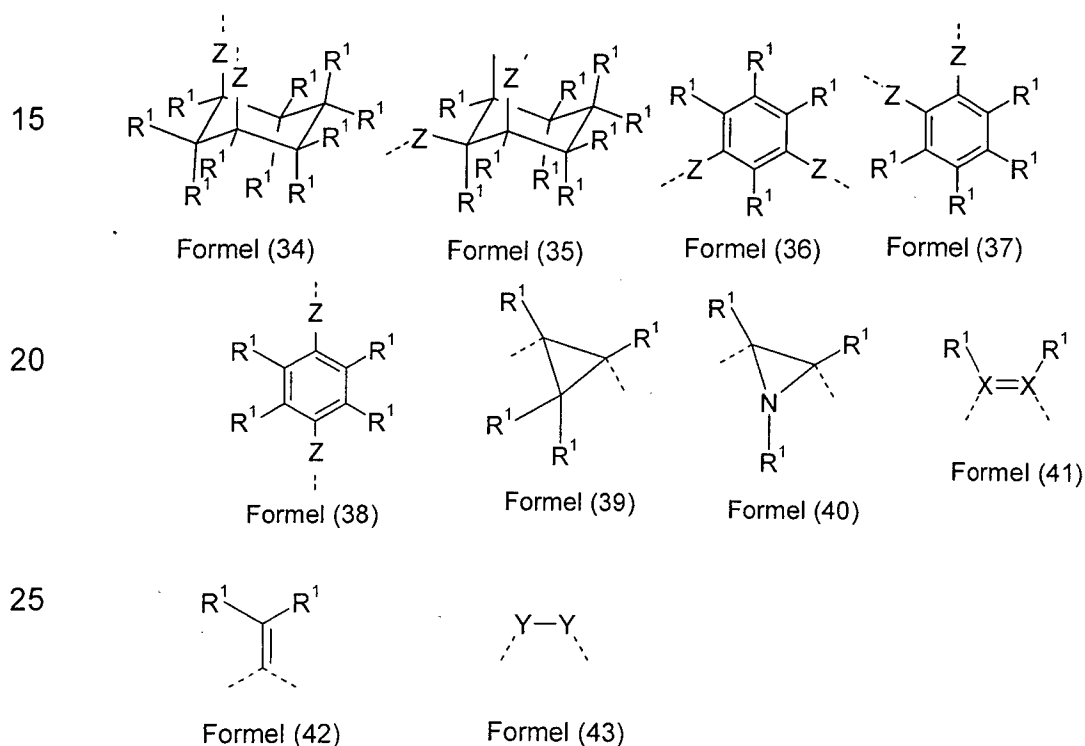
35

- 20 -

$S(=O)$, $S(=O)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(=O)R^1$, $C(R^1)_2$, $C(=O)$, $C(=NR^1)$, $C(=C(R^1)_2)$, $Si(R^1)_2$ oder BR^1 . Die weiteren verwendeten Symbole haben die oben genannten Bedeutungen.

5 Wenn V für eine Gruppe CR_2 steht, so können die beiden Reste R auch miteinander verknüpft sein, so dass auch Strukturen wie zum Beispiele 9,9-Fluoren geeignete Gruppen V sind.

10 Wenn V eine bivalente Gruppe ist, also zwei Liganden L miteinander bzw. einen Liganden L mit L' verbrückt, ist V bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus BR^1 , $B(R^1)_2^-$, $C(R^1)_2$, $C(=O)$, $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(R^1)_2^+$, $P(=O)(R^1)$, $P(=S)(R^1)$, O, S, Se, oder eine Einheit gemäß Formel (34) bis (43),



30 wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten, Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole jeweils die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

35

Im Folgenden werden bevorzugte Liganden L' beschrieben, wie sie in Formel (1) vorkommen. Entsprechend können auch die Ligandengruppen L' gewählt sein, wenn diese über eine verbrückende Einheit V an L gebunden sind, wie in Formeln (22), (24), (26) und (28) angedeutet.

- 5 Die Liganden L' sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden. Sie können monodentat, bidentat, tridentat oder tetradentat sein und sind bevorzugt bidentat, weisen also bevorzugt zwei Koordinationsstellen auf. Wie oben beschrieben, können die Liganden L'
- 10 auch über eine verbrückende Gruppe V an L gebunden sein.

Bevorzugte neutrale, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyaniden, wie z. B. Methylisonitril, Arylisocyaniden, wie z. B. Benzoisonitril, Aminen, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, insbesondere Halogenphosphine, Trialkylphosphine, Triarylphosphine oder Alkylarylphosphine, wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Dimethylphenylphosphin, Methyldiphenylphosphin, Bis(*tert*-butyl)phenylphosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibinen, wie z. B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbenen, insbesondere Arduengo-Carbenen.

Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F⁻, Cl⁻, Br⁻ und I⁻, Alkylacetylenen, wie z. B. Methyl-C≡C⁻, *tert*-Butyl-C≡C⁻, Arylacetylenen, wie z. B. Phenyl-C≡C⁻, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder

35 aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat,

- 22 -

- Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amiden, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die
- 5 Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.
- 10 Bevorzugte di- bzw. trianionische Liganden sind O²⁻, S²⁻, Carbide, welche zu einer Koordination der Form R-C≡M führen, und Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, oder N³⁻.
- 15 Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-
- 20 (Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diiminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)-ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(di-
- 25 phenylphosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)-
- 30
- 35

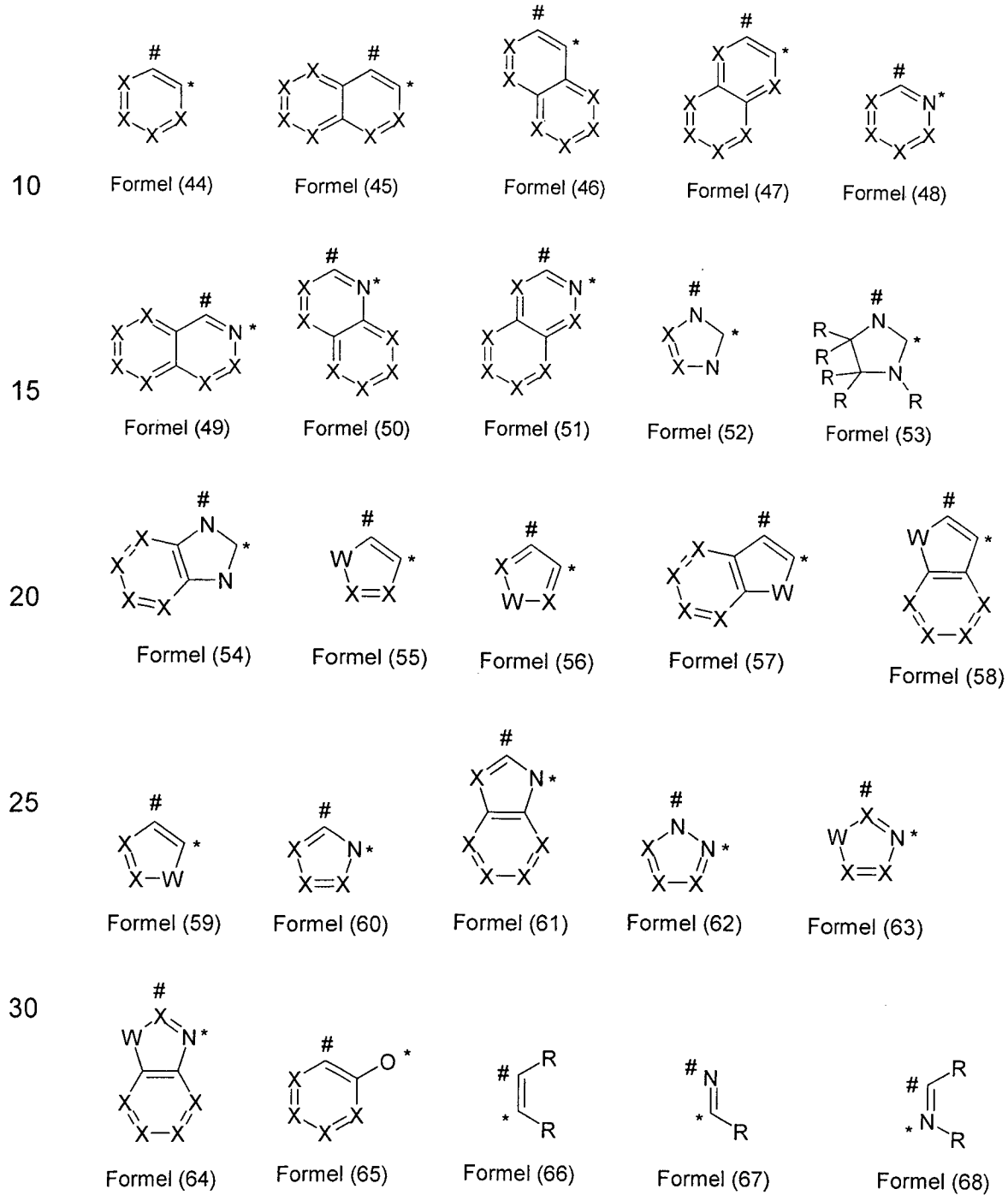
- 23 -

methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-
tert-butylphosphino)ethan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-
butylphosphino)propan, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie
z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoyl-
methan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonaten abgeleitet von
5 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet
von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-
carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylamino-
alanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicyl-
imin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von
10 Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolaten
abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol,
Bis(pyrazolylboraten), Bis(imidazolyl)boraten, 3-(2-Pyridyl)-diazolen oder 3-
(2-Pyridyl)-triazolen.

15 Bevorzugte tridentate Liganden sind Borate stickstoffhaltiger Heterocyclen,
wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

Bevorzugt sind weiterhin bidentate monoanionische, neutrale oder
dianionische Liganden L', insbesondere monoanionische Liganden,
20 welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit
mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, insbesondere
einen cyclometallierten Fünfring. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie
allgemein im Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für orga-
nische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden
25 vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin,
etc., welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein
können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphoreszierenden
Elektrolumineszenzvorrichtungen ist eine Vielzahl derartiger Liganden
bekannt, und er kann ohne erfinderisches Zutun weitere derartige
30 Liganden als Ligand L' für Verbindungen gemäß Formel (1) auswählen.
Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen,
wie sie durch die folgenden Formeln (44) bis (68) dargestellt sind, wobei
eine Gruppe bevorzugt über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carben-
kohlenstoffatom bindet und die andere Gruppe bevorzugt über ein negativ
35 geladenes Kohlenstoffatom oder ein negativ geladenes Stickstoffatom

bindet. Der Ligand L' kann dann aus den Gruppen der Formeln (44) bis (68) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden. Die Position, an der die Gruppen an das Metall koordinieren, sind durch * gekennzeichnet. Diese Gruppen können auch über eine oder zwei verbrückende Einheiten V an den Liganden L gebunden sein.



- 25 -

Dabei haben W, X und R hat dieselbe Bedeutung, wie oben beschrieben. Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

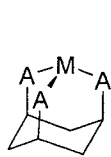
5

Ebenfalls bevorzugte Liganden L' sind η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol oder η^7 -Cycloheptatrienyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

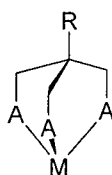
10

Ebenfalls bevorzugte Liganden L' sind 1,3,5-cis,cis-Cyclohexanderivate, insbesondere der Formel (69), 1,1,1-Tri(methylen)methanderivate, insbesondere der Formel (70) und 1,1,1-trisubstituierte Methane, insbesondere der Formel (71) und (72),

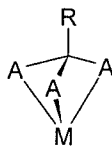
15



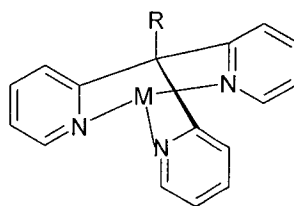
Formel (69)



Formel (70)



Formel (71)



Formel (72)

20

wobei in den Formeln jeweils die Koordination an das Metall M dargestellt ist, R die oben genannte Bedeutung hat und A, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für O^- , S^- , COO^- , PR_2 oder NR_2 steht.

25

Bevorzugte Reste R in den oben aufgeführten Strukturen sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, $N(R^1)_2$, CN, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R auch mitein-

35

ander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, CN, B(OR¹)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder einer
5 verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, insbesondere iso-Propyl oder tert-Butyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder hetero-
aromatischen Ringsystem mit 5 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei
10 können zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

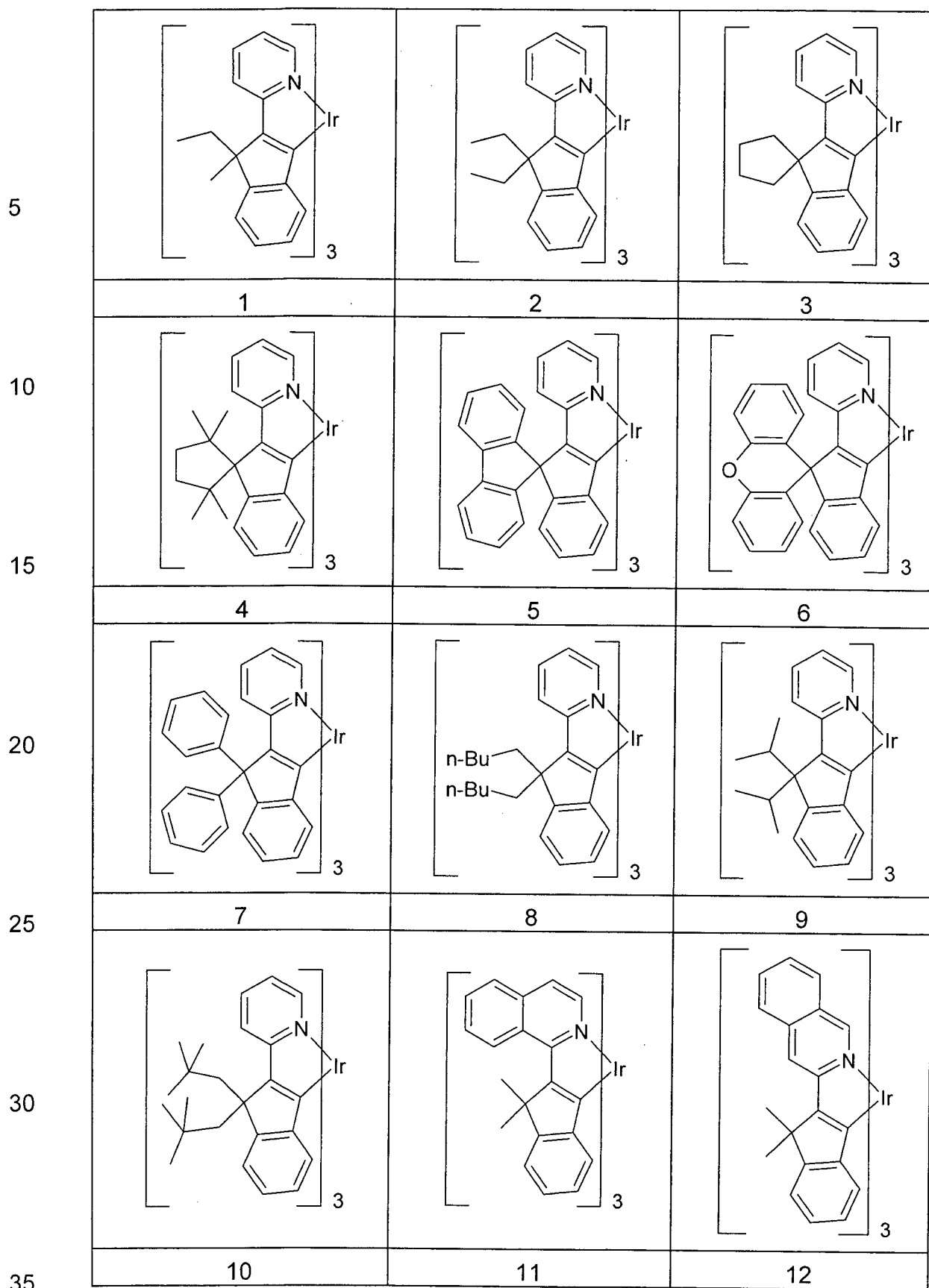
Die erfindungsgemäßen Komplexe können facial bzw. pseudofacial sein,
15 oder sie können meridional bzw. pseudomeridional sein.

Die Liganden L können je nach Struktur auch chiral sein. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sie Substituenten enthalten, beispielsweise Alkyl-, Alkoxy, Dialkylamino- oder Aralkylgruppen, welche ein oder
20 mehrere Stereozentren aufweisen. Da es sich bei der Grundstruktur des Komplexes auch um eine chirale Struktur handeln kann, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich. Die erfindungsgemäßen Komplexe umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie
25 auch die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

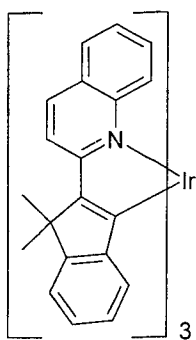
Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen
30 gleichzeitig.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen.

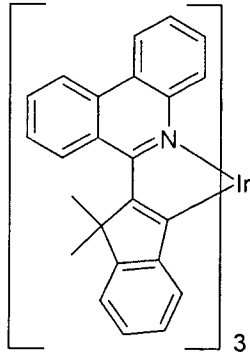
- 27 -



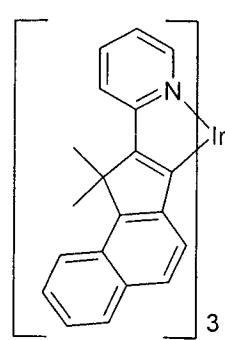
5



13

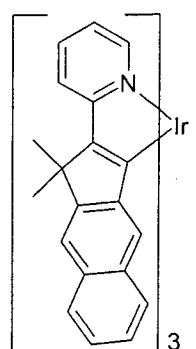


14

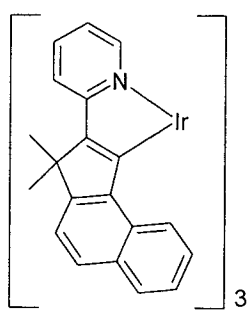


15

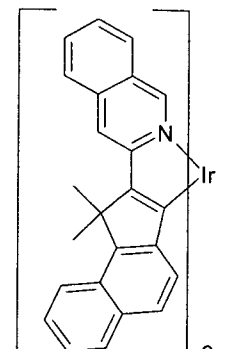
10



16



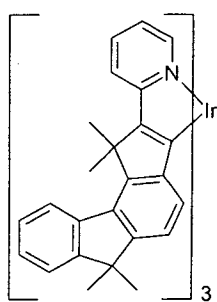
17



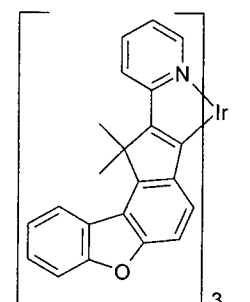
18

15

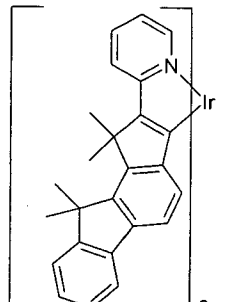
20



19



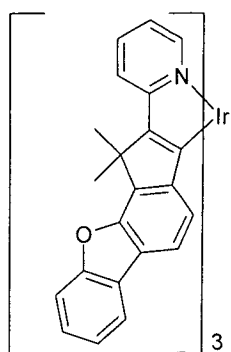
20



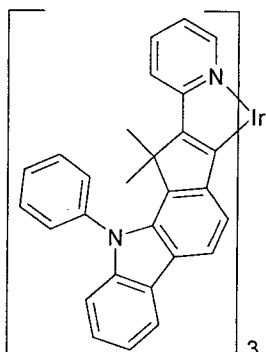
21

25

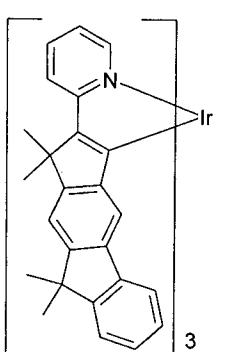
30



22



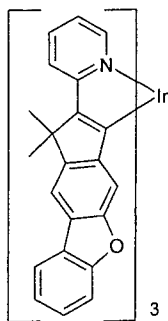
23



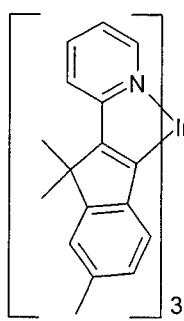
24

35

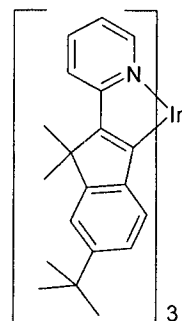
5



25

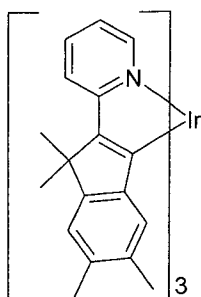


26

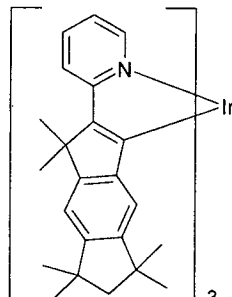


27

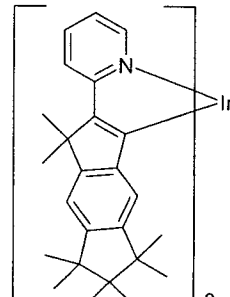
10



28

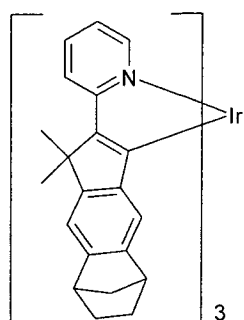


29

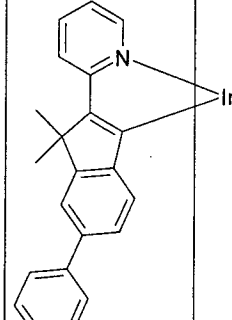


30

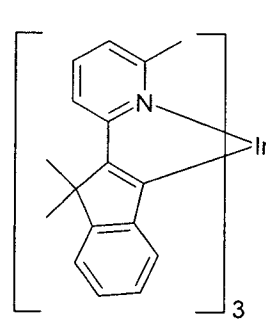
15



31



32



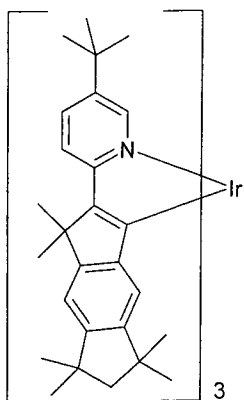
33

20

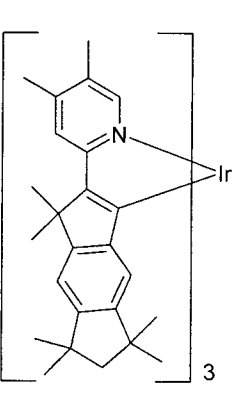
25

30

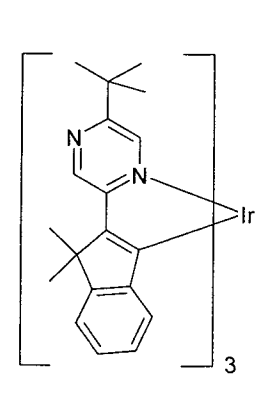
35



34



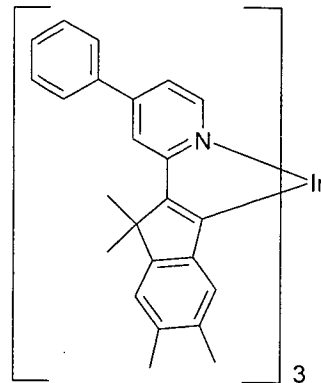
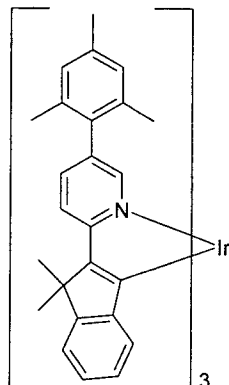
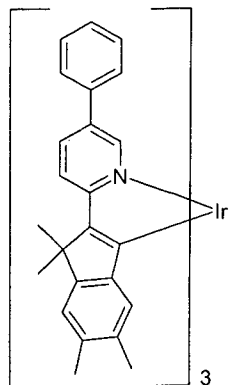
35



36

- 30 -

5



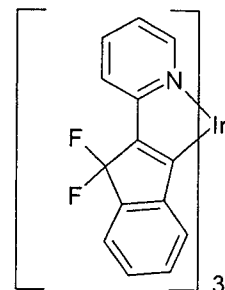
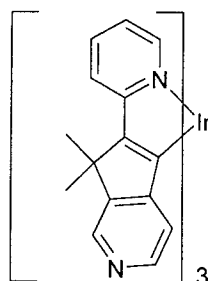
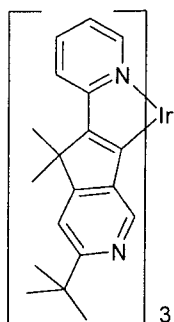
10

37

38

39

15



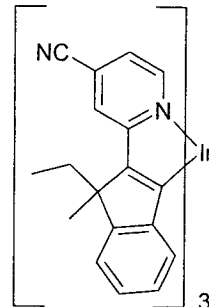
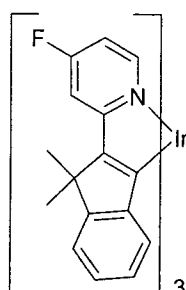
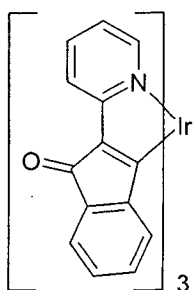
20

40

41

42

25



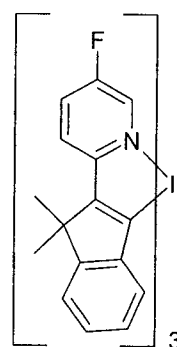
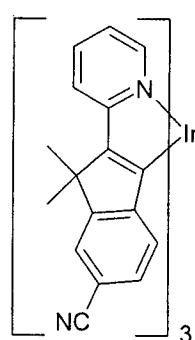
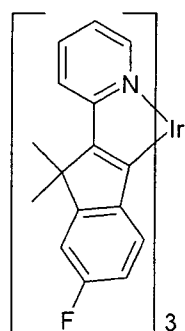
30

43

44

45

35



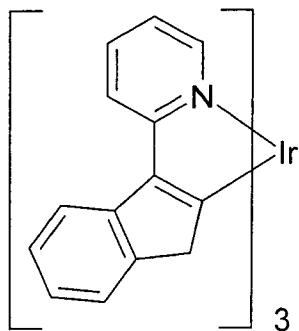
46

47

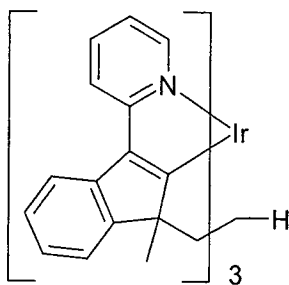
48

- 31 -

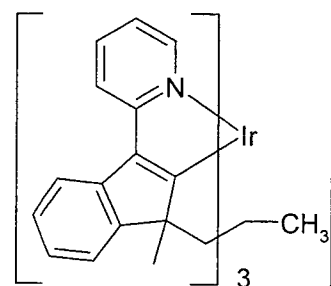
5



49

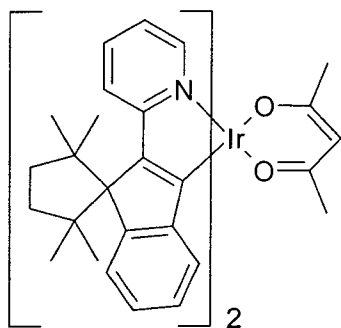


50

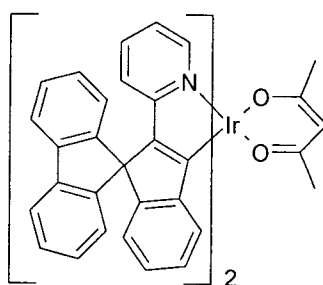


51

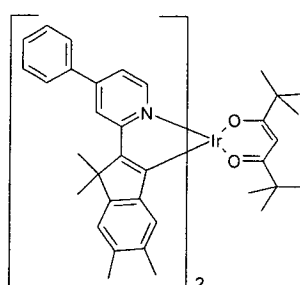
10



52



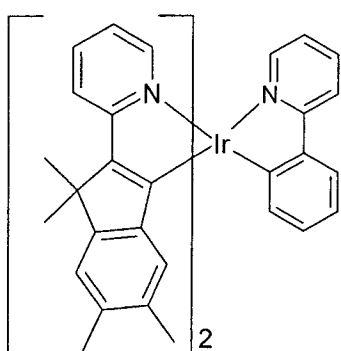
53



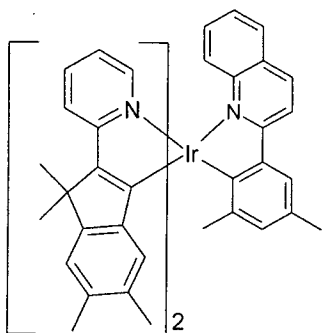
54

15

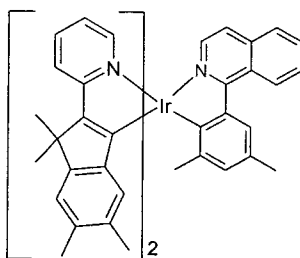
20



55



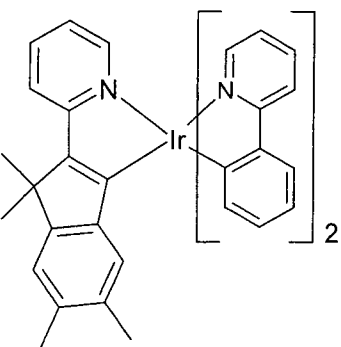
56



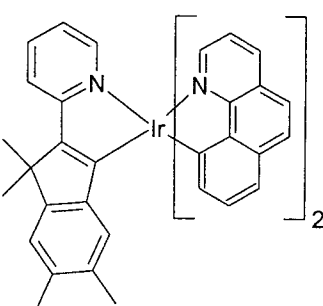
57

25

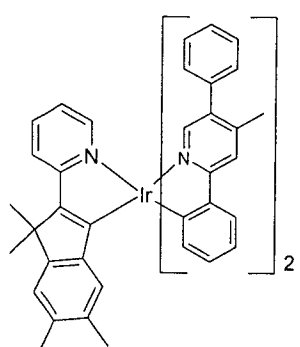
30



58



59

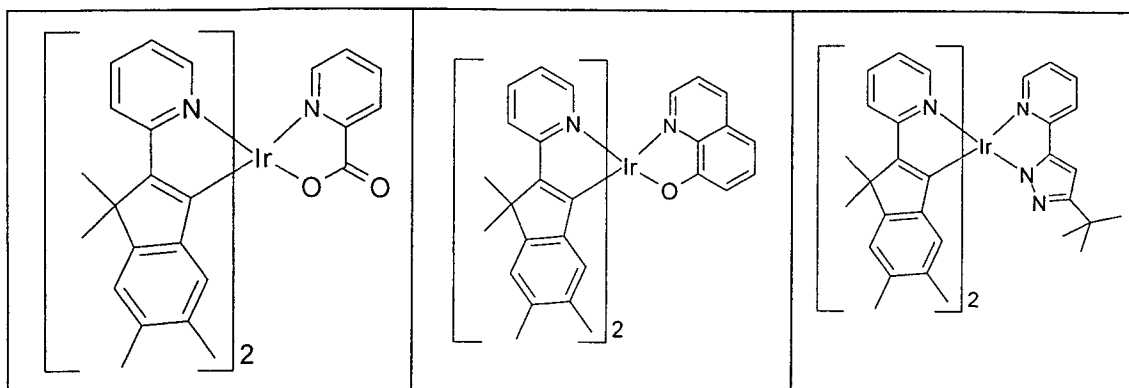


60

35

- 32 -

5

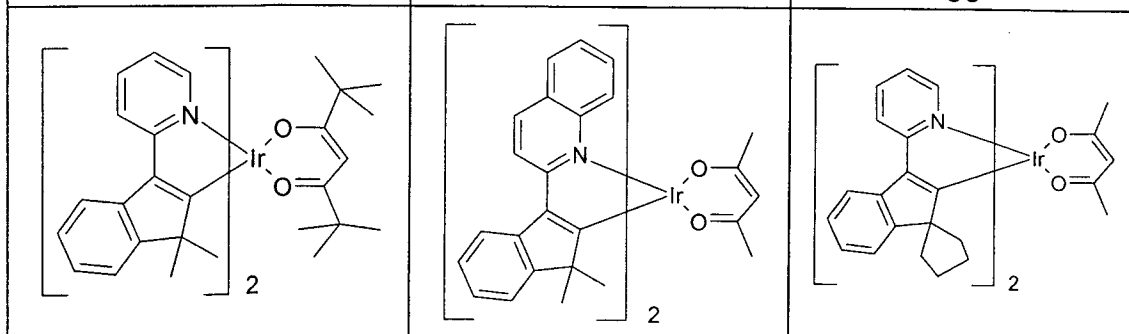


61

62

63

10



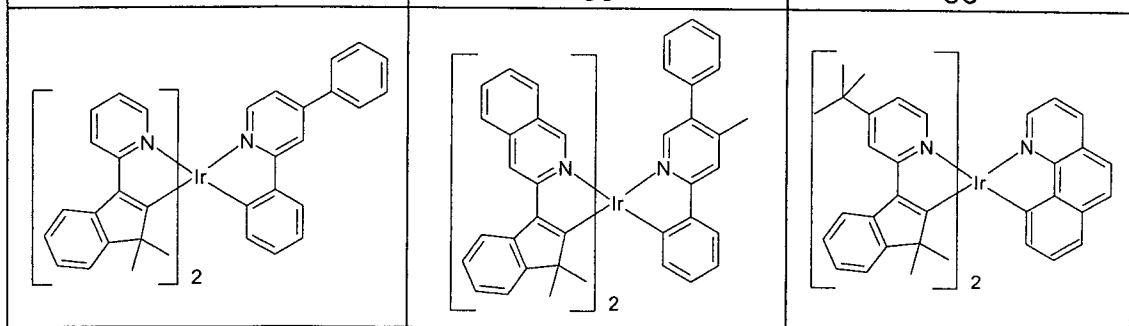
15

64

65

66

20

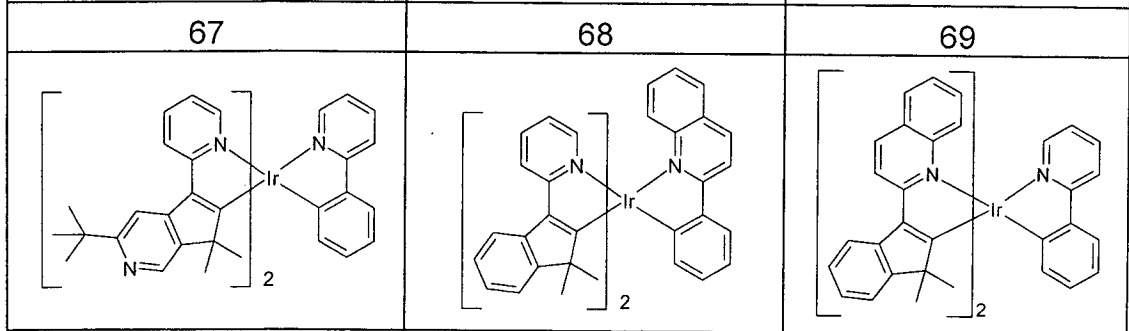


67

68

69

25



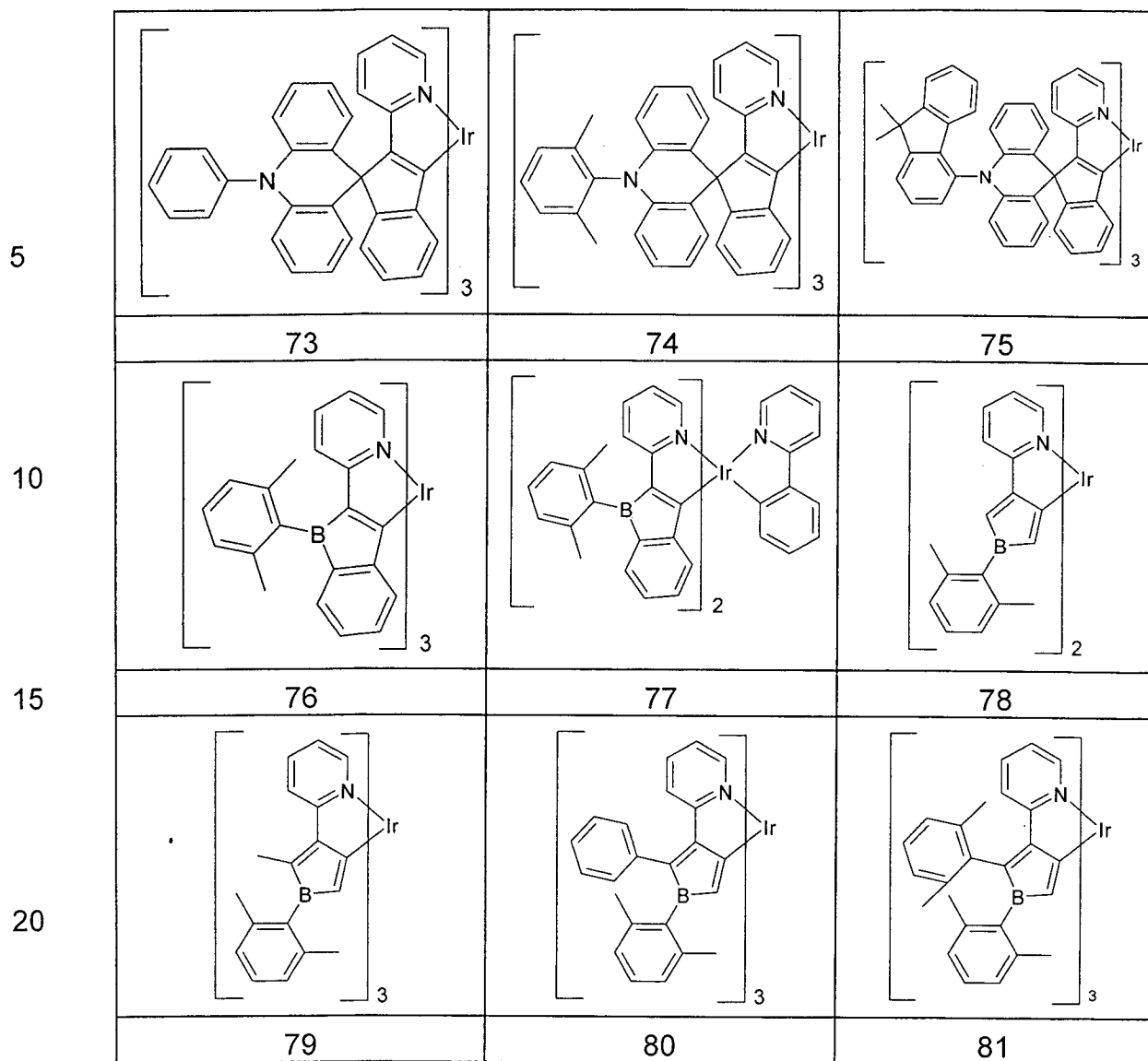
30

70

71

72

35

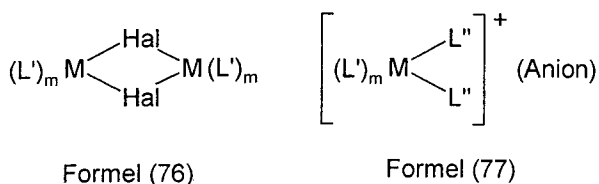
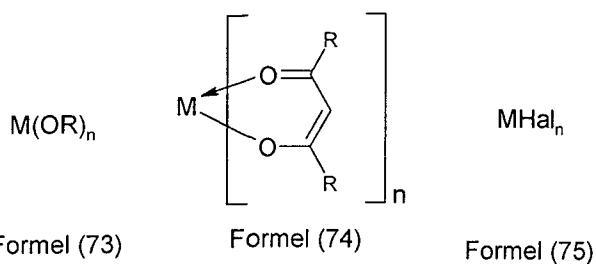


25 Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Es haben sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders geeignet herausgestellt.

30 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel (73), mit Metallketoketonaten der Formel (74), mit Metallhalogeniden der Formel (75), mit dimeren Metallkomplexen der Formel (76) oder mit Metallkomplexen der Formel (77),

35

- 34 -



wobei die Symbole M, m, n und R die oben angegebenen Bedeutungen haben, Hal = F, Cl, Br oder I ist, L'' für einen Alkohol, insbesondere für einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Nitril, insbesondere Acetonitril oder Benzonitril, steht und (Anion) ein nicht-kordinierendes Anion ist, wie beispielsweise Triflat.

Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart. Besonders geeignet sind $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$, beispielsweise $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise $\text{Ir}(\text{acac})_3$ oder Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionato)iridium, und $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wobei x üblicherweise für eine Zahl zwischen 2 und 4 steht.

Geeignete Platin-Edukte sind beispielsweise PtCl_2 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$, $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2$ oder $\text{PtCl}_2(\text{Benzonitril})_2$.

Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt wie in WO 2002/060910, WO 2004/085449 und WO 2007/065523 beschrieben. Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß WO 2005/042548 synthetisiert werden. Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch, im Autoklaven und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. In einer bevorzugten Ausführungs-

- 35 -

form der Erfindung wird die Reaktion ohne die Verwendung eines zusätzlichen Lösemittels in der Schmelze durchgeführt. Dabei bedeutet „Schmelze“, dass der Ligand geschmolzen vorliegt und die Metall-Vorstufe in dieser Schmelze gelöst oder suspendiert ist. Zur Aktivierung der Reaktion ist es weiterhin auch möglich, eine Lewis-Säure, beispielsweise ein Silbersalz oder AlCl_3 , zuzugeben.

Durch diese Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation oder Sublimation, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels ^1H -NMR und/oder HPLC) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, löslich gemacht werden. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit einem Polymer gemischt werden. Ebenso ist es möglich, diese Verbindungen kovalent in ein Polymer einzubauen. Dies ist insbesondere möglich mit Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind. Diese 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 bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unvernetzte Schicht eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/022026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung bzw. ein

- erfindungsgemäßes Oligomer, Polymer oder Dendrimer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Xylole, Anisole, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Mesitylene, Tetralin, Veratrol, THF, Chlorbenzol oder Gemische dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.
- Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Aus-

föhrungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse eingesetzt werden.

5 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten,
10 Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO_3 oder WO_3 oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass
15 eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.
20

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind,
25 weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten
30 blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Bevorzugt sind weiterhin auch Zweischichtsysteme, insbesondere für Beleuchtungsanwendungen, wobei die zwei Schichten blaue und gelbe Emission zeigen. Viele der erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich gerade für die Verwendung in Zwei-
35

schichtsystemen, da sie gelbe Emission zeigen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

10 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere
15 zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf
20 die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das
25 Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des Emitters.

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO
30 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate,
35 z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B.

gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO
5 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

10 Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats
15 mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht
20 bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplett-Emittern zusammen mit einer Matrix einzusetzen. Dabei dient der Triplett-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den
25 Triplett-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum. So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Komplexe gemäß Formel (1) als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettmitter, beispielsweise für rot emittierende Triplettmitter, eingesetzt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial oder als Elektronenblockiermaterial. Ebenso
35 lassen sich die erfindungsgemäßen Komplexe als Matrixmaterial für

andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie
5 beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehr-
10 lagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials
15 mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke
20 dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispiels-
25 weise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu
30 ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin,
35 wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Loch-

injektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO_3 oder WO_3 , oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun jedes dieser Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

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 üblicherweise kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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 Tränergassublimation 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).

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, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermo-transferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) und ein Matrix-material aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine gute Lebensdauer auf.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine gute Effizienz auf.

- 44 -

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

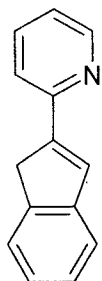
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

A: Synthese der Liganden L:

Beispiel L1: 2-(1H-Inden-2-yl)pyridine, L1

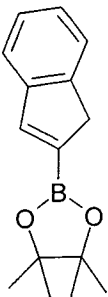
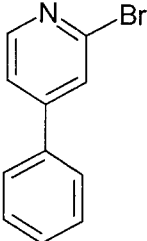
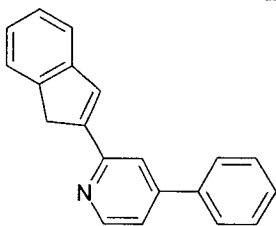
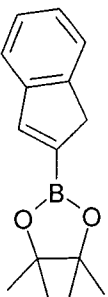
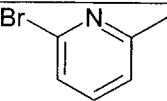
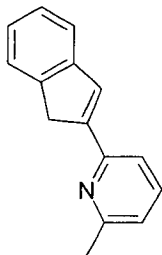


Ein Gemisch aus 24.2 g (100 mmol) Inden-2-boronsäure-pinakolester [749869-98-5], 17.4 g (110 mmol) 2-Brompyridin [109-04-6], 46.1 g (200 mmol) Trikaliumphosphat-mono-hydrat, 300 ml Dioxan und 100 ml Wasser wird mit 821 mg (2 mmol) S-Phos und dann mit 249 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die wässrige Phase ab, engt die organische zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml

- 45 -

gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett vom Trockenmittel ab und engt erneut zur Trockene ein. Das so erhaltene Öl wird durch zweimalige fraktionierte Kugelrohrdestillation von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 10.8 g (56 mmol), 56 %; Reinheit: ca. 99.5 %ig nach ^1H NMR.

Analog werden die folgenden Verbindungen dargestellt. Feststoffe werden durch Umkristallisation und fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 160 - 240 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Öle werden chromatographisch gereinigt, fraktioniert Kugelrohr-destilliert oder im Vakuum getrocknet, um Leichtsieder zu entfernen.

Bsp.	Produkt Boronsäure bzw. -ester	Bromid	Ligand	Aus- beute
L2	 749869-98-5	 54151-74-5		66 %
L3	 749869-98-5	 5315-25-3		60 %

- 46 -

5

10

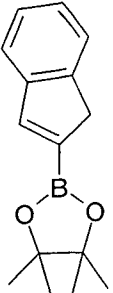
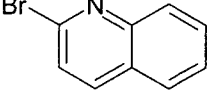
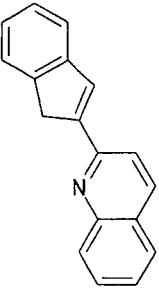
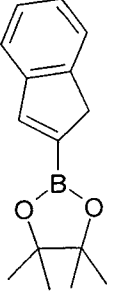
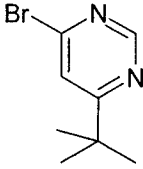
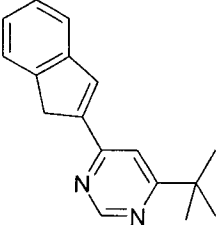
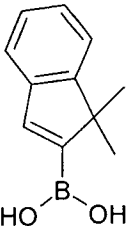
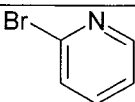
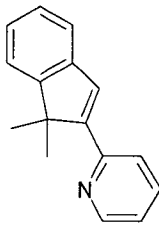
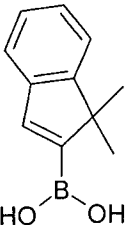
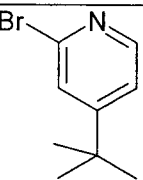
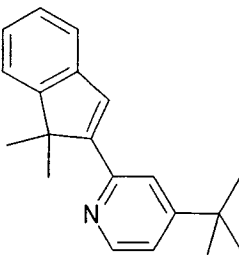
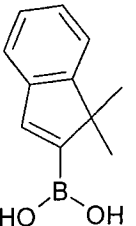
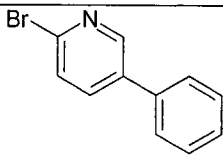
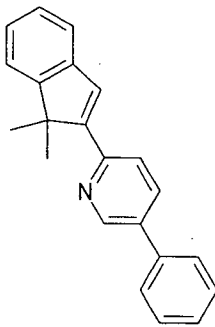
15

20

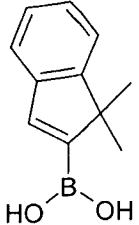
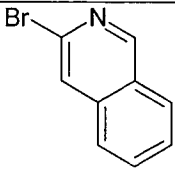
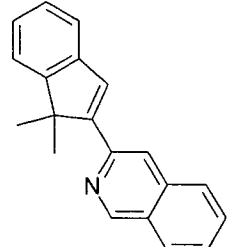
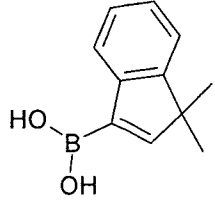
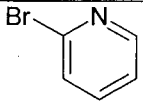
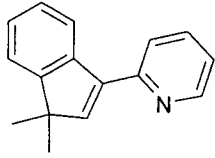
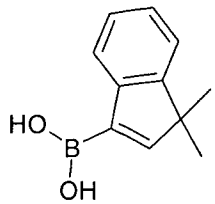
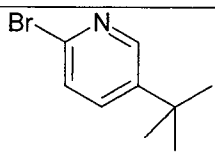
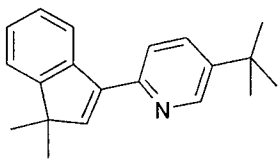
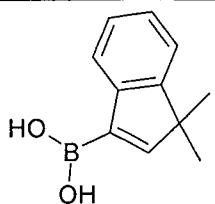
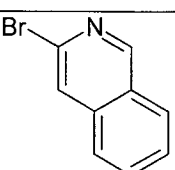
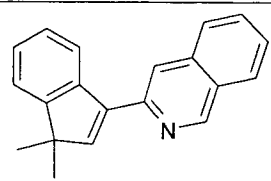
25

30

35

L4	 749869-98-5	 2005-43-8		61 %
L5	 749869-98-5	 191-36-36-8		54 %
L6	 1251825-68-9	 109-04-6		56 %
L7	 1251825-68-9	 50488-34-1		55 %
L8	 1251825-68-9	 107351-82-6		49 %

- 47 -

5	L9	 1251825-68-9	 34784-02-6	 53 %
10	L10	 1246022-32-1	 109-04-6	 55 %
15	L11	 1246022-32-1	 1142197-19-0	 59 %
20	L12	 1246022-32-1	 34784-02-6	 52 %

B: Synthese der Metallkomplexe**1) Homoleptische tris-faciale Iridium-Komplex:****Variante A: Tris-acetylacetonato-iridium(III) als Iridium-Edukt**

Ein Gemisch aus 10 mmol Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 60 mmol des Liganden L und ein glasummantelter Magnetrührkern werden unter Vakuum (10^{-5} mbar) in eine dickwandige 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Um eine Sublimation der Liganden an kältere Stellen der Ampulle zu vermeiden, muss die gesamte Ampulle die angegebene Temperatur besitzen. Alternativ kann die

Synthese in einem Rührautoklaven mit Glaseinsatz erfolgen. Nach Erkalten (ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck!) wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml eines Suspensionsmittels (das Suspensionsmittel wird so gewählt, dass der Ligand gut, der Metallkomplex jedoch

5 schlecht darin löslich ist; typische Suspensionsmittel sind Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Aceton, THF, Ethylacetat, Toluol, etc.) 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff ab, wäscht mit 50 ml des Suspensionsmittels nach, und trocknet diesen im Vakuum. Der trockene

10 Feststoff wird in einem kontinuierlichen Heißeextraktor auf einem 3-5 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch, Aktivitätsstufe 1) platziert und mit einem Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml; das Extraktionsmittel wird so gewählt, dass der Komplex darin in der Hitze gut und in der Kälte schlecht löslich ist; besonders geeignete Extraktionsmittel sind Kohlenwasserstoffe

15 wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Naphthalin, o-Dichlorbenzol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe sind in der Regel ungeeignet, da sie die Komplexe gegebenenfalls halogenieren oder zersetzen) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf ca. 100 ml eingeeengt. Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metall-Komplexes mittels NMR und / oder

20 HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 % wird der Heißeextraktionsschritt wiederholt, wobei ab der 2ten Extraktion das Alox-Bett weggelassen wird. Ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich

25 von ca. 230 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird. Gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe können alternativ auch an Kieselgel chromatografiert werden.

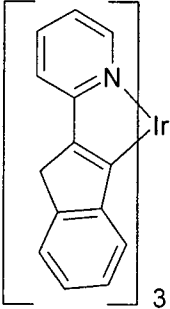
30

Variante B: Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)iridium(III) als Iridium-Edukt

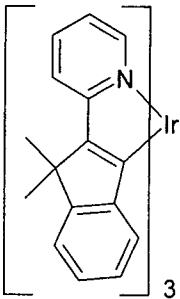
Durchführung analog zu Variante A, wobei anstelle von 10 mmol Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] 10 mmol Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)iridium [99581-86-9] eingesetzt werden. Die Verwendung dieses Edukts ist vorteilhaft, da die Reinheit der erhaltenen Rohprodukte häufig besser ist als bei Variante A. Außerdem ist der Druckaufbau in der Ampulle häufig nicht so ausgeprägt.

Variante C: Natrium[cis-,trans-di-chloro-(bis-acetylacetonato)]iridat(III) als Iridium-Edukt

Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium[cis-,trans-di-chloro-(bis-acetylacetonato)]iridat(III) [876296-21-8] und 60 mmol des Liganden in 50 ml Ethylen-, Propylen- oder Diethylenglykol wird unter einem leichten Argonstrom für die angegebene Zeit unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf 60 °C verdünnt man unter Rühren mit 50 ml Ethanol, rührt 1 h nach, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 30 ml Ethanol und trocknet dann im Vakuum. Reinigung durch Heißeextraktion oder Chromatographie und fraktionierte Sublimation, wie unter A beschrieben.

Bsp.	Ligand L	Ir-Komplex	Variante Reaktionsmedium Reaktionstemp. Reaktionszeit Suspensionsmittel Extraktionsmittel	Aus- beute
Ir(L1) ₃	L1		C Propylenglykol RF 60 h --- o-Xylol	35 %
Ir(L2) ₃	L2	Ir(L2) ₃	wie Ir(L1) ₃	16 %
Ir(L3) ₃	L3	Ir(L3) ₃	wie Ir(L1) ₃	31 %

- 50 -

5	Ir(L4) ₃	L4	Ir(L4) ₃	A --- 240 °C 80 h Aceton o-Xylol	34 %
10	Ir(L5) ₃	L5	Ir(L5) ₃	C Propylenglykol RF 100 h --- o-Xylol	30 %
15	Ir(L6) ₃	L6		C Propylenglykol RF 130 h --- o-Xylol	65 %
20	Ir(L7) ₃	L7	Ir(L7) ₃	B --- 250 °C 60 h Aceton o-Xylol	62 %
25	Ir(L8) ₃	L8	Ir(L8) ₃	wie Ir(L6) ₃	58 %
25	Ir(L9) ₃	L9	Ir(L9) ₃	wie Ir(L7) ₃	63 %

2) Iridium-Komplexe vom Typ [Ir(L)₂Cl]₂

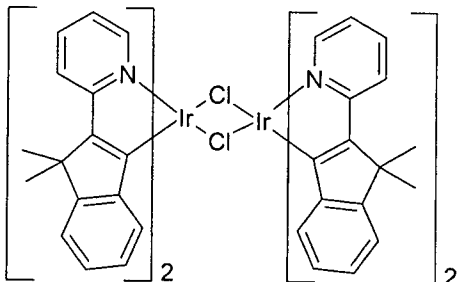
Variante A:

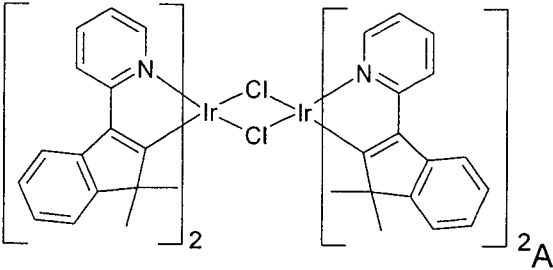
Ein Gemisch aus 24 mmol des Liganden, 10 mmol Iridium(III)chlorid-Hydrat, 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wird unter gutem Rühren 16 – 24 h unter Rückfluss erhitzt. Falls sich der Ligand nicht oder nicht vollständig im Lösungsmittelgemisch unter Rückfluss löst, wird so lange 1,4-Dioxan zugesetzt, bis eine Lösung entstanden ist. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit Ethanol/Wasser (1:1, vv) und trocknet dann im Vakuum. Das so

erhaltene Chloro-Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Variante B:

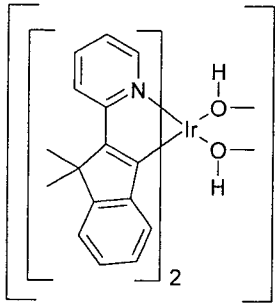
Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium-bis-acetylacetonato-dichloro-iridat(III) [770720-50-8], 24 mmol des Liganden L und ein glasummantelter Magnet-
 5 rührkern werden unter Vakuum (10^{-5} mbar) in eine dickwandige 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Nach Erkalten –
 10 ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck! - wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml des angegebenen Suspensionsmittels (das Suspensionsmittel wird so gewählt, dass der Ligand gut, das Chloro-Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ jedoch schlecht darin löslich ist; typische Suspensions-
 15 mittel sind DCM, Aceton, Ethylacetat, Toluol, etc.) 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$, der noch ca. 2 eq NaCl enthält, nachfolgend das rohe Chloro-Dimer genannt, ab und trocknet diesen im Vakuum. Das so erhaltene rohe Chloro-Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Bsp.	Ligand L	Ir-Komplex Variante Temp. / Zeit	Ausbeute
$[\text{Ir}(\text{L6})_2\text{Cl}]_2$	L6	 A	76 %
$[\text{Ir}(\text{L6})_2\text{Cl}]_2$	L6	B 240 °C / 24 h	82 %

$[\text{Ir}(\text{L9})_2\text{Cl}]_2$	L9	B 240 °C / 24 h	78 %
$[\text{Ir}(\text{L10})_2\text{Cl}]_2$	L10		75 %
$[\text{Ir}(\text{L11})_2\text{Cl}]_2$	L11	B 240 °C / 24 h	73 %
$[\text{Ir}(\text{L12})_2\text{Cl}]_2$	L12	A	69 %

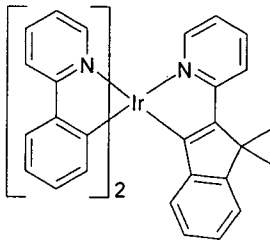
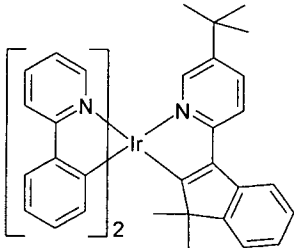
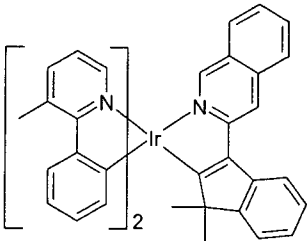
3) Iridium-Komplexe vom Typ $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$

Eine Suspension von 5 mmol des Chloro-Dimers $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ in 150 ml Dichlormethan wird mit 5 ml Methanol und dann mit 10 mmol Silber(I)trifluormethansulfonat [2923-28-6] versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt vom ausgefallenen Silber(I)chlorid über ein Celite-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den gelben Rückstand in 30 ml Toluol oder Cyclohexan auf, filtriert vom Feststoff ab, wäscht diesen mit n-Heptan und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene Produkt der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

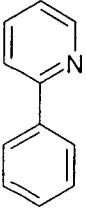
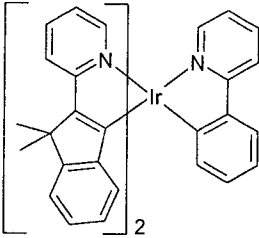
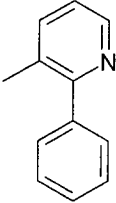
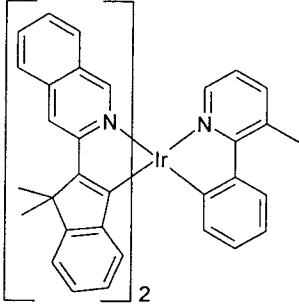
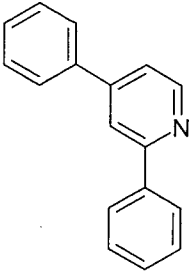
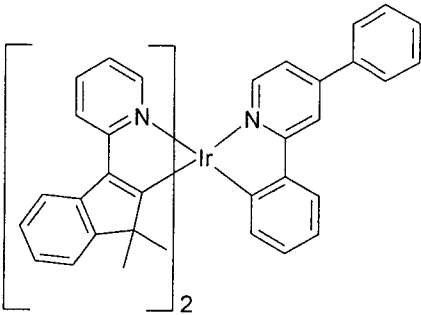
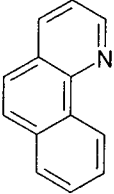
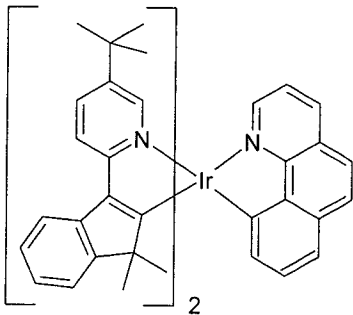
Bsp.	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	Ausbeute
$[\text{Ir}(\text{L6})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L6})_2\text{Cl}]_2$		79 %
$[\text{Ir}(\text{L9})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L9})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L9})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	77 %
$[\text{Ir}(\text{L10})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L10})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L10})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	80 %
$[\text{Ir}(\text{L11})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L11})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L11})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	81 %
$[\text{Ir}(\text{L12})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{L12})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L12})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	74 %

4) Heteroleptische tris-o-metallierte Iridium-Komplexe:

Ein Gemisch aus 11 mmol des Liganden L, 10 mmol Bis(methanol)bis[2-(2-pyridinyl-κN]phenyl-κC]iridium(III)-trifluormethansulfonat [1215692-14-0] bzw. Bis(methanol)bis[2-(6-methyl-2-pyridinyl-κN]phenyl-κC]iridium(III)-trifluormethansulfonat [1215692-29-7] bzw. erfindungsgemäße Iridium-Komplexe vom Typ $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ und 150 ml Ethanol wird 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 30 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (Lösemittel bzw. deren Gemische, z.B. DCM, THF, Toluol, n-Heptan, Cyclohexan) chromatographiert und wie unter 1) Variante A beschrieben fraktioniert sublimiert.

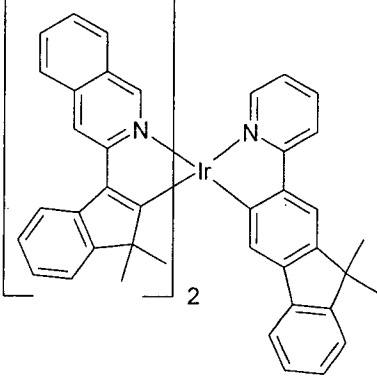
Bsp.	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ Ligand L	Ir-Komplex	Aus- beute
Ir500	1215692-14-0 L6		48 %
Ir501	1215692-14-0 L11		44 %
Ir502	1215692-29-7 L12		43 %

- 54 -

5	Ir503	$[\text{Ir}(\text{L6})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$  1008-89-5		38 %
10	Ir504	$[\text{Ir}(\text{L9})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$  10273-90-2		40 %
15	Ir505	$[\text{Ir}(\text{L10})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$  26274-35-1		36 %
20	Ir506	$[\text{Ir}(\text{L11})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$  230-27-3		37 %

30

35

Ir507	$[\text{Ir}(\text{L}12)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$		40 %
-------	--	--	------

5

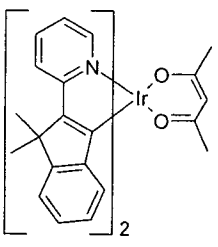
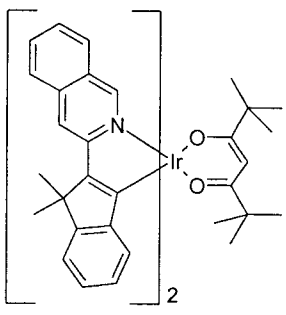
10

5) Iridium-Komplexe vom Typ $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}'$ enthaltend nicht o-metallierte Liganden L' :

15

Ein Gemisch aus 25 mmol des Liganden L' , 10 mmol Iridium-Chloro-Dimer $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$, 30 mmol Natriumhydrogencarbonat, 100 ml 2-Ethoxyethanol und 30 ml Wasser wird 16 h bei 90 °C gerührt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 30 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (Lösemittel bzw. deren Gemische, z. B. DCM, THF, Toluol, n-Heptan, Cyclohexan) chromatographiert bzw. umkristallisiert und wie unter 1) Variante A beschrieben fraktioniert sublimiert.

20

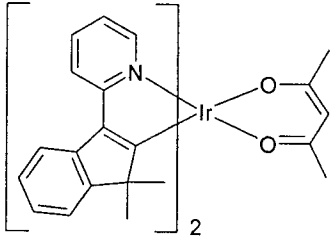
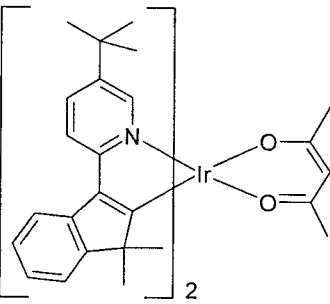
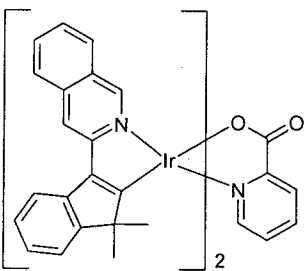
Bsp.	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ Ligand L'	Ir-Komplex Diastereomer	Ausbeute
Ir700	$[\text{Ir}(\text{L}6)_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		61 %
Ir701	$[\text{Ir}(\text{L}9)_2\text{Cl}]_2$ 1118-71-4		60 %

25

30

35

- 56 -

Ir702	$[\text{Ir}(\text{L10})_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		59 %
Ir703	$[\text{Ir}(\text{L11})_2\text{Cl}]_2$ 123-54-6		58 %
Ir704	$[\text{Ir}(\text{L12})_2\text{Cl}]_2$ 98-98-6		56 %

6) Platin-Komplexe vom Typ PtLL' enthaltend nicht o-metallierte Liganden L' :

Darstellung analog J. Brooks et al., Inorg. Chem. 2002, 41, 3055.

Ein Gemisch aus 20 mmol des Liganden L, 10 mmol K_2PtCl_4 , 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von 100 ml Wasser saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 30 ml Wasser und trocknet im Vakuum. Man suspendiert das so erhaltene Platin-Chloro-Dimer der Formel $[\text{PtLCl}]_2$ in 100 ml 2-Ethoxyethanol, gibt 30 mmol der Liganden L' und 50 mmol Natriumcarbonat zu, rührt die Reaktionsmischung 16 h bei 100 °C und engt dann im Vakuum zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (Lösemittel bzw. deren Gemische, z. B. DCM, THF, Toluol, n-Heptan, Cyclohexan) chromatographiert bzw. umkristallisiert, und wie unter 1) Variante A beschrieben fraktioniert sublimiert.

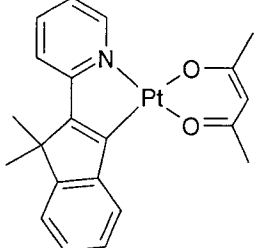
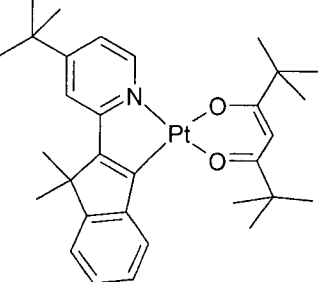
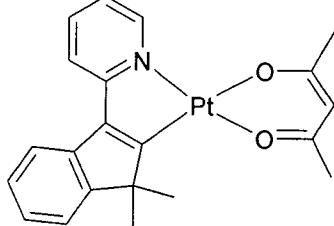
- 57 -

5

10

15

20

Bsp.	Ligand L Ligand L'	Pt-Komplex	Ausbeute
Pt001	L6 123-54-6		33 %
Pt002	L7 1118-71-4		35 %
Pt010	L54 123-54-6		34 %

Beispiel: Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

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

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 3 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) /

optionale Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) /
optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) /
optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine
Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht
gebildet.

5

Für die vakuumprozessierte OLEDs werden alle Materialien in einer
Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissions-
schicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirts-
material) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem
10 Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem
bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie
M1:M2:Ir(L1)₃ (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M1 in
einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und Ir(L1)₃ in
einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die
15 Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien
bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die
zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 3
gezeigt.

20

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die
Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und
die Spannung (gemessen bei 1000 cd/m² in V) bestimmt aus Strom-
Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien). Für ausgewählte
Versuche wird die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit
25 definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte
aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet,
dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der
die Leuchtdichte auf 50% der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z.B.
1000 cd/m² auf 500 cd/m². Je nach Emissionsfarbe wurden unterschied-
30 liche Starthelligkeiten gewählt. Die Werte für die Lebensdauer können mit
Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für
andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebens-
dauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

35

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs einsetzen. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 1: Aufbau der OLED

10

15

20

25

30

35

Bsp.	HTL2 Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
D-Ir(L1) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L1) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L2) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L2) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L3) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L3) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L4) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L4) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L5) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L5) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L6) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L6) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L7) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L7) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir(L8) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L8) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm

- 60 -

5

10

15

20

25

30

35

D-Ir(L9) ₃	HTM 70 nm	M1:M2:Ir(L9) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir500	HTM 70 nm	M1:M2:Ir500 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir501	HTM 70 nm	M1:M2:Ir501 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir502	HTM 70 nm	M1:M2:Ir502 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir503	HTM 70 nm	M1:M2:Ir503 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir504	HTM 70 nm	M1:M2:Ir504 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir505	HTM 70 nm	M1:M2:Ir505 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir506	HTM 70 nm	M1:M2:Ir506 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir507	HTM 70 nm	M1:M2:Ir507 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir700	HTM 70 nm	M1:M2:Ir700 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
D-Ir701	HTM 70 nm	M1:M2:Ir701 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm

- 61 -

5	D-Ir702	HTM 70 nm	M1:M2:Ir702 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
	D-Ir703	HTM 70 nm	M1:M2:Ir703 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
	D-Ir704	HTM 70 nm	M1:M2:Ir704 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
10	Pt001	HTM 70 nm	M1:M2:Pt001 (65%:25%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
	Pt002	HTM 70 nm	M1:M2:Pt002 (55%:35%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm
15	Pt003	HTM 70 nm	M1:M2:Pt003 (45%:45%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 45 nm

20

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

	Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
25	D-Ir(L1) ₃	14.7	3.0	0.63/0.36	18000
	D-Ir(L2) ₃	15.3	3.0	0.62/0.38	---
	D-Ir(L3) ₃	6.0	3.1	0.53/0.45	---
	D-Ir(L4) ₃	13.9	2.9	0.67/0.33	43000
	D-Ir(L5) ₃	14.8	3.0	0.51/0.48	---
	D-Ir(L6) ₃	17.9	3.0	0.66/0.34	150000
	D-Ir(L7) ₃	18.5	2.8	0.66/0.34	135000
	D-Ir(L8) ₃	18.6	2.9	0.66/0.34	160000
	D-Ir(L9) ₃	17.8	2.9	0.69/0.31	220000
30	D-Ir500	17.9	2.8	0.62/0.38	180000
	D-Ir501	18.0	2.9	0.63/0.37	---
	D-Ir502	15.7	2.8	0.68/0.32	230000
	D-Ir503	17.3	2.9	0.64/0.36	175000
	D-Ir504	15.9	2.9	0.69/0.31	210000
35	D-Ir505	18.6	2.9	0.66/0.34	190000
	D-Ir506	19.2	3.0	0.65/0.34	270000
	D-Ir507	16.8	2.9	0.69/0.31	240000

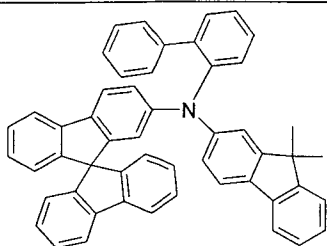
- 62 -

5

D-Ir700	16.3	3.2	0.66/0.34	---
D-Ir701	15.8	3.1	0.68/0.32	155000
D-Ir702	16.5	3.2	0.66/0.34	---
D-Ir703	16.7	3.3	0.66/0.34	---
D-Ir704	15.6	3.2	0.68/0.32	---
Pt001	12.4	3.6	0.66/0.34	---
Pt002	13.0	3.5	0.66/0.34	60000
Pt003	14.1	3.5	0.67/0.33	---

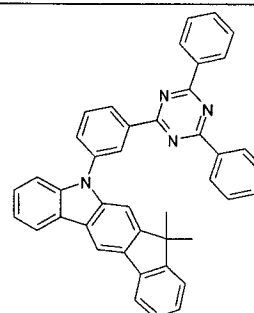
Tabelle 3: Strukturformeln der verwendeten Materialien

10



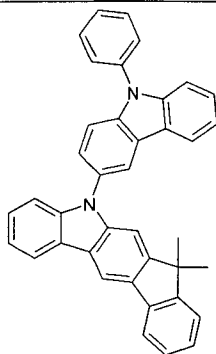
15

HTM

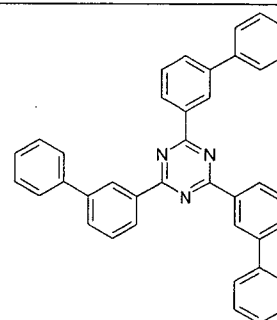


M1

20

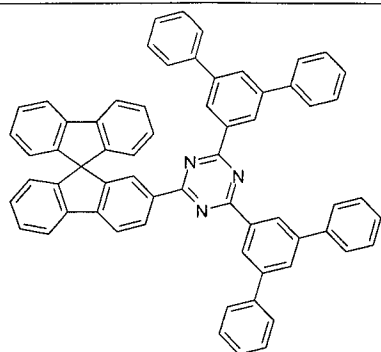


M2



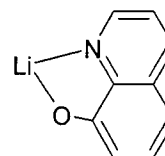
HBM

25



ETM1

30



ETM2

35

Patentansprüche

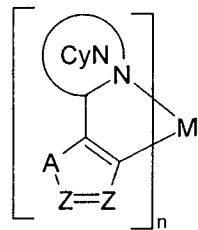
1. Verbindung gemäß Formel (1),



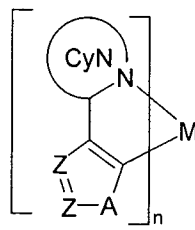
5

enthaltend eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2), (3) oder (4):

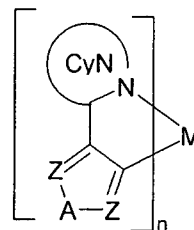
10



Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ein Übergangsmetall;

20

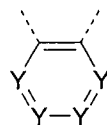
CyN ist eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom an M koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

25

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 , $C(=O)$, $C(=NR)$ oder BR ;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder die beiden benachbarten Gruppen Z in Formel (2) bzw. Formel (3) stehen für eine Gruppe der folgenden Formel (5),

30



Formel (5)

35

- 64 -

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Einheit in der Struktur der Formel (2) bzw. (3) andeutet;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO₂, OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO₂R¹, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Diarylamino-
10 gruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

30

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO₂, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl-
35 oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte

oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander oder R^1 mit R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Coligand;

n ist 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine Einfachbindung oder eine bivalente oder trivalente Brücke ver-

- 66 -

knüpft sein und so ein tridentates, tetradentates, pentadentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen;

weiterhin kann auch ein Substituent R zusätzlich an das Metall koordinieren.

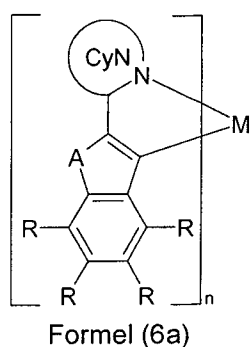
5

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstruktur $M(L)_n$ eine Struktur der Formel (6a) oder (7a) darstellt,

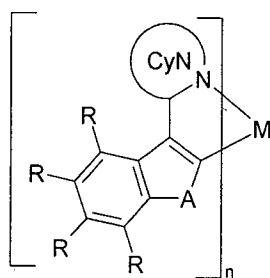
10

15

20



Formel (6a)



Formel (7a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

25

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass A für CR_2 steht, wobei R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O , S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D , F , Cl , Br , I oder CN ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das

30

35

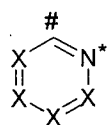
- 67 -

jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können die Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

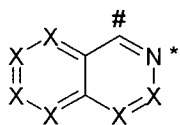
5

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass CyN ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (CyN-1) bis (CyN-7), die jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an das Cyclopentadien bzw. Inden des Liganden bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,

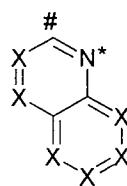
10



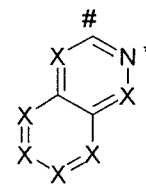
(CyD-1)



(CyD-2)

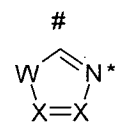


(CyD-3)

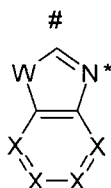


(CyD-4)

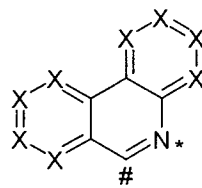
15



(CyD-5)



(CyD-6)



(CyD-7)

20

25

wobei R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

30

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR, O oder S.

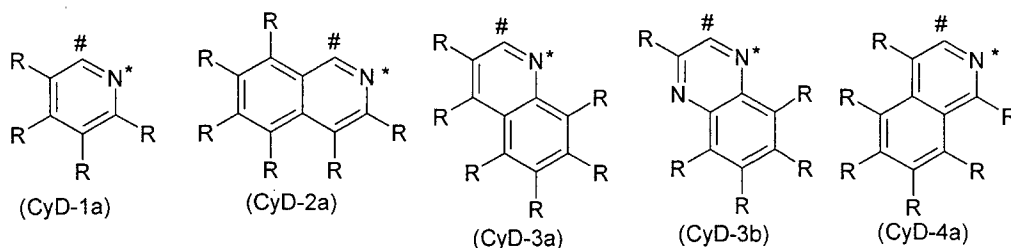
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass CyN ausgewählt ist aus den Gruppen der folgenden Formeln (CyN-1a) bis (CyN-7a), die jeweils an der durch

35

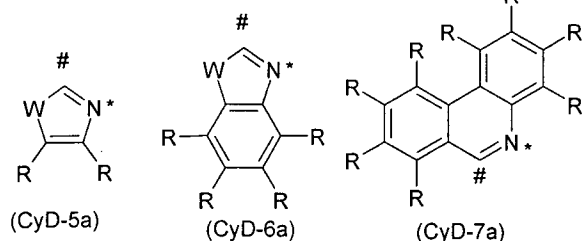
- 68 -

gekennzeichneten Position an das Cyclopentadien bzw. Inden des Liganden bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,

5



10



15

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 5 genannten Bedeutungen aufweisen.

20

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei benachbarte Reste R miteinander einen aliphatischen Cyclus bilden, der keine aziden benzyllischen Protonen enthält, und/oder dass zwei oder mehr Reste R, die an CyN und an A bzw. an Z gebunden sind, miteinander einen Ring bilden.

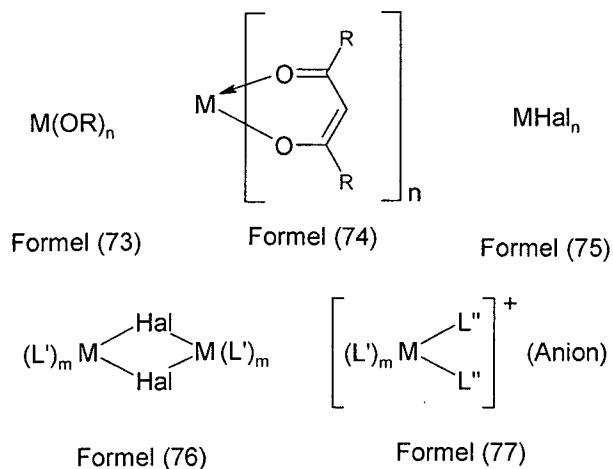
25

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass L' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F⁻, Cl⁻, Br⁻ und I⁻, Alkylacetyliden, Arylacetyliden, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amidinen, Carboxylaten, Arylgruppen, O²⁻, S²⁻, Carbiden, Nitrenen, Diaminen, Iminen, Diimininen, Diphosphinen, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, Carboxylaten

35

abgeleitet von Aminocarbonsäuren, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, Dialkoholaten, Dithiolaten, Boraten stickstoffhaltiger Heterocyclen, bidentaten monoanionischen, neutralen oder dianionischen Liganden, welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bilden, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring, η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol und η^7 -Cycloheptatrienyl.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 durch Umsetzung der freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel (73), mit Metallketoketonaten der Formel (74), mit Metallhalogeniden der Formel (75), mit dimeren Metallkomplexen der Formel (76) oder mit Metallkomplexen der Formel (77) oder mit Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen,



wobei die Symbole M, m, n und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, Hal = F, Cl, Br oder I ist, L'' für einen Alkohol oder ein Nitril steht und (Anion) ein nicht-koordinierendes Anion ist.

10. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,

- 70 -

wobei ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

- 5 11. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 10 in der elektronischen Vorrichtung oder zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse.
- 10 12. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 10, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden.
- 15 13. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 bzw. das Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 10 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten vorliegt, insbesondere in Kombination mit
- 20 einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt.
- 25 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ketonen, Phosphinoxiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Triarylaminen, Carbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Azacarbazolen, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Diazasilolderivaten, Diazaphospholderivaten, Triazinderivaten, Zinkkomplexen, Dibenzofuranderivaten oder verbrückte Carbazolderivaten.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/002521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50 H01L51/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K H05B H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 272861 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 26 September 2003 (2003-09-26) compounds 1-2,1-3,1-4,1-4,1-13,1-17,5-1,5-2,5-4,5-5, 5-6 paragraphs [0146], [4762] - [0068] claims 1-8; figures 1,3 -----	1-14
X	LAMANSKY S ET AL: "HIGHLY PHOSPHORESCENT BIS-CYCLOMETALATED IRIIDIUM COMPLEXES: SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL CHARACTERIZATION, AND USE IN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, vol. 123, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 4304-4312, XP002253230, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA003693S the whole document -----	9,10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2013

Date of mailing of the international search report

25/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanier, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/002521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003272861 A	26-09-2003	JP 3969132 B2 JP 2003272861 A	05-09-2007 26-09-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50 H01L51/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H05B H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2003 272861 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 26. September 2003 (2003-09-26) Verbindungen 1-2,1-3,1-4,1-4,1-13,1-17,5-1,5-2,5-4,5-5, 5-6 Absätze [0146], [4762] - [0068] Ansprüche 1-8; Abbildungen 1,3 -----	1-14
X	LAMANSKY S ET AL: "HIGHLY PHOSPHORESCENT BIS-CYCLOMETALATED IRIIDIUM COMPLEXES: SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL CHARACTERIZATION, AND USE IN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, Bd. 123, 1. Januar 2001 (2001-01-01), Seiten 4304-4312, XP002253230, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA003693S das ganze Dokument -----	9,10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. November 2013		25/11/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Vanier, Cécile

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2013/002521

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)