

(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
31. Januar 2019 (31.01.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/020538 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/069854

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Juli 2018 (23.07.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

17182995.5 25. Juli 2017 (25.07.2017) EP

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

(72) Erfinder: STOESSEL, Philipp; Guentherburgallee 93, 60389 FRANKFURT AM MAIN (DE). AUCH, Armin; Im Busch 12, 64297 DARMSTADT (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to iridium complexes that are suitable for use in organic electroluminescent devices, in particular as emitters.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Iridiumkomplexe, welche sich für den Einsatz in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere als Emitter, eignen.



WO 2019/020538 A1

Metallkomplexe

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

5

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) als Triplettmitter vor allem Iridiumkomplexe eingesetzt, insbesondere bis- und tris-orthometallierte Komplexe mit aromatischen Liganden, wobei die Liganden über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Stickstoffatom oder über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Carben-Kohlenstoffatom an das Metall binden. Beispiele für solche Komplexe sind Tris(phenylpyridyl)iridium(III) und Derivate davon, sowie eine Vielzahl verwandter Komplexe bekannt, beispielsweise mit 1- oder 3-Phenylisochinolinliganden, mit 2-Phenylchinolinliganden oder mit Phenylcarbenliganden, wobei diese Komplexe auch Acetylacetonat als Hilfsliganden aufweisen können. Derartige Komplexe sind auch mit polypodalen Liganden bekannt, wie beispielsweise in WO 2016/124304 beschrieben. Auch wenn diese Komplexe mit polypodalen Liganden Vorteile gegenüber den Komplexen zeigen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, deren einzelne Liganden jedoch nicht polypodal verbrückt sind, gibt es jedoch auch noch Verbesserungsbedarf. Dieser liegt insbesondere in der Effizienz der Lumineszenz der Verbindungen, sowie in der Sublimationstemperatur der Verbindungen. Eine geringere Sublimationstemperatur ermöglicht eine einfachere Aufreinigung der Komplexe in der Synthese sowie eine vereinfachte Verarbeitung, wenn diese durch Vakuumaufdampfung in der OLED aufgebracht werden.

20

25

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer und insbesondere verbesserter Metallkomplexe, welche sich als Emitter für die Verwendung in OLEDs eignen.

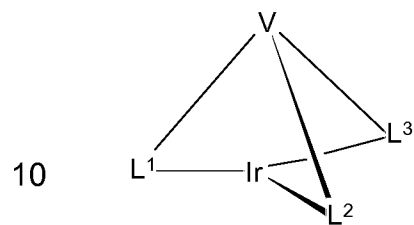
35

Überraschend wurde gefunden, dass Metallkomplexe mit einem hexadentaten tripodalen Liganden, der die nachfolgend beschriebene Struktur aufweist, diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in

- 2 -

einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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



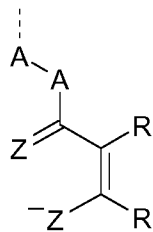
Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

15

L^1 ist ein Teilligand der folgenden Formel (2), der über die beiden Gruppen Z an das Iridium koordiniert und der über die gestrichelte Bindung an V gebunden ist,

20



25

Formel (2),

wobei gilt:

30

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 , O, S oder NR, wobei mindestens eine Gruppe A für CR_2 steht;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder NR;

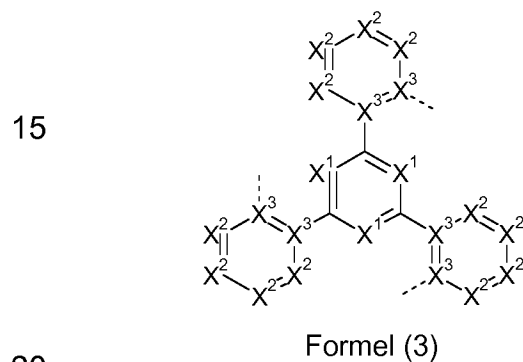
35

- 3 -

L^2 ist ein bidentater, monoanionischer Teilligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome an das Iridium koordiniert;

5 L^3 ist ein bidentater, monoanionischer Teilligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome an das Iridium koordiniert, oder ist ein Teilligand der oben aufgeführten Formel (2), der gleich oder verschieden L^1 sein kann;

10 V ist eine Gruppe der Formel (3), wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Position der Verknüpfung der Teilliganden L^1 , L^2 und L^3 darstellen,



X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

25 X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für NR, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht; oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für CR oder N, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht, so dass ein Fünfring entsteht; mit der Maßgabe, dass maximal zwei benachbarte Gruppen X^2 in jedem Ring für N stehen;

30 X^3 ist bei jedem Auftreten in einem Cyclus C oder eine Gruppe X^3 steht für N und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus steht für C, wobei die Gruppen X^3 in den drei Cyclen unabhängig voneinander gewählt werden können; mit der Maßgabe, dass zwei benachbarte

35

- 4 -

Gruppen X^2 zusammen für CR oder N stehen, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht;

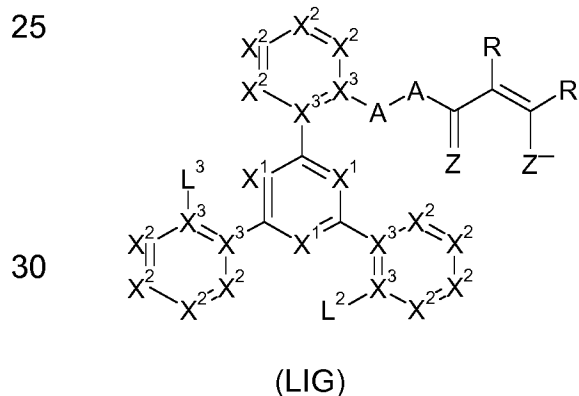
- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, OR^1 , SR^1 , CN, NO_2 , $COOH$, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;
- 10
- 15
- 20 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, OR^2 , SR^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 Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;
- 25
- 30
- 35 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

- 5 -

dabei können die drei bidentaten Liganden L^1 , L^2 und L^3 außer durch die Brücke V auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein.

- 5 Bei dem Liganden handelt es sich erfindungsgemäß somit um einen hexadentaten, tripodalen Liganden mit drei bidentaten Teilliganden L^1 , L^2 und L^3 . Dabei bedeutet bidentat, dass der jeweilige Teilligand im Komplex über zwei Koordinationsstellen an das Iridium koordiniert bzw. bindet. Tripodal bedeutet, dass der Ligand drei Teilliganden aufweist, die an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (3) gebunden sind. Da der Ligand drei bidentate Teilliganden aufweist, ergibt sich insgesamt ein hexadentater Ligand, also ein Ligand, der über sechs Koordinationsstellen an das Iridium koordiniert bzw. bindet. Der Begriff „bidentater Teilligand“ bedeutet im Sinne
 10 dieser Anmeldung, dass es sich bei L^1 , L^2 bzw. L^3 jeweils um einen bidentaten Liganden handeln würde, wenn die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (3) nicht vorhanden wäre. Durch die formale Abstraktion eines Wasserstoffatoms von diesem bidentaten Liganden und die Anknüpfung an die Brücke der Formel (3) ist dieser jedoch kein separater Ligand mehr, sondern ein Teil des so entstehenden hexadentaten Liganden, so dass
 15 hierfür der Begriff „Teilligand“ verwendet wird.

Der Ligand der erfindungsgemäßen Verbindung weist somit die folgende Struktur (LIG) auf:



- 35 Die Bindung des Liganden an das Iridium kann sowohl eine Koordinationsbindung als auch eine kovalente Bindung sein bzw. der kovalente Anteil

an der Bindung kann je nach Ligand variieren. Wenn in der vorliegenden Anmeldung die Rede davon ist, dass der Ligand bzw. der Teilligand an das Iridium koordiniert oder bindet, so bezeichnet dies im Sinne der vorliegenden Anmeldung jede Art der Bindung von dem Liganden bzw. Teil-

5

Wenn zwei Reste R bzw. R¹ miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch, aromatisch oder heteroaromatisch sein. Dabei können diese Reste, die miteinander ein Ringsystem bilden, benachbart sein, d.h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind, oder sie können weiter voneinander entfernt sein. So ist beispielsweise auch die Ringbildung eines Restes R, der an der Gruppe X² gebunden ist, mit einem Rest R, der an der Gruppe X¹ gebunden ist, möglich. Wenn eine solche Ringbildung zwischen einem Rest R, der an der Gruppe X² gebunden ist, mit einem Rest R, der an der Gruppe X¹ gebunden ist, erfolgt, so erfolgt diese Ringbildung bevorzugt durch eine Gruppe mit drei Brückenatomen, bevorzugt mit drei Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt durch eine Gruppe -(CR₂)₃-.

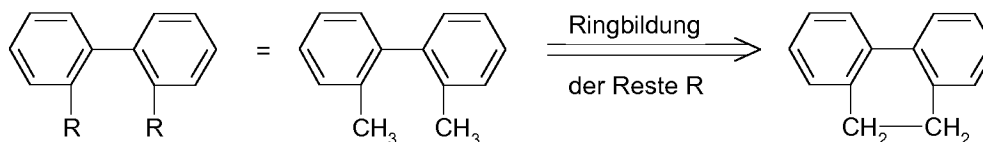
10

15

20

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

25

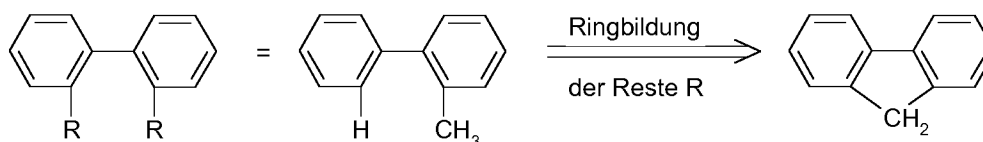


30

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

35

- 7 -



5 Wie oben beschrieben, kann diese Ringbildung an Resten erfolgen, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome gebunden sind, oder an Resten, die an weiter entfernt liegende Kohlenstoffatome gebunden sind. Bevorzugt ist eine solche Ringbildung bei Resten, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome gebunden sind.

10 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 enthält die Heteroarylgruppe bevorzugt maximal drei Heteroatome. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer

15 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen,

20 Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom

25 im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 %

30 der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfin-

35

5 dung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

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

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die
20 Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl,
25 n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder
35 Octinyl verstanden. Unter einer Gruppe OR¹ werden beispielsweise

- 9 -

Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

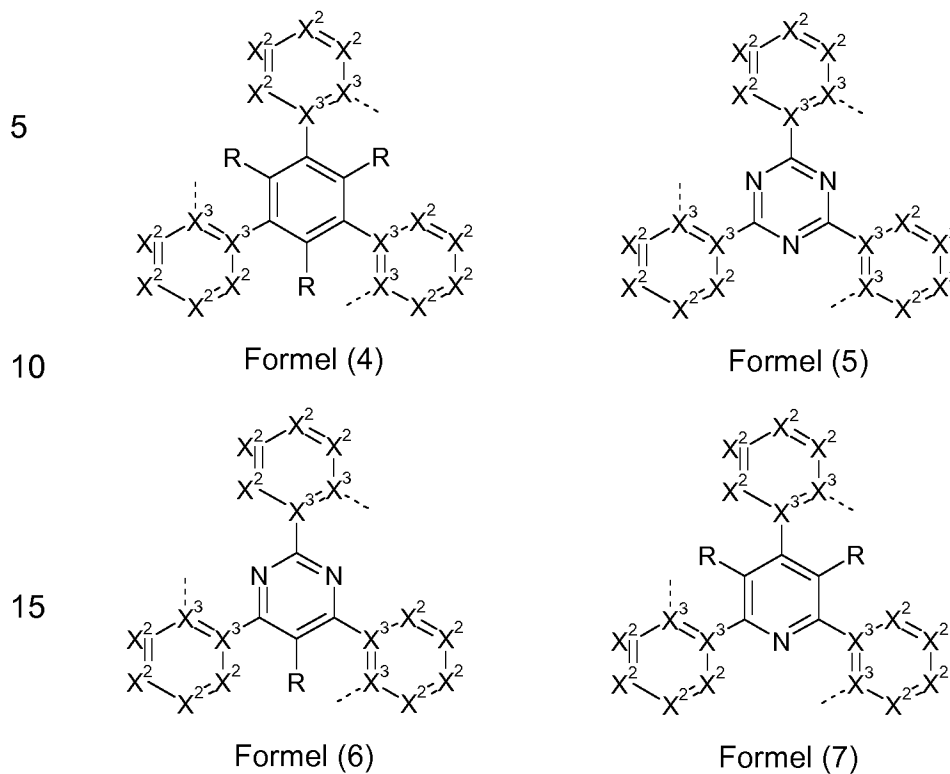
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten
5 Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen,
10 Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
15 Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
20 Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,
25 Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin,
30 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen des Brückenkopfes V, also der Struktur der Formel (3) ausgeführt.

35

- 10 -

Geeignete Ausführungsformen der Gruppe der Formel (3) sind die Strukturen der folgenden Formeln (4) bis (7),



20 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen entweder alle Gruppen X^1 in der Gruppe der Formel (3) für CR, so dass der zentrale tri-
 25 valente Cyclus der Formel (3) ein Benzol darstellt. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X^1 in den Formeln (4), (6) und (7) für CH. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X^1 für ein Stickstoffatom, so dass der zentrale trivalente Cyclus der Formel (3) ein Triazin darstellt. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (3)
 30 sind somit die Strukturen der Formeln (4) und (5).

Für bevorzugte Reste R am trivalenten zentralen Benzolring der Formel (4) bzw. am zentralen Pyrimidinring der Formel (6) bzw. am zentralen Pyridinring der Formel (7) gilt:

35

- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, OR¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei kann der Rest R auch mit einem Rest R an X² ein Ringsystem bilden;
- 10 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, OR², eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;
- 15 20 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.
- 25 Für besonders bevorzugte Reste R am trivalenten zentralen Benzolring der Formel (4) bzw. am zentralen Pyrimidinring der Formel (6) bzw. am zentralen Pyridinring der Formel (7) gilt:
- 30 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das je-
- 35

- 12 -

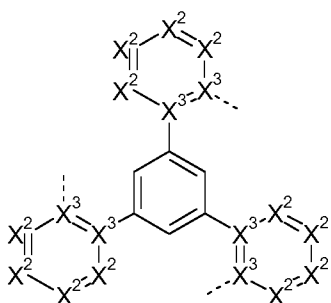
weils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;
 dabei kann der Rest R auch mit einem Rest R an X^2 ein Ringsystem bilden;

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;
 10 dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

15 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen.

20 Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Formel (4) eine Struktur der folgenden Formel (4'),

25



Formel (4')

30

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

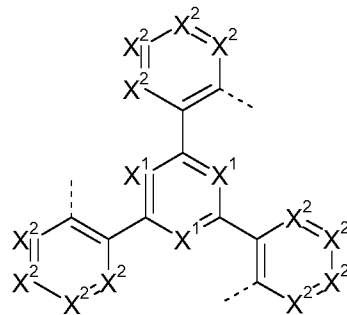
35

Im Folgenden werden bevorzugte bivalente Arylen- bzw. Heteroaryleneinheiten beschrieben, wie sie in der Gruppe der Formeln (3) bis (7) vorkommen. Wie aus den Strukturen der Formeln (3) bis (7) ersichtlich, ent-

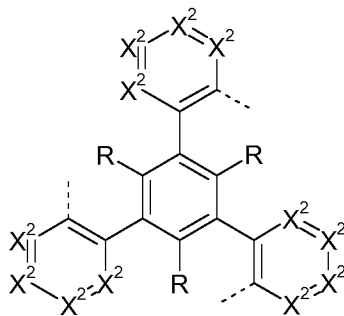
- 13 -

halten diese Strukturen drei ortho-verknüpfte bivalente Arylen- bzw. Heteroaryleneinheiten.

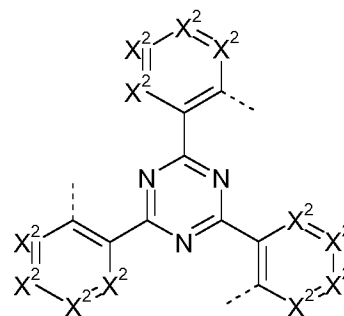
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X^3 für C, so dass die Gruppen der Formeln (3) bis (7) durch die folgenden Formeln (3a) bis (7a) dargestellt werden können:



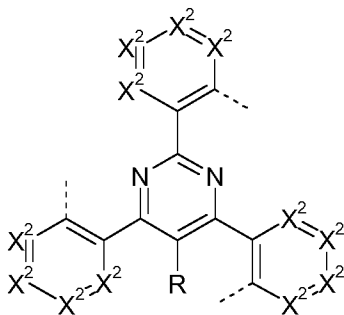
Formel (3a)



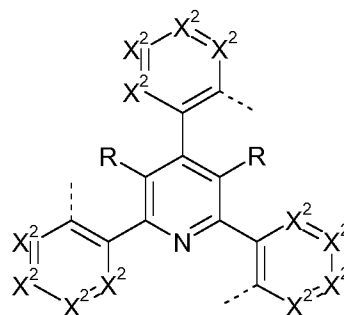
Formel (4a)



Formel (5a)



Formel (6a)



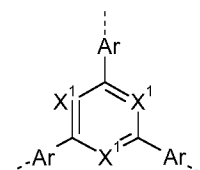
Formel (7a)

wobei die Symbole die oben aufgeführten Bedeutungen aufweisen.

- 14 -

Die Gruppe der Formel (3) kann formal durch die folgende Formel (3') dargestellt werden, wobei die Formeln (3) und (3') dieselben Strukturen umfassen:

5

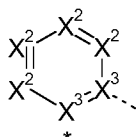


Formel (3')

10

wobei Ar jeweils gleich oder verschieden für eine Gruppe der folgenden Formel (8) steht:

15



Formel (8)

20

wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden L^1 , L^2 bzw. L^3 an diese Struktur darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (8) mit der zentralen trivalenten Aryl- bzw. Heteroarylgruppe darstellt und X^2 die oben genannten Bedeutungen aufweist. Dabei sind bevorzugte Substituenten an der Gruppe der Formel (8) ausgewählt aus den oben beschriebenen Substituenten R.

25

Die Gruppe der Formel (8) kann einen heteroaromatischen Fünfring oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Sechsring darstellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe der Formel (8) maximal zwei Heteroatome in der Aryl- bzw. Heteroarylgruppe, besonders bevorzugt maximal ein Heteroatom. Dies schließt nicht aus, dass Substituenten, die gegebenenfalls an dieser Gruppe gebunden sind, auch Heteroatome enthalten können. Weiterhin schließt diese Definition nicht aus, dass durch die Ringbildung von Substituenten kondensierte aromatische oder heteroaromatische Strukturen entstehen, wie beispielsweise Naphthalin, Benzimidazol, etc.. Die Gruppe der Formel (8) ist bevor-

35

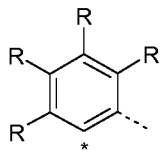
- 15 -

zugt ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Imidazol, Oxazol und Thiazol.

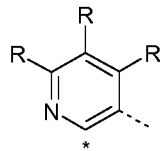
Wenn beide Gruppen X^3 in einem Cyclus für Kohlenstoffatome stehen, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (8) die Strukturen der folgenden Formeln (9) bis (25),

5

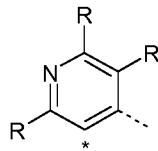
10



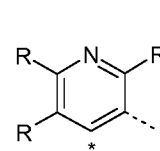
Formel (9)



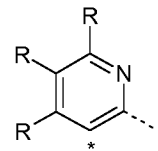
Formel (10)



Formel (11)

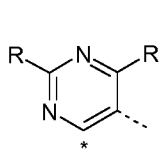


Formel (12)

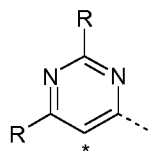


Formel (13)

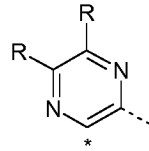
15



Formel (14)

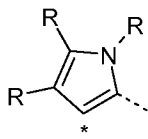


Formel (15)

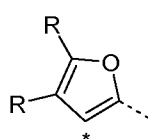


Formel (16)

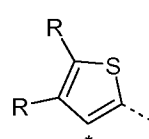
20



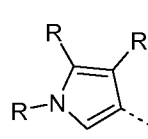
Formel (17)



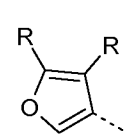
Formel (18)



Formel (19)

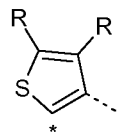


Formel (20)

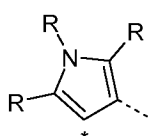


Formel (21)

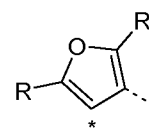
25



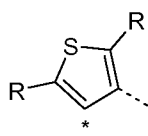
Formel (22)



Formel (23)



Formel (24)



Formel (25)

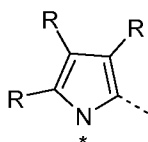
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

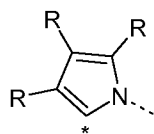
Wenn eine Gruppe X^3 in einem Cyclus für ein Kohlenstoffatom und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus für ein Stickstoffatom steht, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (8) die Strukturen der folgenden Formeln (26) bis (33),

35

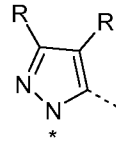
- 16 -



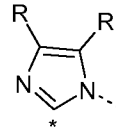
Formel (26)



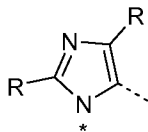
Formel (27)



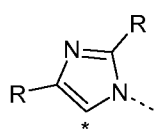
Formel (28)



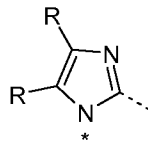
Formel (29)



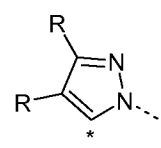
Formel (30)



Formel (31)



Formel (32)



Formel (33)

5

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Besonders bevorzugt sind die gegebenenfalls substituierten Sechsring-Aromaten und Sechsring-Heteroaromaten der oben abgebildeten Formeln (9) bis (13). Ganz besonders bevorzugt ist ortho-Phenylen, also eine Gruppe der oben genannten Formel (9).

20

Dabei können, wie auch oben bei der Beschreibung des Substituenten beschrieben, auch benachbarte Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden, so dass kondensierte Strukturen, auch kondensierte Aryl- und Heteroarylgruppen, wie beispielsweise Naphthalin, Chinolin, Benzimidazol, Carbazol, Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, entstehen können.

25

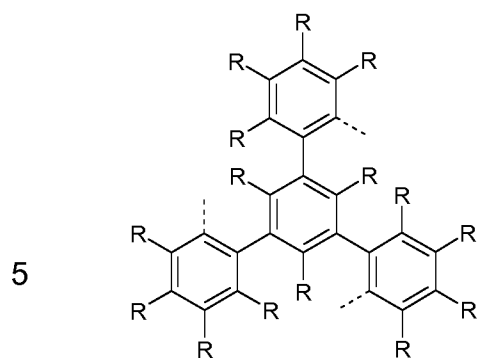
Dabei können die drei Gruppen der Formel (8), die der Gruppe der Formeln (3) bis (7) bzw. Formel (3') vorhanden sind, gleich oder verschieden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle drei Gruppen der Formel (8) gleich und sind auch gleich substituiert.

30

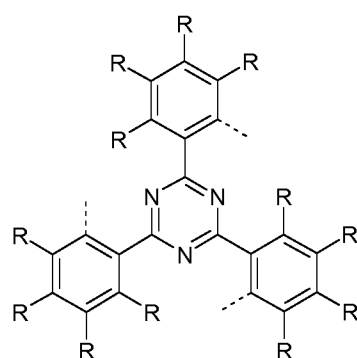
Besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formel (4) bis (7) ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (4b) bis (7b),

35

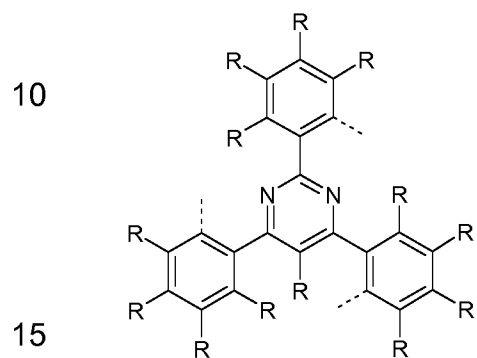
- 17 -



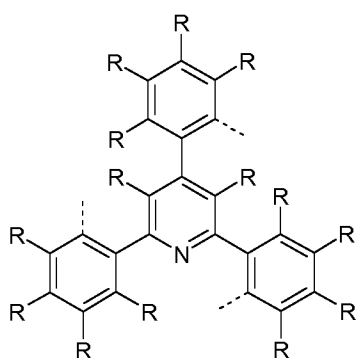
Formel (4b)



Formel (5b)



Formel (6b)

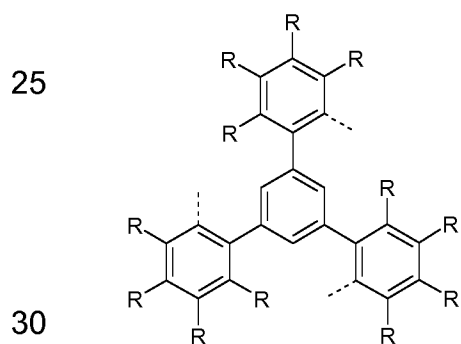


Formel (7b)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

Eine bevorzugte Ausführungsform der Formel (4b) ist die Struktur der folgenden Formel (4b'),



Formel (4b')

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

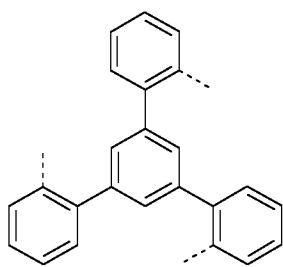
35

- 18 -

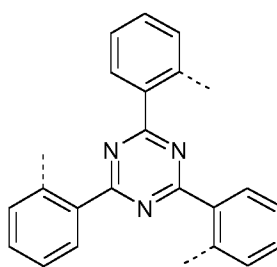
Besonders bevorzugt sind die Gruppen R in den Formeln (3) bis (7) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Ganz besonders bevorzugt ist R = H. Ganz besonders bevorzugt sind also die Strukturen der folgenden Formeln (4c) bzw. (5c),

5

10



Formel (4c)



Formel (5c)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden L^1 beschrieben. Wie oben beschrieben, weist der Teilligand L^1 eine Struktur der Formel (2) auf.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen beide Gruppen A für CR_2 , besonders bevorzugt für CH_2 .

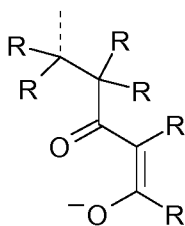
25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Z für O. Besonders bevorzugt stehen beide Gruppen Z für O.

30

Bevorzugt handelt es sich somit bei L^1 um einen Teilliganden der folgenden Formel (2a),

35



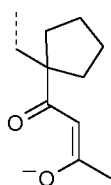
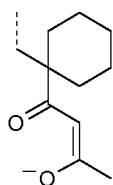
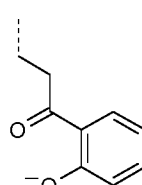
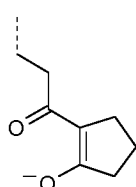
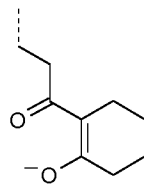
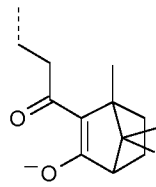
Formel (2a),

35

- 19 -

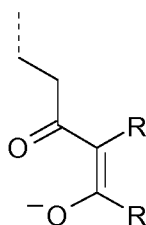
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Es kann auch bevorzugt sein, wenn zwei Reste R miteinander einen Ring bilden. Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die beiden Reste R an dasselbe Kohlenstoffatom binden, also in einer Gruppe CR_2 , oder zwischen zwei Resten R, die innerhalb der Acetylacetonatgruppe direkt benachbart sind. Dabei handelt es sich bei dem Ring bevorzugt um eine aliphatischen Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen oder um einen aromatischen Cyclus. Beispiele für geeignete Ringbildung zwischen den Substituenten zeigen die folgenden Strukturen (L^1 -A) bis (L^1 -F),

Formel (L^1 -A)Formel (L^1 -B)Formel (L^1 -C)Formel (L^1 -D)Formel (L^1 -E)Formel (L^1 -F)

wobei diese Strukturen auch durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, bevorzugt aber unsubstituiert sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei L^1 um einen Teilliganden der folgenden Formel (2b),

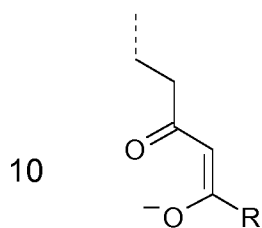


Formel (2b),

- 20 -

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei L^1 um einen Teilliganden der folgenden Formel (2c),



Formel (2c),

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Dabei ist R in Formel (2), (2a), (2b) und (2c) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, OR¹, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können mehrere Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können mehrere Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl, tert-Butyl und neo-Pentyl, insbesondere Methyl.

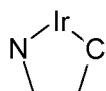
- 21 -

Weiterhin ist R^1 bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden.

Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden L^2 und L^3 beschrieben. Wie oben beschrieben koordiniert L^2 an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome. Weiterhin ist L^3 gleich oder verschieden L^1 oder L^2 , stellt also einen Teilliganden der Formel (2) dar oder ist ein Teilligand, der an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome koordiniert. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind L^2 und L^3 beides Teilliganden, die jeweils an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome koordinieren. Die beiden Teilliganden L^2 und L^3 können gleich oder verschieden sein.

Bevorzugt weist mindestens einer der Teilliganden L^2 und L^3 ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome auf. Ganz besonders bevorzugt weisen beide Teilliganden L^2 und L^3 ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome auf.

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn es sich bei dem Metallacyclus, der aus dem Iridium und dem Teilliganden L^2 bzw. L^3 aufgespannt wird, um einen Fünfring handelt. Dies wird im Folgenden schematisch dargestellt:

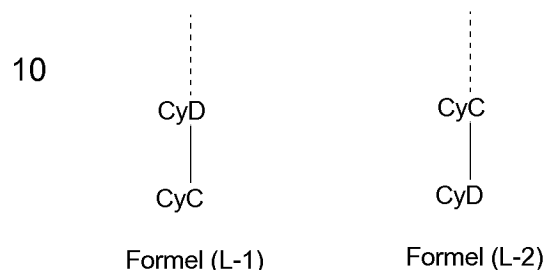


Fünfring

- 22 -

wobei N ein koordinierendes Stickstoffatom und C ein koordinierendes Kohlenstoffatom darstellen und die eingezeichneten Kohlenstoffatome Atome des Teilliganden L^2 bzw. L^3 darstellen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens einer der Teilliganden L^2 bzw. L^3 , besonders bevorzugt beide Teilliganden L^2 und L^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Struktur gemäß den folgenden Formeln (L-1) oder (L-2),



15 wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke der Formel (3) darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

20 CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist;

25 CyD ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche über eine
30 kovalente Bindung mit CyC verbunden ist;

dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden; die optionalen Reste sind bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Resten R.

35

- 23 -

Dabei koordiniert CyD bevorzugt über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom. Weiterhin koordiniert CyC über anionische Kohlenstoffatome.

5 Wenn mehrere der Substituenten, insbesondere mehrere Reste R, miteinander ein Ringsystem bilden, so ist die Bildung eines Ringsystems aus Substituenten, die an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, möglich. Weiterhin ist es auch möglich, dass die Substituenten an CyC und CyD miteinander einen Ring bilden, wodurch CyC und CyD auch zusammen eine einzige kondensierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe als
10 bidentaten Liganden bilden können.

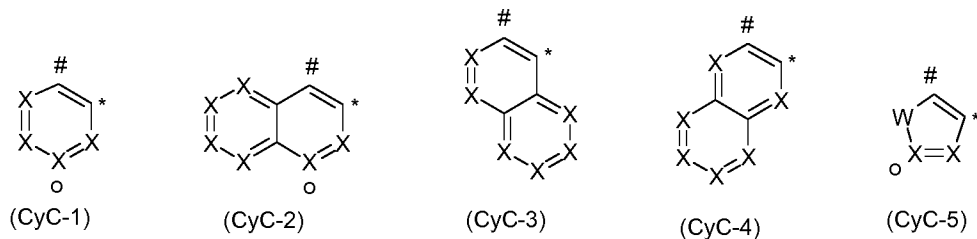
Dabei können beide Teilliganden L^2 und L^3 eine Struktur der Formel (L-1) aufweisen, oder beide Teilliganden L^2 und L^3 können eine Struktur der Formel (L-2) aufweisen, oder einer der Teilliganden L^2 und L^3 weist eine
15 Struktur der Formel (L-1), und der andere der Teilliganden weist eine Struktur der Formel (L-2) auf. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist einer der Teilliganden L^2 und L^3 eine Struktur der Formel (L-1) auf, und der andere der Teilliganden L^2 und L^3 weist eine Struktur der Formel (L-2) auf.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt mit 6 aromatischen Ringatomen, welche über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert, welche mit einem oder mehreren
25 Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist.

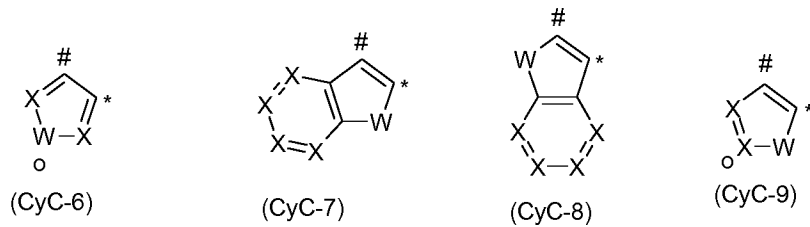
30 Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyC sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyD bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Iridium koordiniert,

35

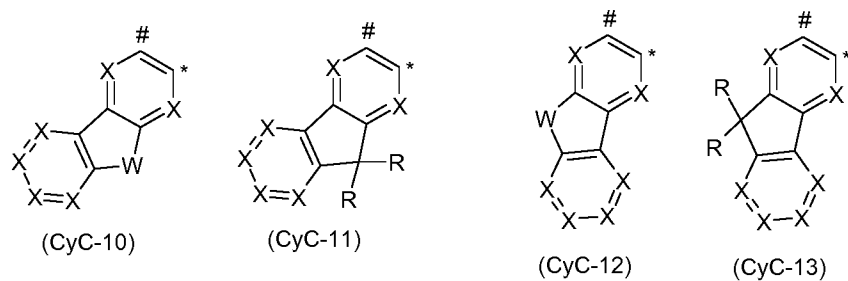
- 24 -



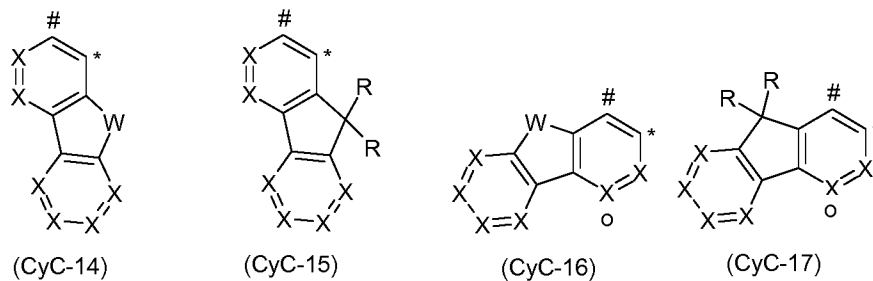
5



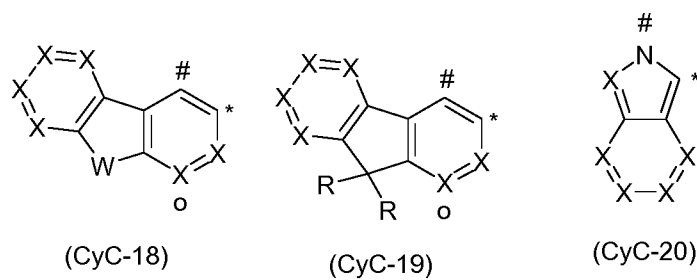
10



15



20



25

30

wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

35

- 25 -

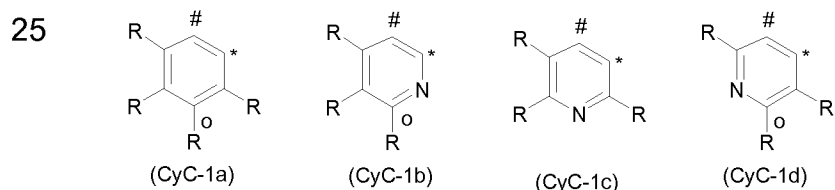
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal zwei Symbole X pro Cyclus für N stehen;

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

5 mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formel (3) an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (3) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formel (3) gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt das mit „o“ markierte Symbol X für C steht. Die oben abgebildeten
10 Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formel (3) gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

15 Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyC für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyC für N, ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formel (3) an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (3) an dieses Kohlenstoffatom
20 gebunden ist.

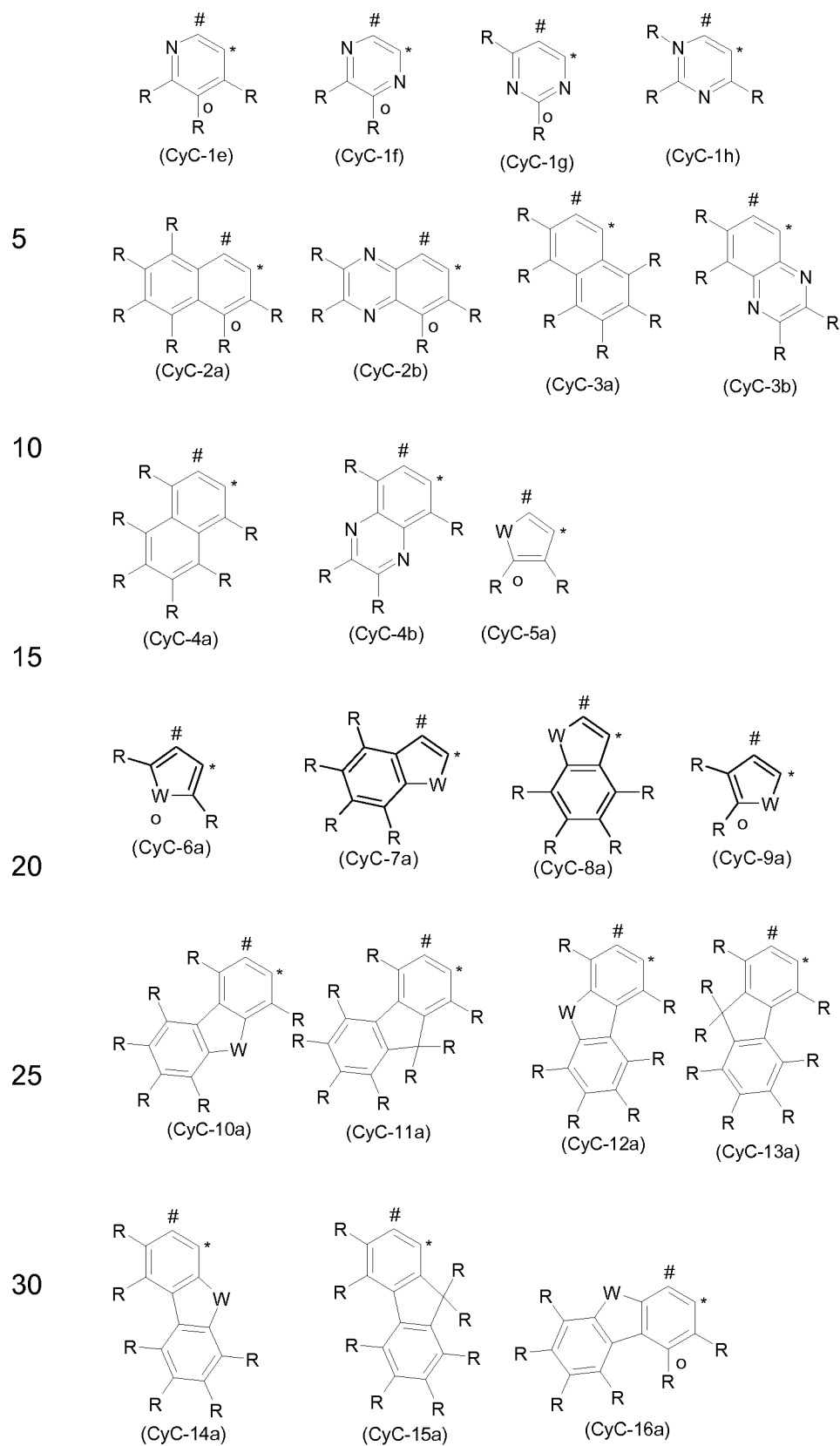
Besonders bevorzugte Gruppen CyC sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyC-1a) bis (CyC-20a),



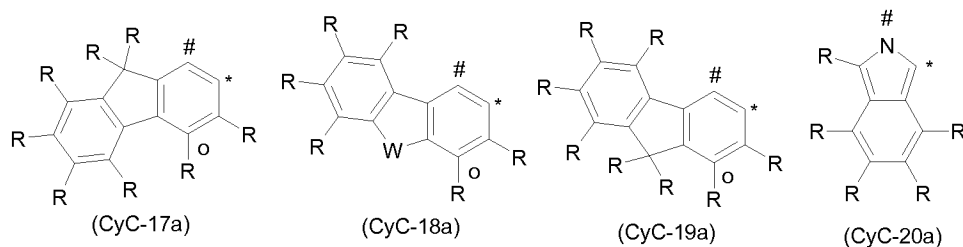
30

35

- 26 -



- 27 -



5

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formel (3) an CyC gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (3) an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formel (3) gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt in dieser Position der Rest R nicht vorhanden ist. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Kohlenstoffatom enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formel (3) gebunden.

15

Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-19) sind die Gruppen (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) und (CyC-16), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) und (CyC-16a).

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyD eine Heteroarylgruppe 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist.

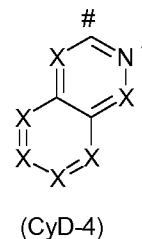
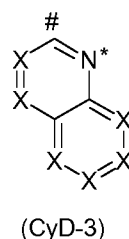
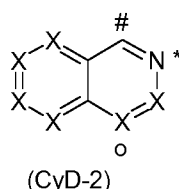
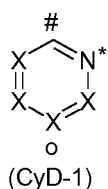
25

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyD sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyD-1) bis (CyD-12), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Iridium koordiniert,

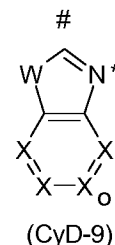
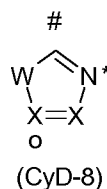
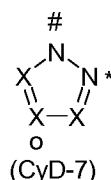
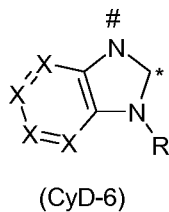
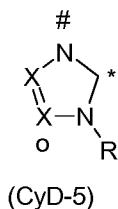
30

35

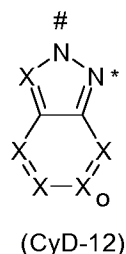
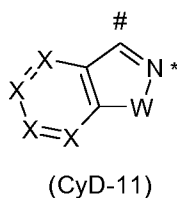
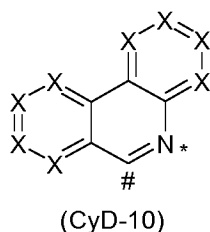
- 28 -



5



10



15

wobei X, W und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formel (3) an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (3) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formel (3) gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt das mit „o“ markierte Symbol X für C steht. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formel (3) gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

Dabei koordinieren die Gruppen (CyD-1) bis (CyD-4) und (CyD-7) bis (CyD-12) über ein neutrales Stickstoffatom und (CyD-5) und (CyD-6) über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall.

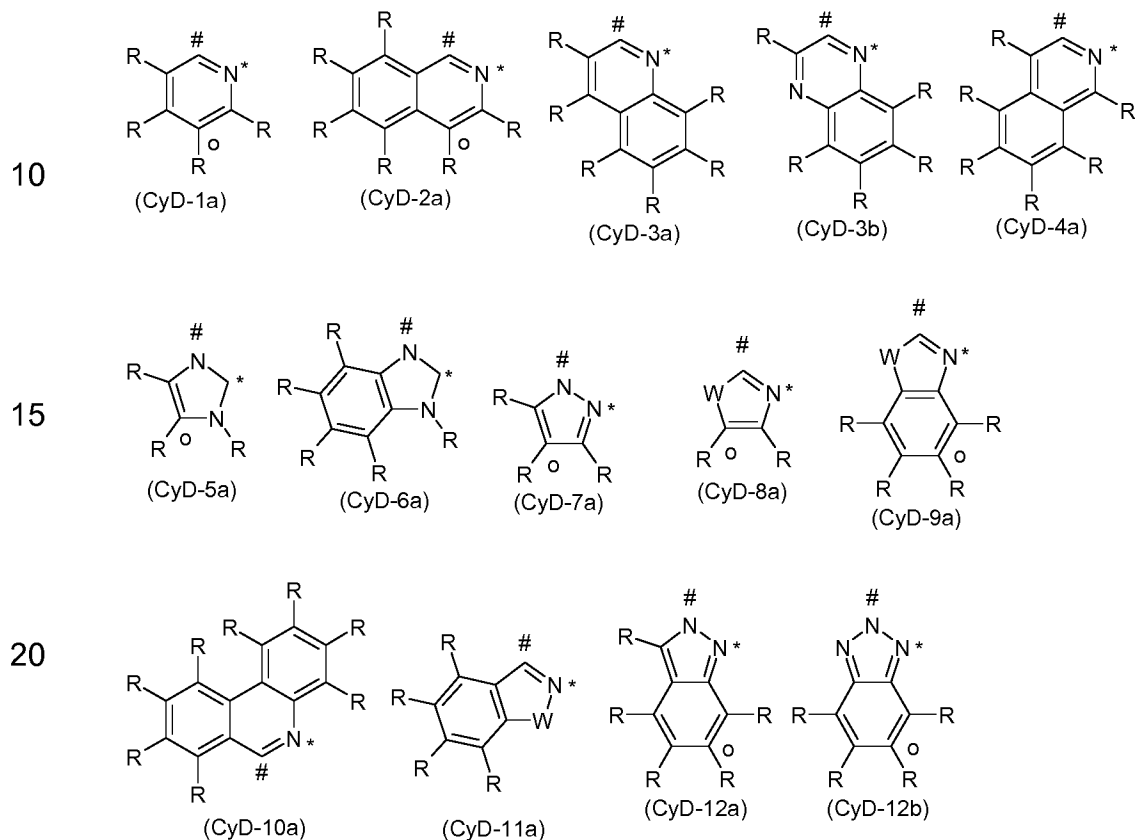
Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyD für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyD für N, insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass,

35

- 29 -

wenn die Brücke der Formel (3) an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (3) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

Besonders bevorzugte Gruppen CyD sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyD-1a) bis (CyD-12b),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formel (3) an CyD gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (3) an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formel (3) gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt in dieser Position der Rest R nicht vorhanden ist. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Kohlenstoffatom enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formel gebunden.

35

Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyD-1) bis (CyD-12) sind die Gruppen (CyD-1), (CyD-2), (CyD-3), (CyD-4), (CyD-5) und (CyD-6), insbesondere (CyD-1), (CyD-2) und (CyD-3), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyD-1a), (CyD-2a), (CyD-3a), (CyD-4a), (CyD-5a) und (CyD-6a), insbesondere (CyD-1a), (CyD-2a) und (CyD-3a).

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, und gleichzeitig ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen. Besonders bevorzugt ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, und gleichzeitig ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen. Ganz besonders bevorzugt ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen und CyD eine Heteroarylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen. Dabei können CyC und CyD mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein.

10

15

Die oben genannten bevorzugten Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) und (CyD-1) bis (CyD-12) können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (3) aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

20

Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die oben als besonders bevorzugt genannten Gruppen CyC und CyD, also die Gruppen der Formeln (CyC-1a) bis (CyC-20a) und die Gruppen der Formeln (CyD1-a) bis (CyD-14b) miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (3) aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind. Kombinationen, in denen weder CyC noch CyD eine solche geeignete Anknüpfungsstelle für die Brücke der Formel (3) aufweist, sind daher nicht bevorzugt.

25

30

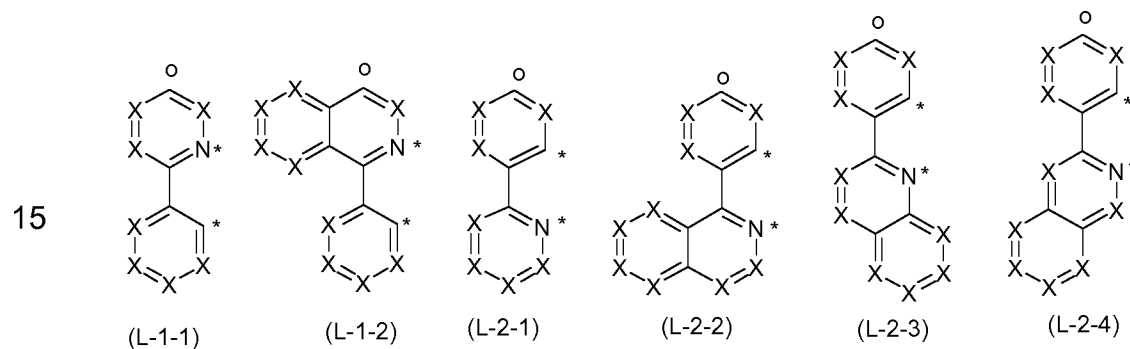
35

- 31 -

Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn eine der Gruppen (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) und (CyC-16), und insbesondere die Gruppen (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) und (CyC-16a), mit einer der Gruppen (CyD-1), (CyD-2) und (CyD-3), und insbesondere mit einer der Gruppen (CyD-1a), (CyD-2a) und (CyD-3a), kombiniert wird.

Bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der Formeln (L-1-1) und (L-1-2), und bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der Formeln (L-2-1) bis (L-2-4),

10



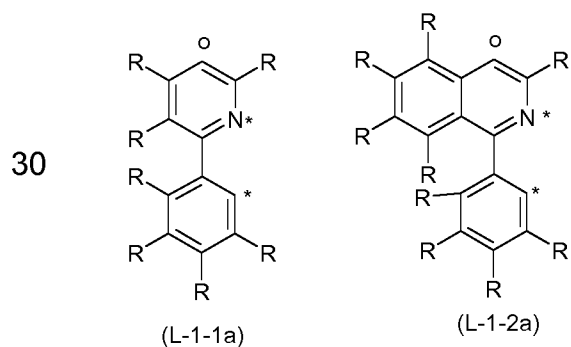
15

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (3) darstellt.

20

Besonders bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der Formeln (L-1-1a) und (L-1-2a), und besonders bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der Formeln (L-2-1a) bis (L-2-4a),

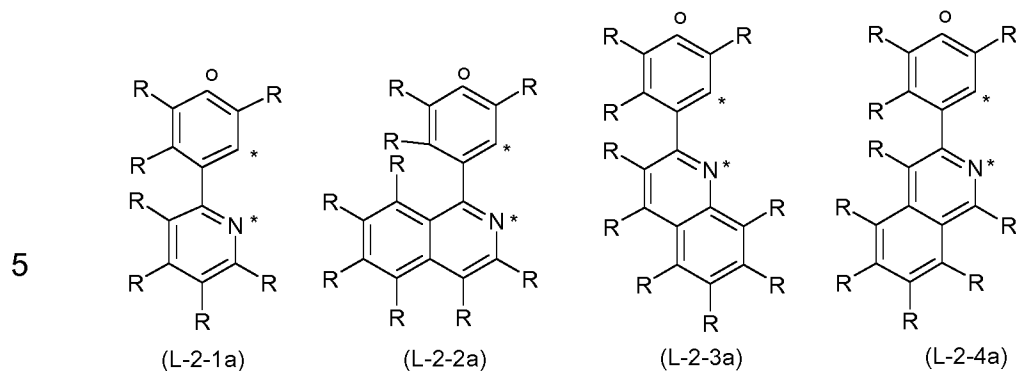
25



30

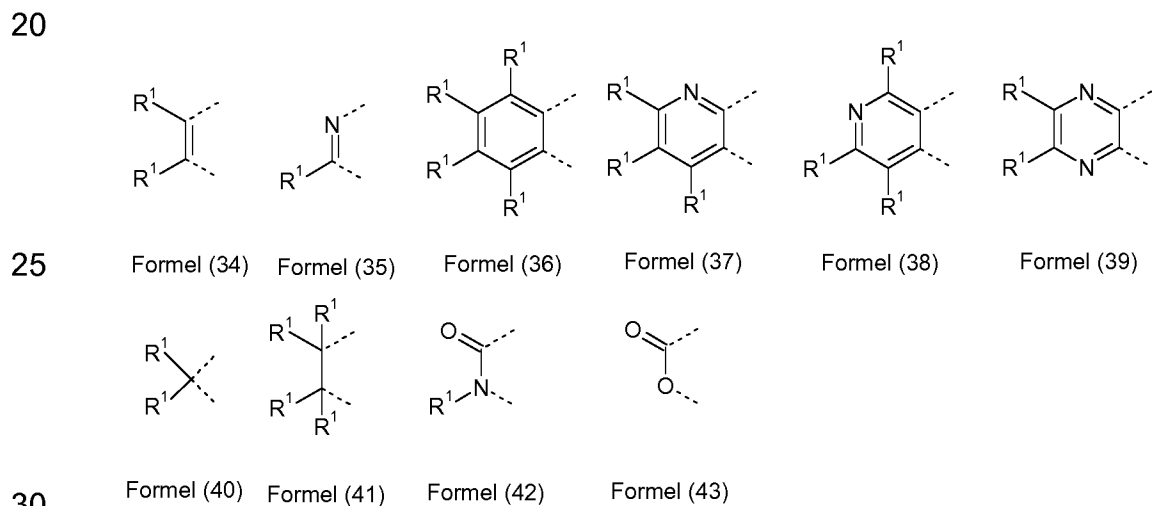
35

- 32 -



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (3) darstellt.

15 Wenn zwei Reste R, von denen einer an CyC und der andere an CyD gebunden sind, miteinander ein aromatisches Ringsystem bilden, können sich überbrückte Teilliganden und beispielsweise auch Teilliganden ergeben, die insgesamt eine einzige größere Heteroarylgruppe darstellen, wie beispielsweise Benzo[h]chinolin, etc.. Die Ringbildung zwischen den Substituenten an CyC und CyD erfolgt dabei bevorzugt durch eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (34) bis (43),



30 wobei R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Bindungen an CyC bzw. CyD andeuten. Dabei können die unsymmetrischen der oben genannten Gruppen in jeder der beiden Möglichkeiten eingebaut werden, beispielsweise kann bei der Gruppe der

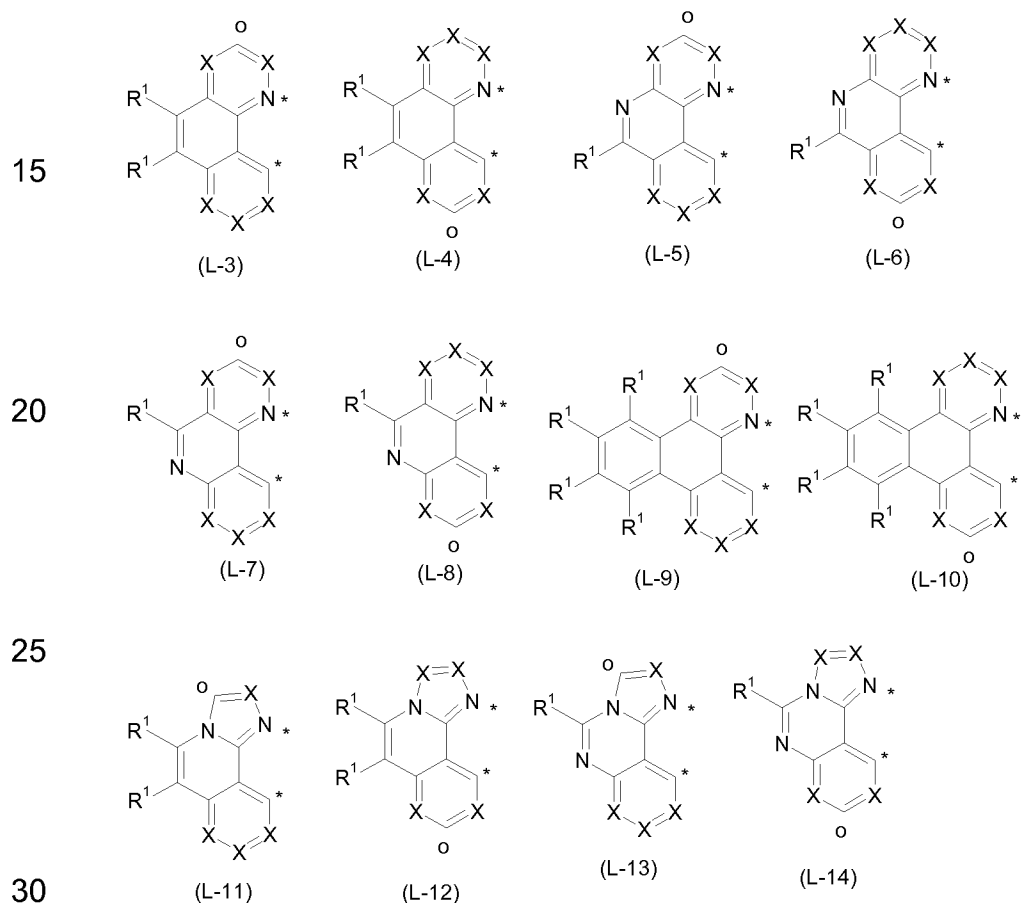
35

- 33 -

Formel (43) das Sauerstoffatom an die Gruppe CyC und die Carbonylgruppe an die Gruppe CyD binden, oder das Sauerstoffatom kann an die Gruppe CyD und die Carbonylgruppe an die Gruppe CyC binden.

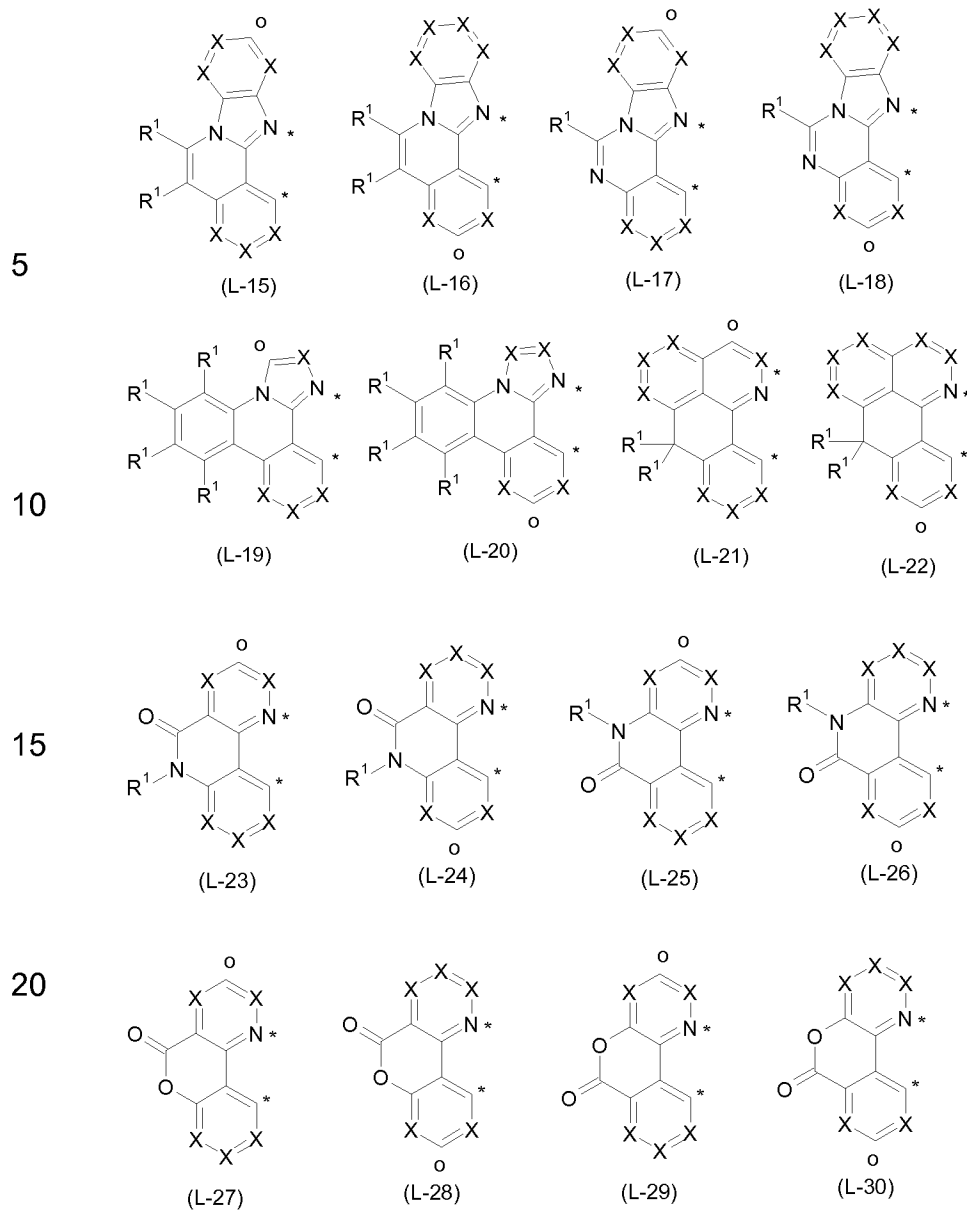
5 Dabei ist die Gruppe der Formel (40) besonders dann bevorzugt, wenn sich dadurch die Ringbildung zu einem Sechsring ergibt, wie beispielsweise unten durch die Formeln (L-21) und (L-22) dargestellt.

10 Bevorzugte Liganden, die durch Ringbildung zweier Reste R an den unterschiedlichen Cyclen entstehen, sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen der Formeln (L-3) bis (L-30),



35

- 34 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (3) verknüpft ist.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Teilliganden der Formeln (L-5) bis (L-32) steht insgesamt ein Symbol X für N und die anderen Symbole X stehen für CR, oder alle Symbole X stehen für CR.

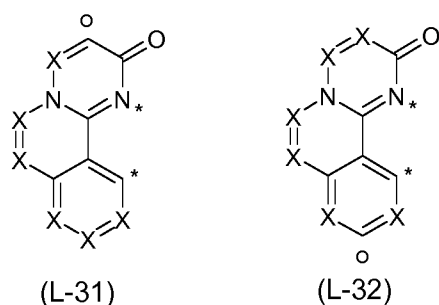
35 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls in den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) oder (CyD-1) bis (CyD-14) oder in den

- 35 -

Teilliganden (L-5) bis (L-32) eines der Atome X für N steht, wenn benachbart zu diesem Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist. Dies gilt analog für die bevorzugten Strukturen (CyC-1a) bis (CyC-20a) oder (CyD-1a) bis (CyD-14b), in denen bevorzugt benachbart zu einem nicht koordinierenden Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist.

Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF_3 , OCF_3 , Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, OR^1 , wobei R^1 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen steht, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um sterisch anspruchsvolle Gruppen. Weiterhin bevorzugt kann dieser Rest R auch mit einem benachbarten Rest R einen Cyclus bilden.

Ein weiterer geeigneter bidentater Teilligand für Metallkomplexe, in denen das Metall ein Übergangsmetall ist, ist ein Teilligand der folgenden Formel (L-31) oder (L-32),

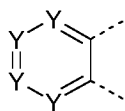


wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, * die Position der Koordination an das Metall darstellt, „o“ die Position der Verknüpfung des Teilliganden mit der Gruppe der Formel (3) darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

- 36 -

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal ein Symbol X pro Cyclus für N steht.

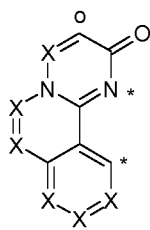
Wenn zwei Reste R, die in den Teilliganden (L-31) bzw. (L-32) an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, miteinander einen aromatischen Cyclus bilden, so ist dieser zusammen mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen bevorzugt eine Struktur der Formel (44),



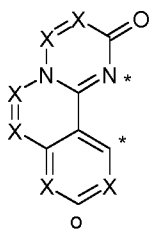
Formel (44)

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe im Teilliganden symbolisieren und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N steht und bevorzugt maximal ein Symbol Y für N steht.

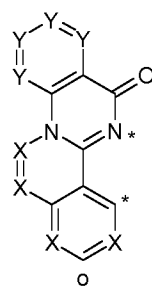
In einer bevorzugten Ausführungsform des Teilliganden (L-31) bzw. (L-32) ist maximal eine Gruppe der Formel (44) vorhanden. Es handelt sich also bevorzugt um Teilliganden der folgenden Formeln (L-33) bis (L-38),



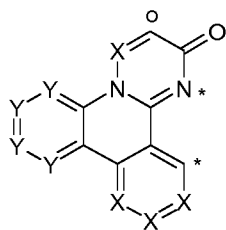
(L-33)



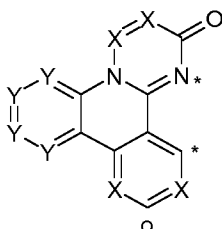
(L-34)



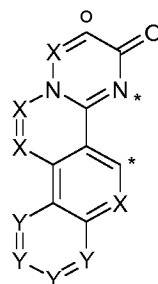
(L-35)



(L-36)



(L-37)



(L-38)

- 37 -

wobei X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht, jedoch die Reste R nicht miteinander ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden und die weiteren Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

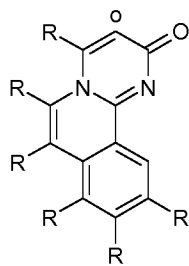
5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen im Teil-
liganden der Formel (L-31) bis (L-38) insgesamt 0, 1 oder 2 der Symbole
X und, falls vorhanden, Y für N. Besonders bevorzugt stehen insgesamt 0
oder 1 der Symbole X und, falls vorhanden, Y für N.

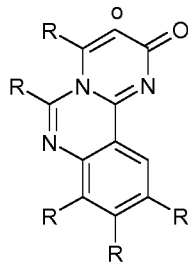
10

Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (L-33) bis (L-38) sind die
Strukturen der folgenden Formeln (L-33a) bis (L-38f),

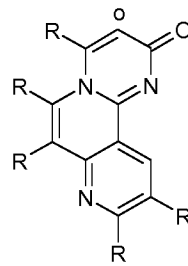
15



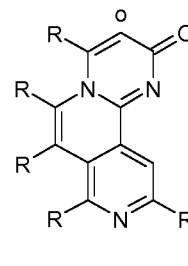
(L-33a)



(L-33b)

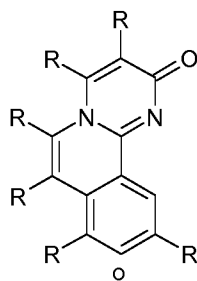


(L-33c)

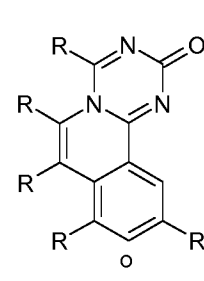


(L-33d)

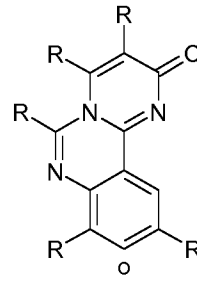
20



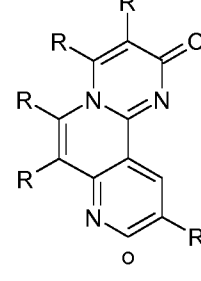
(L-34a)



(L-34b)



(L-34c)



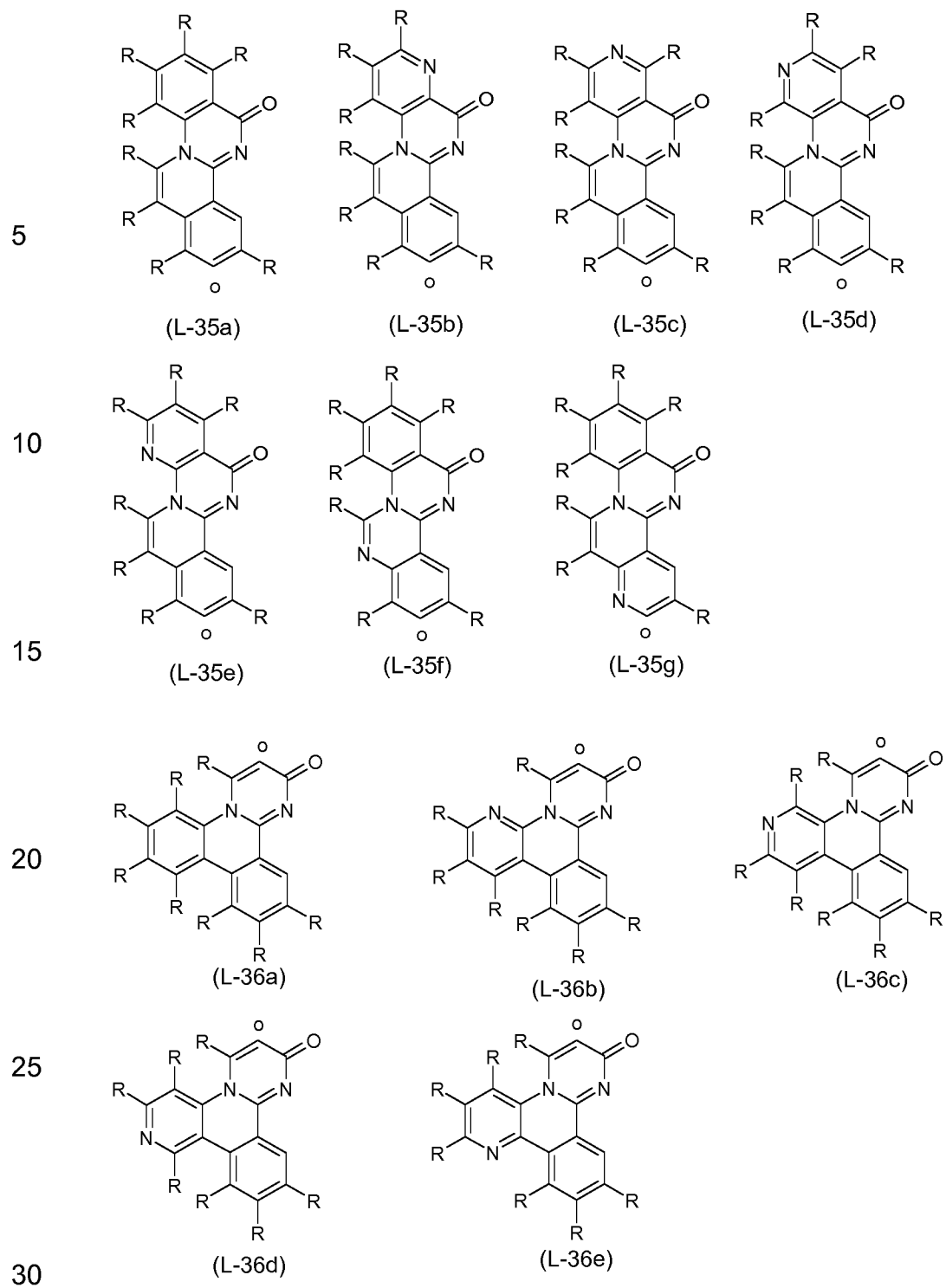
(L-34d)

25

30

35

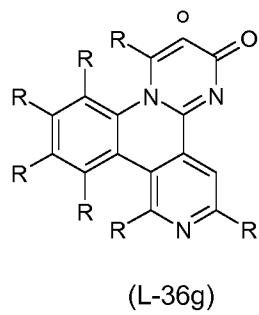
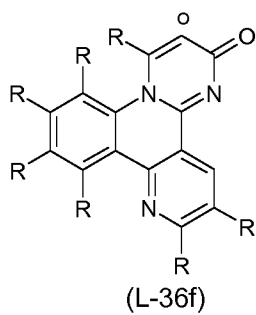
- 38 -



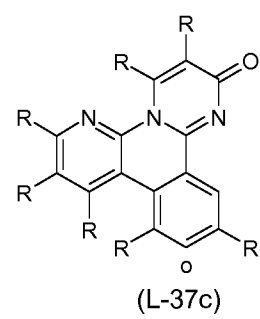
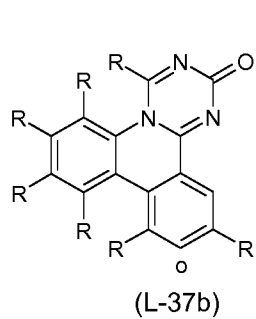
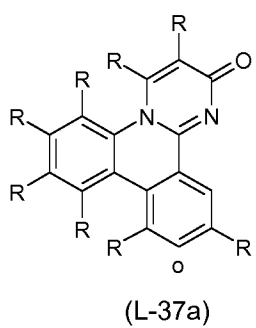
35

- 39 -

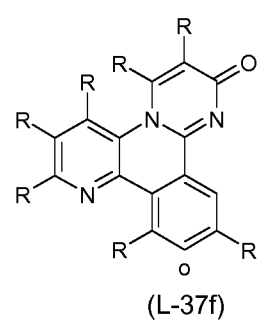
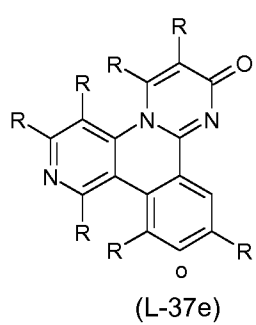
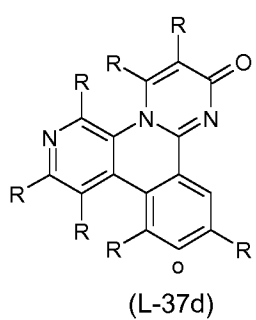
5



10

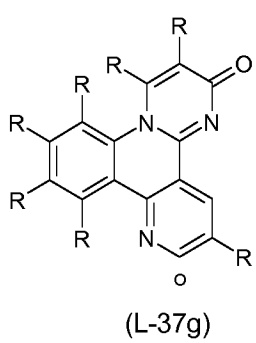


15



20

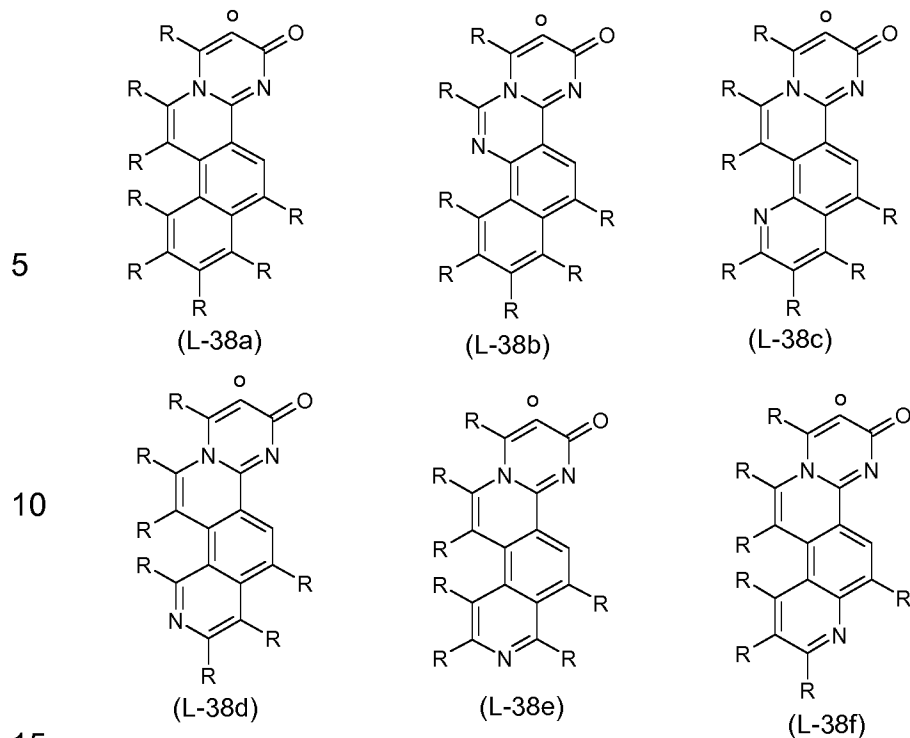
25



30

35

- 40 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Verknüpfung mit der Gruppe der Formel (3) anzeigt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe X, die in ortho-Position zur Koordination an das Metall vorliegt, für CR. Dabei ist in dieser Rest R, der in ortho-Position zur Koordination an das Metall gebunden ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F und Methyl.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls eines der Atome X oder, wenn vorhanden, Y für N steht, wenn benachbart zu diesem Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist.

30

Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF₃, OCF₃, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, OR¹, wobei R¹ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen steht, einer Dialkyl-

35

- 41 -

aminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um sterisch anspruchsvolle Gruppen. Weiterhin bevorzugt kann dieser Rest R auch mit einem benachbarten Rest R einen Cyclus bilden.

5

Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten beschrieben, wie sie an den oben beschriebenen Teilliganden L^2 und L^3 , aber auch an der bivalenten Arylen- oder Heteroarylengruppe in der Struktur der Formeln (3) bis (7), also in der Struktur der Formel (8), vorliegen können.

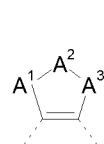
10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße Metallkomplex zwei Substituenten R oder zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen aliphatischen Ring gemäß einer der nachfolgend beschriebenen Formeln bilden. Dabei können die beiden Substituenten R, die diesen aliphatischen Ring bilden, an der Brücke der Formel (3) vorliegen und/oder an einem oder mehreren der bidentaten Teilliganden vorliegen. Der aliphatische Ring, der durch die Ringbildung von zwei Substituenten R miteinander oder von zwei Substituenten R^1 miteinander gebildet wird, wird bevorzugt durch eine der folgenden Formeln (45) bis (51) beschrieben,

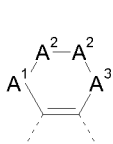
15

20

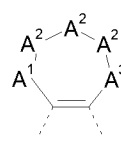
25



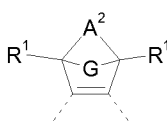
Formel (45)



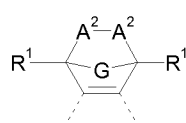
Formel (46)



Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)



Formel (50)



Formel (51)

30

wobei R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome im Liganden andeuten und weiterhin gilt:

35

- 42 -

A^1, A^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^3)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$;

A^2 ist $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$;

5 G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

10

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- oder Alkoxygruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;

15

20

25

30

mit der Maßgabe, dass in diesen Gruppen nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen $C=O$ direkt aneinander gebunden sind.

35

In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (45) bis (51) sowie den weiteren als bevorzugt genannten Ausführungsformen dieser Strukturen wird formal eine Doppelbindung zwischen den zwei Kohlenstoffatomen abgebildet. Dies stellt eine Vereinfachung der chemischen Struktur dar,

wenn diese beiden Kohlenstoffatome in ein aromatisches oder hetero-
aromatisches System eingebunden sind und somit die Bindung zwischen
diesen beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad
einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt. Das Einzeich-
nen der formalen Doppelbindung ist somit nicht limitierend für die Struktur
5 auszulegen, sondern es ist für den Fachmann offensichtlich, dass es sich
hier um eine aromatische Bindung handelt.

Wenn benachbarte Reste in den erfindungsgemäßen Strukturen ein ali-
phatisches Ringsystem bilden, dann ist es bevorzugt, wenn dieses keine
10 aziden benzyllischen Protonen aufweist. Unter benzyllischen Protonen
werden Protonen verstanden, die an ein Kohlenstoffatom binden, welches
direkt an den Liganden gebunden sind. Dies kann dadurch erreicht
werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ringsystems, die
direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, vollständig substituiert
15 sind und keine Wasserstoffatome gebunden enthalten. So wird die Ab-
wesenheit von aziden benzyllischen Protonen in den Formeln (45) bis (47)
dadurch erreicht, dass A^1 und A^3 , wenn diese für $C(R^3)_2$ stehen, so defi-
niert sind, dass R^3 ungleich Wasserstoff ist. Dies kann weiterhin auch da-
durch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ring-
20 systems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, die
Brückenköpfe einer bi- oder polycyclischen Struktur sind. Die an Brücken-
kopfkohlenstoffatome gebundenen Protonen sind aufgrund der räumlichen
Struktur des Bi- oder Polycyclus wesentlich weniger azide als benzyllische
Protonen an Kohlenstoffatomen, die nicht in einer bi- oder polycyclischen
25 Struktur gebunden sind, und werden im Sinne der vorliegenden Erfindung
als nicht-azide Protonen angesehen. So wird die Abwesenheit von aziden
benzyllischen Protonen ist in Formeln (48) bis (51) dadurch erreicht, dass
es sich dabei um eine bicyclische Struktur handelt, wodurch R^1 , wenn es
für H steht, deutlich weniger azide als benzyllische Protonen, da das
30 korrespondierende Anion der bicyclischen Struktur nicht mesomeriestabili-
siert ist. Auch wenn R^1 in Formeln (48) bis (51) für H steht, handelt es sich
dabei daher um ein nicht-azides Proton im Sinne der vorliegenden Anmel-
dung.

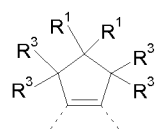
35 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^3 ungleich H.

- 44 -

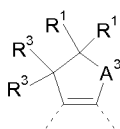
In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (45) bis (51) steht maximal eine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für ein Heteroatom, insbesondere für O oder NR^3 , und die anderen Gruppen stehen für $C(R^3)_2$ bzw. $C(R^1)_2$ oder A^1 und A^3 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 und A^2 steht für $C(R^1)_2$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen A^1 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^3)_2$ und A^2 steht für $C(R^1)_2$ und besonders bevorzugt für $C(R^3)_2$ oder CH_2 .

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (45) sind somit die Strukturen der Formel (45-A), (45-B), (45-C) und (45-D), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (45-A) sind die Strukturen der Formel (45-E) und (45-F),

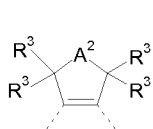
15



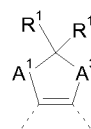
Formel (45-A)



Formel (45-B)

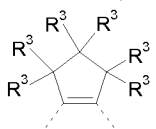


Formel (45-C)

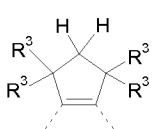


Formel (45-D)

20



Formel (45-E)



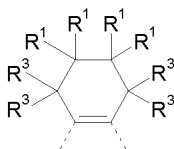
Formel (45-F)

wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

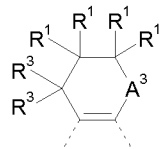
25

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (46) sind die Strukturen der folgenden Formeln (46-A) bis (46-F),

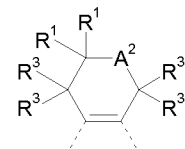
30



Formel (46-A)



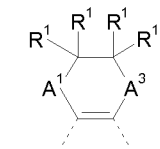
Formel (46-B)



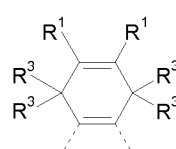
Formel (46-C)

35

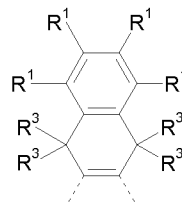
- 45 -



Formel (46-D)



Formel (46-E)



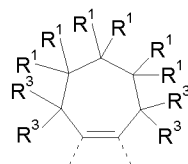
Formel (46-F)

5

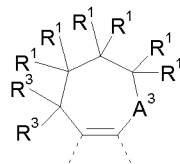
wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

10

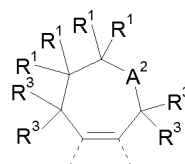
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (47) sind die Strukturen der folgenden Formeln (47-A) bis (47-E),



Formel (47-A)

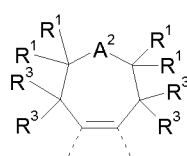


Formel (47-B)

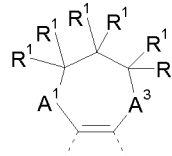


Formel (47-C)

15



Formel (47-D)



Formel (47-E)

20

wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

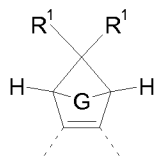
25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (48) stehen die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 . Weiterhin bevorzugt steht A^2 für $C(R^1)_2$ oder O, und besonders bevorzugt für $C(R^3)_2$. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (48) sind somit eine Strukturen der Formel (48-A) und (48-B), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (48-A) ist eine Struktur der Formel (48-C),

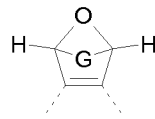
30

35

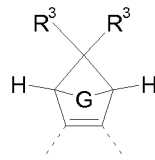
- 46 -



Formel (48-A)



Formel (48-B)



Formel (48-C)

5

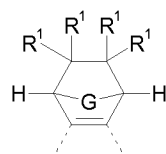
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

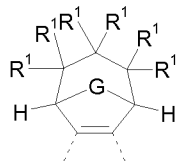
In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (49), (50) und (51) stehen die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 . Weiterhin bevorzugt steht A^2 für $C(R^1)_2$.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (49), (50) und (51) sind somit die Strukturen der Formeln (49-A), (50-A) und (51-A),

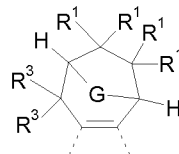
15



Formel (49-A)



Formel (50-A)



Formel (51-A)

20

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

Weiterhin bevorzugt steht die Gruppe G in den Formeln (48), (48-A), (48-B), (48-C), (49), (49-A), (50), (50-A), (51) und (51-A) für eine 1,2-Ethylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei R^2 bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, oder eine ortho-Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, insbesondere eine ortho-Phenylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

30

35

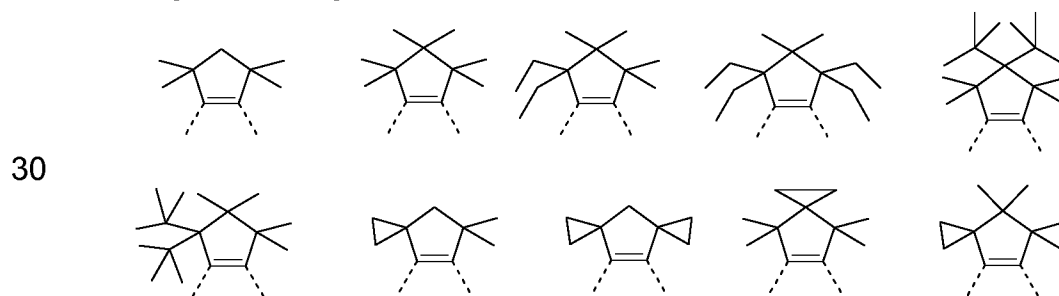
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formel (45) bis (51) und in den bevorzugten Aus-

- 47 -

föhrungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR² ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R³, welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R³ mit einem benachbarten Rest R oder R¹ ein aliphatisches Ringsystem bilden.

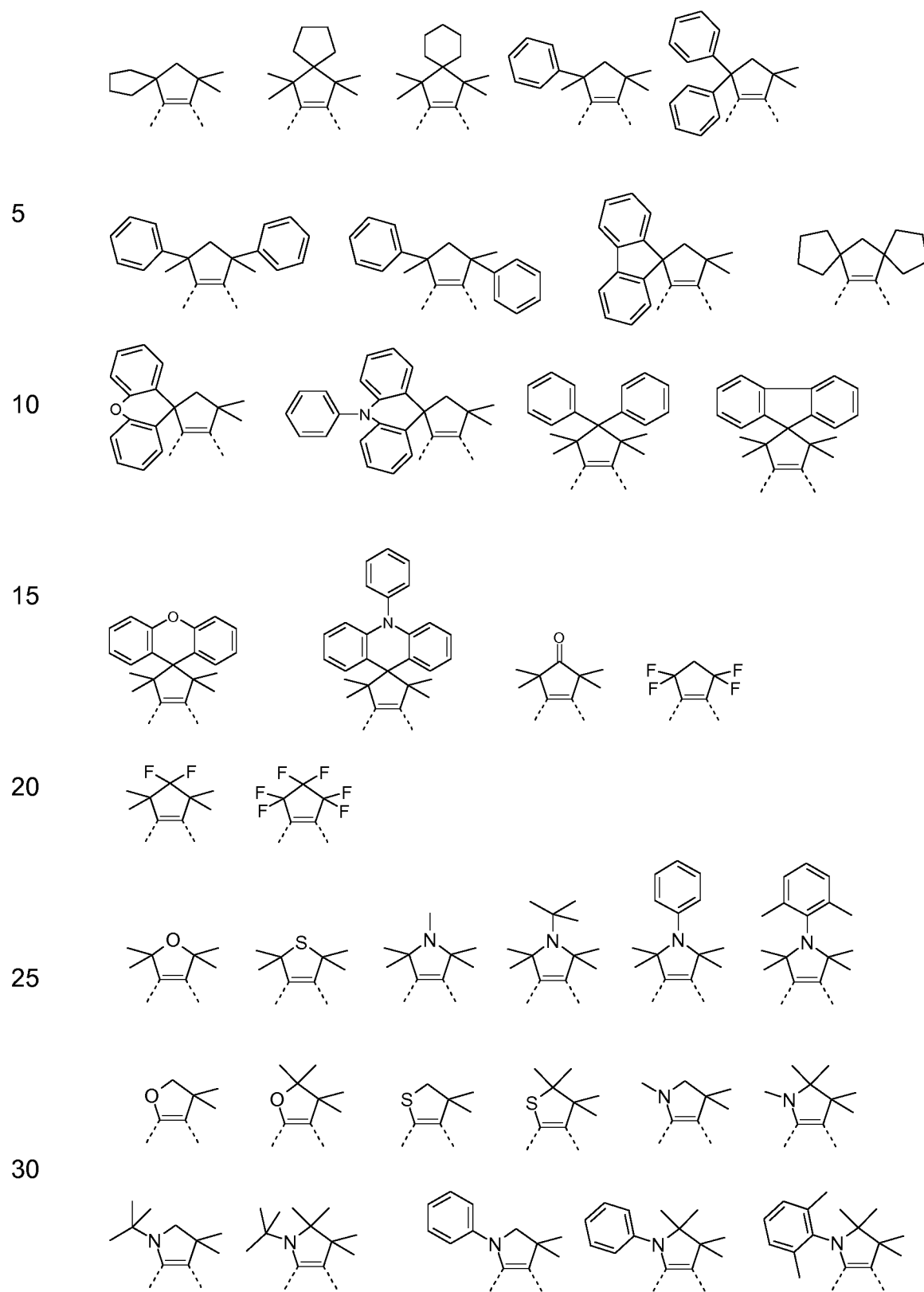
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R³ in den Gruppen der Formeln (45) bis (51) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei Reste R³, welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R³ mit einem benachbarten Rest R oder R¹ ein aliphatisches Ringsystem bilden.

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (45) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

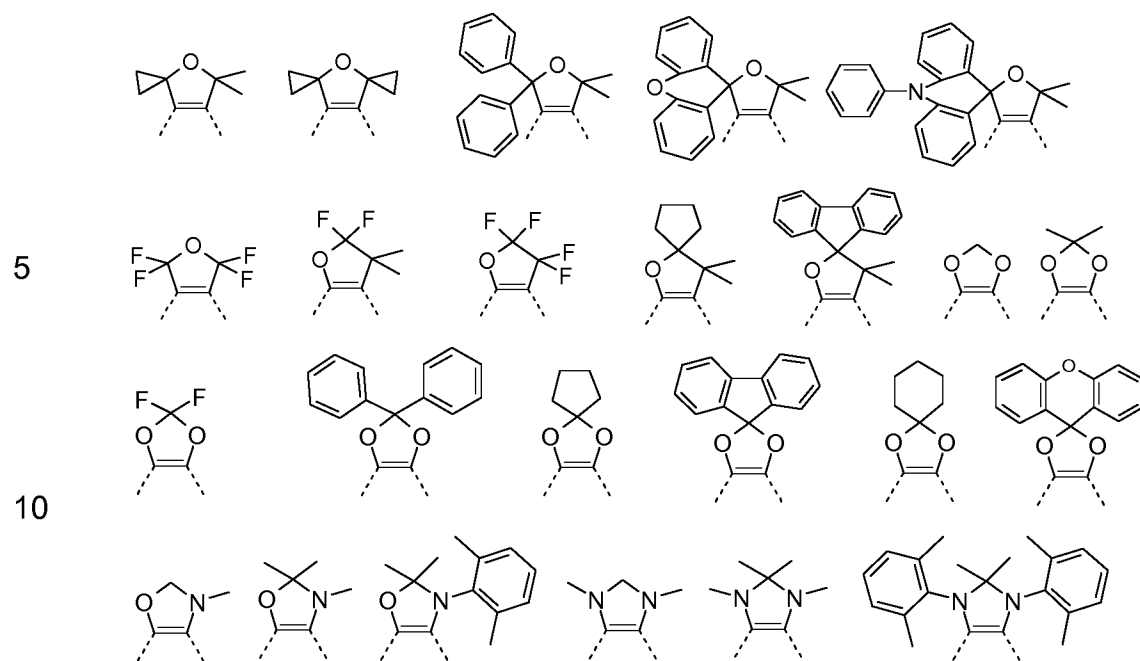


35

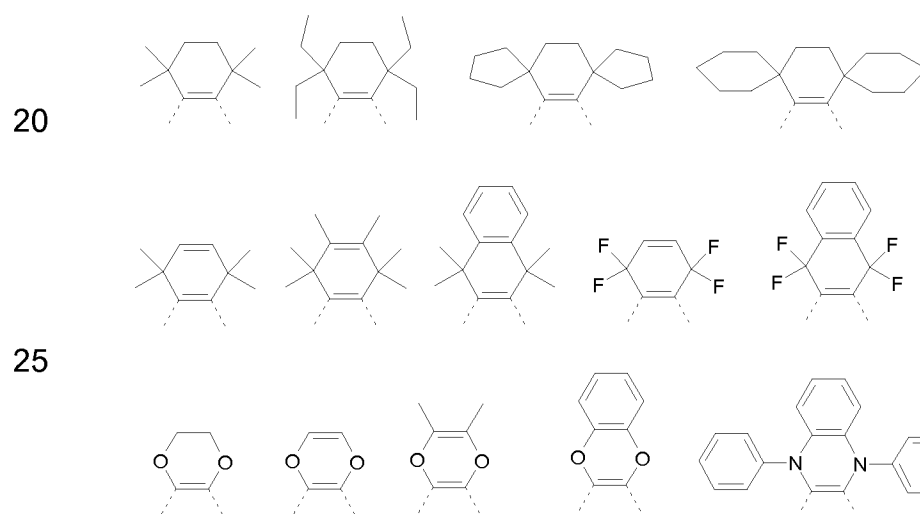
- 48 -



- 49 -



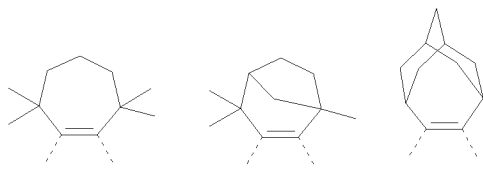
Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (46) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:



Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (47), (49) und (50) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

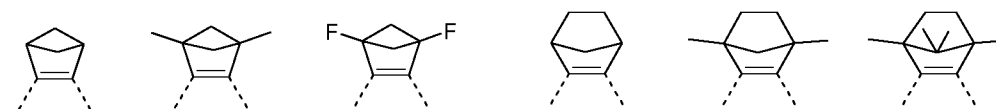
35

- 50 -

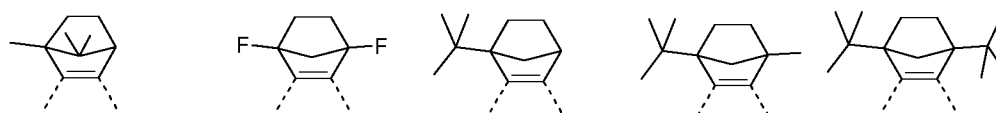


5 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (48) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

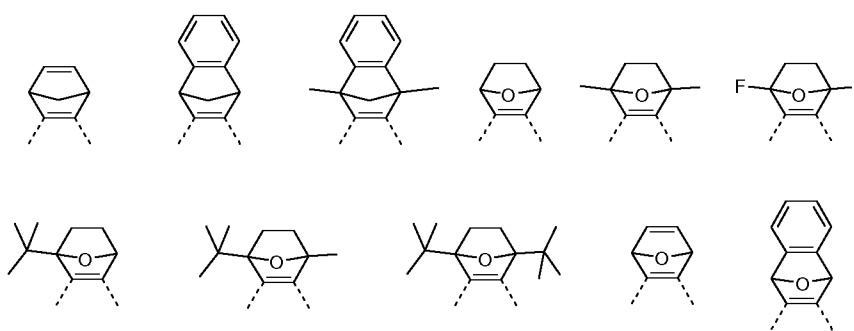
10



15



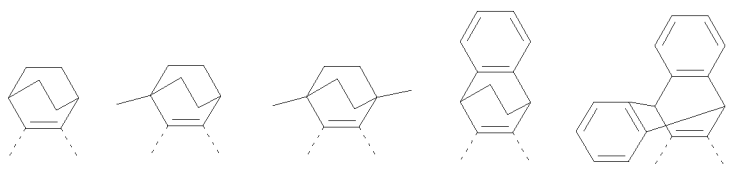
20



25

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (49) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

30



35

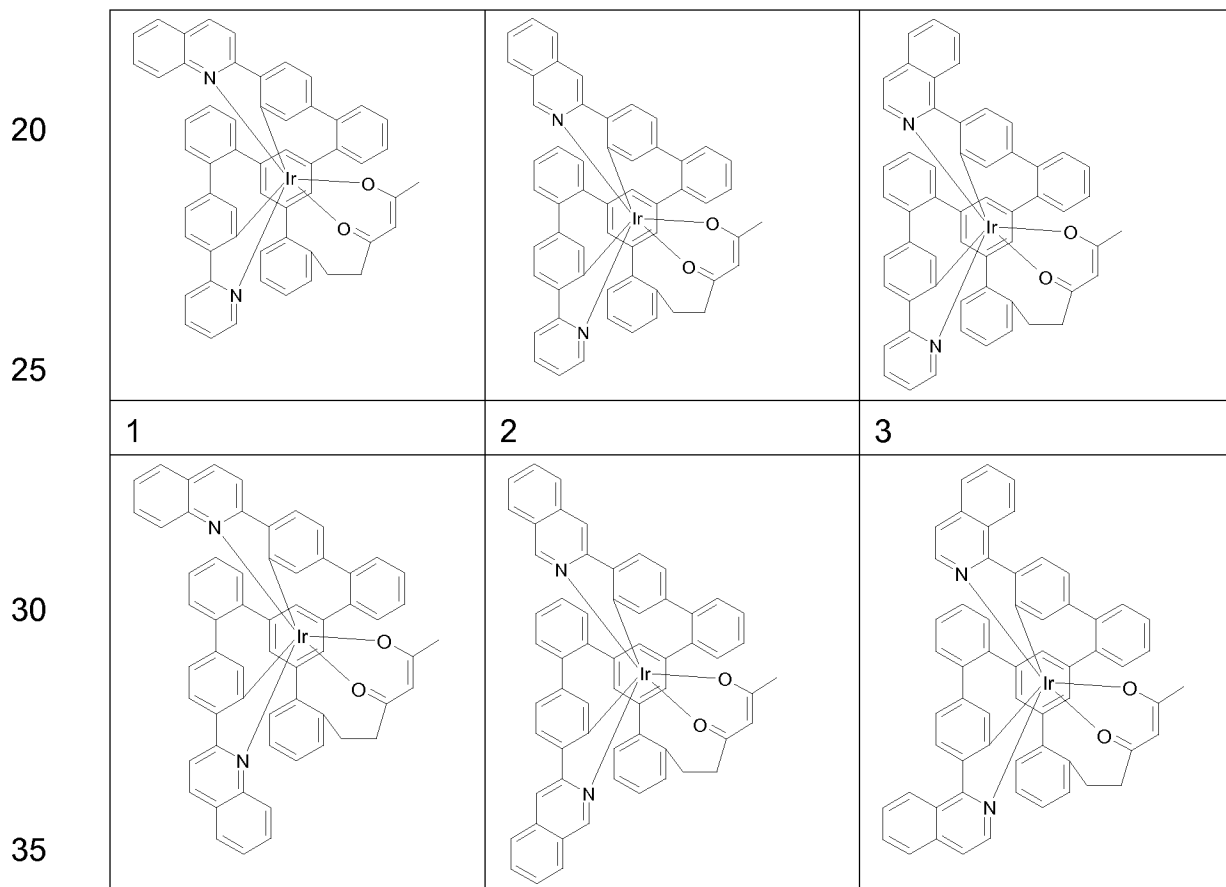
Wenn in den bidentaten Teilliganden bzw. in den bivalenten Arylen- bzw. Heteroarylengruppen der Formel (8), welche in den Formeln (3) bis (7) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen gebunden sind, Reste R gebunden sind, so sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D,

- F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl oder Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Rest R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.
- Bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste

- 52 -

R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

- 5 Bevorzugte Reste R^2 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.
- 10 Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.
- 15 Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Strukturen sind die nachfolgend abgebildeten Verbindungen.



- 53 -

5

10

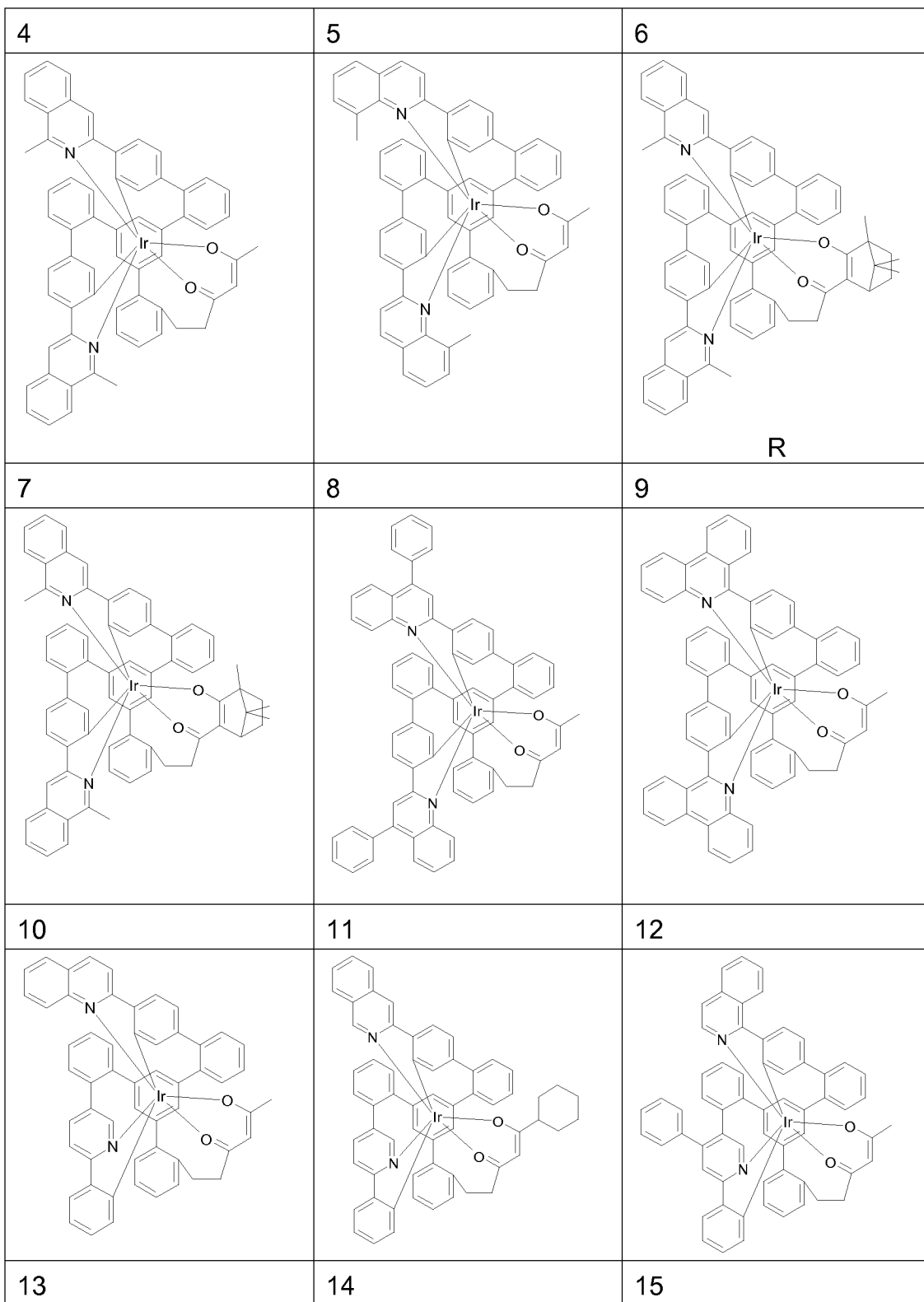
15

20

25

30

35



- 54 -

5

10

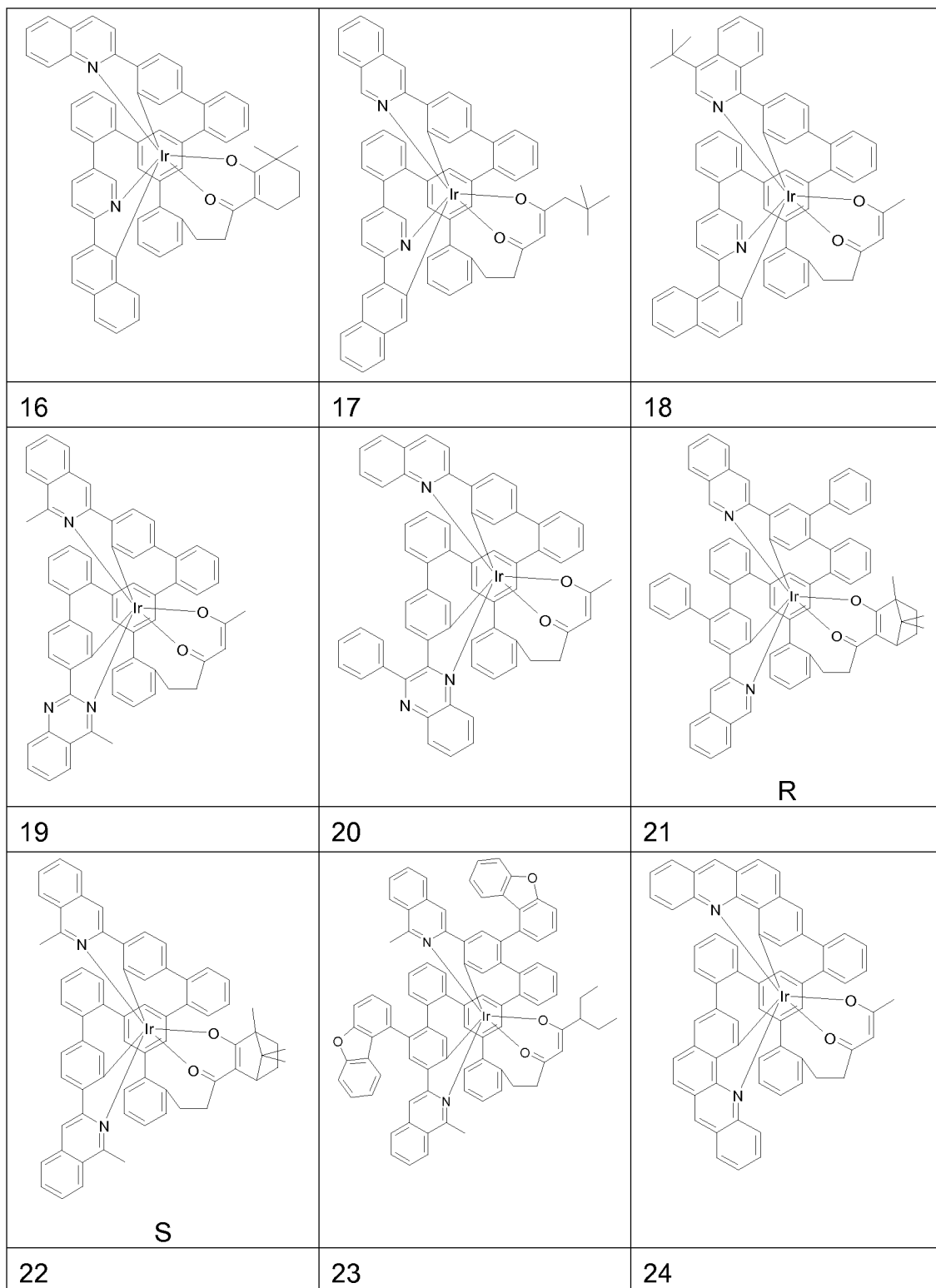
15

20

25

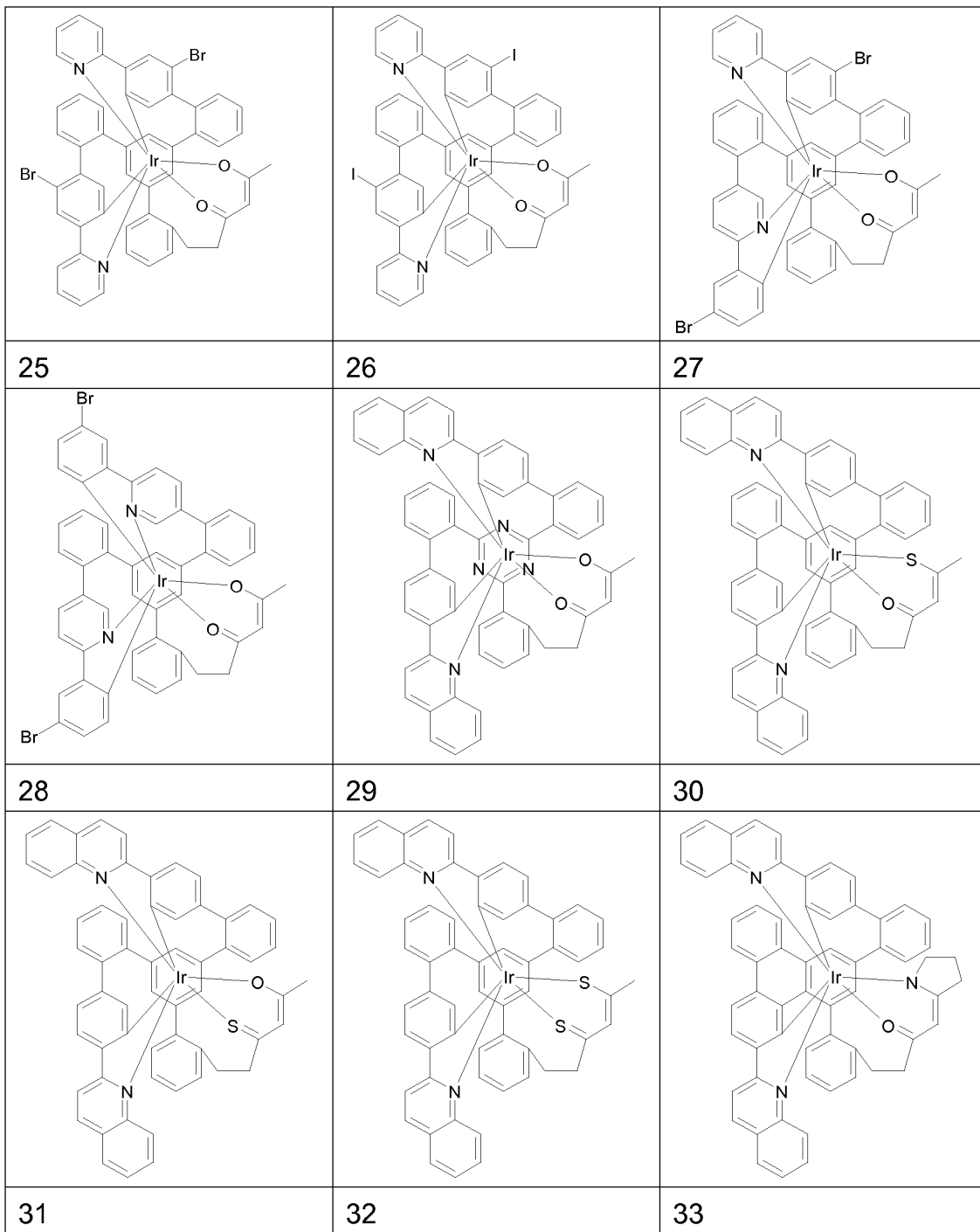
30

35



- 55 -

5



30

35

- 56 -

5

10

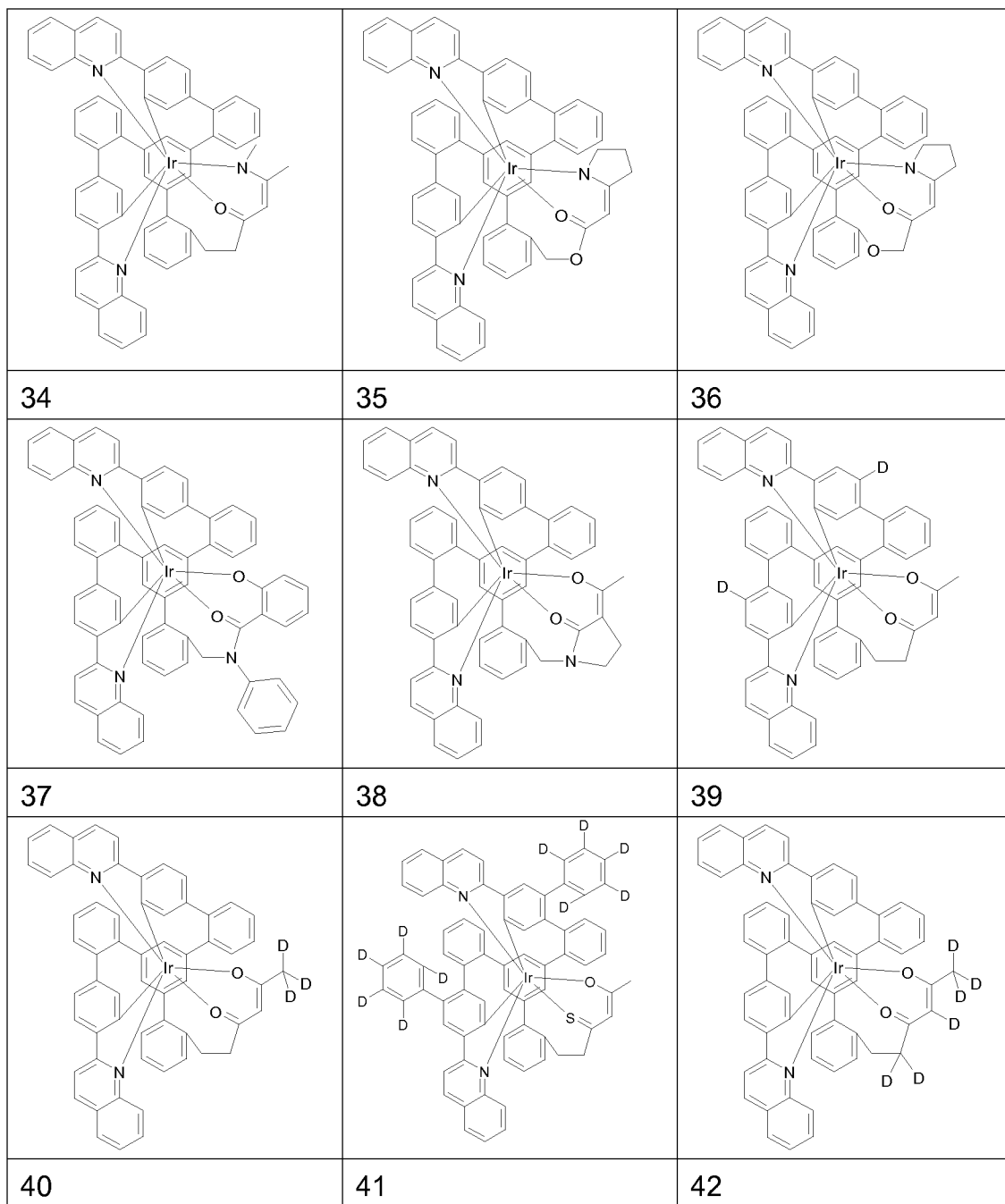
15

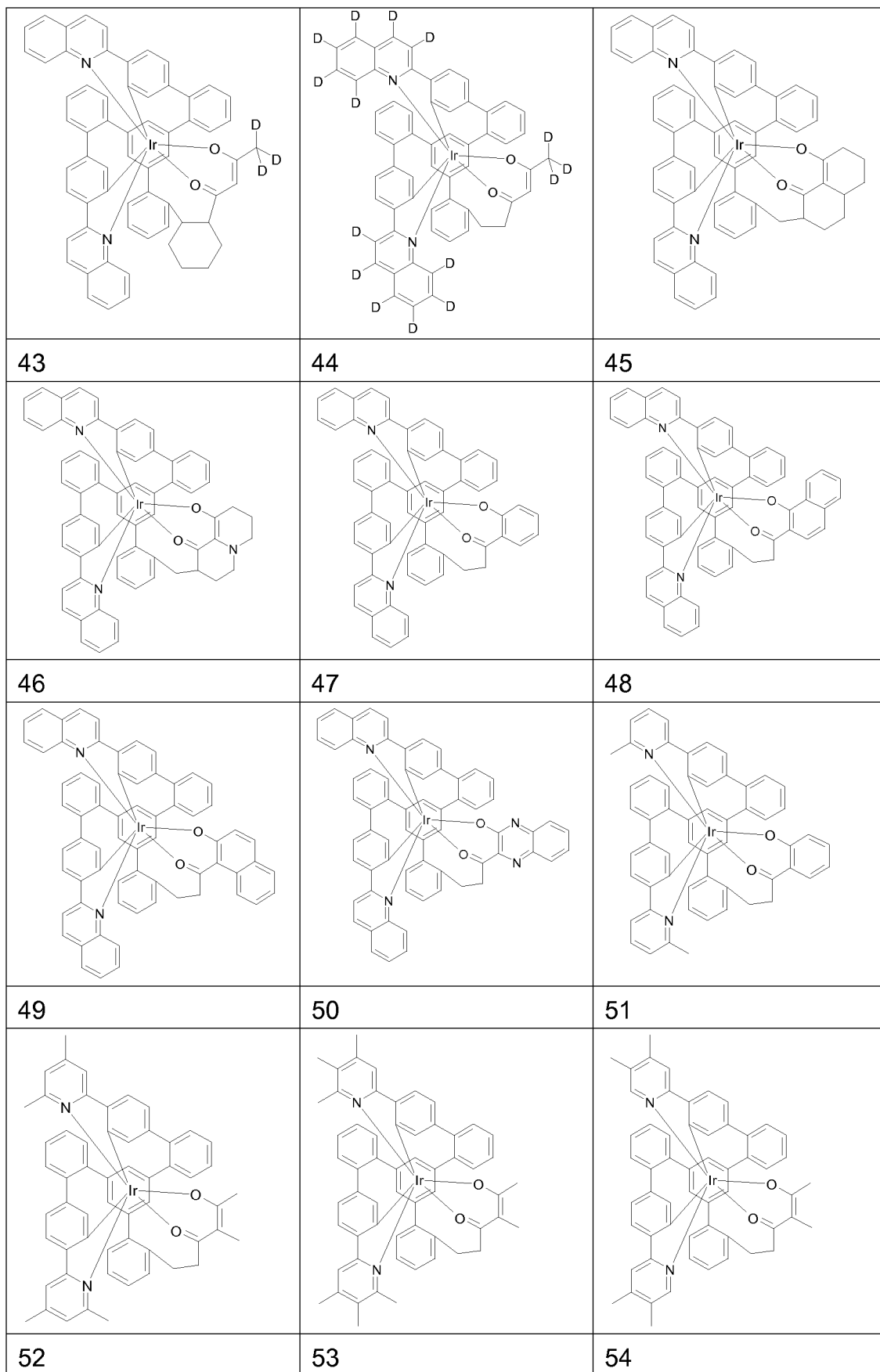
20

25

30

35





- 58 -

5

10

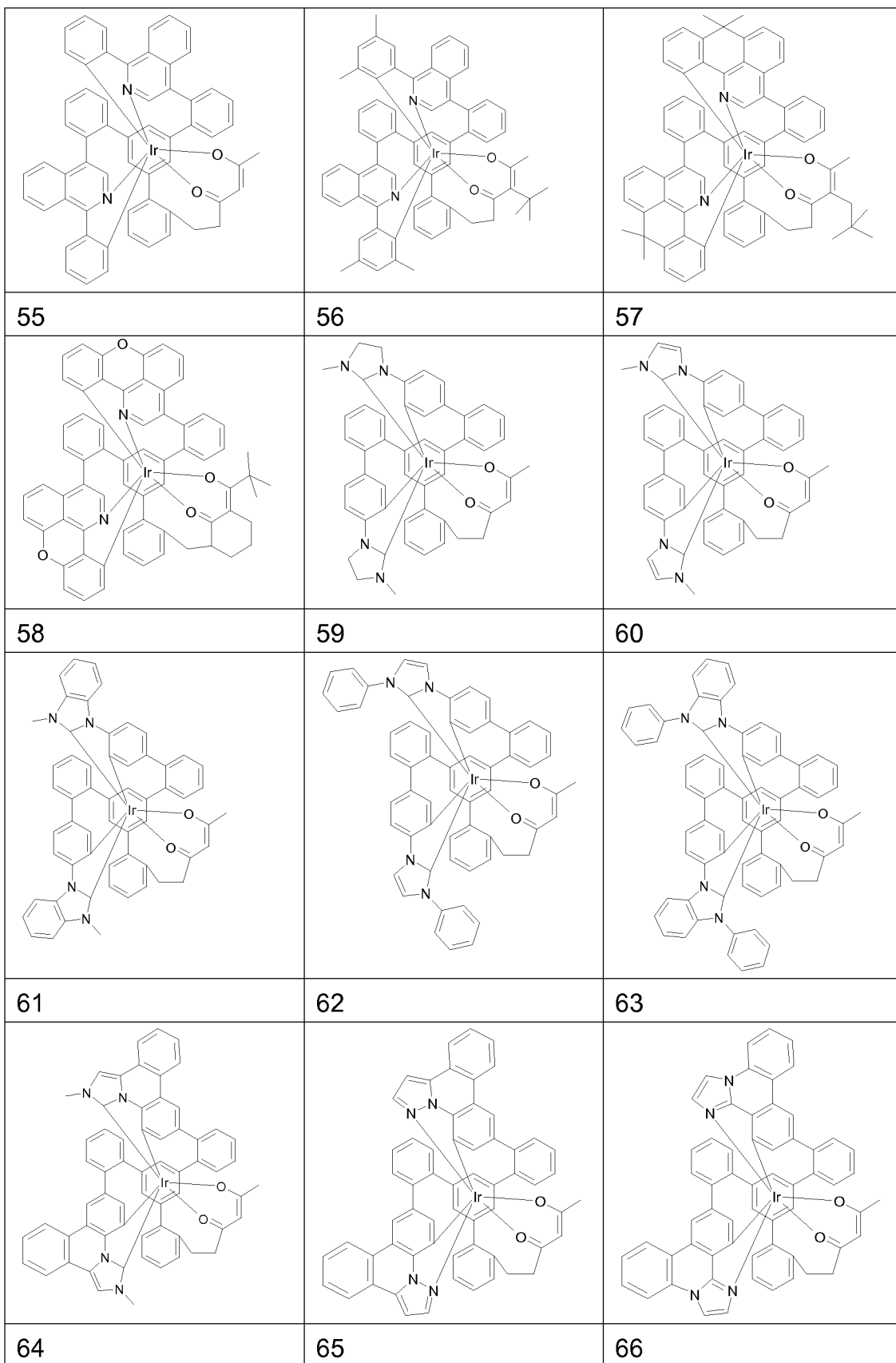
15

20

25

30

35



5

10

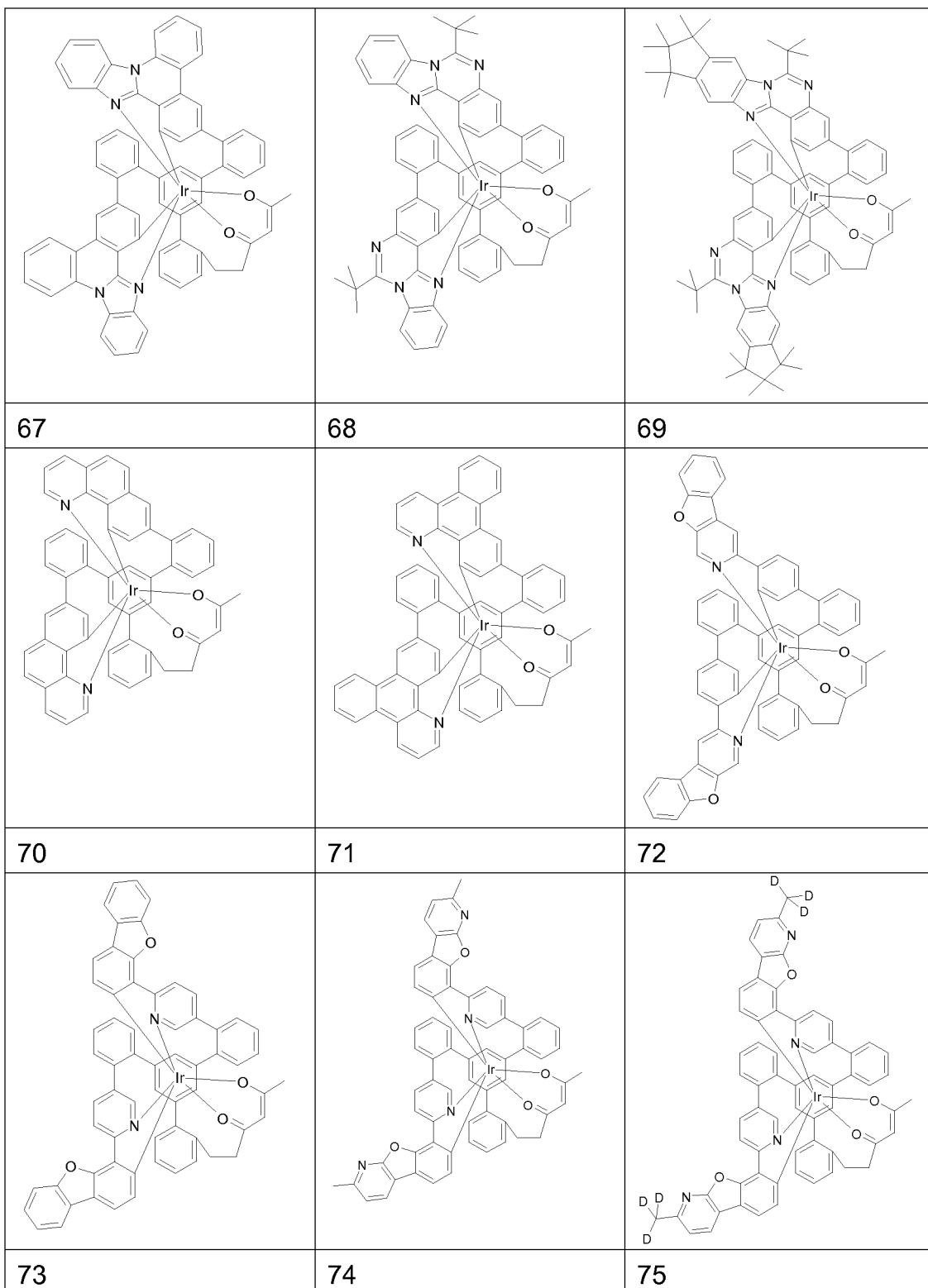
15

20

25

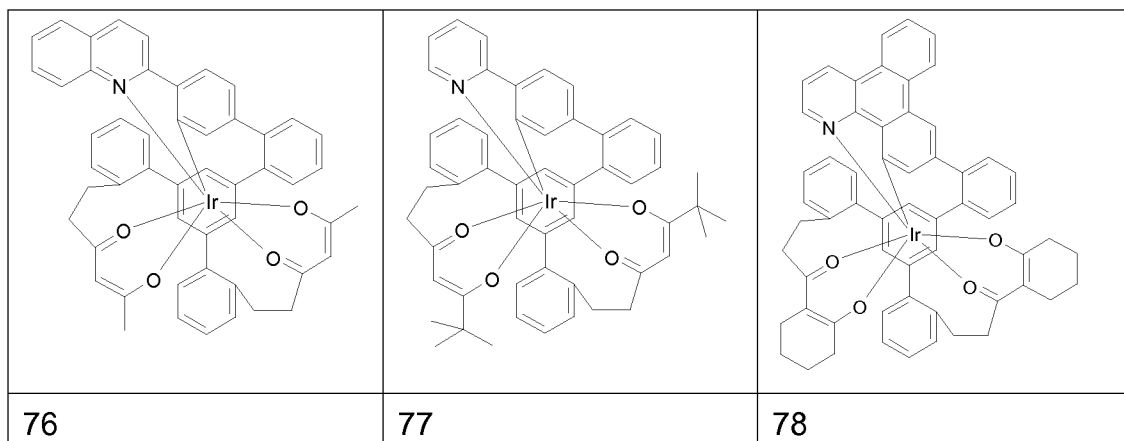
30

35



- 60 -

5



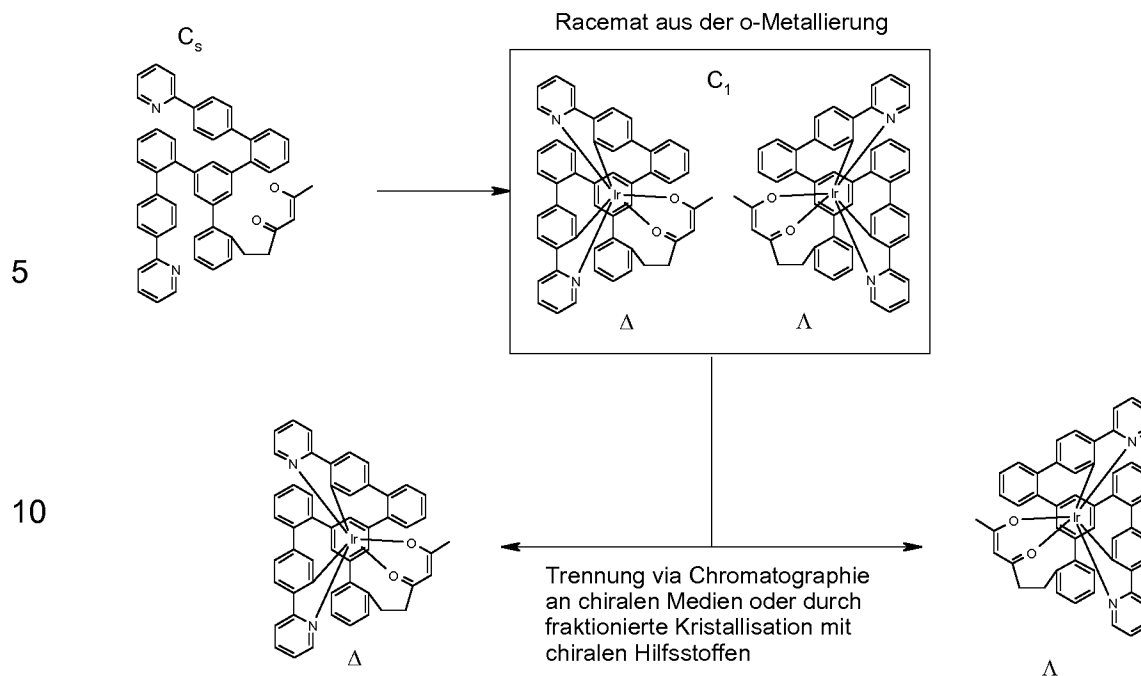
- 10 Bei den erfindungsgemäßen Iridiumkomplexen handelt es sich um chirale Strukturen. Wenn zusätzlich auch der tripodale Ligand der Komplexe chiral ist, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich. Die erfindungsgemäßen Komplexe umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie auch die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

Werden in der Komplexbildungsreaktion C_s -symmetrische Liganden mit zwei identischen Teilliganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein racemisches Gemisch der C_1 -symmetrischen Komplexe, also des Δ - und des Λ -Enantiomers, an. Diese können durch gängige Methoden (Chromatographie an chiralen Materialien / Säulen oder Racemattrennung durch Kristallisation) getrennt werden. Dies ist im folgenden Schema am Beispiel eines C_s -symmetrischen Liganden, der zwei identische Phenylpyridin-Teilliganden trägt, gezeigt und gilt in analoger Form auch für alle anderen C_s -symmetrischen Liganden.

30

35

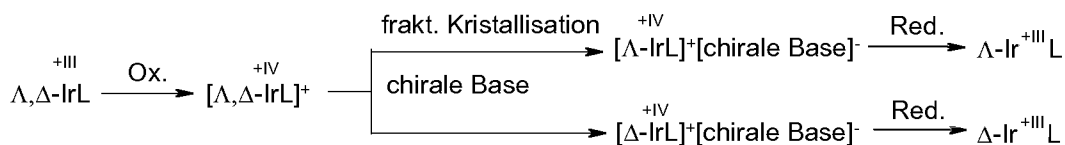
- 61 -



15 Die Racemattrennung via fraktionierter Kristallisation von diastereomeren Salzpaaren kann nach üblichen Methoden erfolgen. Hierzu bietet es sich an, die neutralen Ir(III)-Komplexe zu oxidieren (z. B. mit Peroxiden, H_2O_2 oder elektrochemisch), die so erzeugten kationischen Ir(IV)-Komplexe mit dem Salz einer enantiomerenreinen, monoanionischen Base (chirale

20 Base) zu versetzen, die so erzeugten diastereomeren Salze durch fraktionierte Kristallisation zu trennen und diese dann mit Hilfe eines Reduktionsmittels (z. B. Zink, Hydrazinhydrat, Ascorbinsäure, etc.) zu den enantiomerenreinen neutralen Komplex zu reduzieren, wie im Folgenden schematisch dargestellt.

25



30 Daneben ist eine enantiomerenreine bzw. enantiomerenanreichernde Synthese durch Komplexierung in einem chiralen Medium (z. B. R- oder S-1,1-Binaphthol) möglich.

35 Analoge Verfahren können auch mit Komplexen C_1 - bzw. C_s -symmetrischer Liganden durchgeführt werden.

- 62 -

Werden in der Komplexierung C₁-symmetrische Liganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein Diastereomerengemisch der Komplexe an, das durch gängige Methoden (Chromatographie, Kristallisation) getrennt werden kann.

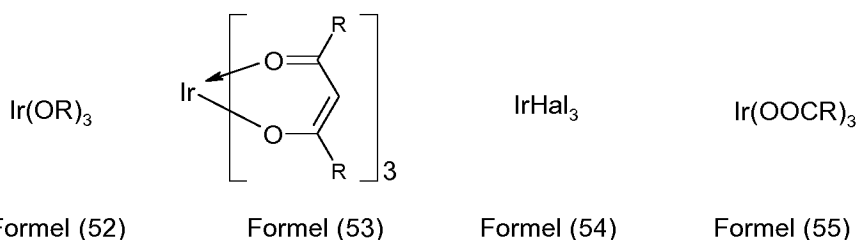
5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Generell wird hierzu ein Iridiumsalz mit dem entsprechenden freien Liganden umgesetzt.

10

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Iridiumalkoholaten der Formel (52), mit Iridiumketoketonaten der Formel (53), mit Iridiumhalogeniden der Formel (54) oder mit Iridiumcarboxylaten der Formel (55),

15



20

wobei R die oben angegebenen Bedeutungen hat, Hal = F, Cl, Br oder I ist und die Iridiumedukte auch als die entsprechenden Hydrate vorliegen können. Dabei steht R bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

25

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

35

Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt wie in WO 2002/060910 und in WO 2004/085449 beschrieben. Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Weiterhin kann die Synthese auch
5 im Autoklaven bei erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Die Reaktionen können ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden Liganden
10 durchgeführt werden. Gegebenenfalls können auch Lösemittel oder Schmelzhilfen zugesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind protische oder aprotische Lösemittel, wie aliphatische und / oder aromatische Alkohole (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc.), Oligo- und Polyalkohole (Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin, etc.), Alkoholether
15 (Ethoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, Polyethylenglykol, etc.), Ether (Di- und Triethylenglykoldimethylether, Diphenylether, etc.), aromatische, heteroaromatische und oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Pyridin, Lutidin, Chinolin, Isochinolin, Tridecan, Hexadecan, etc.), Amide (DMF, DMAC, etc.), Lactame
20 (NMP), Sulfoxide (DMSO) oder Sulfone (Dimethylsulfon, Sulfolan, etc.). Geeignete Schmelzhilfen sind Verbindungen, die bei Raumtemperatur fest vorliegen, jedoch beim Erwärmen der Reaktionsmischung schmelzen und die Reaktanden lösen, so dass eine homogene Schmelze entsteht. Besonders geeignet sind Biphenyl, m-Terphenyl, Triphenylen, R- oder S-Binaphthol oder auch das entsprechende Racemat, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bis-
25 phenoxybenzol, Triphenylphosphinoxid, 18-Krone-6, Phenol, 1-Naphthol, Hydrochinon, etc.. Dabei ist die Verwendung von Hydrochinon besonders bevorzugt.

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

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, löslich gemacht werden. Insbesondere auch die Verwendung von ankondensierten aliphatischen Gruppen, wie sie beispielsweise durch die oben offenbarten Formeln (45) bis (51) dargestellt werden, führt zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit der Metallkomplexe. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Iridiumkomplexe aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Iridiumkomplexe erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropylnaphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, Hexamethylindan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphtha-

- 65 -

lin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyl-octanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Lösemittel.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäßen Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

15 Die erfindungsgemäße Verbindung kann in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente, bevorzugt als Emitter in der emissiven Schicht oder als Loch- oder Elektronentransportmaterial in einer loch- bzw. elektronentransportierenden Schicht, oder als Sauerstoff-Sensibilisatoren oder als Photoinitiator oder Photokatalysator verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer
20 erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photoinitiator oder Photokatalysator. Enantiomerenreine erfindungsgemäße Iridiumkomplexe eignen sich als Photokatalysatoren für chirale photoinduzierte Synthesen.

25 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

30 Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens einen erfindungsgemäßen Iridiumkomplex enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus orga-
35

nischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen licht-emittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), wobei hierunter sowohl rein organische Solarzellen wie auch farbstoff-sensibilisierte Solarzellen verstanden werden, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), Sauerstoff-Sensoren oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung. Verbindungen, die im Infraroten emittieren, eignen sich für den Einsatz in organischen Infrarot-Elektrolumineszenzvorrichtungen und Infrarot-Sensoren. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse eingesetzt werden.

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, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO₃ oder WO₃, oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten oder mit elektronenarmen Cyano-substituierten Heteroaromaten (z. B. gemäß JP 4747558, JP 2006-135145, US 2006/0289882, WO 2012/095143),

- 67 -

oder mit chinoiden Systemen (z. B. gemäß EP1336208) oder mit Lewis-Säuren, oder mit Boranen (z. B. gemäß US 2003/0006411, WO 2002/051850, WO 2015/049030) oder mit Carboxylaten der Elemente der 3. , 4. oder 5. Hauptgruppe (WO 2015/018539) und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind.

5

Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern und/oder Ladungen erzeugen (Charge-Generation-Layer, z. B. in Schichtsystemen mit mehreren emittierenden Schichten, z. B. in weiß emittierenden OLED-Bauteilen) . Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

10

15

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Tandem-OLEDs. Weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen können für Beleuchtungsanwendungen oder mit Farbfilter auch für Vollfarb-Displays verwendet werden.

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung den erfindungsgemäßen Iridiumkomplex als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

35

- 68 -

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

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

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Biscarbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilol-derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß

WO 2009/148015 oder WO 2015/169412, oder verbrückte Carbazol-
derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO
2011/042107 oder WO 2011/088877. Für lösungsprozessierte OLEDs
eignen sich als Matrixmaterialien auch Polymere, z. B. gemäß WO
2012/008550 oder WO 2012/048778, Oligomere oder Dendrimere, z. B.
5 gemäß Journal of Luminescence 183 (2017), 150-158.

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als
Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes
Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine
10 bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aroma-
tischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats
mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte
Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist
die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden
15 Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial (so genannter
„wide bandgap host“), welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am
Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 oder WO
2016/184540 beschrieben. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von
zwei elektronentransportierenden Matrixmaterialien, beispielsweise
20 Triazinderivaten und Lactamderivaten, wie z. B. in WO 2014/094964
beschrieben.

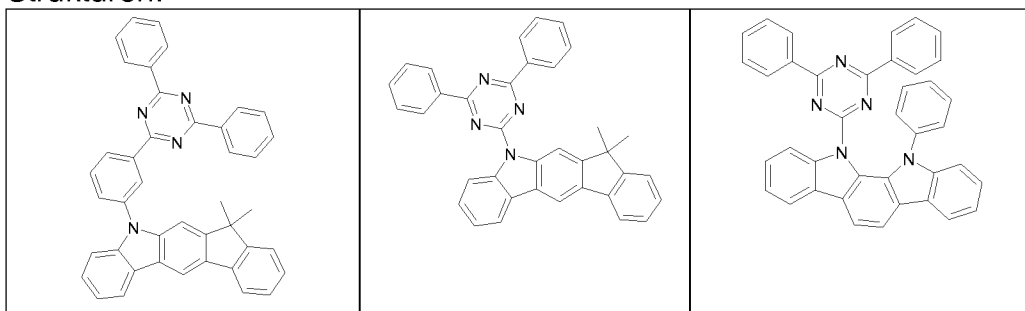
Nachfolgend sind Beispiele für Verbindungen abgebildet, die sich als
Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen.

25

Beispiele für Triazine und Pyrimidine, welche als elektronentranspor-
tierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden
Strukturen:

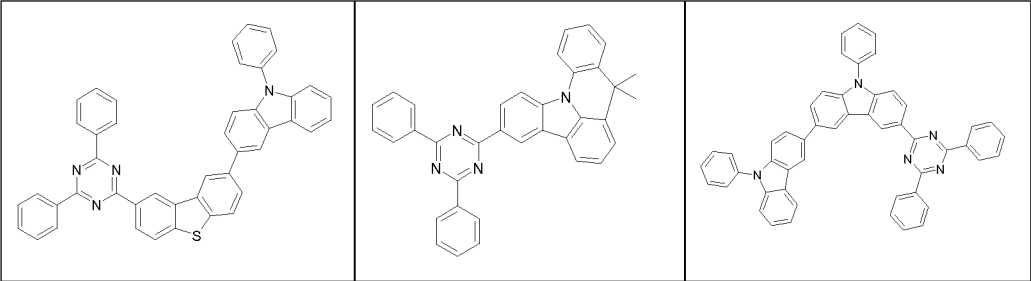
30

35

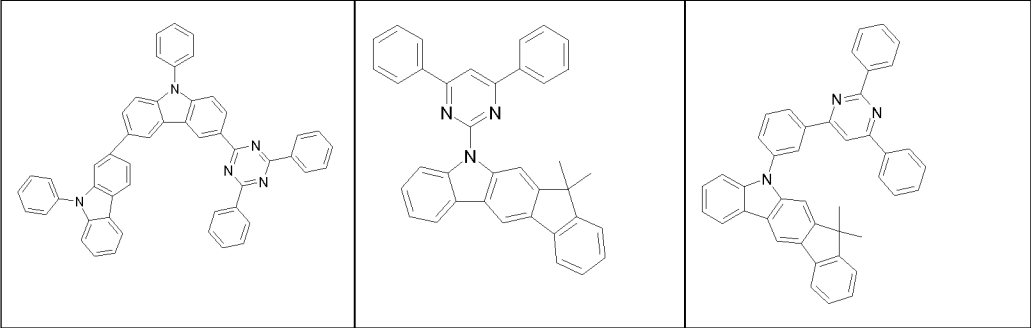


- 70 -

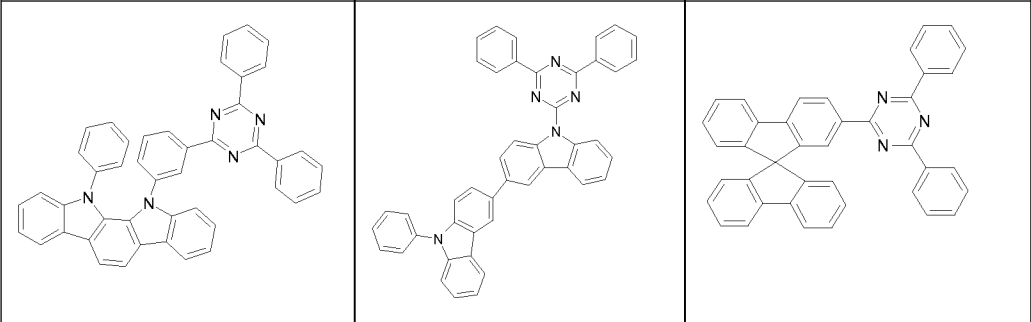
5



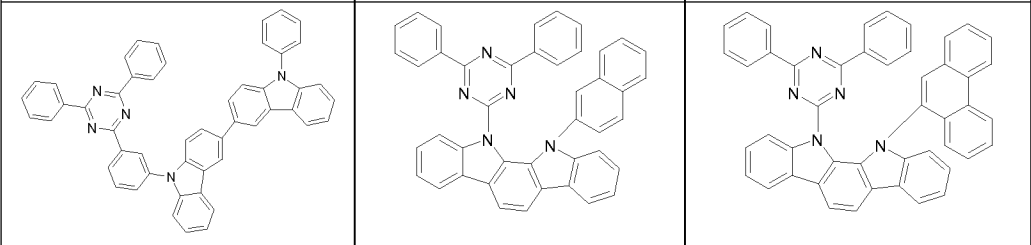
10



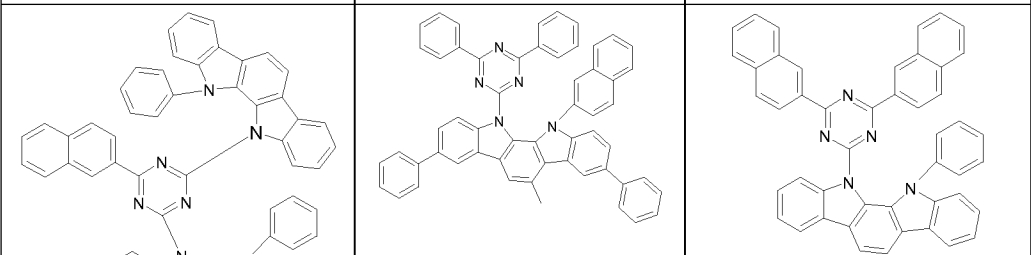
15



20



25



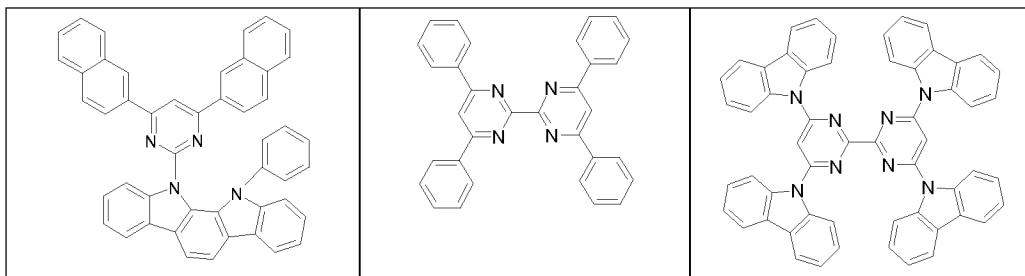
30



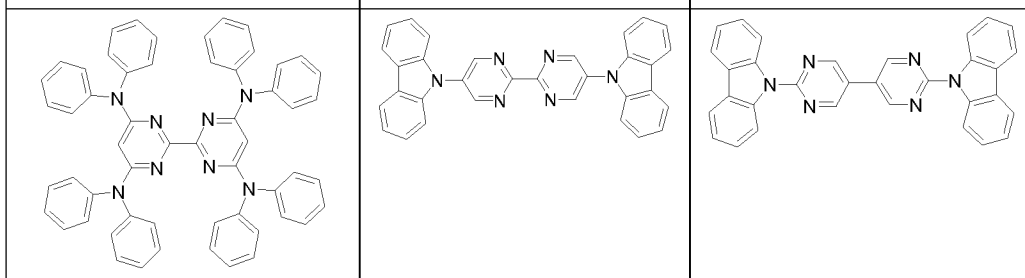
35

- 71 -

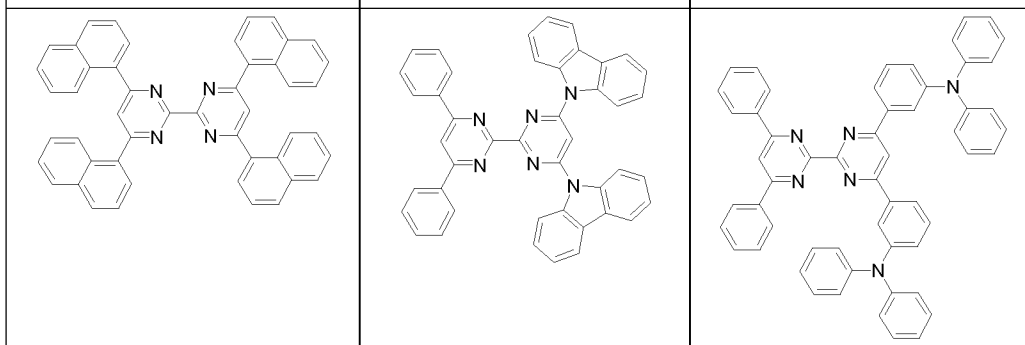
5



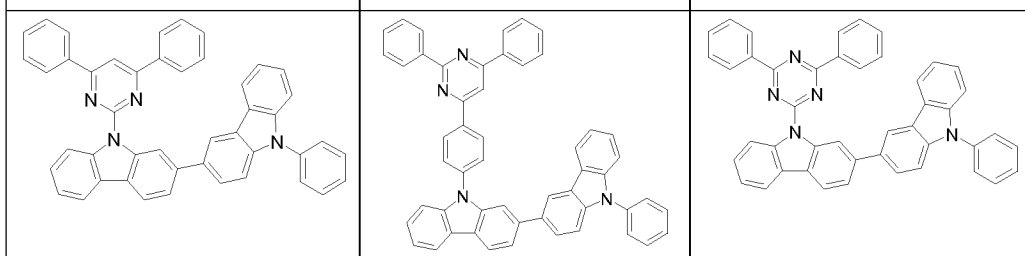
10



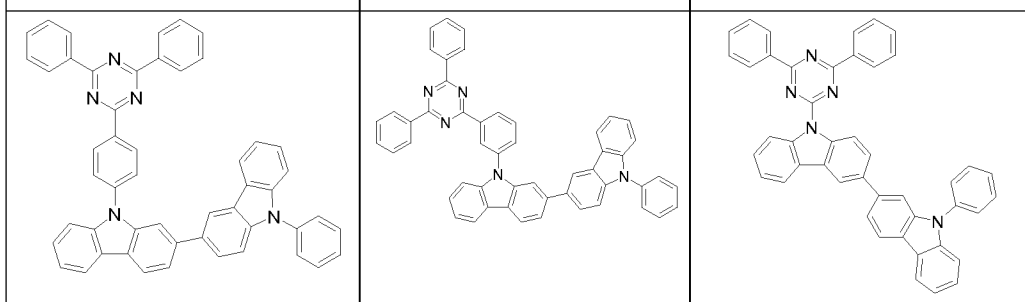
15



20



25

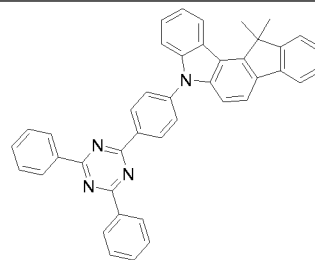
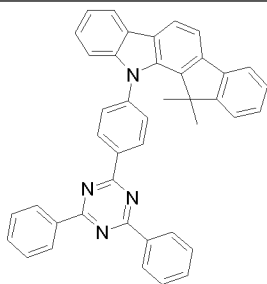
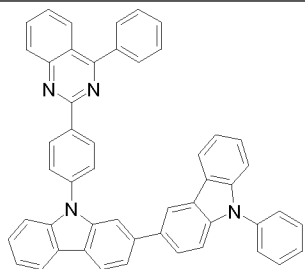


30

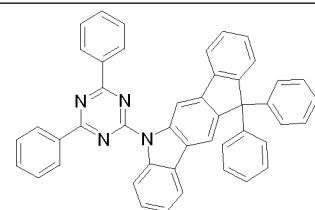
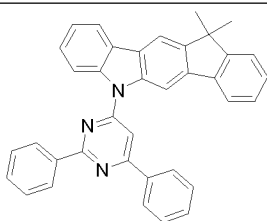
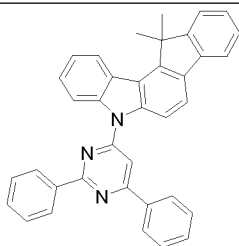
35

- 72 -

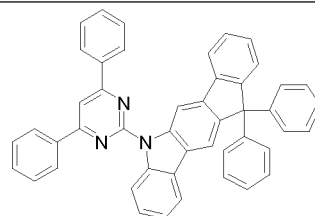
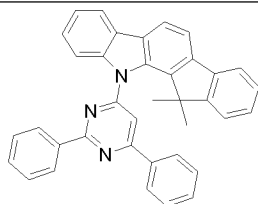
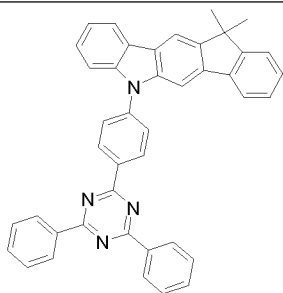
5



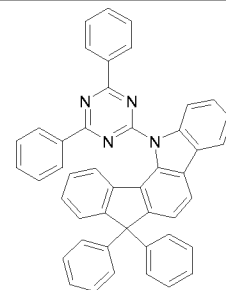
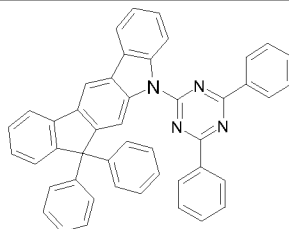
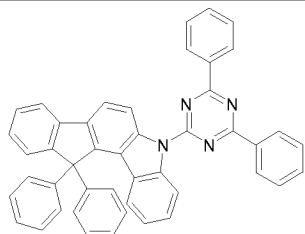
10



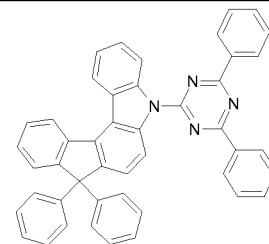
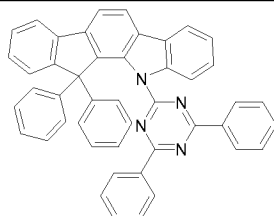
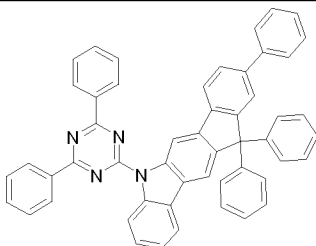
15



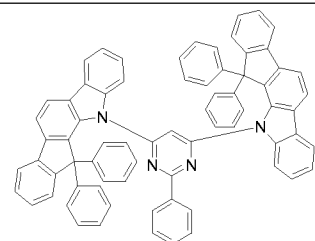
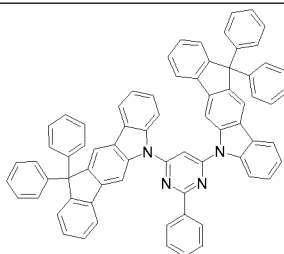
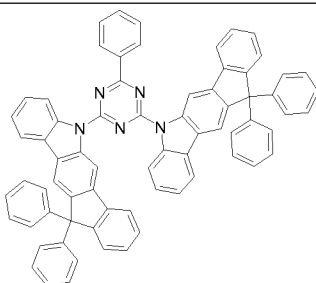
20



25



30



35

- 73 -

5

10

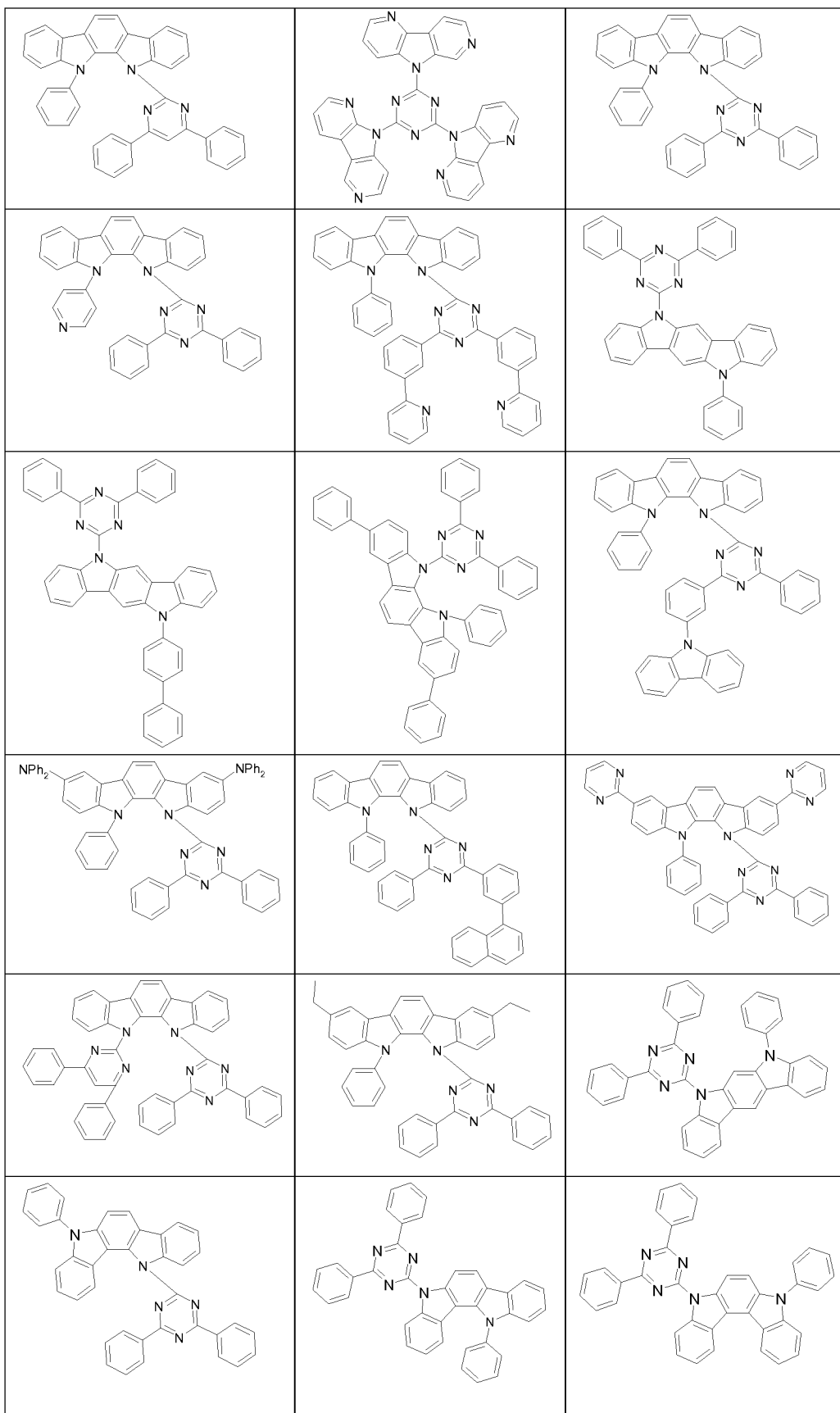
15

20

25

30

35



- 74 -

5

10

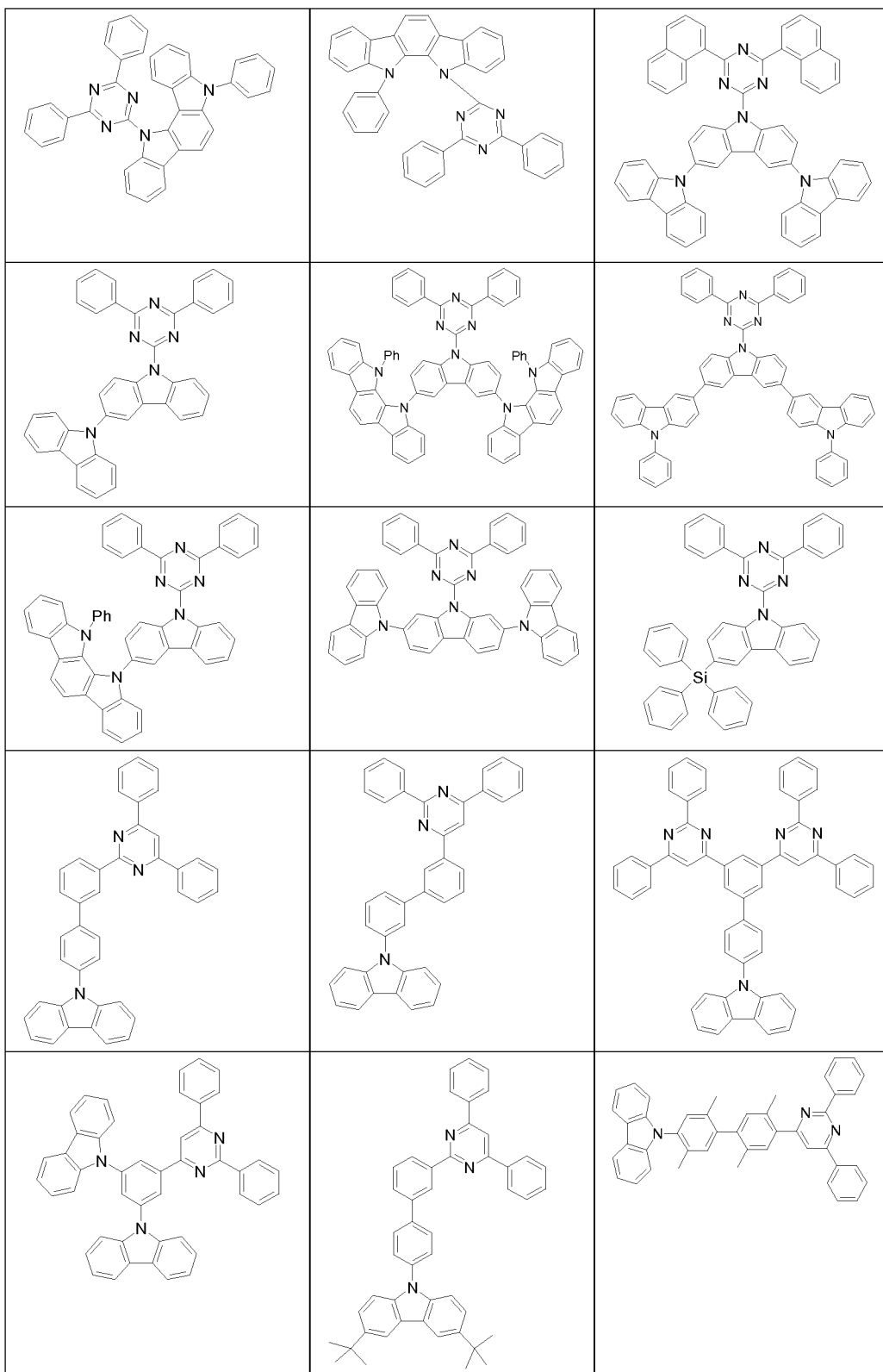
15

20

25

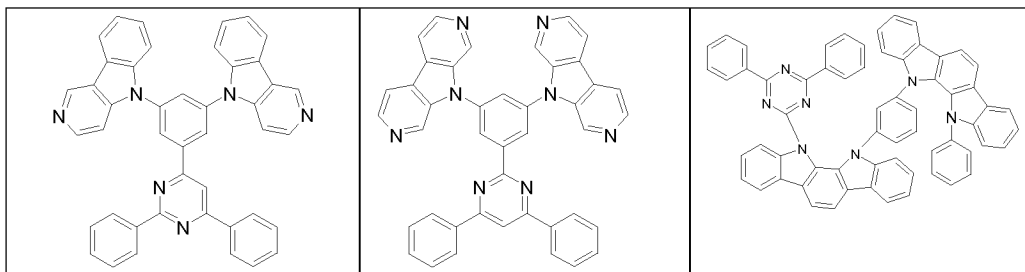
30

35

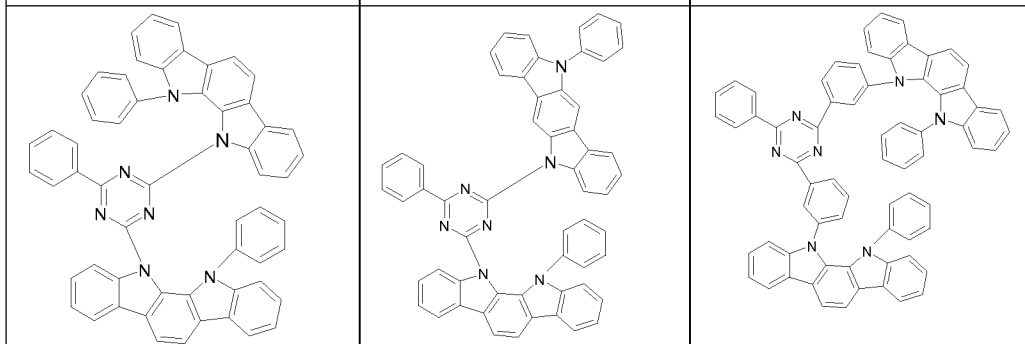


- 75 -

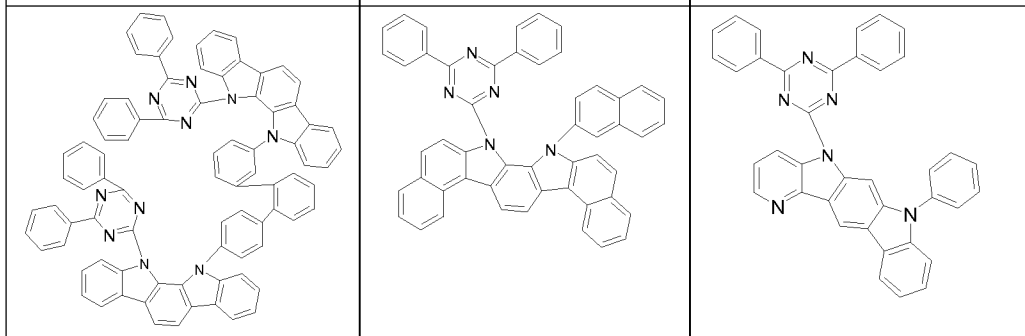
5



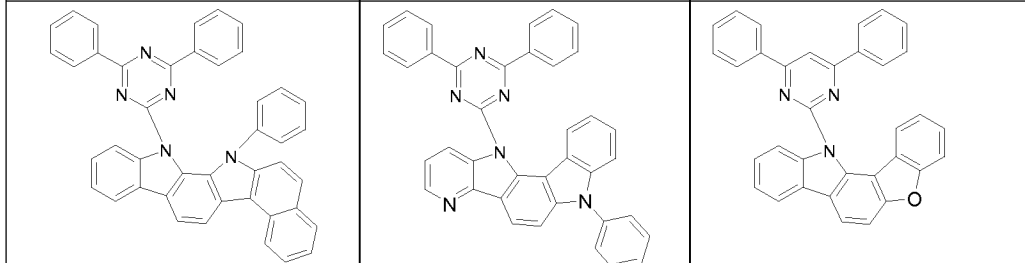
10



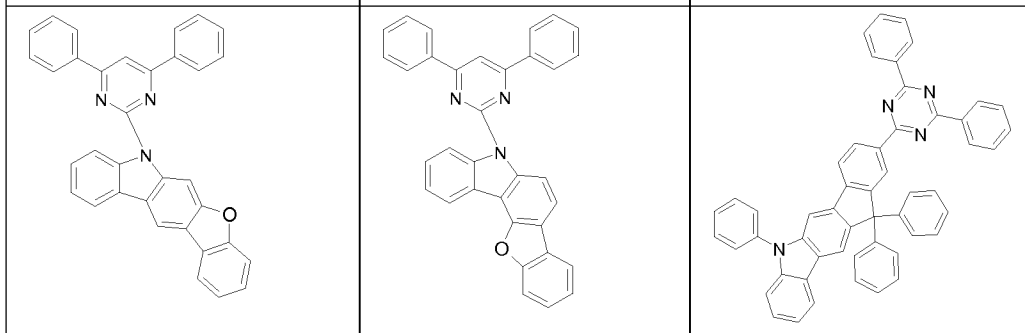
15



20



25

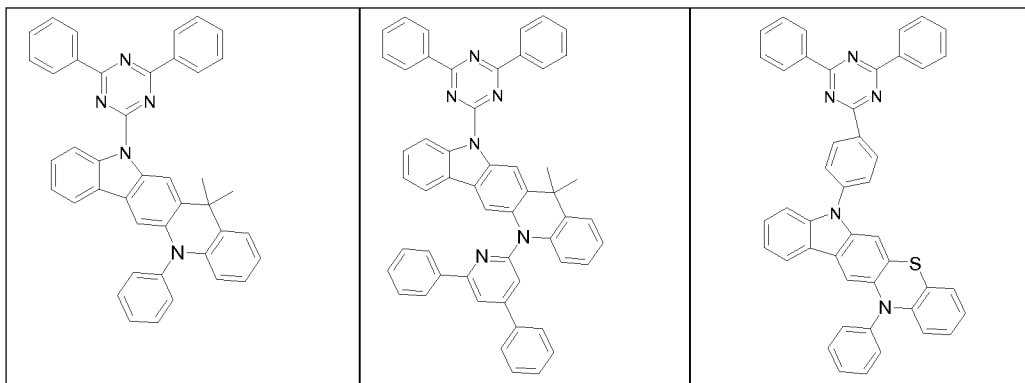


30

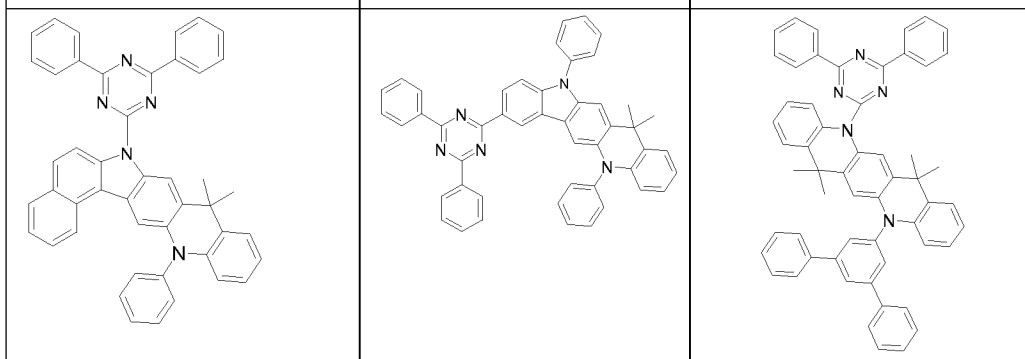
35

- 76 -

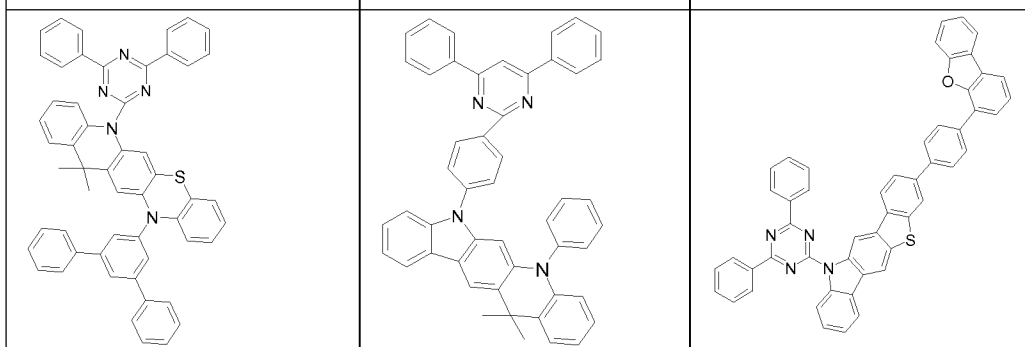
5



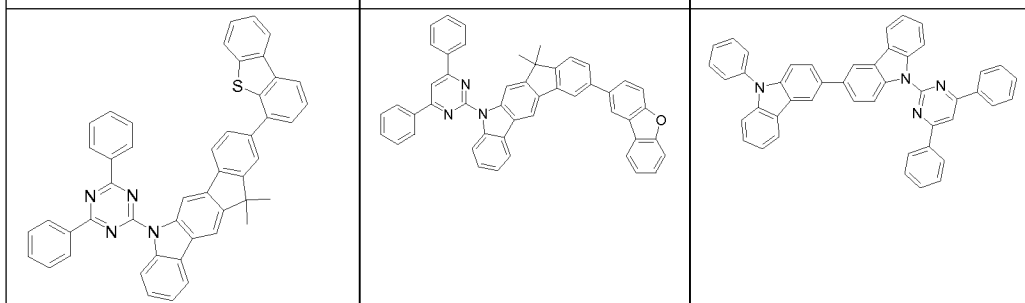
10



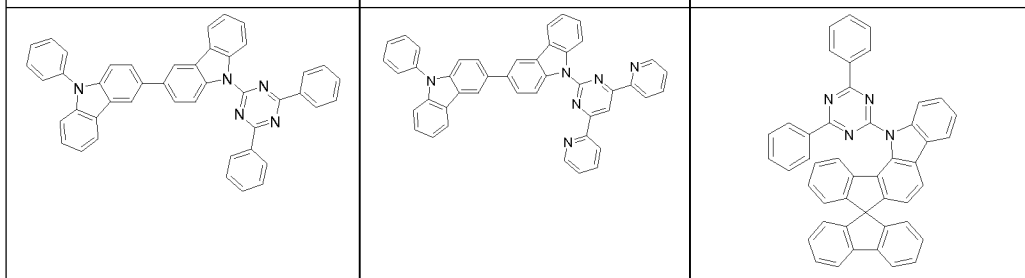
15



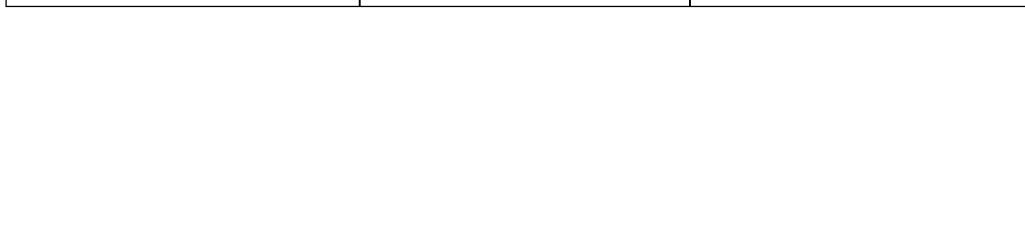
20



25



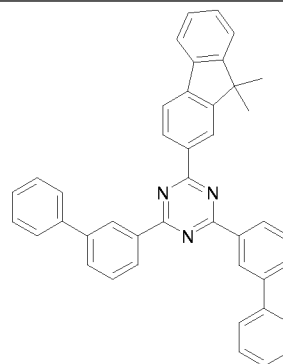
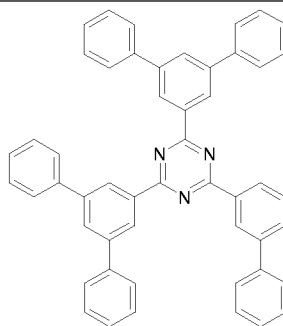
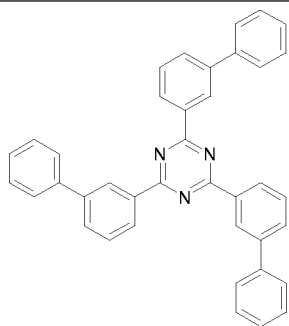
30



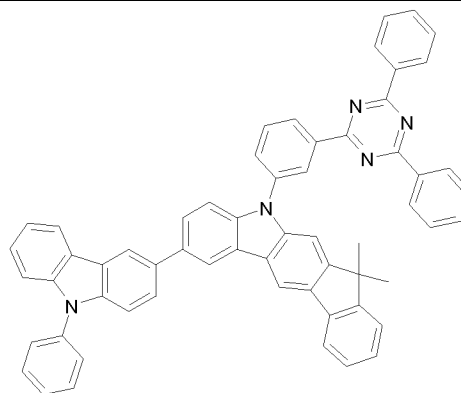
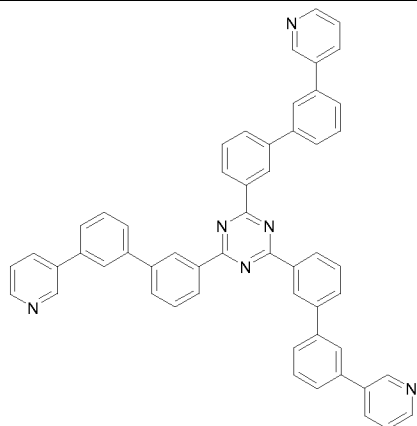
35

- 77 -

5

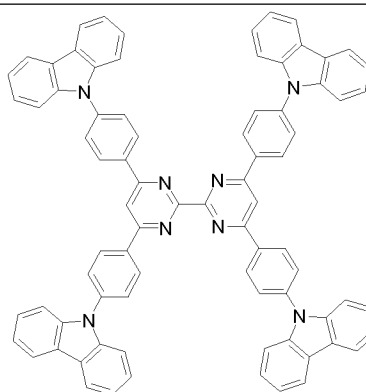
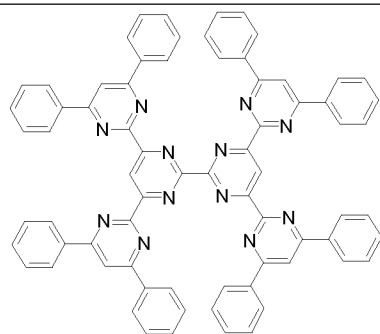


10



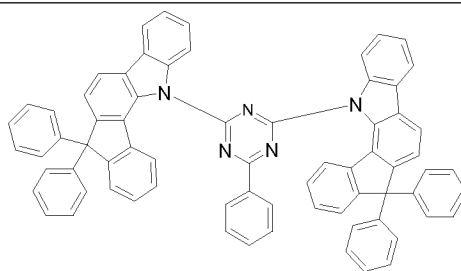
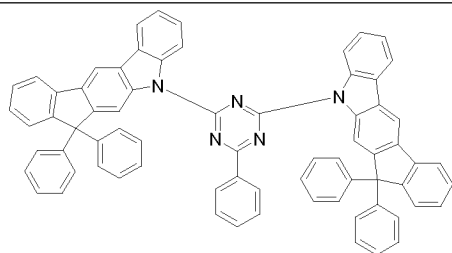
15

20



25

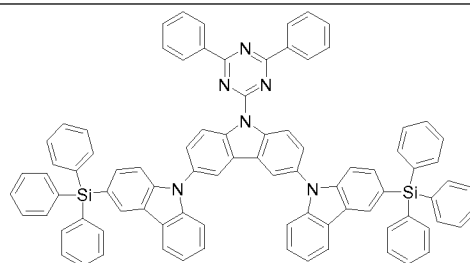
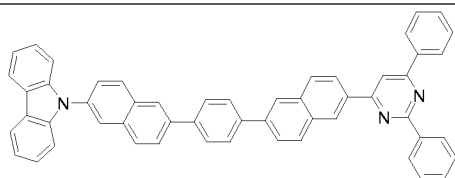
30



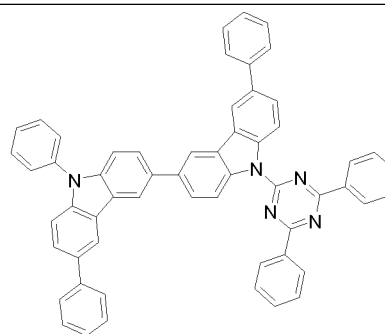
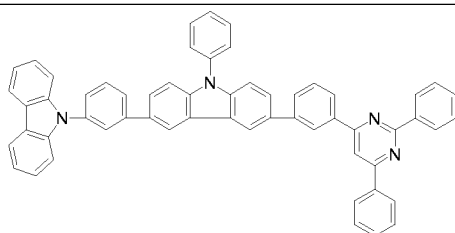
35

- 78 -

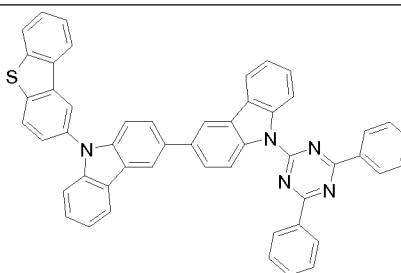
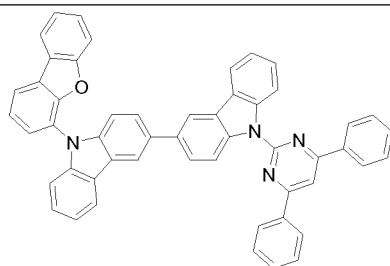
5



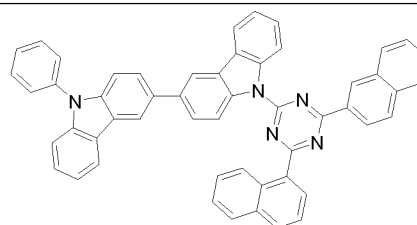
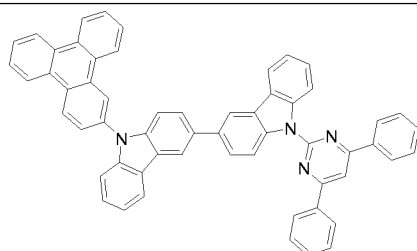
10



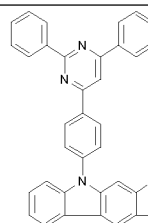
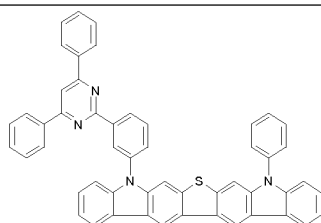
15



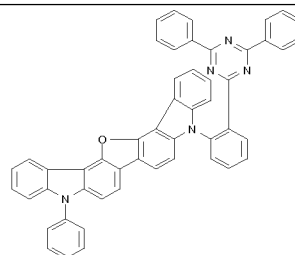
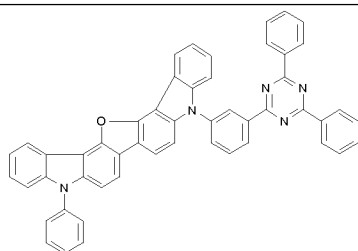
20



25

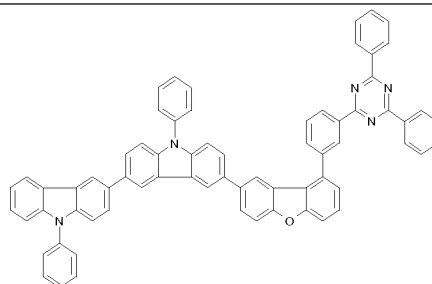
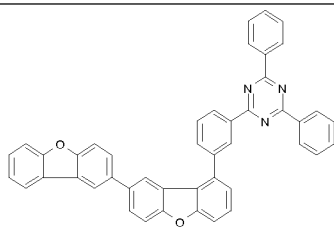


30

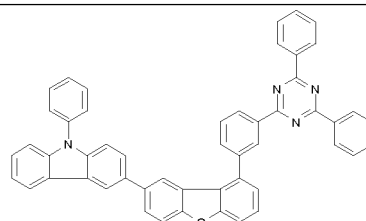
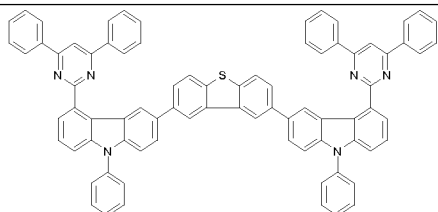


35

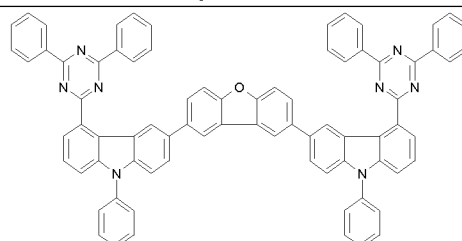
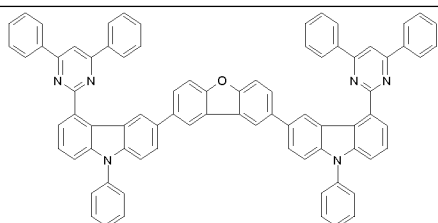
5



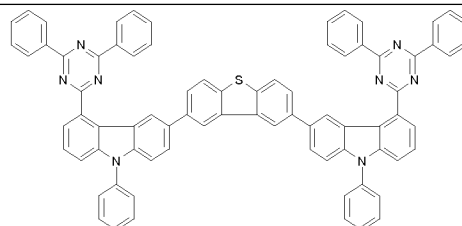
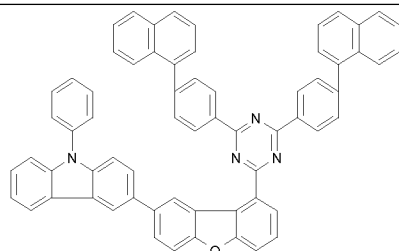
10



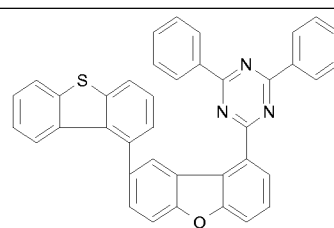
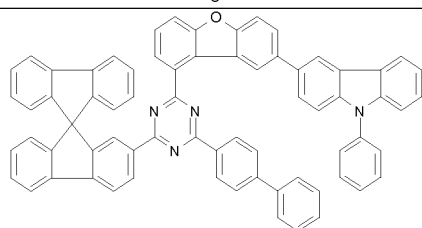
15



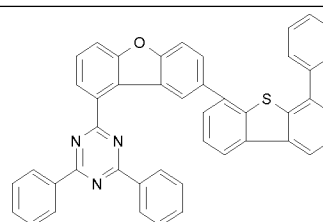
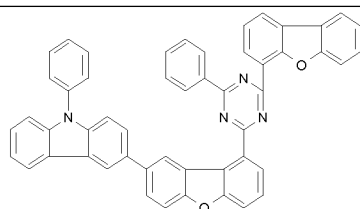
20



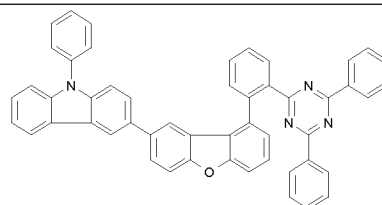
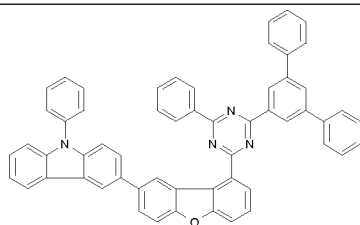
25



30

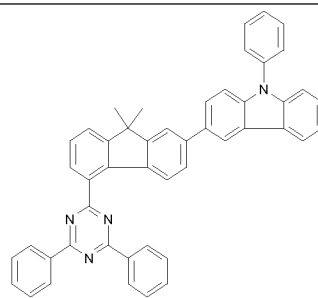
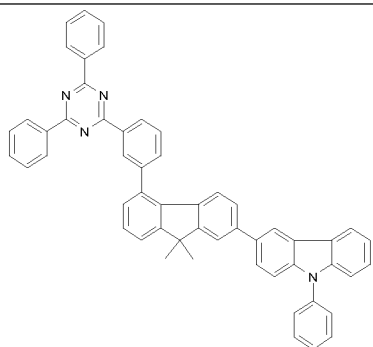


35

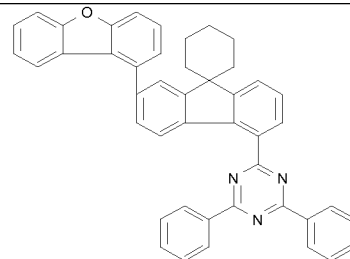
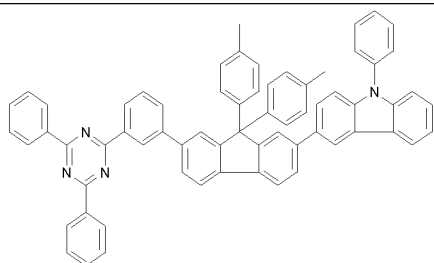


- 80 -

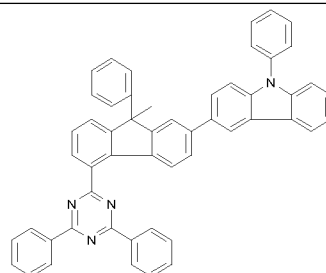
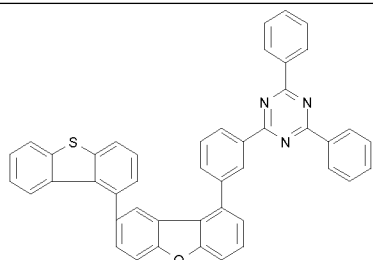
5



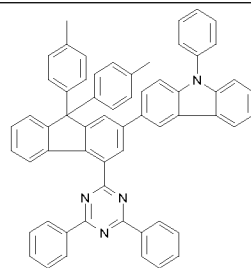
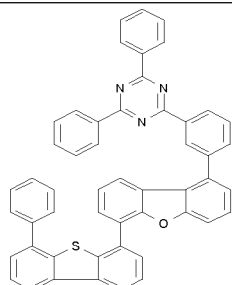
10



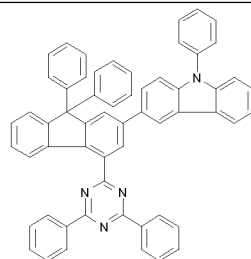
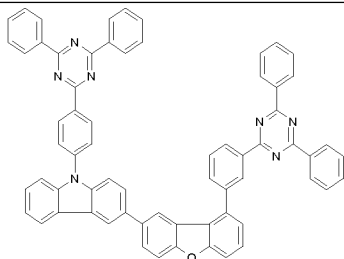
15



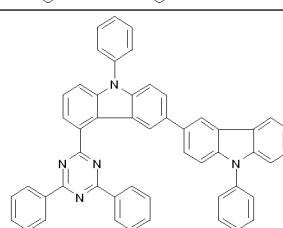
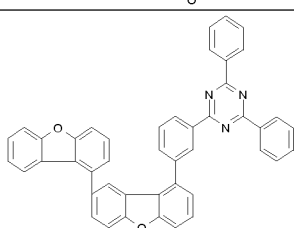
20



25



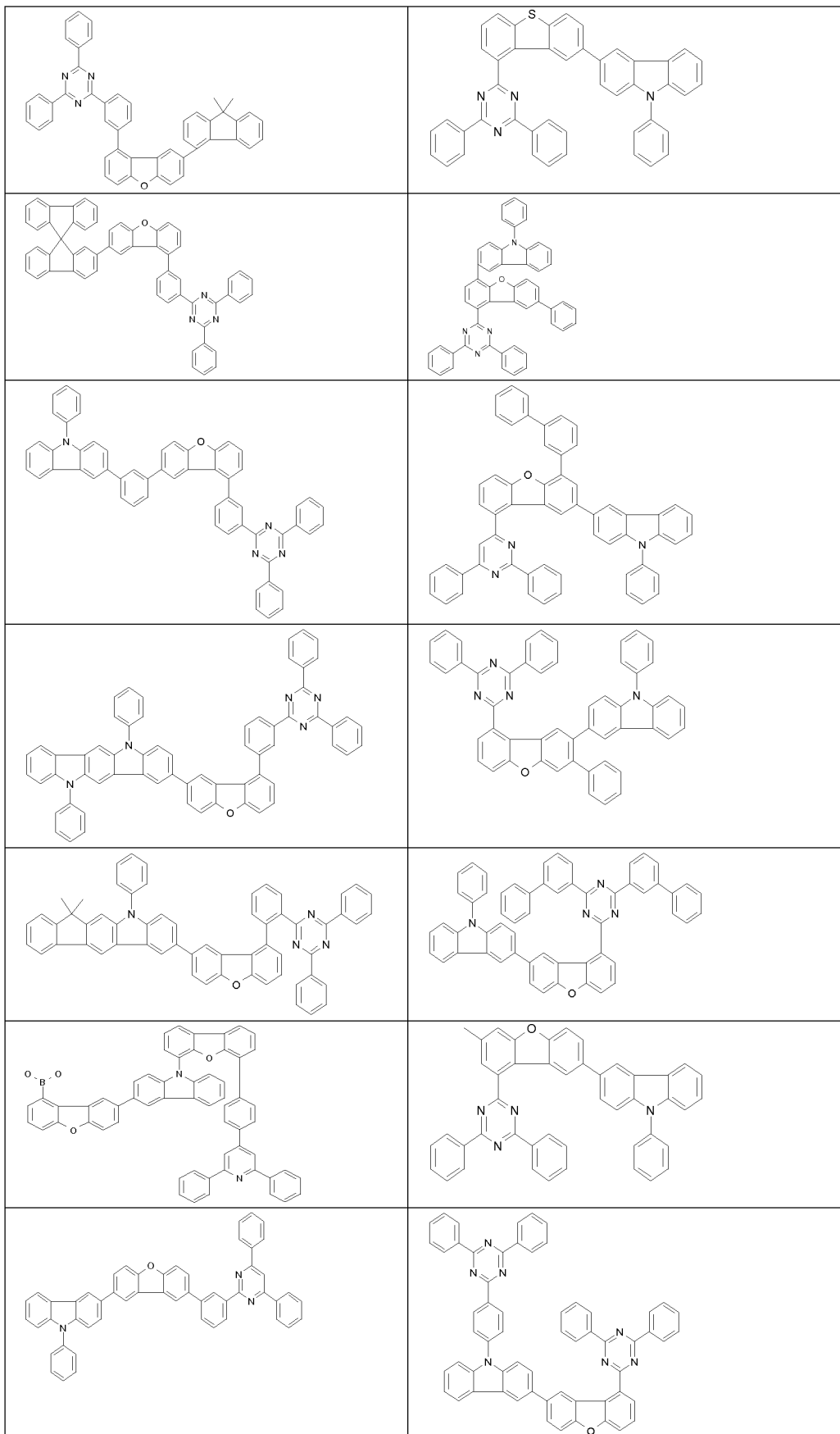
30



35

- 81 -

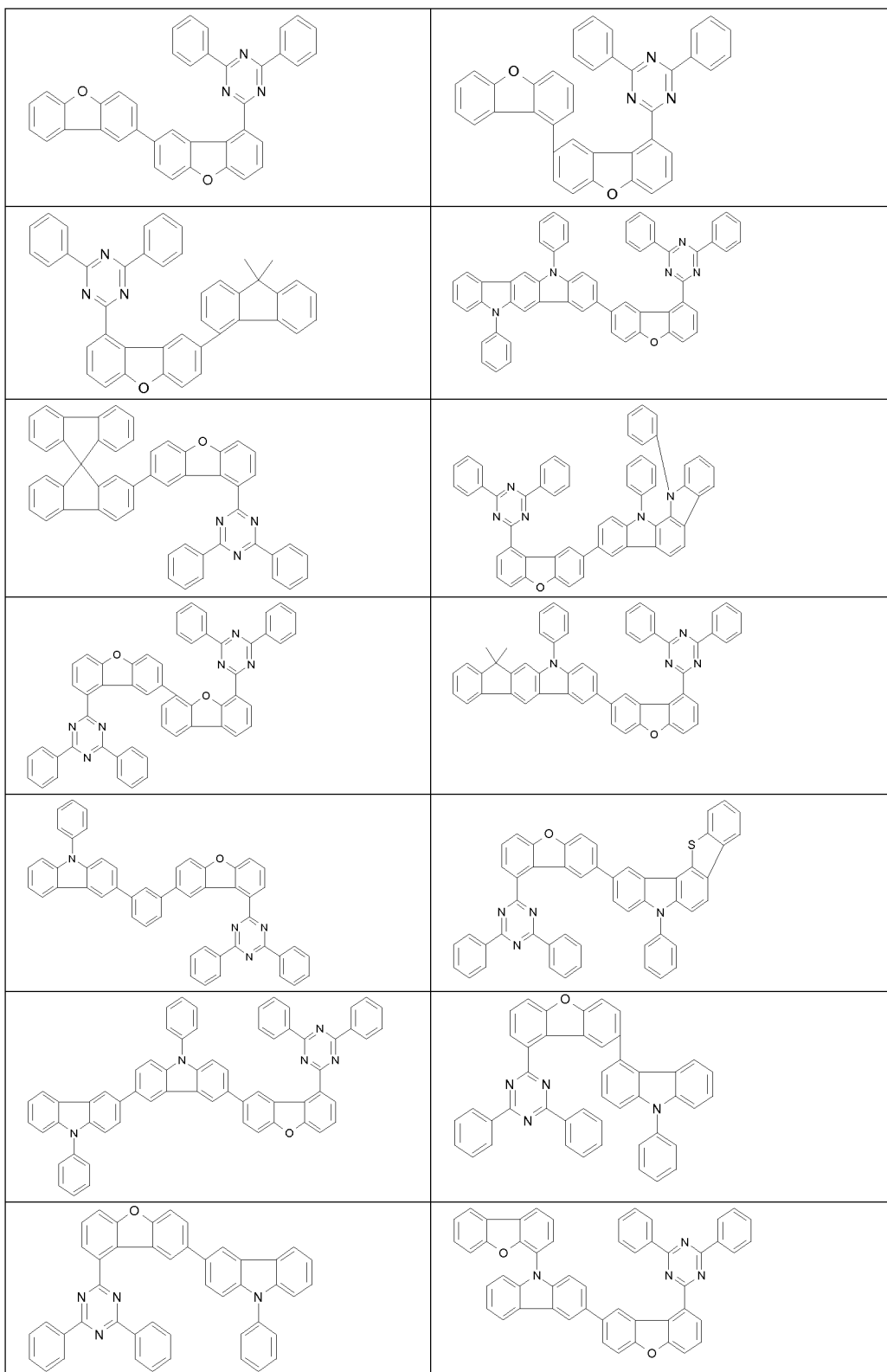
5



35

- 82 -

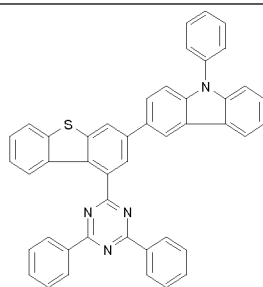
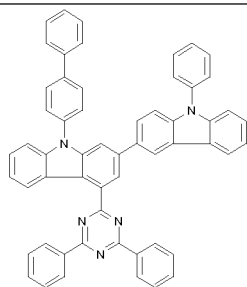
5



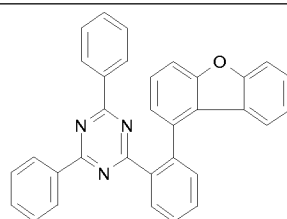
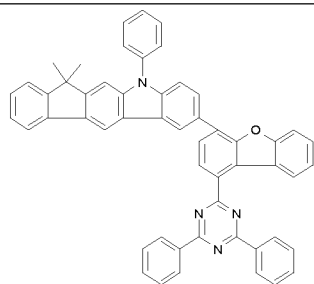
35

- 83 -

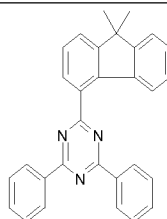
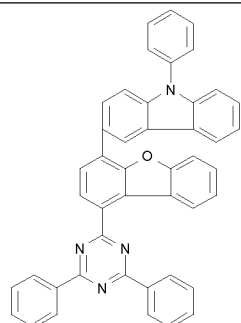
5



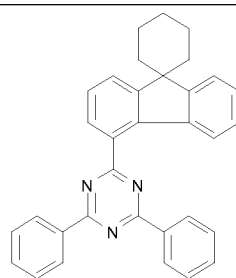
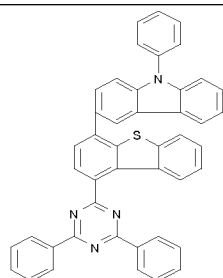
10



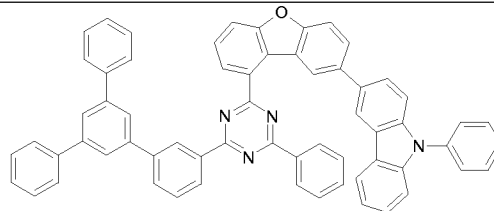
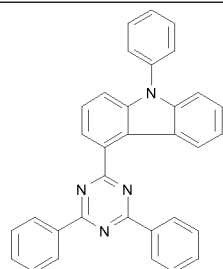
15



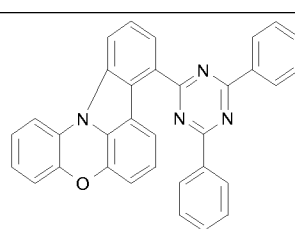
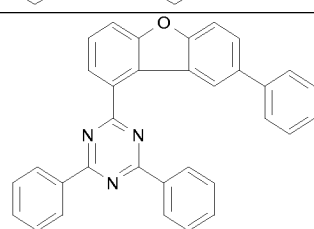
20



25

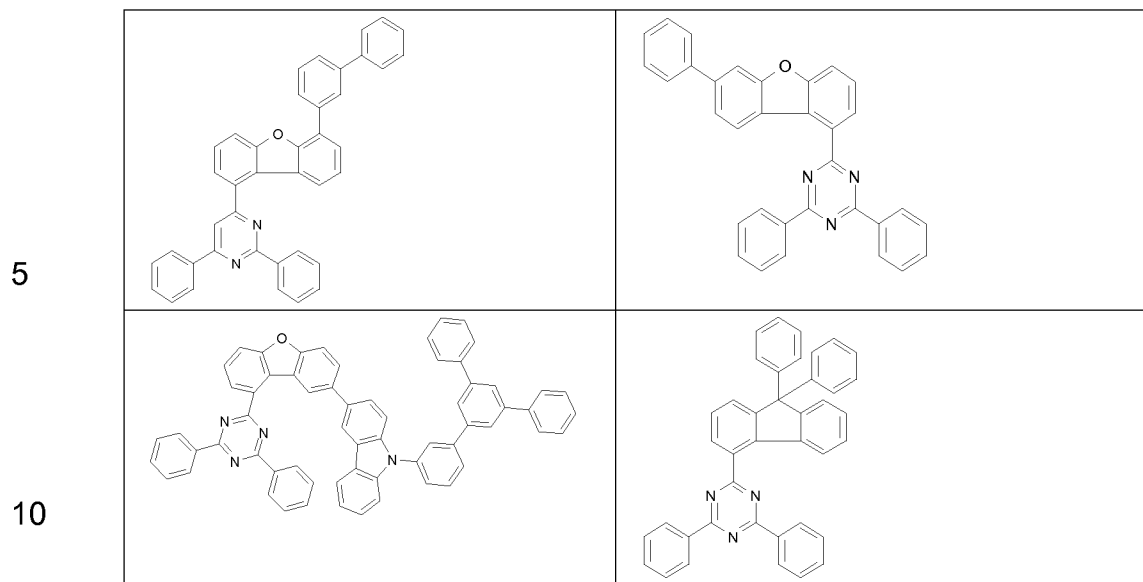


30

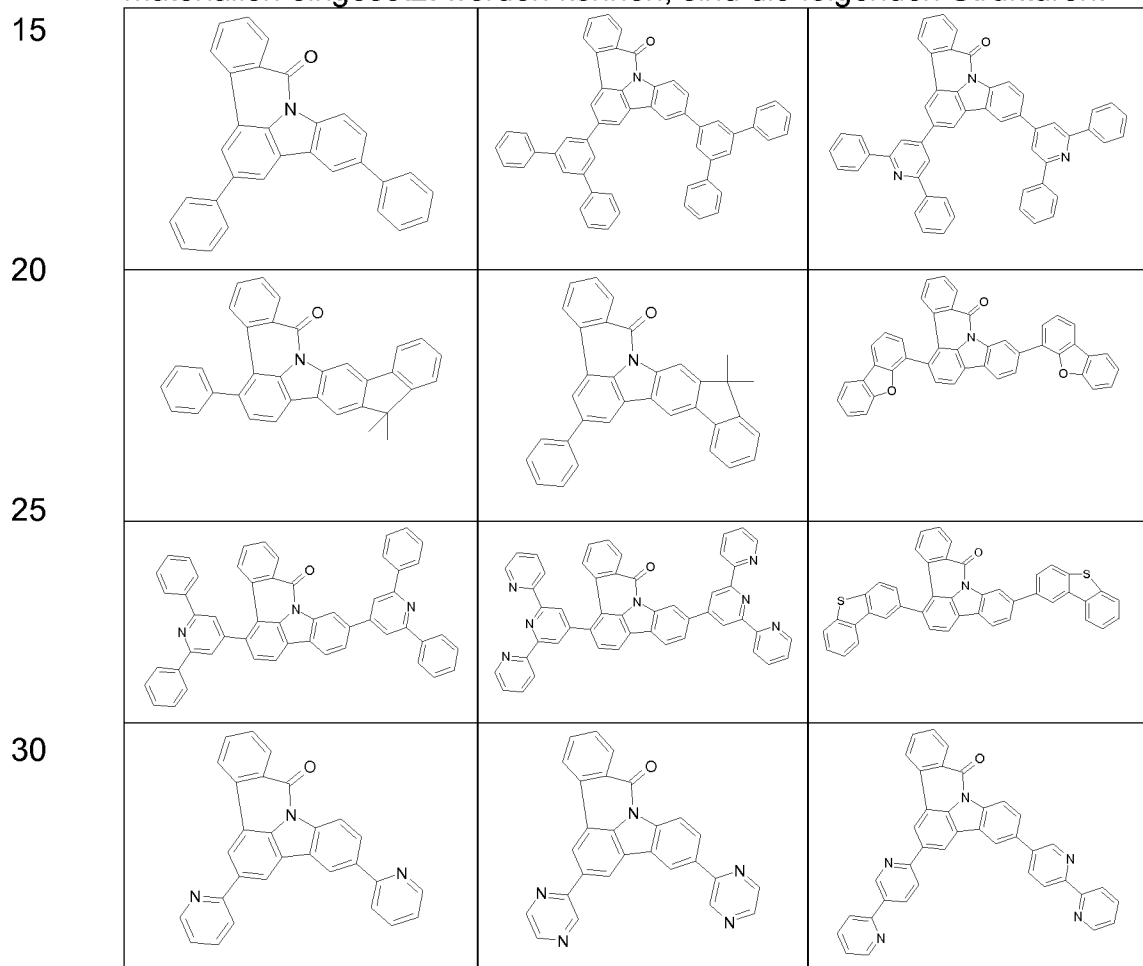


35

- 84 -



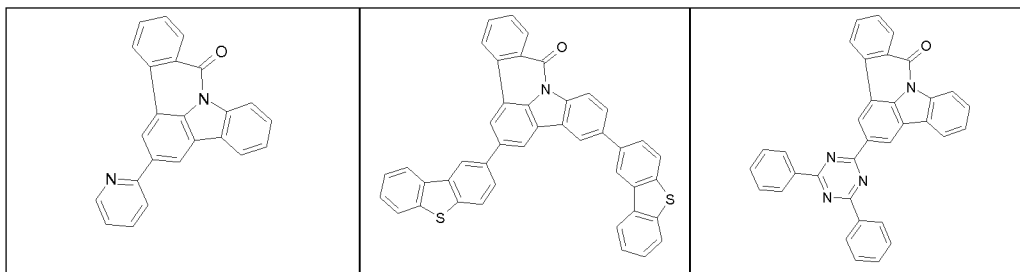
Beispiele für Lactame, welche als elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:



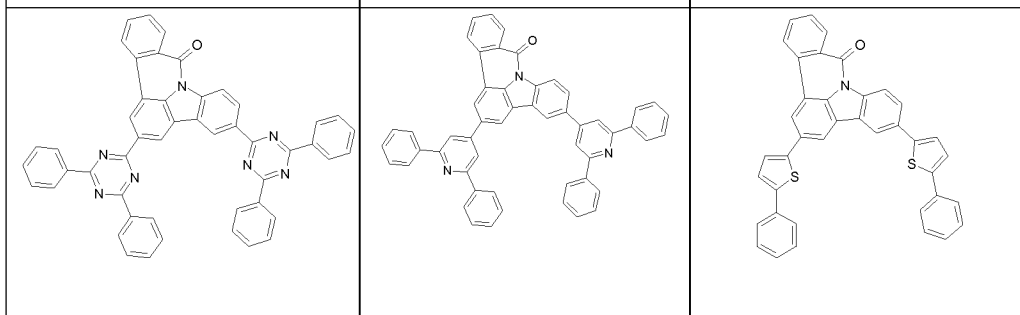
35

- 85 -

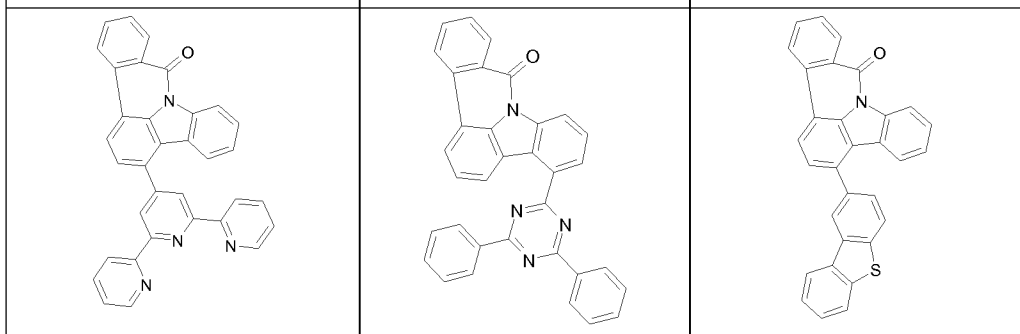
5



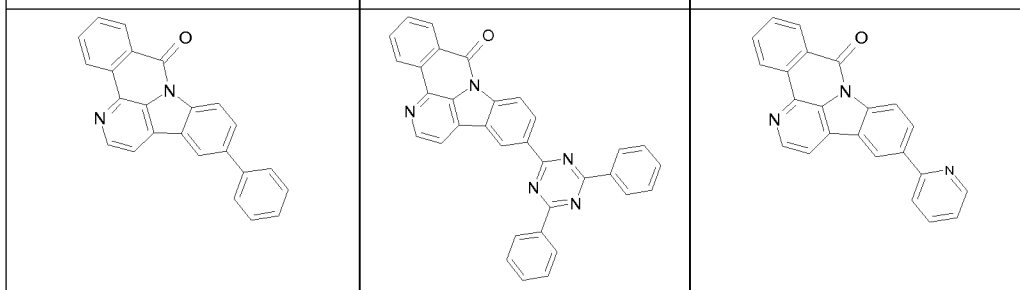
10



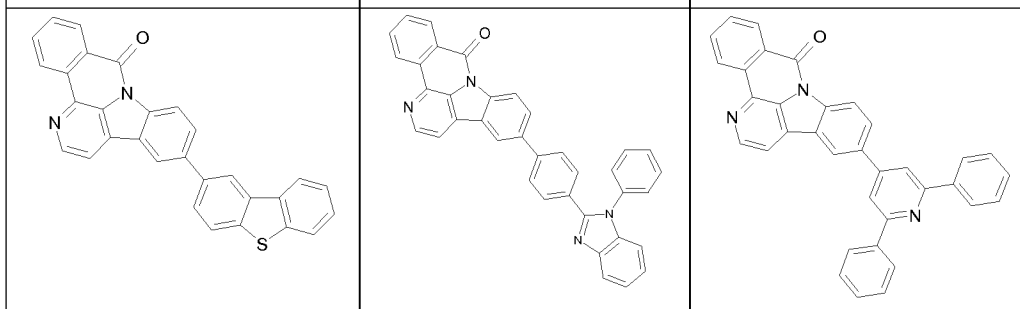
15



20



25

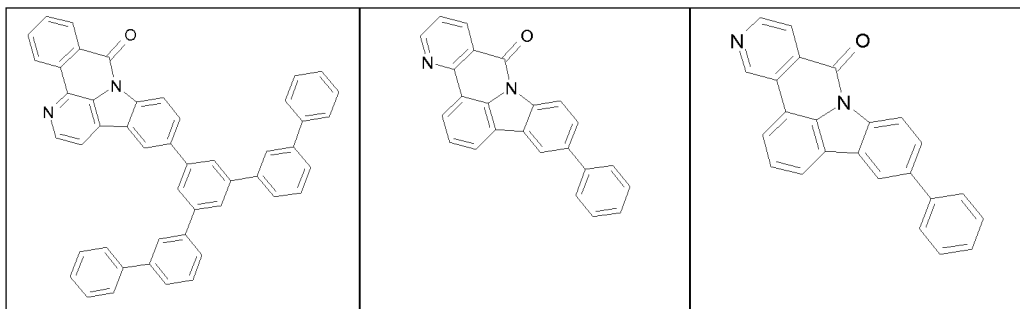


30

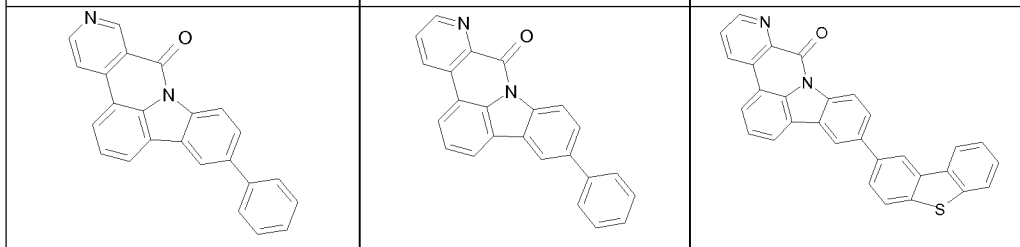
35

- 86 -

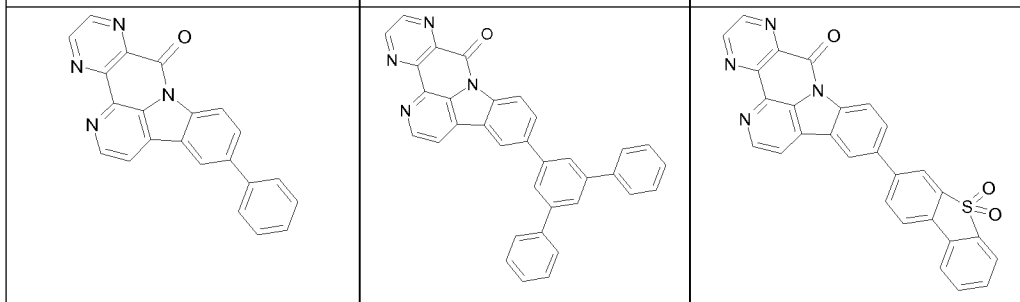
5



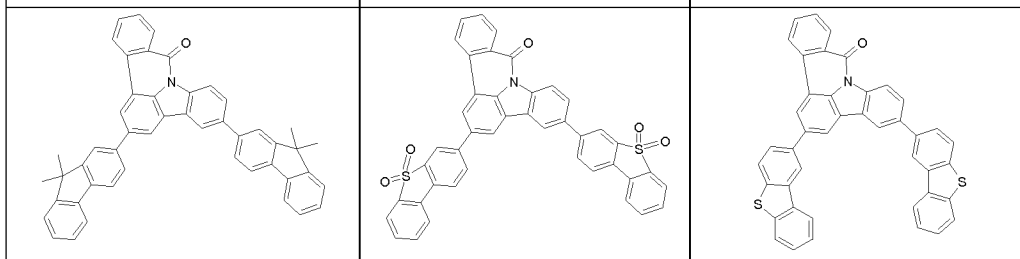
10



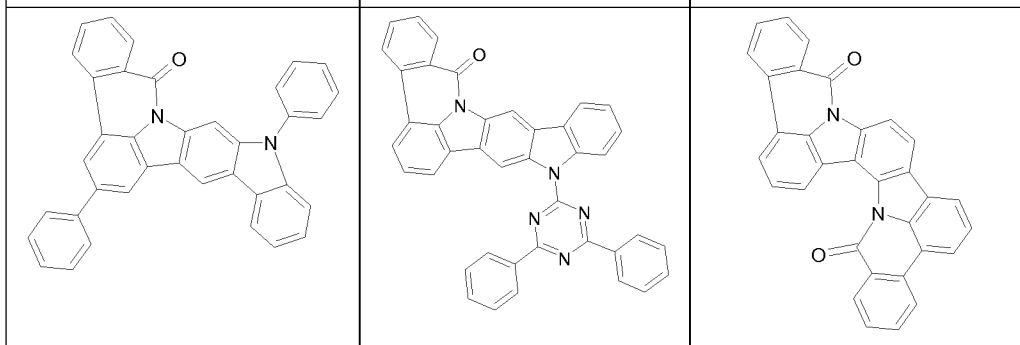
15



20



25

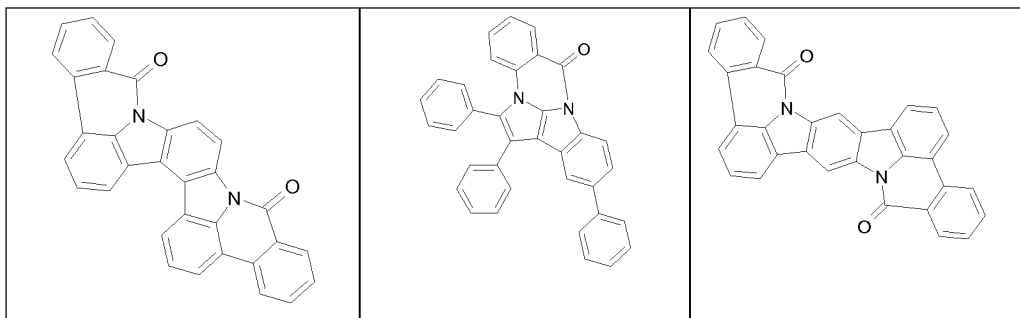


30

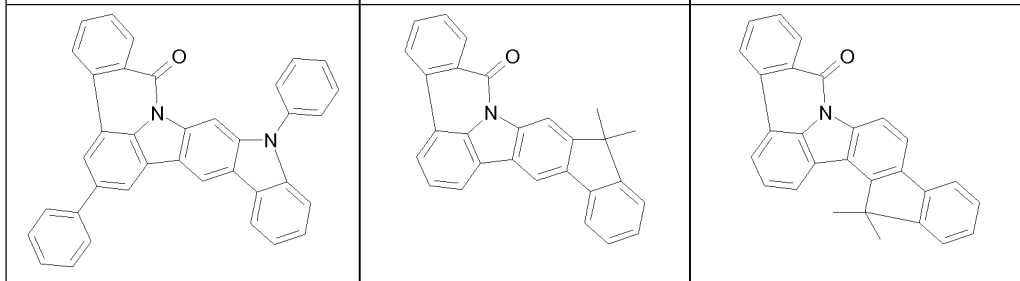
35

- 87 -

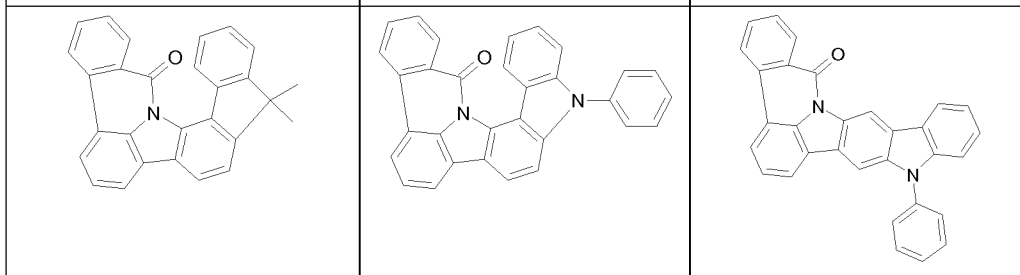
5



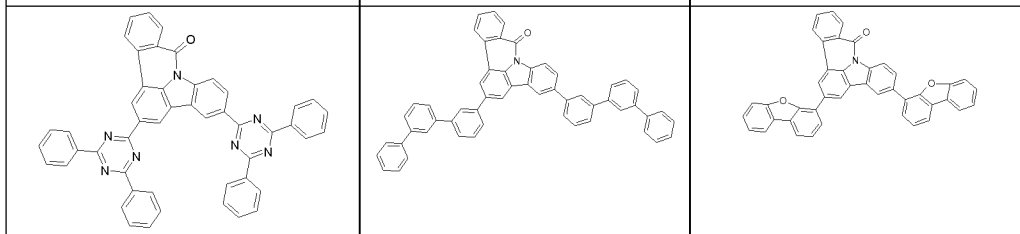
10



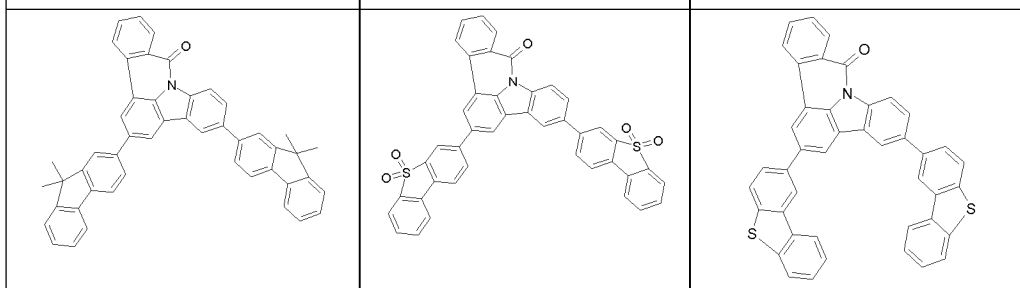
15



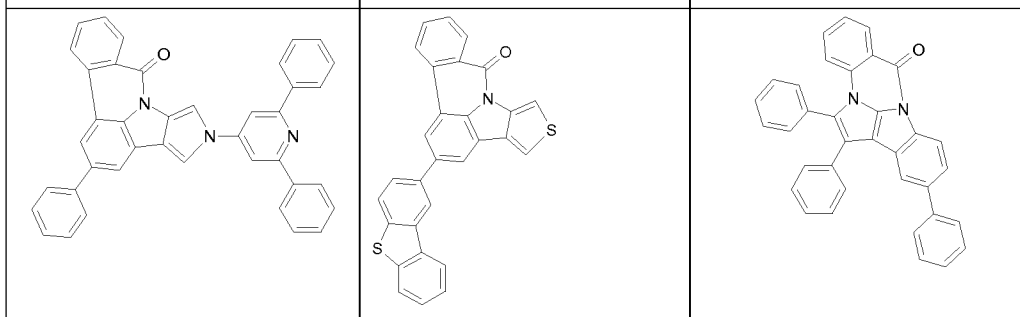
20



25



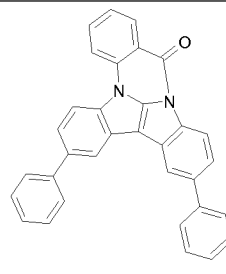
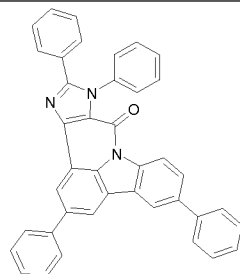
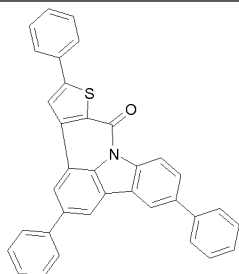
30



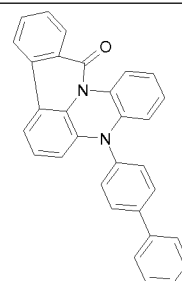
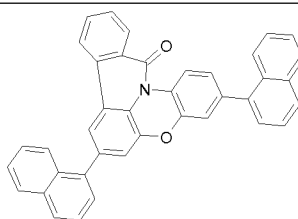
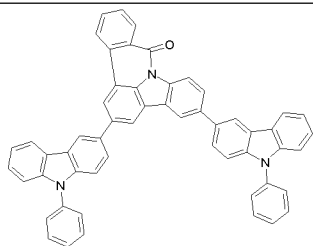
35

- 88 -

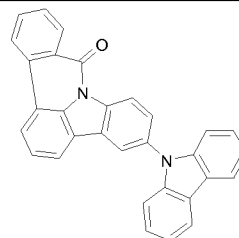
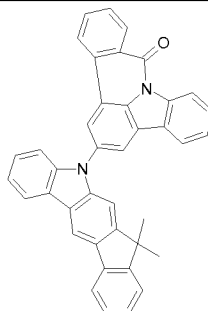
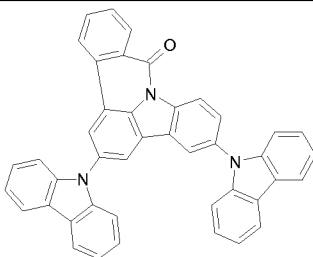
5



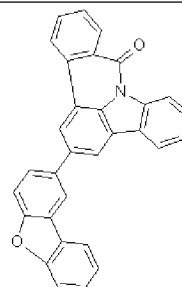
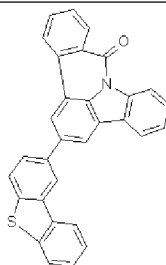
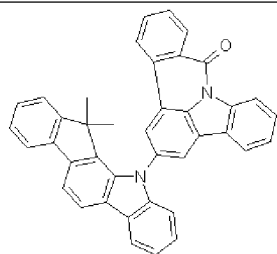
10



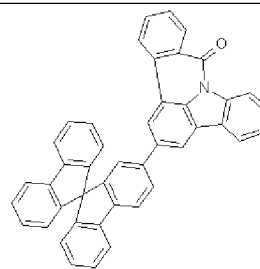
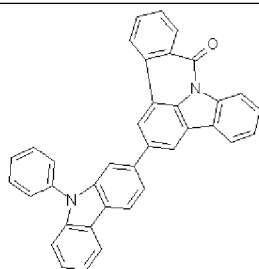
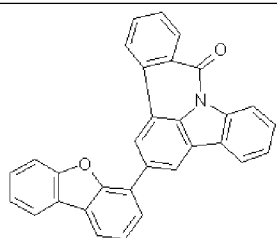
15



20



25

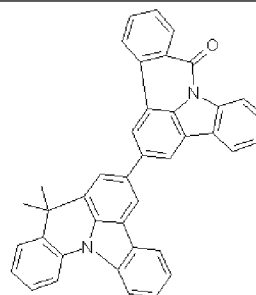
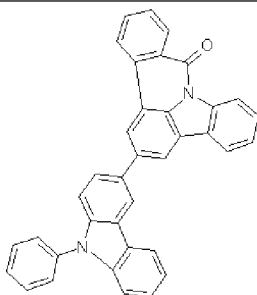
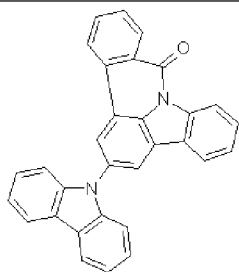


30

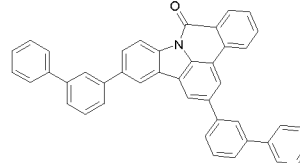
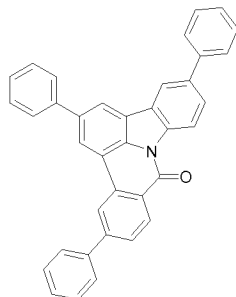
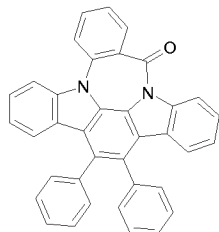
35

- 89 -

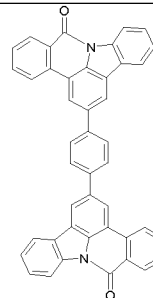
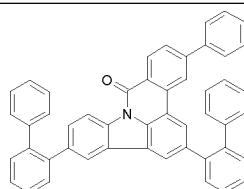
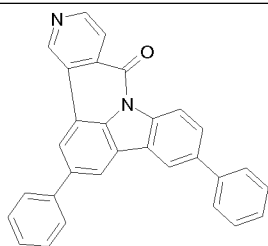
5



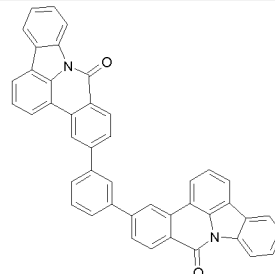
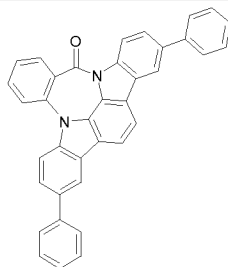
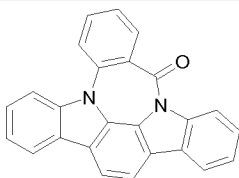
10



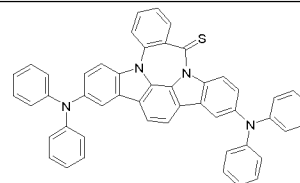
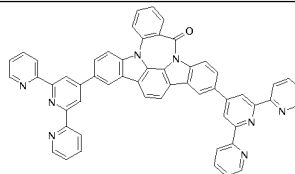
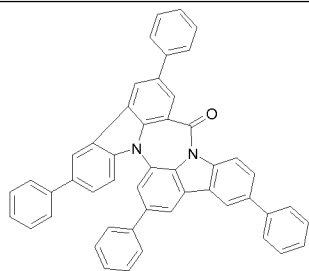
15



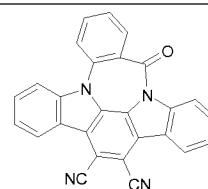
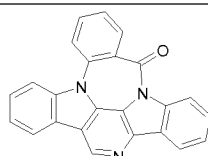
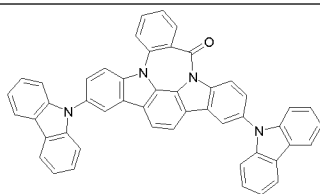
20



25

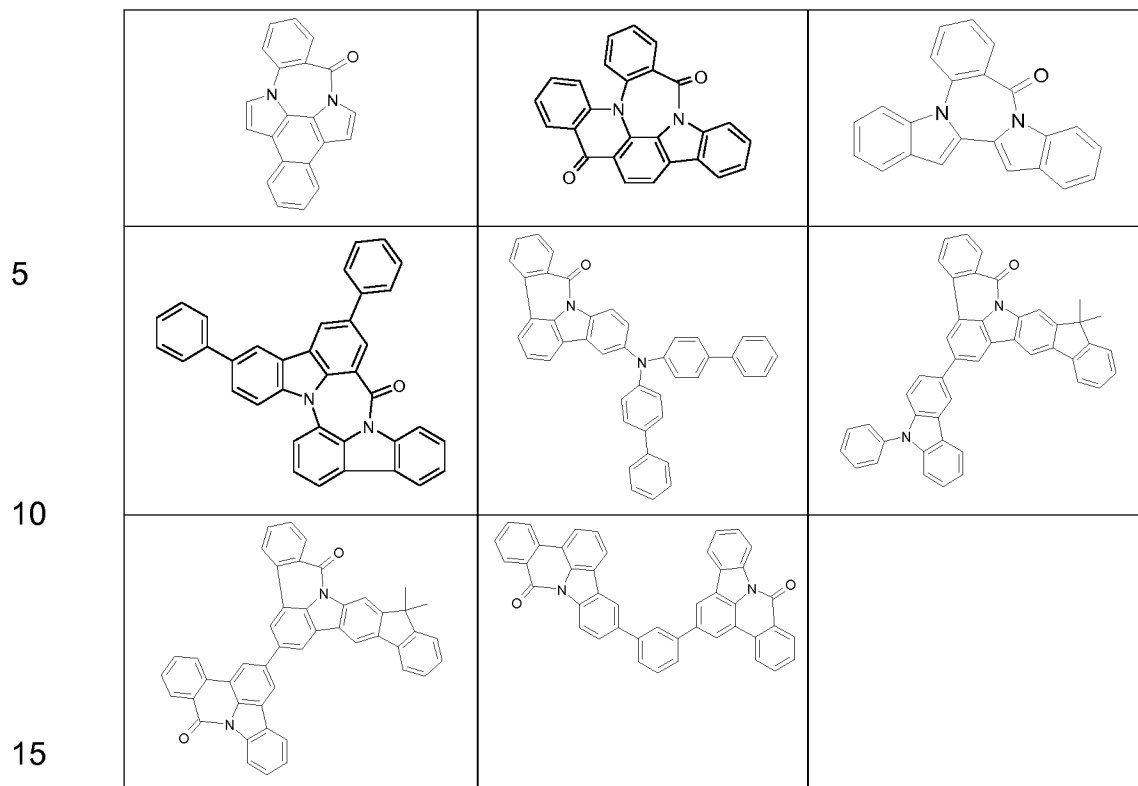


30

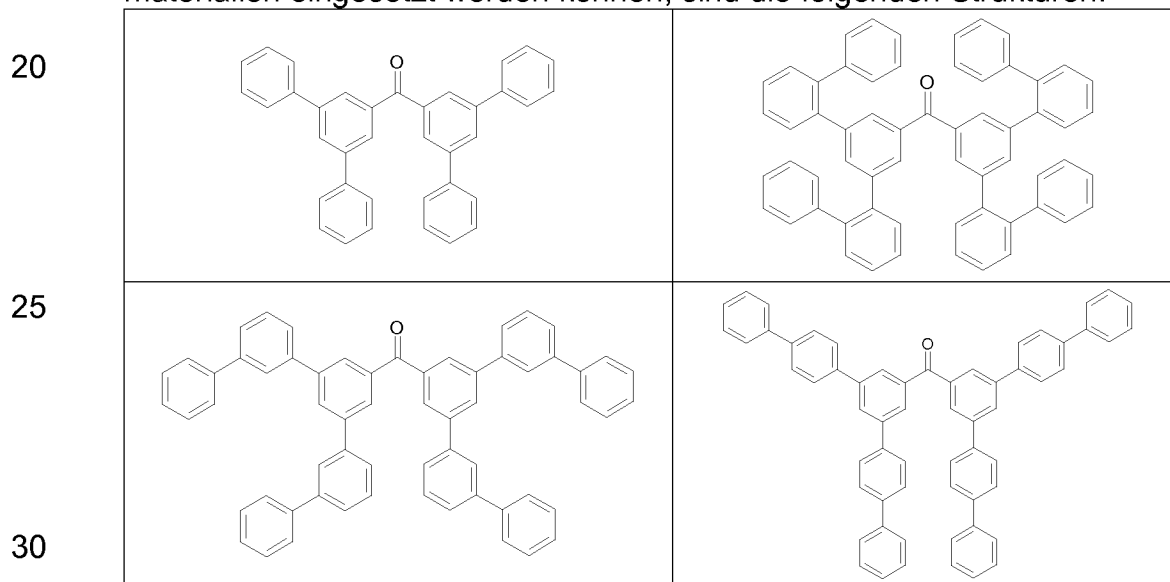


35

- 90 -



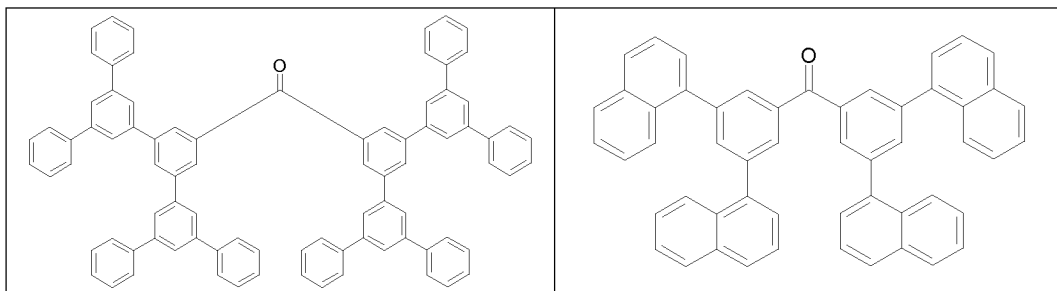
Beispiele für Ketonderivate, welche als elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:



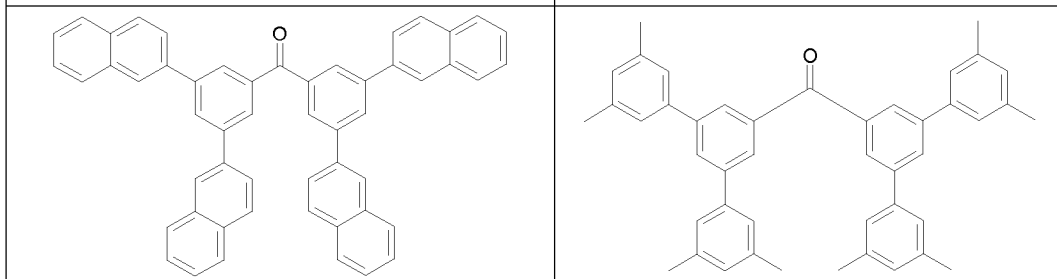
35

- 91 -

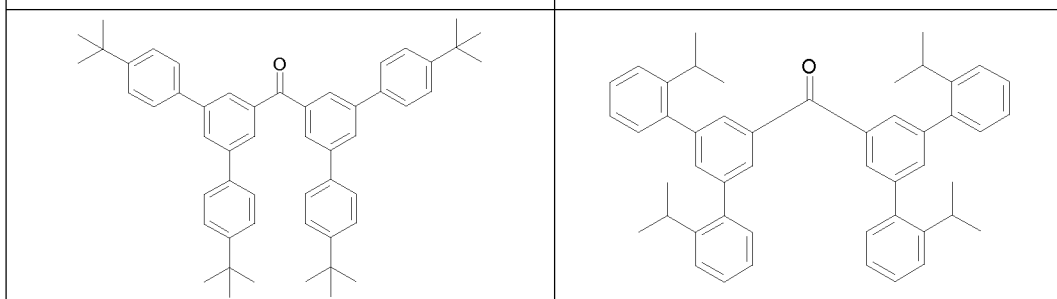
5



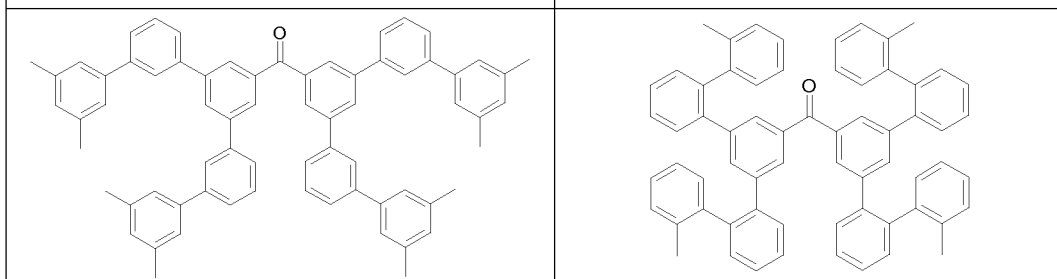
10



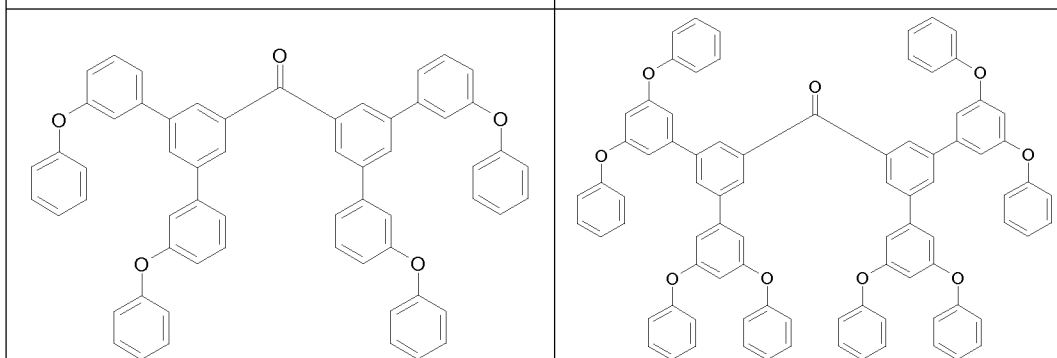
15



20



25

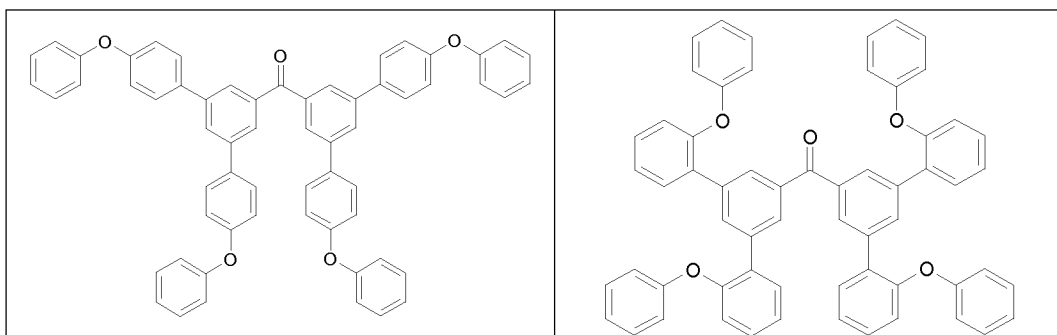


30

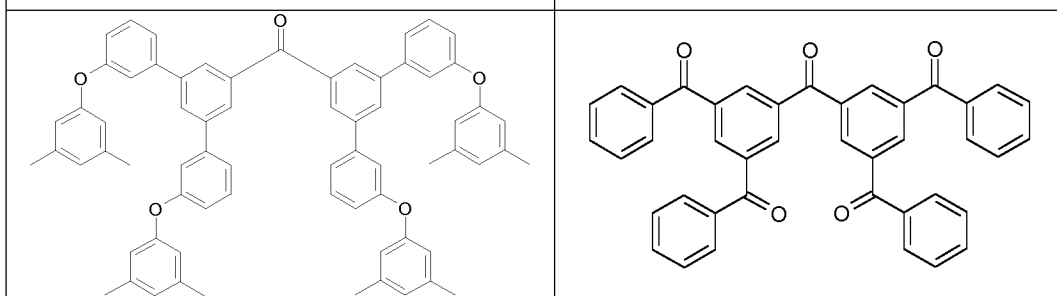
35

- 92 -

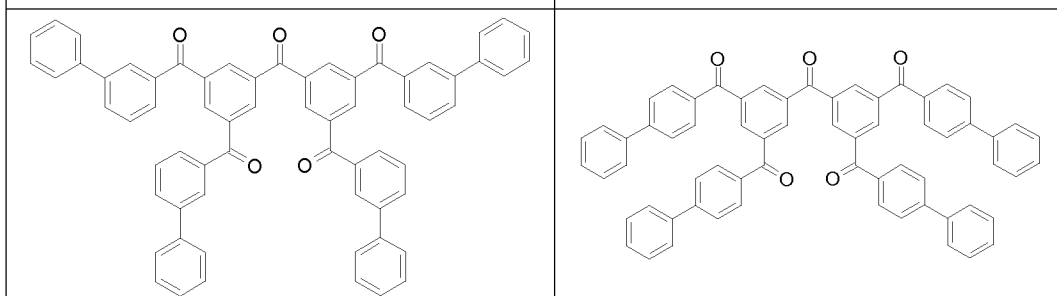
5



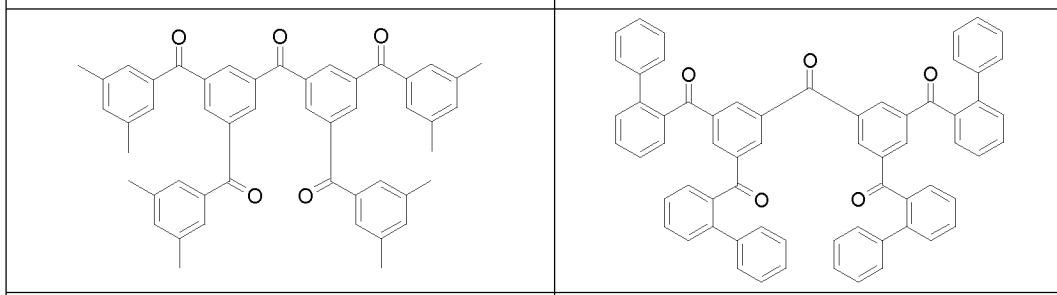
10



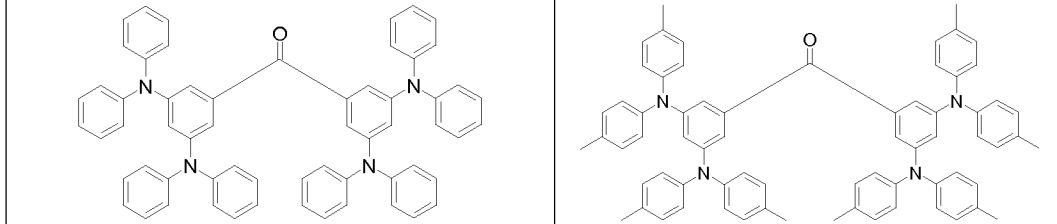
15



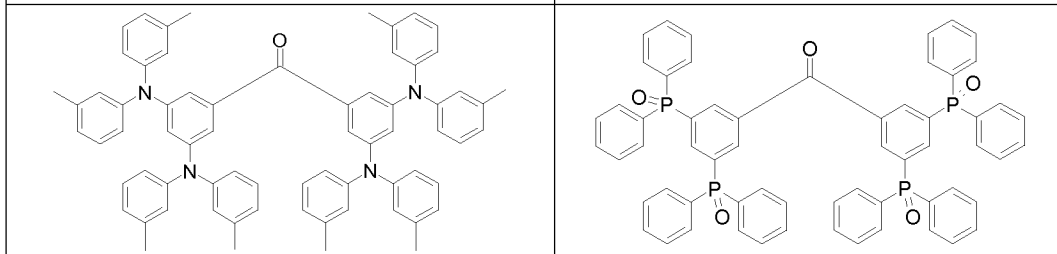
20



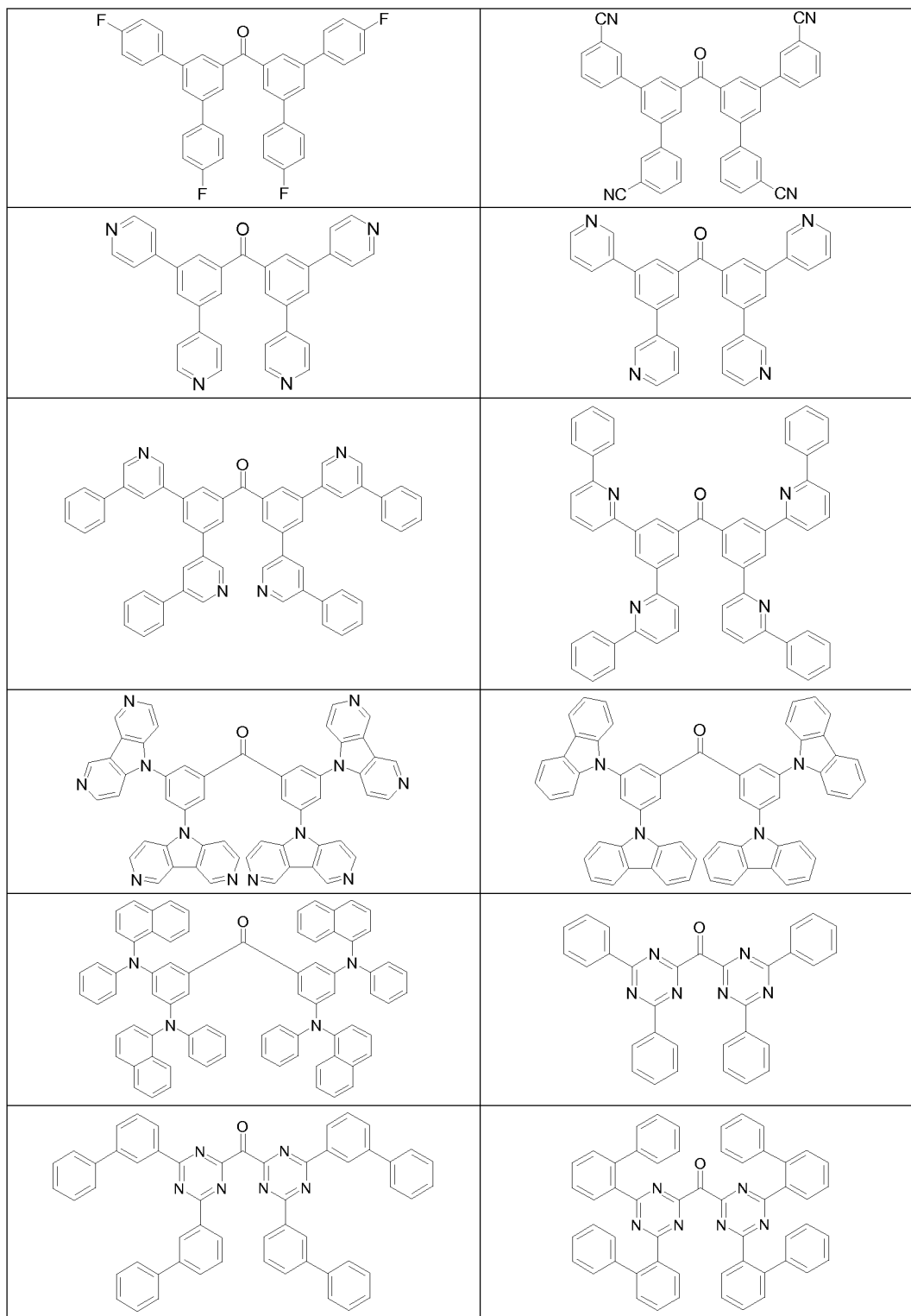
25



30

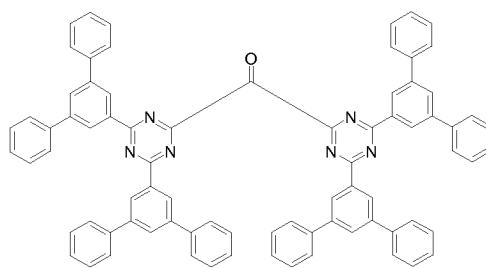
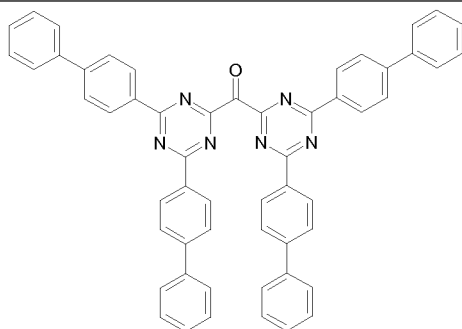


35

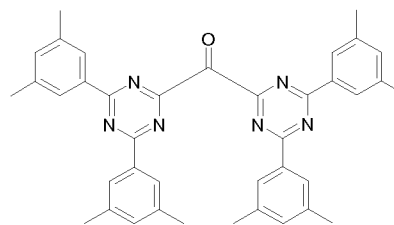
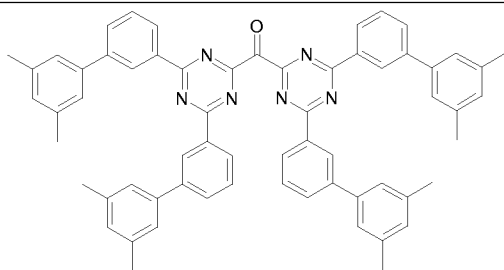


- 94 -

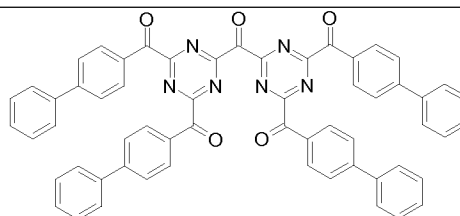
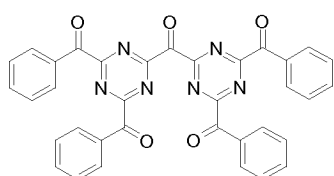
5



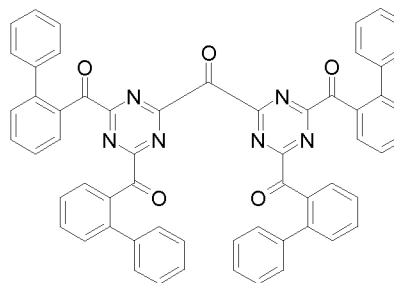
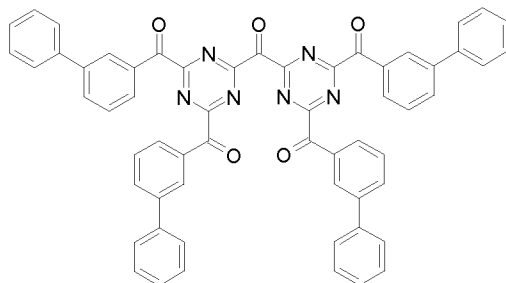
10



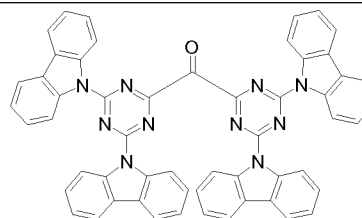
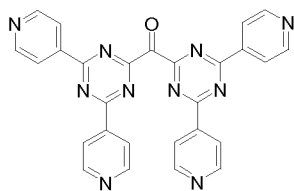
15



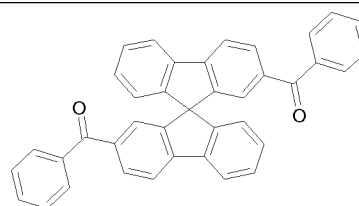
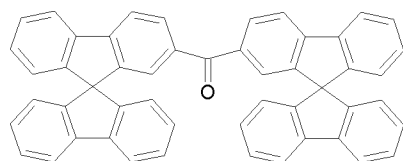
20



25

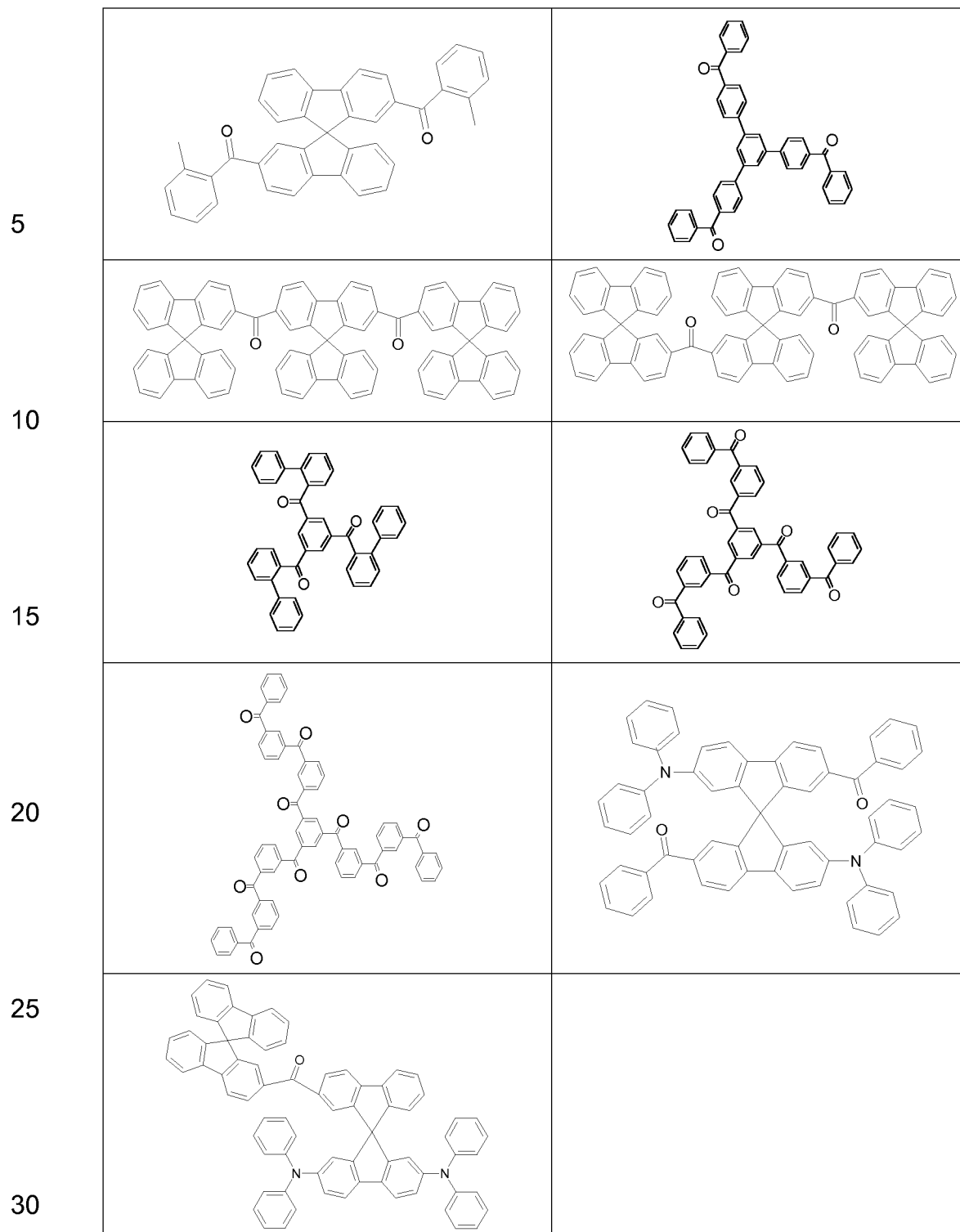


30



35

- 95 -



Beispiele für Metallkomplexe, welche als elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:

35

- 96 -

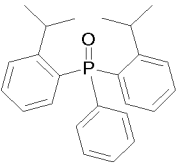
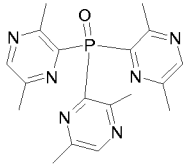
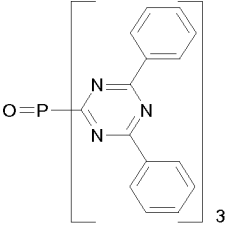
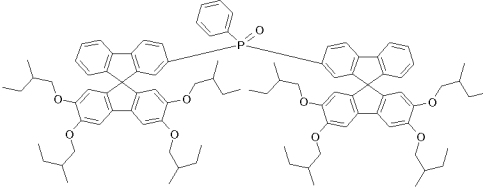
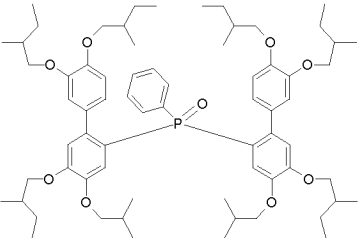
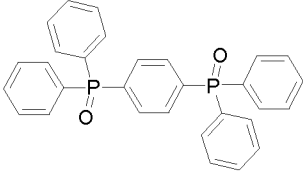
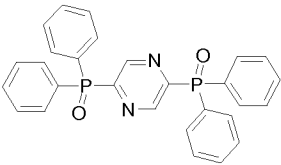
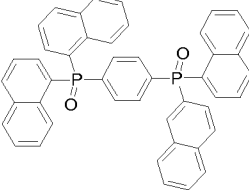
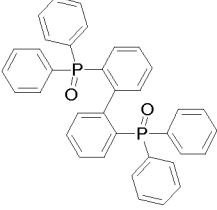
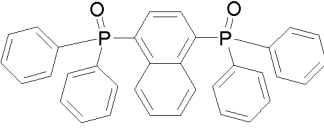
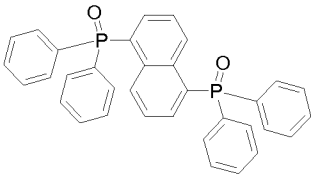
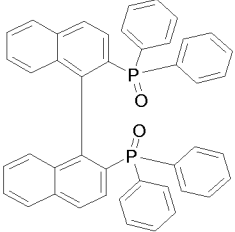
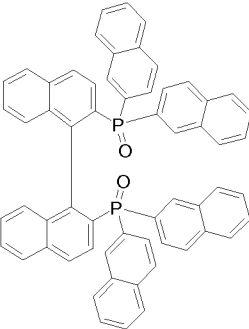
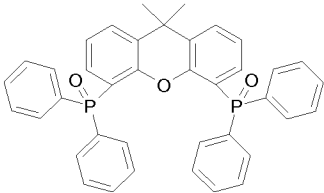
5			
10			
15			
20			

Beispiele für Phosphinoxide, welche als elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

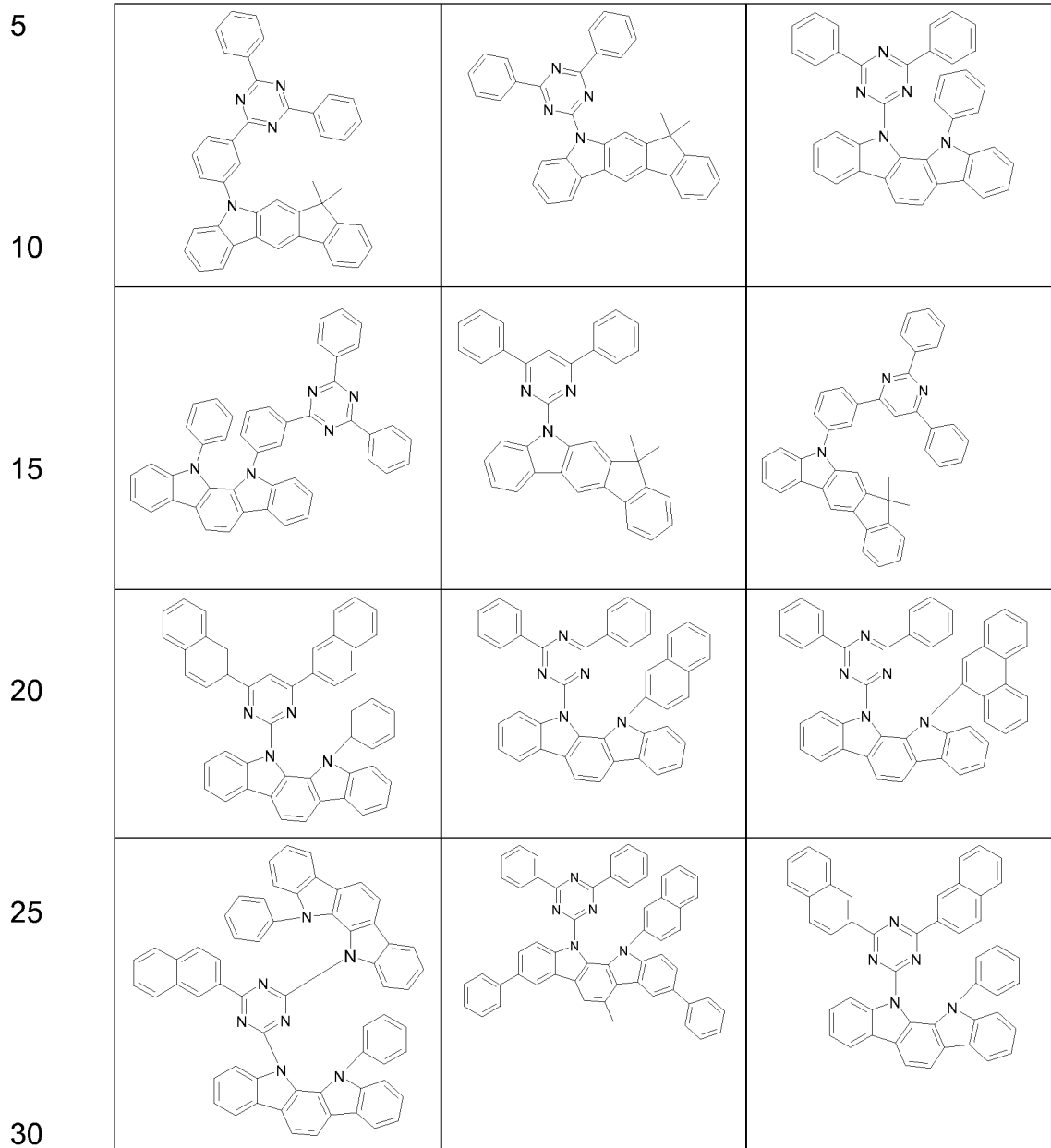
25		
30		

35

- 97 -

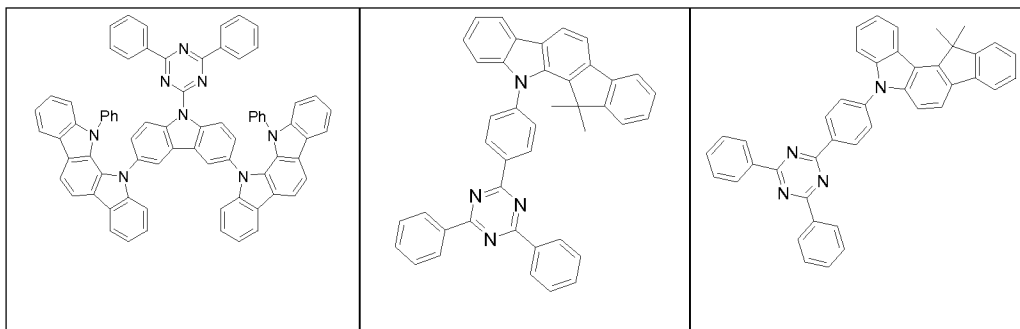
		
5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		

Beispiele für Indolo- und Indenocarbazolderivate im weitesten Sinn, welche je nach Substitutionsmuster als Loch- oder elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:

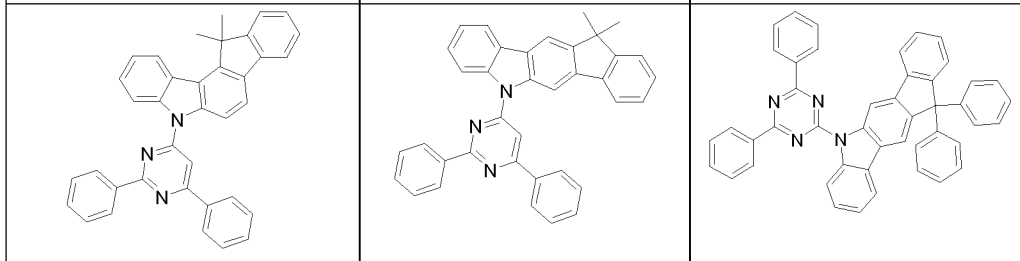


- 99 -

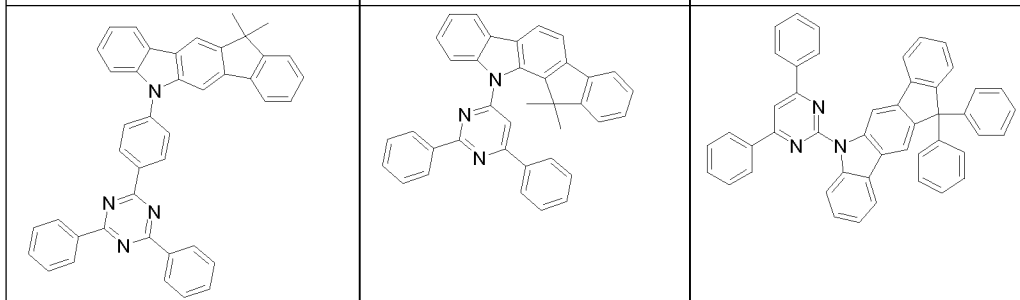
5



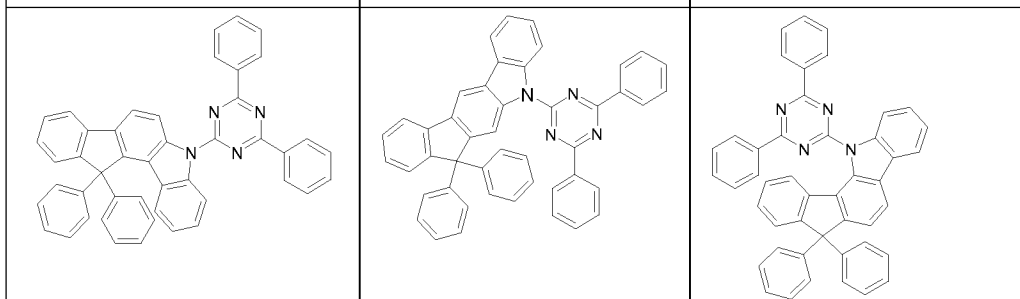
10



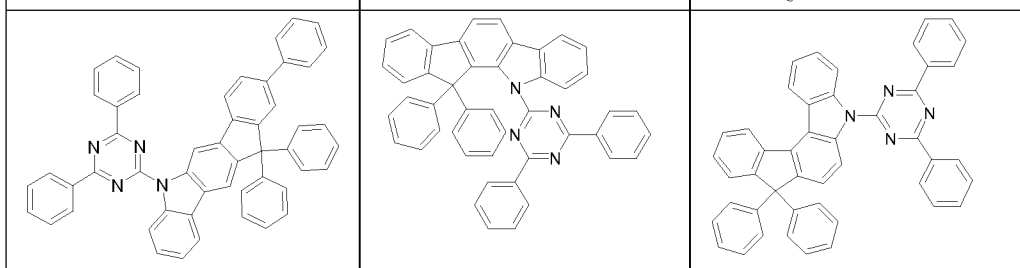
15



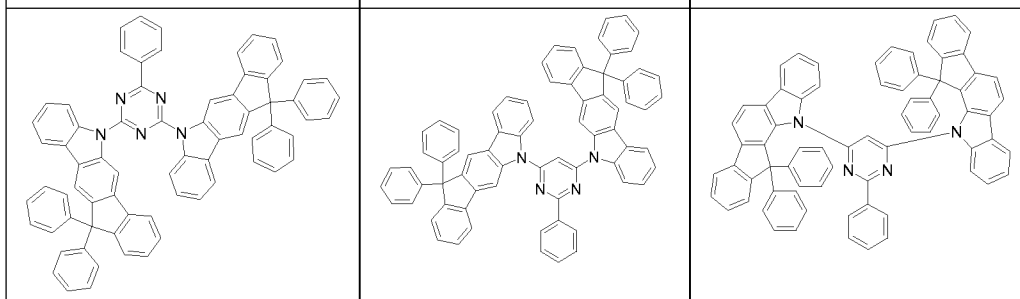
20



25



30



35

- 100 -

5

10

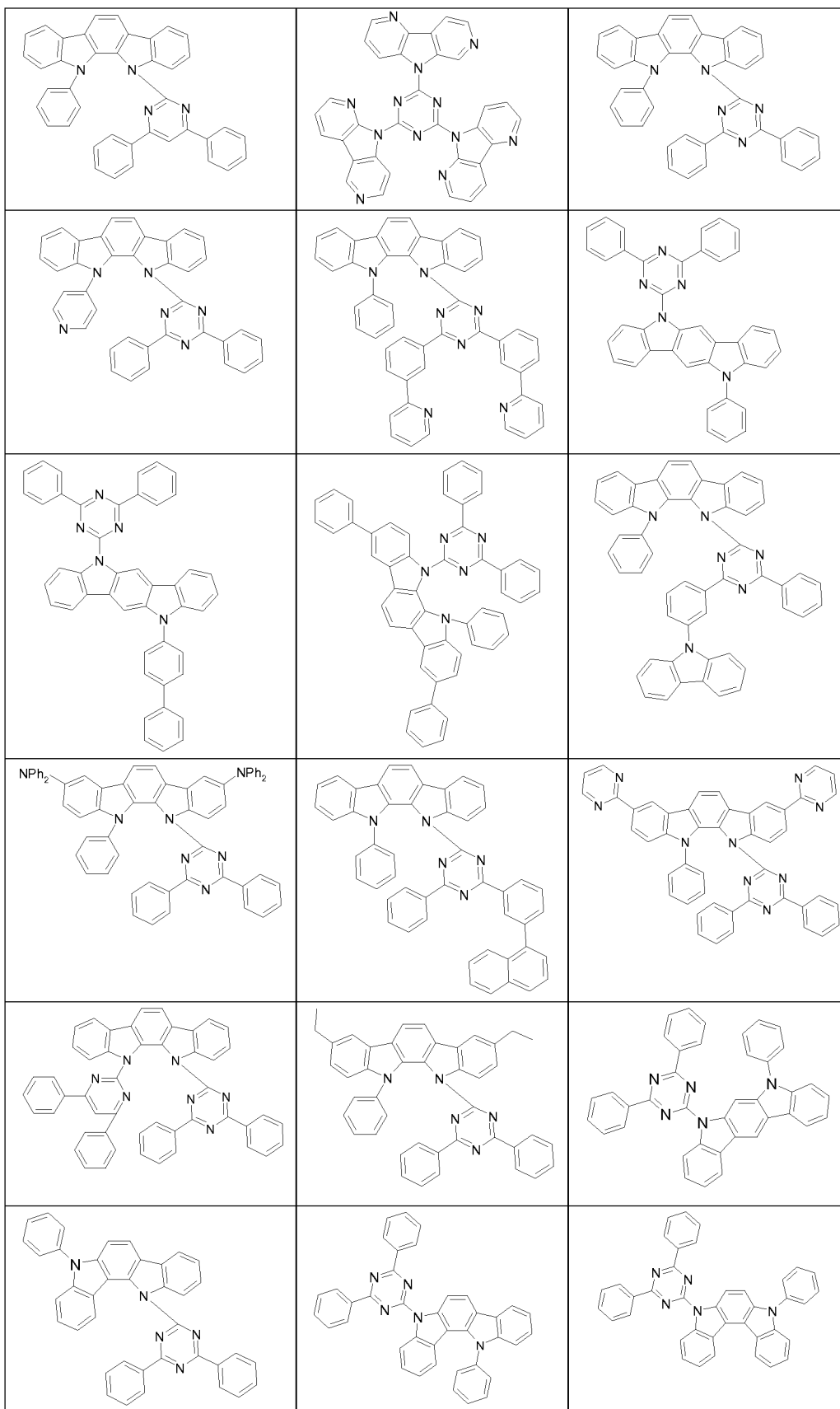
15

20

25

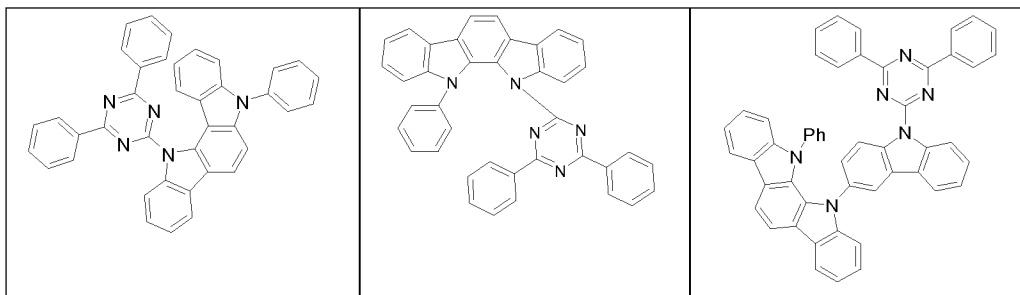
30

35

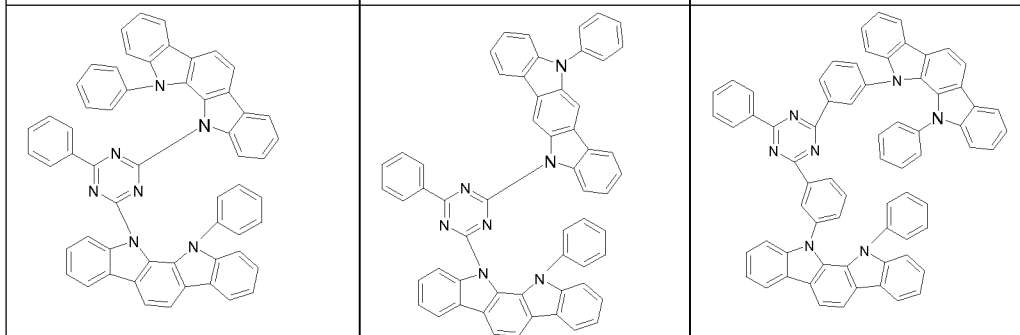


- 101 -

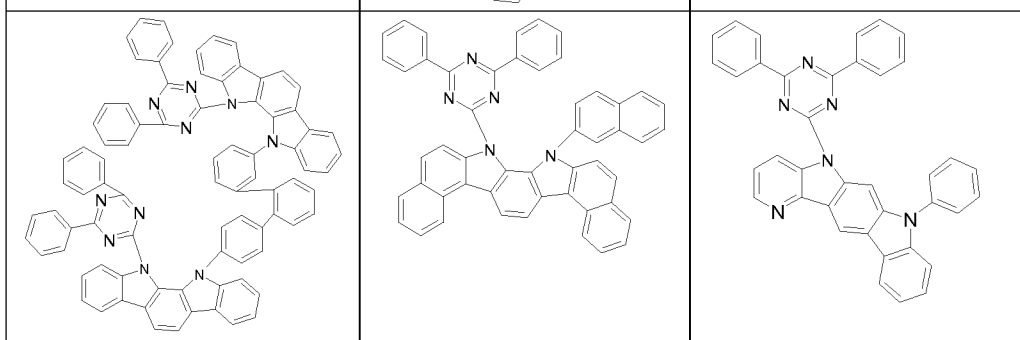
5



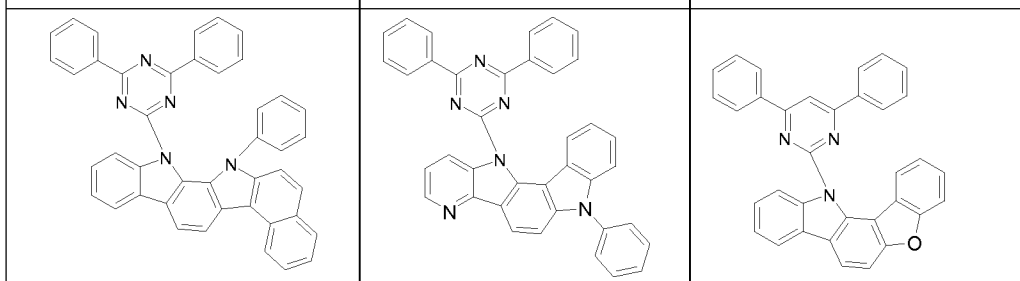
10



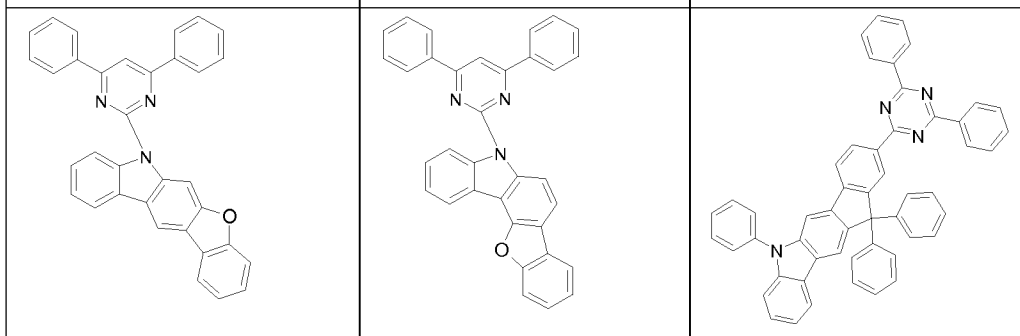
15



20



25

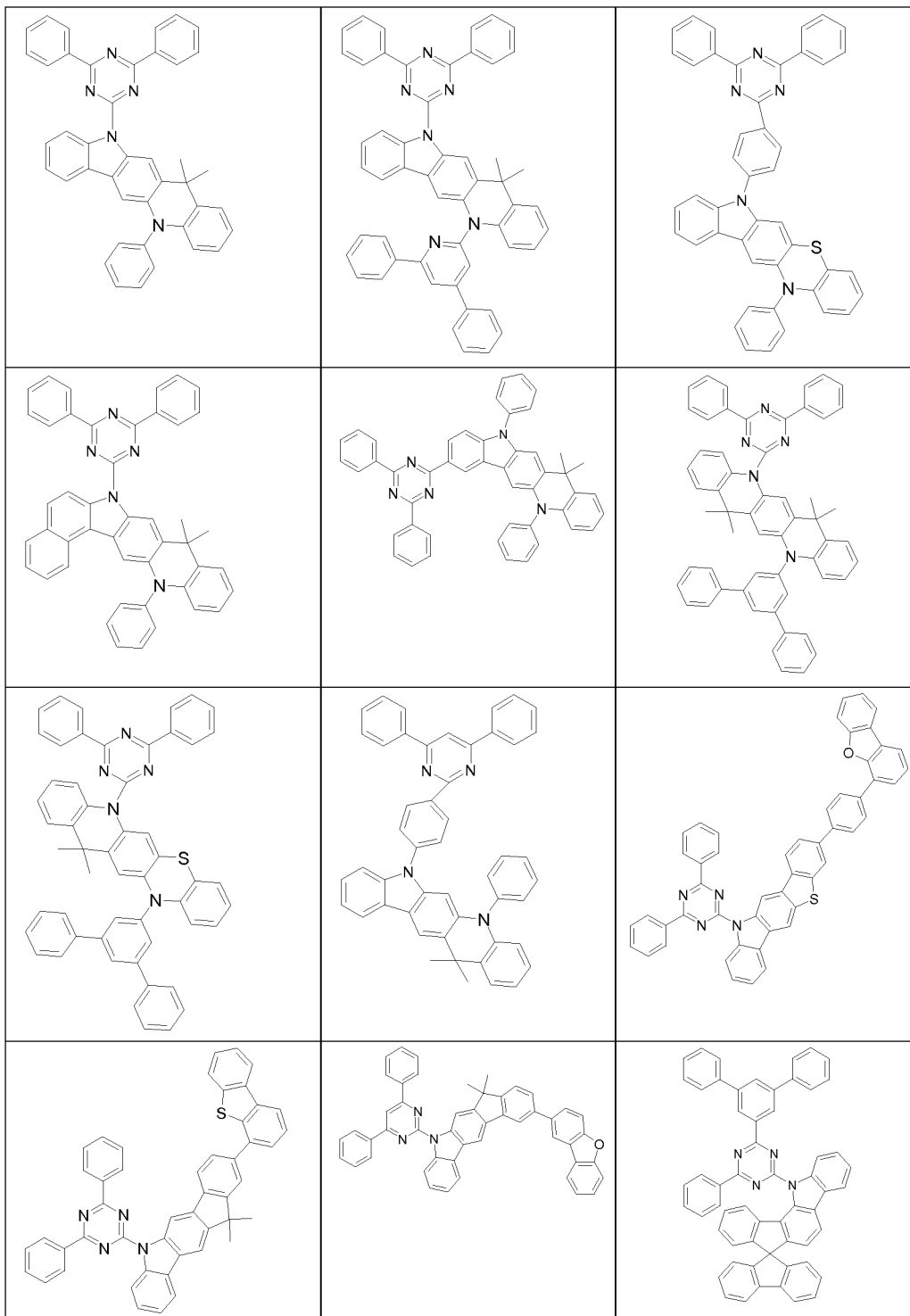


30

35

- 102 -

5

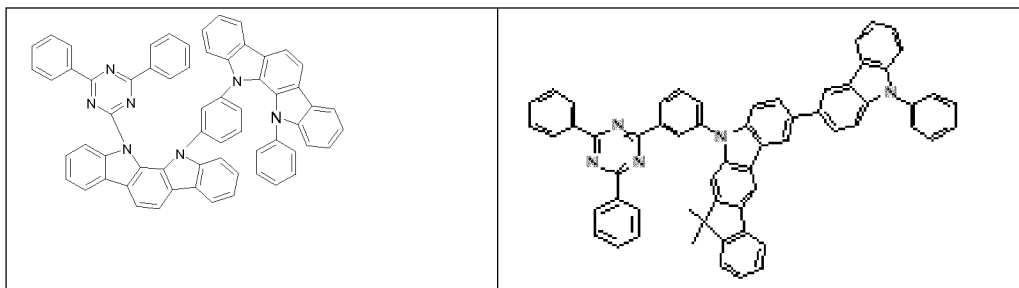


30

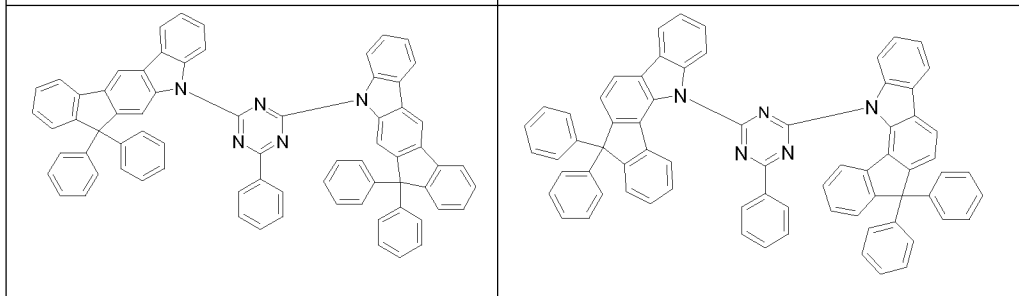
35

- 103 -

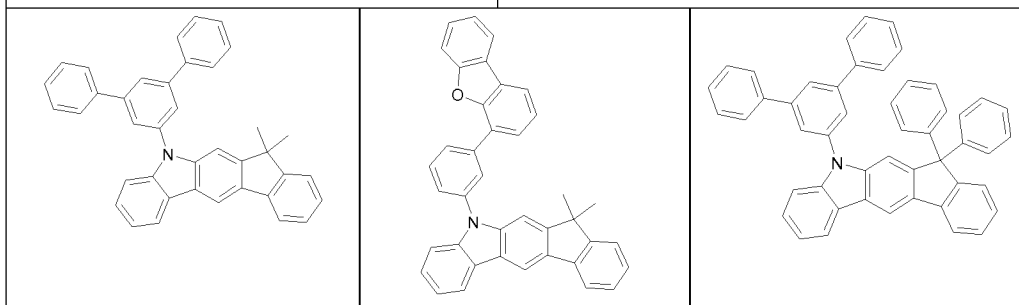
5



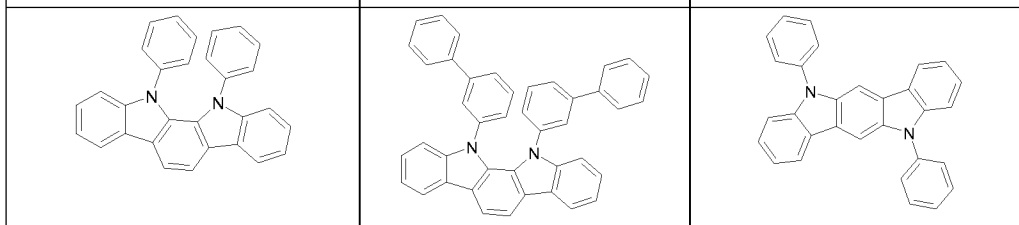
10



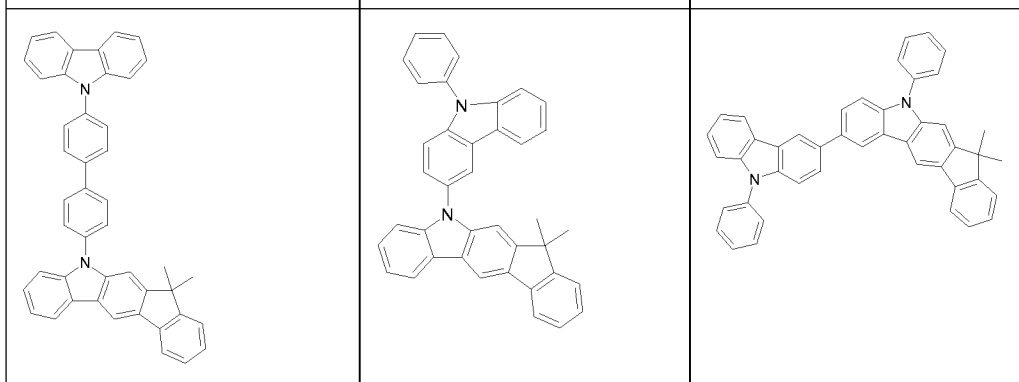
15



20



25

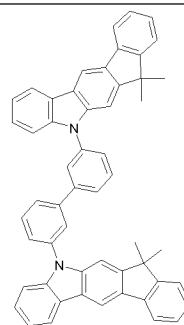
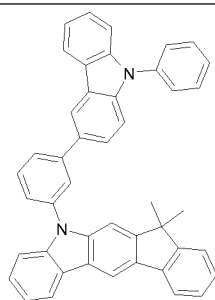
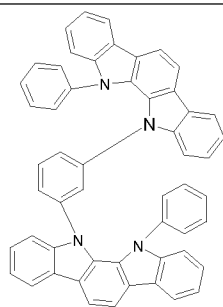


30

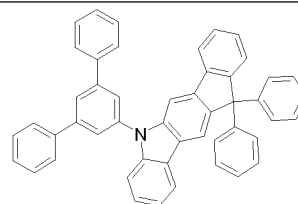
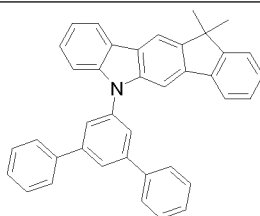
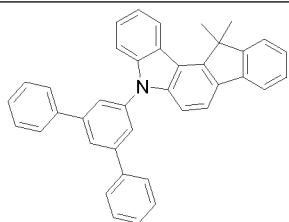
35

- 104 -

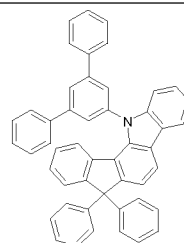
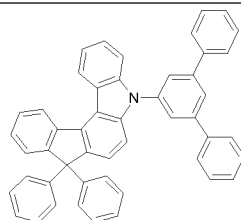
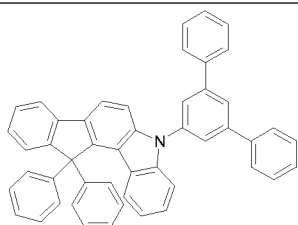
5



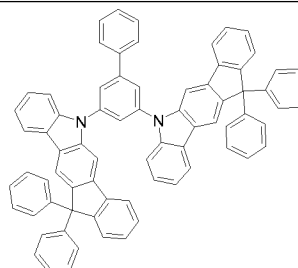
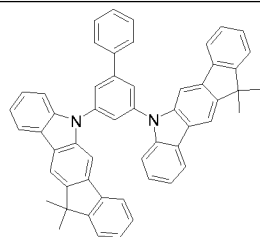
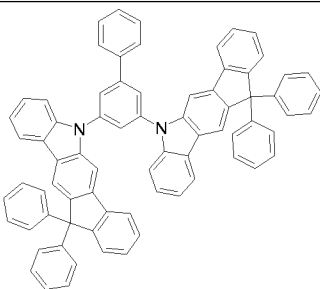
10



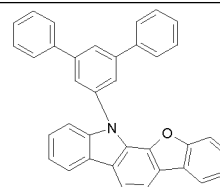
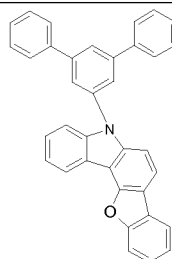
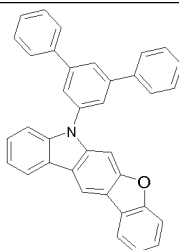
15



20



25

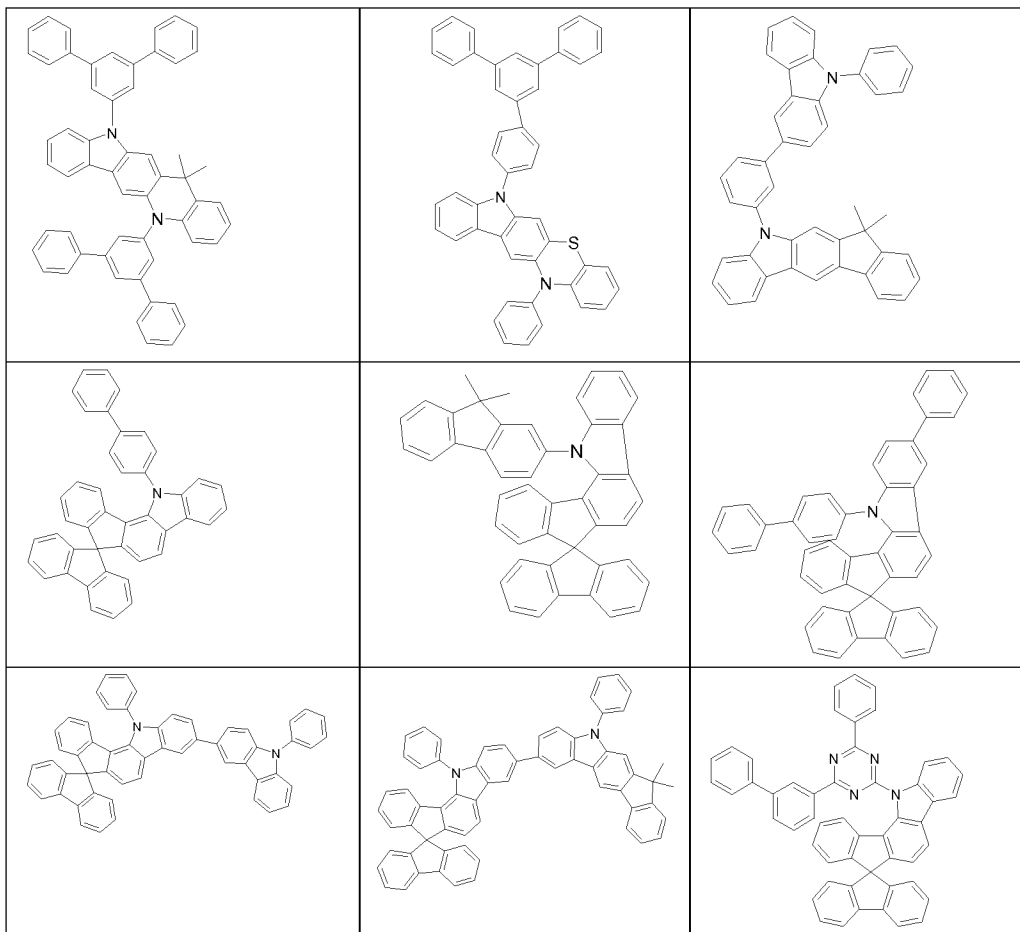


30

35

- 105 -

5



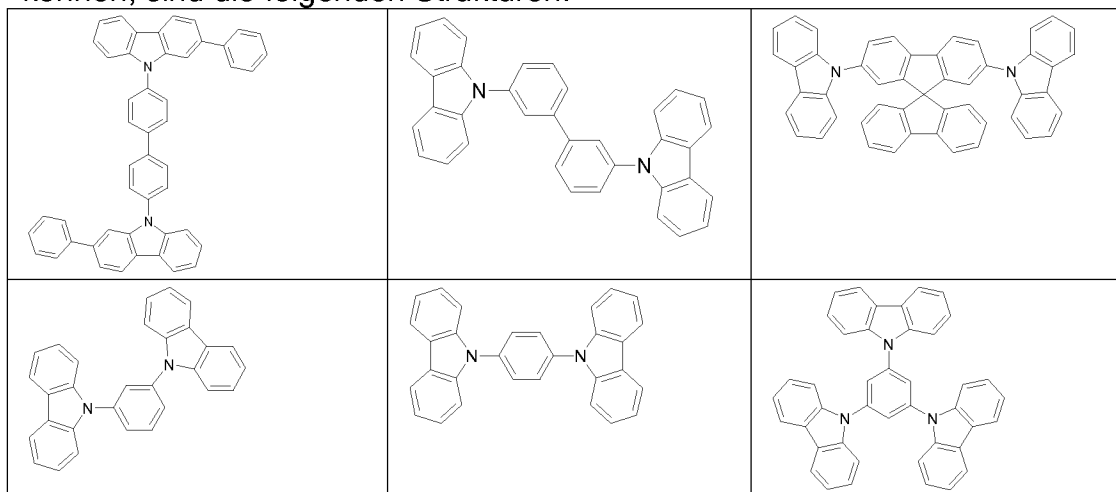
10

15

20

Beispiele für Carbazolderivate, welche je nach Substitutionsmuster als loch- oder elektrontransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:

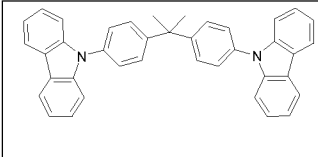
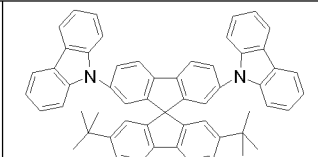
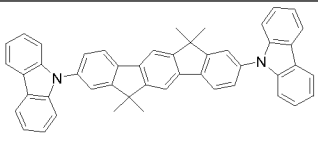
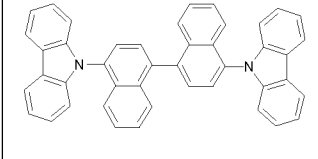
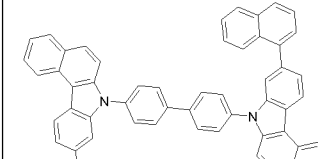
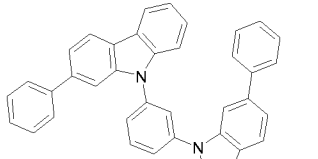
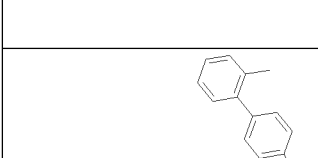
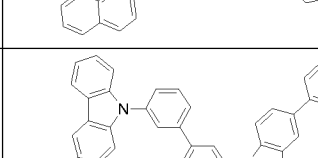
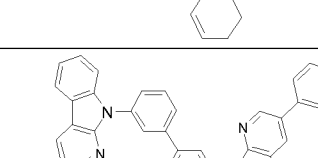
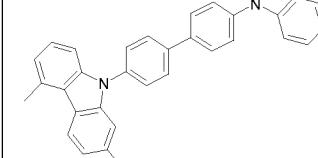
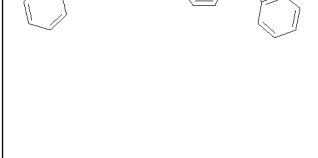
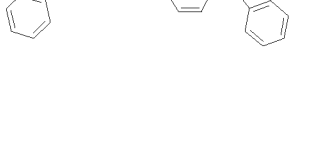
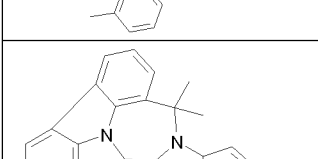
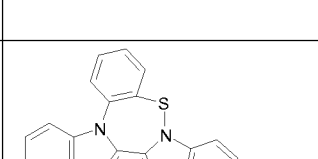
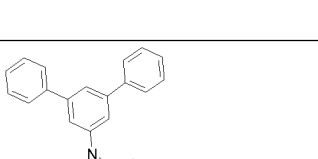
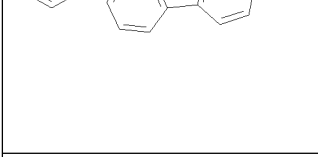
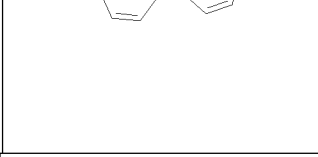
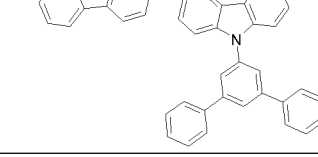
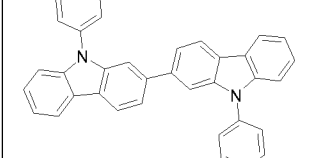
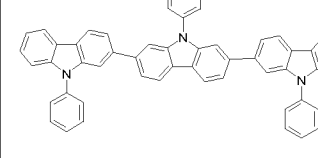
25



30

35

- 106 -

			
5			
10			
15			
20			
25			
30			

Beispiele für verbrückte Carbazolderivate, welche als Lochtransportierende
Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

35

- 107 -

5

10

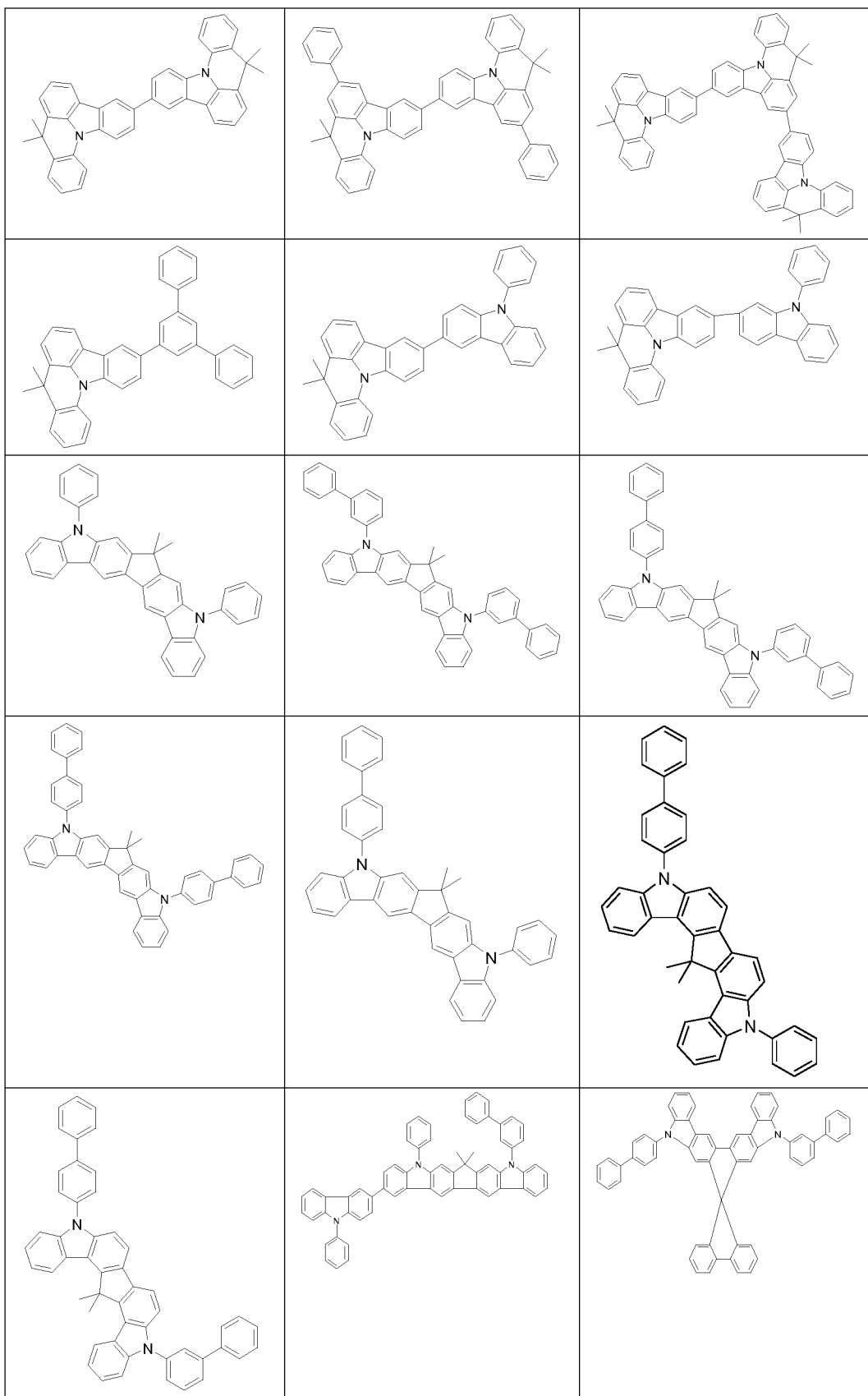
15

20

25

30

35



- 108 -

5

10

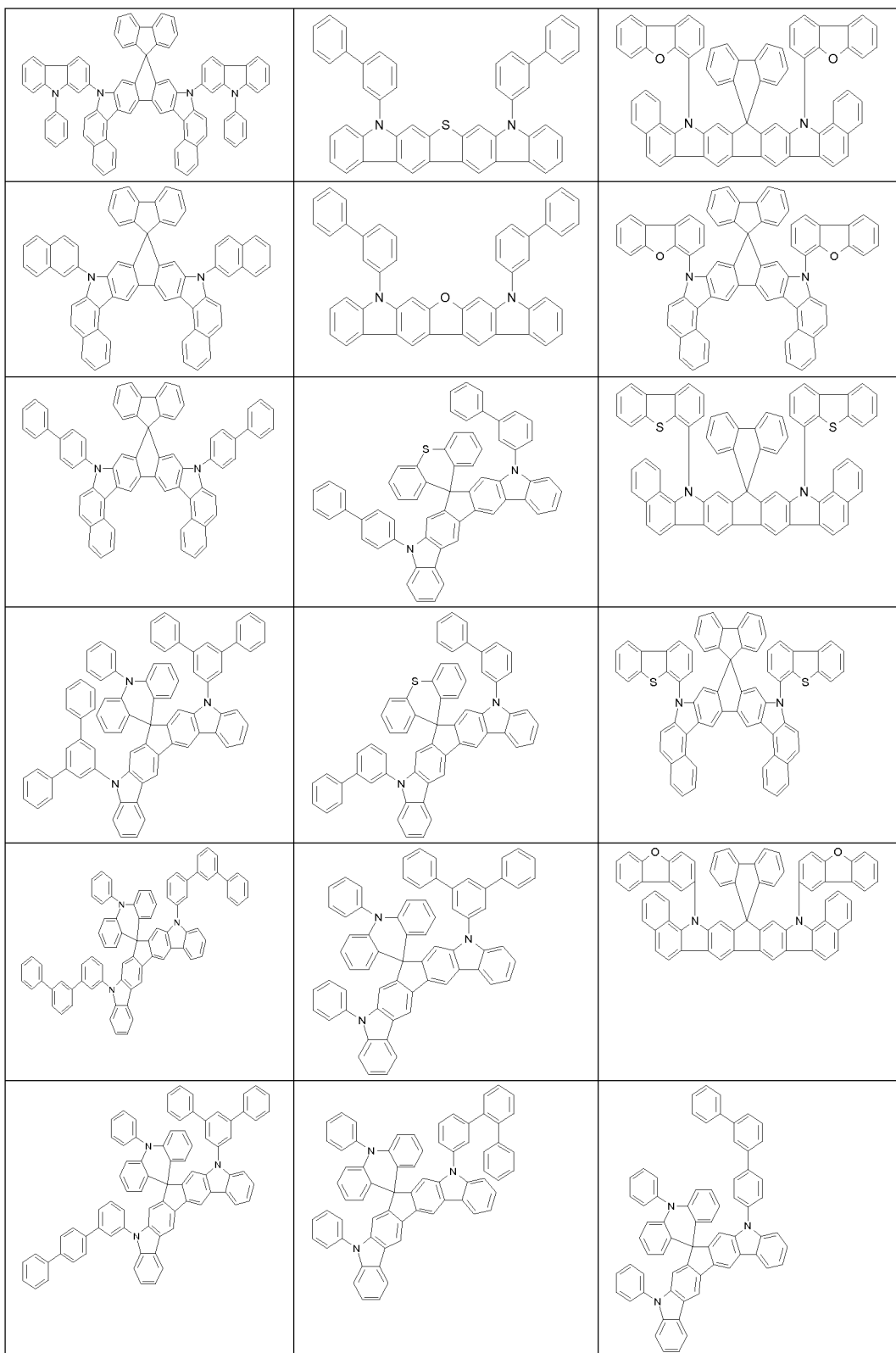
15

20

25

30

35



- 109 -

5

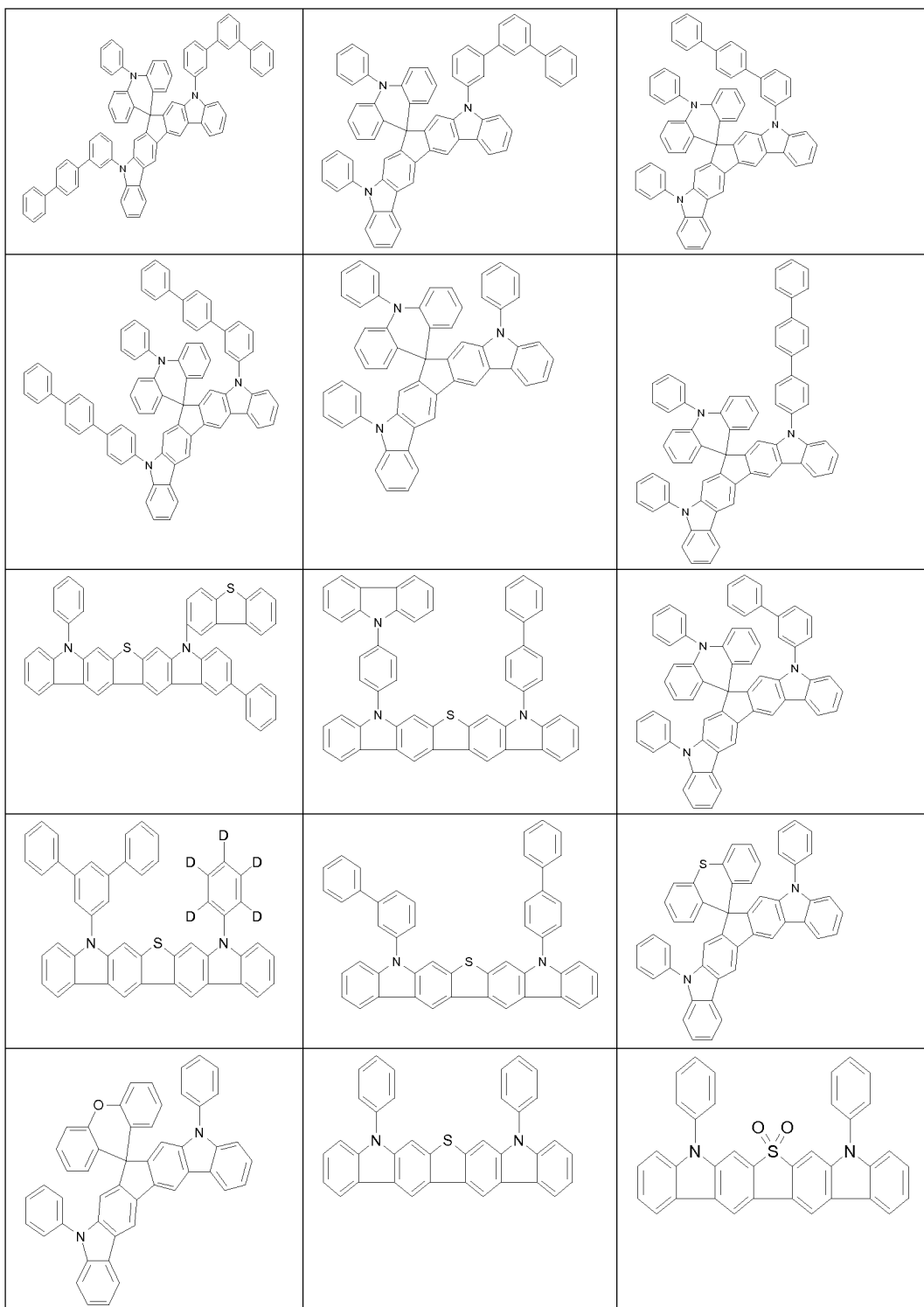
10

15

20

25

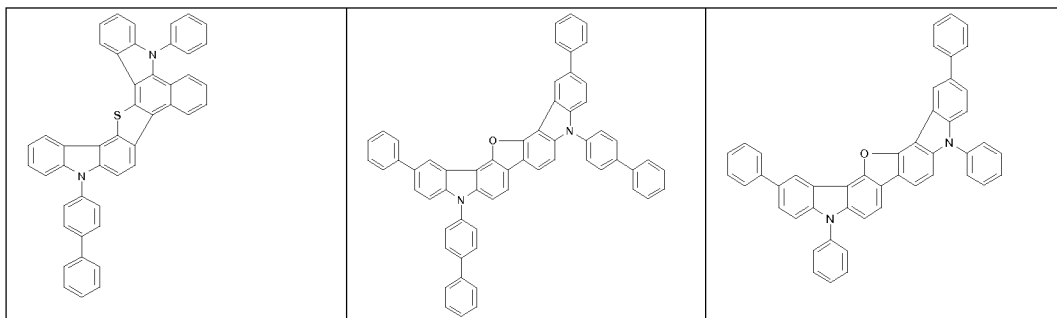
30



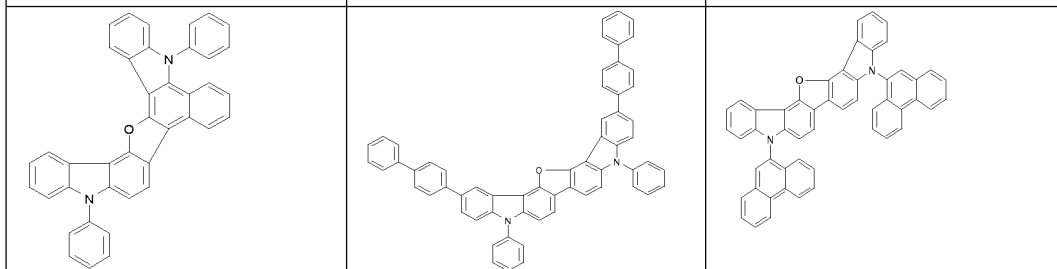
35

- 110 -

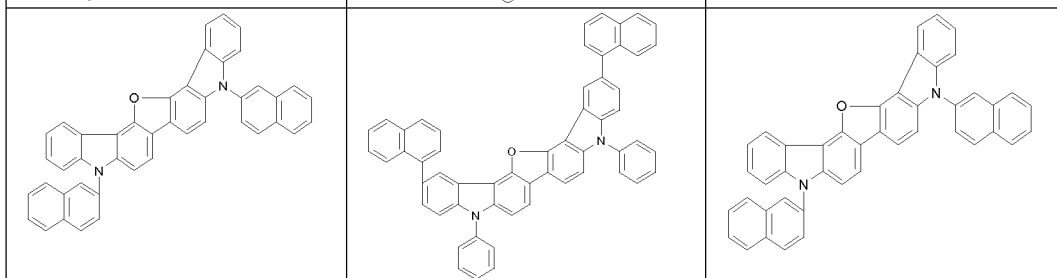
5



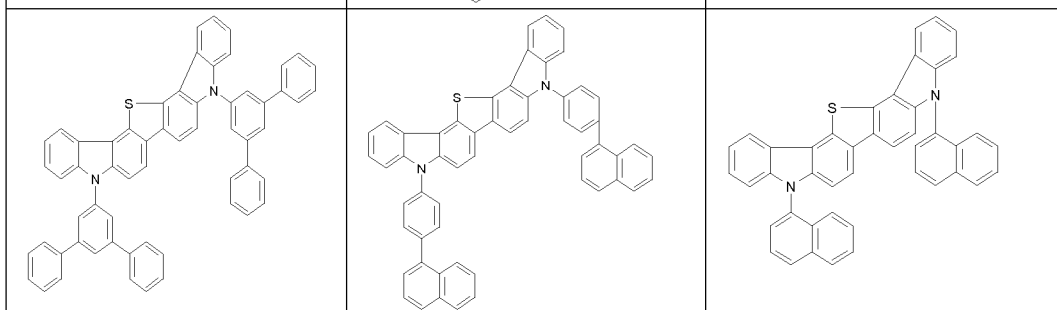
10



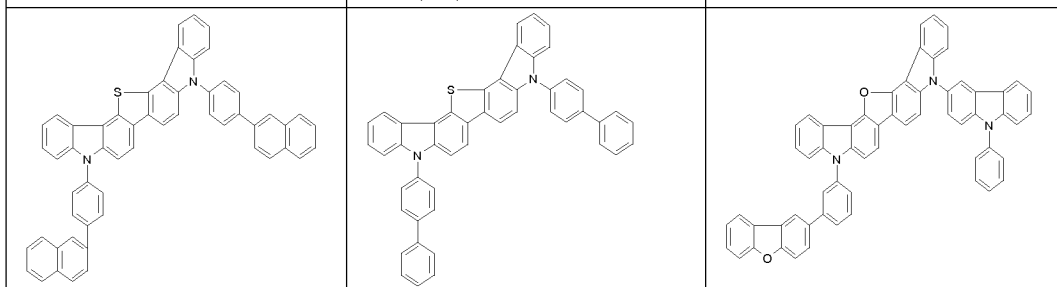
15



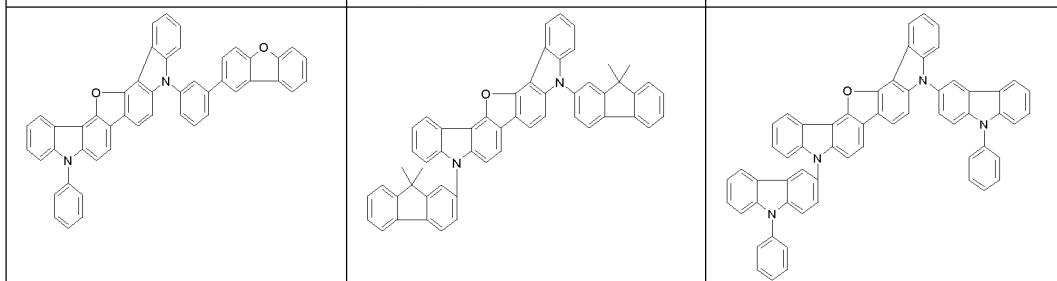
20



25

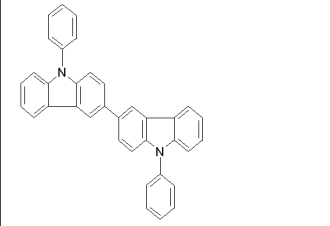
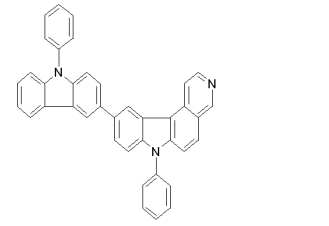
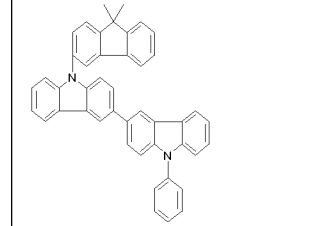
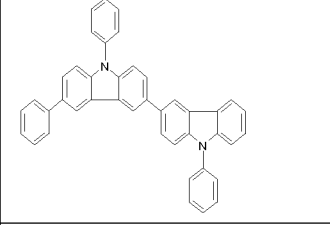
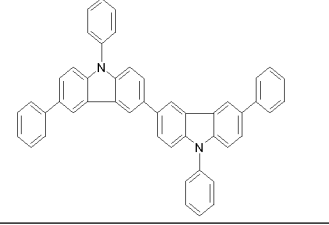
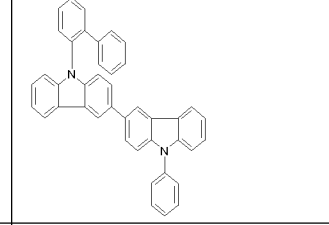
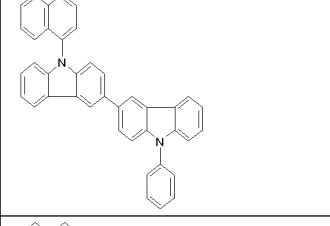
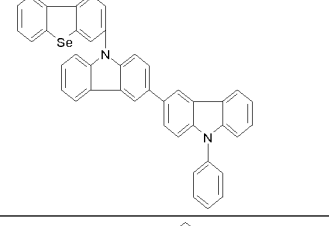
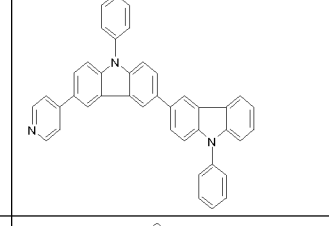
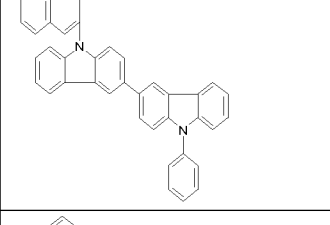
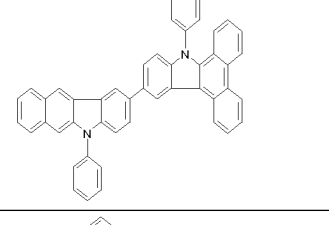
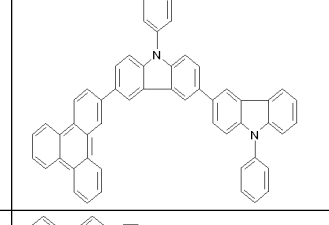
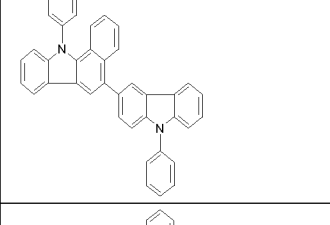
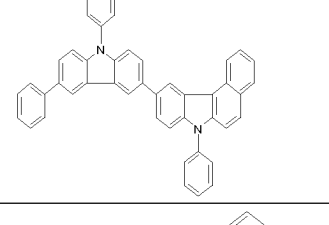
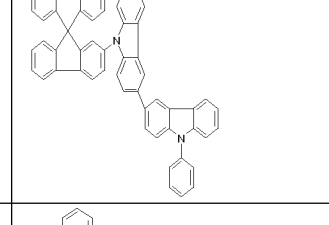
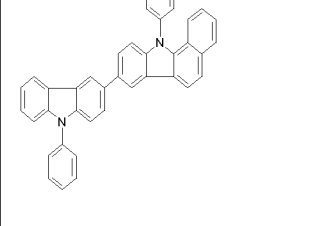
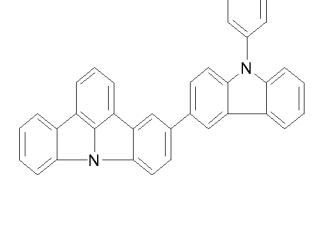
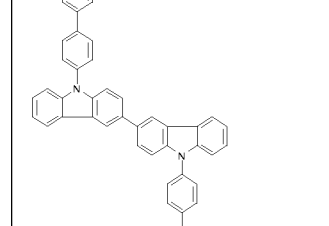


30



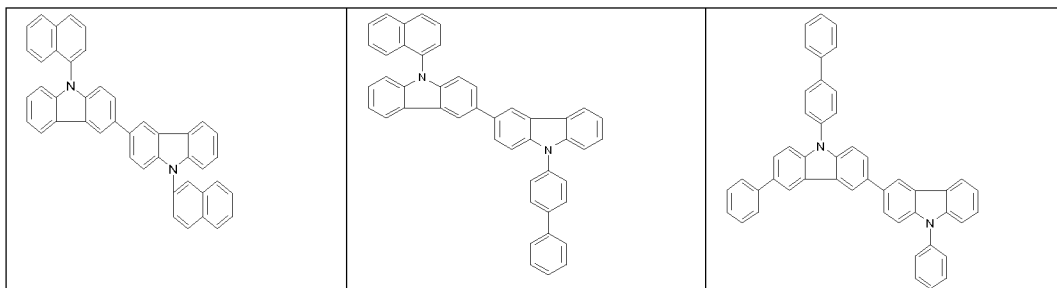
35

Beispiele für Biscarbazolderivate, welche als Lochtransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

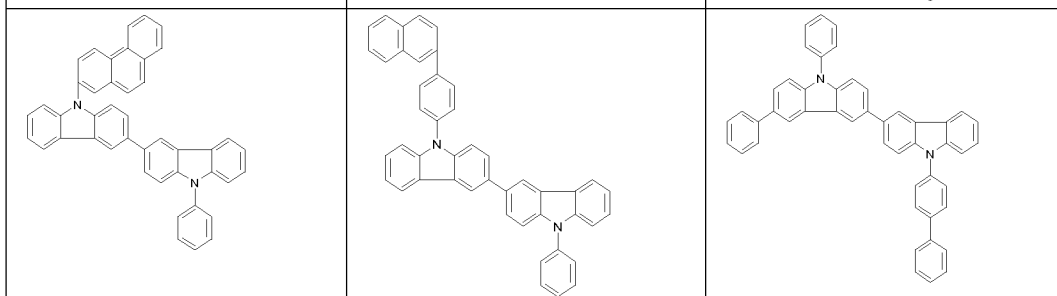
5			
10			
15			
20			
25			
30			

- 112 -

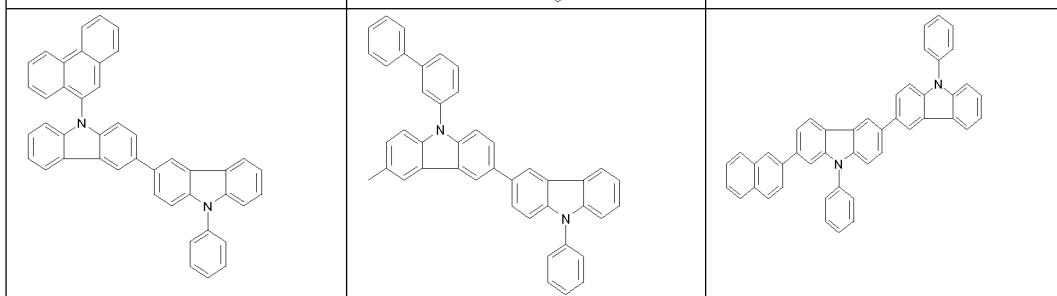
5



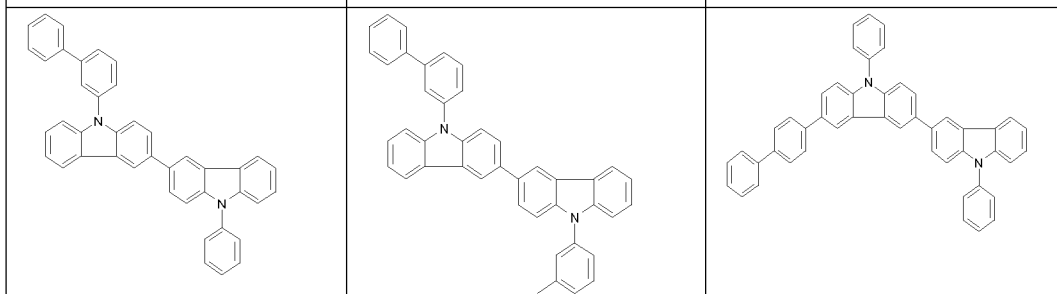
10



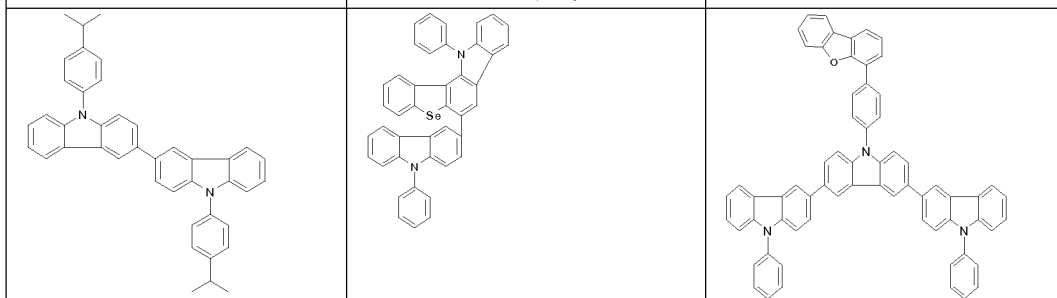
15



20



25

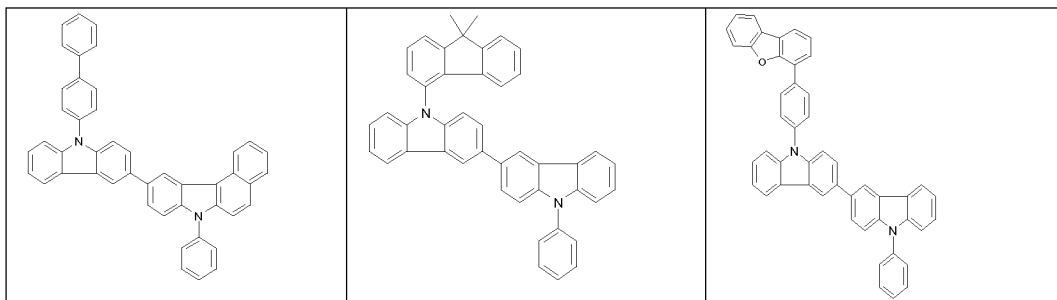


30

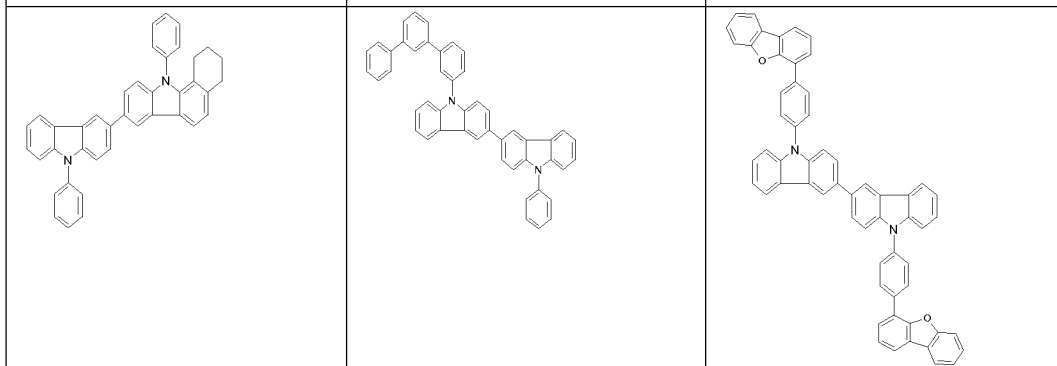
35

- 113 -

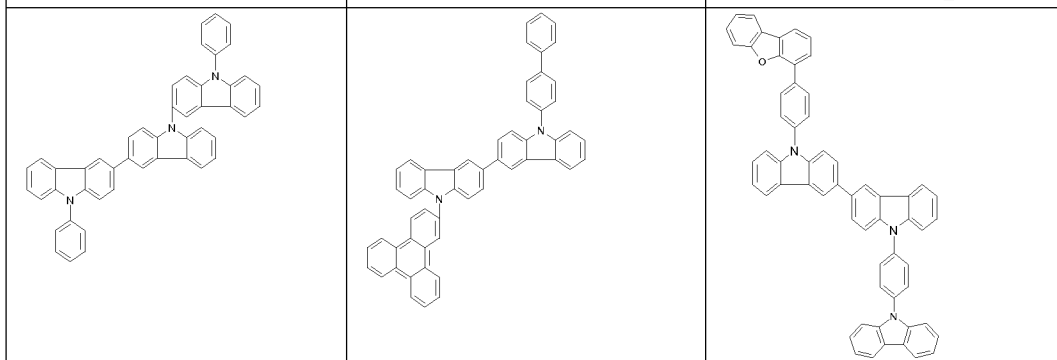
5



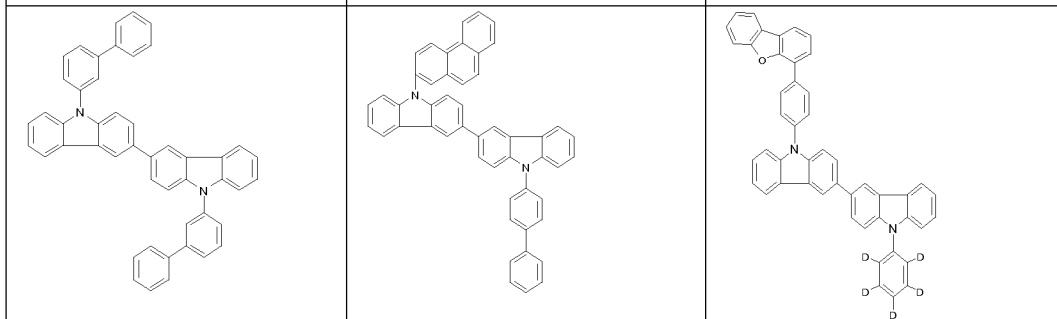
10



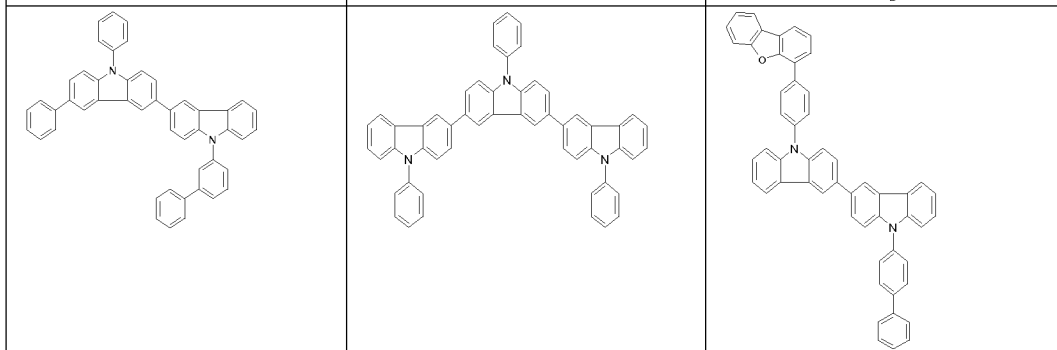
15



20



25

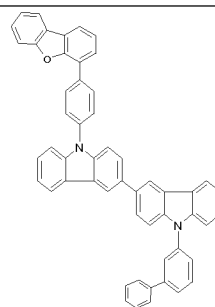
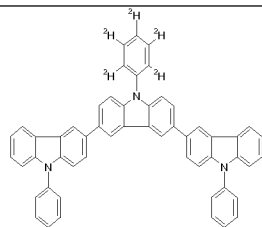
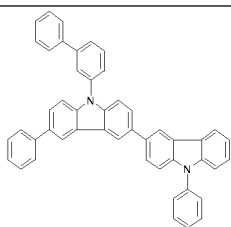


30

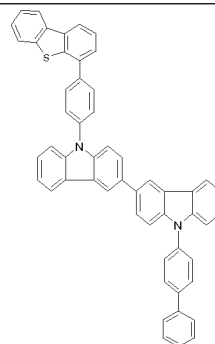
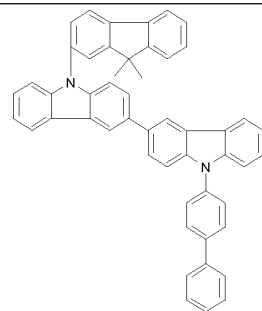
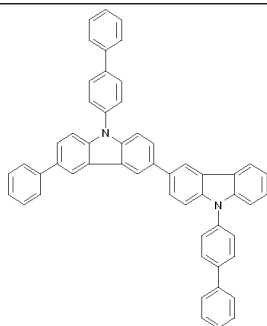
35

- 114 -

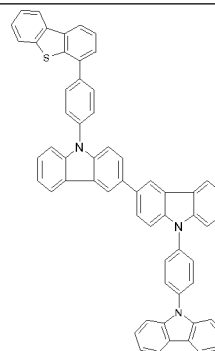
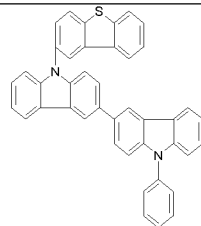
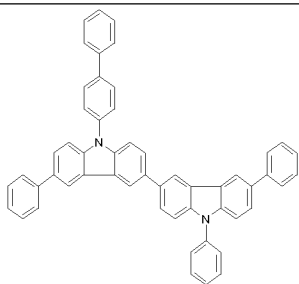
5



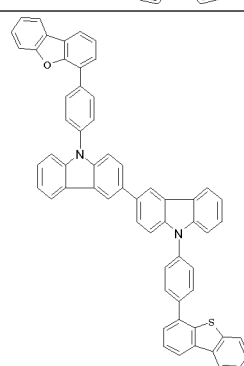
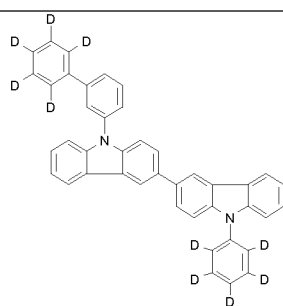
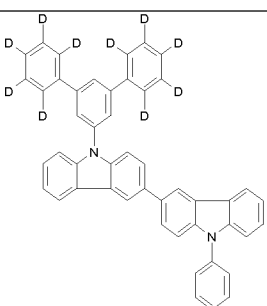
10



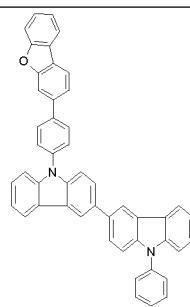
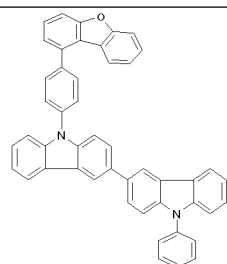
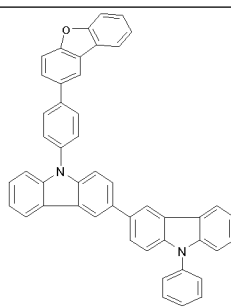
15



20



25



30



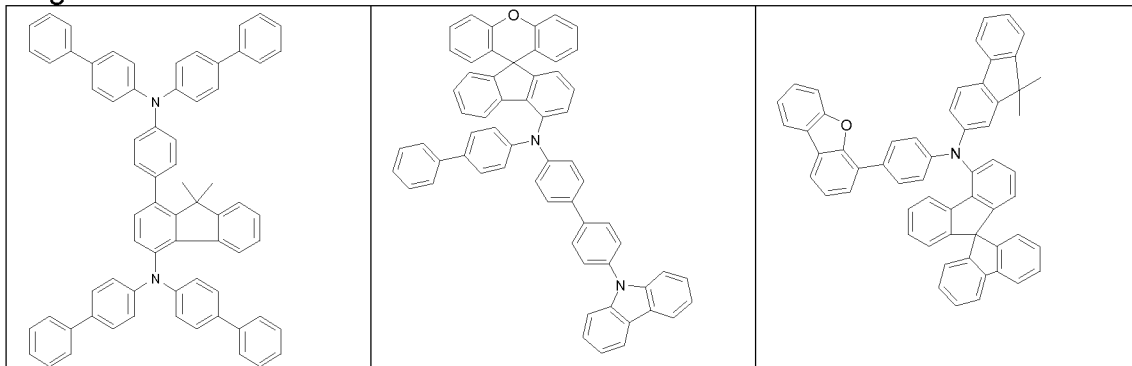
35

- 115 -

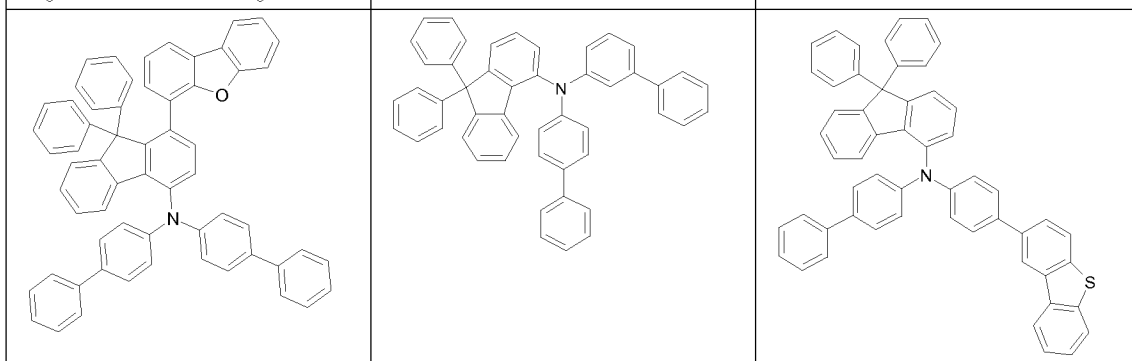


5 Beispiele für Amine, welche als Iochtransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

10

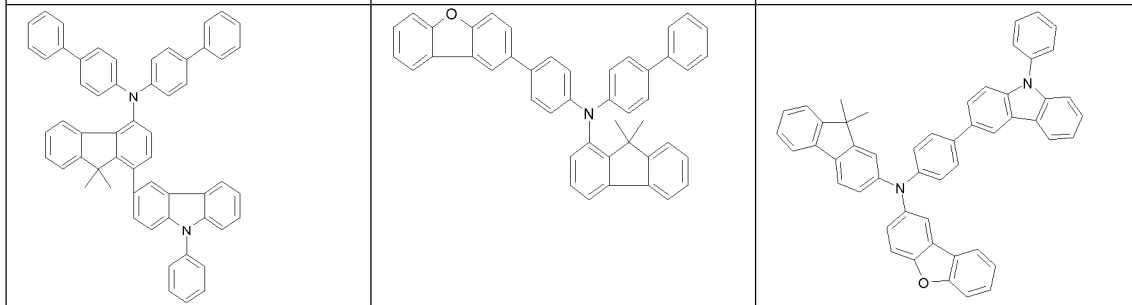


15

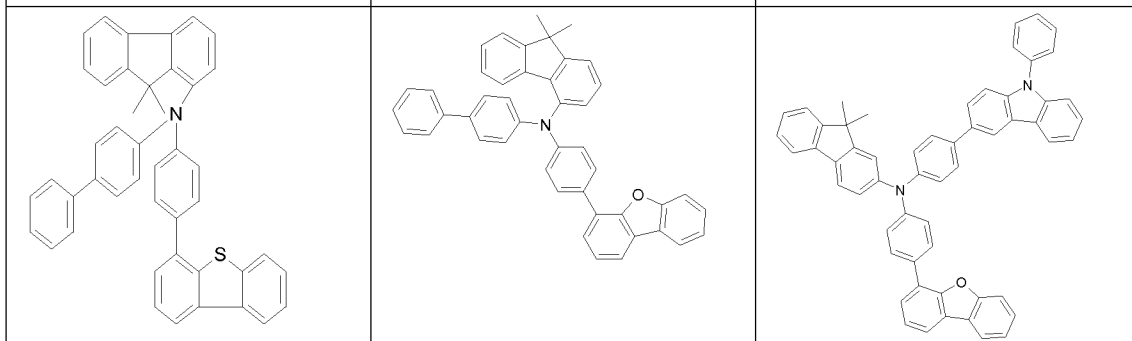


20

25



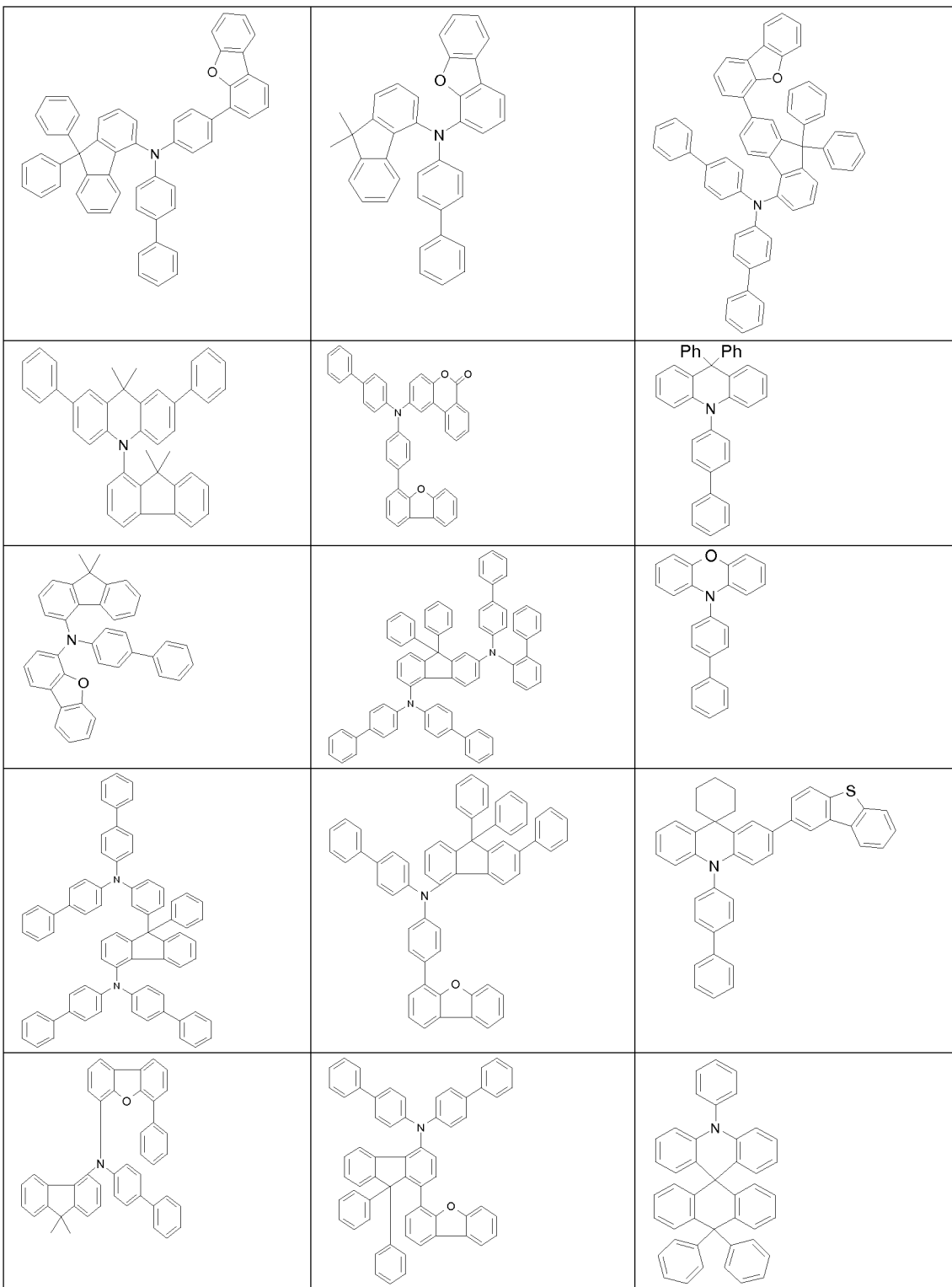
30



35

- 116 -

5

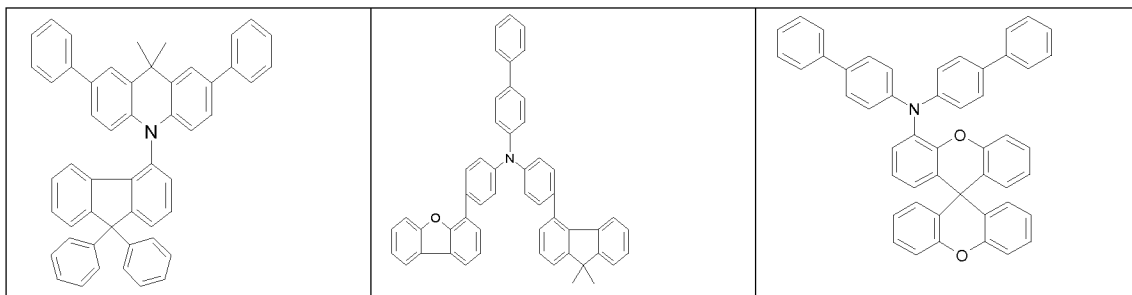


30

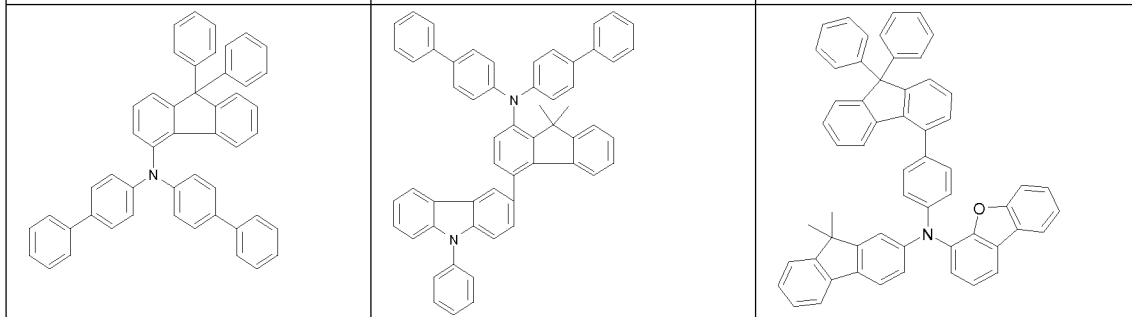
35

- 117 -

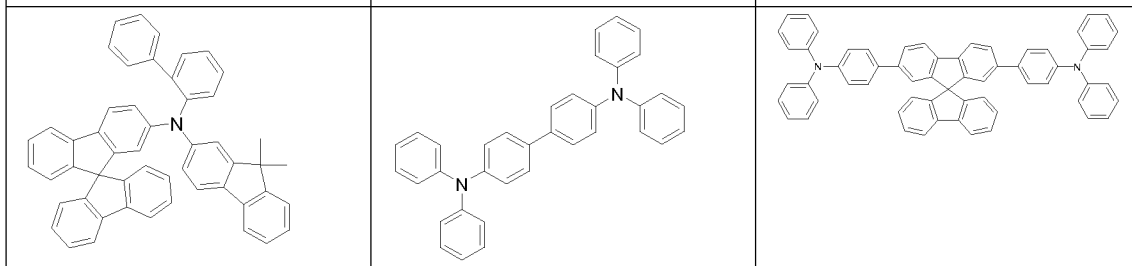
5



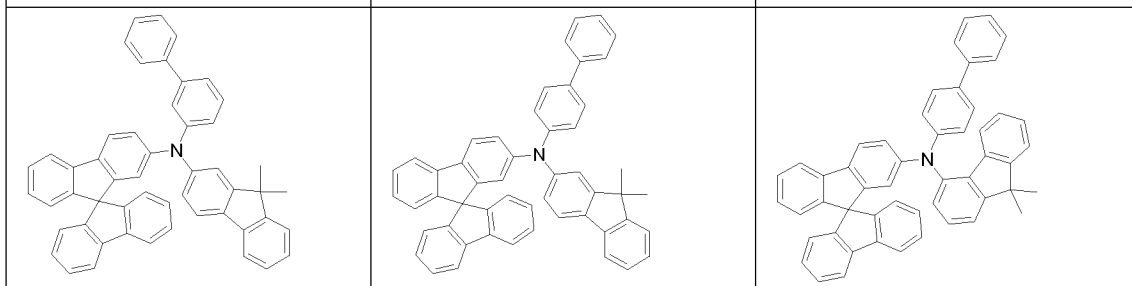
10



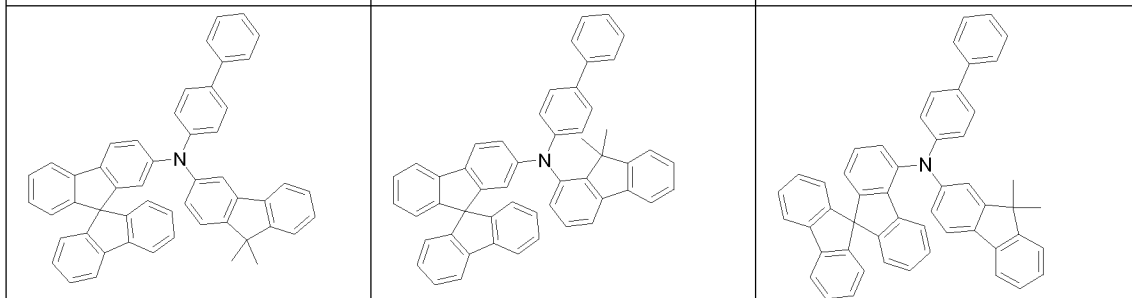
15



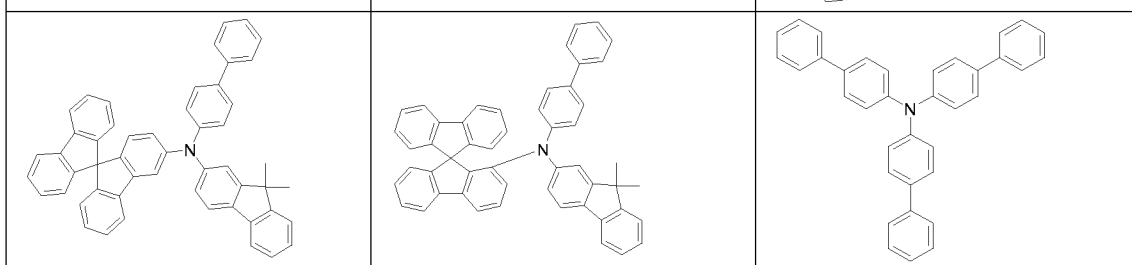
20



25

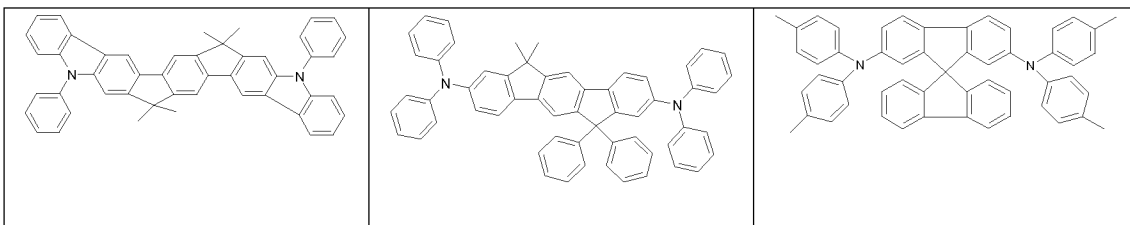


30



35

- 118 -



5

Beispiele für Materialien, welche als Wide Bandgap Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

10

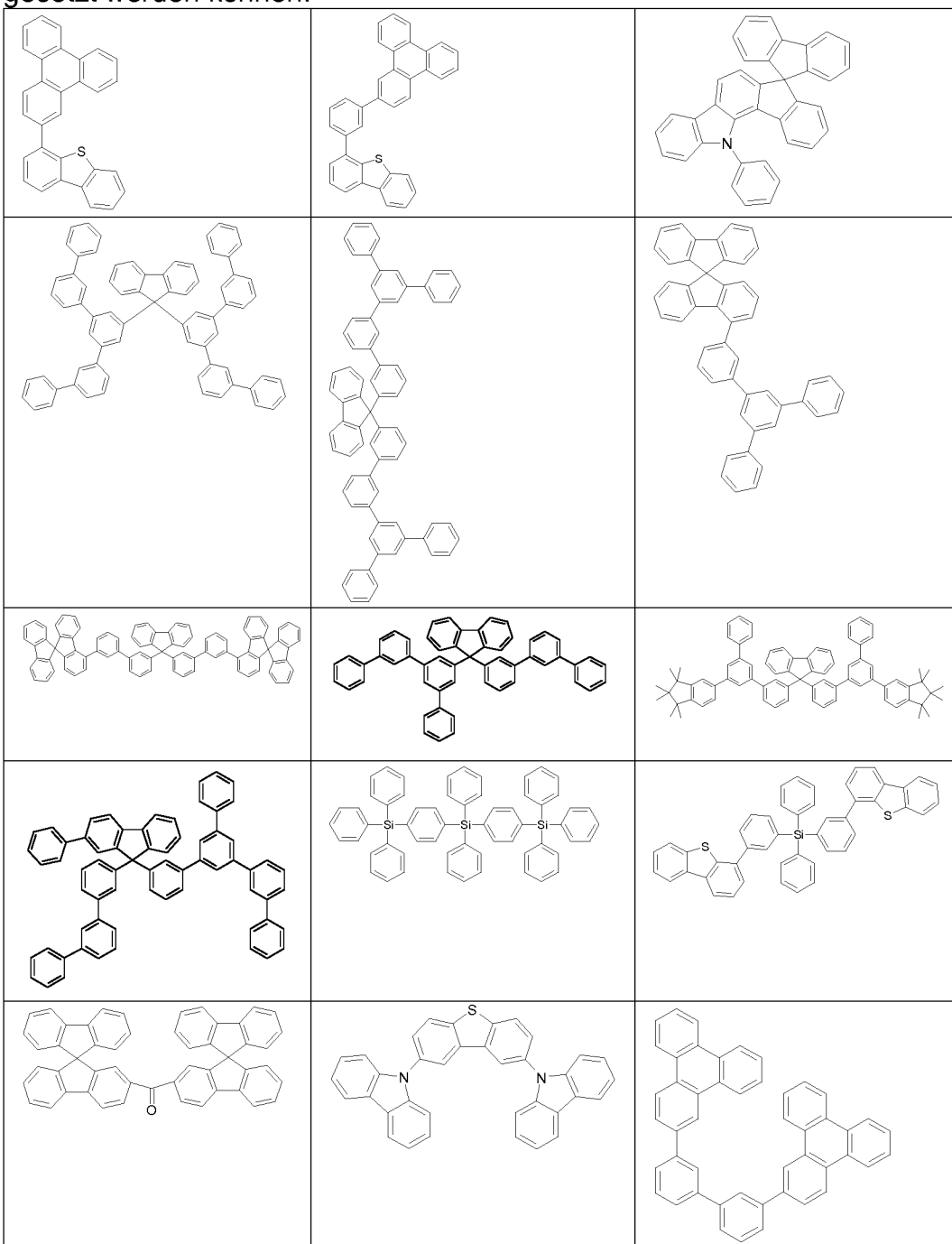
15

20

25

30

35



Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplet-Emittern, insbesondere zwei oder drei Triplettemittern, zusammen mit einem oder mehreren Matrixmaterialien einzusetzen. Dabei dient der Triplet-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den Triplet-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum. So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Metallkomplexe mit einem kürzerwelligen, z.B. blau, grün oder gelb emittierenden, Metallkomplex als Co-Matrix kombiniert werden. Es können beispielsweise auch erfindungsgemäße Metallkomplexe als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettemitter, beispielsweise für rot emittierende Triplettemitter, eingesetzt werden. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn sowohl der kürzerwellig wie auch der längerwellig emittierende Metallkomplex eine erfindungsgemäße Verbindung ist. Eine bevorzugte Ausführungsform bei Verwendung einer Mischung aus drei Triplet-Emittern ist, wenn zwei als Co-Host und einer als emittierendes Material eingesetzt werden. Dabei weisen diese Triplet-Emitter bevorzugt die Emissionsfarben Grün, Gelb und Rot oder Blau, Grün und Orange auf.

Eine bevorzugte Mischung in der emittierenden Schicht enthält ein elektronentransportierendes Hostmaterial, ein so genanntes „wide bandgap“ Hostmaterial, das aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport in der Schicht beteiligt ist, einen Co-Dotanden, welcher ein Triplettemitter ist, welcher bei einer kürzeren Wellenlänge als die erfindungsgemäße Verbindung emittiert, sowie eine erfindungsgemäße Verbindung.

Eine weitere bevorzugte Mischung in der emittierenden Schicht enthält ein elektronentransportierendes Hostmaterial, ein so genanntes „wide band gap“ Hostmaterial, das aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport in der Schicht beteiligt ist, ein Lochtransportierendes Hostmaterial, einen Co-Dotanden, welcher ein Triplettemitter ist, welcher bei einer kürzeren Wellenlänge als die erfindungsgemäße Verbindung emittiert, sowie eine erfindungsgemäße Verbindung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

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

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (OSC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermög-

lichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO_3 oder WO_3 , oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

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

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden. Bevorzugt sind als Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627, WO2014/056565), Fluoren-Amine (z. B.

gemäß EP 2875092, EP 2875699 und EP 2875004), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. EP 2780325) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

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

10 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von üblicherweise kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, 15 beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer 20 Tränergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 25 053301).

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, 30 wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, 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.

35

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-
system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus
Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten
aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende
Schicht enthaltend einen erfindungsgemäßen Metallkomplex und ein
5 Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockier-
schicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzu-
dampfen.

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

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

- 20 1. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich in sehr hoher
Ausbeute und sehr hoher Reinheit bei außergewöhnlich kurzen
Reaktionszeiten und vergleichsweise geringen Reaktionstemperaturen
synthetisieren.
- 25 2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen eine hervorragende
thermische Stabilität auf, was sich auch bei der Sublimation der Kom-
plexe zeigt. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Komplexe
eine geringere Sublimationstemperatur als ähnliche polypodale Kom-
plexe, welche drei ortho-metallierte Liganden aufweisen. Die erfin-
dungsgemäßen Verbindungen eignen sich daher sehr gut für die Ver-
30 arbeitung durch Vakuumaufdampfung.
- 35 3. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen eine sehr gute Hydro-
lysestabilität auf. Insbesondere ist die Hydrolysestabilität deutlich
besser als bei Komplexen, welche Acetylacetonat-Derivate als
Liganden enthalten, in welchen die Liganden aber nicht polypodal

- 124 -

überbrückt sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daher auch sehr gut für die Verarbeitung aus Lösung.

- 5 4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf. Dies gilt insbesondere auch in einfachen OLEDs in denen der erfindungsgemäße Metallkomplex in eine SingleMatrix – also ein Matrix- bzw. Host-Material - eingebracht ist.
- 10 5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf und zeigen orientierte Emission.

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

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

Beispiele:

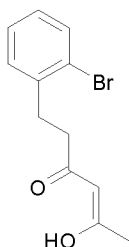
25 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH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

30

A: Synthese der Synthone S – Teil 1:

35 **Beispiel S1:**

- 125 -



5

Darstellung analog zu Casey, Brian M. et al., Beilstein Journal of Organic Chemistry, 9, 1472-1479, 2013.

10

Eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 2.6 g (110 mmol) NaH in 300 ml THF wird tropfenweise unter gutem Rühren mit 10.3 g (100 mmol) Acetylacetone [123-54-6] versetzt (Achtung: Wasserstoffentwicklung) und 15 min nachgerührt. Dann tropft man 42.0 ml (105 mmol) n-BuLi, 2.5 M in n-Hexan, zu und rührt erneut 15 min. nach. Dann gibt man eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 25.0 g (100 mmol) 2-Brombenzylbromid [3433-80-5] in 25 ml THF unter sehr gutem Rühren auf ein Mal zu. Man rührt 10 min. nach, entfernt das Eisbad, lässt während 30 min. auf 15 °C erwärmen und hydrolysiert durch tropfenweise Zugabe von 110 ml 2N wässriger HCl. Man trennt die wässrige Phase ab, und extrahiert diese dreimal mit je 200 ml Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand an einem Säulenautomaten (CombiFlash Torrent der Fr. A. Semrau) chromatographiert. Ausbeute: 12.4 g (46 mmol), 46%. Reinheit: ca. 97%ig nach ¹H-NMR.

25

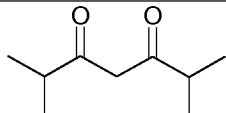
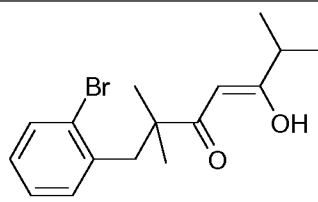
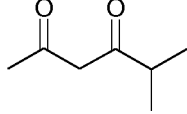
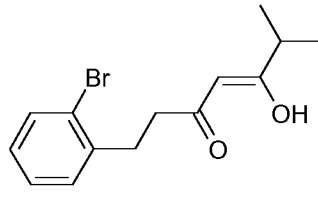
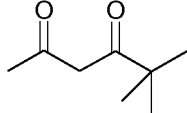
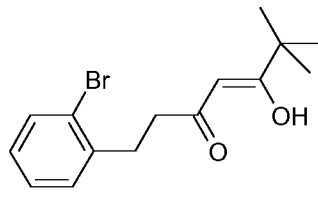
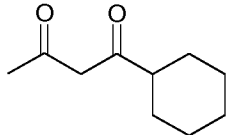
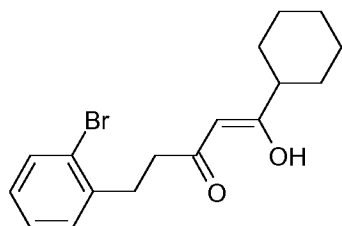
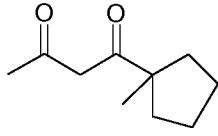
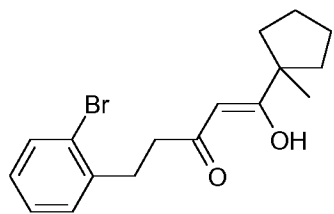
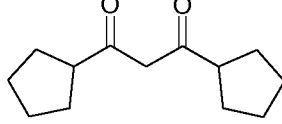
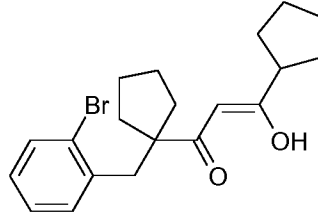
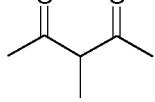
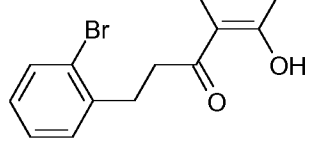
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

30

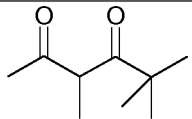
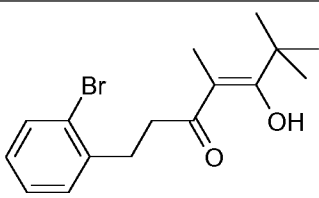
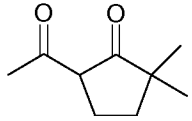
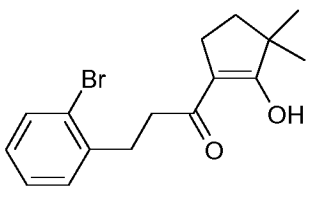
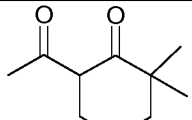
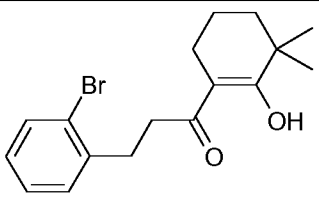
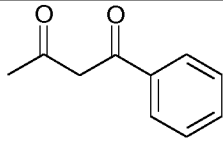
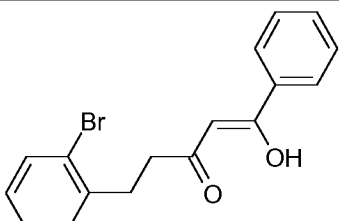
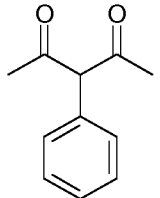
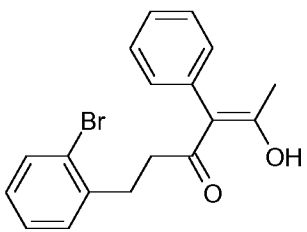
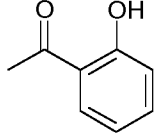
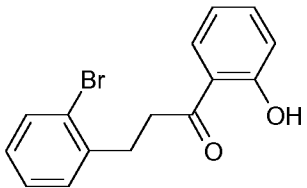
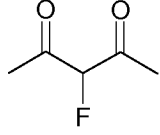
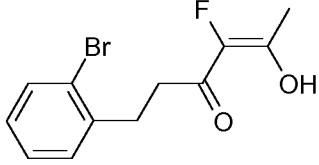
Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
S2	 [7307-03-1] [3433-80-5]		39%

35

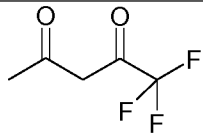
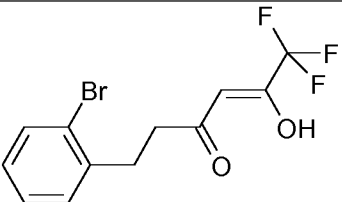
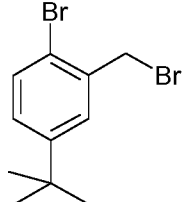
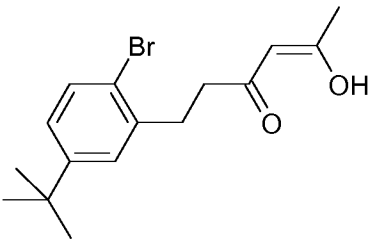
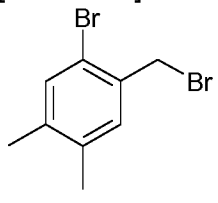
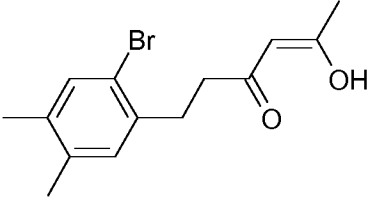
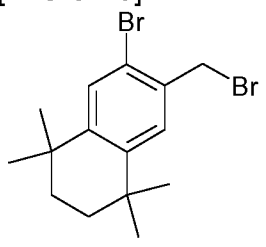
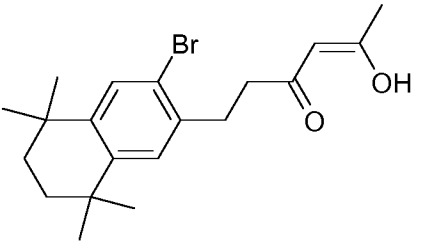
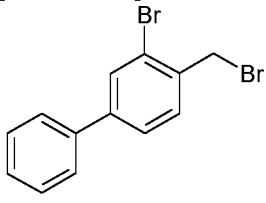
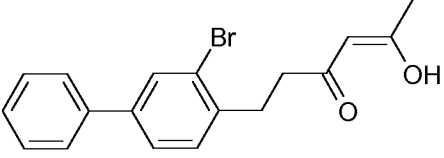
- 126 -

5	S3	 [18362-64-4] [3433-80-5]		37 %
	S4	 [7307-03-1] [3433-80-5]		48%
10	S5	 [7307-04-2] [3433-80-5]		64%
15	S6	 [15972-15-3] [3433-80-5]		50%
20	S7	 [15867-34-2] [3433-80-5]		61%
25	S8	 [1821143-85-4] [3433-80-5]		48%
30	S9	 [815-57-6] [3433-80-5]		50%

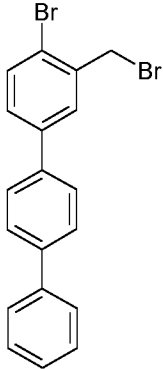
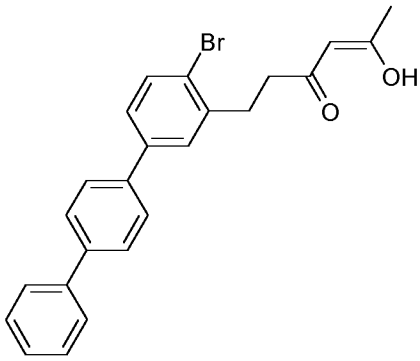
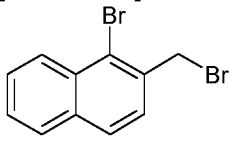
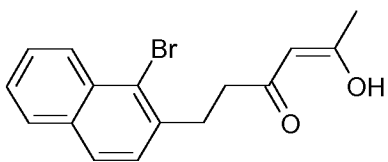
- 127 -

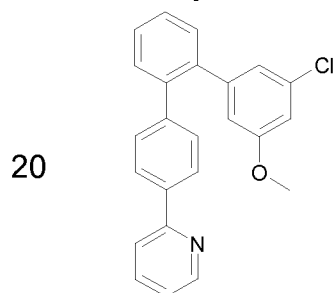
5	S10  [60600-51-3] [3433-80-5]	 63%
10	S11  [2570-70-8] [3433-80-5]	 59%
15	S12  [111239-32-8] [3433-80-5]	 63%
20	S13  [3318-61-4] [3433-80-5]	 60%
25	S14  [5910-25-8] [3433-80-5]	 55%
30	S15  [118-93-4] [3433-80-5]	 49%
35	S16  [759-02-4] [3433-80-5]	 29%

- 128 -

5	S17  [367-57-7] [3433-80-5]	 46%	
10	S18  [123-54-6] [875664-32-7]	 55%	
15	S19  [123-54-6] [2090556-71-9]	 57%	
20	S20  [123-54-6] [410528-62-0]	 61%	
30	S21  [123-54-6] [1396865-04-5]	 56%	

- 129 -

5	S22	[123-54-6]  [1422181-28-9]		53%
10	S23	[123-54-6]  [37763-43-2]		46%

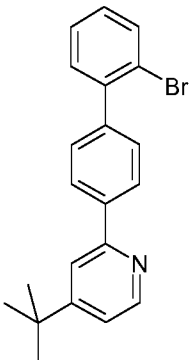
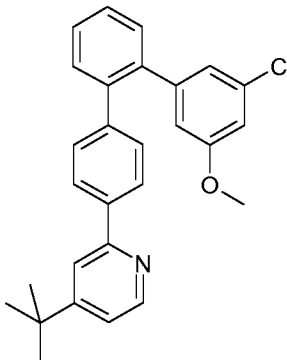
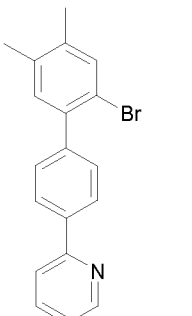
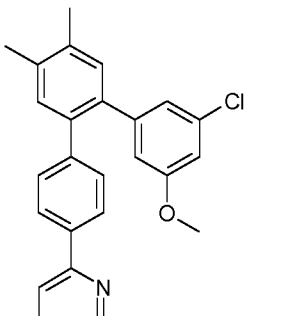
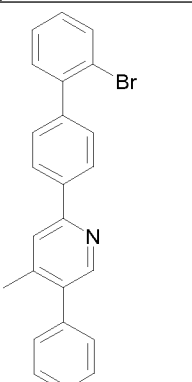
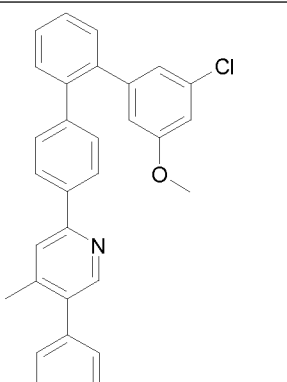
Beispiel S50:

Ein Gemisch aus 26.9 g (100 mmol) 2-(3-Chlor-5-methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [929626-16-4], 31.0 g (100 mmol) 2-(2'-brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-pyridin [1374202-35-3], 21.2 g (200 mmol) Natriumcarbonat, 788 mg (3 mmol) Triphenylphosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Ethanol und 300 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 300 ml Toluol erweitert, die organische Phase wird abgetrennt, einmal mit 500 ml Wasser und einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (n-Heptan/Ethylacetat 2:1 vv) chromatographiert. Ausbeute: 28.4 g (76 mmol), 76 %. Reinheit: ca. 97 %ig nach ¹H-NMR.

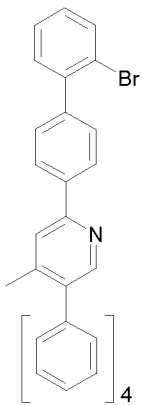
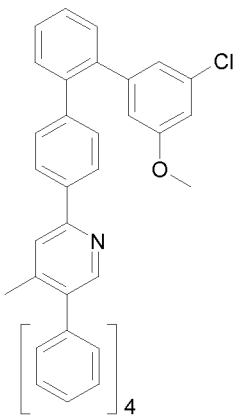
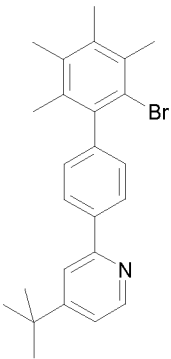
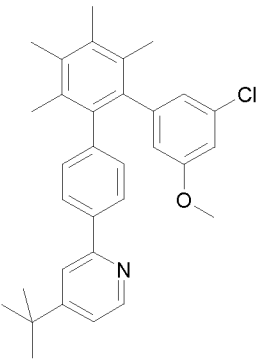
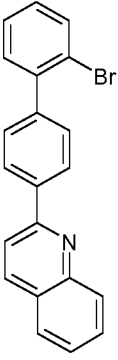
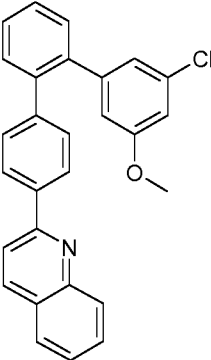
35

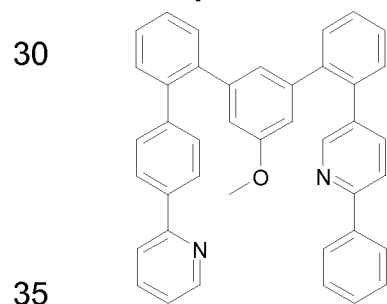
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

- 130 -

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
S51	 [1989597-33-2]		80%
S52	 [1989597-43-4]		73%
S53	 [1989597-34-3]		75%

- 131 -

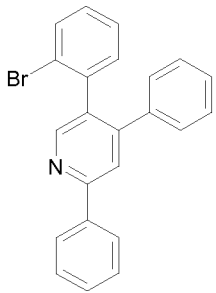
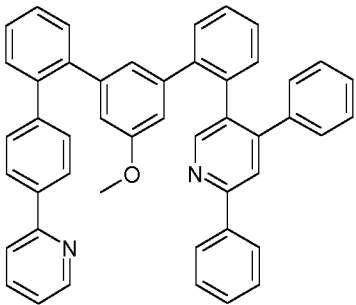
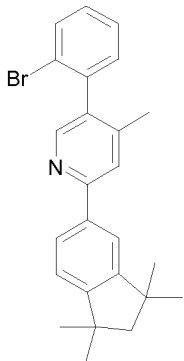
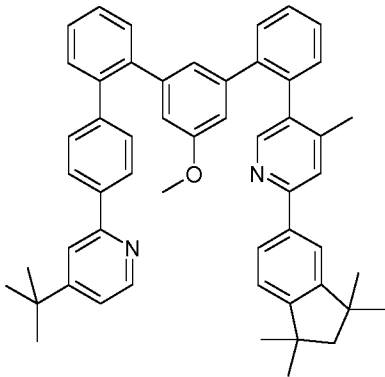
5	S54	 [1989597-41-2]		80%
10	S55	 [1989597-44-5]		77%
20	S56	 [2088182-36-7]		71%

Beispiel S100:

- 132 -

Ein Gemisch aus 37.2 g (100 mmol) S50, 31.0 g (100 mmol) 5-(2-Bromphenyl)-2-phenyl-pyridin [1989597-29-6], 21.2 g (200 mmol) Natriumcarbonat, 1.23 g (3 mmol) SPhos, 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Ethanol und 300 ml Wasser wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 300 ml Toluol erweitert, die organische Phase wird abgetrennt, einmal mit 500 ml Wasser und einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (n-Heptan/Ethylacetat 2:1 vv) chromatographiert. Ausbeute: 40.3 g (71 mmol), 71 %. Reinheit: ca. 97 %ig nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
S101	 [1989597-32-1] S50		68%
S102	 [2088182-35-6] S51		70%

- 133 -

5

10

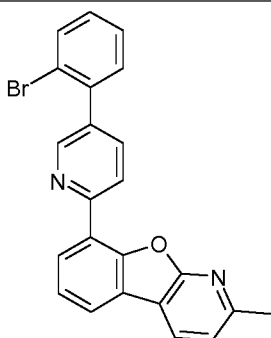
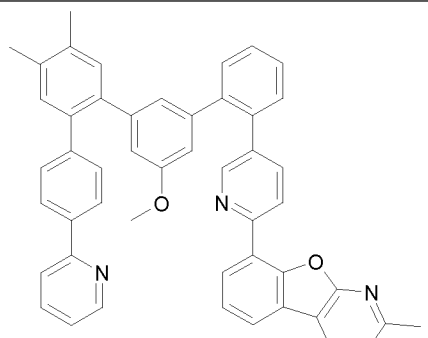
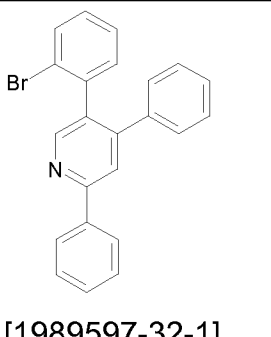
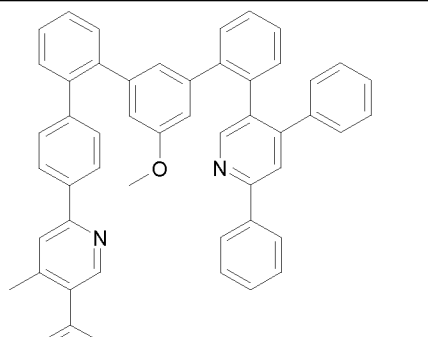
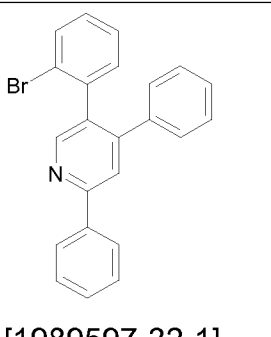
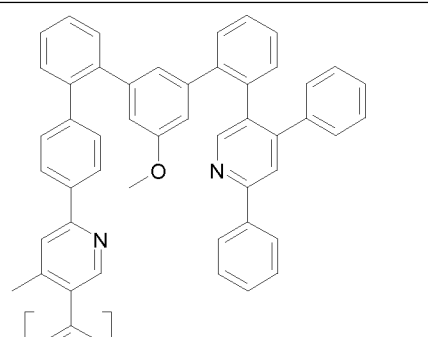
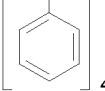
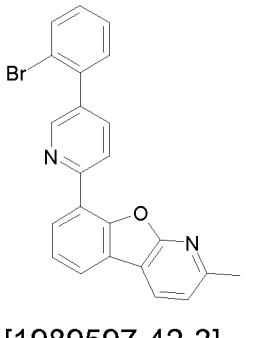
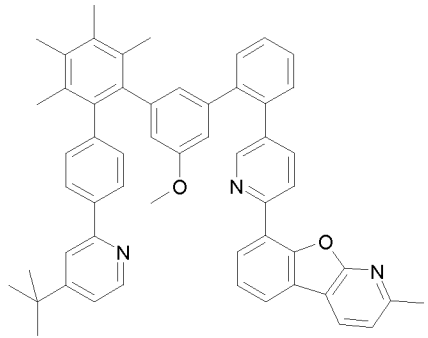
15

20

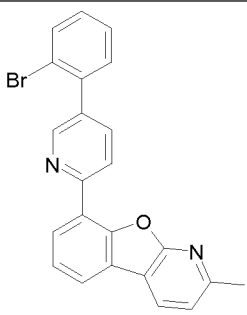
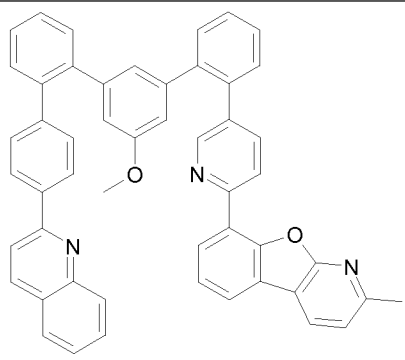
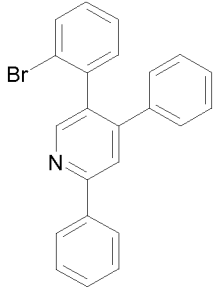
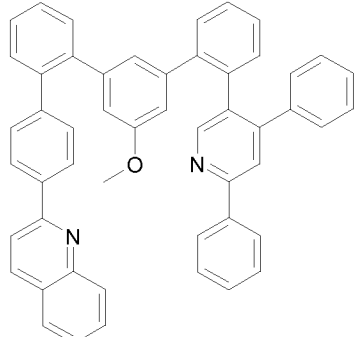
25

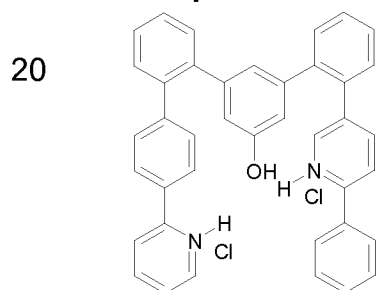
30

35

S103	 [1989597-42-3] S52		74%
S104	 [1989597-32-1] S53		69%
S105	 [1989597-32-1] S54	 []₄	75%
S106	 [1989597-42-3] S55		73%

- 134 -

5	S107	 [1989597-42-3] S56		67%
10	S108	 [1989597-32-1] S56		70%

Beispiel S200:

Ein Gemisch aus 55.6 g (100 mmol) S100 und 115.6 g (1 mol) Pyridiniumhydrochlorid [628-13-7] wird 3 h am Wasserabscheider auf 200 °C erhitzt, wobei das Destillat von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Nach Erkalten versetzt man die Reaktionsmischung mit 1000 ml Eiswasser, wobei das Produkt kristallisiert. Man lässt über Nacht im Kühlschrank stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 55.0 g (87 mmol), 87 %; Reinheit: ca. 97 %ig nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

35	Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
----	------	-------	---------	----------

- 135 -

[illegible]

5

10

15

20

25

30

35

- 136 -

5

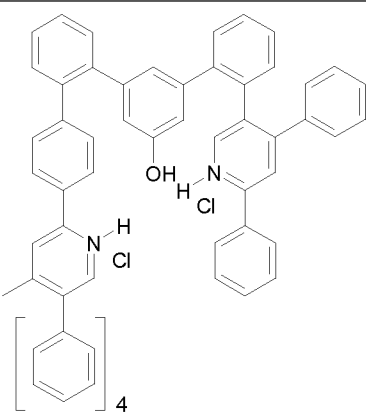
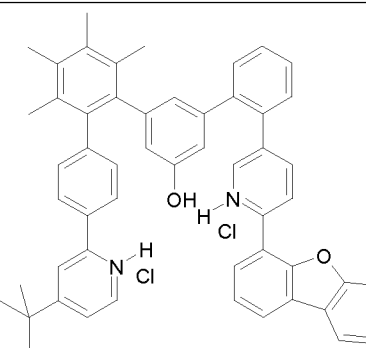
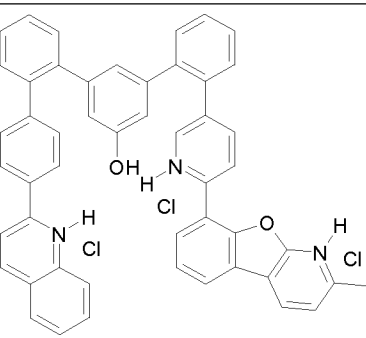
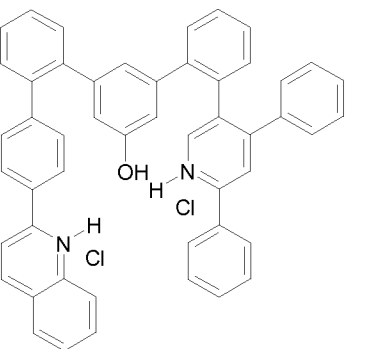
10

15

20

25

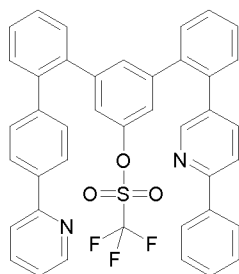
30

S205	S105		91%
S206	S106		90%
S207	S107		86%
S208	S108		88%

Beispiel S300:

35

5



10

15

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 55.6 g (100 mmol) S200 in einem Gemisch aus 500 ml Dichlormethan und 100 ml Pyridin wird unter gutem Rühren tropfenweise mit 34 ml (200 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid [358-23-6] versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 16 h nach, gießt unter Rühren auf 1000 ml Eiswasser, rührt 10 min. nach, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 300 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 300 ml Eiswasser und einmal mit 500 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum erhaltene Wachs wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 60.5 g (88 mmol), 88 %; Reinheit: ca. 95 %ig nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

20

25

30

35

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
S301	S201		90%
S302	S202		81%

- 138 -

5

10

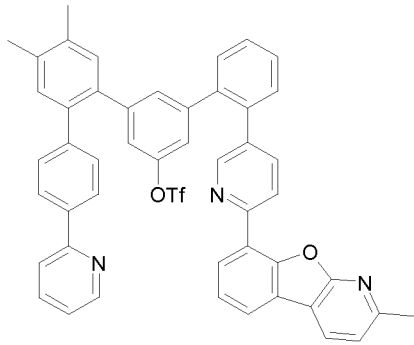
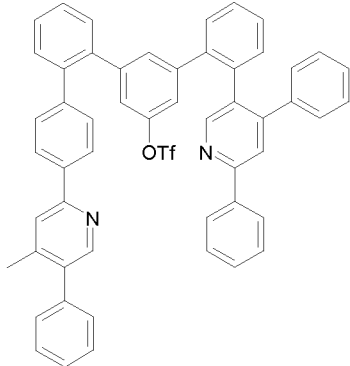
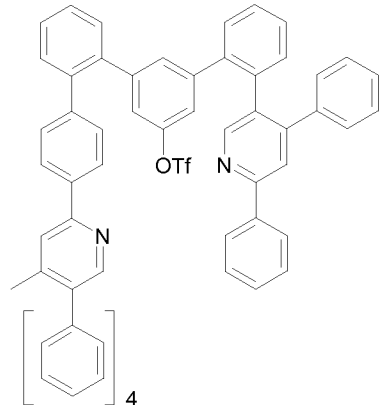
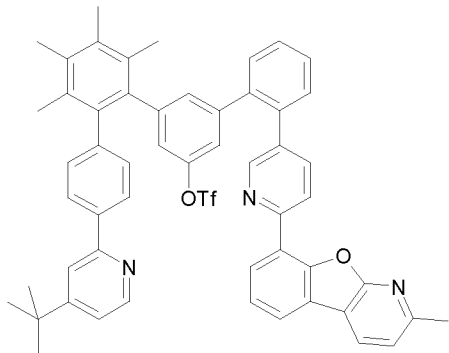
15

20

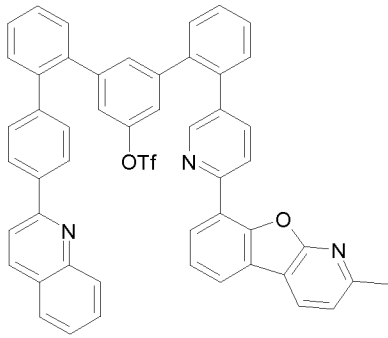
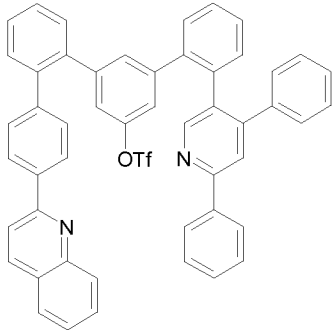
25

30

35

S303	S203		83%
S304	S204		81%
S305	S205		83%
S306	S206		77%

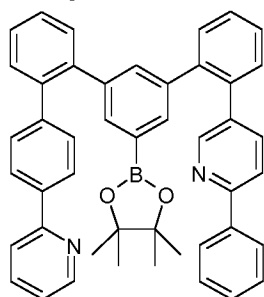
- 139 -

5	S307	S207		79%
10	S308	S208		85%

15

Beispiel S400:

20



25

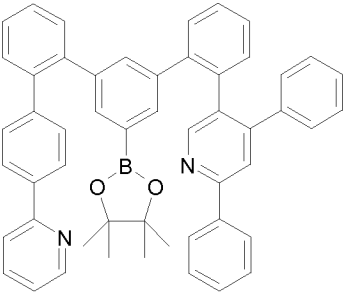
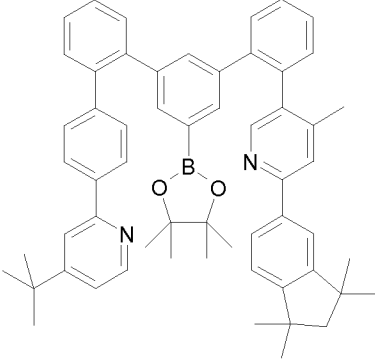
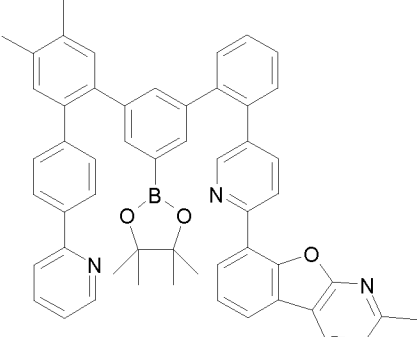
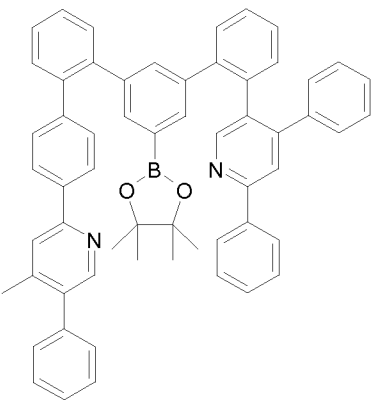
30

35

Eine Lösung aus 68.5 g (100 mmol) S300 und Bis(diphenylphosphino)-palladium(II)dichlorid x DCM in 500 ml Dioxan wird unter gutem Rühren mit 41.8 ml (300 mmol) Triethylamin und dann tropfenweise mit 29.0 ml (200 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten engt man im Vakuum zur Trockene ein, nimmt das Öl in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und flitriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett vom Trockenmittel ab. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Acetonitril unter Zugabe von etwas Ethylacetat um. Ausbeute: 49.7 g (75 mmol), 75 %; Reinheit: ca. 95 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

- 140 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
S401	S301		73%
S402	S302		69%
S403	S303		67%
S404	S304		70%

- 141 -

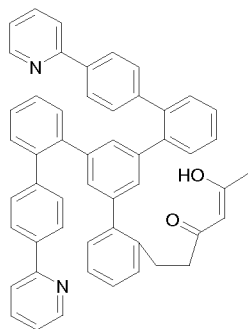
S405	S305	 [Phenyl] ₄	74%
S406	S306		68%
S407	S307		70%
S408	S308		67%

B: Synthese der Liganden L:
Beispiel L1:

Beispiel L1:

- 142 -

5



10

15

20

Ein Gemisch aus 66.3 g (100 mmol) 2,2'-[5''-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''':2''',1''':2'''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl]bis-pyridin [1989597-72-9], 29.6 g (110 mmol) S1, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 1.23 g (3 mmol) SPhos, 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Ethanol und 300 ml Wasser wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit Essigsäure auf pH 6-7 eingestellt, die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 300 ml Wasser und einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographiert (CombiFlash Torrent der Fa. A. Semrau). Ausbeute: 50.0 g (69 mmol), 69 %; Reinheit: ca. 97 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

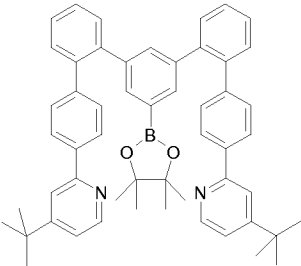
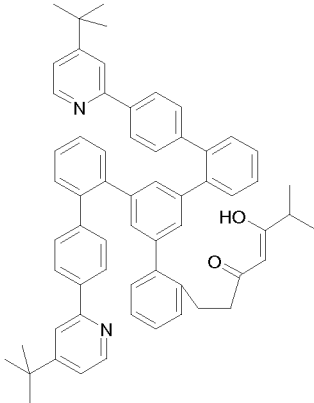
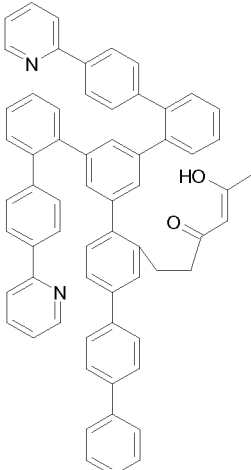
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

25

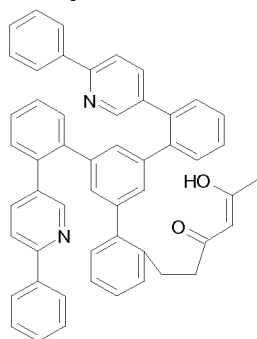
30

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
L-Ref.1	 [1989597-72-9] [473758-02-0]		58%

35

L2	 [1989597-75-2] S4	 70%
L3	[1989597-72-9] S22	 64%

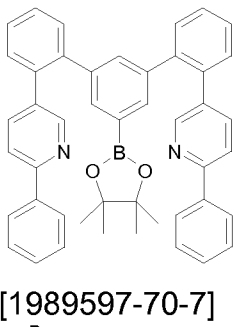
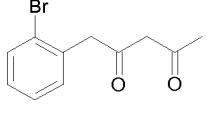
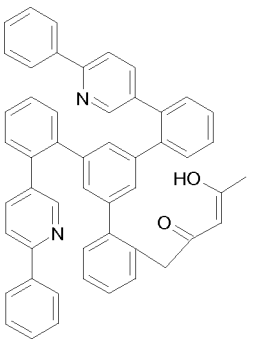
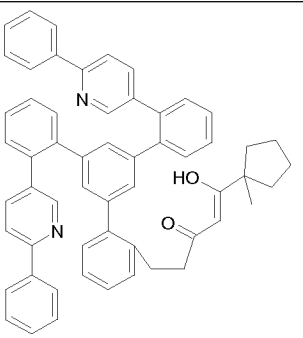
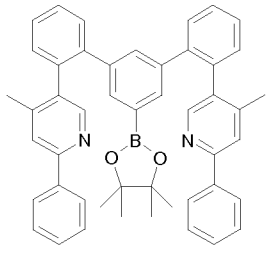
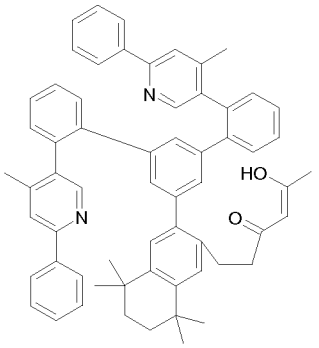
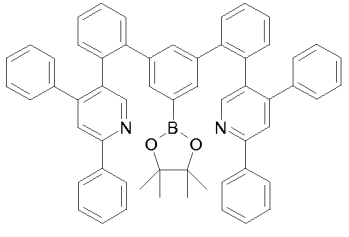
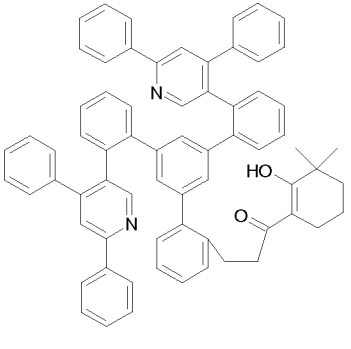
Beispiel L100:



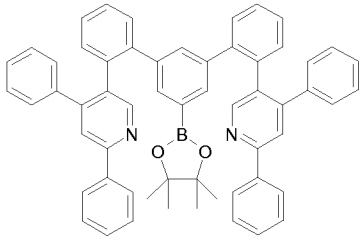
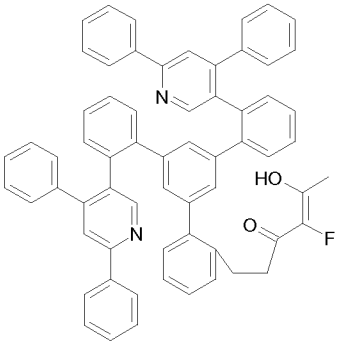
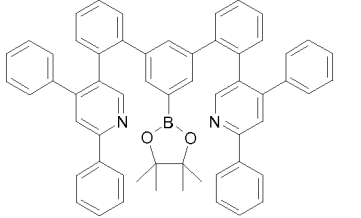
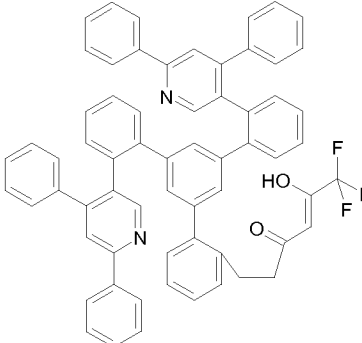
Durchführung analog zu Beispiel L1, wobei anstelle 2,2'-[5''-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl]bis-pyridin [1989597-72-9] 3,3'-[5'-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,2''-diyl]bis[6-phenyl-pyridin] [1989597-70-7] eingesetzt wird. Ausbeute: 53.2 g (73 mmol), 73 %; Reinheit: ca. 97 %ig nach ¹H-NMR.

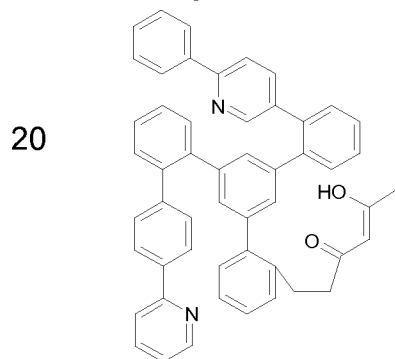
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

- 144 -

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
L-Ref.2	 [1989597-70-7]  [473758-02-0]		54%
L101	[1989597-70-7] S7		65%
L102	 [1989597-71-8] S20		68%
L103	 [1989597-74-1] S12		67%

- 145 -

5	L104	 [1989597-74-1] S16	 61%
10	L105	 [1989597-74-1] S17	 58%

Beispiel L200:

Durchführung analog Beispiel L1, wobei anstelle von 2,2'-[5''-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl]bis-pyridin [1989597-72-9] S400 eingesetzt wird.
Ausbeute: 53.0 g (72 mmol), 72 %; Reinheit: ca. 97 %ig nach ¹H-NMR.

30

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute

35

- 146 -

5

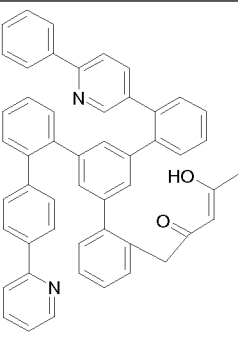
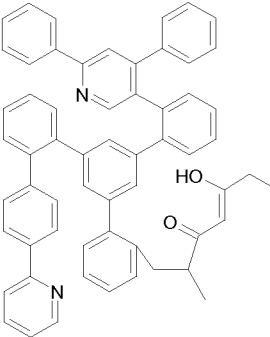
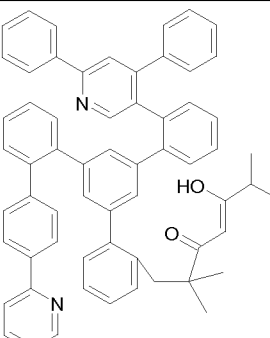
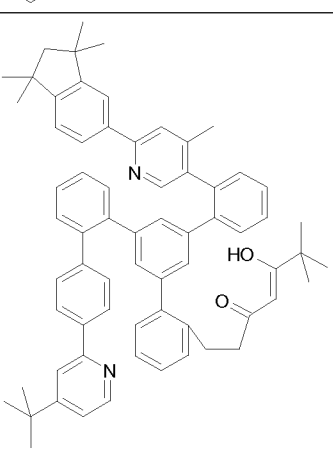
10

15

20

25

30

L- Ref.3	S400 [473758- 02-0]		56%
L201	S401 S2		54%
L202	S401 S3		57%
L203	S402 S5		65%

35

- 147 -

5

10

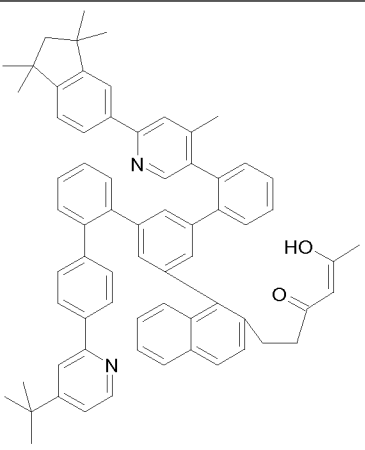
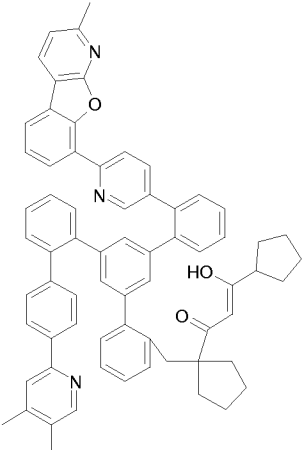
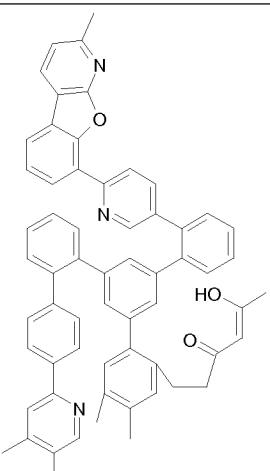
15

20

25

30

35

L204	S402 S23		67%
L205	S403 S8		60%
L206	S403 S19		62%

- 148 -

5

10

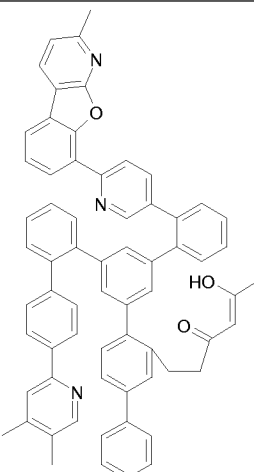
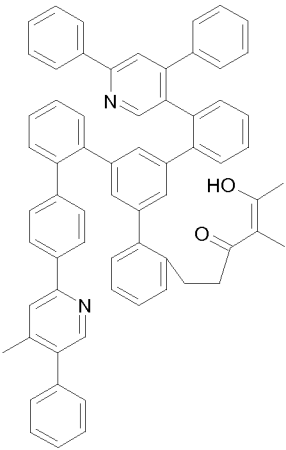
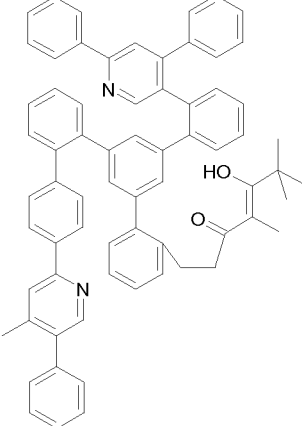
15

20

25

30

35

L207	S403 S21		66%
L208	S404 S9		65%
L209	S404 S10		60%

- 149 -

5

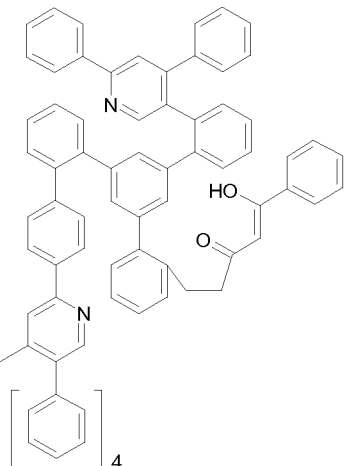
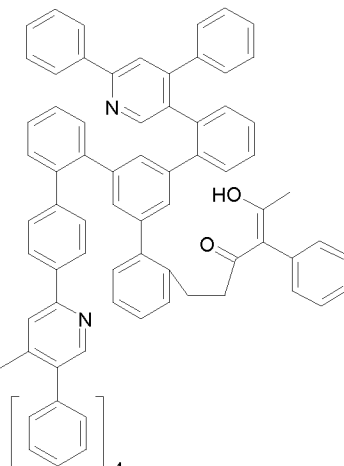
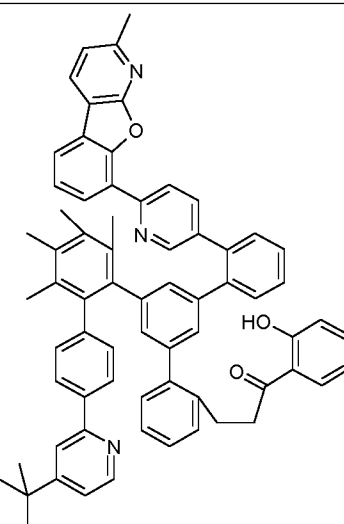
10

15

20

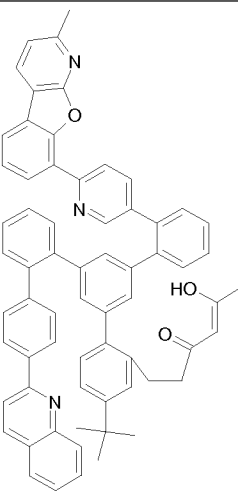
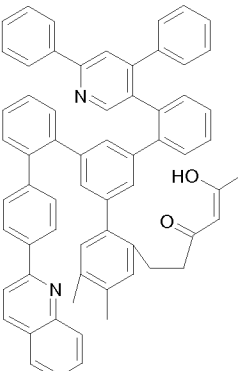
25

30

L210	S405 S13		57%
L211	S405 S14		62%
L212	S406 S15		70%

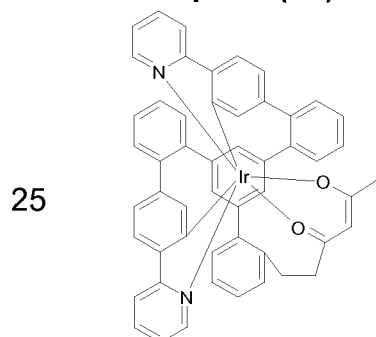
35

- 150 -

5	L213	S407 S18		67%
10	L214	S408 S19		59%

20 C: Darstellung der Metallkomplexe

Beispiel Ir(L1):



Variante A:

30 Ein Gemisch aus 7.25 g (10 mmol) des Liganden L1, 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 120 g Hydrochinon [123-31-9] werden in einem 1000 mL Zweihalsrundkolben mit einem glasum-

35 mantelten Magnetkern vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider (für Medien geringerer Dichte als Wasser) und einem Luftkühler mit Argonüberlagerung versehen. Der Kolben wird in einer Metallheiz-

schale platziert. Die Apparatur wird über die Argonüberlagerung von oben her 15 min. mit Argon gespült, wobei man das Argon aus dem Seitenhals des Zweihalskolbens ausströmen lässt. Über den Seitenhals des Zweihalskolbens führt man ein glasummanteltes Pt-100 Thermoelement in den Kolben ein und platziert das Ende kurz oberhalb des Magnetrührkerns.

5 Dann wird die Apparatur mit mehreren lockeren Wicklungen von Haushaltsaluminiumfolie thermisch isoliert, wobei die Isolation bis zur Mitte des Steigrohres des Wasserabscheiders geführt wird. Dann wird die Apparatur schnell mit einem Laborheizrührwerk auf 250-255 °C, gemessen am Pt-100 Thermofühler, der in die aufgeschmolzene, gerührte Reaktions-

10 Mischung eintaucht, erhitzt. Während der nächsten 1 h wird das Reaktionsgemisch bei 250-255 °C gehalten, wobei wenig Kondensat abdestilliert und sich im Wasserabscheider sammelt. Nach 1 h lässt man auf 190 °C abkühlen, entfernt die Heizschale und tropft dann 100 ml Ethylen-glycol zu. Nach Erkalten auf 100 °C tropft man langsam 400 ml Methanol

15 zu. Die so erhaltene beige Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert, der beige Feststoff wird dreimal mit 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: quantitativ. Der so erhaltene Feststoff wird in 200 ml Dichlormethan gelöst und über ca. 1 kg mit Dichlor-methan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter

20 Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten und am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zuge tropft wird. Nach Absaugen, Waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung des orangefarbenen

25 Produkts durch fünfmalige kontinuierliche Heißeextraktion mit Dichlor-methan/Acetonitril 1:1 (vv) (Vorlagemenge jeweils ca. 200 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Über das Verhältnis Dichlor-methan (Niedersieder und Gutlöser) : Acetonitril (Hochsieder und

30 Schlechtlöser) kann der Verlust in die Mutterlauge eingestellt werden. Typischerweise sollte er 3-6 Gew.-% der eingesetzten Menge betragen. Es können zur Heißeextraktion auch andere Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Essigester, Butylacetat, etc. verwendet werden. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum bei 390 °C sublimiert. Ausbeute: 5.95 g

35 (6.1 mmol), 61 %; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

Variante B:

Durchführung analog Ir(L1) Variante A, jedoch werden statt 120 g Hydrochinon 300 ml Ethylenglycol [111-46-6] verwendet, und es wird 16 h bei 190 °C gerührt. Nach Erkalten auf 70 °C wird mit 300 ml Ethanol verdünnt,
5 der Feststoff wird abgesaugt (P3), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante A beschrieben. Ausbeute: 6.35 g (6.5 mmol), 65 %; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

10 **Variante C:**

Durchführung analog Ir(L1) Variante B, jedoch werden statt 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] 3.53 g (10 mmol) Iridium(III)chlorid x n H₂O (n ca. 3) und statt 120 g Hydrochinon 300 ml 2-Ethoxyethanol/Wasser (3:1, vv) verwendet, und es wird 30 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird der Feststoff abgesaugt (P3), dreimal mit
15 je 30 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante B beschrieben. Ausbeute: 4.67 g (5.1 mmol), 51 %; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

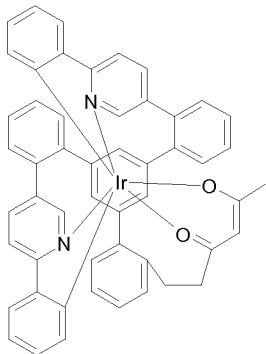
20 Die Metallkomplexe fallen üblicherweise als 1:1 Mischung der Λ - und Δ -Isomere/Enantiomere an. Die im Folgenden aufgeführte Abbildungen von Komplexen zeigen üblicherweise nur ein Isomer. Werden Liganden mit drei verschiedenen Teilliganden eingesetzt, bzw. werden chirale Liganden als Racemat eingesetzt, fallen die abgeleiteten Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an. Diese können durch fraktionierte Kristallisation oder chromatographisch getrennt werden, z. B. mit einem Säulenautomaten (CombiFlash der Fa. A. Semrau). Werden chirale Liganden enantiomerenrein eingesetzt, fallen die abgeleiteten Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an, deren Trennung durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie zu reinen Enantiomeren führt. Die getrennten
25 Diastereomeren bzw. Enantiomeren können wie oben beschrieben z. B. durch Heißeextraktion weiter gereinigt werden.
30

Im Folgenden wird als Diastereomer1 dasjenige Diastereomer bezeichnet,
35 das auf Dünnschichtchromatographieplatten (DC Kieselgel 60 F₂₅₄ der Fa.

- 153 -

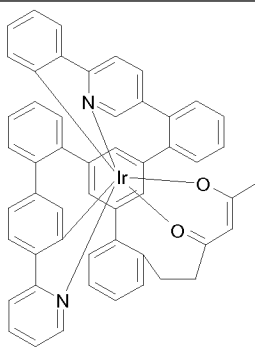
Merck) mit dem Elutionsmittel Ethylacetat den größeren R_f-Wert zeigt; als Diastereomer2 wird dasjenige Diastereomer bezeichnet, das den kleineren R_f-Wert zeigt.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

5	Bsp.	Ligand	Produkt Variante / Extraktionsmittel*	Aus- beute
	Ir(L-Ref.1)	L-Ref.1	Ir(L-Ref.1) B	30%
10	Ir(L2)	L2	Ir(L2) B	63%
	Ir(L3)	L3	Ir(L3) A / Toluol	65%
15	Ir(100)	L100		60%
20	Ir(L-Ref.2)	L-Ref.2	Ir(L-Ref.2) B	24%
	Ir(L101)	L101	Ir(L101) A	57%
25	Ir(L102)	L102	Ir(L102) B / Toluol	60%
	Ir(L103)	L103	Ir(L103) C / Toluol	66%
30	Ir(L104)	L104	Ir(L104) A	62%
	Ir(L105)	L105	Ir(L105) A	58%

35

- 154 -

5	Ir1(L200)	L200	 Ir1(L200) A Diastereomer1	24%
10	Ir2(L200)	L200	Ir2(L200) A Diastereomer2	27%
15	Ir1(L-Ref.3)	L-Ref.3	Ir1(L-Ref.3) B Diastereomer1	10%
20	Ir2(L-Ref.3)	L-Ref.3	Ir2(L-Ref.3) B Diastereomer2	13%
25	Ir(L201)	L201	Ir(L201) A Isomerengemisch	68%
30	Ir1(L202)	L202	Ir1(L202) B Diastereomer1	30%
	Ir2(L202)	L202	Ir2(L202) B Diastereomer2	28%
	Ir1(L203)	L203	Ir1(L203) C Diastereomer1	25%
	Ir2(L203)	L203	Ir2(L203) C Diastereomer2	29%
35	Ir1(L204)	L204	Ir1(L204)	35%

- 155 -

5

- 156 -

5			A Diastereomer1	
	Ir2L210)	L210	Ir2L210) A Diastereomer2	27%
	Ir1(L211)	L211	Ir1(L211) A Diastereomer1	33%
	Ir2L211)	L211	Ir2L211) A Diastereomer2	30%
10	Ir1(L212)	L212	Ir1(L212) C Diastereomer1	33%
15	Ir2L212)	L212	Ir2L212) C Diastereomer2	29%
	Ir1(L213)	L213	Ir1(L213) A Diastereomer1	35%
20	Ir2L213)	L213	Ir2L213) A Diastereomer2	31%
25	Ir1(L214)	L214	Ir1(L214) B Diastereomer1	27%
	Ir2L214)	L214	Ir2L214) B Diastereomer2	23%

* falls abweichend

Sublimationstemperaturen und -raten:

Im Vergleich zu den tripodalen Komplexen mit drei Phenylpyridin-artigen Teilliganden sublimieren die erfindungsgemäßen Verbindungen bei geringeren Temperaturen und mit höheren Sublimationsraten (g/h) bei einer gegebenen Sublimationstemperatur, wie in der nachfolgenden

Tabelle aufgeführt. Die exakten Temperaturen und Sublimationsraten hängen dabei immer vom genauen Druck und der jeweiligen Geometrie der verwendeten Sublimationsapparatur ab. Die Temperaturen und Sublimationsraten werden bei einem Basisdruck von ca. 10^{-5} mbar in jeweils derselben Apparatur bestimmt.

5

10

15

Komplex	Sublimations- temperatur [°C]	Sublimationsrate bei der angegebenen Sublimations- temperatur [g/h]
Ir-Ref.1	~ 440	0.6
Ir-Ref.2	~ 440	0.5
Ir-Ref.3	~ 420	1.0
Ir(L1)	~ 390	1.4
Ir(L100)	~ 390	1.3
Ir(L200)	~ 380	1.8

Beispiel: Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

20

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

25

30

35

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 25 Minuten mit UV-Ozon vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP), innerhalb 30 min. zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly-(3,4-ethylendioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert) und anschließend bei 180 °C 10 min. lang ausgeheizt. Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der

Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / optionale Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

5

Zunächst werden vakuum-prozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M1:M2:Ir(L2) (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Volumenanteil von 35% und Ir(L1) in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

10

15

20

25

30

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkordinaten berechnet. Als Lebensdauer LD80 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit einem konstantem Strom von 40 mA/cm² auf 80% der Startleuchtdichte absinkt.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs

35

einsetzen. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Iridiumverbindungen gemäß Tabelle 4 verwendet. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

	Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
5	Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir-Ref.1 (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1: Ir-Ref.2 (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:I Ir-Ref.3 (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	Ref.-D4	HTM 40 nm	---	M1:M2: Ir-Ref.1 (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D5	HTM 40 nm	---	M1:M2: Ir-Ref.2 (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	Ref.-D6	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L-Ref.1) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D7	HTM 40 nm	---	M1: Ir(L-Ref.2) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D8	HTM 40 nm	---	M1:I Ir1(L-Ref.3) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D1	HTM 40 nm	---	M1: Ir(L1) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L100) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30	D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L200) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D4	HTM 40 nm	---	M1:M2: Ir(I1) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35	D5	HTM 40 nm	---	M1:M2: Ir(L100) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

D6	HTM 40 nm	---	M1:M2: Ir(L200) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D7	HTM 30 nm	EBM 10 nm	M1:M2: Ir(L200) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

5

Tabelle 2: Ergebnisse der vakuum-prozessierten OLEDs

10

15

20

Bsp.	EQE (%) @ 1000 cd/m ²	Spannung (V) @ 1000 cd/m ²	CIE x/y @ 1000 cd/m ²	LD80 (h) @ 40 mA/cm ²
Ref.-D1	20.3	3.1	0.34/0.62	220
Ref.-D2	20.7	3.0	0.40/0.58	240
Ref.-D3	16.0	3.1	0.38/0.57	250
Ref.-D4	20.6	3.1	0.34/0.62	250
Ref.-D5	21.0	3.1	0.39/0.59	270
Ref.-D6	19.9	3.2	0.37/0.60	150
Ref.-D7	20.1	3.3	0.45/0.52	130
Ref.-D8	20.4	3,2	0.43/0.53	160
D1	22.6	2.9	0.39/0.59	220
D2	22.9	3.0	0.43/0.55	250
D3	23.4	3.0	0.44/0.54	280
D4	22.2	2.9	0.39/0.59	280
D5	22.5	3.0	0.43/0.55	310
D6	23.0	3.0	0.44/0.54	300
D7	22.9	3.0	0.44/0.54	320

Lösungs-prozessierte Devices:

25

Aus niedermolekularen löslichen Funktionsmaterialien

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs im Vergleich zu vakuumprozessierten OLEDs mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / Lochinjektionsschicht (60 nm) / Interlayer (20 nm) / Emissionsschicht (60 nm) / Lochblockierschicht (10 nm) / Elektronentransportschicht (40 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-

35

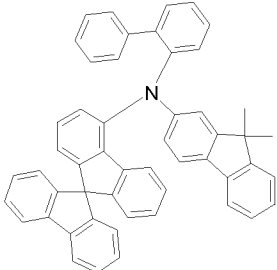
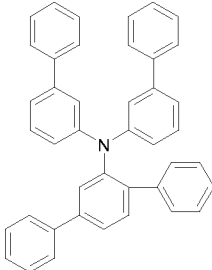
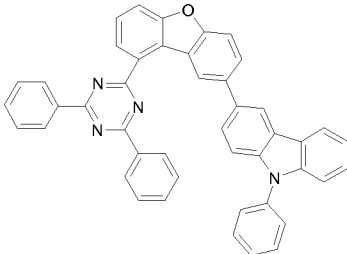
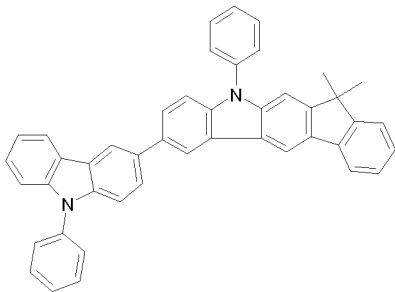
Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum eine 20 nm Lochinjektionsschicht durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab. Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 30 Minuten bei 200 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient dem Lochtransport, in diesem Fall wird HL-X092 von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Triplett-emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 60 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices vom Typ1 enthalten eine Emissionsschicht aus M3:M4:IrL (20%:60%:20%), die vom Typ2 enthalten eine Emissionsschicht aus M3:M4:IrLa:IrLb (30%:34%:30%:6%), d. h. sie enthalten zwei verschiedene Iridiumkomplexe. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 160 °C ausgeheizt. Darüber wird die Lochblockierschicht (10 nm ETM1) und die Elektronentransportschicht (40 nm ETM1 (50%) / ETM2 (50%)) aufgedampft (Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar). Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreines Metall von Aldrich) aufgedampft. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

- 162 -

Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

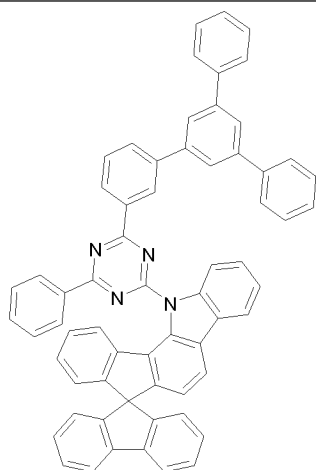
Bsp.	Emitter Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Sol-Ref.1	Ir-Ref.4 Typ1	20.6	5.2	0.36/0.61	220000
Sol-Ref.2	Ir-Ref.5 Typ1	21.4	5.0	0.31/0.62	11000
Sol-D1	Ir(L2) Typ1	22.3	5.1	0.38/0.59	230000
Sol-D2	Ir(L202) Ir(L213) Typ2	21.4	4.7	0.68/0.32	320000

Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien

 HTM [1450933-44-4]	 EBM [1443540-48-4]
 M1 [1822310-78-0]	 M2 [1357150-54-9]

- 163 -

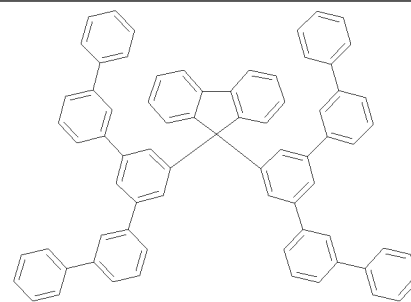
5



10

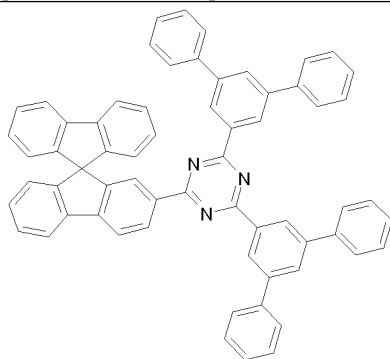
M3

[1616231-60-7]

**M4**

[1246496-85-4]

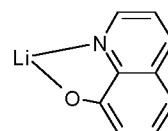
15



20

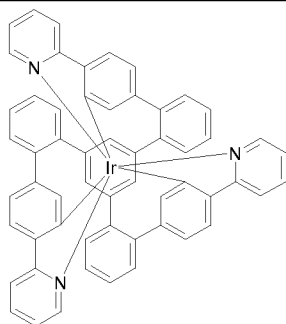
ETM1 = M10

[1233200-52-6]

**ETM2**

[25387-93-3]

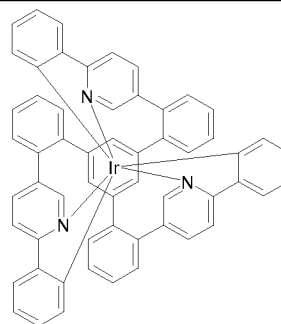
25



[1989600-78-3]

Ir-Ref.1

30



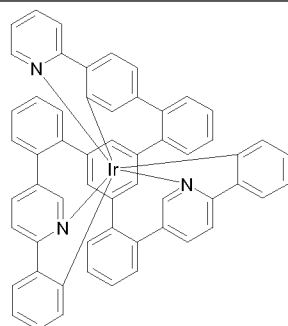
[1989600-75-0]

Ir-Ref.2

35

- 164 -

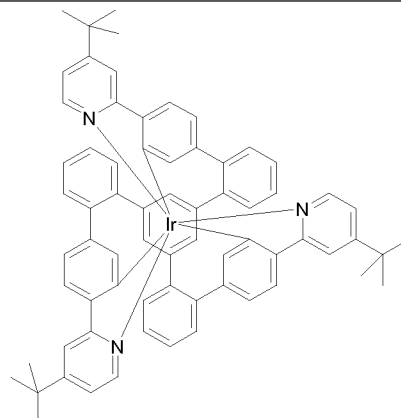
5



[1989600-79-4]

Ir-Ref.3

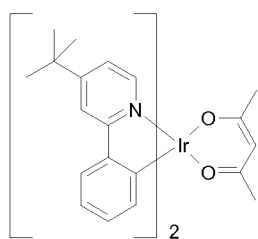
10



[1989606-01-0]

Ir-Ref.4

15



Ir-Ref.5

[1375601-05-0]

20

25

30

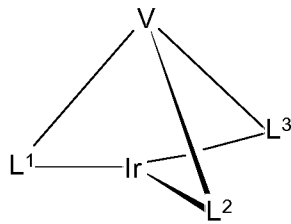
35

- 165 -

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (1),

5



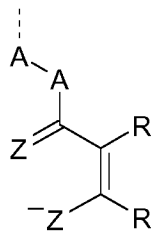
Formel (1)

10

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

L^1 ist ein Teilligand der Formel (2), der über die beiden Gruppen Z an das Iridium koordiniert und der über die gestrichelte Bindung an V gebunden ist,

15



20

Formel (2),

25

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 , O, S oder NR, wobei mindestens eine Gruppe A für CR_2 steht;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder NR;

30

L^2 ist ein bidentater, monoanionischer Teilligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome an das Iridium koordiniert;

35

L^3 ist ein bidentater, monoanionischer Teilligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlen-

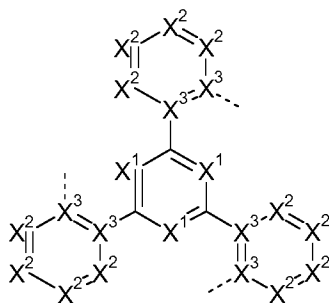
- 166 -

stoffatome an das Iridium koordiniert, oder ist ein Teilligand der Formel (2), der gleich oder verschiedenen L^1 sein kann;

V ist eine Gruppe der Formel (3), wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Verknüpfung der Teilliganden L^1 , L^2 und L^3 darstellen,

5

10



Formel (3)

15

X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

20

X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für NR, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht; oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für CR oder N, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht, so dass ein Fünfring entsteht; mit der Maßgabe, dass maximal zwei benachbarte Gruppen X^2 in jedem Ring für N stehen;

25

X^3 ist bei jedem Auftreten in einem Cyclus C oder eine Gruppe X^3 steht für N und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus steht für C, wobei die Gruppen X^3 in den drei Cyclen unabhängig voneinander gewählt werden können; mit der Maßgabe, dass zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für CR oder N stehen, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht;

30

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, OR^1 , SR^1 , CN, NO_2 , COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte

35

- 167 -

5 oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

10 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, OR^2 , SR^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 Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische
15 Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches
20 Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

25 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

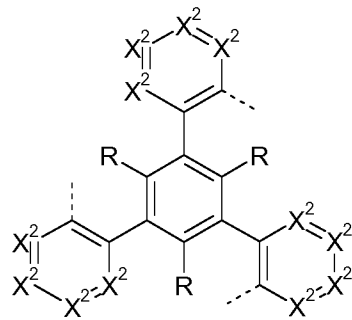
30 dabei können die drei bidentaten Liganden L^1 , L^2 und L^3 außer durch die Brücke V auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein.

35

- 168 -

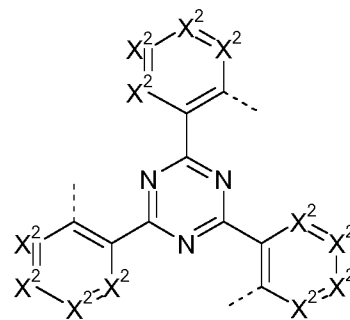
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass V ausgewählt ist aus den Formeln (4a) bis (7a),

5



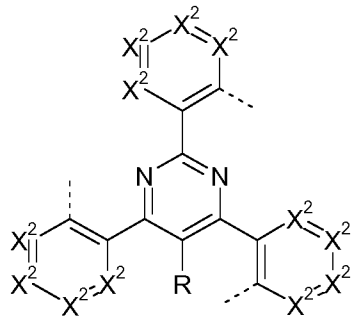
10

Formel (4a)

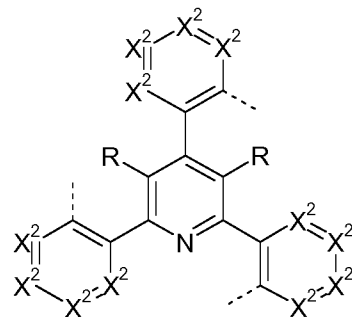


Formel (5a)

15



Formel (6a)



Formel (7a)

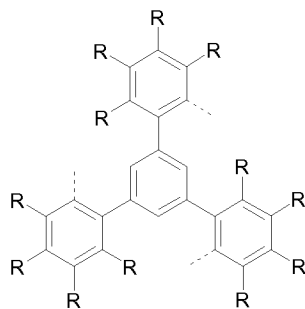
20

wobei die Symbole die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen aufweisen.

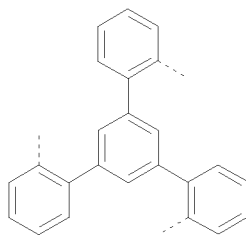
25

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass V eine Struktur der Formel (4b'), (4c) oder (5c) aufweist,

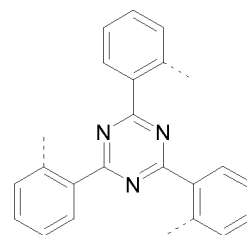
30



Formel (4b')



Formel (4c)



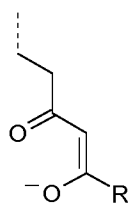
Formel (5c)

35

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

- 169 -

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass beide Gruppen A im Teilliganden L^1 für CR_2 stehen.
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass beide Gruppen Z im Teilliganden L^1 für O stehen.
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L^1 eine Struktur der Formel (2c) aufweist,

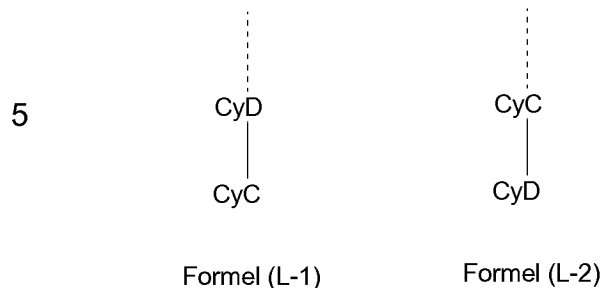


Formel (2c),

- wobei die gestrichelte Bindung die Bindung an V darstellt und R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, OR^1 , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, und R^1 die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist.
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass beide Teilliganden L^2 und L^3 jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome aufweisen.
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilliganden L^2 und L^3 gleich oder

- 170 -

verschieden bei jedem Auftreten für eine Struktur gemäß Formel (L-1) oder (L-2) stehen,



10 wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an V darstellt und für die weiteren Symbole gilt:

15 CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist;

20 CyD ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist;

25 dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden.

30 9. Verbindung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Teilliganden L^2 und L^3 eine Struktur der Formel (L-1) aufweist und der andere der Teilliganden L^2 und L^3 eine Struktur der Formel (L-2) aufweist.

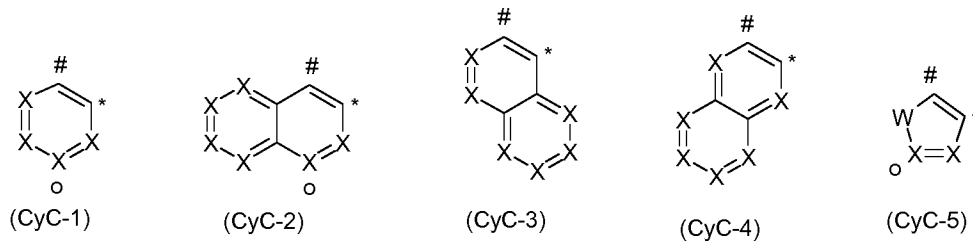
35 10. Verbindung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass CyC ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten

- 171 -

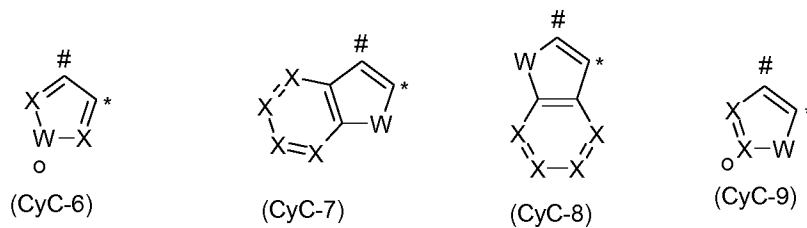
Position an CyD bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Iridium koordiniert, und dass die Gruppe CyD ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyD-1) bis (CyD-12), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Iridium koordiniert,

5

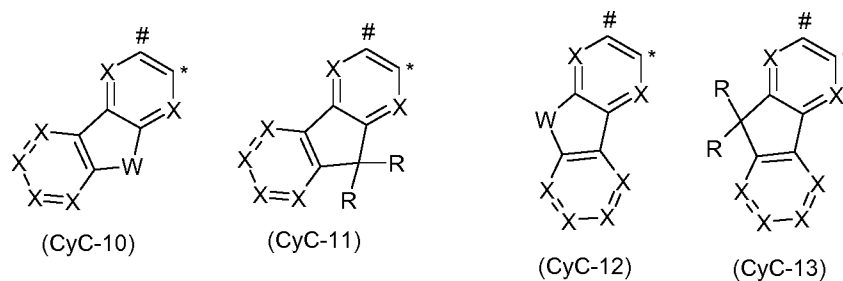
10



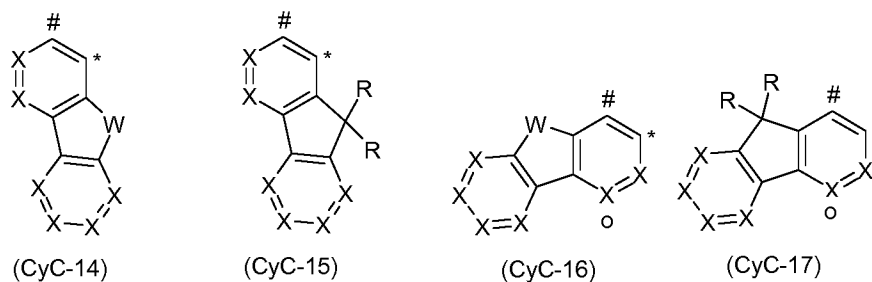
15



20



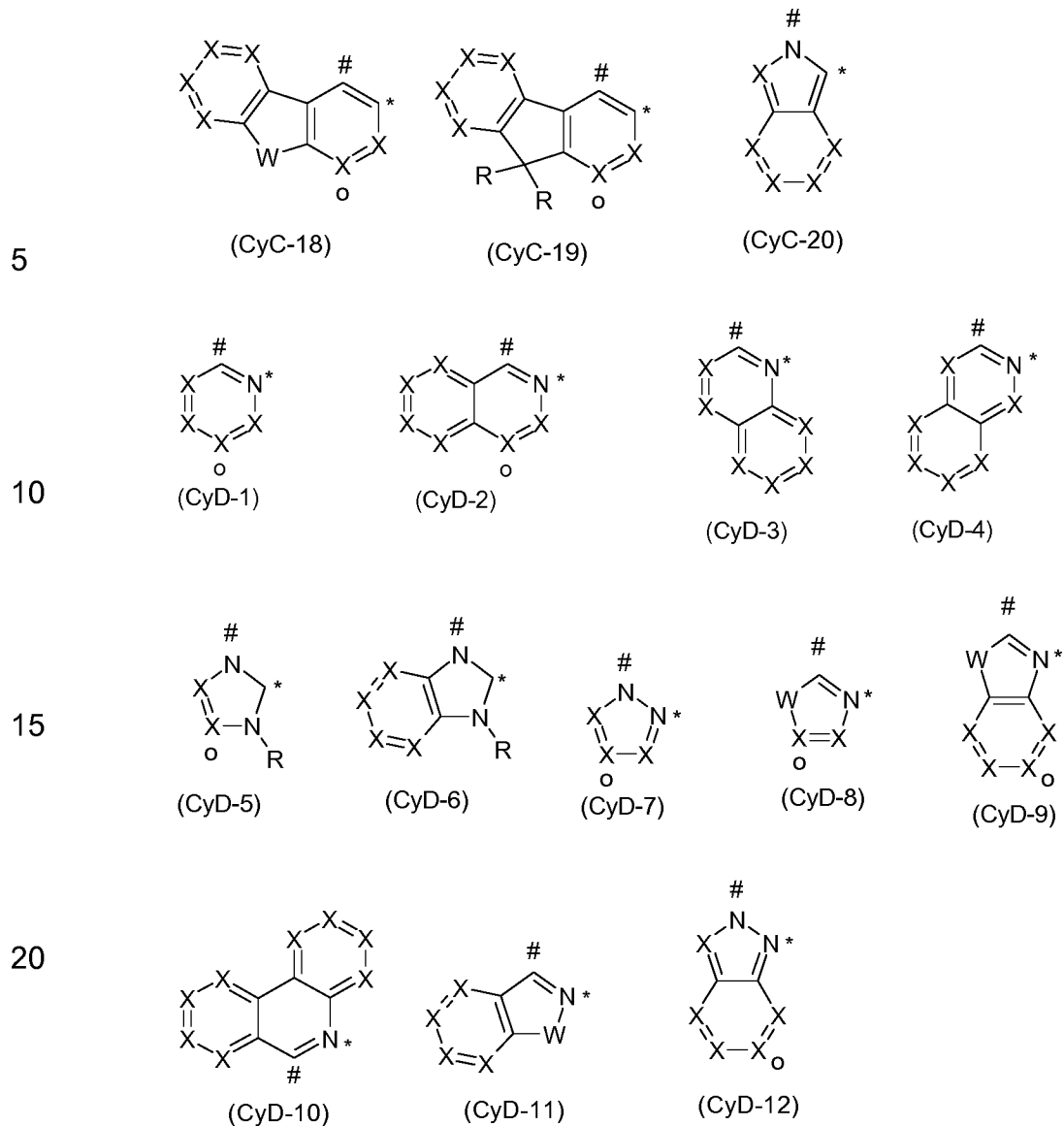
25



30

35

- 172 -



25 wobei R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren Symbole gilt:

30 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal zwei Symbole X pro Cyclus für N stehen;

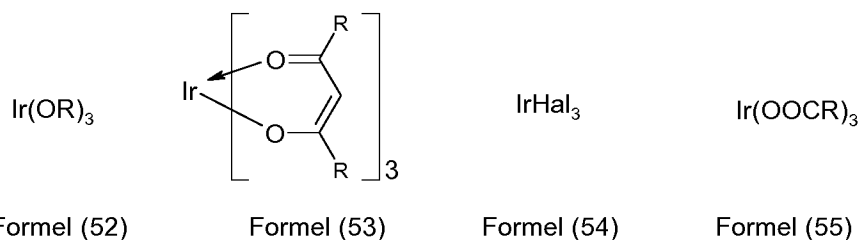
W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR, O oder S;

35 mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke V an CyC gebunden ist, ein Symbol X in der entsprechenden Gruppe CyC für C steht und die Brücke V an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist, und wenn die

- 173 -

Brücke V an CyD gebunden ist, ein Symbol X in der entsprechenden Gruppe CyD für C steht und die Brücke V an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist; dabei erfolgt die Bindung an die Brücke V über eine Position, die mit „o“ markiert ist.

- 5 11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung des freien Liganden mit Iridiumalkoholaten der Formel (52), mit Iridiumketo-
- 10 ketonaten der Formel (53), mit Iridiumhalogeniden der Formel (54) oder mit Iridiumcarboxylaten der Formel (55),



wobei R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, Hal = F, Cl, Br oder I ist und die Iridiumedukte der Formeln (52) bis (55) auch als Hydrate vorliegen können.

20

12. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere Verbindung, wobei die weitere Verbindung bevorzugt ausgewählt ist aus einem Matrixmaterial und/oder einem Lösemittel.

25

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photoinitiator oder als Photokatalysator.

30

14. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transis-

35

- 174 -

5 toren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen licht-
emittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen
optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen
Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen,
Infrarot-Sensoren, Sauerstoff-Sensoren oder organischen Laser-
dioden.

10 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine
organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 10 in einer oder mehreren emittierenden Schichten
eingesetzt wird.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/069854**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07F 15/00**(2006.01)i; **H01L 51/50**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F; H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016124304 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11 August 2016 (2016-08-11) cited in the application claims 1-18	1-15
A	WO 2004085449 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BACH INGRID [DE]; STOESSEL PHILIPP) 07 October 2004 (2004-10-07) claims 1-20	1-15
A	WO 2017032439 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 02 March 2017 (2017-03-02) claims 1-16	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2018

Date of mailing of the international search report

02 October 2018

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/069854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016124304	A1	11 August 2016	CN	107207550	A	26 September 2017
				EP	3254317	A1	13 December 2017
				JP	2018510903	A	19 April 2018
				KR	20170110668	A	11 October 2017
				TW	201700489	A	01 January 2017
				US	2018026209	A1	25 January 2018
				WO	2016124304	A1	11 August 2016
WO	2004085449	A1	07 October 2004	CN	1764669	A	26 April 2006
				DE	10314102	A1	14 October 2004
				EP	1611146	A1	04 January 2006
				JP	4680889	B2	11 May 2011
				JP	2006521324	A	21 September 2006
				KR	20050123123	A	29 December 2005
				US	2006142604	A1	29 June 2006
				WO	2004085449	A1	07 October 2004
WO	2017032439	A1	02 March 2017	CN	107922451	A	17 April 2018
				EP	3341385	A1	04 July 2018
				KR	20180044361	A	02 May 2018
				TW	201722980	A	01 July 2017
				US	2018254416	A1	06 September 2018
				WO	2017032439	A1	02 March 2017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F15/00 H01L51/50
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2016/124304 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11. August 2016 (2016-08-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-18	1-15
A	WO 2004/085449 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BACH INGRID [DE]; STOESSEL PHILIPP) 7. Oktober 2004 (2004-10-07) Ansprüche 1-20	1-15
A	WO 2017/032439 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2. März 2017 (2017-03-02) Ansprüche 1-16	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. September 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2018

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/069854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2016124304	A1	11-08-2016	CN	107207550 A	26-09-2017
			EP	3254317 A1	13-12-2017
			JP	2018510903 A	19-04-2018
			KR	20170110668 A	11-10-2017
			TW	201700489 A	01-01-2017
			US	2018026209 A1	25-01-2018
			WO	2016124304 A1	11-08-2016

WO 2004085449	A1	07-10-2004	CN	1764669 A	26-04-2006
			DE	10314102 A1	14-10-2004
			EP	1611146 A1	04-01-2006
			JP	4680889 B2	11-05-2011
			JP	2006521324 A	21-09-2006
			KR	20050123123 A	29-12-2005
			US	2006142604 A1	29-06-2006
WO	2004085449 A1	07-10-2004			

WO 2017032439	A1	02-03-2017	CN	107922451 A	17-04-2018
			EP	3341385 A1	04-07-2018
			KR	20180044361 A	02-05-2018
			TW	201722980 A	01-07-2017
			US	2018254416 A1	06-09-2018
			WO	2017032439 A1	02-03-2017
