

(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
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/146770 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003277

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2009 (07.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 027 005.9 5. Juni 2008 (05.06.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **BREUNING, Esther** [DE/DE]; Potsdamer Strasse 64, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2009/146770 A2

(54) Title: ELECTRONIC DEVICE COMPRISING METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: ELEKTRONISCHE VORRICHTUNG ENTHALTEND METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The present invention relates to organic electroluminescent devices comprising metal complexes according to the formula (1) and metal complexes for use in organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Metallkomplexe gemäß der Formel (1) und Metallkomplexe zur Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Elektronische Vorrichtung enthaltend Metallkomplexe

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und
5 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 vier-
10 fache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf die Stabilität der Metallkomplexe, Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Hier sind daher weitere Verbesserungen wünschenswert. Auch bei anderen in organischen
15 Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendeten Verbindungen, wie beispielsweise Matrixmaterialien und Ladungstransportmaterialien, gibt es noch Verbesserungsbedarf.

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs
20 als Triplettmitter meist Iridiumkomplexe eingesetzt. Eine Verbesserung dieser OLEDs konnte dadurch erzielt werden, dass Metallkomplexe mit polypodalem Liganden bzw. Kryptate eingesetzt wurden, wodurch die Komplexe eine höhere thermische Stabilität aufweisen, was zu einer höheren Lebensdauer der OLEDs führt (WO 04/081017, WO 05/113563,
25 WO 06/008069). Jedoch sind noch weitere Verbesserungen der Komplexe wünschenswert, um diese in hochwertigen und langlebigen Elektrolumineszenzvorrichtungen, beispielsweise für Fernseher oder Computermonitore, einsetzen zu können.

30 Auch in anderen Funktionen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen werden Metallkomplexe eingesetzt, beispielsweise Alq₃ (Tris(hydroxychinolinat)aluminium) als Elektronentransportmaterial oder BAq (z. B. T. Tsuji *et al.*, *Journal of the Society of Information Display* **2005**, 13(2), 117-122) als Triplettmatrixmaterial oder als Lochblockiermaterial.
35 Auch bei diesen Materialien sind noch weitere Verbesserungen

- 2 -

erforderlich für deren Anwendung in hochwertigen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Metallkomplexe.
5 Dabei können die Metallkomplexe, insbesondere abhängig vom verwendeten Metall, als Emitter, als Matrixmaterialien, als Lochblockiermaterialien, als Elektronentransportmaterialien oder auch in anderen Funktionen in der OLED eingesetzt werden. Insbesondere Verbesserungsbedarf besteht noch bei rot, grün und blau phosphoreszierenden Metallkomplexen.
10

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die unten näher beschriebenen Metallchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und zu deutlichen
15 Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Stabilität gegenüber Temperaturbelastung. Dies gilt insbesondere für grün und blau phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind
20 daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind besonders geeignete Metallkomplexe, die in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen Anwendung finden können.

Stand der Technik sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Metallkomplexe mit tridentaten oder höher dentaten Liganden enthalten (WO 04/108857), wobei der Ligand eine lineare Kettenstruktur darstellt. Aus dieser Offenbarung geht jedoch nicht hervor, dass es möglich ist, einen tridentaten Liganden in Form eines Makrocyclus zu verwenden, und
30 dass dies Vorteile bezüglich der Anwendung des Komplexes haben könnte.

Spezielle Metallkomplexe mit tridentatem Liganden sind weiterhin aus der US 2008/0067925 bekannt. Darin sind drei koordinierende Aryl- bzw.
35 Heteroarylgruppen mit zwei bivalenten Bindungsgruppen zu einem tri-

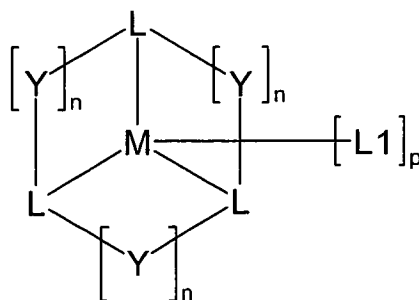
- 3 -

dentaten linearen Liganden verknüpft, welcher an ein Metall der Gruppe 8 bis 10 koordiniert, insbesondere an Iridium oder Platin. An Platin binden diese Liganden zusammen mit einem monodentaten Liganden unter Bildung eines quadratisch-planaren Komplexes, bei dem die koordinierenden Atome der Liganden sowie das Metallatom in einer Ebene liegen. Aus dieser Offenbarung geht jedoch nicht hervor, dass es möglich ist, diese tridentaten Liganden auch in Form eines Makrocyclus zu verwenden, und dass dies Vorteile bezüglich der Anwendung des Komplexes haben könnte. Ein entsprechender makrocyclischer Ligand führt insbesondere zu einer anderen Koordinationsgeometrie am Metall, so dass keine quadratisch-planare Koordination mehr möglich ist und dass die Koordination in oktaedrischen Komplexen nur facial erfolgen kann.

Metallkomplexe mit tridentaten, makrocyclischen Liganden sind generell bekannt (z. B. WO 07/079585, EP 1531193). In diesen Anmeldungen ist jedoch nur die Verwendung dieser Metallkomplexe als katalytisch wirksame Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen und zur Entfernung von Sauerstoff in Wasser enthaltenden Systemen beschrieben. Eine Eignung der Metallkomplexe für organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen geht aus diesen Anmeldungen nicht hervor.

Gegenstand der Erfindung sind somit elektronische Vorrichtungen, enthaltend mindestens einen Metallkomplex der folgenden Formel (1),

25



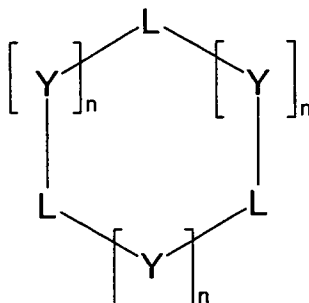
30

Formel (1)

35

enthaltend ein Metall M, koordiniert an einen Liganden gemäß Formel (2),

- 4 -



Formel (2)

5

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine substituierte oder unsubstituierte cyclische Gruppe, die jeweils mindestens ein Donoratom oder ein C-Atom im Ring oder ein exocyclisches Donoratom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall M gebunden ist; die Gruppen L sind über die Gruppen Y miteinander verbunden;

20

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches jeweils zwei Gruppen L verbindet;

25

L1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexadentater Ligand, der an das Metall M bindet;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, wobei $n = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und eine Einfachbindung zwischen zwei Gruppen L vorliegt;

30

p ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9.

35

Dabei wird der Index p so gewählt, dass die Koordinationszahl am Metall M insgesamt, je nach Metall, der für dieses Metall üblichen Koordinationszahl entspricht. Dies ist für Hauptgruppen- und Übergangsmetalle je nach Metall üblicherweise die Koordinationszahl 4, 5 oder 6, d. h. für Haupt-

- 5 -

gruppen- und Übergangsmetalle ist der Index p üblicherweise 1, 2 oder 3, falls diese Koordinationsstellen nicht durch weitere an den Liganden L gebundene Donorgruppen abgesättigt werden. Insbesondere für Lanthanide sind auch Koordinationszahlen bis zu 12 bekannt. Es ist generell bekannt, dass Metallkoordinationsverbindungen abhängig vom Metall und von der Oxidationsstufe des Metalls unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen, also eine unterschiedliche Anzahl von Liganden binden. Da die bevorzugten Koordinationszahlen von Metallen bzw. Metallionen in verschiedenen Oxidationsstufen zum allgemeinen Fachwissen des Fachmanns auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie bzw. der Koordinationschemie gehören, ist es für den Fachmann ein Leichtes, je nach Metall und dessen Oxidationsstufe und je nach genauer Struktur des Liganden gemäß Formel (2) eine geeignete Anzahl weiterer Liganden L_1 zu verwenden und somit den Index p geeignet zu wählen.

Das Metall M in Verbindungen der Formel (1) ist bevorzugt ein Übergangsmetall, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, ein Hauptgruppenmetall der 3. oder 4. Hauptgruppe oder ein Lanthanid.

Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine elektronische Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische oder metallorganische Verbindung bzw. Metallkoordinationsverbindung enthält. Die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte organische elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organischen Leuchtdioden, 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),

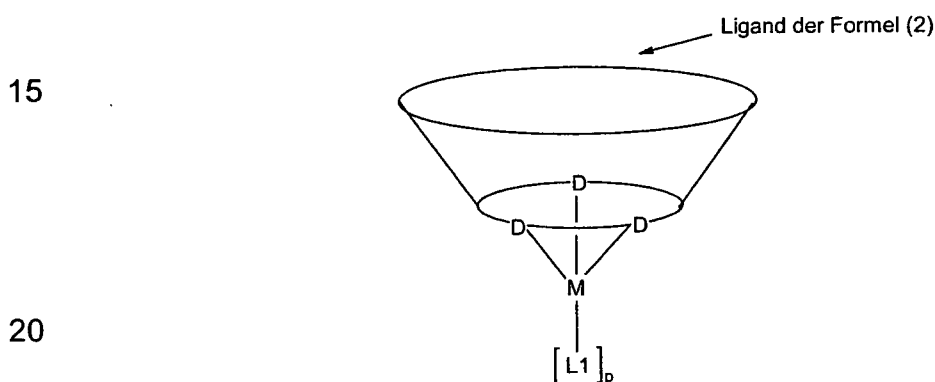
enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

5 Unter einem Donoratom im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Atom verstanden, das mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist und dadurch in der Lage ist, an ein Metallatom bzw. Metallion zu binden. Dabei kann das Donoratom neutral oder negativ oder positiv geladen sein. Bevorzugt ist das Donoratom neutral oder negativ geladen. Beispiele für neutrale Donoratome sind Stickstoff, welcher in einem Heteroaromaten wie z. B. Pyridin gebunden ist, oder Kohlenstoff in Form eines Carbens. 10 Beispiele für anionische Donoratome sind Kohlenstoff, welcher Teil eines Aromaten oder Heteroaromaten ist, wie z. B. ein Kohlenstoffatom in einer Phenylgruppe, oder Stickstoff, welcher Teil einer Fünfring-heteroaromatischen Gruppe ist, wie z. B. Stickstoff im Pyrrol, welches über den 15 Stickstoff bindet. Unter einem exocyclischen Donoratom im Sinne dieser Erfindung wird ein Donoratom verstanden, welches nicht Teil der cyclischen Gruppe L ist, sondern welches als Substituent an L gebunden ist und welches mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist und dadurch in der Lage ist, an ein Metallatom zu binden. Beispiele für exo- 20 cyclische Donoratome sind Sauerstoff in Form eines Phenolats, Schwefel in Form eines Thiolats, Stickstoff in Form eines Nitrils, Amins, Imins, Amids oder Imids, Phosphor in Form eines Phosphins oder Phosphits oder Kohlenstoff in Form eines Isonitrils oder Acetylids.

25 Bei dem Liganden der Formel (2) handelt es sich um einen mindestens tridentaten, makrocyclischen Liganden, welcher über die drei Gruppen L an das Metall M bindet. Unter einem Makrocyclus im Sinne dieser Erfindung wird ein Cyclus verstanden, welcher mindestens 10 Ringatome aufweist. Dabei sei betont, dass der Ligand der Formel (2) auch mehr als 30 drei Koordinationsstellen aufweisen kann und beispielsweise tetradentat, pentadentat oder hexadentat sein kann, z. B. falls an die Gruppen Y Substituenten gebunden sind, die ebenfalls an das Metall M binden können, wie unten noch genauer ausgeführt wird. Auch wenn der Komplex der Formel (1) bzw. der Ligand der Formel (2) planar gezeichnet sind, sind 35 diese Strukturen nicht notwendigerweise planar. Vielmehr nimmt der

- 7 -

Ligand der Formel (2) analog zu Calixarenen typischerweise eine Kelch-
artige Konformation ein, bei der die Donoratome zur geschlossenen Seite
des Kelchs deuten und so in einer Konformation vorliegen, welche
geeignet ist, an ein Metall zu binden. Am Metall sind somit weitere Koor-
dinationsstellen sterisch zugänglich, an denen weitere Liganden, wie in der
5 Struktur der Formel (1) durch L1 beschrieben, binden können. So sind
beispielsweise tetraedrische Komplexe möglich, ebenso oktaedrische
Komplexe, in denen der Ligand der Formel (2) facial gebunden ist.
Genauso können in Verbindungen der Formel (1) je nach Struktur auch
Substituenten, die an die Gruppen Y gebunden sind, an das Metall M
10 binden. Die Konformation der Verbindungen gemäß Formel (1) ist im
Folgenden schematisch dargestellt, wobei D allgemein für ein Donoratom
steht, welches an das Metall koordiniert:



25 Im Folgenden werden die Ausführungsformen der Verbindung gemäß
Formel (1) beschrieben, wie sie bevorzugt in der organischen elek-
tronischen Vorrichtung verwendet wird.

30 Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet,
dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf
einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung der Gruppen L und der
verbrückenden Einheiten Y und gegebenenfalls vorhandener Liganden L1
so gewählt wird, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms M
kompensieren.

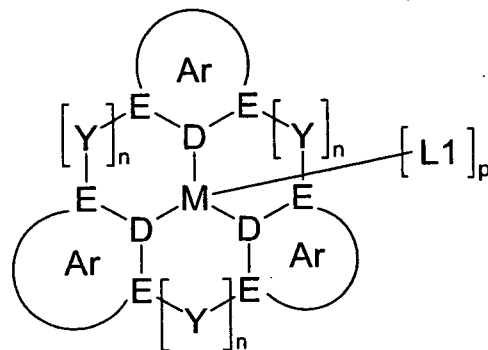
35 Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch
gekennzeichnet, dass die Summe der Valenzelektronen um das Metall-

- 8 -

atom 18 beträgt. Diese Bevorzugung ist durch die besondere Stabilität dieser Metallkomplexe begründet (siehe z. B. Elschenbroich, Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart **1993**).

Die cyclischen Gruppen L können Homocyclen oder Heterocyclen sein und können gesättigt, olefinisch, ungesättigt oder aromatisch bzw. heteroaromatisch sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Gruppen L gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe, oder es handelt sich um ein cyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Carben. Bevorzugte Substituenten sind die unten aufgeführten Reste R.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (3),



Formel (3)

wobei L1 und p dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ein Übergangsmetall, ein Lanthanid, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Hauptgruppenmetall der dritten oder vierten Hauptgruppe;

D ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, N, P, C-O⁻, C-S⁻, C-NR₂ oder C-PR₂, wobei die letzten vier genannten Gruppen über O, S, N bzw. P als exocyclische Donoratome an das Metall binden,

- 9 -

oder $C-N\equiv C$, wobei diese Gruppe über den Kohlenstoff der exocyclischen Isonitrilgruppe an das Metall bindet;

- E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N;
- 5 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe, die zusammen mit der Gruppe E-D-E eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen aufspannt und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; oder Ar ist, falls D für ein Carben-Kohlenstoffatom steht, eine Gruppe, die zusammen mit der Gruppe E-D-E eine cyclische gesättigte Gruppe mit 5 bis 10 Ringatomen darstellt;
- 10 Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , $B(R^1)_2^-$, $C(R^1)^-$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)^-$, $Si(R^1)_2$, $C(=O)$, $C(=NR)$, N^- , NR^1 , $N(R^1)_2^+$, PR^1 , $P(R^1)_2^+$, AsR^1 , $As(R^1)_2^+$, $P(=O)R^1$, $As(=O)R^1$, $P(=S)R^1$, $As(=S)R^1$, O, S, $S(R^1)^+$, Se, Te, $S(=O)$, $S(=O)_2$, $Se(=O)$, $Se(=O)_2$, $Te(=O)$ oder $Te(=O)_2$;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Deuterium, 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 Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch 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 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine
- 20
- 25
- 30
- 35

Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere dieser Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

5 R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten R oder eine Gruppe L2;

10

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, 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 oder aromatisches Ringsystem bilden;

15

L2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Donorgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die eine weitere Bindung bzw. Koordination an das Metall M eingehen kann und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

20

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, wobei $n = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und eine Einfachbindung zwischen den beiden Gruppen L vorliegt, mit der Maßgabe, dass nicht alle Indizes n gleichzeitig für 0 stehen.

25

Dabei sei an dieser Stelle explizit betont, dass die Reste R^1 , welche in derselben Gruppe Y gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden können. So können auch zwei Reste R^1 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, beispielsweise wenn die Gruppe Y für $C(R^1)_2$ steht, miteinander ein Ringsystem bilden und so zu Spirostrukturen führen. Beispiele für mögliche Ringsysteme sind hier Fluorenartige Gruppen, wenn beide Gruppen R^1 für Phenylgruppen stehen, die miteinander ein Ringsystem bilden, oder 1,3-Dioxolane, wenn beide

30

35

Gruppen R^1 für Alkoxygruppen stehen, die miteinander ein Ringsystem bilden.

5 Ebenso sei an dieser Stelle explizit betont, dass auch Reste R^1 , welche an der Gruppe Y gebunden sind, mit Resten R, welche an der Gruppe L2 gebunden sind, ein Ringsystem bilden können.

10 Steht das Symbol D für Kohlenstoff, so weist dieser, je nach Ausführungsform, formal eine negative Ladung auf, d. h. der entsprechende freie Ligand ohne das Metall M würde an dieser Stelle eine Gruppe C-H enthalten, oder er steht für ein neutrales Carben-Kohlenstoffatom. Steht das Symbol D für Stickstoff, so ist dieser, je nach Ausführungsform, entweder ein neutrales Donoratom oder weist formal eine negative Ladung auf, d. h. der entsprechende freie Ligand ohne das Metall M würde an dieser Stelle eine Gruppe N-H enthalten. Steht das Symbol D für
15 Phosphor, so ist dies ein neutrales Donoratom.

20 Unter einer Donorgruppe, wie für L2 definiert, wird im Sinne dieser Erfindung ein Substituent bzw. eine chemische Gruppe verstanden, die mindestens ein Donoratom aufweist, welches in der Lage ist, an das Metall M zu binden.

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
30 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Ein cyclisches Carben im Sinne dieser Erfindung ist eine cyclische Gruppe, welche über ein neutrales C-Atom an das Metall bindet. Dabei kann die cyclische Gruppe gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt sind hierbei Arduengo-
35 Carbene, also solche Carben, bei welchen an das Carben-C-Atom zwei

- 12 -

Stickstoffatome gebunden sind. Dabei wird ein Fünfring-Arduengo-Carben bzw. ein anderes ungesättigtes Fünfring-Carben ebenfalls als eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung angesehen.

5 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 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 hetero-

10 aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, 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.

15

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste

25 Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 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-

30 Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl,

35 Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter

einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluor-
methoxy, 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 R substituiert sein
5 kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Hetero-
aromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden,
die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren,
Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen,
Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen,
10 Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydro-
pyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen,
Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran,
Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol,
Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenan-
15 thridin, 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,
20 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, Aza-
carbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol,
25 Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol,
1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol,
1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol,
1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin
und Benzothiadiazol.

30 Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. (3), in denen M für
ein Übergangsmetall, insbesondere für ein tetrakoordiniertes, ein penta-
koordiniertes oder ein hexakoordiniertes Übergangsmetall steht,
besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom,
35 Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium,

Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold, insbesondere Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold. Ganz besonders bevorzugt sind Iridium und Platin. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidationsstufen 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), 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); ganz besonders bevorzugt sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III) und Pt(II).

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1) bzw. (3), in denen M für ein Hauptgruppenmetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Gallium, Indium oder Zinn, oder für Scandium, Yttrium oder Lanthan steht. Insbesondere bevorzugt sind Li(I), Na(I), Mg(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sc(III), Y(III) oder La(III), ganz besonders bevorzugt Al(III).

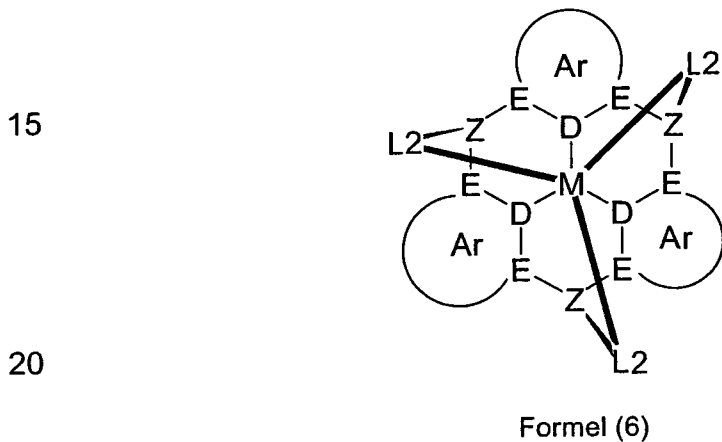
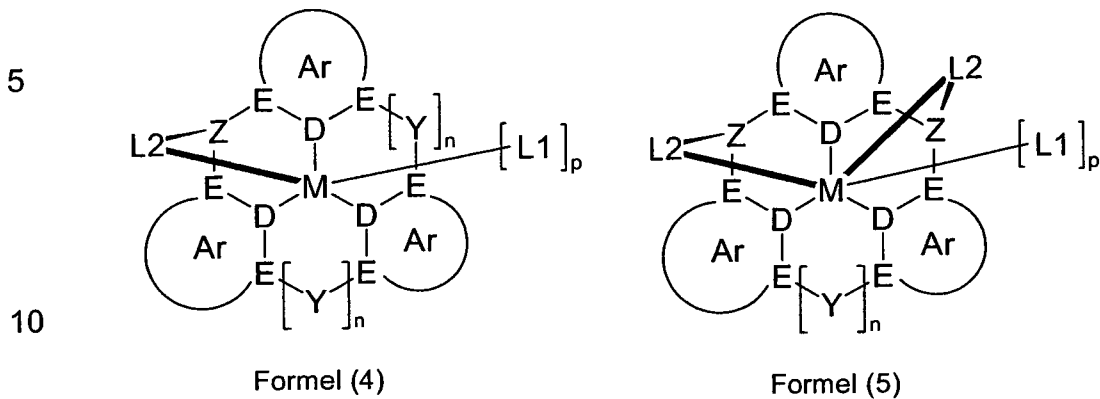
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index n bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass nicht alle Indizes n gleichzeitig für 0 stehen, besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2, mit der Maßgabe, dass nicht alle Indizes n gleichzeitig für 0 stehen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Index n bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für 1 oder 2, insbesondere für 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^1)_2$, $C(R^1)^-$, $C(=O)$, NR^1 , PR^1 , $P(=O)R^1$, O oder S, besonders bevorzugt für $C(R^1)_2$, $C(=O)$ oder NR^1 .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht eine Gruppe Y oder in einer besonders bevorzugten Ausführungsform zwei Gruppen Y oder in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform alle drei Gruppen Y für BR^1 , $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , AsR^1 , $P(=O)R^1$, $As(=O)R^1$, $P(=S)R^1$ oder $As(=S)R^1$ und der Substituent R^1 bzw. einer der Substituenten R^1 im Falle von $C(R^1)_2$ und $Si(R^1)_2$ steht für eine Gruppe L2.

- 15 -

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind also organische elektronische Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (4), (5) und (6),



wobei Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für B, $B(R^1)^-$, C^- , CR^1 , SiR^1 , N, P, As, $P(=O)$, $As(=O)$, $P(=S)$ oder $As(=S)$ steht, bevorzugt für CR^1 , N, P oder $P(=O)R^1$, und die weiteren Symbole und Indizes die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

25

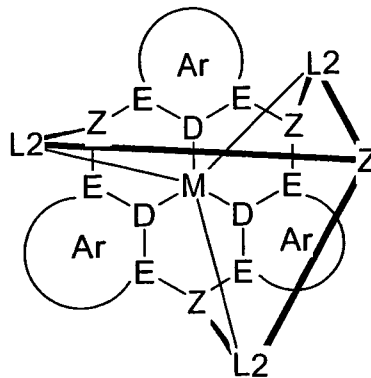
Dabei sind die Verbindungen der Formel (5) und der Formel (6) spezielle Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (4). In Verbindungen der Formel (6) binden die drei aromatischen Gruppen über das Donoratom D facial an M und die drei Gruppen L2 binden facial an das Metall.

30

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (6) sind die Verbindungen der Formel (6a),

35

- 16 -



Formel (6a)

5

10 wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

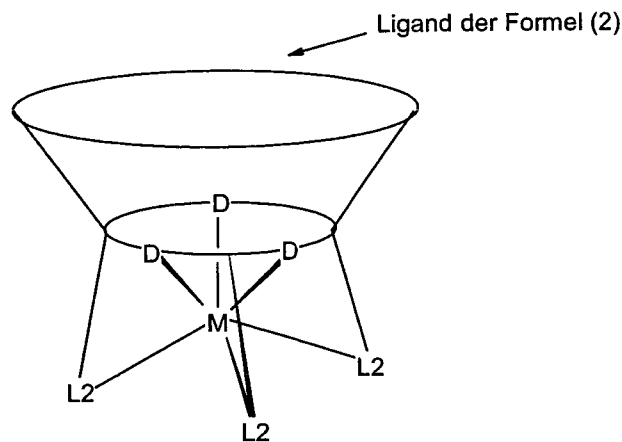
Dabei sei nochmals erwähnt, dass die Substituenten R an L2 mit den Substituenten R¹ an Z ein Ringsystem bilden können.

15

Auch wenn die Verbindungen der Formel (4), (5) und (6) flach dargestellt sind, nehmen auch diese typischerweise eine dreidimensionale Struktur analog zu den oben dargestellten Verbindungen der Formel (1) ein, wie im Folgenden schematisch für Verbindungen der Formel (6) dargestellt, wobei

20

D allgemein für ein Donoratom steht:



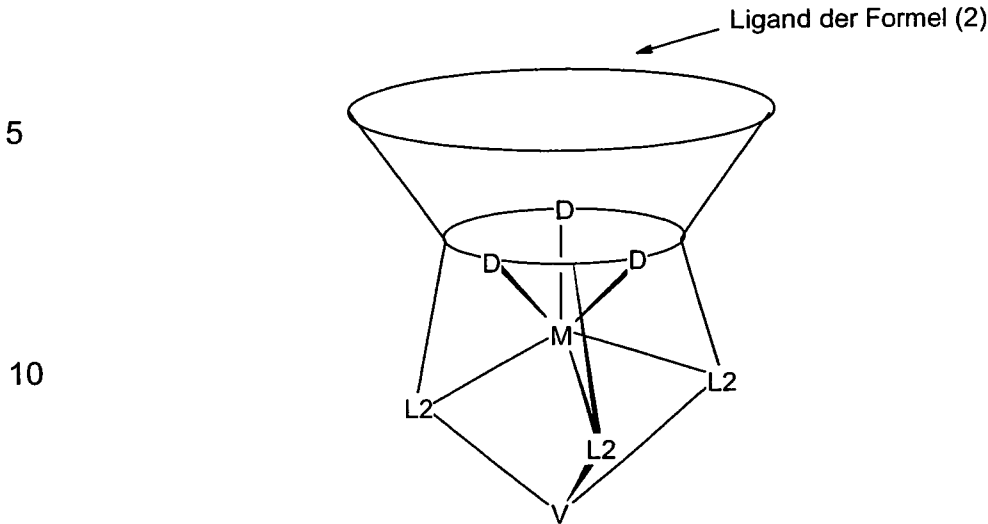
25

30

Wenn mehrere Substituenten R an unterschiedlichen Ligandengruppen L2 miteinander ein Ringsystem bilden, ist auch die Bildung von Kryptaten möglich, wie im Folgenden schematisch dargestellt, wobei V ganz

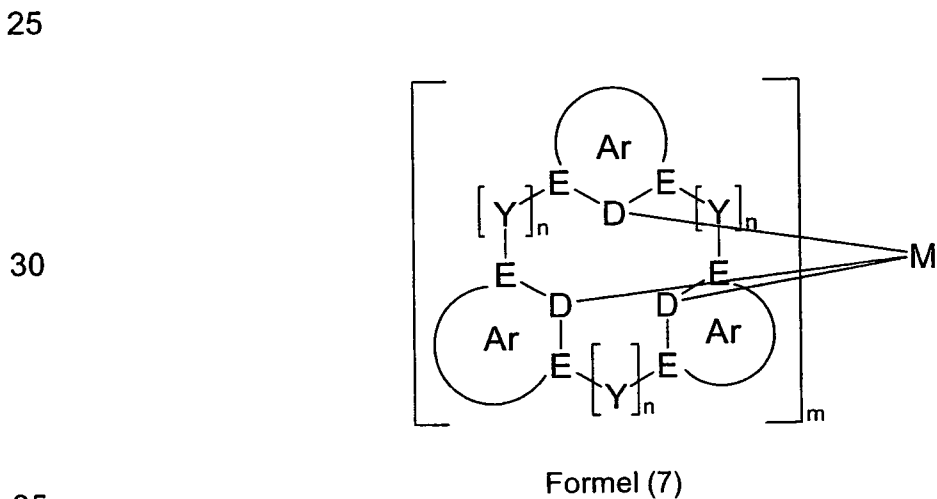
35

allgemein für eine verbrückende Einheit steht, welche durch Ringschluss mehrerer Substituenten R entsteht:



15 Wenn in der oben abgebildeten Struktur die verbrückende Gruppe V für eine Gruppe Z steht, erhält man Verbindungen der oben aufgeführten Formel (6a).

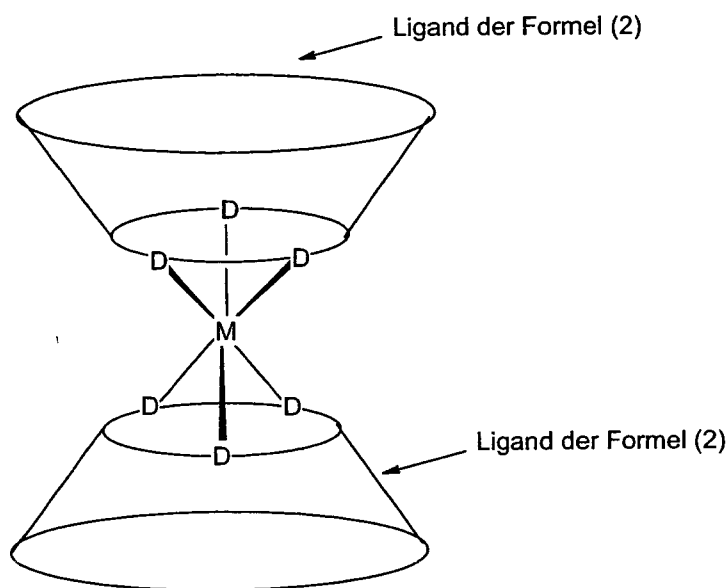
20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Verbindungen gemäß Formel (1) ist der Index $p = 1, 2$ oder 3 und der Ligand L1 ist ein Ligand gemäß Formel (2), d. h. der Metallkomplex enthält zwei, drei oder vier Liganden gemäß Formel (2). Diese bevorzugte Ausführungsform von Verbindungen gemäß Formel (1) wird durch Verbindungen der Formel (7) dargestellt:



- 18 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben und m , je nach dem verwendeten Metall, für 2, 3 oder 4 steht. Dabei steht m für Hauptgruppen- und Übergangsmetalle bevorzugt für 2; für Lanthanide kann m auch für 3 oder 4 stehen. Weiterhin können in diesen Komplexen auch zwei oder mehrere Liganden der Formel (2) über eine Brücke verknüpft sein, indem zwei oder mehrere Gruppen R bzw. R^1 miteinander verknüpft sind.

Auch die Verbindungen der Formel (7) nehmen typischerweise eine dreidimensionale Struktur analog zu den oben dargestellten Verbindungen der Formel (1) ein, wie im Folgenden schematisch für $m = 2$ dargestellt, wobei D allgemein für ein Donoratom steht:



In einer bevorzugten Ausführungsform von Verbindungen gemäß Formel (3) bis (7) steht das Symbol D gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für C oder N . Dabei ist der Kohlenstoff entweder formal negativ geladen, d. h. er würde im Liganden ohne das Metall eine negative Ladung aufweisen, oder er ist neutral und es handelt sich um ein Carben-Kohlenstoffatom. Wenn das Symbol D für N oder ein formal negatives Kohlenstoffatom steht, stehen bevorzugt gleichzeitig beide Symbole E , welche an dieses D binden, für C . Wenn das Symbol D für ein Carben-Kohlenstoffatom steht, steht bevorzugt mindestens ein Symbol E , besonders bevorzugt beide Symbole E , welche an dieses D binden, für N , d. h. es handelt

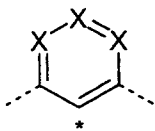
- 19 -

sich bevorzugt um Arduengo-Carbene. Diese Bevorzugung ist mit der besonderen Stabilität dieser Carbene begründet.

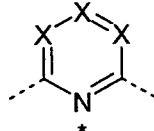
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Formel (1) bzw. (3) bis (7) ist die Gruppe L bzw. die Aryl- bzw. Heteroarylgruppe, die durch E-D-E zusammen mit Ar gebildet wird, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen. Diese kann jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl- oder Heteroarylgruppen sind Benzol, Phenol, Thiophenol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Thiophen, Pyrrol, Furan, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Triazin, Benzothiophen, Indol, Benzofuran, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Imidazol, Pyrazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Benzoxazol oder Benzthiazol, die jeweils durch R substituiert sein können. Besonders bevorzugt sind weiterhin Arduengo-Carbene.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. (3) bis (7), in denen die Gruppe L in Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die Aryl- oder Heteroarylgruppe, die durch Ar zusammen mit der Gruppe E-D-E in Verbindungen gemäß Formel (3) bis (7) aufgespannt wird, für eine Gruppe der folgenden Formel (8) bis (20) steht, wobei jeweils durch die gestrichelte Bindung die Bindung dieser Gruppe im Liganden angedeutet wird, also die Bindung zu den Gruppen Y, und wobei * jeweils die Position der Koordination an das Metall M kennzeichnet:

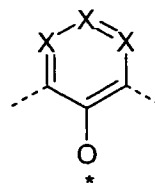
25



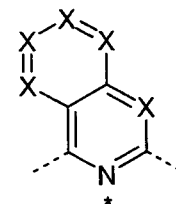
Formel (8)



Formel (9)

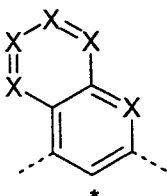


Formel (10)

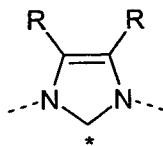


Formel (11)

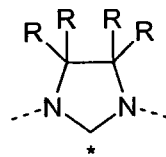
30



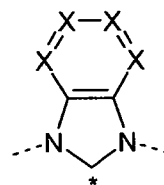
Formel (12)



Formel (13)



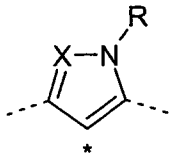
Formel (14)



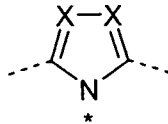
Formel (15)

35

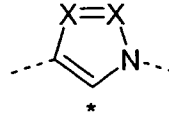
- 20 -



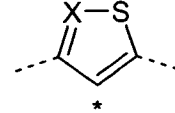
Formel (16)



Formel (17)

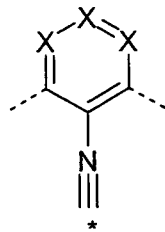


Formel (18)



Formel (19)

5



10

Formel (20)

Dabei haben die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung, wie oben beschrieben, und X steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N stehen. Bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N, ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

15

20

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) mindestens eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung, bevorzugt mindestens zwei direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungen, besonders bevorzugt drei direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Dies können Bindungen der Gruppen L des Liganden der Formel (2) sein bzw. Bindungen des Donoratoms D, wenn dieses gleich Kohlenstoff ist, an das Metall in Verbindungen gemäß Formel (3) bis (7). Dies können aber auch Bindungen der Gruppe L2 an das Metall sein in Verbindungen gemäß Formel (4) bis (6).

30

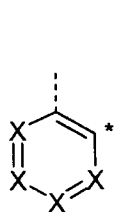
35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe L2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und/oder welche auch ein exocyclisches Donoratom aufweisen kann, oder eine neutrale oder anionische Donorgruppe, welche über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an das Metall bindet und welche durch einen oder mehrere

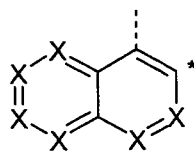
- 21 -

Reste R substituiert sein kann. Dabei binden die Aryl- bzw. Heteroarylgruppen bevorzugt über die Position ortho zur Verknüpfung an Z an das Metall. Bevorzugte Aryl- bzw. Heteroarylgruppen sind Benzol, 2-Phenol, 2-Thiophenol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyrazin, Chinoxalin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Pyrrol, Indol, Imidazol, Furan, Benzofuran, Benzimidazol, Pyrazol, Triazol, Oxazol, Thiazol, Thiophen, Benzothiophen, Benzoxazol oder Benzthiazol, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Dabei erfolgt in diesen Gruppen die Bindung an die Gruppe Z des Liganden und die Bindung an das Metall bevorzugt über zwei direkt benachbarte Atome in diesen Gruppen, also über ortho-Positionen des Benzols, etc. Je nach Gruppe sind die oben genannten Gruppen neutral koordinierende Gruppen, beispielsweise Pyridin, welches über neutrales N-Atom bindet, oder es sind anionisch koordinierende Gruppen, beispielsweise Benzol, Thiophen und Phenol, welche über ein negativ geladenes C-Atom bzw. O-Atom binden. Weitere bevorzugte Gruppen L2 sind ungesättigte oder gesättigte cyclische Arduengo-Carbene, insbesondere ungesättigte cyclische Arduengo-Carbene, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können, und Alkene oder Imine, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können.

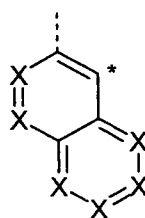
Wenn die Gruppe L2 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bzw. ein Alken oder Imin darstellt, so ist diese besonders bevorzugt gewählt aus Gruppen der Formel (21) bis (49), wobei jeweils durch die gestrichelte Bindung die Bindung dieser Gruppe im Liganden angedeutet wird, also die Bindung zu der Gruppe Z, wobei * jeweils die Position der Koordination an das Metall M kennzeichnet und wobei die verwendeten Symbole die oben aufgeführten Bedeutungen haben:



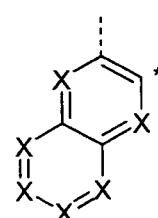
Formel (21)



Formel (22)

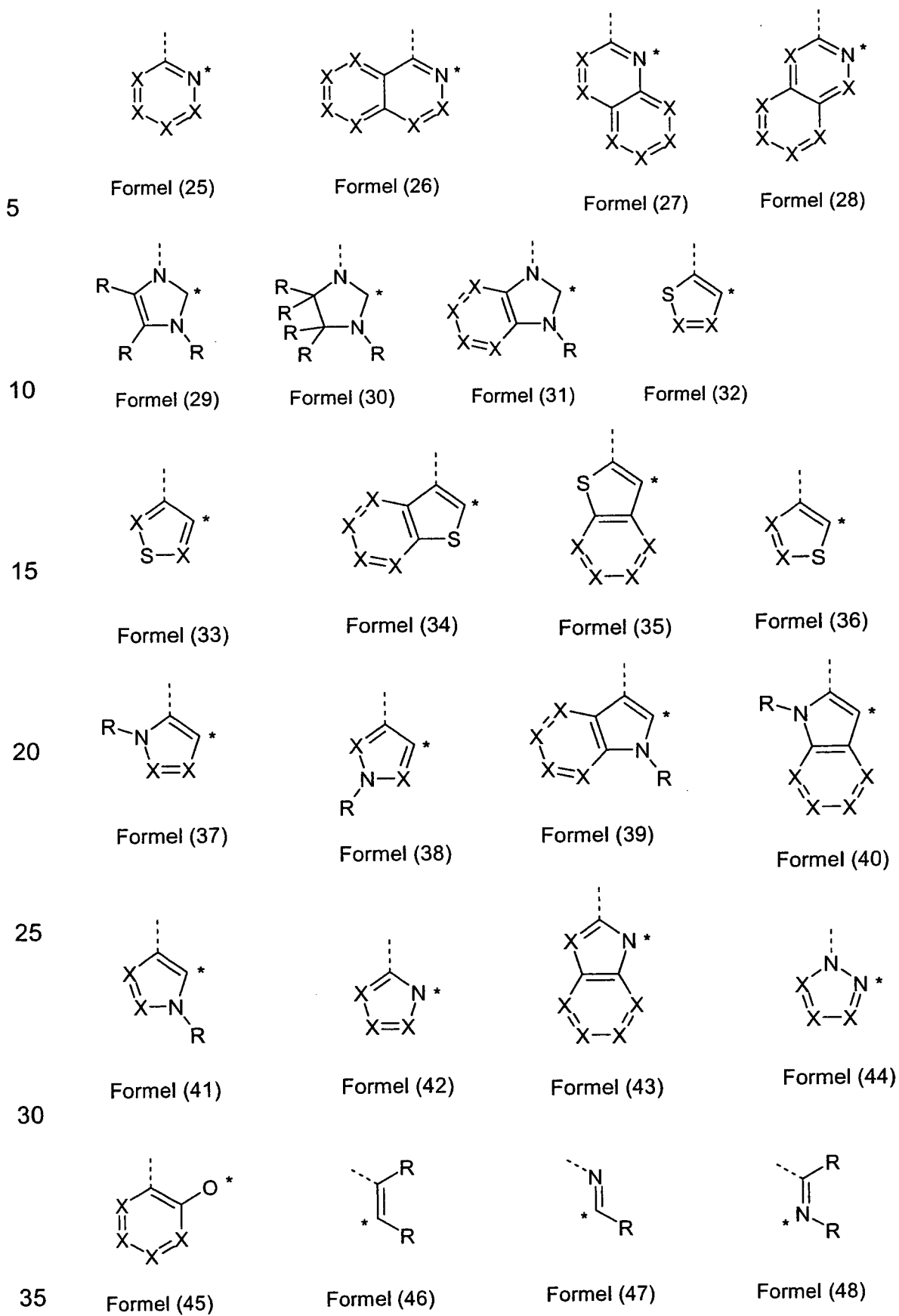


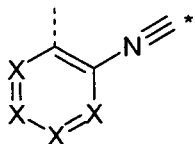
Formel (23)



Formel (24)

35





Formel (49)

5

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Verbindungen, in denen die Gruppen (8) bis (20) mit den Gruppen (21) bis (49) kombiniert werden.

10

Weiterhin bevorzugt kann L2 eine neutrale oder anionische Donorgruppe darstellen, wobei es sich bevorzugt um eine monodentate oder um eine bidentate chelatisierende Gruppe, besonders bevorzugt um eine monodentate Gruppe, handelt. Dabei sind die Donoratome bevorzugt Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff.

15

Bevorzugte Kohlenstoff-haltige Donorgruppen sind Acetylide und aliphatische bzw. aromatische Isonitrile.

20

Bevorzugte Stickstoff-haltige Donorgruppen sind außer den oben aufgeführten aromatischen Stickstoffheterocyclen aliphatische Amine, bevorzugt mit C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt mit C₁-C₄-Alkylgruppen, aliphatische cyclische Amine, beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin, Nitrile, Amide, Imide und Imine, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

25

30

Bevorzugte Phosphor-haltige Donorgruppen sind PF₂, P(NR₂)₂, wobei R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe oder eine Aryl- bzw. Heteroarylgruppe im Sinne der oben gegebenen Definition steht, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphine, Alkylhalogen-, Arylhalogen- oder gemischte Alkylarylhalogenphosphine, wobei das Halogen jeweils F, Cl, Br oder I sein kann, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphite oder Phosphaaromaten, wie beispielsweise Phospha- benzol, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein

35

können. Dabei sind die Alkylgruppen 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.

5 Bevorzugte Sauerstoff-haltige Donorgruppen sind außer dem oben
aufgeführten Phenol Alkohole, Alkoholate, offenkettige oder cyclische,
aliphatische oder aromatische Ether, Sauerstoffheterocyclen, wie z. B.
Furan, Aldehyde, Ketone, Phosphinoxidgruppen, Phosphate,
10 Phosphonate, Borate, Silicate, Sulfoxidgruppen, Carboxylate, Phenole,
Phenolate, Oxime, Hydroxamate, β -Ketoketonate, β -Ketoester und
 β -Diester, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein
können, wobei die letztgenannten Gruppen zweizählig chelatisierende
Liganden darstellen. Dabei sind die Alkylgruppen dieser Gruppen bevor-
zugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz
15 besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden
auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben
definiert.

20 Bevorzugte Schwefel-haltige Donorgruppen sind außer den oben aufge-
führten Schwefelheteroaromaten aliphatische oder aromatische Thiole und
Thiolate, offenkettige oder cyclische Thioether, Thiocarbonylgruppen,
Phosphinsulfide und Thiocarboxylate, die jeweils mit Gruppen R substi-
tuiert oder unsubstituiert sein können. Dabei sind die Alkylgruppen in
diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt
25 C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter
einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese
Gruppen sind wie oben definiert.

30 Aus diesen Donorgruppen lassen sich auch zweizählig chelatisierende
Gruppen bilden, indem zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden
sein können und die gleiche oder unterschiedliche Donoratome aufweisen
können, kombiniert werden. Diese Gruppen können auch durch einen oder
mehrere Reste R substituiert sein. Beispiele für derartige zweizählig
chelatisierende Gruppen sind substituierte oder unsubstituierte β -Keto-
35 ketonate, β -Ketoester, β -Diester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbon-

- 25 -

säuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin oder Dimethylaminoalanin, Iminoacetoacetate, Hydroxamate, Pyridylphosphine, α -Phosphinocarboxylate, Glycoether, Etheralkoholate, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol oder 1,3-Propylendithiol, Diamine, wie z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin oder cis- oder trans-Diaminocyclohexan, Imine, wie z. B. 2[1-(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 oder 2[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diimine, 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 oder 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Diphosphine, wie z. B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin oder Phenylsalicylimin, etc.

Ganz analog lassen sich auch dreizählig oder höherzählig chelatisierende Gruppen bilden.

Die Liganden L1 sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden. Sie sind bevorzugt monodentat, bidentat oder tridentat, weisen also eine, zwei oder drei Koordinationsstellen auf.

35

Bevorzugte neutrale, monodentate Liganden L1 sind ausgewählt aus Kohlenmonoxid, Isonitrilen, wie z. B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Phenylisonitril, Mesitylisonitril, 2,6-Dimethylphenylisonitril, 2,6-Di-*iso*-propylphenylisonitril, 2,6-Di-*tert*-butylphenylisonitril, Aminen, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, wie
5 z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsinin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibinen, wie z. B. Trifluor-
10 stibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, und stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin.

Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden L1 sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F, Cl, Br und I, Alkylacetyliden, wie
15 z. B. Methyl-C \equiv C⁻, *tert*-Butyl-C \equiv C⁻, Arylacetyliden, wie z. B. Phenyl-C \equiv C⁻, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen
20 Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amidnen, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die
25 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.

30 Bevorzugte di- bzw. trianionische Liganden sind O²⁻, S²⁻, Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, oder N³⁻.

35 Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische bidentate oder höherdentate Liganden L1 sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylen-

- 27 -

diamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2[1-(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, Diminen, 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-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, 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, Dibenzoylmethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)-methan, 3-Ketonaten abgeleitet von 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-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

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

- 28 -

Bevorzugt sind weiterhin bidentate monoanionische Liganden L1, welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bilden. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein im Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also

5 Liganden 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

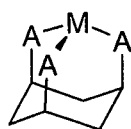
10 derartige Liganden als Ligand L1 für Verbindungen gemäß Formel (1) auswählen. Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen, wie sie oben durch die Formeln (21) bis (49) dargestellt sind, wobei eine Gruppe über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carbenatom bindet und die andere Gruppe über ein negativ geladenes

15 Kohlenstoffatom oder ein negativ geladenes Stickstoffatom bindet. Der Ligand L1 kann dann aus den Gruppen der Formeln (21) bis (49) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch eine gestrichelte Bindung angedeuteten Bindung aneinander binden.

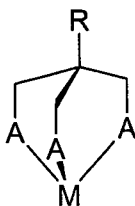
20 Ebenfalls bevorzugte Liganden L1 sind η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol oder η^7 -Cycloheptatrienyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können.

25 Ebenfalls bevorzugte Liganden L1 sind 1,3,5-cis-Cyclohexanderivate, insbesondere der Formel (50), 1,1,1-Tri(methylen)methanderivate, insbesondere der Formel (51) und 1,1,1-trisubstituierte Methane, insbesondere der Formel (52),

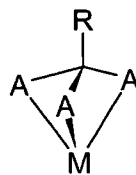
30



Formel (50)



Formel (51)



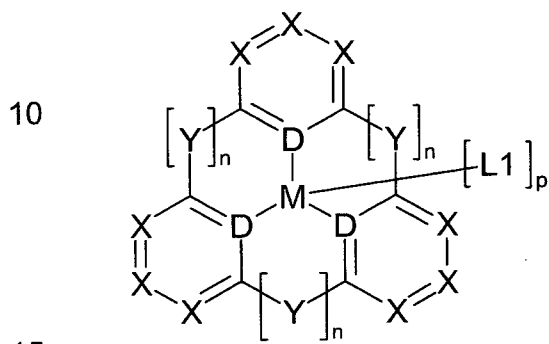
Formel (52)

35

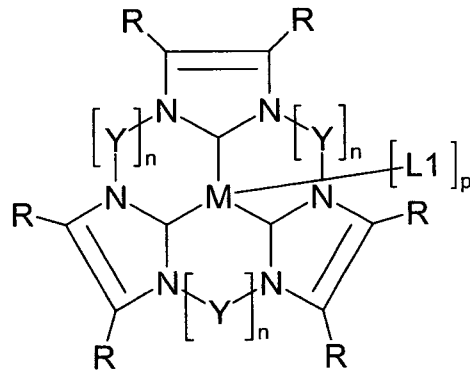
- 29 -

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^- , $P(R)_2$ oder $N(R)_2$ steht.

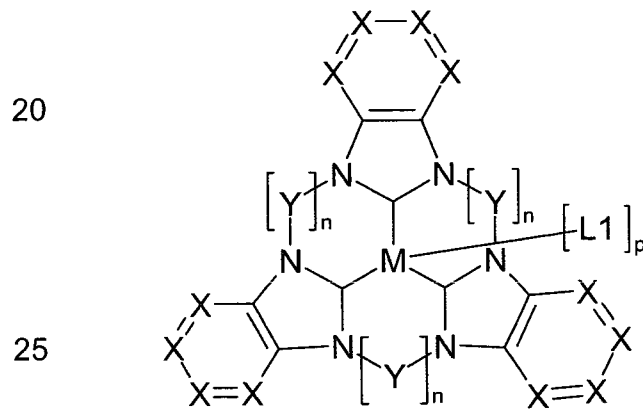
5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß den Formeln (53), (54) und (55),



Formel (53)



Formel (54)



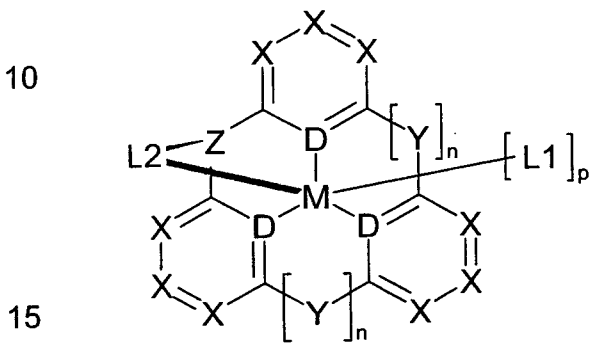
Formel (55)

30 wobei M, X, Y, L1, R, R^1 , n und p die oben genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:

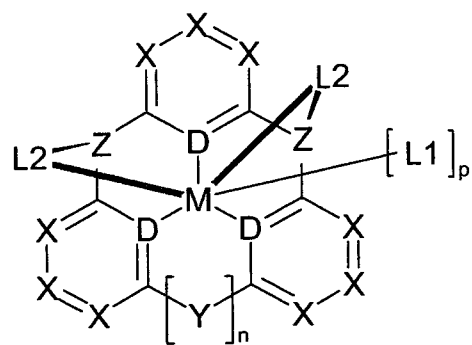
D steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C, N oder $C-O^-$.

35

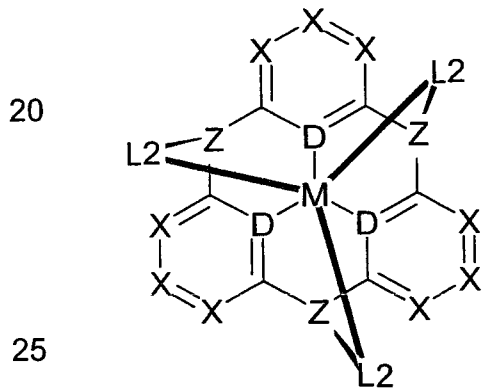
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Verbindungen der Formeln (53) bis (55), in denen eine Gruppe Y, zwei Gruppen Y oder alle drei Gruppen Y für BR^1 , $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , AsR^1 , $P(=O)R^1$, $As(=O)R^1$, $P(=S)R^1$ oder $As(=S)R^1$ stehen und der Substituent R^1 bzw. einer der Substituenten R^1 im Falle von $C(R^1)_2$ und $Si(R^1)_2$ für eine Gruppe L2 steht. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind also die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (56) bis (64),



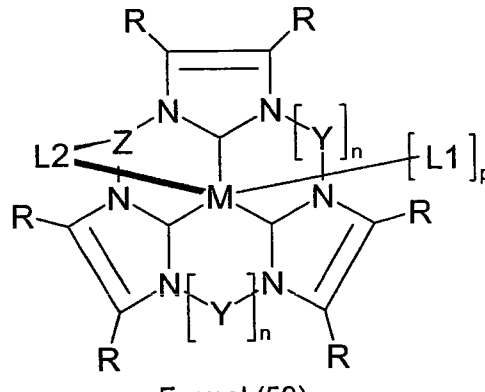
Formel (56)



Formel (57)



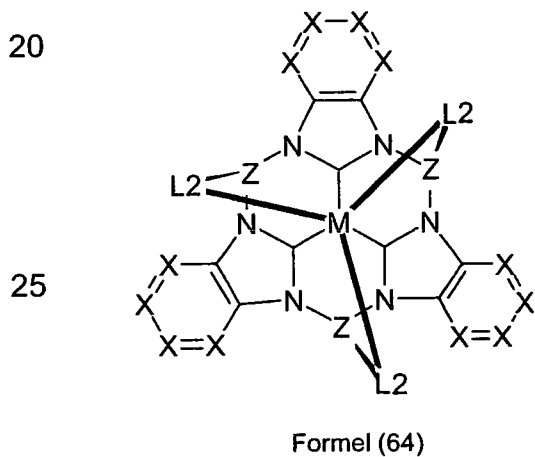
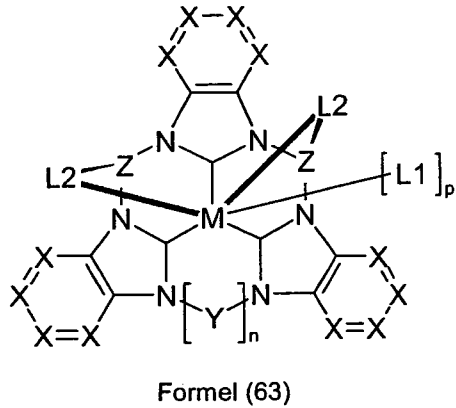
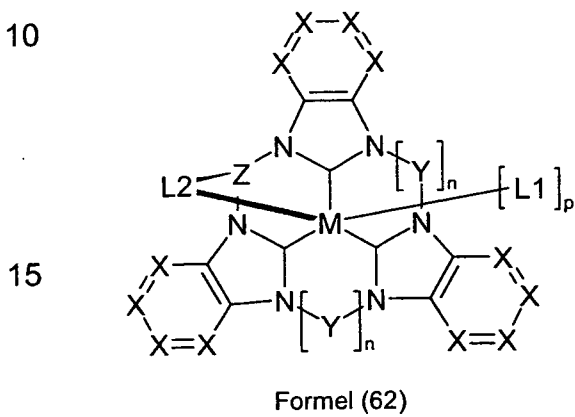
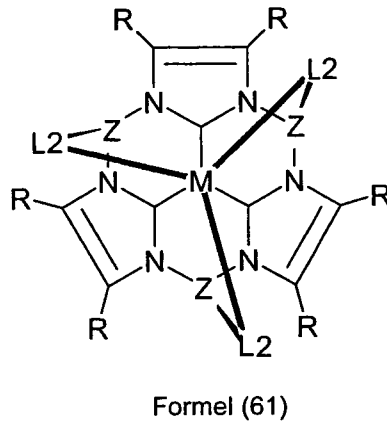
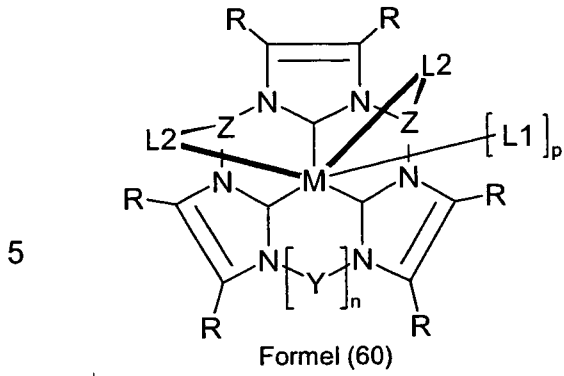
Formel (58)



Formel (59)

30

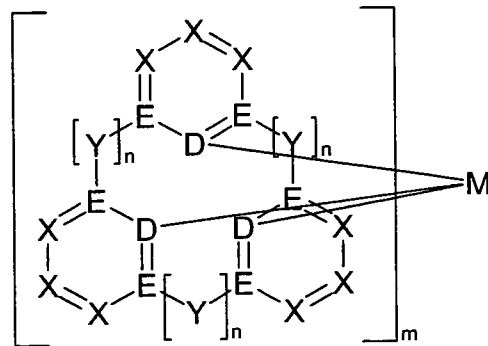
35



30 wobei die Symbole und Indizes die oben aufgeführten Bedeutungen haben. Dabei sind die Gruppen L2 bevorzugt, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, Gruppen der oben abgebildeten Formeln (21) bis (49).

35 Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen der Formel (8) sind die Verbindungen der folgenden Formel (65),

5



Formel (65)

10

wobei die Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie oben beschrieben.

15

Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (53) bis (55) bzw. (56) bis (65) sind solche, wie sie oben bereits für die Verbindungen gemäß Formel (3) bis (7) ausführlich aufgeführt wurden.

20

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formeln (3) bis (7) bzw. (53) bis (65), in denen R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H, Deuterium, F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², O oder S ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe mit 10 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme steht; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt steht das Symbol R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für H, Deuterium, F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die

35

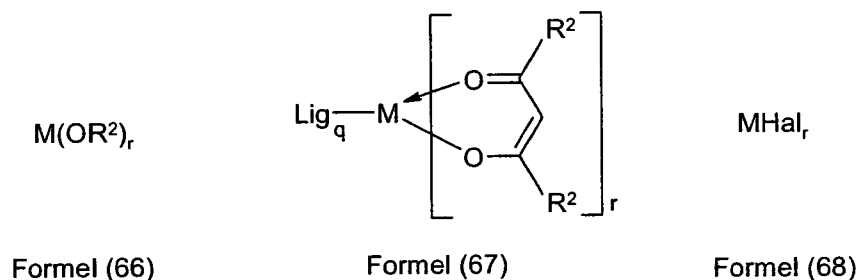
- 33 -

jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

Die Komplexe gemäß Formel (1) sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, wobei sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt haben. Dabei werden die Komplexe gemäß Formel (1) durch Umsetzung des Liganden gemäß Formel (2) und gegebenenfalls weiteren Liganden L1 mit Metallalkoholaten gemäß Formel (66), mit Metallketoketonaten gemäß Formel (67) oder Metallhalogeniden gemäß Formel (68) erhalten,

15

20



wobei M und R^2 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

25

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder I;

30

Lig ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler oder monoanionischer, einzähniger oder zweizähniger Ligand, beispielsweise ein Halogenid oder Hydroxid;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

35

- 34 -

r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5,
wobei r in Formel (66) und (68) die Wertigkeit des Metalls M angibt;

dabei kann die Verbindung gemäß Formel (67) auch geladen sein und
noch ein Gegenion enthalten; weiterhin können die Verbindungen gemäß
5 Formel (66) bis (68), insbesondere gemäß Formel (68) auch als Hydrat
vorliegen.

Ebenso ist eine komplexanaloge Synthese der Liganden möglich, indem
Vorstufen des Liganden mit Metallverbindungen der Formel (66), (67) oder
10 (68) umgesetzt werden und die so gebildeten Metallkomplexe dann weiter
zum fertigen Liganden umgesetzt werden.

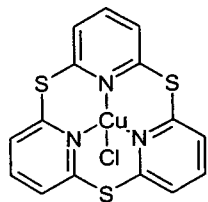
Die Synthese kann beispielsweise thermisch, photochemisch oder durch
Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Die Synthese tris-ortho-metallierter
15 Metallkomplexe ist allgemein in WO 02/060910, WO 04/085449,
WO 04/108738 und WO 07/065523 beschrieben. Die in diesen Schriften
ausgeführten Syntheseverfahren und bevorzugten Reaktionsbedingungen
lassen sich auf die Synthese von Verbindungen gemäß Formel (1) analog
anwenden. Bevorzugt als Ausgangsverbindung für Iridiumkomplexe sind
20 Verbindungen gemäß Formel (67), insbesondere die Verbindung
 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$, und Verbindungen gemäß Formel (68) in Form von
Hydraten, insbesondere IrCl_3 Hydrat.

Durch diese Verfahren lassen sich die Komplexe leicht in hoher Reinheit,
25 bevorzugt in einer Reinheit von > 99 % nach $^1\text{H-NMR}$ oder HPLC,
besonders bevorzugt > 99.9 % erhalten.

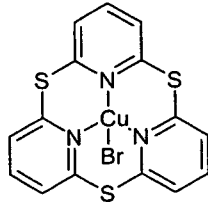
Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) sind die im
Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (307). Diese Komplexe
30 lassen sich unter anderem mit den oben erläuterten Synthesemethoden
herstellen.

35

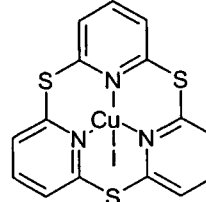
5



(1)



(2)

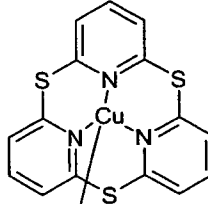


(3)

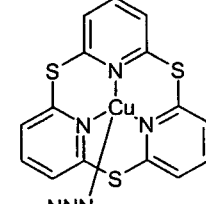
10



(4)

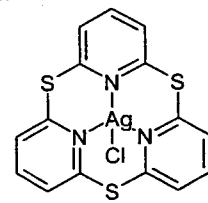


(5)

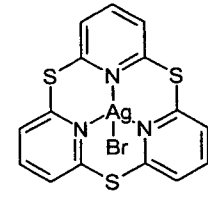


(6)

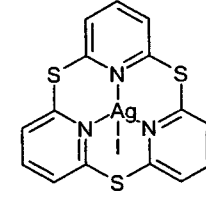
15



(7)

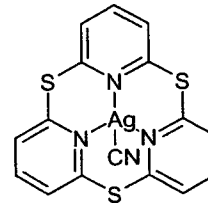


(8)

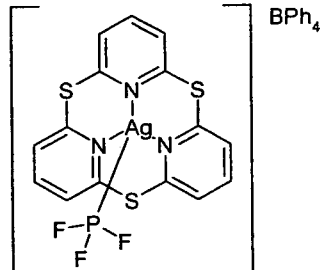


(9)

20

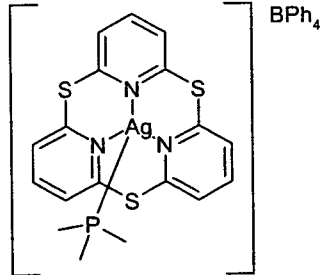


(10)

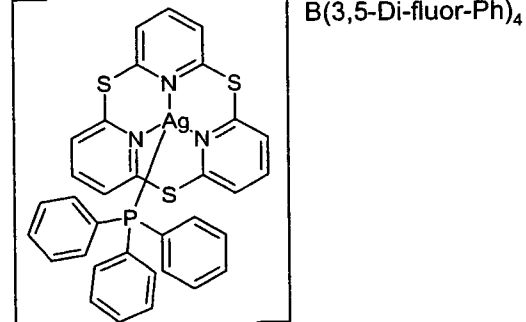


(11)

25

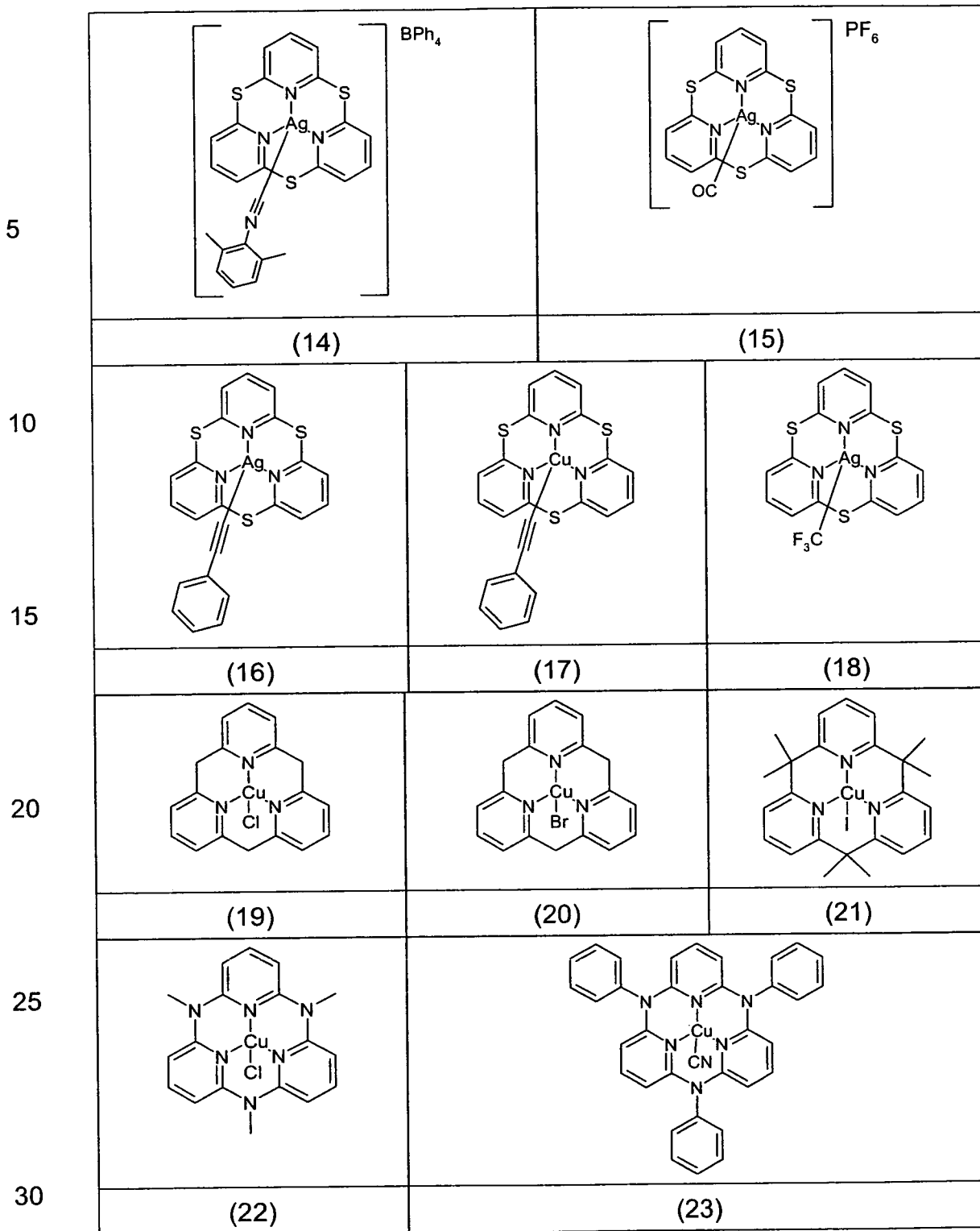


(12)

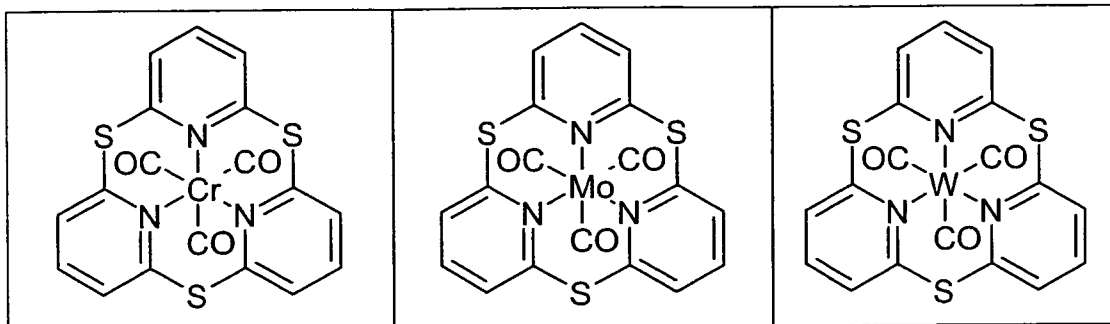


(13)

35



5

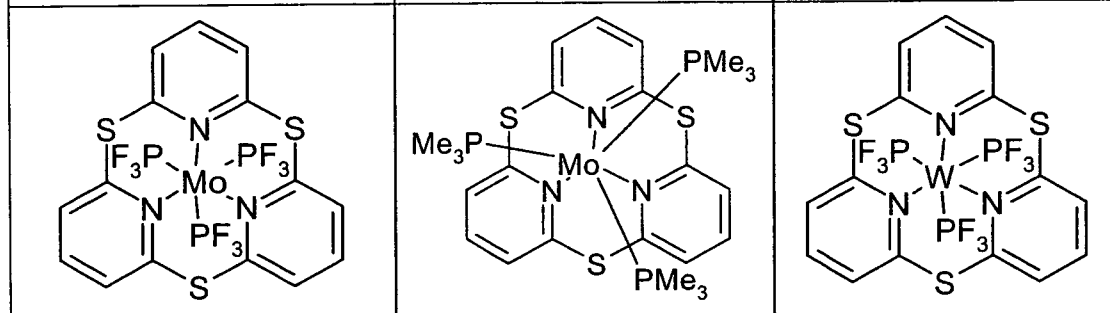


(24)

(25)

(26)

10

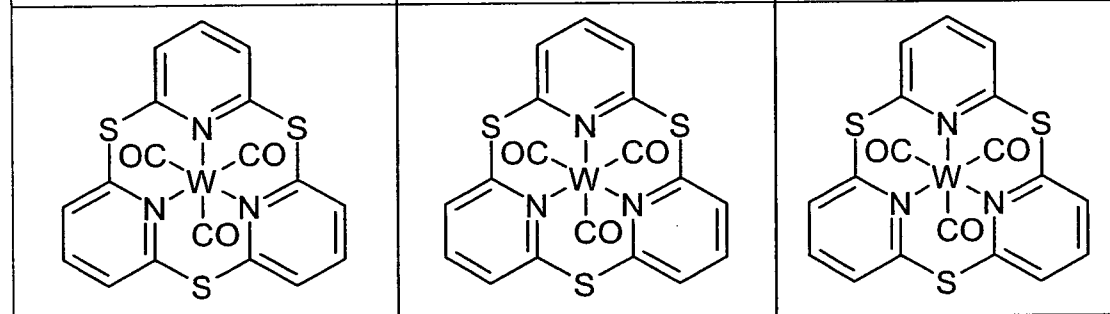


(27)

(28)

(29)

15

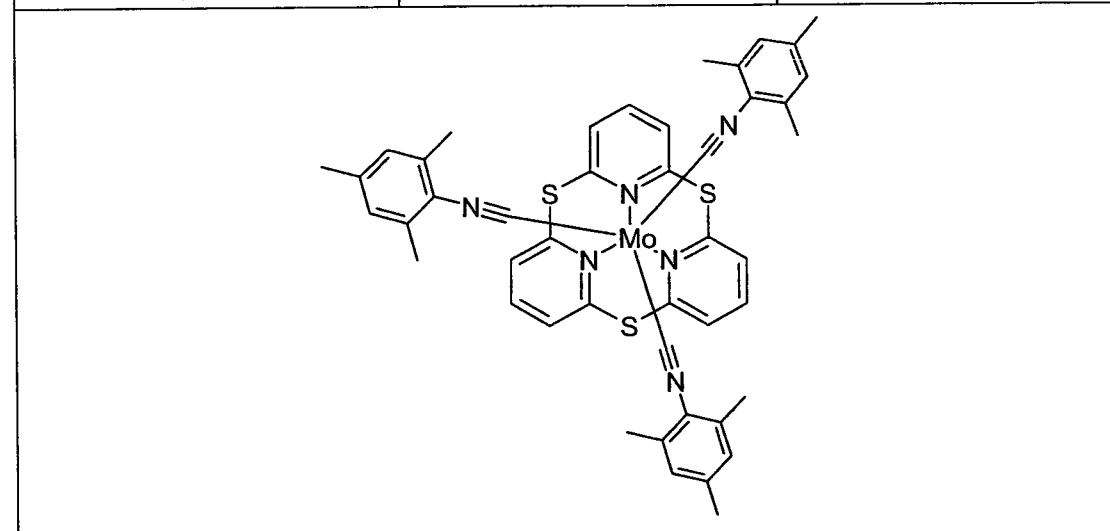


(30)

(31)

(32)

25

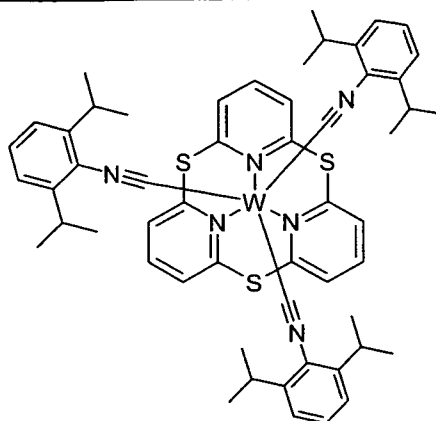


30

(33)

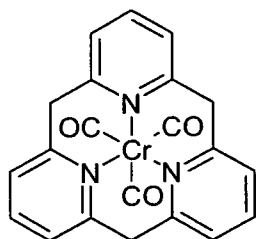
35

5

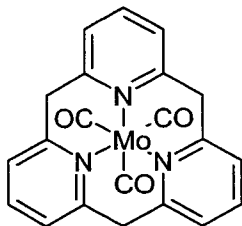


(34)

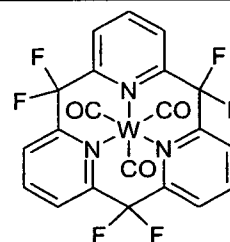
10



(35)

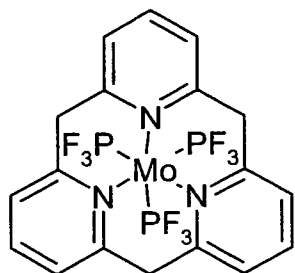


(36)

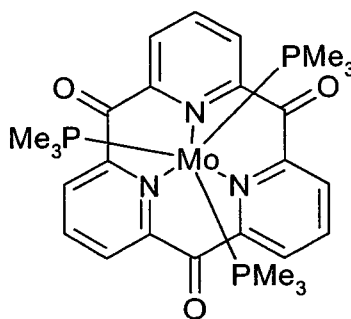


(37)

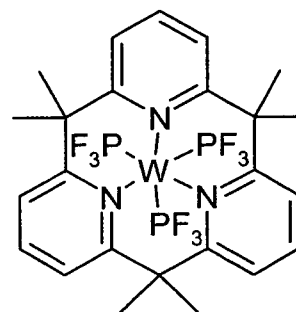
15



(38)



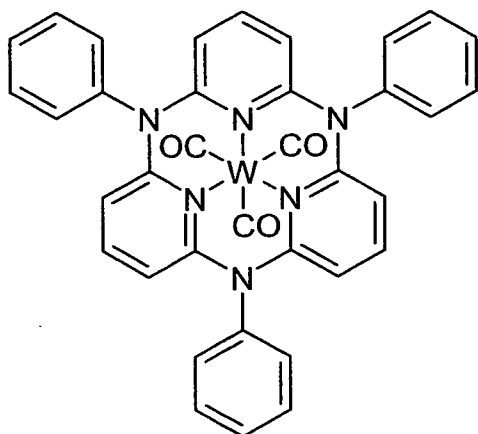
(39)



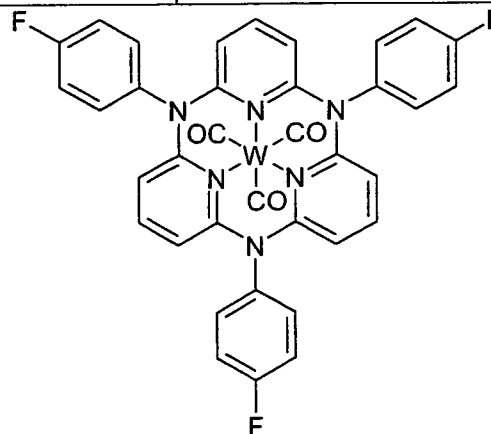
(40)

20

25



(41)

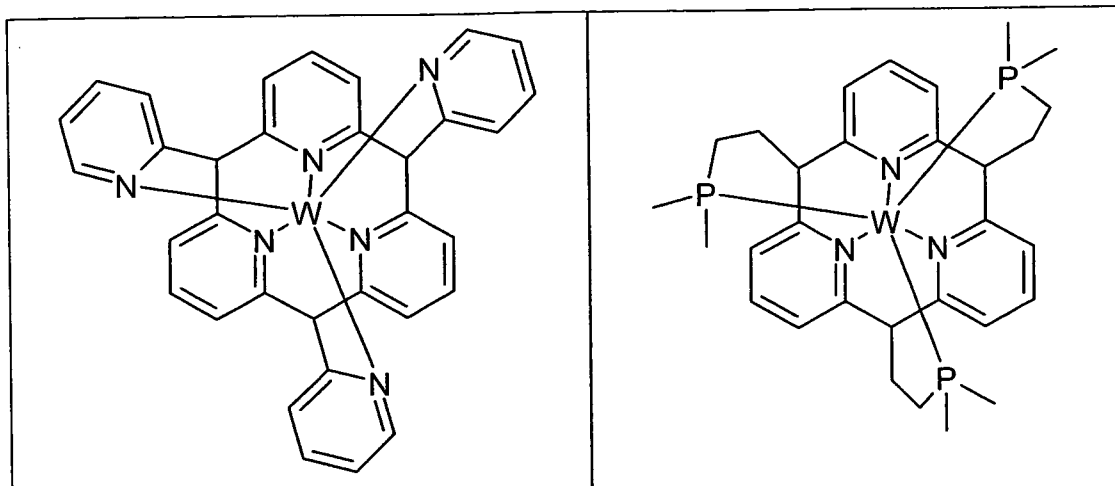


(42)

30

35

5

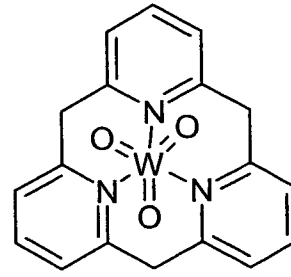
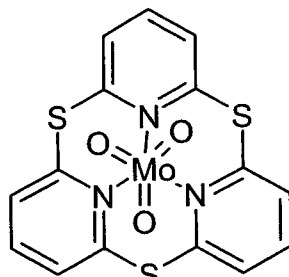
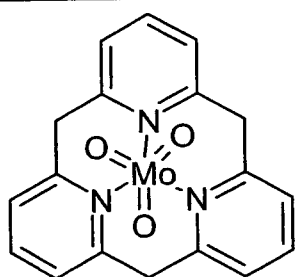


10

(43)

(44)

15

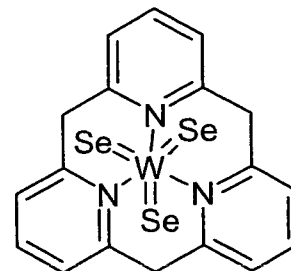
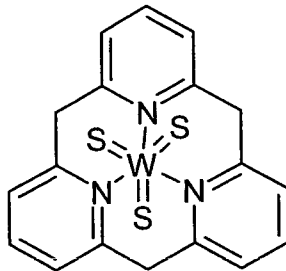
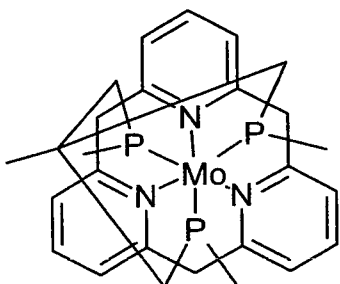


(45)

(46)

(47)

20



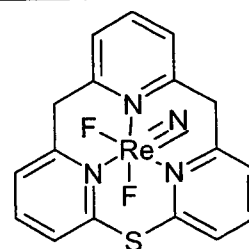
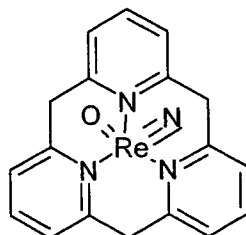
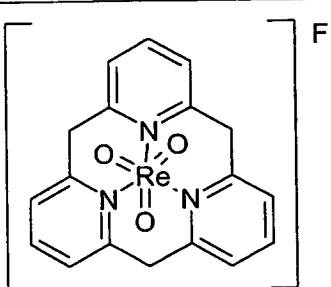
25

(48)

(49)

(50)

30

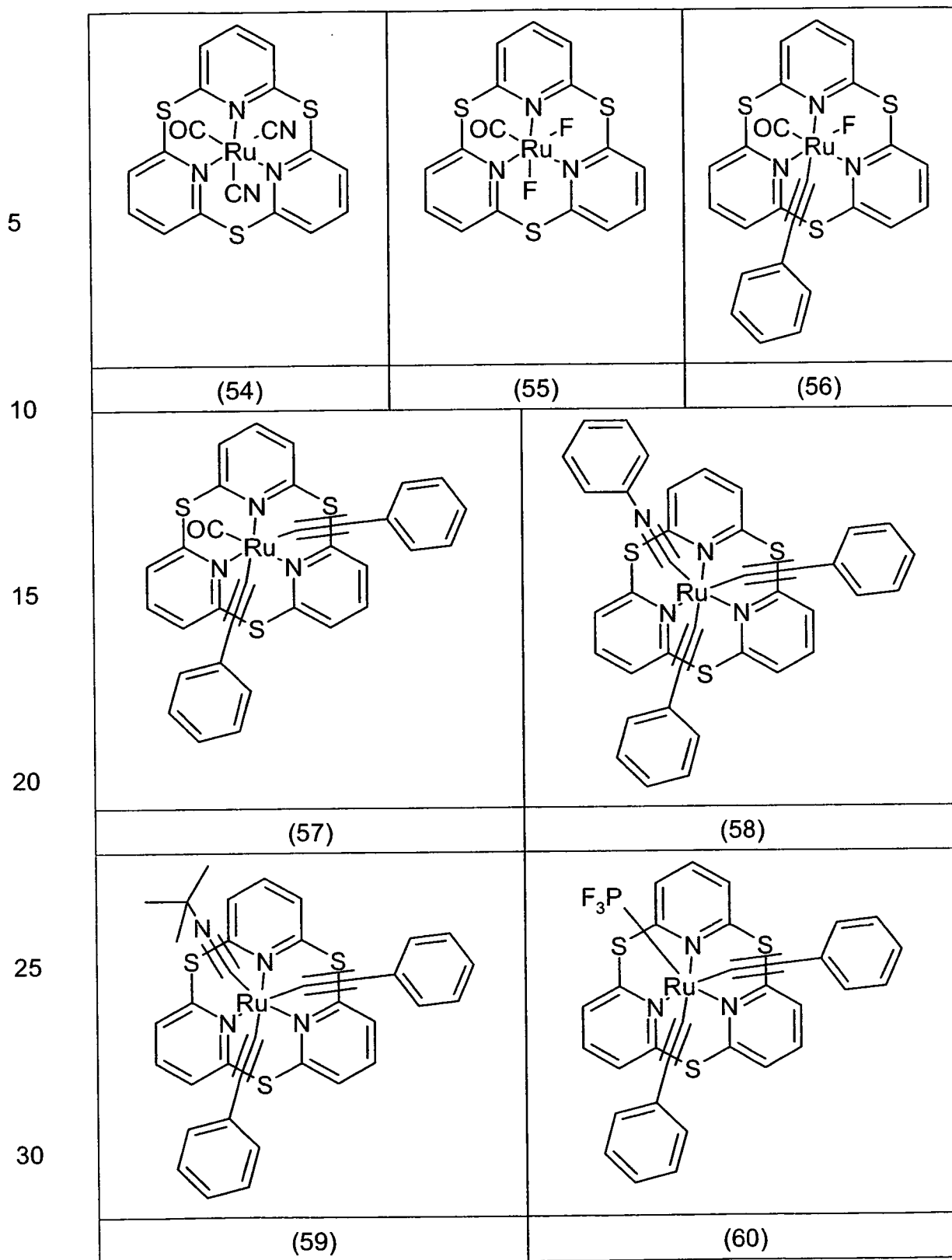


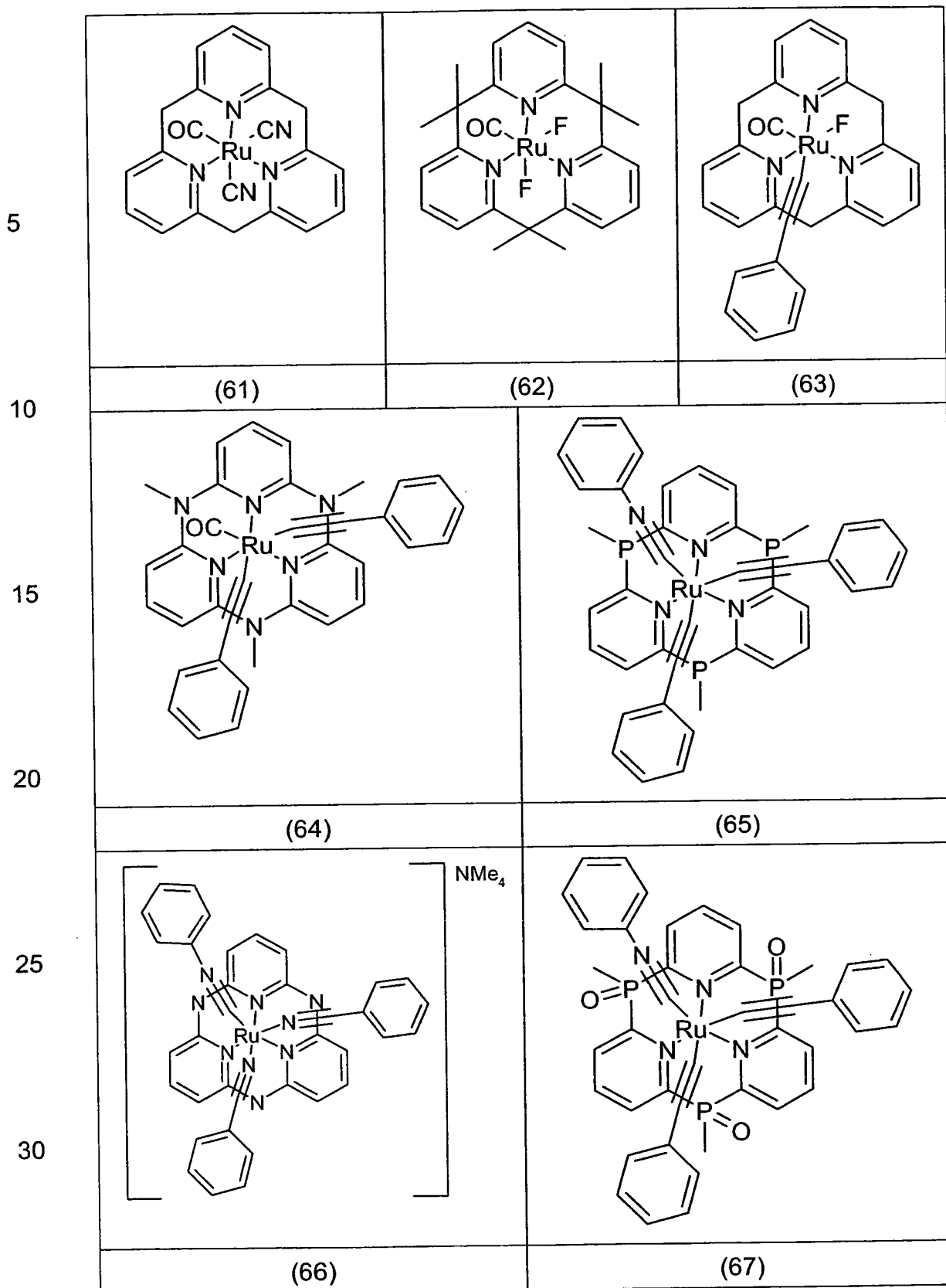
(51)

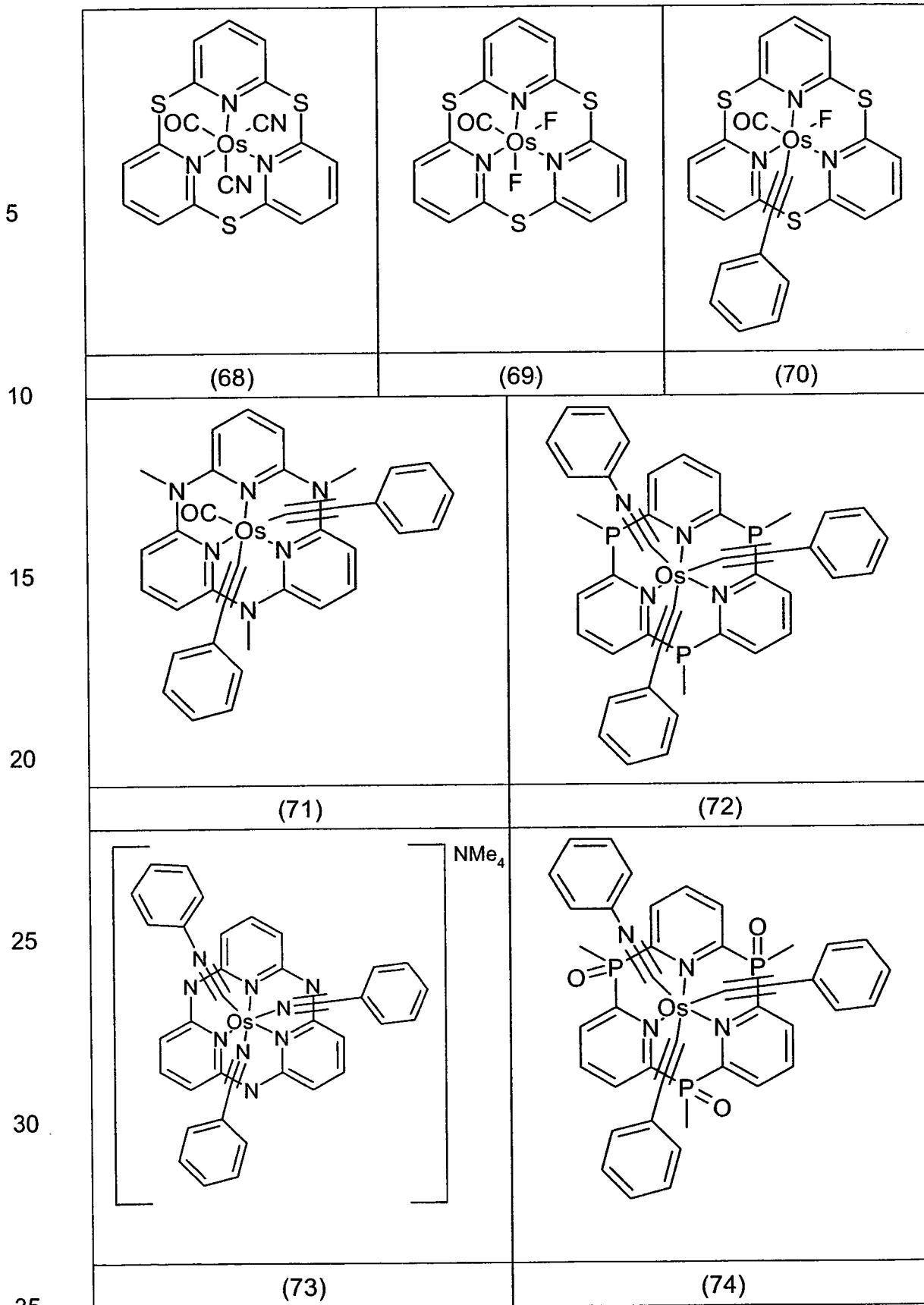
(52)

(53)

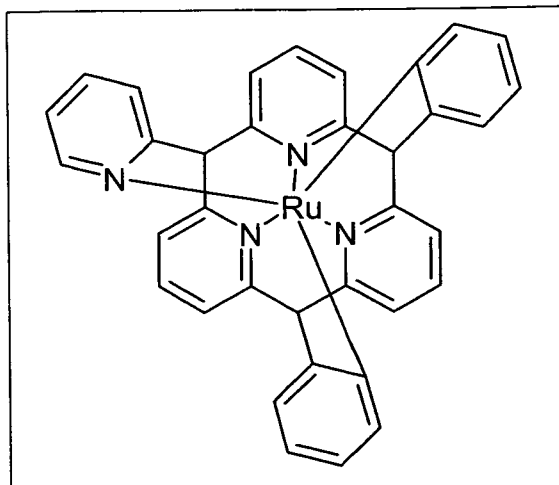
35



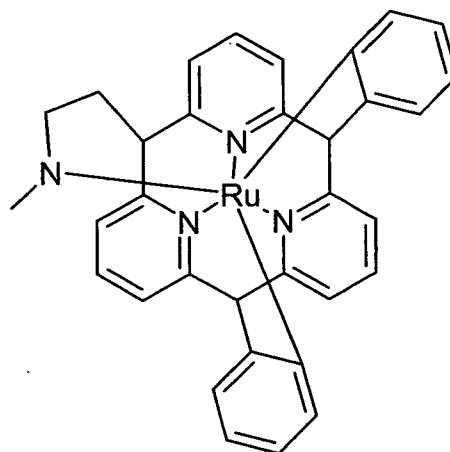




5

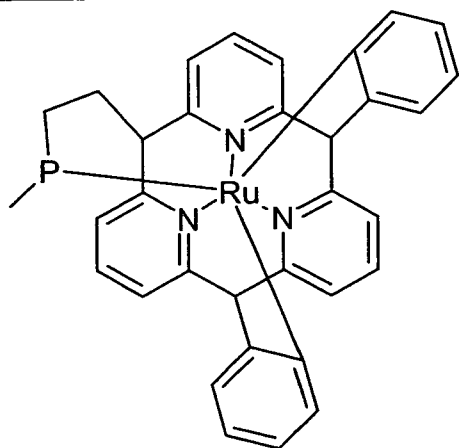


(75)

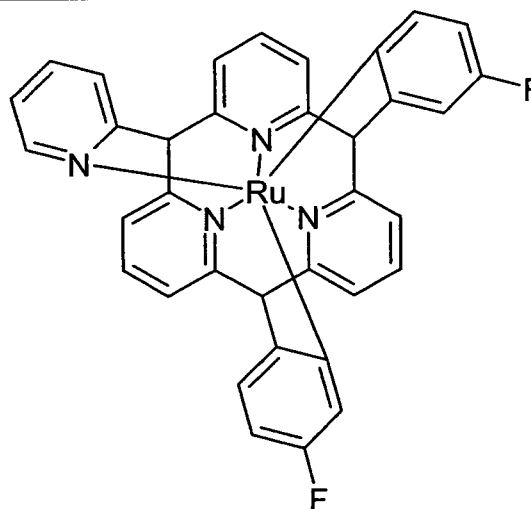


(76)

10



(77)

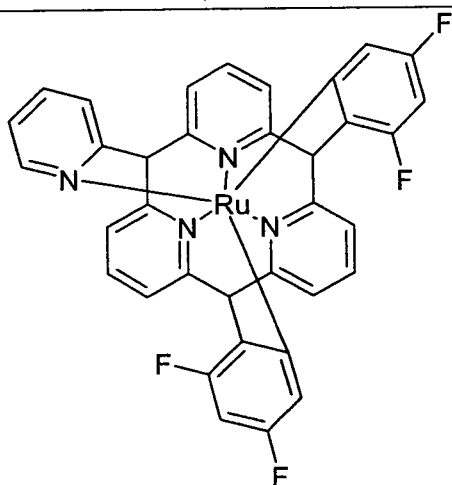


(78)

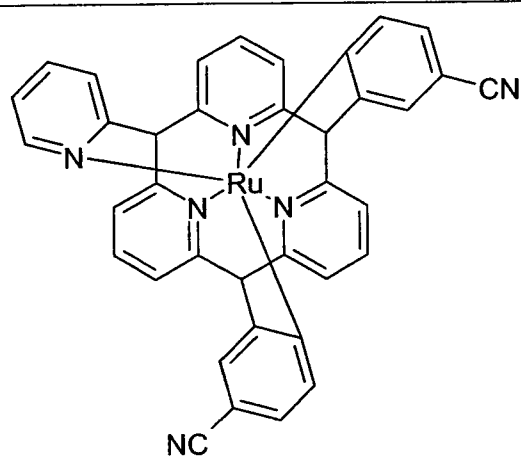
15

20

25



(79)

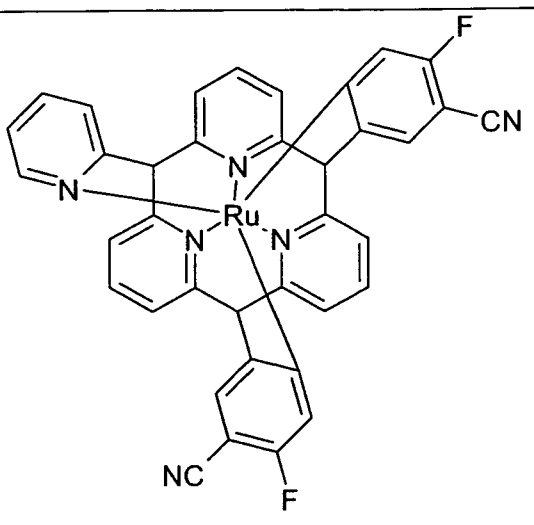


(80)

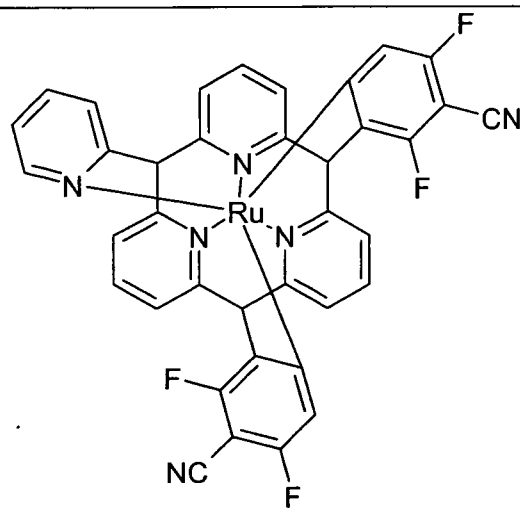
30

35

5



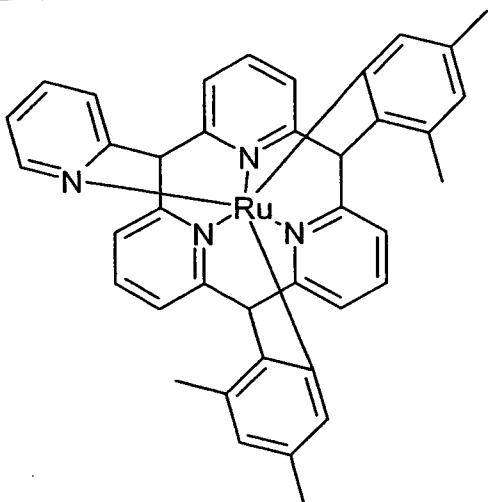
(81)



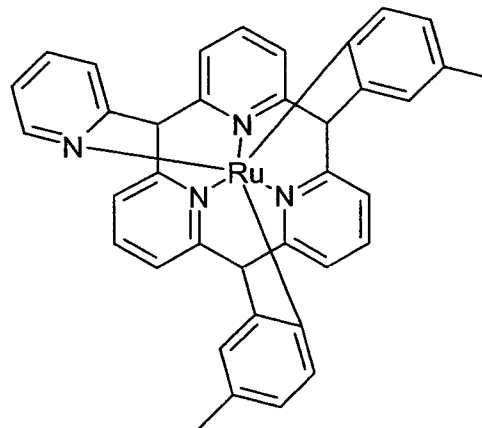
(82)

10

15



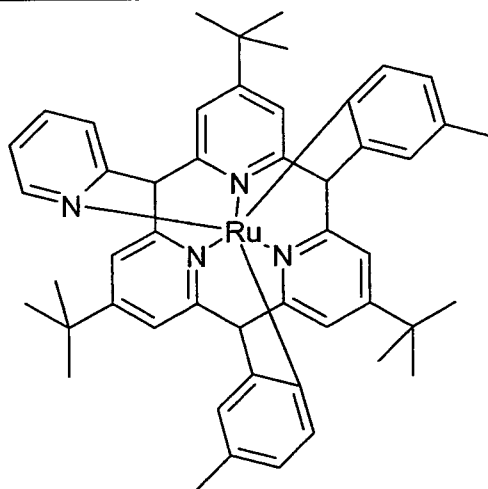
(83)



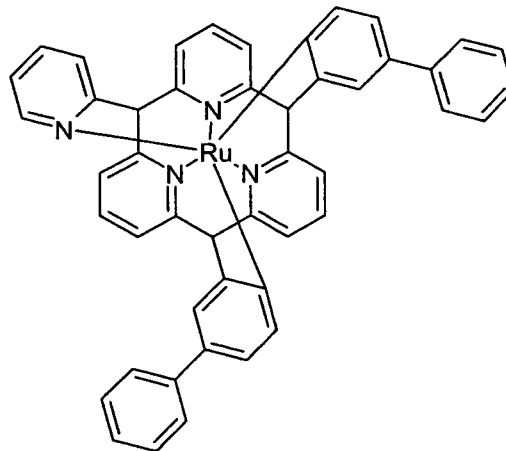
(84)

20

25



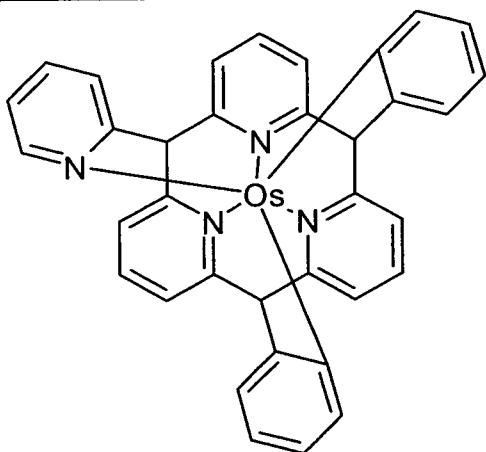
(85)



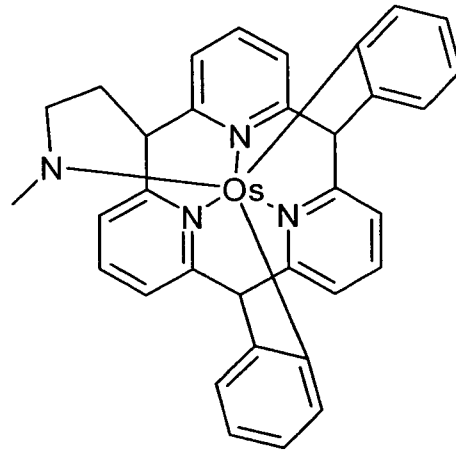
(86)

35

5

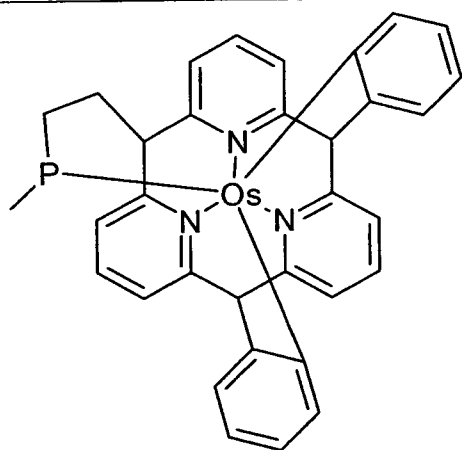


(87)

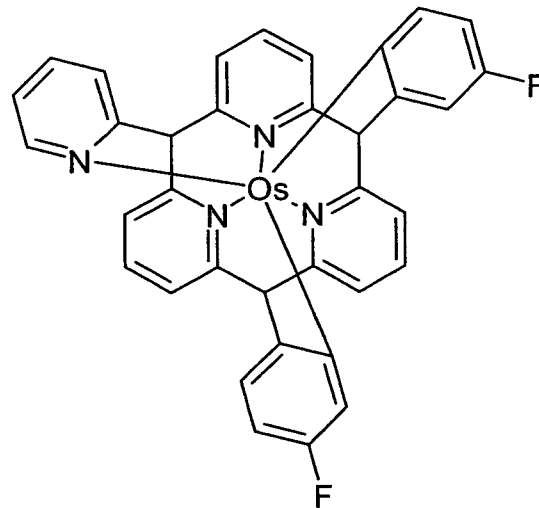


(88)

10



(89)

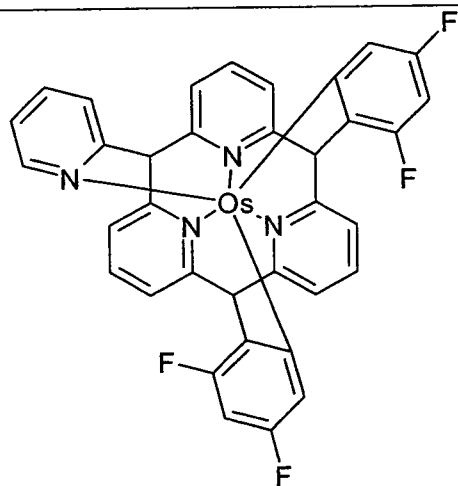


(90)

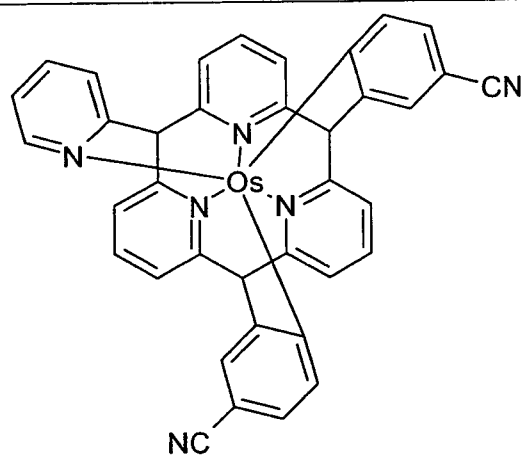
15

20

25



(91)

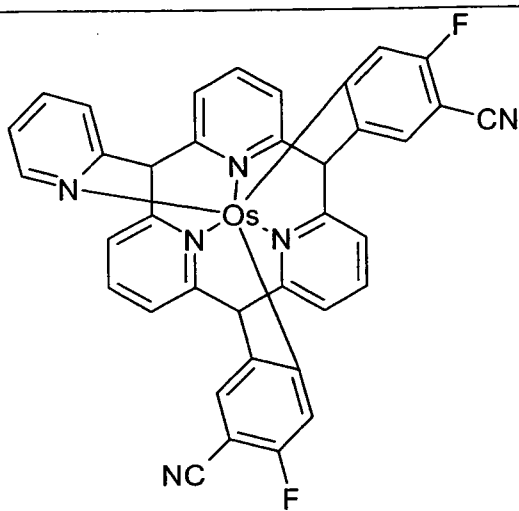


(92)

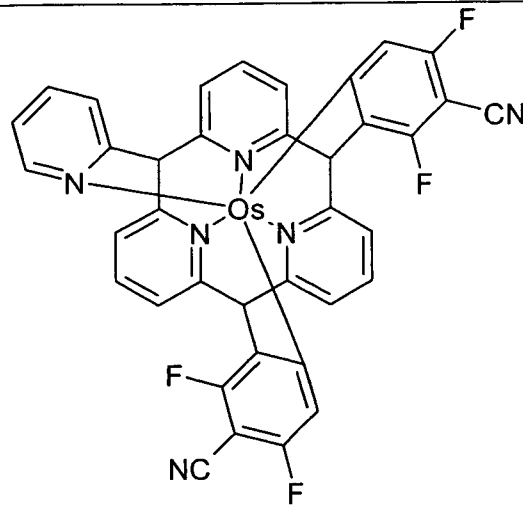
30

35

5



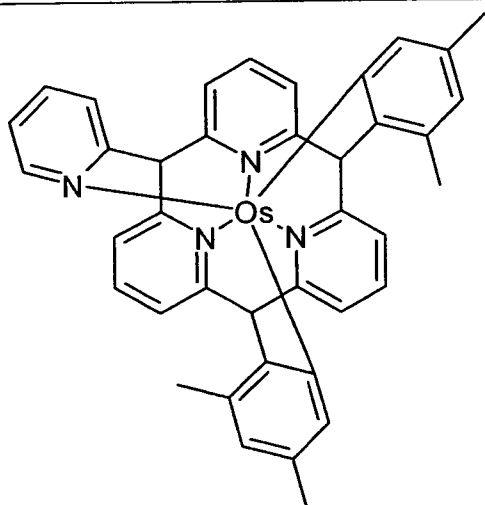
(93)



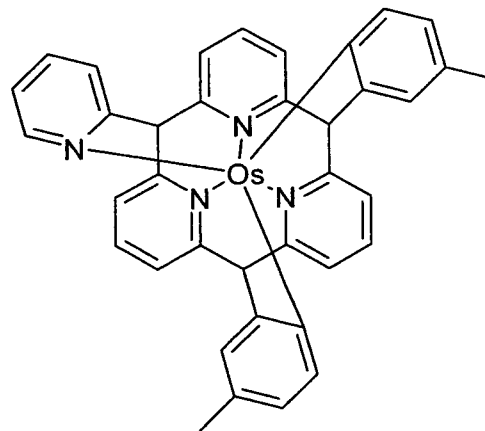
(94)

10

15



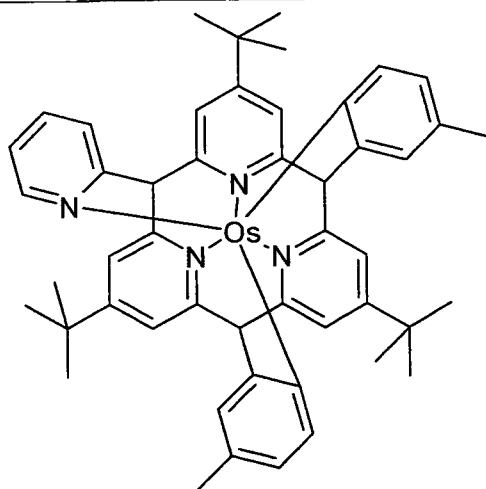
(95)



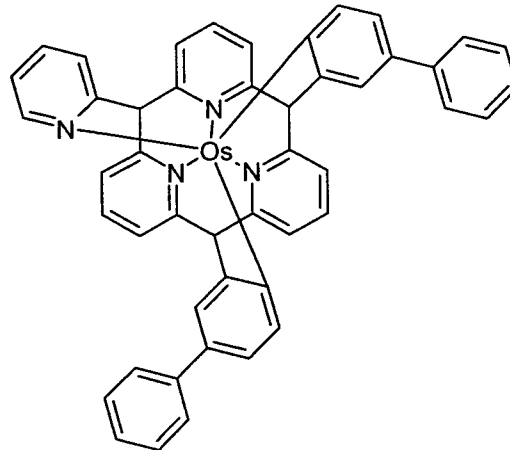
(96)

20

25



(97)



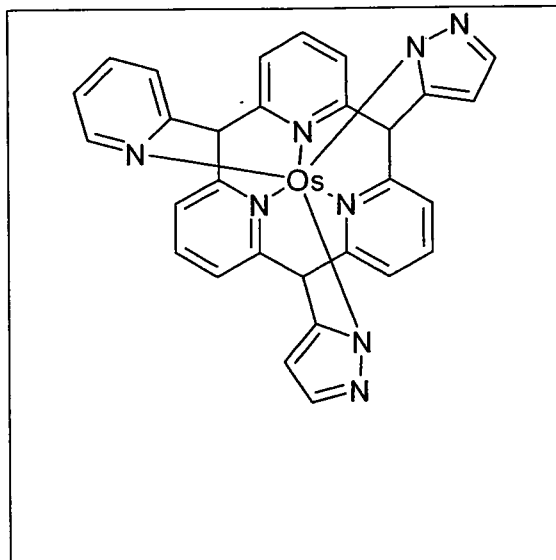
(98)

30

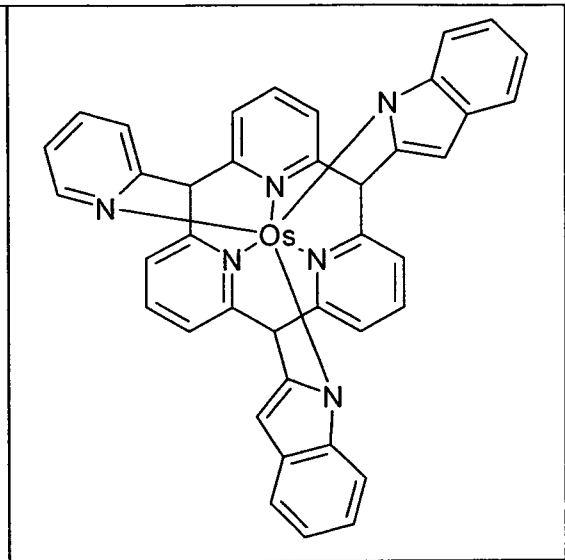
35

5

10



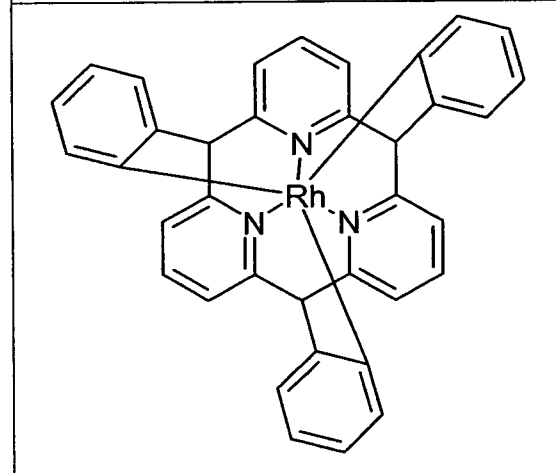
(99)



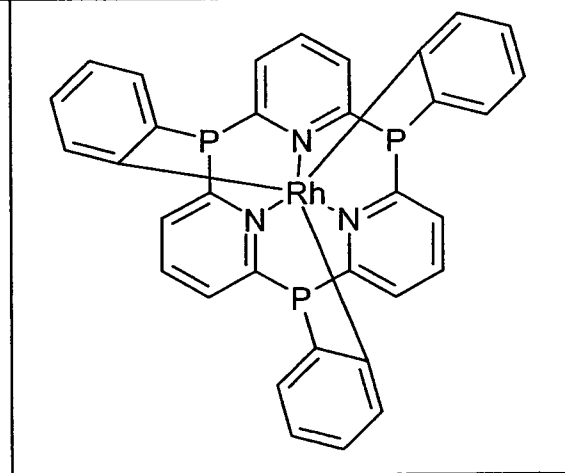
(100)

15

20



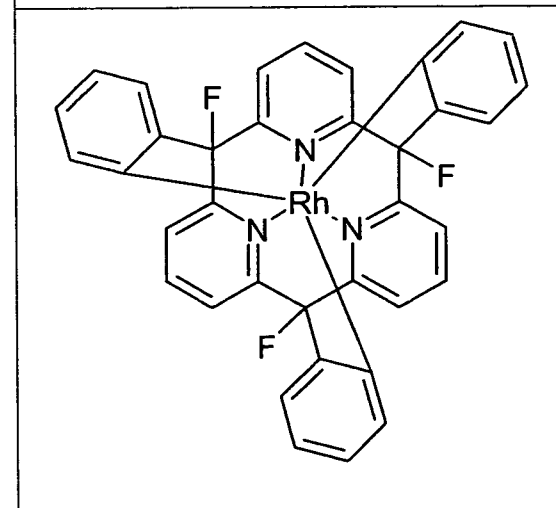
(101)



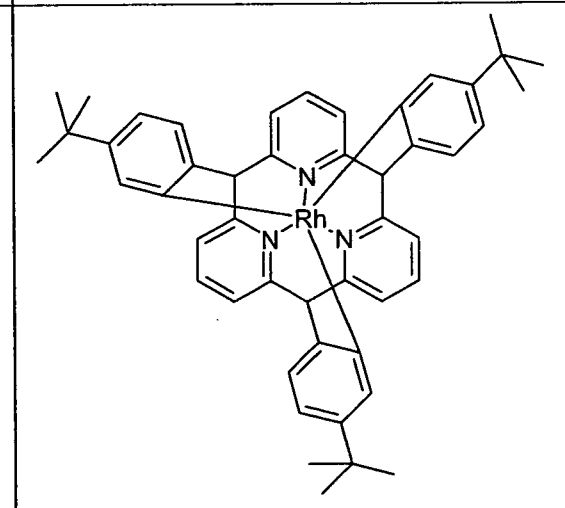
(102)

25

30



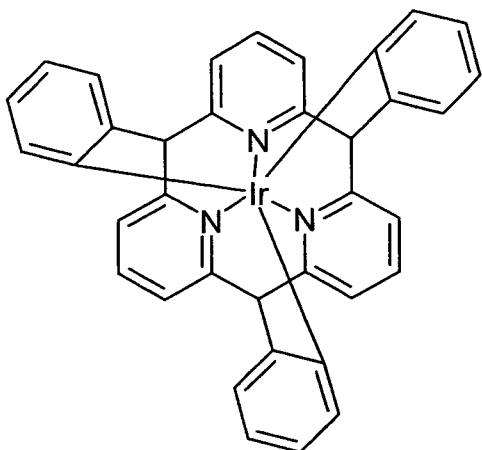
(103)



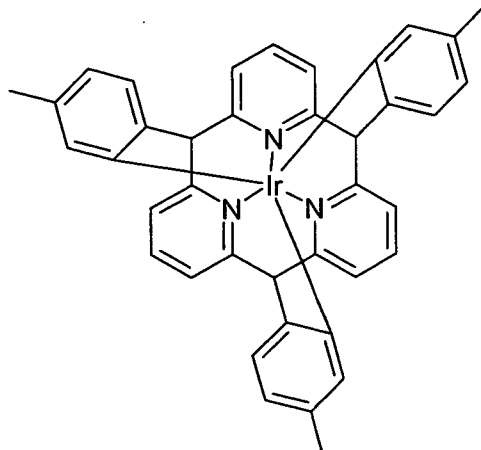
(104)

35

5

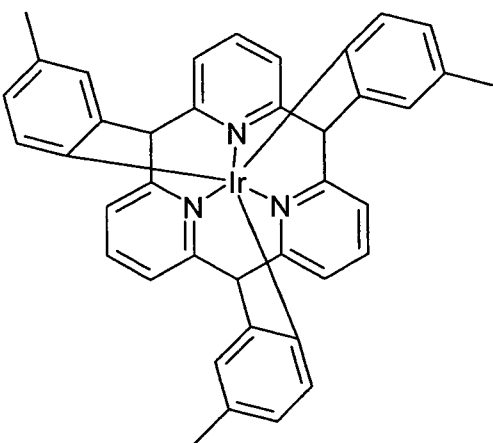


(105)

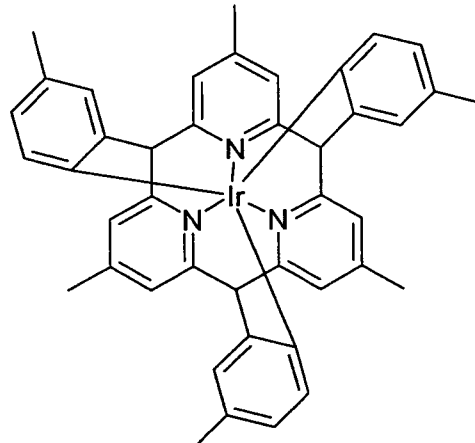


(106)

10



(107)



(108)

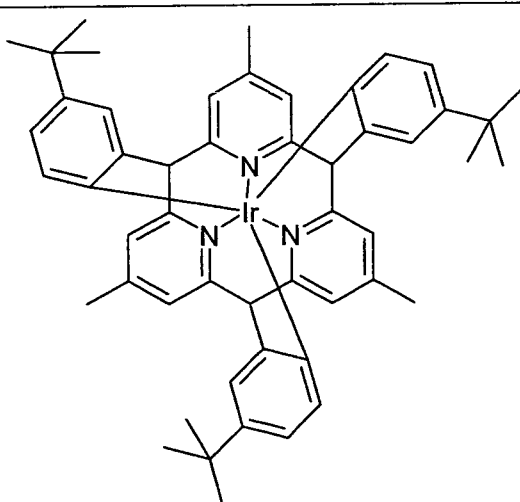
15

20

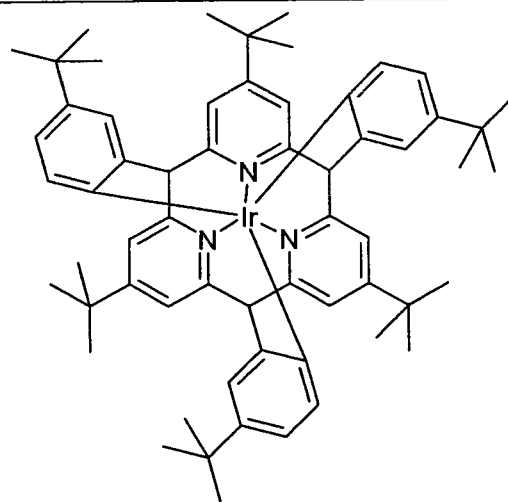
25

30

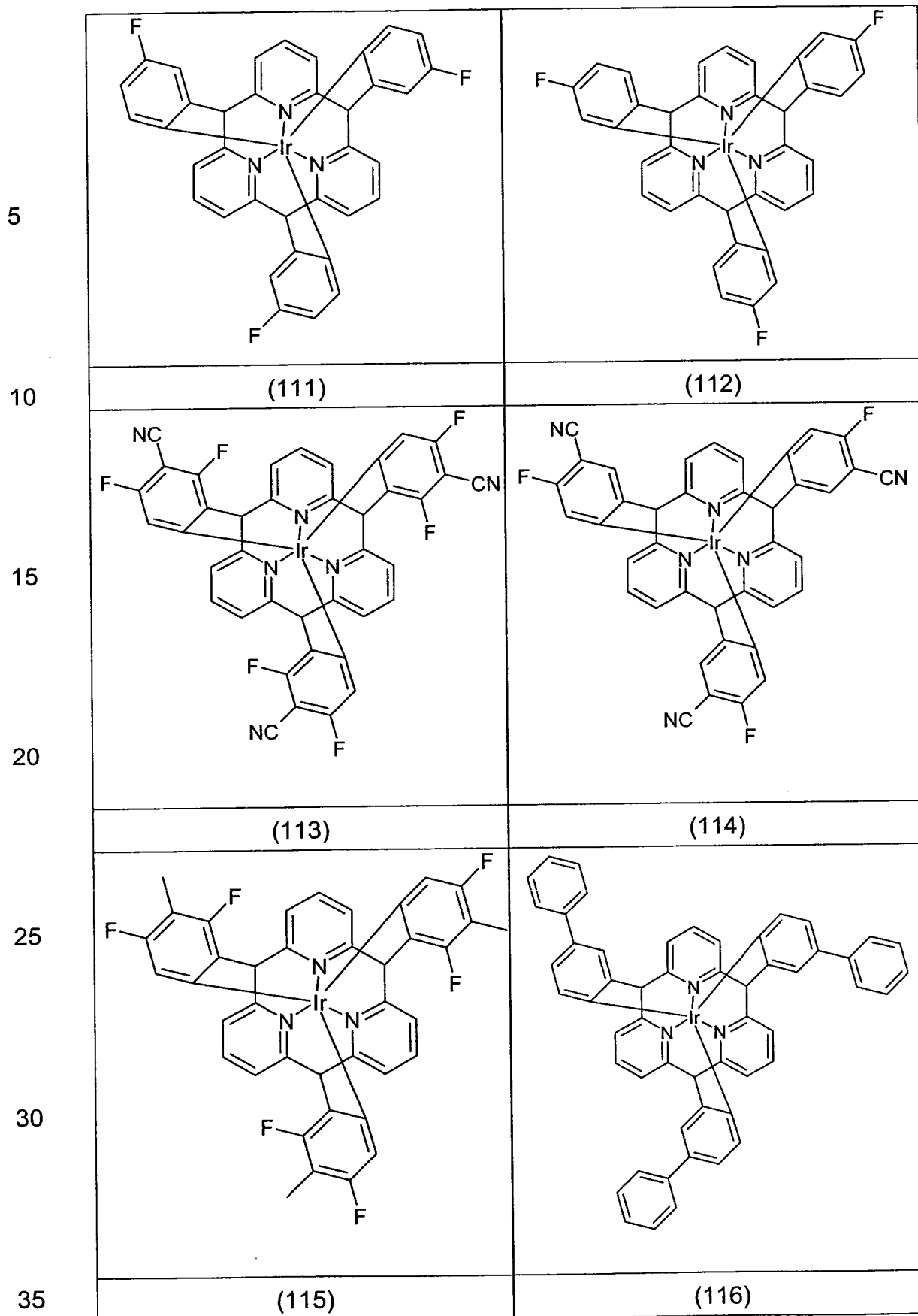
35



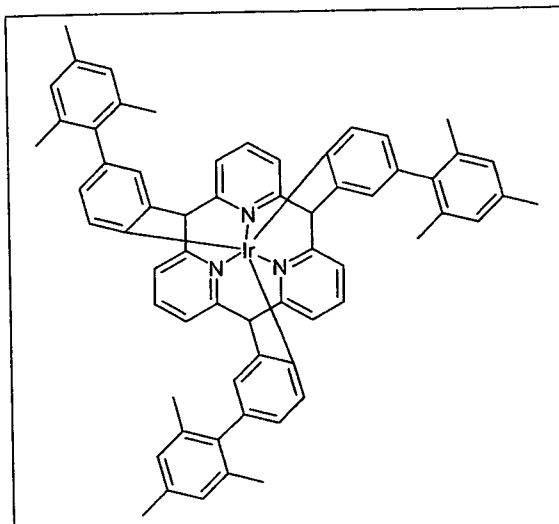
(109)



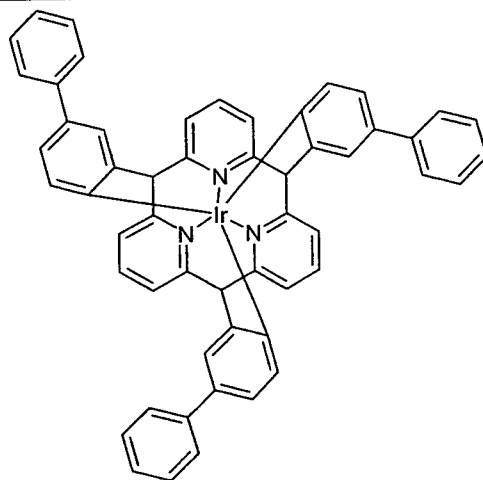
(110)



5

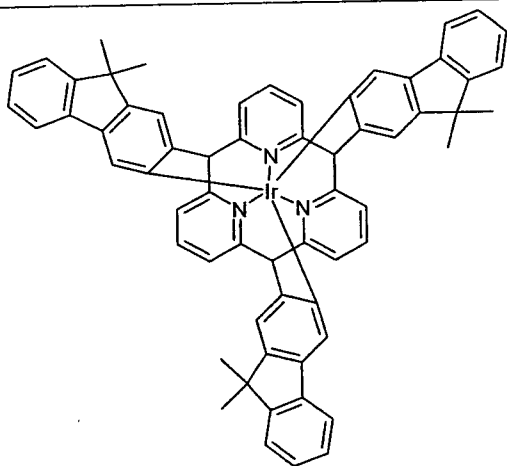


(117)

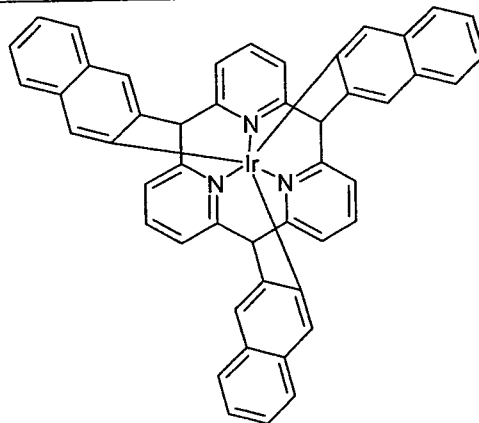


(118)

10



(119)



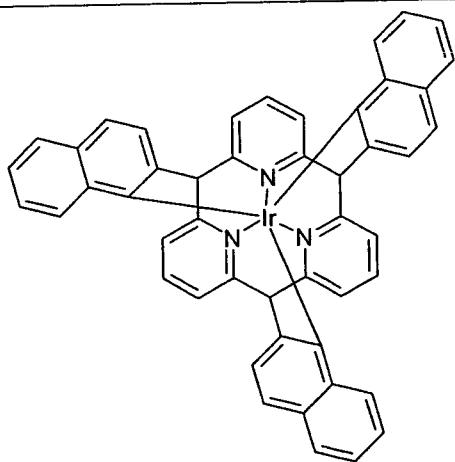
(120)

15

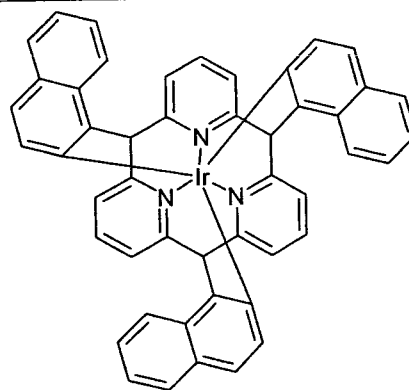
20

25

30



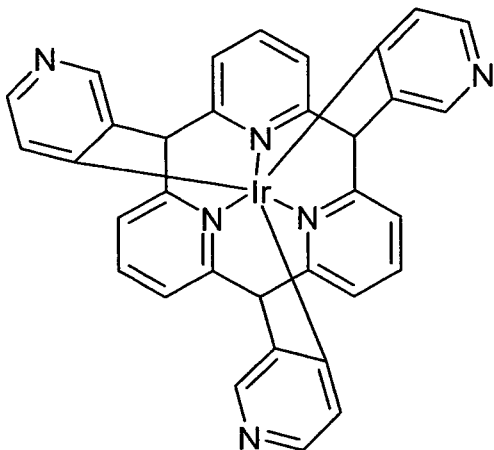
(121)



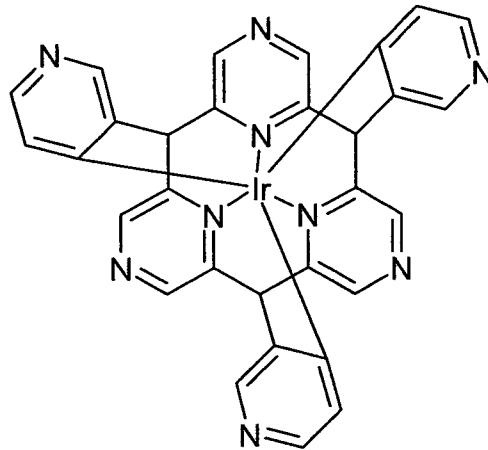
(122)

35

5

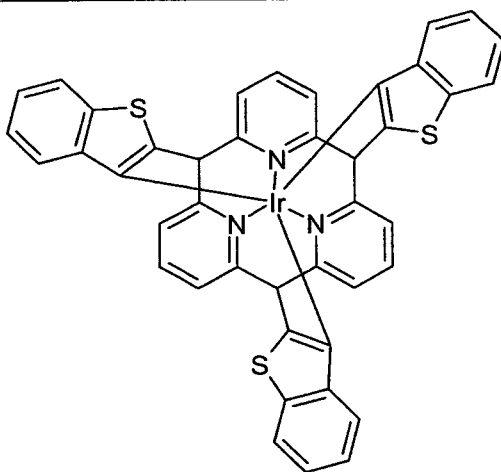


(123)

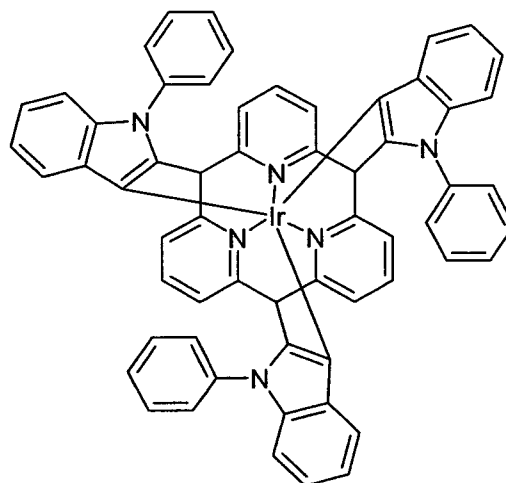


(124)

10



(125)

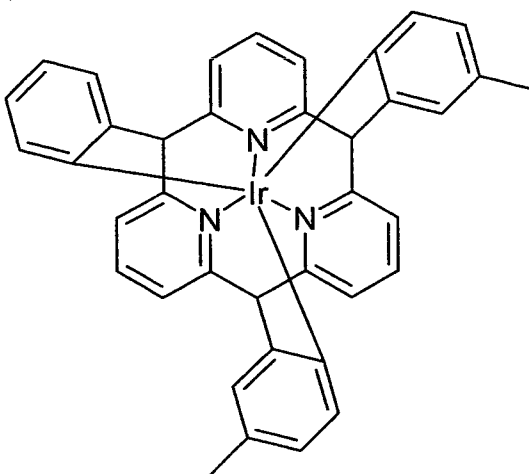


(126)

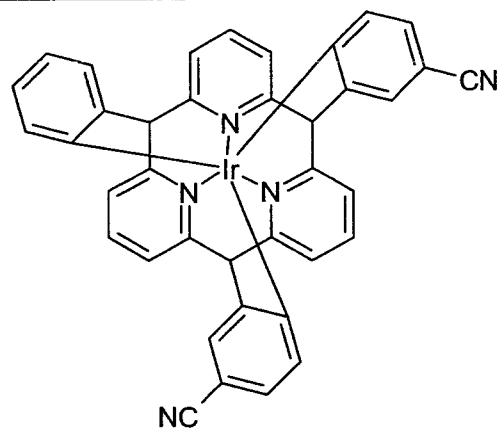
15

20

25



(127)

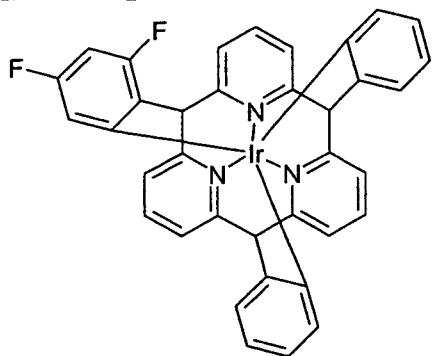


(128)

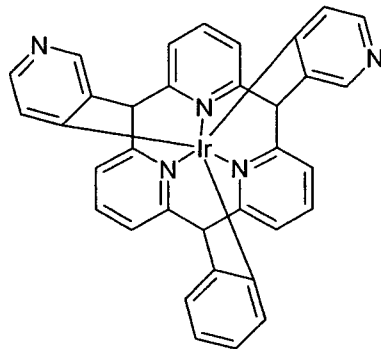
30

35

5

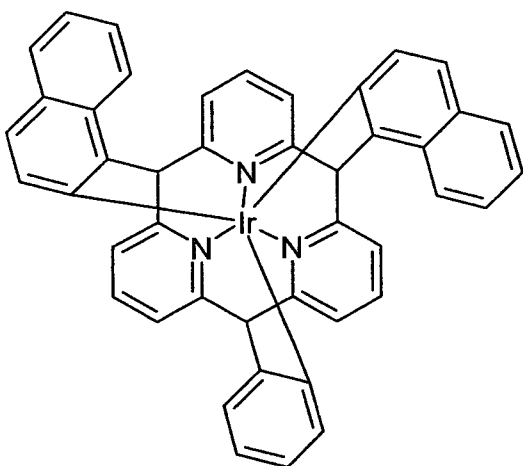


(129)

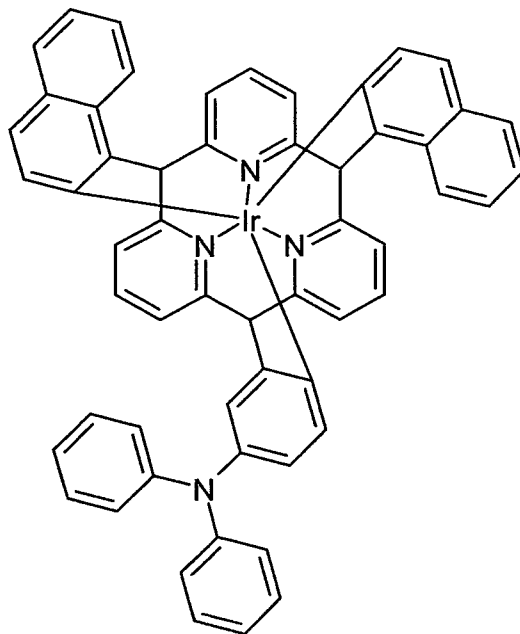


(130)

10



(131)



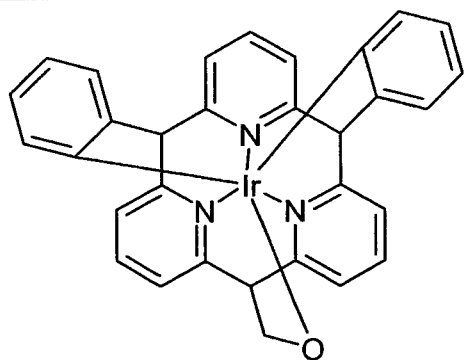
(132)

15

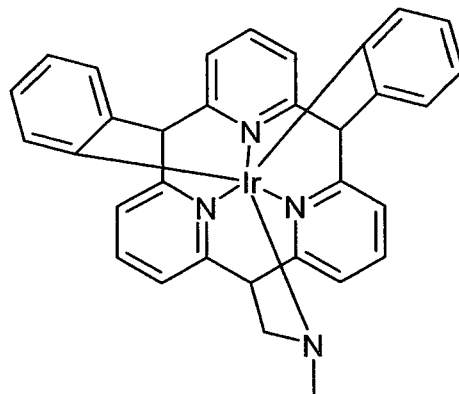
20

25

30



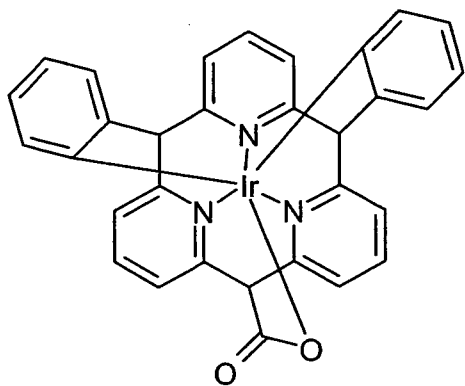
(133)



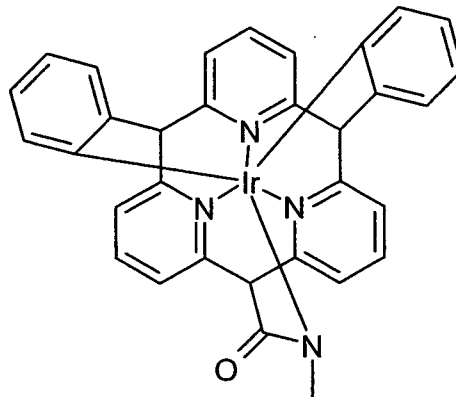
(134)

35

5

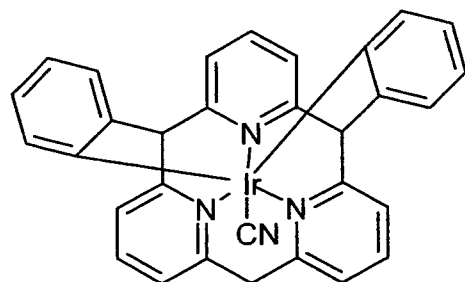


(135)

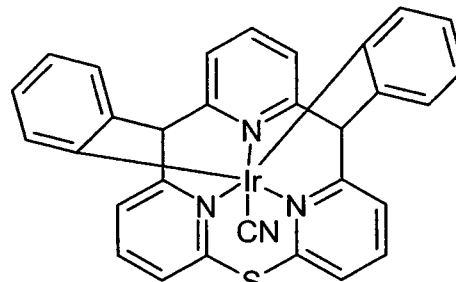


(136)

10



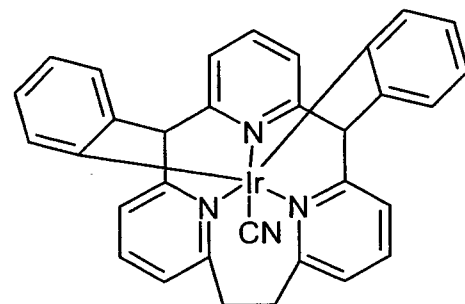
(137)



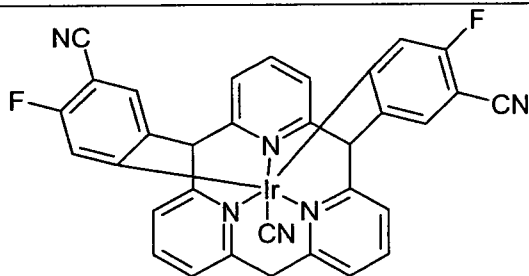
(138)

15

20



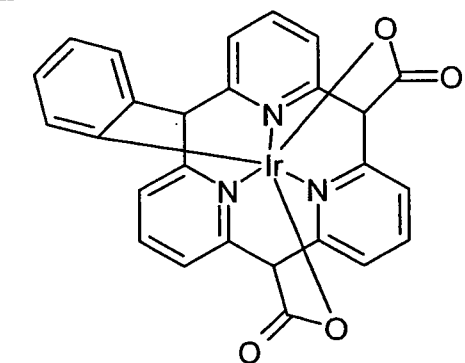
(139)



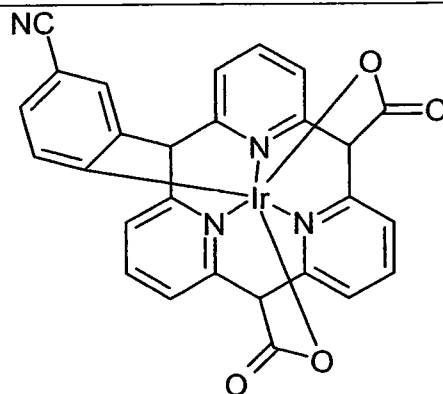
(140)

25

30

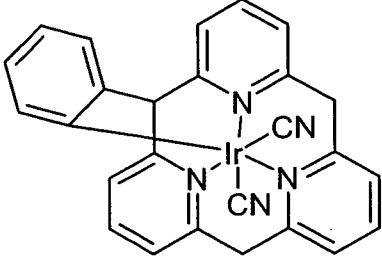
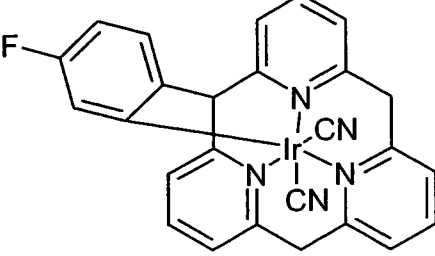
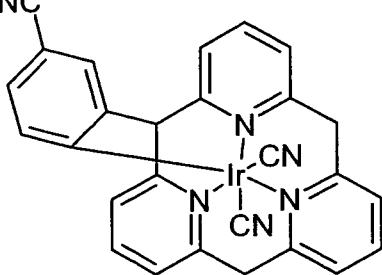
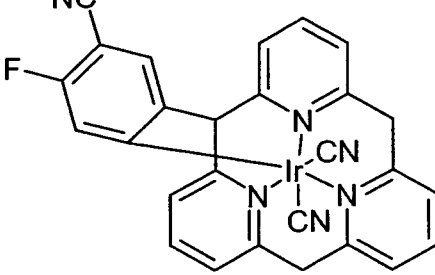
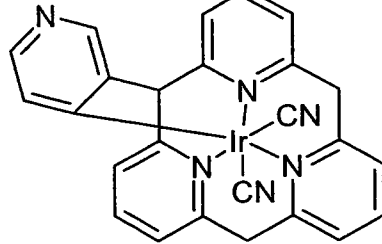
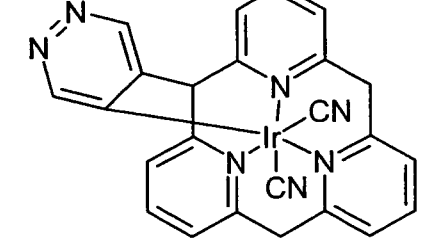
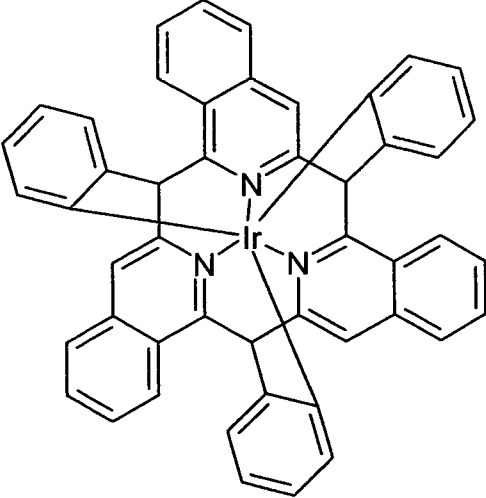
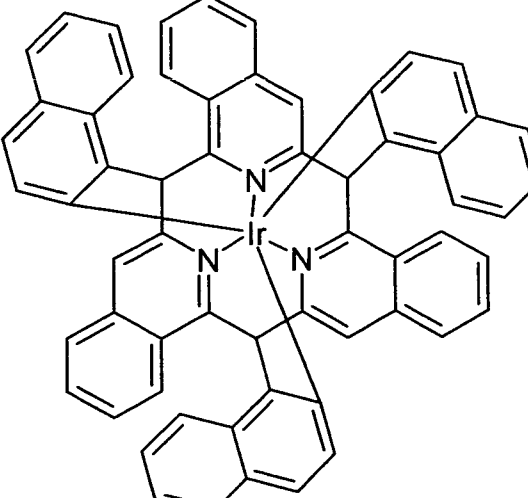


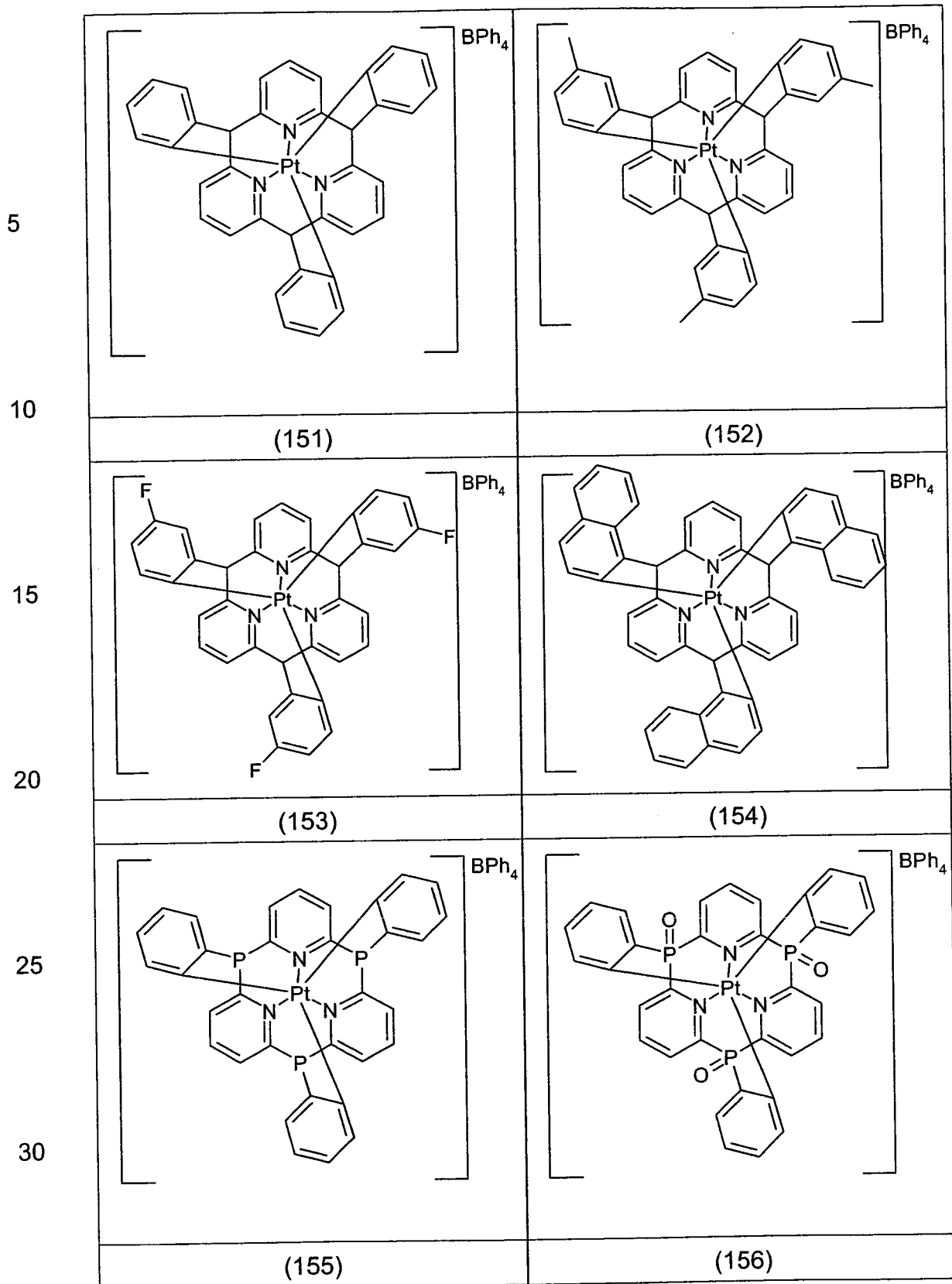
(141)



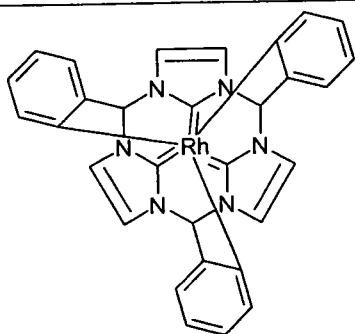
(142)

35

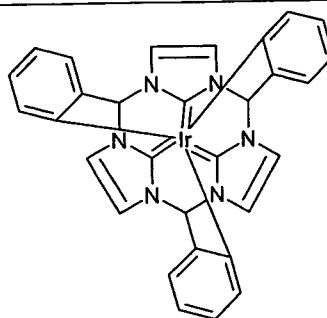
5		
	(143)	(144)
10		
	(145)	(146)
15		
20	(147)	(148)
25		
35	(149)	(150)



5

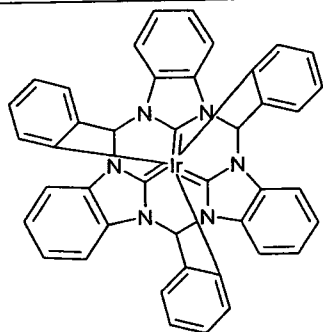


(157)

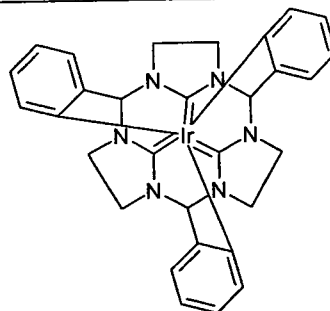


(158)

10

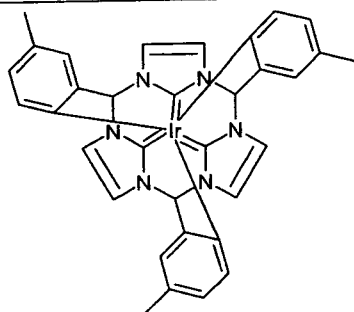


(159)

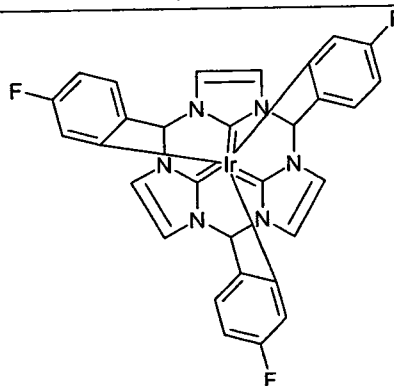


(160)

15



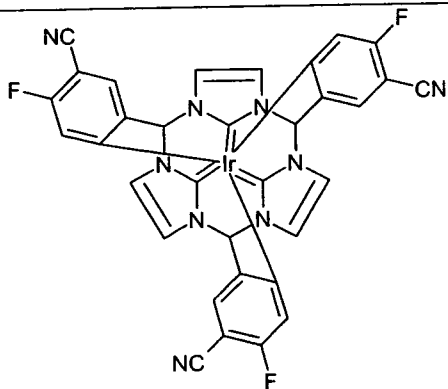
(161)



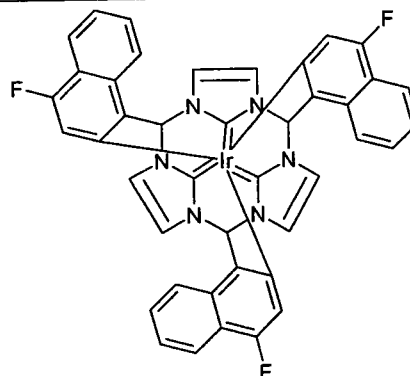
(162)

20

25



(163)

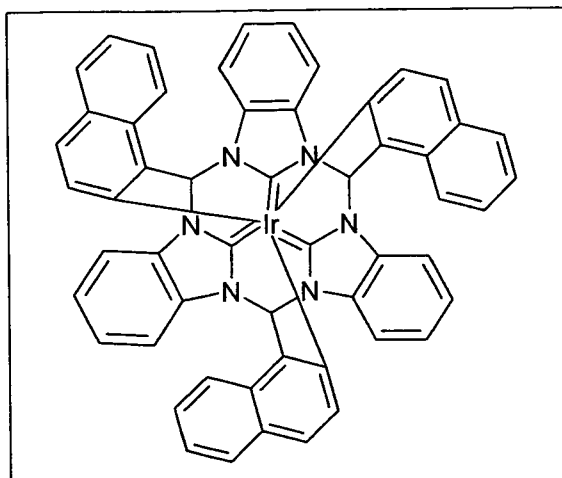


(164)

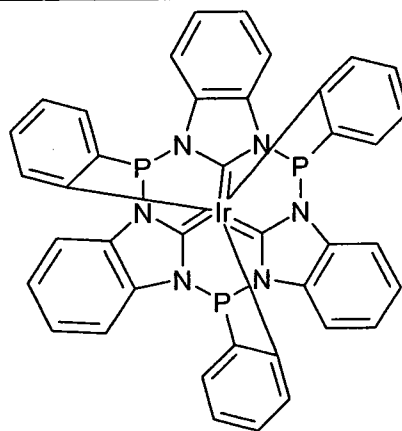
30

35

5

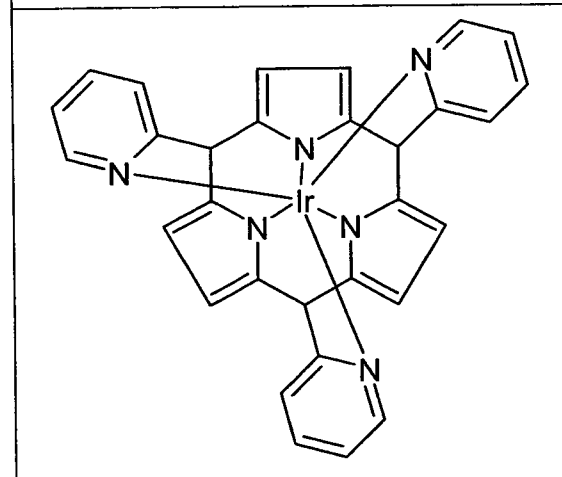


(165)

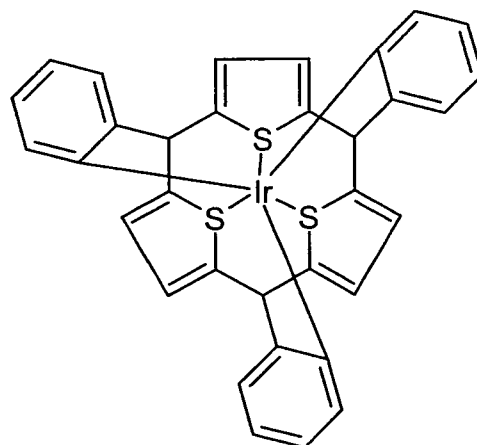


(166)

10



(167)



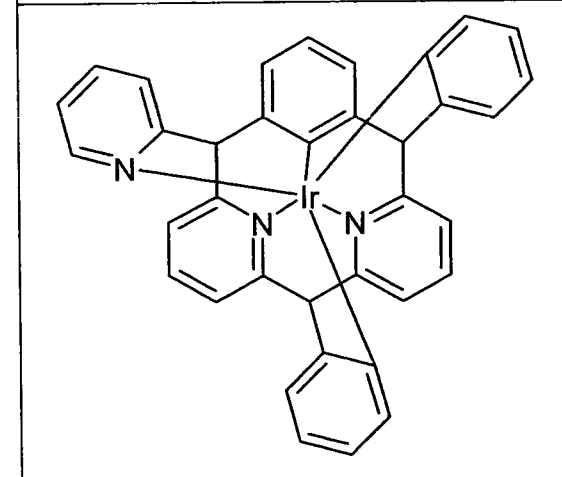
(168)

15

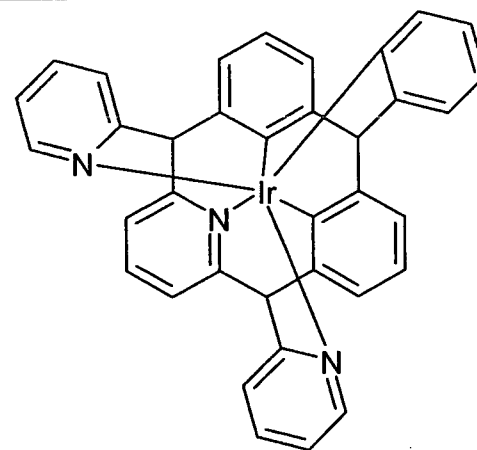
20

25

30

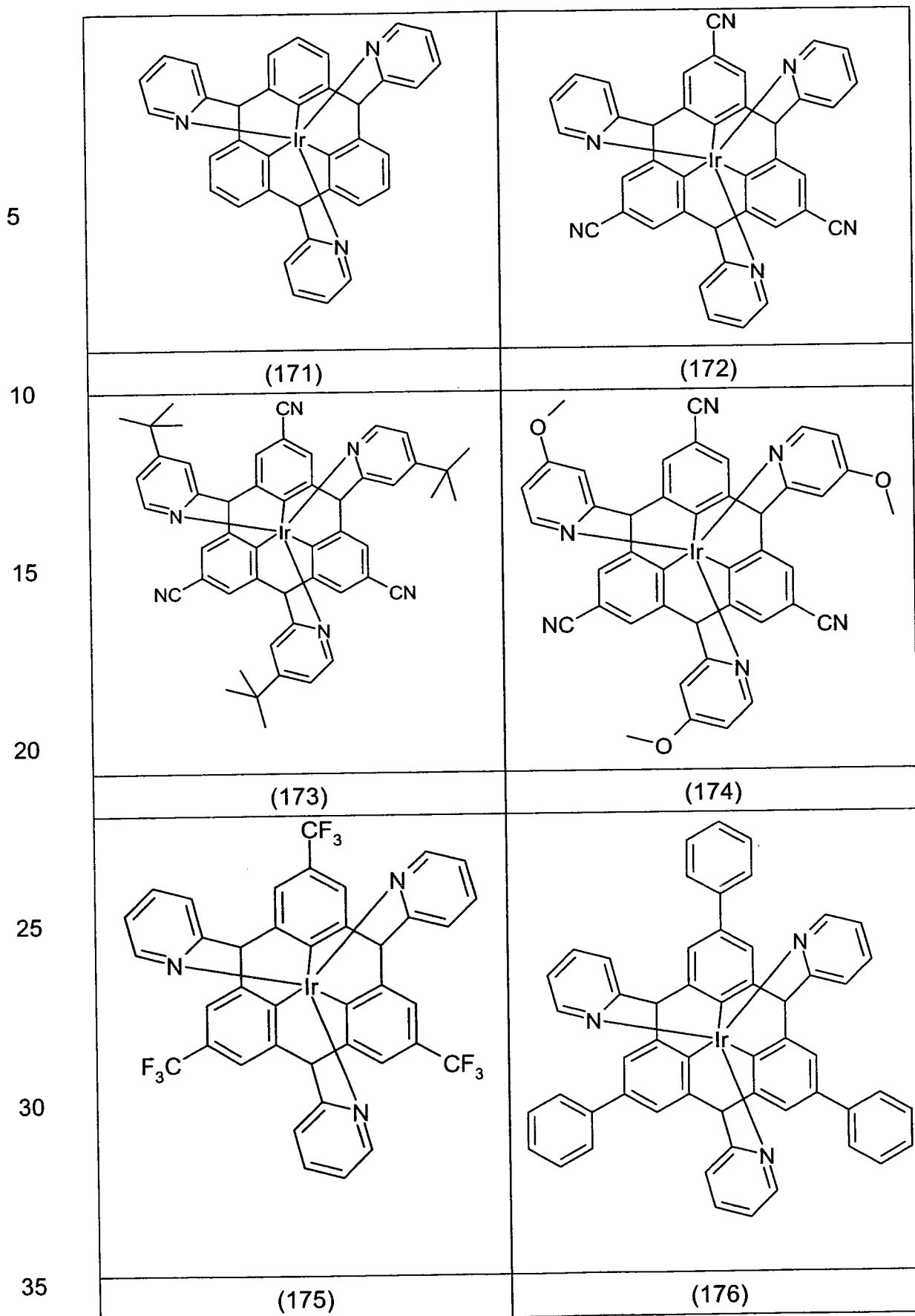


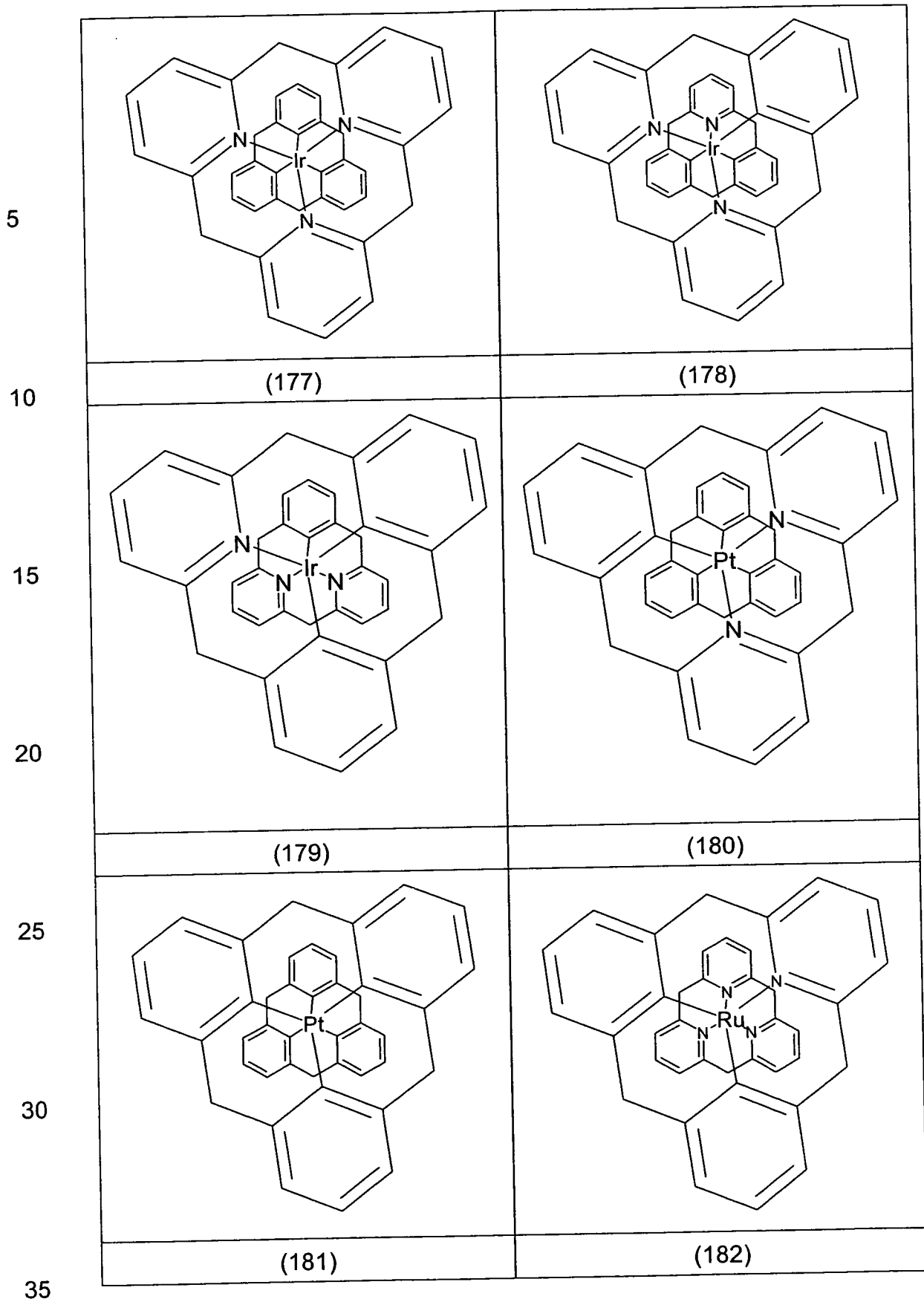
(169)



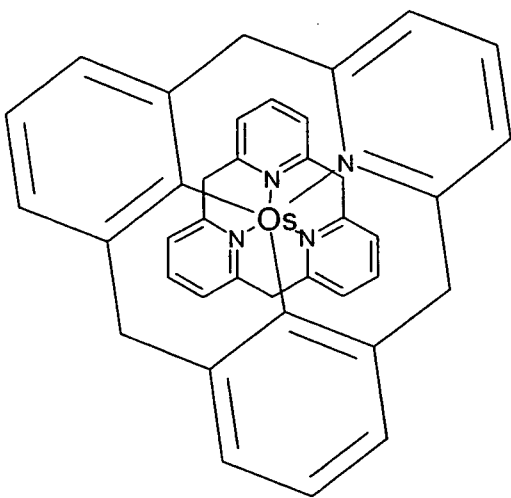
(170)

35

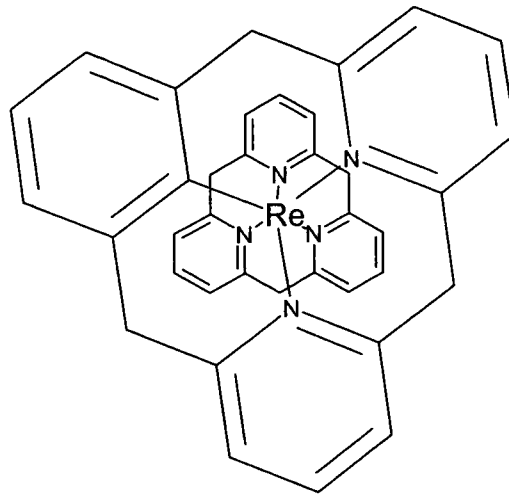




5



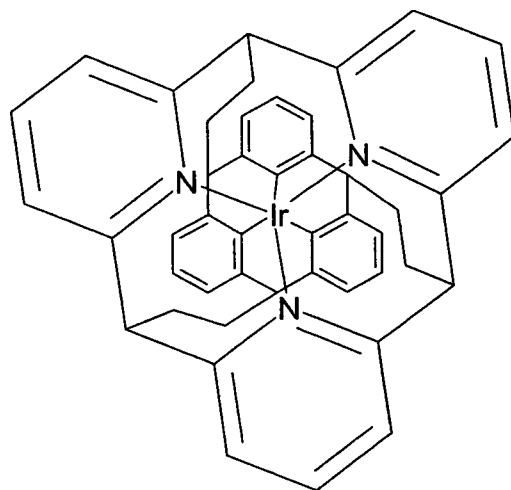
(183)



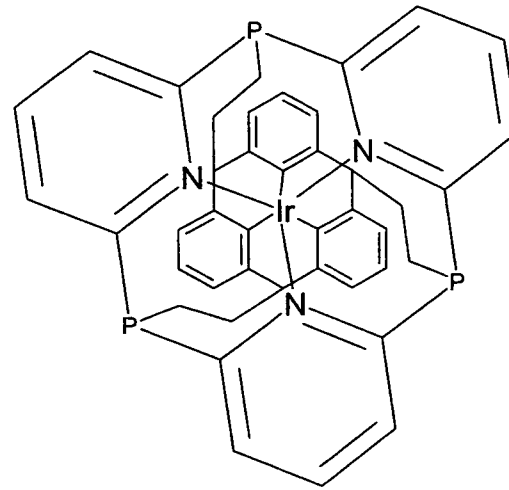
(184)

10

15



(185)

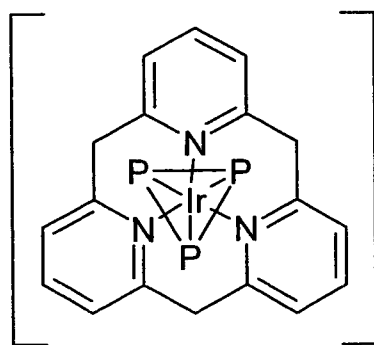


(186)

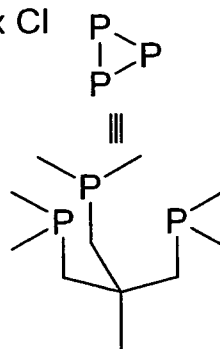
20

25

30



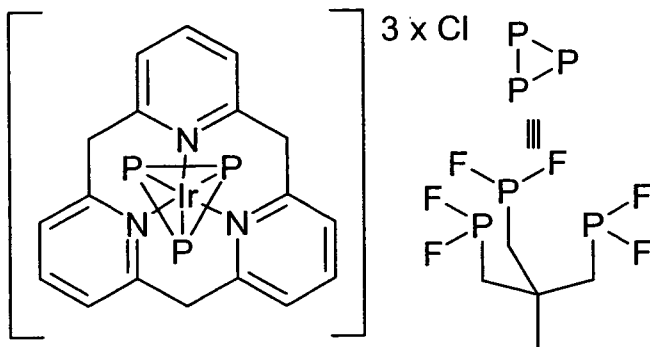
3 x Cl



35

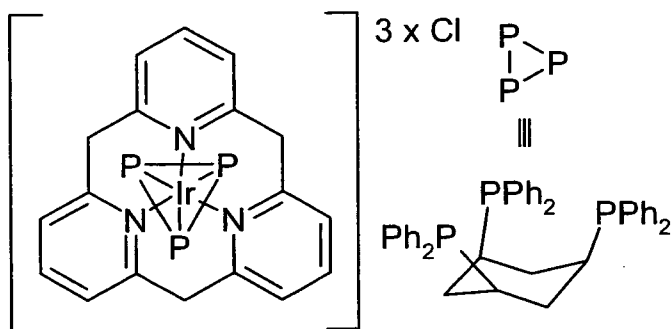
(187)

5



(188)

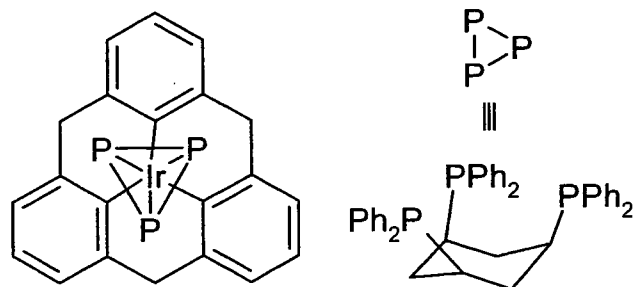
10



15

(189)

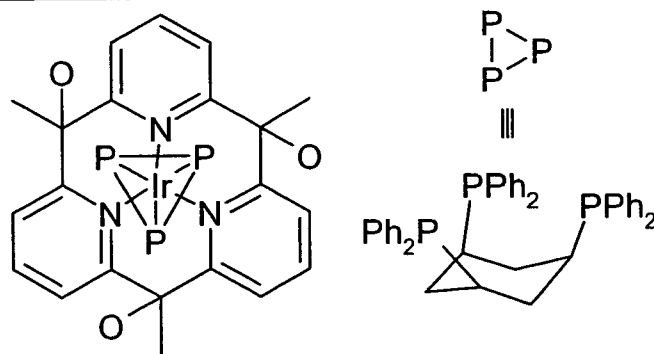
20



25

(190)

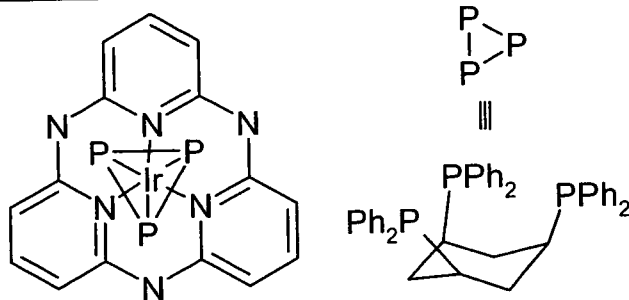
30



35

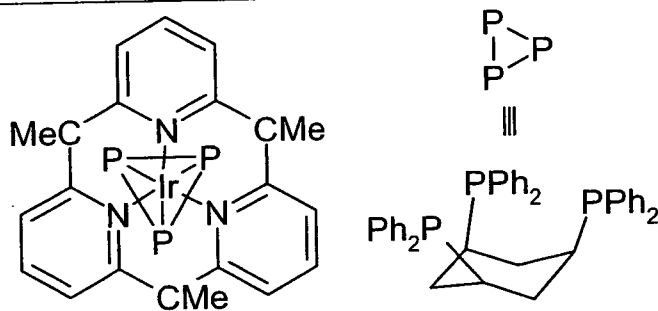
(191)

5



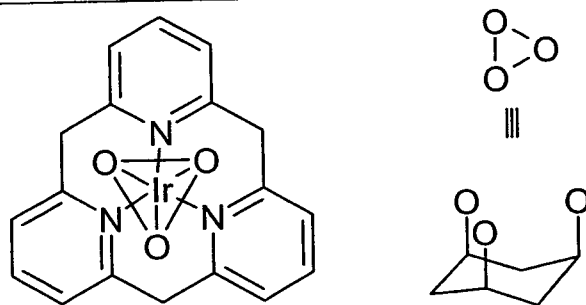
(192)

10



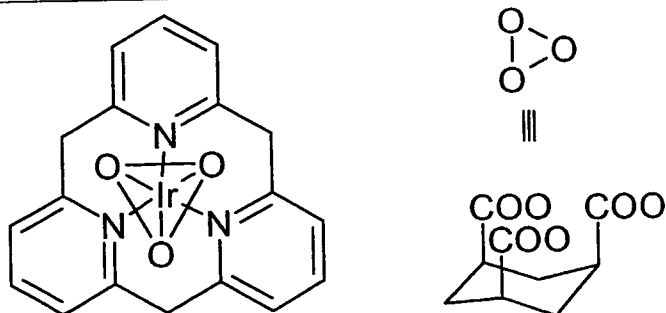
(193)

20



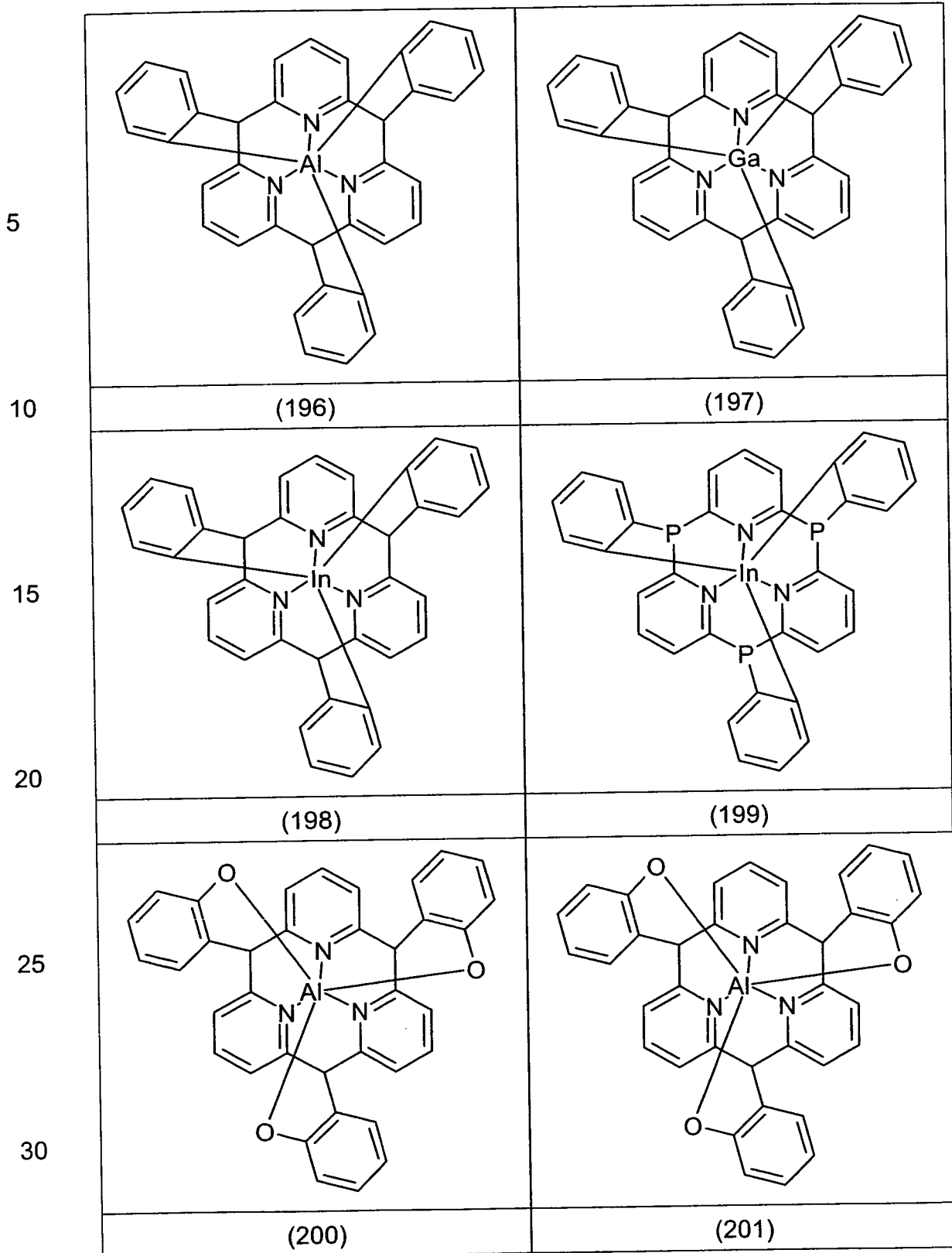
(194)

25

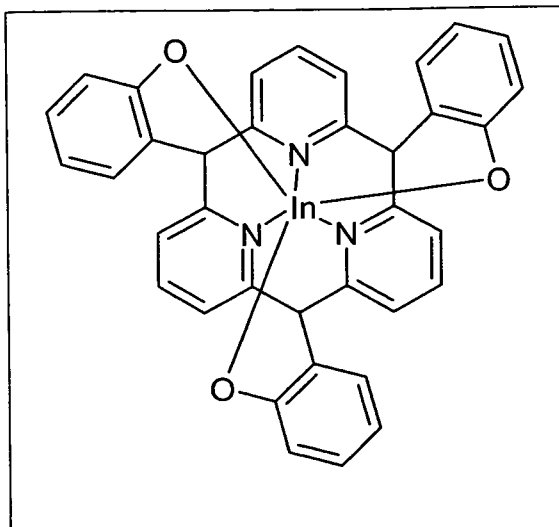


(195)

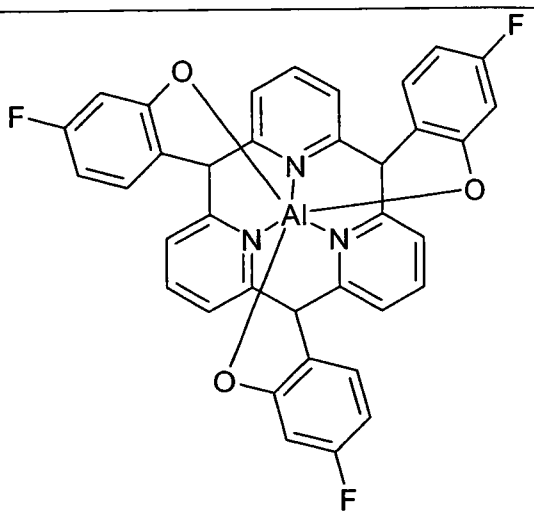
35



5



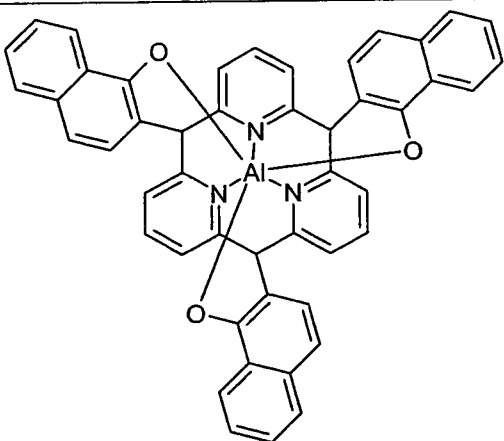
(202)



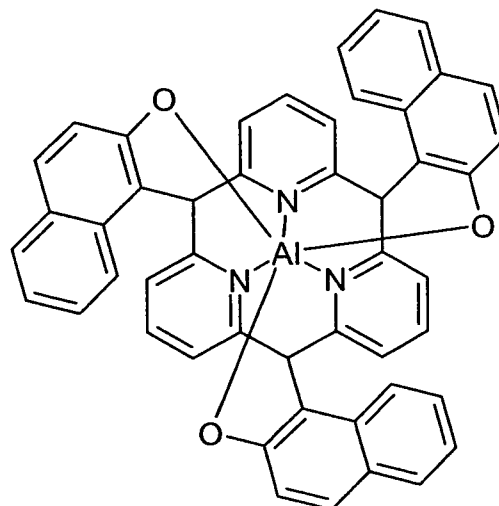
(203)

10

15



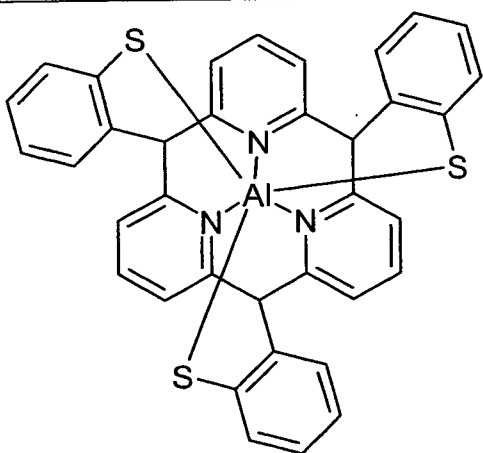
(204)



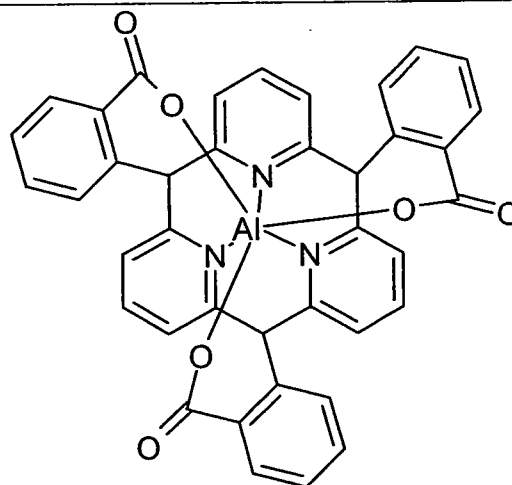
(205)

20

25



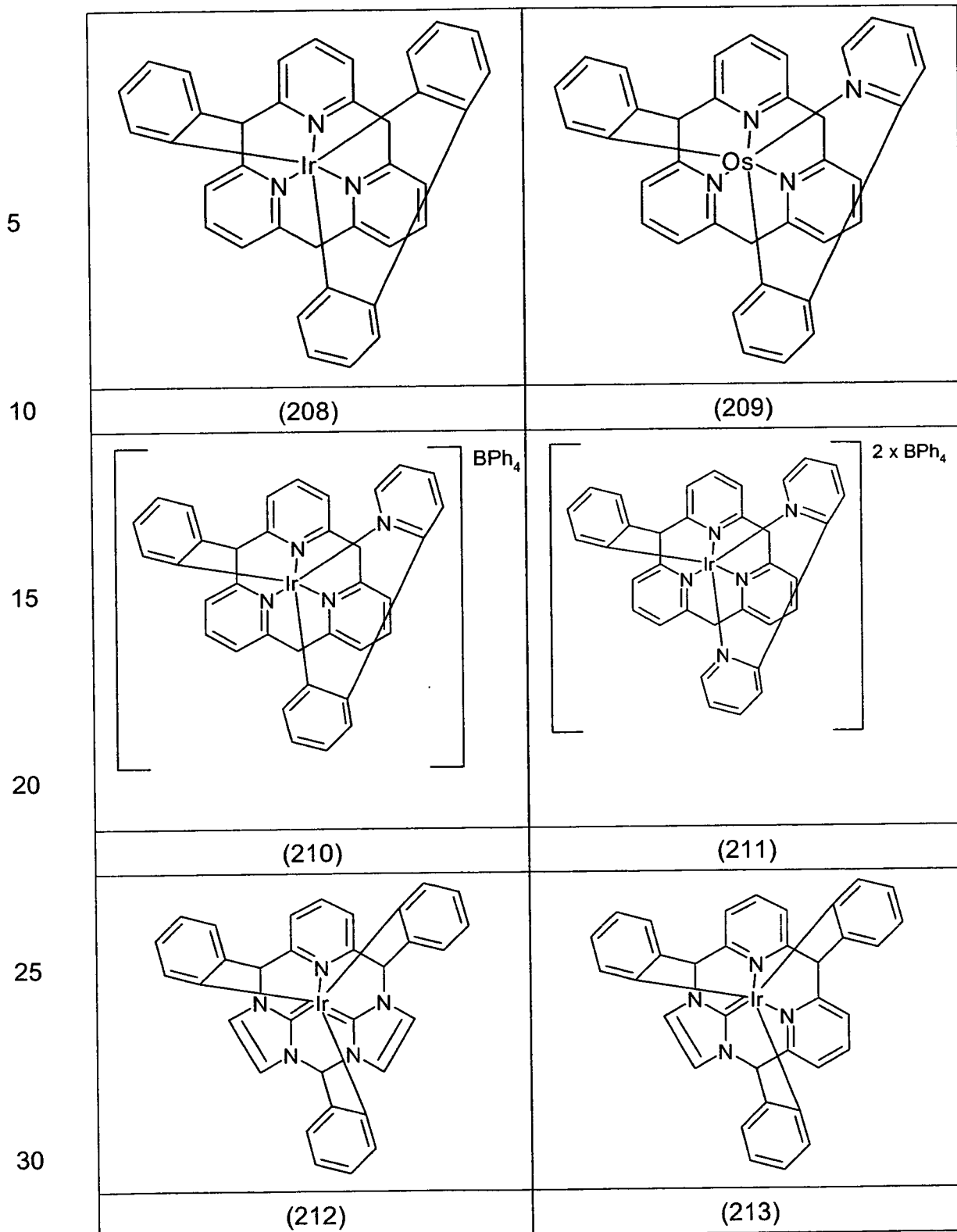
(206)



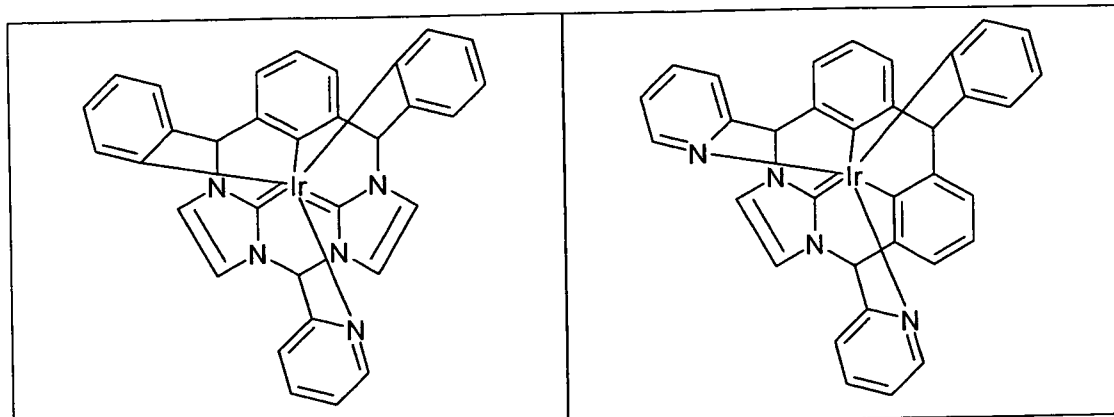
(207)

30

35



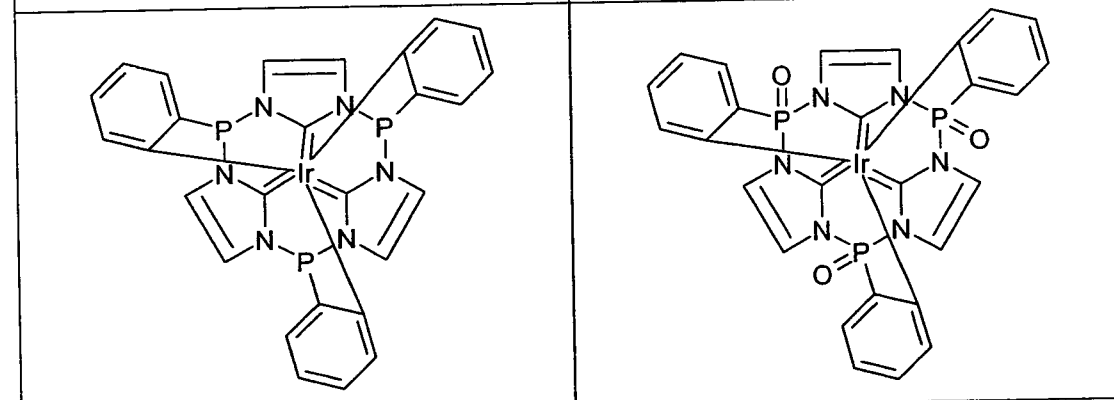
5



(214)

(215)

10

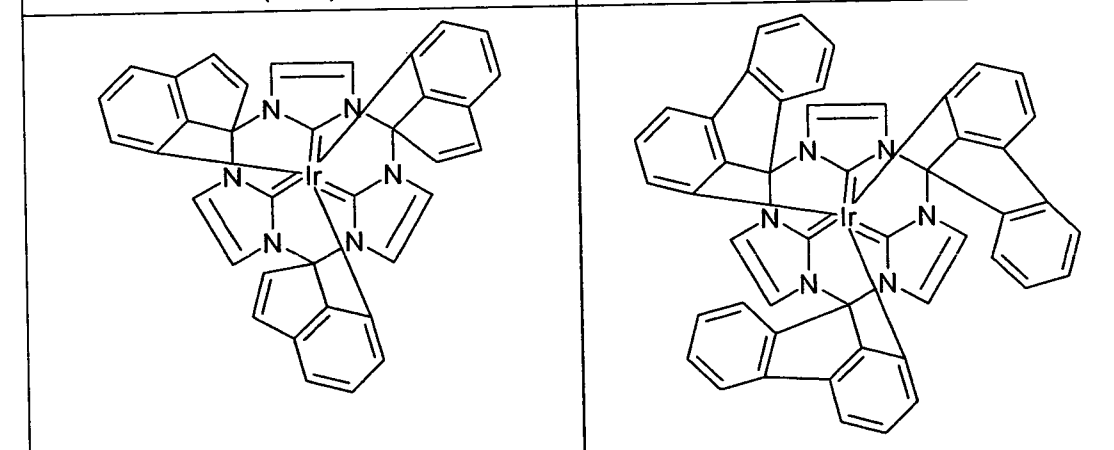


15

(216)

(217)

20



25

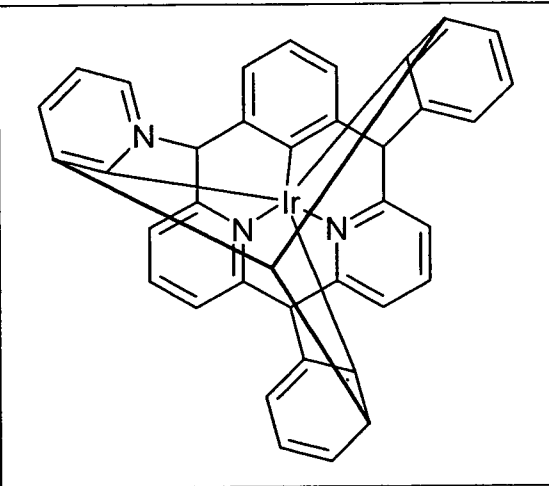
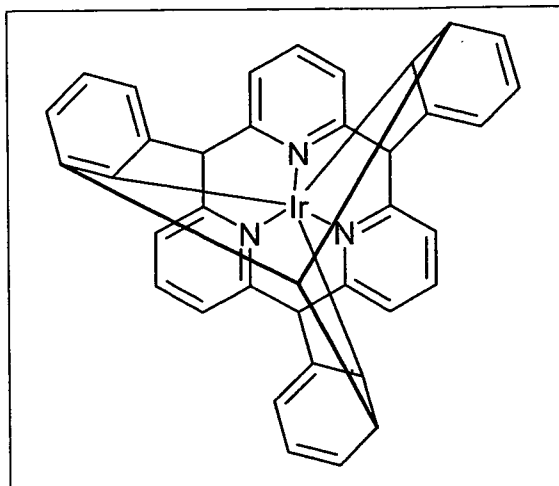
(218)

(219)

30

35

5

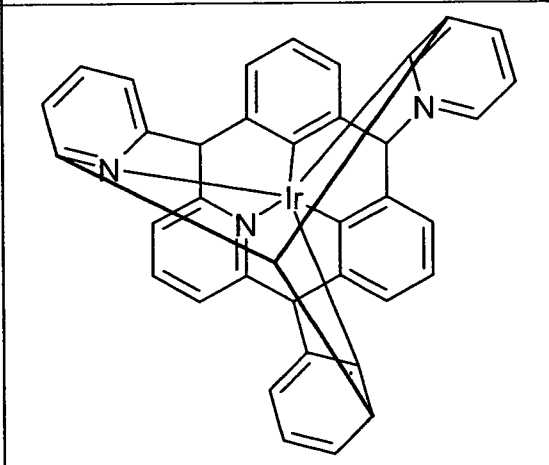
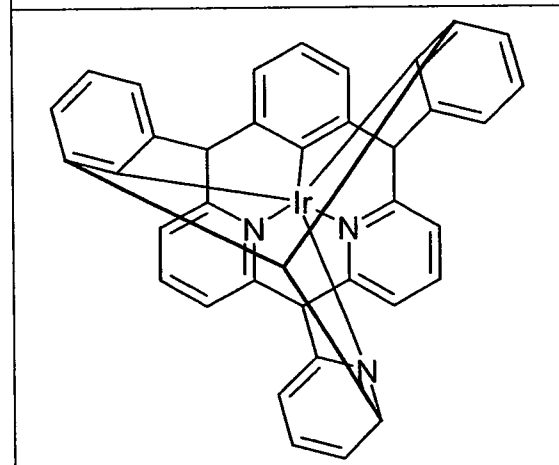


10

(220)

(221)

15

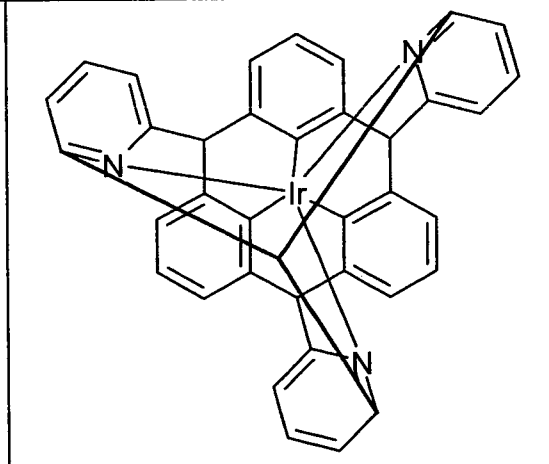
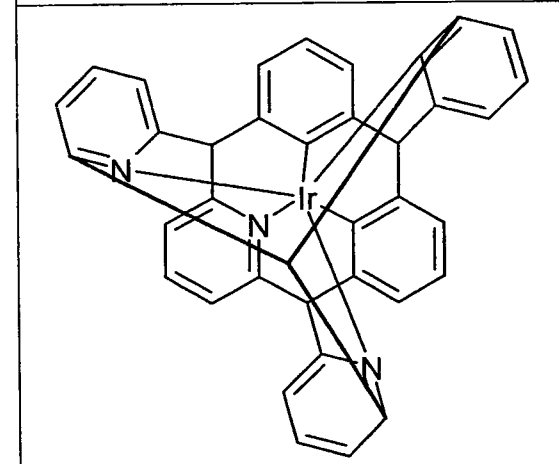


20

(222)

(223)

25



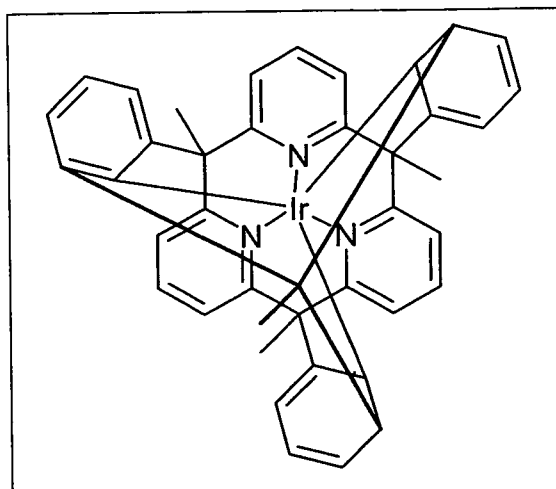
30

(224)

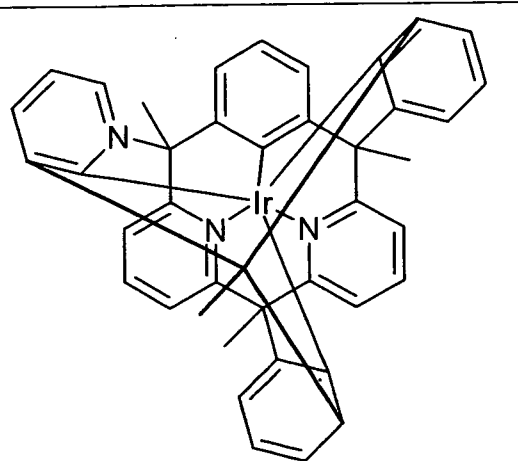
(225)

35

5

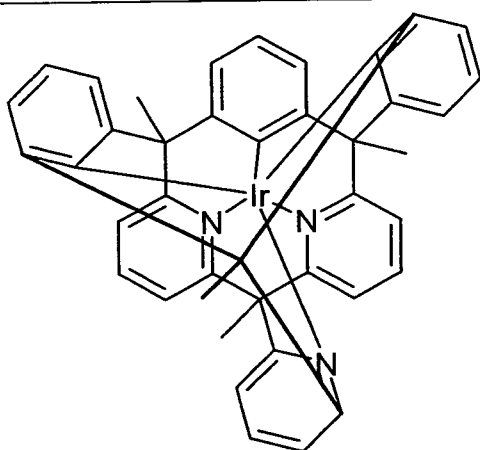


(226)

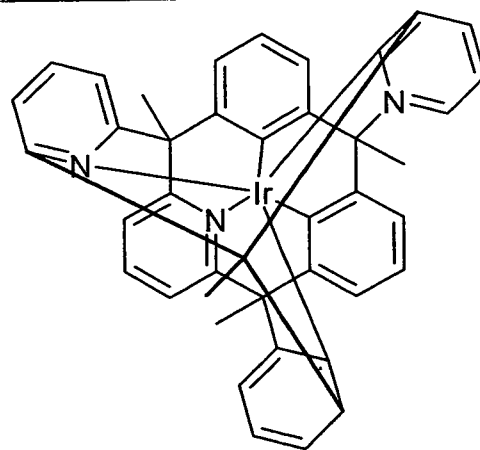


(227)

10



(228)



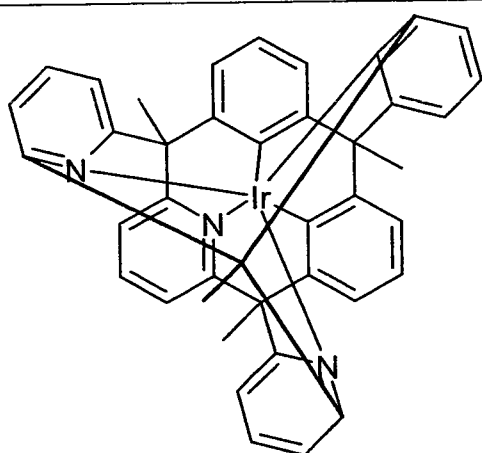
(229)

15

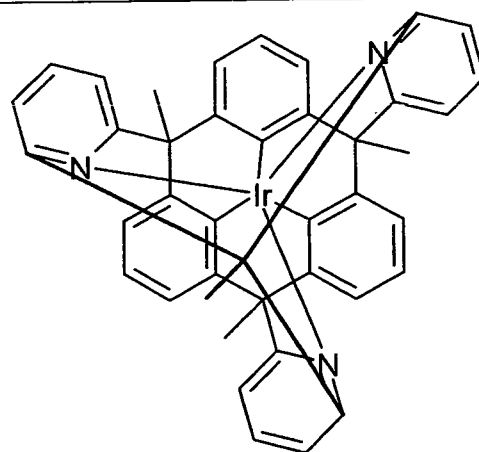
20

25

30



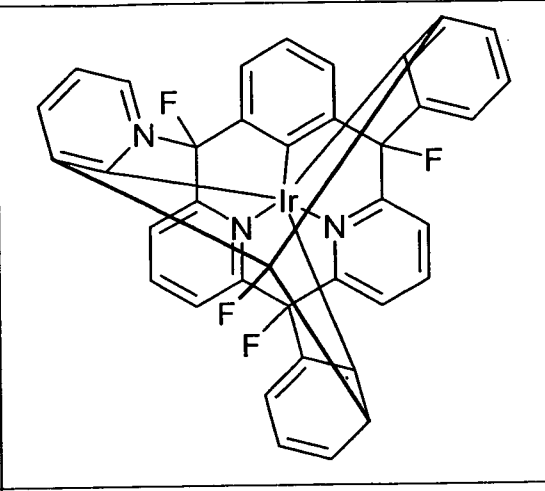
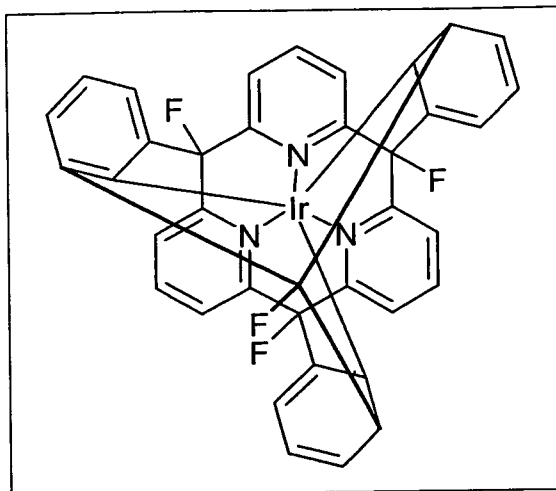
(230)



(231)

35

5

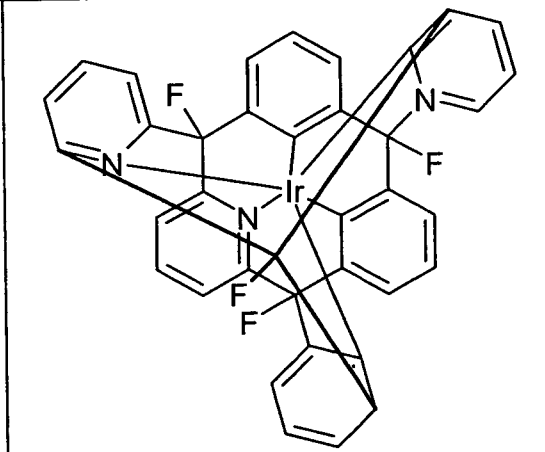
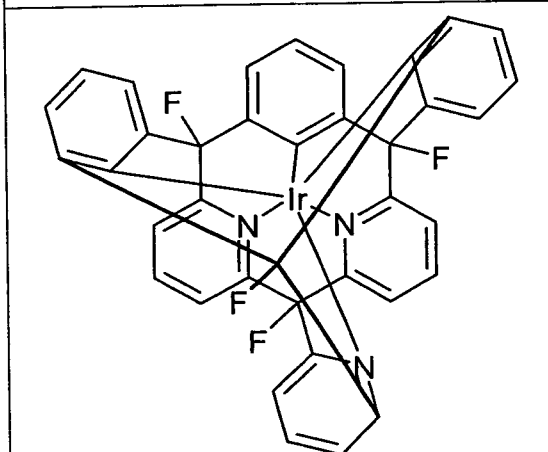


10

(232)

(233)

15

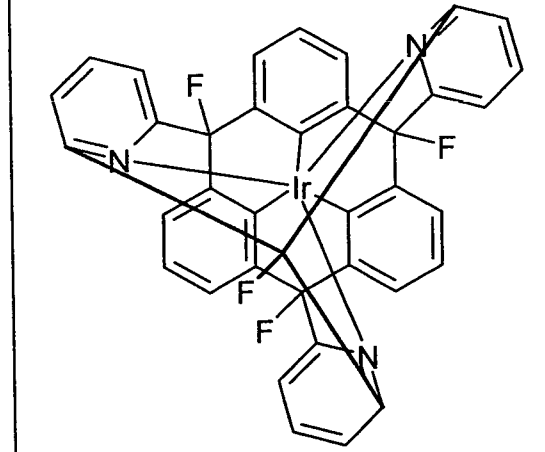
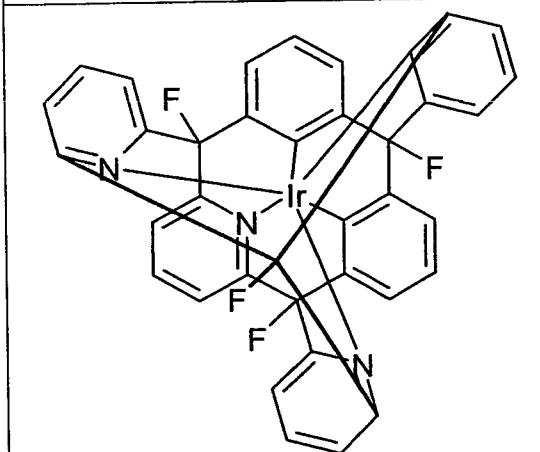


20

(234)

(235)

25



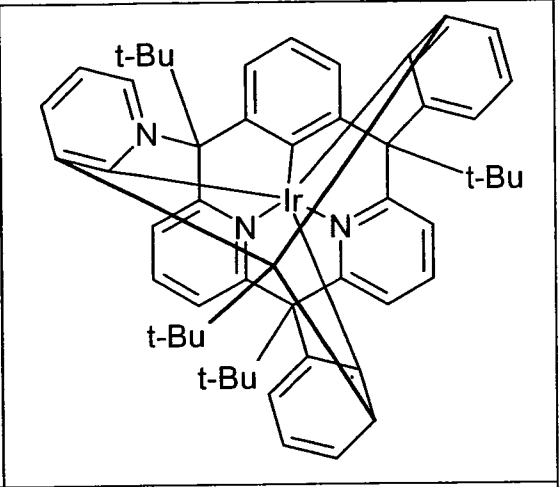
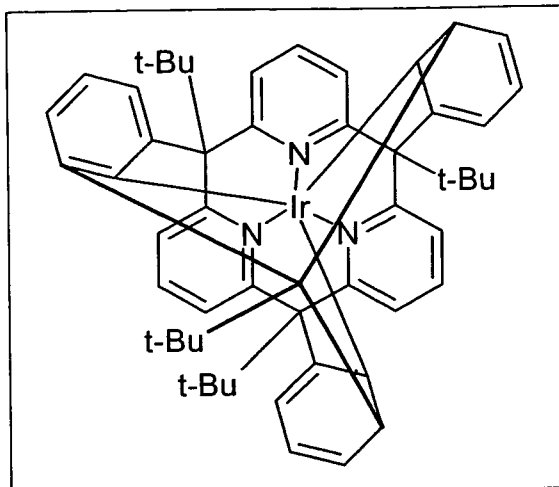
30

(236)

(237)

35

5

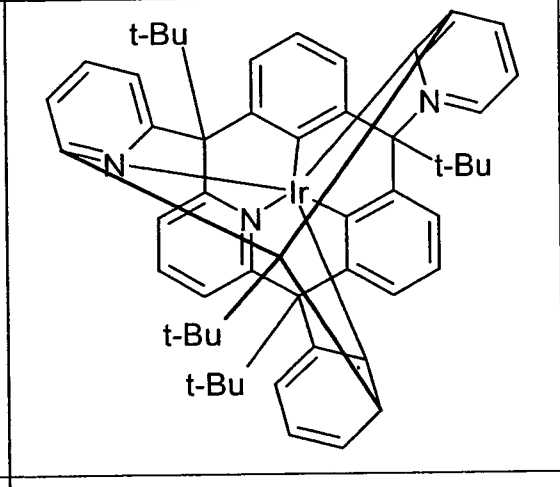
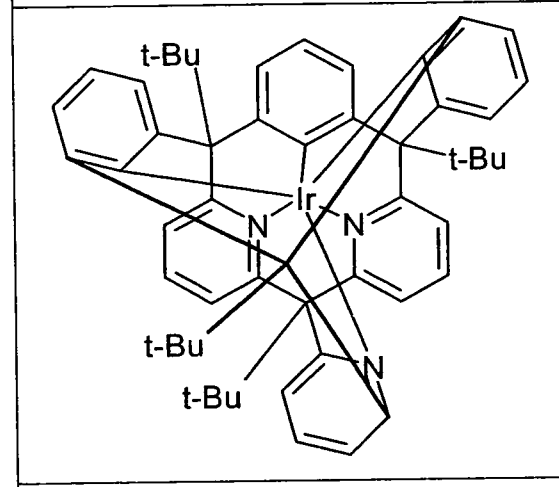


10

(238)

(239)

15

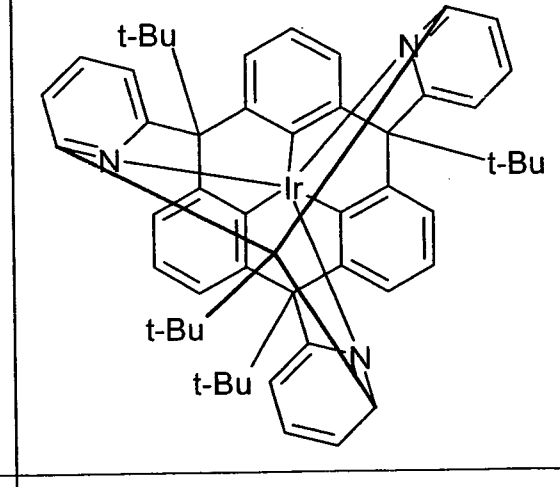
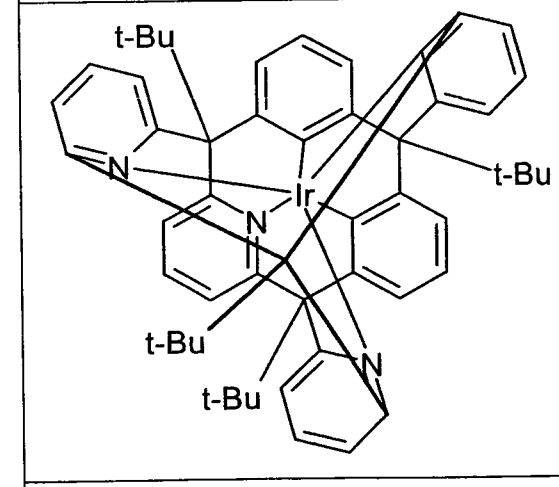


20

(240)

(241)

25



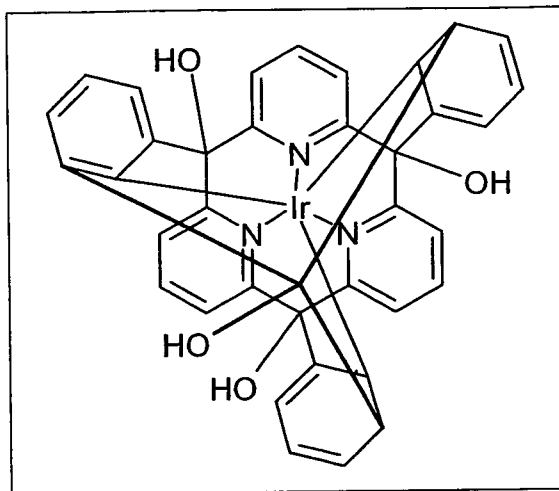
30

(242)

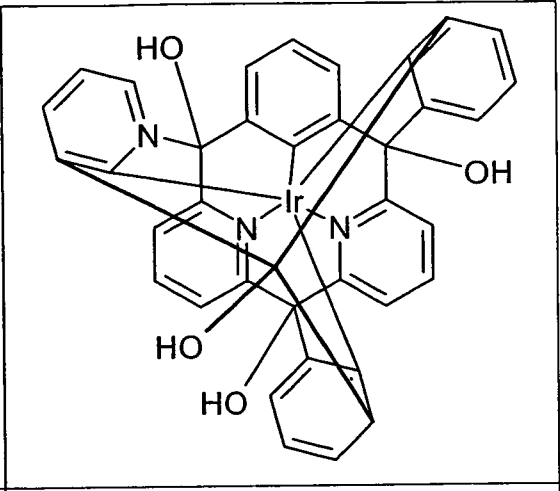
(243)

35

5

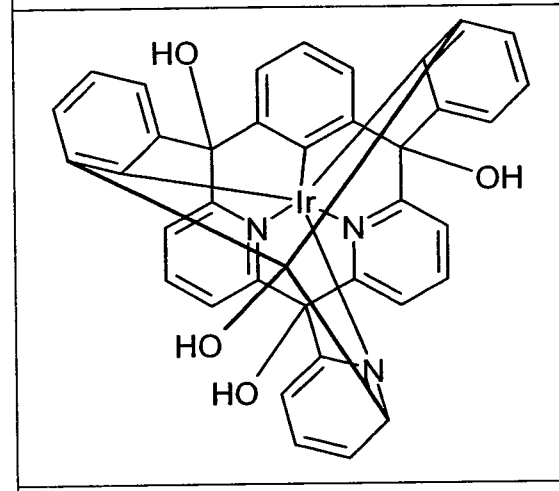


(244)

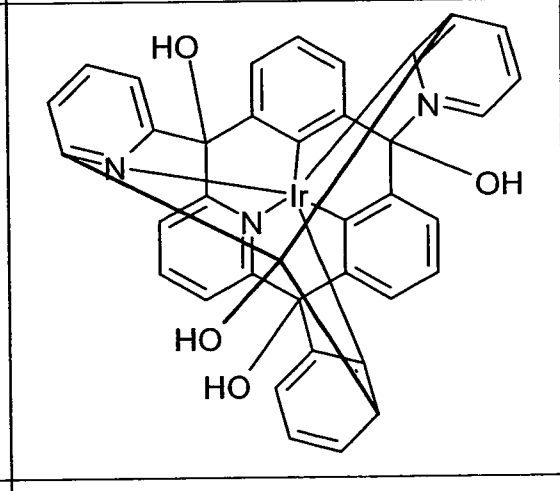


(245)

10



(246)



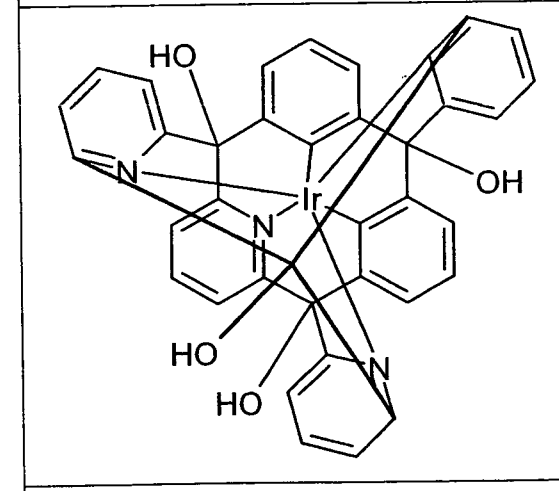
(247)

15

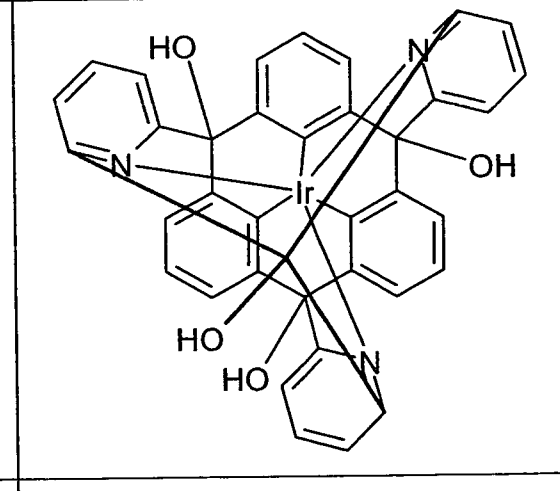
20

25

30



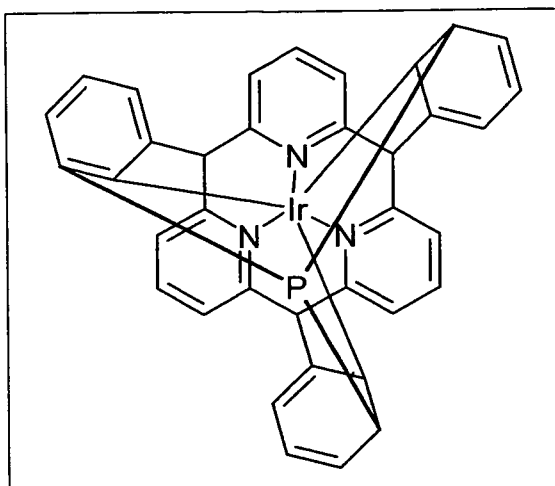
(248)



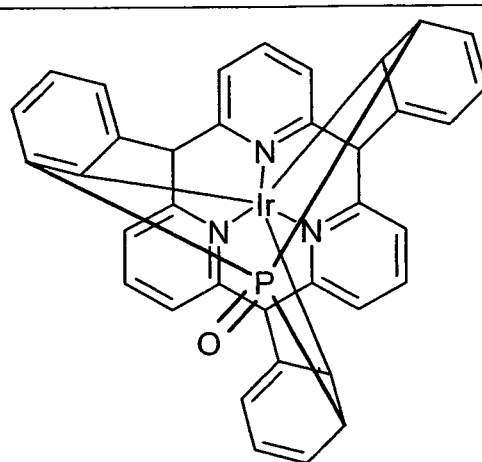
(249)

35

5

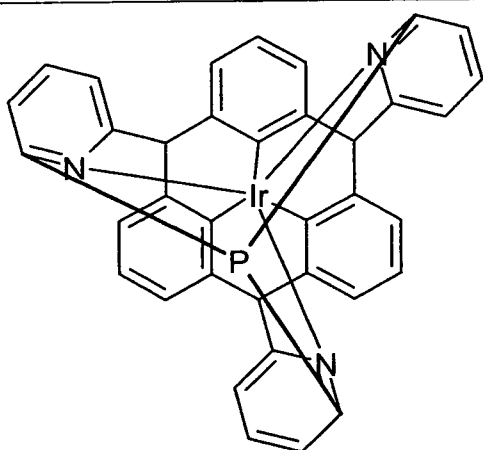


(250)

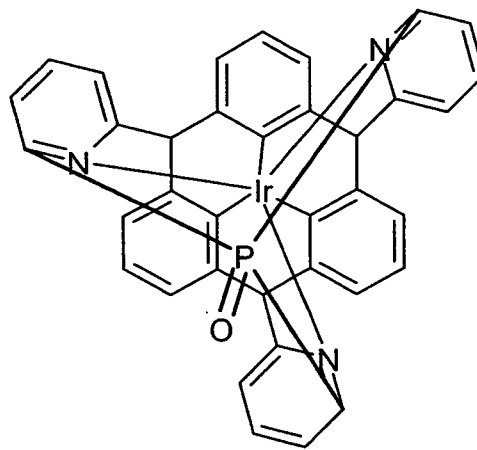


(251)

10



(252)



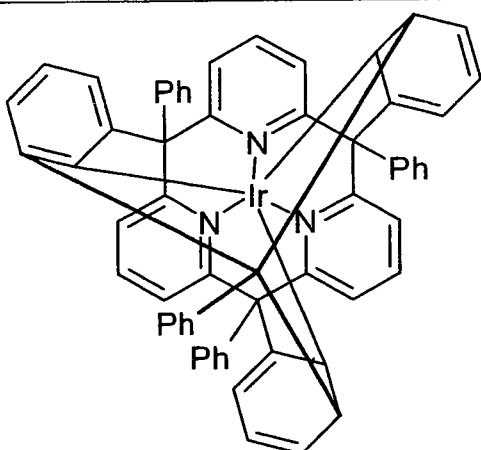
(253)

15

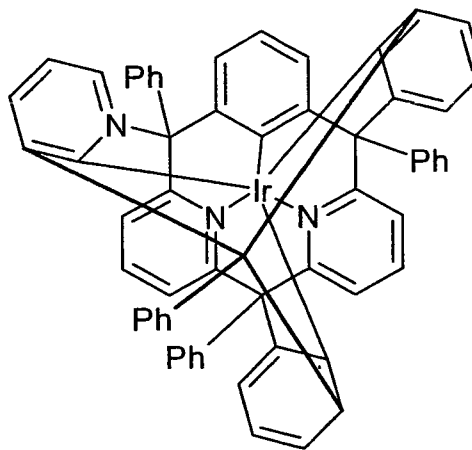
20

25

30

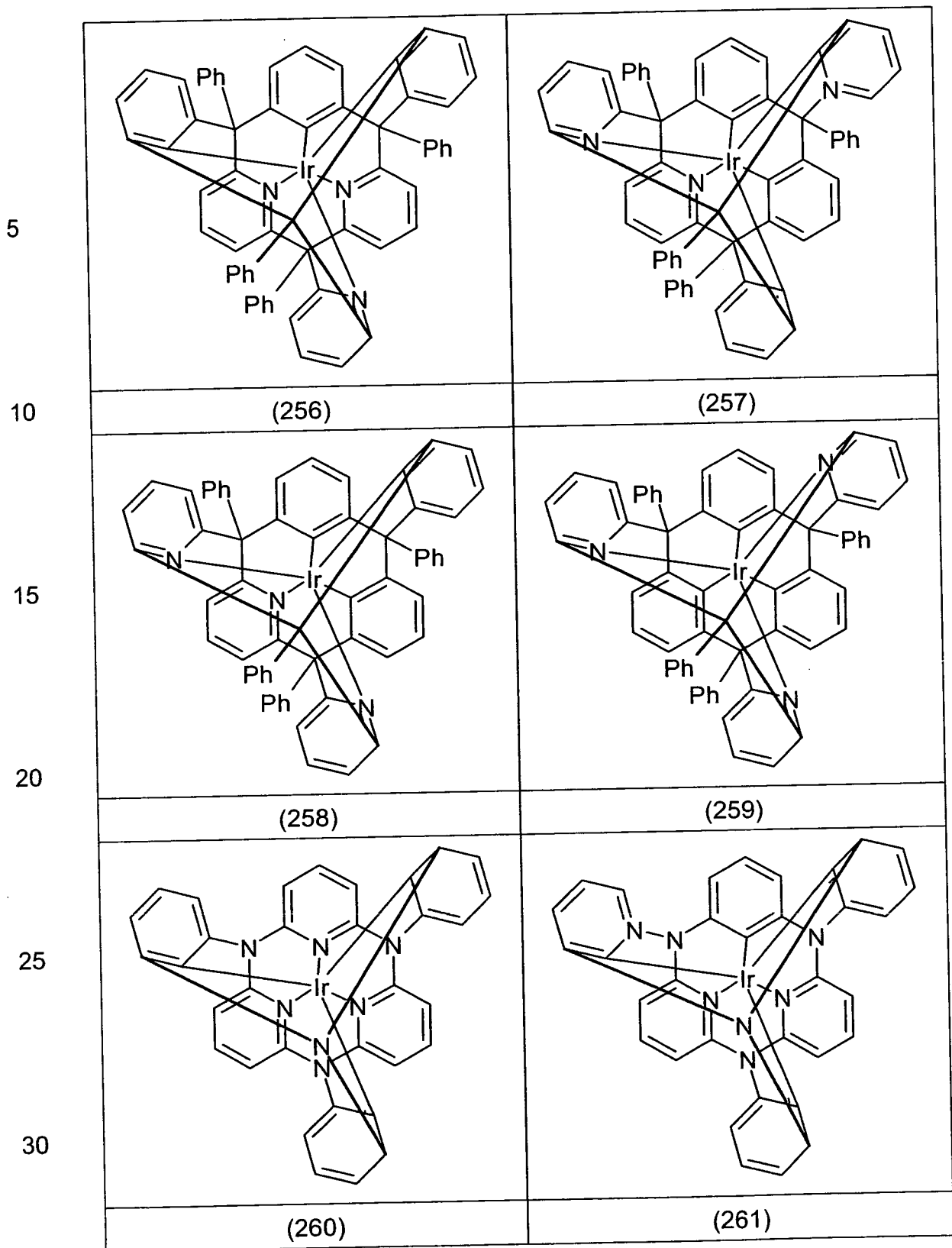


(254)

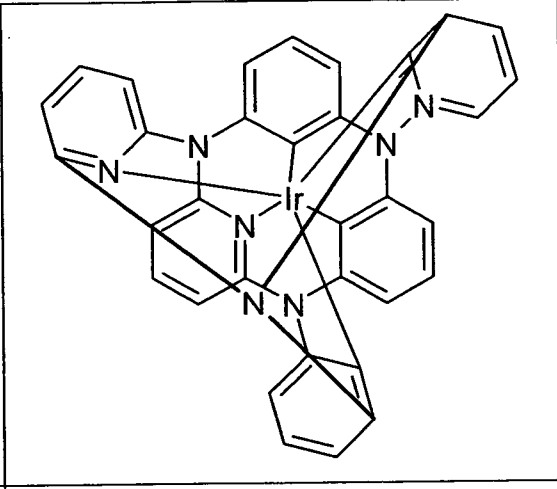
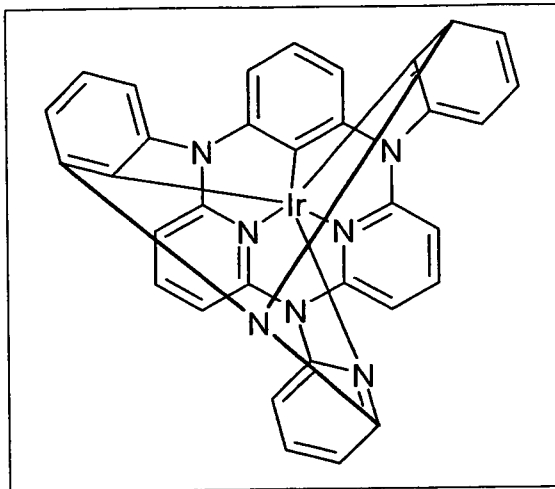


(255)

35



5

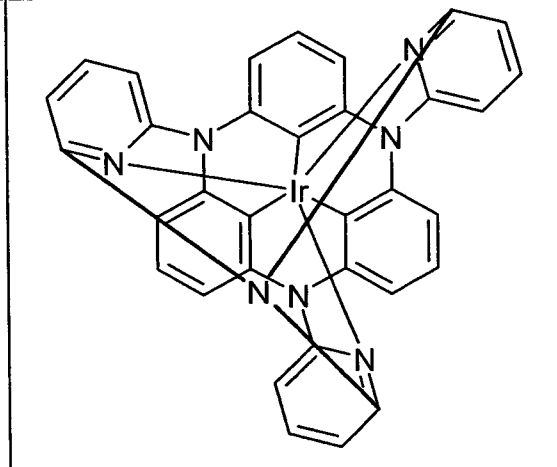
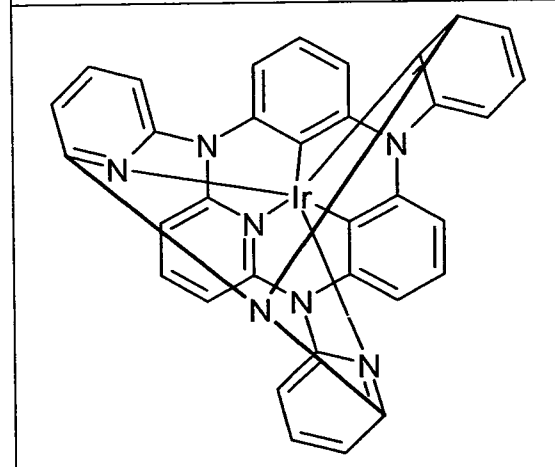


10

(262)

(263)

15

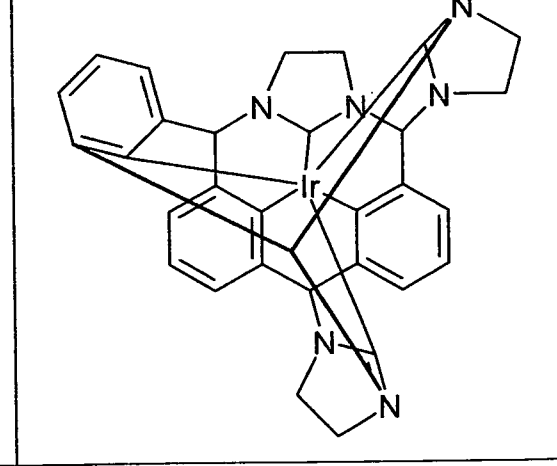
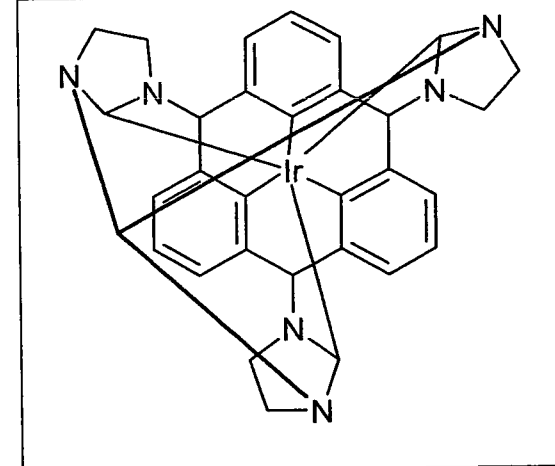


20

(264)

(265)

25



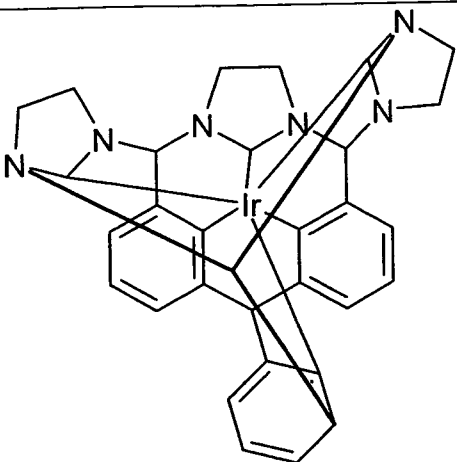
30

(266)

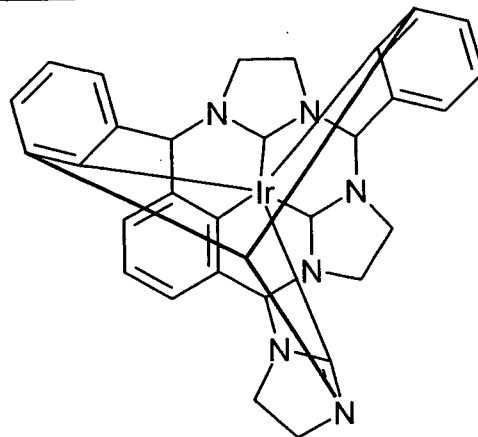
(267)

35

5

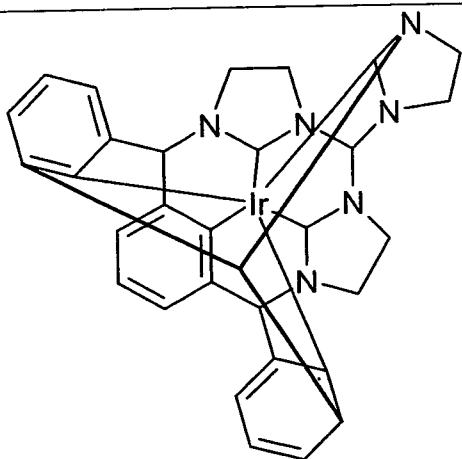


(268)

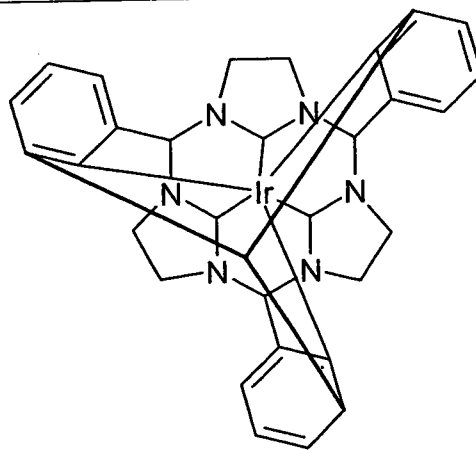


(269)

10



(270)



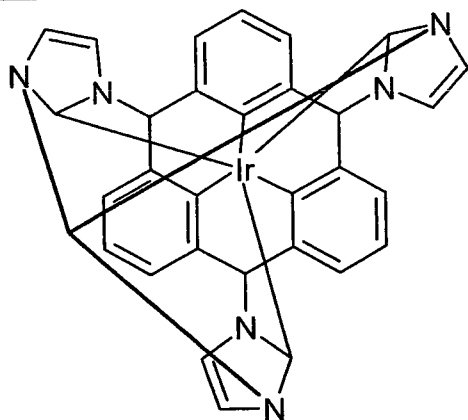
(271)

15

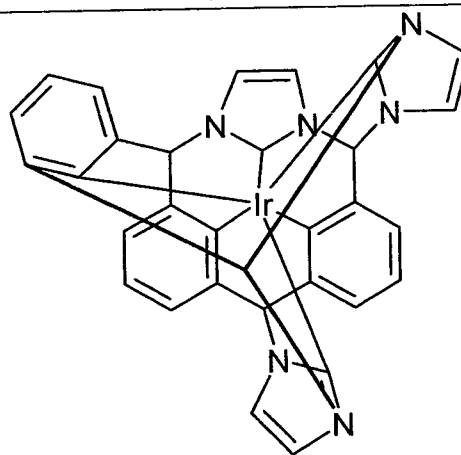
20

25

30

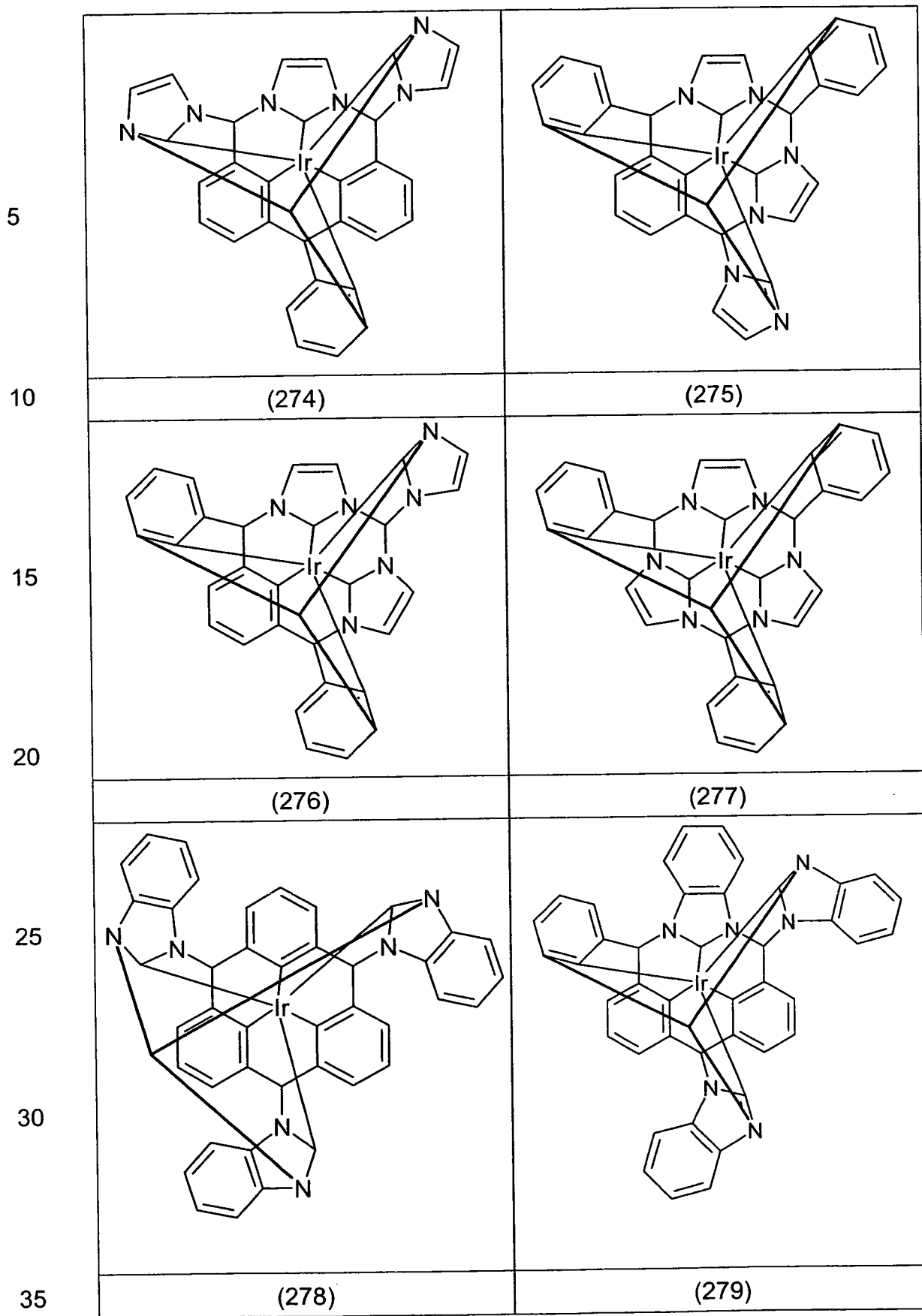


(272)

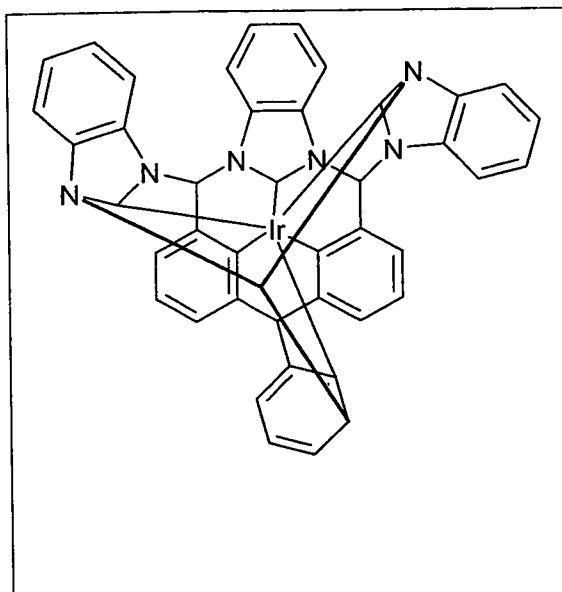


(273)

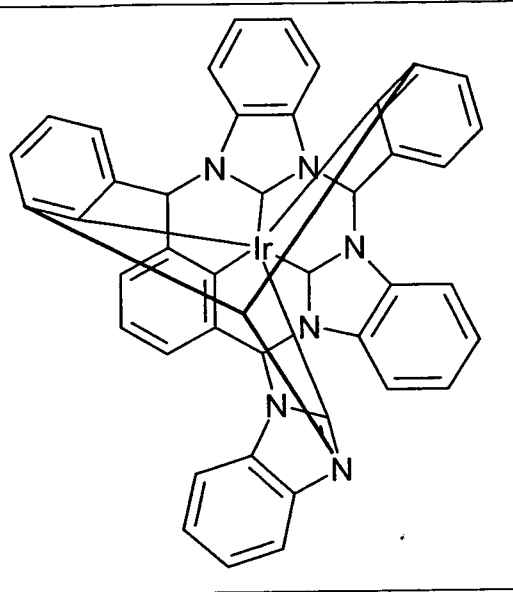
35



5

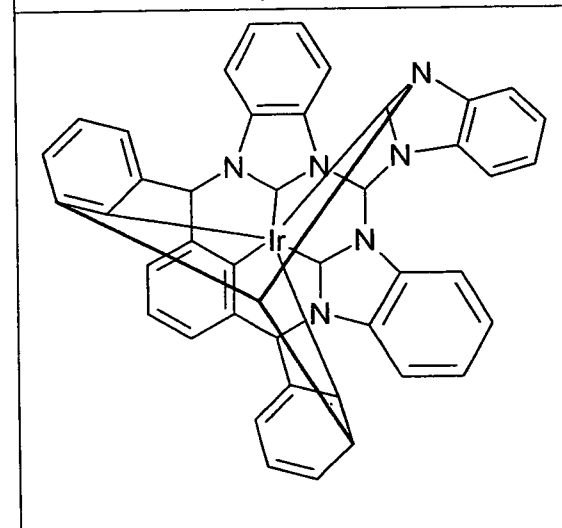


(280)

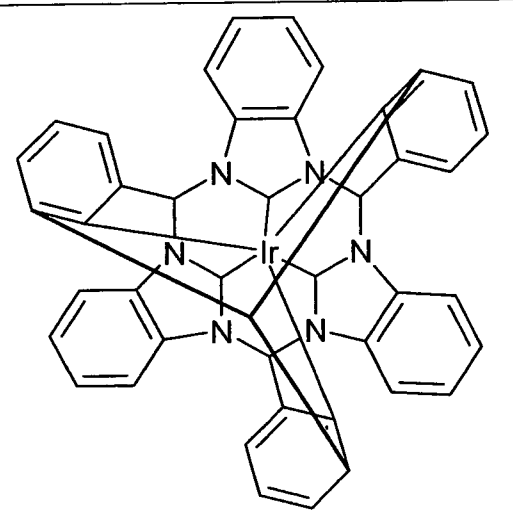


(281)

15



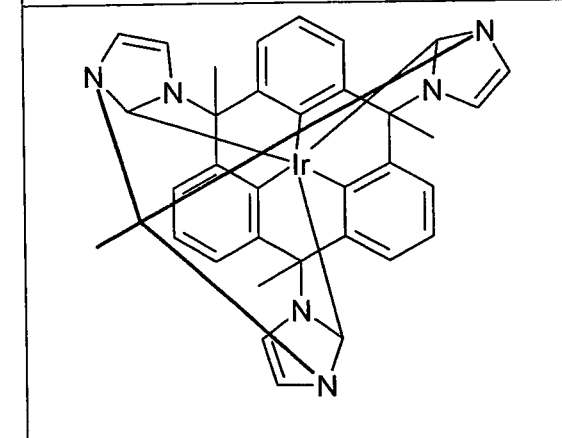
(282)



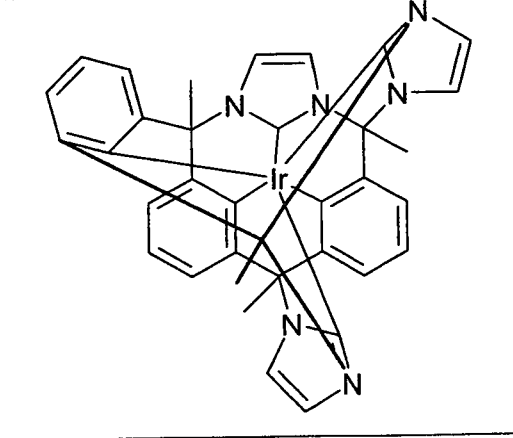
(283)

20

25

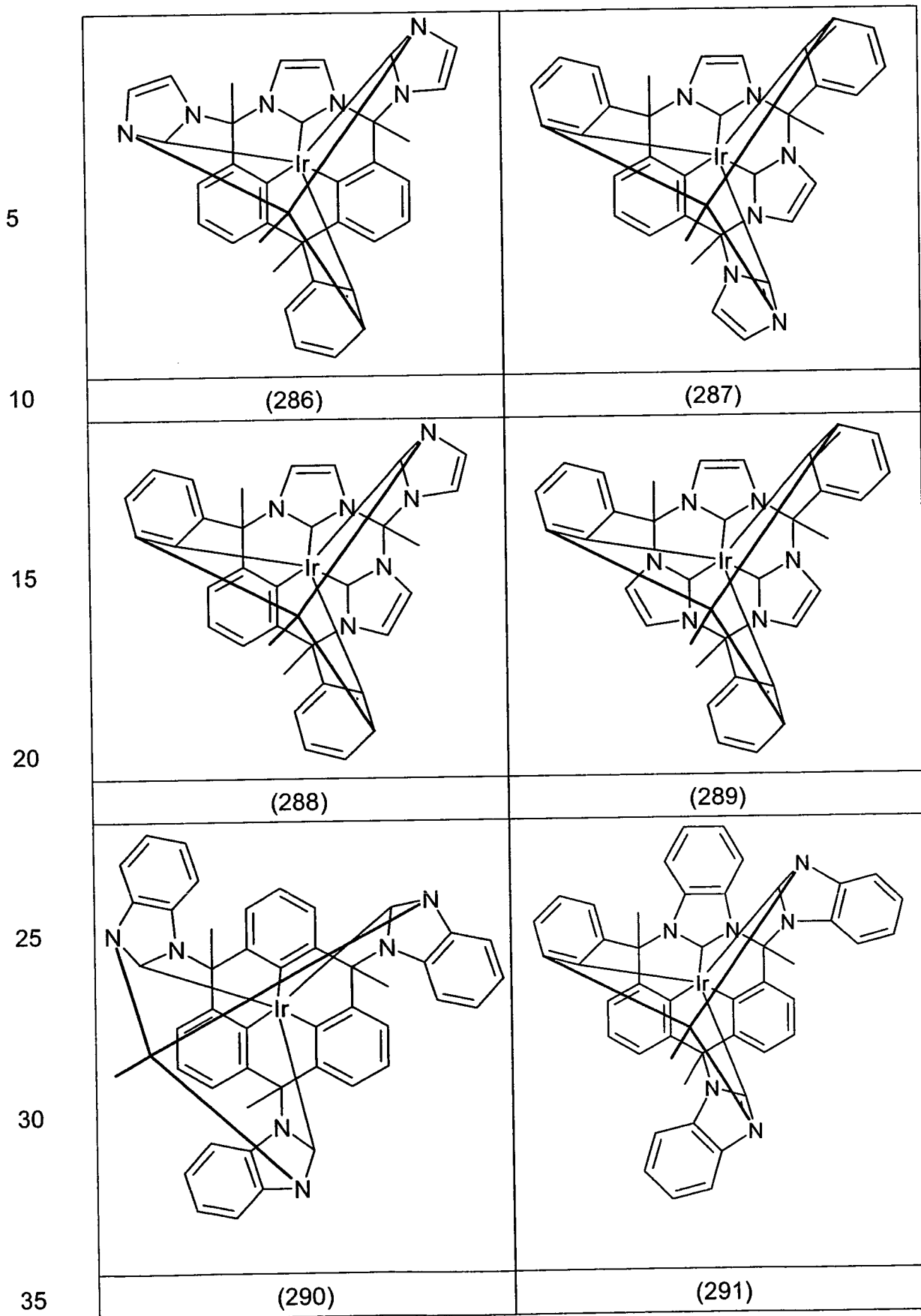


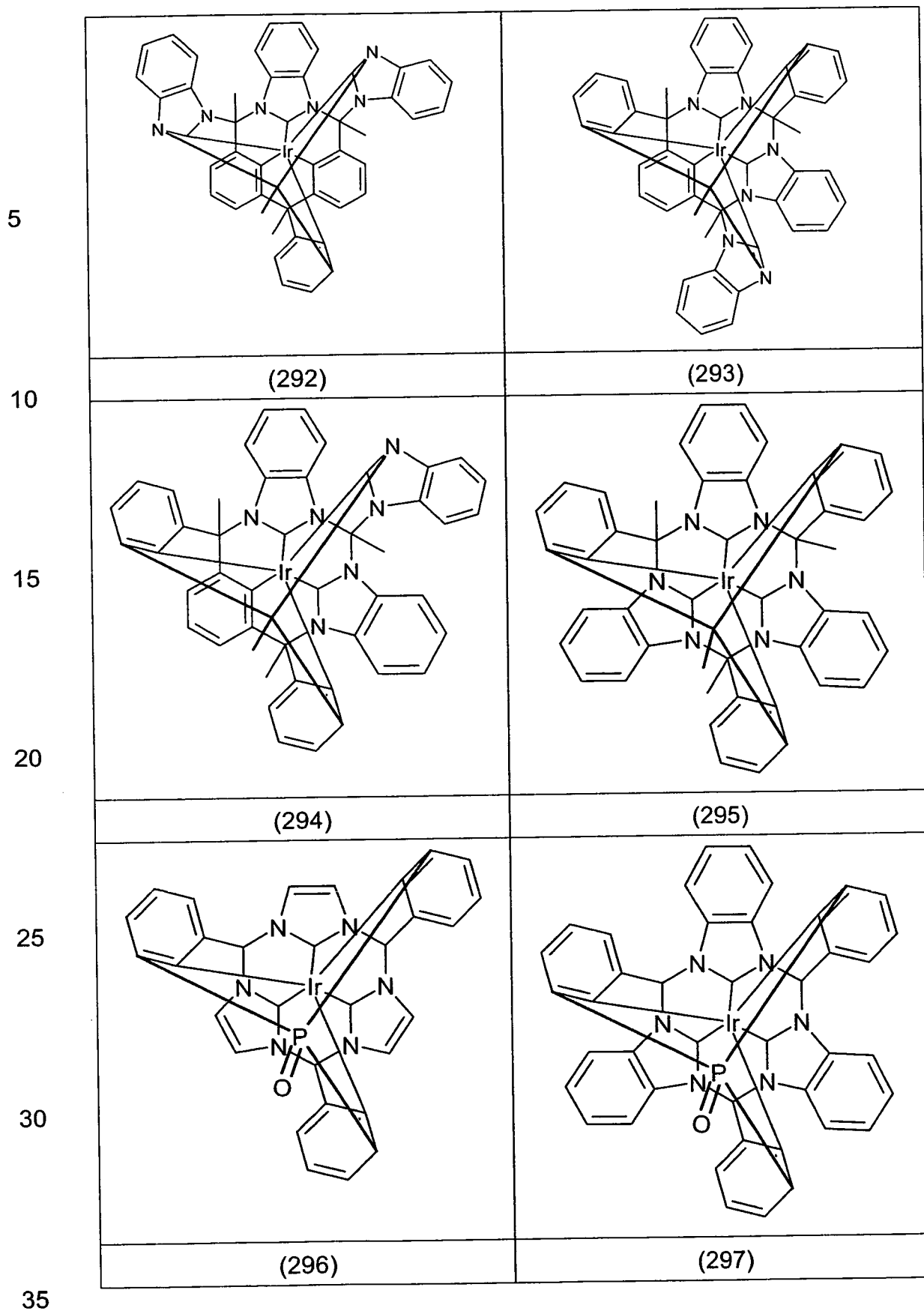
(284)

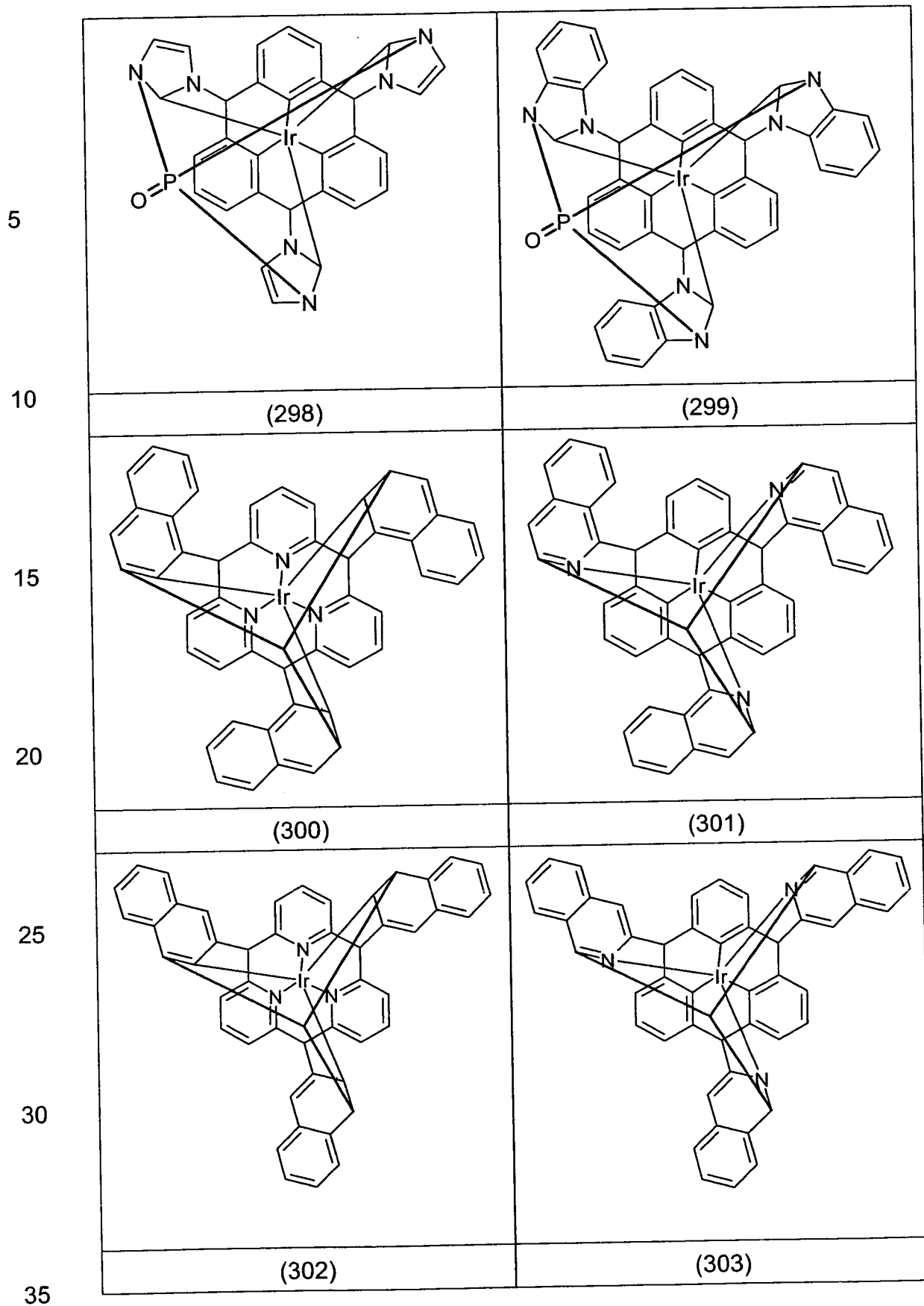


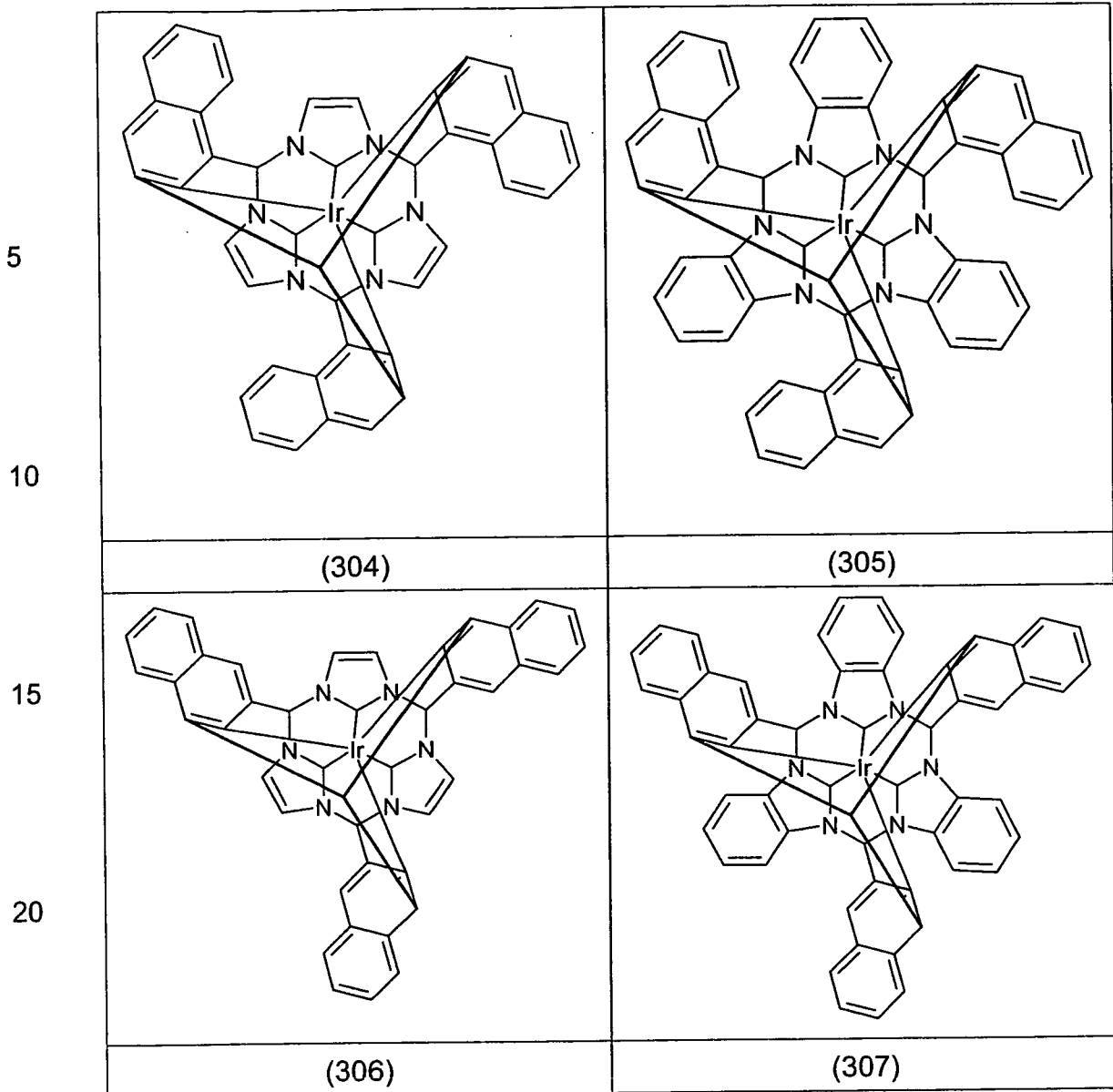
(285)

35









25

Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel (1) bzw. Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen werden in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet. 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. Für diese Funktionen zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Eigenschaften, insbesondere als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, wie

35

im Folgenden noch näher ausgeführt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

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, Excitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder
10 organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere
15 emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima
20 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. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für
25 den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische elektronische Vorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten
30 Ausführungsformen als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Metall M ein Übergangsmetall ist, insbesondere Iridium.

35 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) 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) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Geeignete Matrixmaterialien sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008033943.1, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008036982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746, oder Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102007053771.0. Weiterhin eignen sich als Matrixmaterialien die Verbindungen gemäß der Formel (1) der vorliegenden Anmeldung, wie unten noch näher ausgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Metall M ein Hauptgruppenmetall ist, insbesondere Aluminium, Gallium oder Indium.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder
5 mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand oder aus einem MLCT-Mischzustand. Im Sinne der vorliegenden
10 Erfindung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe, insbesondere alle lumineszierenden Iridium- und Platinkomplexe, als Triplettemitter angesehen werden. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und
15 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend
20 enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

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

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008015526.8 entnommen werden. Weiterhin eignen sich als Emitter die oben aufgeführten Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Metall M ein Hauptgruppenmetall ist, insbesondere ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, Aluminium, Gallium oder Indium. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als Lochtransportmaterial in einer Lochtransportschicht und/oder als Elektronenblockier- bzw. Exzitonenblockiermaterial in einer Exzitonenblockierschicht eingesetzt.

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

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

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

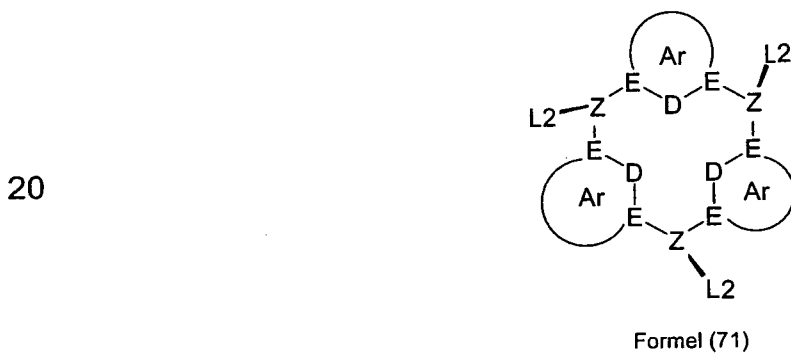
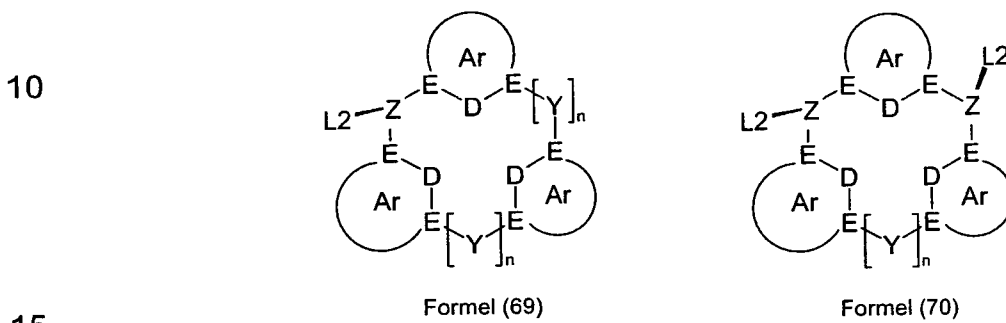
20 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

25 Die bevorzugten Metallkomplexe der Formeln (4) bis (7) und (6a) sind neu und sind daher ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dabei gelten die oben für die organischen elektronischen Vorrichtungen aufgeführten Bevorzugungen ganz analog auch für die erfindungsgemäßen Metallkomplexe.

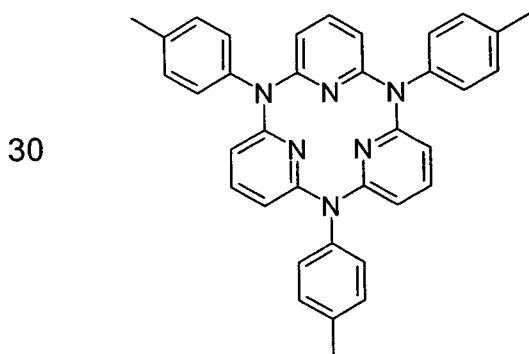
30 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß den Formeln (4) bis (7) bzw. (6a) durch Umsetzung des entsprechenden freien Liganden

gemäß Formel (2) bzw. gemäß den folgenden Formeln (69) bis (71) mit Metallverbindungen der oben aufgeführten Formeln (66), (67) oder (68).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (69) bis (71). Diese Verbindungen sind die freien Liganden der erfindungsgemäßen Metallkomplexe der Formeln (4) bis (6) und sind somit eine wertvolle Zwischenstufe zur Synthese der erfindungsgemäßen Metallkomplexe:



25 wobei die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen ist:



Dabei haben die Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen, wobei die Gruppen D bzw. L2, wenn sie im Komplex als anionische Gruppen an das Metall M binden, noch zusätzlich jeweils ein Wasserstoffatom tragen. Weiterhin gelten für die freien Liganden ganz analog dieselben Bevorzugen, wie oben für die Metallkomplexe beschrieben.

5

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

15

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7), wobei ein oder mehrere Bindungen des Komplexes gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) bildet der Komplex daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in
20 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.

25

Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten ganz analog dieselben Bevorzugen wie oben beschrieben.

30

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. Formel (3) bis (7) bevorzugt zu 0.01 bis 50 mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 20 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder
35 WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107

oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß
5 WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Der Anteil dieser Einheiten insgesamt liegt bevorzugt im Bereich von mindestens 50 mol%. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche
10 basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Metallkomplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren
15 gemäß SUZUKI oder mit primären oder sekundären Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die erfindungsgemäßen organischen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der
20 Technik aus:

1. Im Gegensatz zu vielen Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen
25 Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen
30 eine exzellente Lebensdauer auf.
3. Es sind blau phosphoreszierende Komplexe zugänglich, welche eine tiefblaue Emissionsfarbe und bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine hohe Lebensdauer aufweisen. Dies ist
35 ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik, da bis-

- 90 -

lang blau phosphoreszierende Vorrichtungen nur mit schlechten Farbkoordinaten und insbesondere einer schlechten Lebensdauer zugänglich waren.

- 5 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven.

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

10

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 Komplexe herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

15

Beispiele:

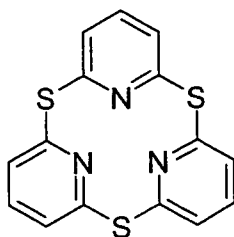
20

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Synthesen der folgenden Liganden 1 bis 4 erfolgt gemäß der angegebenen Literatur:

25

Ligand 1:

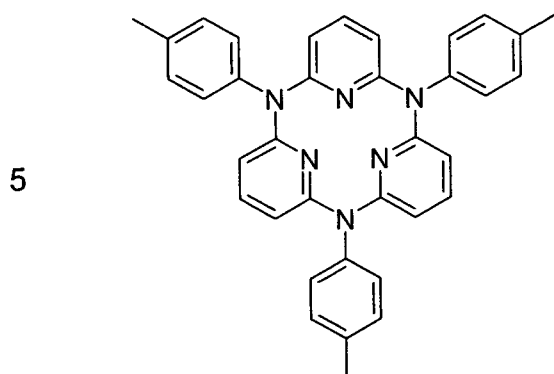
30



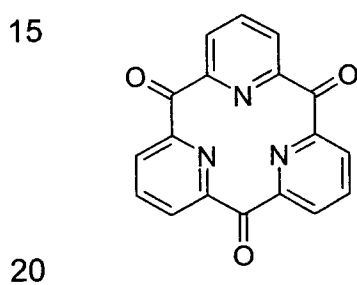
M. Tatazona *et al.*, *Macromolecules* **1992**, 25, 5020.

35

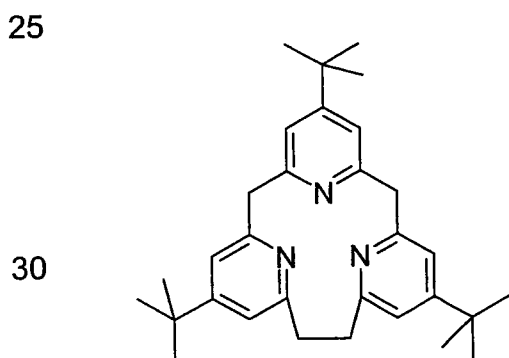
- 91 -

Ligand 2:

Y. Suzuki *et al.*, *Synlett* **2005**, 2, 263.

Ligand 3:

G. R. Newkome *et al.*, *Heterocycles* **1978**, 9 (11), 1555.

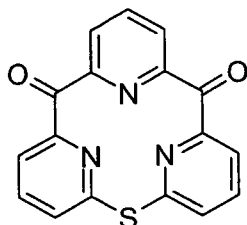
Ligand 4:

A. N. Vedernikov *et al.*, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4806.

35

Weitere Ligandensynthesen:**Beispiel 1: Synthese von Ligand 5**

5



10

Eine Lösung von 26.8 g (50 mmol) 2,6-Bis[2-(6-bromo-2-pyridinyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-pyridin (synthetisiert gemäß G. R. Newkome *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108(19)*, 6074) und 2.0 g (50 mmol) wasserfreies Natriumhydrogensulfid in 300 ml 1,2-Propandiol wird 16 h bei 120 °C gerührt. Nach Erkalten gießt man in 500 ml Wasser ein und rührt 12 h nach. Man saugt vom Feststoff ab, nimmt diesen in einem Gemisch aus 50 ml Ethanol und 50 ml konz. Salzsäure auf und kocht 48 h unter Rückfluss. Dann entfernt man das Ethanol im Vakuum, stellt mit festem Kaliumhydroxid alkalisch, extrahiert dreimal mit 50 ml Dichlormethan, wäscht die vereinigten Extrakte mit 100 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt zur Trockene ein. Der ölige Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Aceton / Triethylamin 98:2) und dann aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 2.2 g (7 mmol), 13.9 %. Reinheit 97 % ig nach ¹H-NMR.

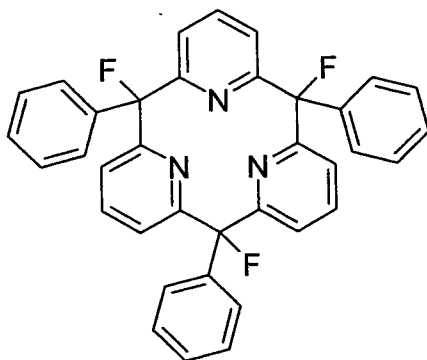
15

20

25

Beispiel 2: Synthese von Ligand 6

30



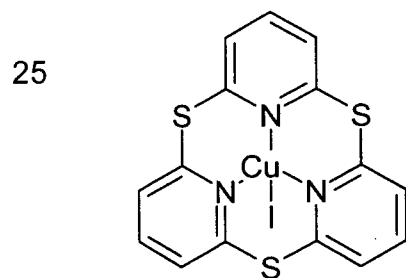
35

- 93 -

Eine Suspension von 8.3 g (20 mmol) des Komplexes Ligand 3–CuCl (Darstellung: siehe Beispiel 5) in 200 ml THF wird unter gutem Rühren bei -78 °C mit 20 ml (20 mmol) einer Lösung von Kaliumtriethylborhydrid (1 N in THF) versetzt und 10 min. nachgerührt. Anschließend tropft man 40 ml (80 mmol) einer Lösung von Phenyllithium (2 N in Di-n-butylether) zu, rührt 1 h bei -78 °C nach und lässt dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Man versetzt mit 50 ml einer 2 N wässrigen Natriumcyanid-Lösung, rührt 12 h bei Raumtemperatur, trennt die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man löst den Rückstand in 200 ml Chloroform, filtriert von unlöslichen Anteilen ab, tropft eine Lösung von 32.0 g (240 mmol) Dimethylaminoschwefeltrifluorid in 200 ml Chloroform zu und erhitzt 30 min. unter Rückfluss. Nach Erkalten wird tropfenweise mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert, dann mit 250 ml 4 N Natronlauge alkalisch gestellt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Einengen der organischen Phase im Vakuum auf ca. 10 ml wird mit 50 ml Methanol versetzt. Nach 12 h Stehen werden die Kristalle abgesaugt und erneut aus Chloroform / Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 5.2 g (9 mmol), 46.8 %. Reinheit 97 %ig nach ¹H-NMR.

20 **Synthese der Metallkomplexe:**

Beispiel 3: Synthese des Komplexes Ligand 1–CuI



Eine Suspension von 3.3 g (10 mmol) Ligand 1, 1.9 g (10 mmol) Kupfer(I)-iodid und 50 g Glasperlen (4 mm Durchmesser) in 200 ml Dichlormethan wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert von den Glasperlen über ein grobes Sieb ab, engt das Dichlormethan im Vakuum auf ca. 20 ml ein, versetzt tropfenweise mit 50 ml Ethanol, rührt 2 h nach, filtriert von

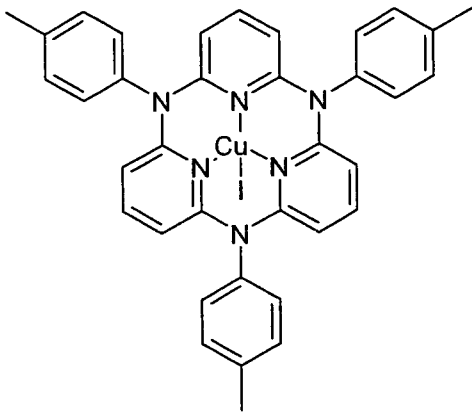
35

- 94 -

den orange-farbenen Kristallen ab, wäscht diese zweimal mit je 20 ml Ethanol und kristallisiert aus DMSO um. Ausbeute: 4.7 g (9.1 mmol), 90.1 %. Reinheit > 99 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel 4: Synthese des Komplexes Ligand 2–CuI

5

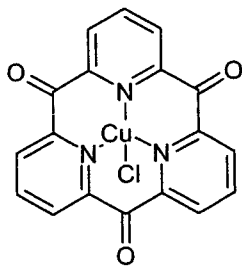


10

15

Darstellung analog zu Beispiel 3, wobei 5.5 g (10 mmol) Ligand 2 eingesetzt werden. Ausbeute: 5.5 g (7.5 mmol), 74.6 %. Reinheit > 99 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

20

Beispiel 5: Synthese des Komplexes Ligand 3–CuCl

25

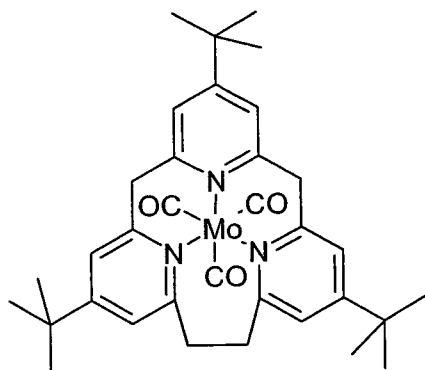
30

Darstellung analog zu Beispiel 3, wobei 3.2 g (10 mmol) Ligand 3 eingesetzt werden. Ausbeute: 3.9 g (9.3 mmol), 93.3 %. Reinheit > 98 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

35

Beispiel 6: Synthese des Komplexes Ligand 4–Mo(CO)₃

5



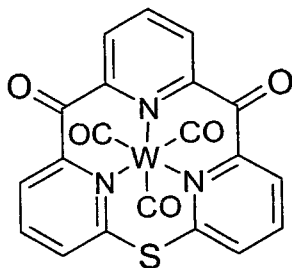
10

Eine Lösung von 2.3 g (5 mmol) Ligand 4 und 1.4 g (5 mmol) Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl in 50 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und unter Rühren mit 50 ml Hexan versetzt. Nach 12 h werden die Kristalle abgesaugt und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Ausbeute: 2.6 g (4.1 mmol), 81.8 %. Reinheit > 99 %ig nach ¹H-NMR.

15

Beispiel 7: Synthese des Komplexes Ligand 5–W(CO)₃

20

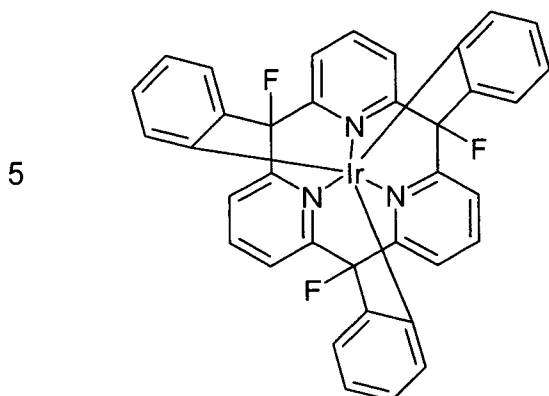


25

Eine Lösung von 1.6 g (5 mmol) Ligand 5, 1.8 g (5 mmol) Wolframhexacarbonyl und 10 mg Palladium(II)oxid in 50 ml Toluol wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Lösung über Celite filtriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird aus Dichlormethan / Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1.6 g (2.7 mmol), 54.0 %. Reinheit > 99 %ig nach ¹H-NMR.

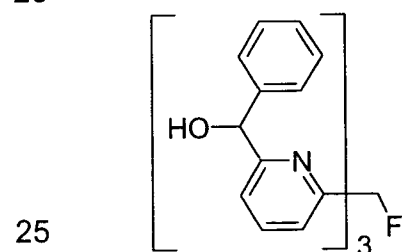
30

35

Beispiel 8: Synthese des Komplexes Ligand 6-Ir

Ein Gemisch aus 2.8 g (5 mmol) Ligand 6, 1.5 g (5 mmol) Iridium(III)chlorid Hydrat und 10 ml Ethylenglykol wird 48 h bei 190 °C gerührt. Nach Erkalten wird mit 100 ml Wasser versetzt, der braune Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und dann an neutralem Alox mit Dichlormethan / THF (1:1) chromatographiert. Ausbeute: 820 mg (1.1 mmol), 22.0 %. Reinheit > 99 %ig nach ¹H-NMR.

15

Beispiel 9: Ligand 7-Ir**a) Synthese der Vorstufe des Liganden:**

Eine Lösung von 53.6 g (100 mmol) Tris-(6-brompyrid-2-yl)fluormethan [760177-68-2] in 1500 ml THF wird unter gutem Rühren bei -78 °C tropfenweise während 10 min. mit 120 ml n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt, weitere 30 min. bei -78 °C gerührt und dann tropfenweise mit 32.0 ml (315 mmol) Benzaldehyd versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum komplett eingengt. Ausbeute: 54.3 g (93 mmol),

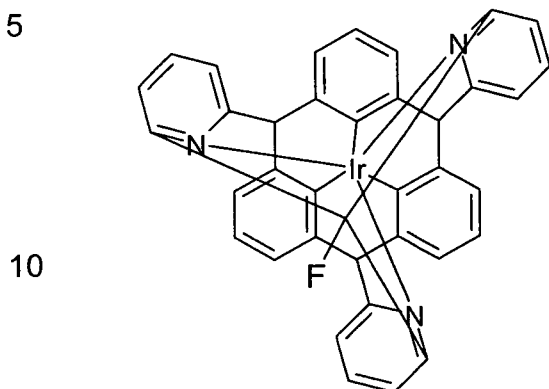
30

35

- 97 -

93.0 %, ca. 90 %ig nach $^1\text{H-NMR}$ (Diastereomerengemisch). Das so erhaltene zähe Öl wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

b) Synthese von Ligand 7-Ir:



15 Eine Mischung von 5.8 g (10 mmol) der Ligandenvorstufe aus Beispiel 9a) und 2.4 g (5 mmol) Natrium[bis-acetylacetonato-di-chloro-iridium] in 100 ml Ethylenglykol wird unter einem kontinuierlichen Argonstrom 16 h bei 80 °C und dann 24 h bei 140°C gerührt. Nach Erkalten wird die Suspension mit 200 ml Wasser versetzt, der braune Feststoff wird abgeseugt, mit Wasser gewaschen und anschließend bei 70 °C im Stickstoffstrom getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird in 50 ml Eisessig suspendiert, die Suspension wird mit 0.5 ml Schwefelsäure versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der Eisessig im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase wird einmal mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, einmal mit 200 ml Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Dichlormethans wird der Rückstand an Kieselgel mit THF chromatographiert. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird dann zweimal im Hochvakuum ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 340$ °C) sublimiert. Ausbeute: 270 mg (0.37 mmol), 7.5 %, 99.8 %ig nach HPLC.

20

25

30

35

Beispiel 10: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die Herstellung von LEDs erfolgt nach dem im Folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses muss natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst werden.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der OLEDs:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z. B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Bedampfung mit den organischen Schichten werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilin-derivat (PANI) oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT, BAYTRON PTM von BAYER). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht. Die organischen Schichten werden der Reihe nach durch Aufdampfen in einer Hochvakuumanlage aufgebracht. Dabei werden die Schichtdicke der jeweiligen Schicht und die Bedampfungsrate über einen Schwingquarz verfolgt bzw. eingestellt. Es können auch einzelne Schichten aus mehr als einer Verbindung bestehen, d. h. in der Regel ein Wirtsmaterial (host) mit einem Gastmaterial (guest) dotiert sein. Dies wird durch Co-Verdampfung aus zwei bzw. mehreren Quellen erzielt. Auf die organischen Schichten wird noch eine Elektrode aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode als Kathode kontaktiert, und es werden die Device-Parameter bestimmt.

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, werden OLEDs mit folgendem Aufbau 1 erzeugt:

PEDOT 20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen])

- 99 -

- HIM1 20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-p-tolylamino)-spiro-9,9'-bifluoren
(aufgedampft)
- NPB 20 nm 4,4'-Bis(1-naphthyl-phenyl-amino)biphenyl
(aufgedampft)
- 5 mCP 20 nm 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzol (aufgedampft)
dotiert mit 10 %
- Triplett-Emitter erfindungsgemäße Beispiele s. Tabelle
- BCP 5 nm 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin
(aufgedampft)
- 10 AIQ₃ 30 nm (aufgedampft)
- Li / Al 5 nm LiF, darauf 150 nm Al als Kathode.

15 Diese noch nicht optimierte OLED wird standardmäßig charakterisiert. In
Tabelle sind die Effizienz und die Spannung bei 500 cd / m² sowie die
Farbe aufgeführt.

Bsp.	Emitter	Effizienz [cd/A] bei 500 cd / m ²	Spannung [V] bei 500 cd / m ²	Farbe CIE x / y
20 11	Beispiel 6 (Ligand 4- Mo(CO) ₃)	17.8	6.5	0.28 / 0.61
25 12	Beispiel 9 (Ligand 7- Ir)	34.6	4.8	0.32 / 0.64

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, werden weiterhin OLEDs mit
folgendem Aufbau 2 erzeugt:

- 30 PEDOT 20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von
BAYER AG; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen])
- PVK 60 nm (aus Chlorbenzol aufgeschleudert, PVK Mw = 1,100,000
bezogen von Aldrich, Lösung enthaltend 5 Gew.% Emitter
nach Beispiel 4),
- 35 Ba / Ag 10 nm Ba / 150 nm Ag als Kathode.

- 100 -

Diese noch nicht optimierte OLED wird standardmäßig charakterisiert. In Tabelle sind die Effizienz und die Spannung bei 500 cd / m^2 sowie die Farbe aufgeführt.

Bsp.	Emitter	Effizienz [cd/A] bei 500 cd / m^2	Spannung [V] bei 500 cd / m^2	Farbe CIE x / y
10	Beispiel 4 (Ligand 2- Cul)	5.4	7.2	0.70 / 0.30

5

10

15

20

25

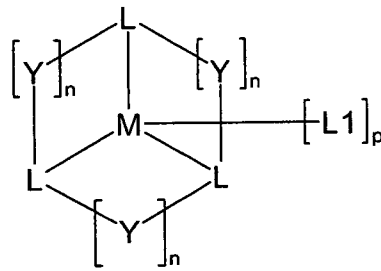
30

35

Patentansprüche

1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens einen Metallkomplex gemäß Formel (1),

5

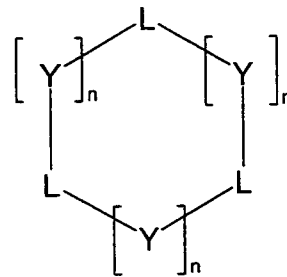


10

Formel (1)

- enthaltend ein Metall M, koordiniert an einen Liganden gemäß Formel (2),

15



20

Formel (2)

25

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine substituierte oder unsubstituierte cyclische Gruppe, die jeweils mindestens ein Donoratom oder ein C-Atom im Ring oder ein exocyclisches Donoratom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall M gebunden ist; die Gruppen L sind über die Gruppen Y miteinander verbunden;

30

35

- 102 -

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches jeweils zwei Gruppen L verbindet;

5 L1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- oder hexadentater Ligand, der an das Metall M bindet;

10 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, wobei $n = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und eine Einfachbindung zwischen zwei Gruppen L vorliegt;

p ist 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9.

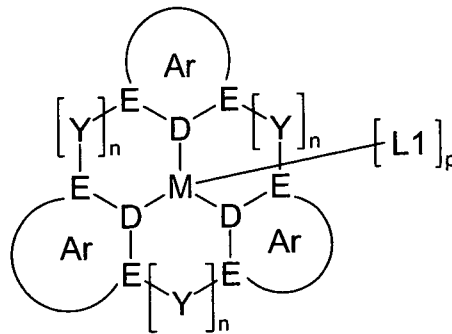
15 2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs),
20 organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), bevorzugt organische
25 Elektrolumineszenzvorrichtungen.

30 3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclische Gruppe L eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe oder ein cyclisches gesättigtes oder ungesättigtes Carben darstellt.

4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (3),

35

- 103 -



Formel (3)

5

10

wobei L1 und p dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

M ist ein Übergangsmetall, ein Lanthanid, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Hauptgruppenmetall der dritten oder vierten Hauptgruppe;

20

D ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, N, P, C-O⁻, C-S⁻, C-NR₂ oder C-PR₂, wobei die letzten vier genannten Gruppen über O, S, N bzw. P als exocyclische Donoratome an das Metall binden, oder C-N≡C, wobei diese Gruppe über den Kohlenstoff der exocyclischen Isonitrilgruppe an das Metall bindet;

30

E ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N;

25

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe, die zusammen mit der Gruppe E-D-E eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen aufspannt und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; oder Ar ist, falls D für ein Carben-Kohlenstoffatom steht, eine Gruppe, die zusammen mit der Gruppe E-D-E eine cyclische gesättigte Gruppe mit 5 bis 10 Ringatomen darstellt;

35

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR¹, B(R¹)₂⁻, C(R¹)⁻, C(R¹)₂, Si(R¹)⁻, Si(R¹)₂, C(=O), C(=NR), N⁻, NR¹, N(R¹)₂⁺, PR¹, P(R¹)₂⁺, AsR¹, As(R¹)₂⁺, P(=O)R¹, As(=O)R¹, P(=S)R¹,

- 104 -

As(=S)R¹, O, S, S(R¹)⁺, Se, Te, S(=O), S(=O)₂, Se(=O), Se(=O)₂,
Te(=O) oder Te(=O)₂;

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Deuterium, F,
Cl, Br, I, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂,
S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy-
oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine
geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen
oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-,
Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils
10 mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei
eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch
R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se,
C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein
15 können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I,
CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder
heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ring-
atomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R²
substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxy-
gruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen
20 oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Diaryl-
aminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylamino-
gruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch
einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine
Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere
25 dieser Substituenten R auch miteinander ein mono- oder poly-
cyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzo-
annelliertes Ringsystem bilden;

30 R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten R oder eine
Gruppe L2;

35 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein
aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlen-
wasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder
mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei

- 105 -

oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

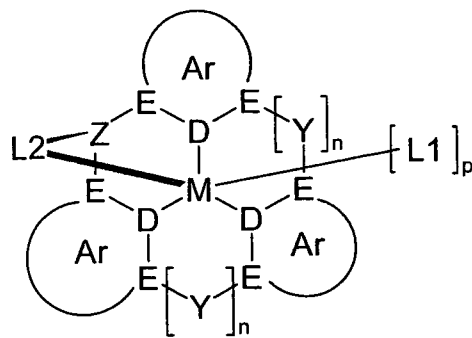
5 L2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Donorgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die eine weitere Bindung bzw. Koordination an das Metall M eingehen kann und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

10 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, wobei $n = 0$ bedeutet, dass die Gruppe Y nicht vorhanden ist und eine Einfachbindung zwischen den beiden Gruppen L vorliegt, mit der Maßgabe, dass nicht alle Indizes n gleichzeitig für 0 stehen können.

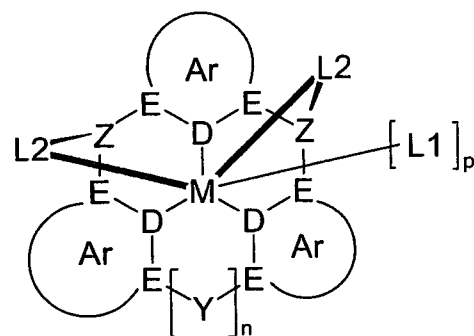
15 5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M für für Zirconium, Hafnium, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Gold, Scandium, Yttrium, Lanthan, Aluminium, Gallium oder Indium steht.

20 6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend eine Verbindung gemäß den Formeln (4), (5), (6), (6a) oder (7),

25



Formel (4)

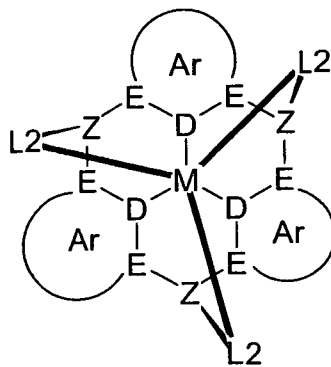


Formel (5)

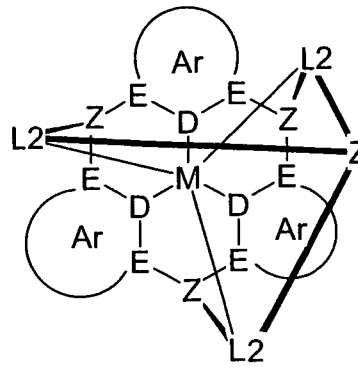
35

- 106 -

5

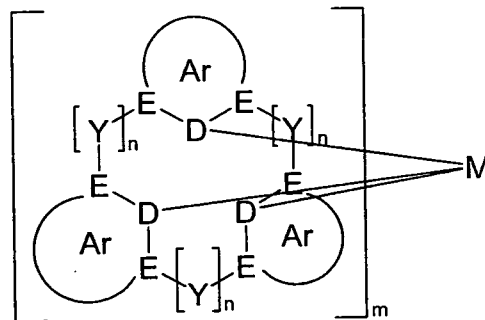


Formel (6)



Formel (6a)

10



Formel (7)

15

20

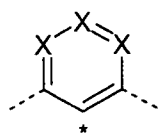
wobei Z in den Formeln (4) bis (6) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für B, B(R¹)⁻, C⁻, CR¹, SiR¹, N, P, As, P(=O), As(=O), P(=S) oder As(=S) steht, m für 2, 3 oder 4 steht und die weiteren Symbole und Indizes die in Anspruch 1 und 4 aufgeführten Bedeutungen haben.

25

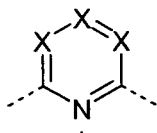
7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe L in Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die Aryl- oder Heteroarylgruppe, die durch Ar zusammen mit der Gruppe E-D-E in Verbindungen gemäß Formel (3) bis (7) aufgespannt wird, für eine Gruppe der folgenden Formel (8) bis (20) steht, wobei jeweils durch die gestrichelte Bindung die Bindung dieser Gruppe im Liganden angedeutet wird, also die Bindung zu den Gruppen Y, und wobei * jeweils die Position der Koordination an das Metall M kennzeichnet:

30

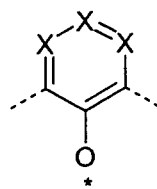
35



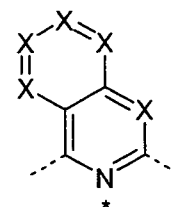
Formel (8)



Formel (9)

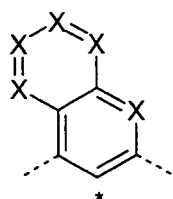


Formel (10)

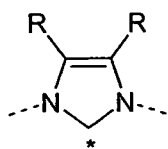


Formel (11)

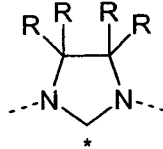
5



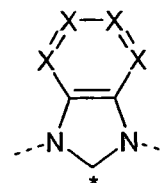
Formel (12)



Formel (13)

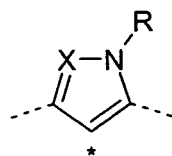


Formel (14)

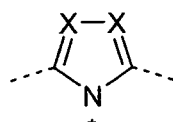


Formel (15)

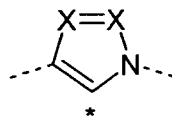
10



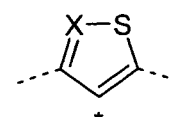
Formel (16)



Formel (17)

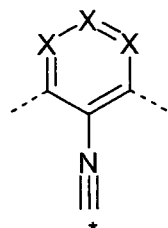


Formel (18)



Formel (19)

15



Formel (20)

20

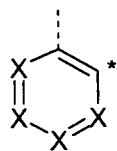
25

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 4 aufgeführte Bedeutung haben und X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für CR oder N steht mit der Maßgabe, dass maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N stehen.

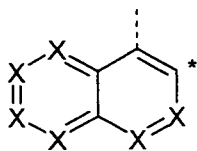
30

8. Organische elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe L2 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe darstellt und ausgewählt ist aus Gruppen der Formel (21) bis (49), wobei jeweils durch die gestrichelte Bindung die Bindung dieser Gruppe im Liganden angedeutet wird, also die Bindung zu der Gruppe Z, wobei * jeweils die Position der Koordination an das Metall M kennzeichnet und wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 3 aufgeführten Bedeutungen haben:

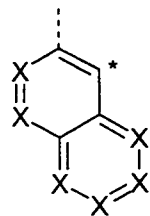
35



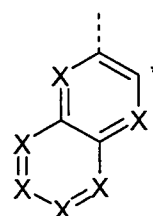
Formel (21)



Formel (22)

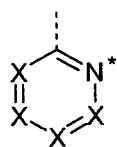


Formel (23)

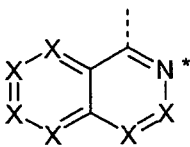


Formel (24)

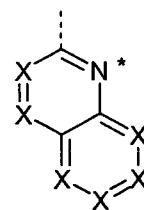
5



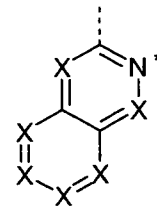
Formel (25)



Formel (26)

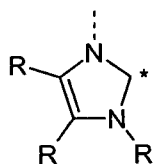


Formel (27)

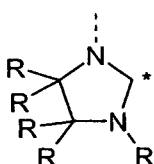


Formel (28)

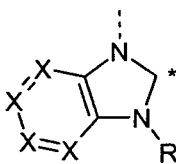
10



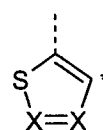
Formel (29)



Formel (30)

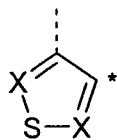


Formel (31)

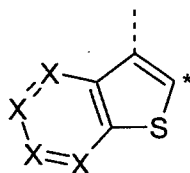


Formel (32)

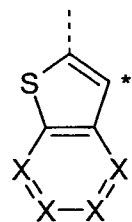
15



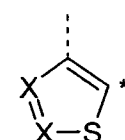
Formel (33)



Formel (34)

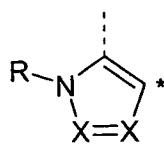


Formel (35)

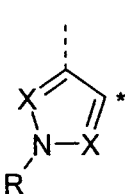


Formel (36)

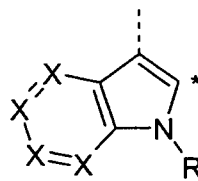
20



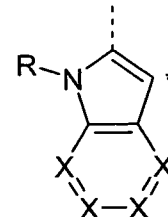
Formel (37)



Formel (38)



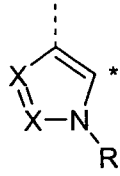
Formel (39)



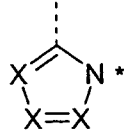
Formel (40)

30

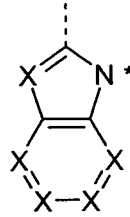
35



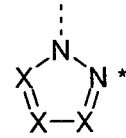
Formel (41)



Formel (42)

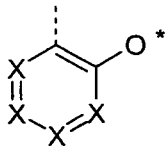


Formel (43)

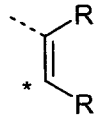


Formel (44)

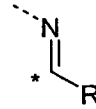
5



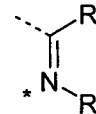
Formel (45)



Formel (46)

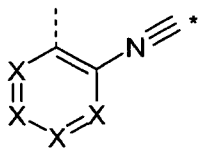


Formel (47)



Formel (48)

10



Formel (49)

15

20

25

30

35

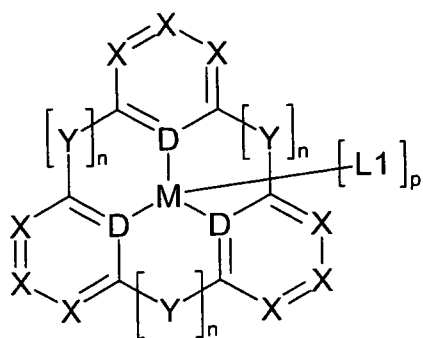
oder dass L2 eine neutrale oder anionische Donorgruppe darstellt, ausgewählt aus den Kohlenstoff-haltigen Donorgruppen der aliphatischen oder aromatischen Acetylide oder der aliphatischen oder aromatischen Isonitrile, der Stickstoff-haltigen Donorgruppen der aliphatischen Amine, aliphatischen cyclischen Amine, Nitrile, Amide, Imide und Imine, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können, den Phosphor-haltigen Donorgruppen PF_2 , $P(NR_2)_2$, wobei R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe oder eine Aryl- bzw. Heteroarylgruppe steht, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphine, Alkylhalogen-, Arylhalogen- oder gemischte Alkylarylhalogenphosphine, wobei das Halogen jeweils F, Cl, Br oder I sein kann, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphite oder Phosphaaromaten, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können, der Sauerstoff-haltigen Donorgruppen der Alkohole, Alkoholate, offenkettigen oder cyclischen, aliphatischen oder aromatischen Ether, Sauerstoffheterocyclen, Aldehyde, Ketone, Phosphinoxidgruppen, Phosphate, Phosphonate, Borate, Silicate, Sulfoxidgruppen, Carboxylate, Phenole, Phenolate,

Oxime, Hydroxamate, β -Ketoketonate, β -Ketoester und β -Diester, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können, der Schwefel-haltigen Donorgruppen der aliphatischen oder aromatischen Thiole und Thiolate, offenkettigen oder cyclischen Thioethern, Thiocarbonylgruppen, Phosphinsulfide und Thiocarboxylate, die jeweils mit
5 Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können, oder aus diesen Gruppen gebildete zweizählig chelatisierende Gruppen.

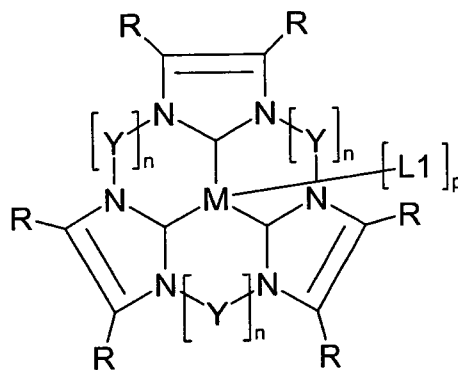
9. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden L1 ausgewählt sind
10 aus Kohlenmonoxid, Isonitrilen, Aminen, Iminen, Diiminen, Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F, Cl, Br und I, Alkylacetylid, Arylacetylid, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten,
15 aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amid, Carboxylaten, anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, O^{2-} , S^{2-} , Nitrene, N^{3-} , Diaminen, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, Diphosphinen, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, Carboxylaten abgeleitet von
20 Aminocarbonsäuren, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, Boraten stickstoffhaltiger Heterocyclen, bidentate monoanionische Liganden, welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bilden, η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol, η^7 -Cycloheptatrienyl, welche jeweils auch
25 durch R substituiert sein können, 1,3,5-cis-Cyclohexanderivate, 1,1,1-Tri(methylen)methanderivate und 1,1,1-trisubstituierte Methane.

10. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1
30 bis 9, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß den Formeln (53) bis (65),

5

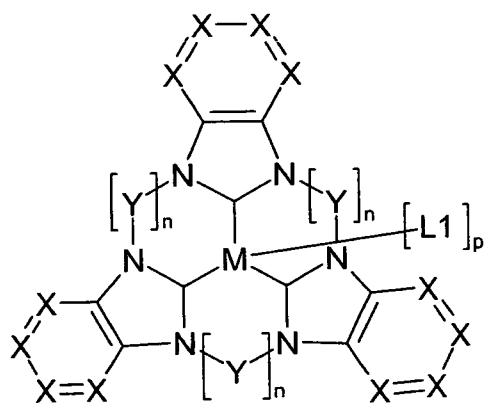


Formel (53)



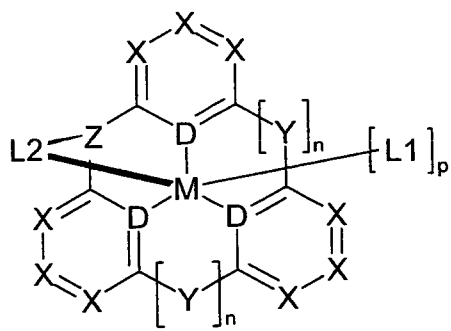
Formel (54)

10

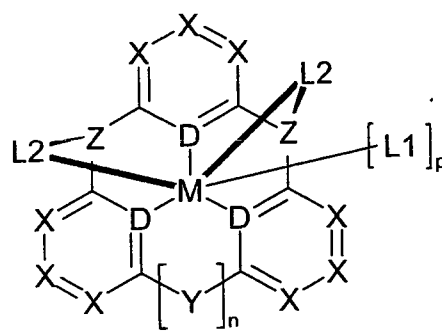


Formel (55)

20



Formel (56)

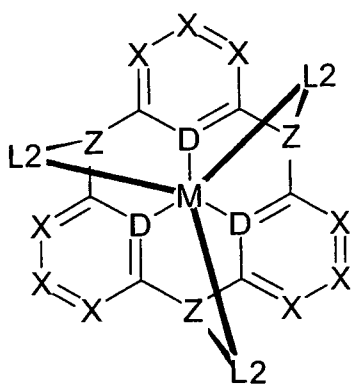


Formel (57)

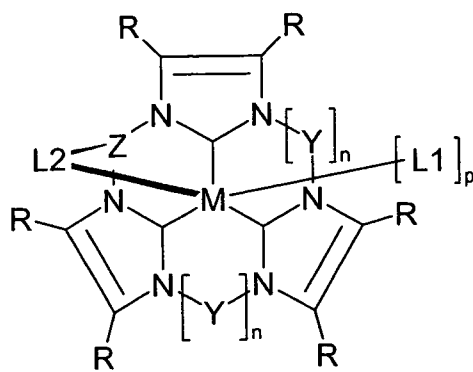
30

35

5

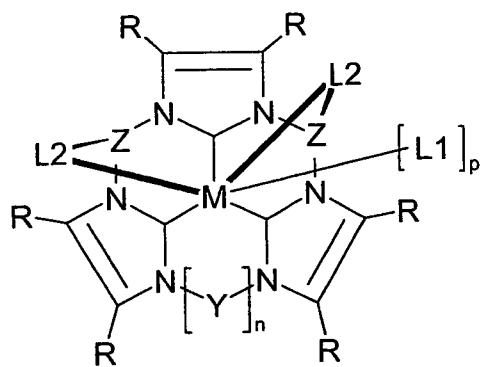


Formel (58)

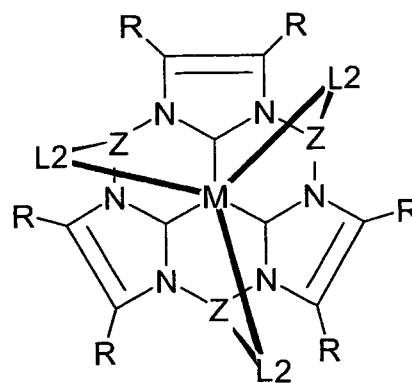


Formel (59)

10

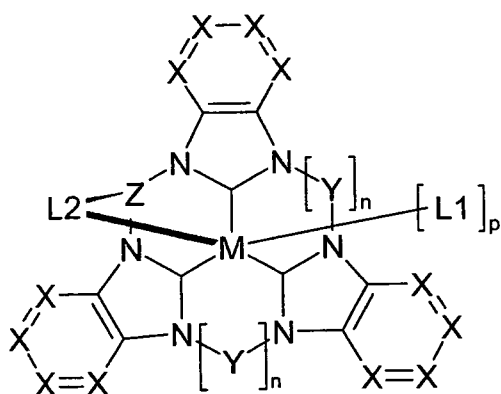


Formel (60)

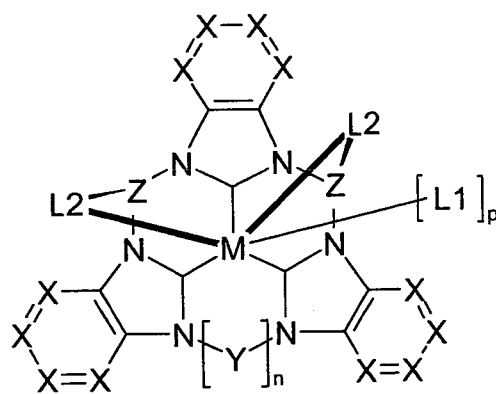


Formel (61)

20



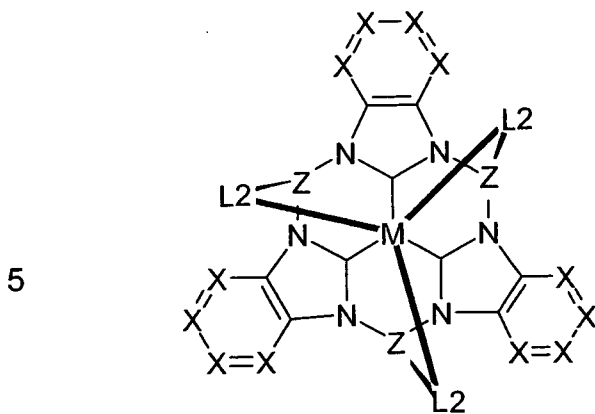
Formel (62)



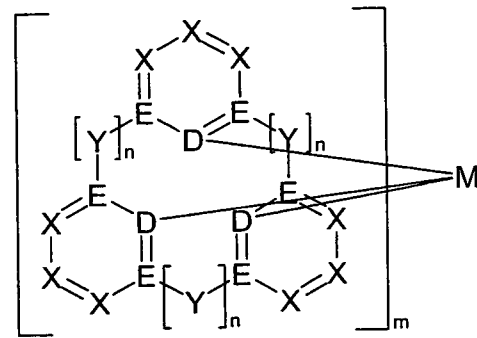
Formel (63)

30

35



Formel (64)



Formel (65)

10

wobei M, X, Y, Z, L1, R, R¹, n und p die in Anspruch 1, 3 und 6 genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:

15

D steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C, N oder C-O⁻.

20

11. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, enthaltend Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht und optional weitere Schichten, ausgewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergänge.

25

30

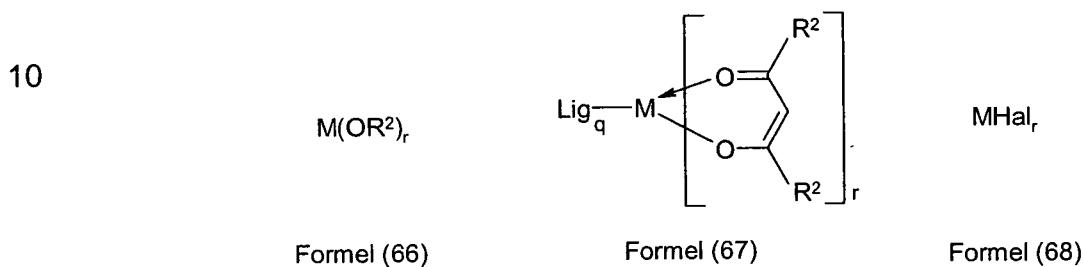
12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien, oder dass die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird oder dass die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht

35

- 115 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in den Ansprüchen 1, 4 und 6 aufgeführten Bedeutungen haben.

14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 13 durch Umsetzung des Liganden gemäß Formel (2) und gegebenenfalls weiteren Liganden L1 mit Metallalkoholaten gemäß Formel (66), mit Metallketoketonaten gemäß Formel (67) oder Metallhalogeniden gemäß Formel (68),



15 wobei M und R^2 dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 4 beschrieben, und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder I;

20 Lig ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler oder monoanionischer, einzähniger oder zweizähniger Ligand;

25 q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

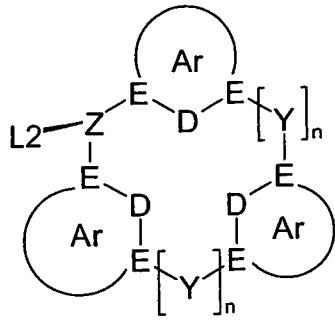
r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei r in Formel (66) und (68) die Wertigkeit des Metalls M angibt;

30 dabei kann die Verbindung gemäß Formel (67) auch geladen sein und noch ein Gegenion enthalten; weiterhin können die Verbindungen gemäß Formel (66) bis (68), insbesondere gemäß Formel (68) auch als Hydrat vorliegen.

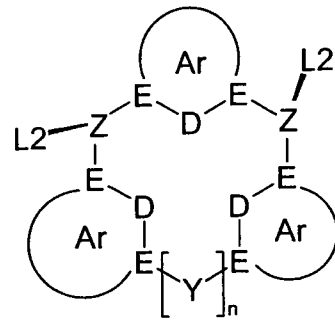
35

15. Verbindungen gemäß den Formeln (69) bis (71),

5

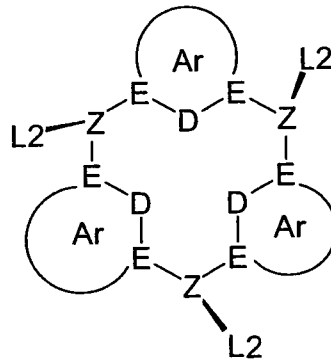


Formel (67)



Formel (68)

10



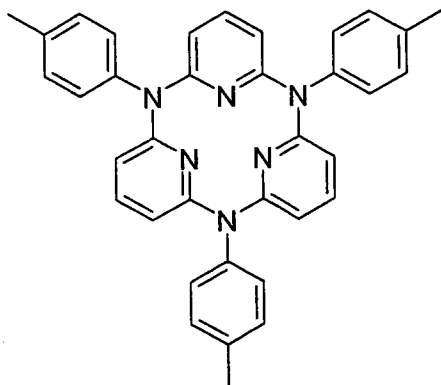
Formel (69)

15

20

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 1, 4 und 6 genannten Bedeutungen haben; dabei tragen die Gruppen D bzw. L2, wenn sie im Komplex als anionische Gruppen an das Metall M binden, noch zusätzlich jeweils ein Wasserstoffatom; dabei ist die folgende Verbindung von der Erfindung ausgenommen:

25



30

35

- 117 -

16. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7), wobei ein oder mehrere Bindungen des Komplexes gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (3) bis (7) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

5

10

15

20

25

30

35