

(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
23. April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/050290 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 15/00 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01) **H05B 33/00** (2006.01)

67157 Wachenheim (DE). **WATANABE, Soichi** [JP/DE];
S6, 34, 68161 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064074

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn LLP, Theodor-Heuss-Anlage
12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Oktober 2008 (17.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07118677.9 17. Oktober 2007 (17.10.2007) EP

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF SE** [DE/DE]; ., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **MOLT, Oliver** [DE/DE]; Talstrasse 1a, 69493 Hirschberg (DE). **LENNARTZ, Christian** [DE/DE]; Hans-Purmann-Strasse 24, 67105 Schifferstadt (DE). **FUCHS, Evelyn** [DE/DE]; Waldhornstrasse 17, 68199 Mannheim (DE). **KAHLE, Klaus** [DE/DE]; Hugenottenstrasse 40, 67069 Ludwigshafen (DE). **LANGER, Nicolle** [NL/DE]; Schwarzwaldstrasse 97, 68163 Mannheim (DE). **SCHILDKNECHT, Christian** [DE/DE]; Winkelweg 52, 68305 Mannheim (DE). **RUDOLPH, Jens** [DE/DE]; Wilhelm-Leuchner-Strasse 2, 67547 Worms (DE). **WAGENBLAST, Gerhard** [DE/DE]; Am Judenacker 8,

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** TRANSITION METAL COMPLEXES HAVING BRIDGED CARBENE LIGANDS AND THE USE THEREOF IN OLEDs

(54) **Bezeichnung:** ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT VERBRÜCKTEN CARBENLIGANDEN UND DEREN VERWENDUNG IN OLEDs

(57) **Abstract:** The invention relates to bridged cyclometallized carbene complexes, a method for producing the bridged cyclometallized carbene complexes, the use of the bridged cyclometallized carbene complexes in organic light-emitting diodes, organic light-emitting diodes comprising at least one bridged cyclometallized carbene complex according to the invention, a light-emitting layer comprising at least one bridged cyclometallized carbene complex according to the invention, organic light-emitting diodes comprising at least one light-emitting layer according to the invention, and devices comprising at least one organic light-emitting diode according to the invention.

(57) **Zusammenfassung:** Verbrückte cyclometallisierte Carbenkomplexe, ein Verfahren zur Herstellung der verbrückten cyclometallisierten Carbenkomplexe, die Verwendung der verbrückten cyclometallisierten Carbenkomplexe in organischen Leuchtdioden, organische Leuchtdioden enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallisierten Carbenkomplex, eine Licht-emittierende Schicht, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallisierten Carbenkomplex, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode enthalten.

WO 2009/050290 A1

Übergangsmetallkomplexe mit verbrückten Carbenliganden und deren Verwendung in OLEDs

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbrückte cyclometallierte Carbenkomplexe, ein Verfahren zur Herstellung der verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexe, die Verwendung der verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexe in organischen Leuchtdioden, organische Leuchtdioden enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplex, eine Licht-emittierende Schicht, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplex, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode enthalten.

In organischen Leuchtdioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt, Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigen Stromverbrauchs eignen sich die Vorrichtungen enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, zum Beispiel für Anwendungen in Handys, Laptops usw.

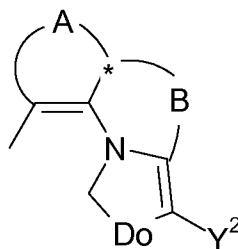
Die Grundprinzipien der Funktionsweise von OLEDs sowie geeignete Aufbauten (Schichten) von OLEDs sind zum Beispiel in WO 2005/113704 und der darin zitierten Literatur genannt.

Im Stand der Technik wurden bereits zahlreiche Materialien vorgeschlagen, die bei der Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren.

In WO 2005/019373 ist erstmals die Verwendung von neutralen Übergangsmetallkomplexen, die mindestens einen Carbenliganden enthalten, in OLEDs offenbart. Diese Übergangsmetallkomplexe können gemäß WO 2005/019373 in jeder Schicht eines OLEDs eingesetzt werden, wobei das Ligandgerüst oder Zentralmetall zur Anpassung an gewünschte Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe variiert werden kann. Beispielsweise ist der Einsatz der Übergangsmetallkomplexe in einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen, einer Blockschicht für Löcher oder der Licht-emittierenden Schicht des OLEDs möglich, wobei die Übergangsmetallkomplexe bevorzugt als Emittiermoleküle in OLEDs eingesetzt werden.

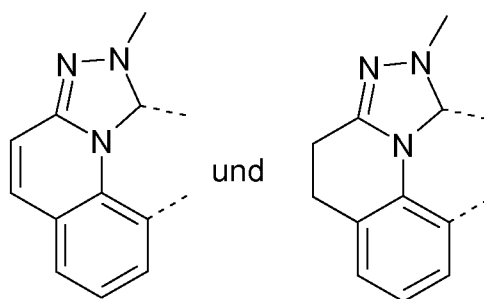
In WO 2006/056418 ist die Verwendung von neutralen Übergangsmetall-Carbenkomplexen offenbart, wobei der eingesetzte Carbenligand ein verbrückter Carbenligand sein kann. Geeignete verbrückte Carbenliganden weisen die folgende allgemeine Formel auf:

2

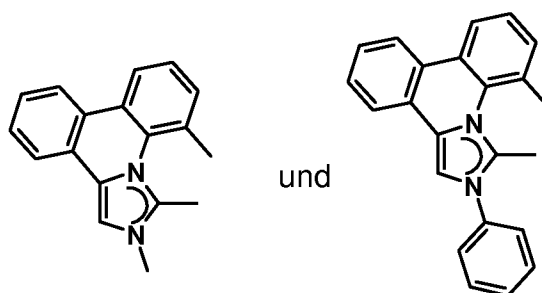


wobei der Stern das zum N-gebundenen vinyllischen Kohlenstoffatom α -ständige Kohlenstoff- oder geeignete Heteroatom der Brücke A, und B die aus einem Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Heteroarylrest (Y^1) und einer chemischen Einfachbindung, $C(Y^4)_2$, $C(O)$, O , S , $S(O)$, SO_2 oder NY^5 zusammengesetzte Brücke bezeichnet.

WO 2005/113704 betrifft Carben-Metallkomplexe für den Einsatz in OLEDs. Unter den zahlreichen genannten geeigneten Carbenliganden sind zwei verbrückte Liganden genannt:



In der prioritätsälteren nicht vorveröffentlichten Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2007/053262 sind heteroleptische Carbenkomplexe enthaltend sowohl Carbenliganden als auch heterocyclische Nicht-Carbenliganden offenbart. Bei den Carbenliganden kann es sich um verbrückte Carbenliganden handeln, wobei unter anderem verbrückte Carbenliganden der folgenden Formeln erwähnt sind:



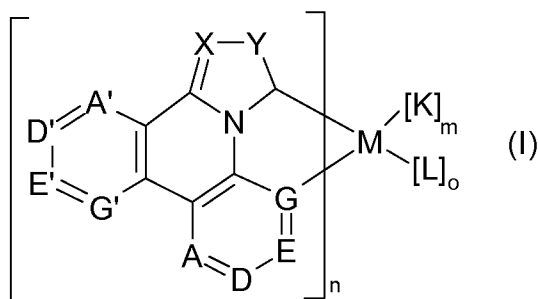
WO 2007/095118 betrifft Metallkomplexe von cyclometallierten Imidazo[1,2-f]phenanthridin- und Diimidazo[1,2-a:1',2'-c]quinazolin-Liganden sowie isoelektronischen und benzanellierten Analogen davon. Gemäß WO 2007/095118 sollen blau phosphoreszierende OLEDs mit verlängerter Lebensdauer bereitgestellt werden.

Obwohl bereits verbrückte Carbenkomplexe bekannt sind, die zum Einsatz in OLEDs, insbesondere als Licht-emittierende Substanzen, geeignet sind, ist die Bereitstellung von stabileren und/oder effizienteren Verbindungen, die technisch einsetzbar sind, wünschenswert.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist unter Elektrolumineszenz sowohl Elektrofluoreszenz als auch Elektrophosphoreszenz zu verstehen.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung von verbrückten Carbenkomplexen, die zum Einsatz in OLEDs geeignet sind. Insbesondere ist die Bereitstellung von Übergangsmetallkomplexen wünschenswert, die ein gegenüber bekannten Übergangsmetallkomplexen verbessertes Eigenschaftsspektrum zeigen, z.B. verbesserte Effizienzen und/oder eine verbesserte Lebensdauer/Stabilität.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexen der allgemeinen Formel (I) gelöst



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; weiter ganz besonders bevorzugt Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd und Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu insbesondere ganz besonders bevorzugt Os, Ru, Rh, Ir und Pt und weiter ganz besonders bevorzugt Ir, Os und Pt;
- K neutraler mono- oder bidentater Ligand;
- L mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder didentat sein kann;

X CH, -, CR¹ oder N;

Y S, O, PR² oder SiR²₂;

A, D, G, E, A', D', G' oder E'

unabhängig voneinander CH, CR³ oder N;

R¹, R², R³

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkynyl substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, SiR⁴R⁵R⁶, Halogenresten, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, Carbonyl (-CO(R⁴)), Carbonylthio (-C=O(SR⁴)), Carbonyloxy (-C=O(OR⁴)), Oxycarbonyl (-OC=O(R⁴)), Thiocarbonyl (-SC=O(R⁴)), Amino (-NR⁴R⁵), OH, Pseudohalogenresten, Amido (-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), Phosphonat (-P(O)(OR⁴)₂), Phosphat (-OP(O)(OR⁴)₂), Phosphin (-PR⁴R⁵), Phosphinoxid (-P(O)R⁴₂), Sulfat (-OS(O)₂OR⁴), Sulfoxid (-S(O)R⁴), Sulfonat (-S(O)₂OR⁴), Sulfonyl (-S(O)₂R⁴), Sulfonamid (-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, Boronsäureestern (-B(OR⁴)₂), Imino (-C=NR⁴R⁵), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

R¹ und R² bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R¹ und R² gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R³ bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R³ gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R^3 an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit dem Element -G'-C-C-A- einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

R^4 , R^5 , R^6

unabhängig voneinander H, substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{30} -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

- n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können;
- m Zahl der Liganden K, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann, und die Liganden K bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;
- o Zahl der Liganden L, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann, und die Liganden L bei $o > 1$ gleich oder verschieden sein können;

wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms, und von der Zähigkeit der Liganden L und K sowie von der Ladung der Liganden L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist.

Die erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexe der Formel I zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Verbrückung des/der Carbenliganden aufweisen sowie in der Y Position eine Gruppe ausgewählt aus S, O, PR^2 und SiR^2_2 aufweisen. Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen verbrückten Carbenkomplexe durch eine gute Stabilität auszeichnen und mit Hilfe der erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I OLEDs mit einem verbesserten Eigenschaftsspektrum, z.B. verbesserten Effizienzen und/oder einer verbesserten Lebensdauer erhältlich sind.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem C_1 - C_{20} -Alkyl sind Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Bevorzugt sind C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkylreste. Die Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Des Weiteren können die Alkylreste mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, Halogen, bevorzugt F, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, z.B. CF_3 , und C_6 - C_{30} -Aryl, das wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann, substituiert sein. Geeignete Arylsubstituenten sowie geeignete Alkoxy- und Halogensubstituenten sind nachstehend genannt. Beispiele für geeignete Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl sowie mit C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{30} -Aryl-, C_1 - C_{20} -Alkoxy- und/oder Halogen, insbesondere F, substituierte Derivate der genannten Alkylgruppen, zum Beispiel CF_3 . Dabei sind sowohl die n-Isomere der genannten Reste als auch verzweigte Isomere wie Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-

Butyl, tert-Butyl, Neopentyl, 3,3-Dimethylbutyl, 3-Ethylhexyl usw. mit umfasst. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert-Butyl und CF_3 .

Unter substituiertem oder unsubstituiertem $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkyl sind Cycloalkylgruppen mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10, besonders bevorzugt 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Grundgerüst (Ring) zu verstehen. Geeignete Substituenten sind die bezüglich der Alkylgruppen genannten Substituenten. Beispiele für geeignete Cycloalkylgruppen, die unsubstituiert oder mit den vorstehend bezüglich der Alkylgruppen genannten Resten substituiert sein können, sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl und Cyclodecyl. Gegebenenfalls kann es sich auch um polycyclische Ringsysteme handeln, wie Decaliny, Norbornyl, Bornanyl oder Adamantyl.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Cycloalkenyl sind Cycloalkenylgruppen mit 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10, besonders bevorzugt 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Grundgerüst (Ring) zu verstehen. Geeignete Substituenten sind die bezüglich der Alkylgruppen genannten Substituenten. Die Cycloalkenylgruppen können eine oder – in Abhängigkeit von der Ringgröße – mehrere Doppelbindungen innerhalb des Cycloalkenylrings aufweisen. Die Doppelbindungen können konjugiert oder nicht konjugiert sein. Bevorzugt weisen die Cycloalkenylgruppen eine Doppelbindung innerhalb des Cycloalkenylrings auf. Beispiele für geeignete Cycloalkenylgruppen, die unsubstituiert oder mit den vorstehend bezüglich der Alkylgruppen genannten Resten substituiert sein können, sind Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl, Cyclooctenyl, Cyclononenyl und Cyclodecenyl. Gegebenenfalls kann es sich auch um polycyclische Ringsysteme handeln, wobei mindestens einer der Ringe ein Cycloalkenylring ist.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen sind Heterocycloalkylgruppen mit 5 bis 30, bevorzugt 5 bis 10, besonders bevorzugt 5 bis 8 Ringatomen zu verstehen, wobei in dem Heterocycloalkyl-Grundgerüst mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Geeignete Substituenten sind die bezüglich der Alkylgruppen genannten Substituenten. Beispiele für geeignete Heterocycloalkylgruppen, die unsubstituiert oder mit den vorstehend bezüglich der Alkylgruppen genannten Resten substituiert sein können, sind von den folgenden Heterocyclen abgeleitete Reste: Pyrrolidin, Thiolan, Tetrahydrofuran, 1,2-Oxathiolan, Oxazolidin, Piperidin, Thian, Oxan, Dioxan, 1,3-Dithian, Morpholin, Piperazin. Gegebenenfalls kann es sich auch um polycyclische Ringsysteme handeln.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen sind Heterocycloalkenylgruppen mit 5 bis 30, bevorzugt 5 bis 10, besonders bevorzugt 5 bis 8 Ringatomen zu verstehen, wobei in dem Heterocycloalkenyl-Grundgerüst mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist und in dem Heterocycloalkenyl-Grundgerüst mindestens eine Doppelbindung vorliegt. Die Heterocycloalkenylgruppen können eine oder – in Abhängigkeit von der Ringgröße – mehrere Doppelbindungen innerhalb des Heterocycloalkenylrings aufweisen. Die Doppelbindungen können konjugiert

oder nicht konjugiert sein. Bevorzugt weisen die Heterocycloalkenylgruppen eine Doppelbindung innerhalb des Heterocycloalkenylrings auf. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Geeignete Substituenten sind die bezüglich der Alkylgruppen genannten Substituenten.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem C_2 - C_{20} -Alkenyl sind Alkenylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Bevorzugt sind C_2 - bis C_{10} -Alkenylreste, besonders bevorzugt C_2 - bis C_6 -Alkenylreste. Die Alkenylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Des Weiteren können die Alkenylreste mit einem oder mehreren der bezüglich der Alkylreste genannten Substituenten substituiert sein. Die Alkenylreste können – in Abhängigkeit von der Kettenlänge – eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen, wobei die Doppelbindungen zueinander konjugiert oder voneinander isoliert sein können. Beispiele für geeignete Alkenylgruppen sind Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl und Octenyl, wobei die Doppelbindung an einer beliebigen Position in den vorstehend genannten Resten vorliegen kann, sowie mit C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{30} -Aryl-, C_1 - C_{20} -Alkoxy- und/oder Halogen, insbesondere F, substituierte Derivate der genannten Alkenylgruppen.

Unter substituiertem oder unsubstituiertem C_2 - C_{20} -Alkynyl sind Alkynylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Bevorzugt sind C_2 - bis C_{10} -Alkynylreste, besonders bevorzugt C_2 - bis C_6 -Alkynylreste. Die Alkynylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Des Weiteren können die Alkynylreste mit einem oder mehreren der bezüglich der Alkylreste genannten Substituenten substituiert sein. Die Alkynylreste können – in Abhängigkeit von der Kettenlänge – eine oder mehrere Dreifachbindungen aufweisen, wobei die Dreifachbindungen zueinander konjugiert oder voneinander isoliert sein können. Beispiele für geeignete Alkynylgruppen sind Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl und Octinyl, wobei die Dreifachbindung an einer beliebigen Position in den vorstehend genannten Resten vorliegen kann, sowie mit C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{30} -Aryl-, C_1 - C_{20} -Alkoxy- und/oder Halogen, insbesondere F, substituierte Derivate der genannten Alkynylgruppen.

Geeignete C_1 - C_{20} -Alkoxy- und C_1 - C_{20} -Alkylthiogruppen leiten sich entsprechend von den vorstehend genannten C_1 - C_{20} -Alkylresten ab. Beispielsweise sind hier zu nennen OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 und OC_8H_{17} sowie SCH_3 , SC_2H_5 , SC_3H_7 , SC_4H_9 und SC_8H_{17} . Dabei sind unter C_3H_7 , C_4H_9 und C_8H_{17} sowohl die n-Isomere als auch verzweigte Isomere wie iso-Propyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl und 2-Ethylhexyl umfasst. Besonders bevorzugte Alkoxy- oder Alkylthio-Gruppen sind Methoxy, Ethoxy, n-Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy und SCH_3 .

Geeignete Halogenreste oder Halogensubstituenten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor, Chlor und Brom, besonders bevorzugt Fluor und Chlor, ganz besonders bevorzugt Fluor.

Geeignete Pseudohalogenreste im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind CN, SCN, OCN, N₃ und SeCN zu verstehen, wobei CN und SCN bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt ist CN.

Als C₆-C₃₀-Aryl werden in der vorliegenden Erfindung Reste bezeichnet, die von monocyclischen, bicyclischen oder tricyclischen Aromaten abgeleitet sind, die keine Ringheteroatome enthalten. Sofern es sich nicht um monocyclische Systeme handelt, ist bei der Bezeichnung Aryl für den zweiten Ring auch die gesättigte Form (Perhydroform) oder die teilweise ungesättigte Form (beispielsweise die Dihydroform oder Tetrahydroform), sofern die jeweiligen Formen bekannt und stabil sind, möglich. Das heißt, die Bezeichnung Aryl umfasst in der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen sowohl beide als auch alle drei Reste aromatisch sind, als auch bicyclische oder tricyclische Reste, in denen nur ein Ring aromatisch ist, sowie tricyclische Reste, worin zwei Ringe aromatisch sind. Beispiele für Aryl sind: Phenyl, Naphthyl, Indanyl, 1,2-Dihydronaphthenyl, 1,4-Dihydronaphthenyl, Indenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthyl. Besonders bevorzugt sind C₆-C₁₀-Arylreste, zum Beispiel Phenyl oder Naphthyl, ganz besonders bevorzugt C₆-Arylreste, zum Beispiel Phenyl.

Die C₆-C₃₀-Arylreste können unsubstituiert sein oder mit einem mehreren weiteren Resten substituiert sein. Geeignete weitere Reste sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₃₀-Aryl oder Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung, wobei geeignete Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung nachstehend genannt sind. Bevorzugt sind die C₆-C₃₀-Arylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren C₁-C₂₀-Alkylgruppen, C₁-C₂₀-Alkoxygruppen, CN, CF₃, F oder Aminogruppen (NR⁴R⁵, wobei geeignete Reste R⁴ und R⁵ vorstehend genannt sind), substituiert. Weitere bevorzugte Substitutionen der C₆-C₃₀-Arylreste sind abhängig von dem Einsatzzweck der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und sind nachstehend genannt.

Geeignete C₆-C₃₀-Aryloxy-, C₆-C₃₀-Arylthioester leiten sich entsprechend von den vorstehend genannten C₆-C₃₀-Arylresten ab. Besonders bevorzugt sind Phenoxy und Phenylthio.

Unter unsubstituiertem oder substituiertem Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen sind monocyclische, bicyclische oder tricyclische Heteroaromaten zu verstehen, die sich zum Teil vom vorstehend genannten Aryl ableiten lassen, in dem im Aryl-Grundgerüst mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Besonders bevorzugt weisen die Heteroarylreste 5 bis 13 Ringatome auf. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst der Heteroarylreste ausgewählt aus Systemen wie Pyridin und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Thiophen, Pyrrol, Imidazol, Thiazol, Oxazol oder Furan. Diese Grundgerüste können gegebenenfalls mit einem oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten anelliert sein. Geeignete anellierte Heteroaromaten sind Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Benzthiazol, Benzoxazol, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl.

Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen substituiert sein, wobei geeignete Substituenten dieselben sind, die bereits unter der Definition von C₆-C₃₀-Aryl genannt wurden. Bevorzugt sind die Heteroarylreste jedoch unsubstituiert. Geeignete Heteroarylreste sind zum Beispiel Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, Thiazol-2-yl, Oxazol-2-yl und Imidazol-2-yl sowie die entsprechenden benzanellierten Reste, insbesondere Carbazolyl, Benzimidazolyl, Benzofuryl, Benzthiazol, Benzoxazol, Dibenzofuryl oder Dibenzothiophenyl.

Unter Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung die folgenden Gruppen zu verstehen:

C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, SiR⁴R⁵R⁶, Halogenresten, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, Carbonyl (-CO(R⁴)), Carbonylthio (-C=O(SR⁴)), Carbonyloxy (-C=O(OR⁴)), Oxycarbonyl (-OC=O(R⁴)), Thiocarbonyl (-SC=O(R⁴)), Amino (-NR⁴R⁵), OH, Pseudohalogenreste, Amido (-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), Phosphonat (-P(O)(OR⁴)₂), Phosphat (-OP(O)(OR⁴)₂), Phosphin (-PR⁴R⁵), Phosphinoxid (-P(O)R⁴₂), Sulfat (-OS(O)₂OR⁴), Sulfoxid (-S(O)R⁴), Sulfonat (-S(O)₂OR⁴), Sulfonyl (-S(O)₂R⁴), Sulfonamid (-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, Boronsäureester (-OB(OR⁴)₂), Imino (-C=NR⁴R⁵), Boranreste, Stannatreste, Hydrazinreste, Hydrazonreste, Oximreste, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximine, Alane, Germane, Boroxine und Borazine.

Bevorzugte Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

C₁- bis C₂₀-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy, besonders bevorzugt Ethoxy oder Methoxy; C₆-C₃₀-Aryloxy, bevorzugt C₆-C₁₀-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenyloxy; SiR⁴R⁵R⁶, wobei R⁴, R⁵ und R⁶ bevorzugt unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten, wobei geeignete Substituenten vorstehend genannt sind; Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F oder Cl, ganz besonders bevorzugt F, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, bevorzugt halogenierten C₁-C₆-Alkylresten, ganz besonders bevorzugt fluorierten C₁-C₆-Alkylresten, z. B. CF₃, CH₂F, CHF₂ oder C₂F₅; Amino, bevorzugt Dimethylamino, Diethylamino oder Diphenylamino; OH, Pseudohalogenresten, bevorzugt CN, SCN oder OCN, besonders bevorzugt CN, -C(O)OC₁-C₄-Alkyl, bevorzugt -C(O)OMe, P(O)R₂, bevorzugt P(O)Ph₂ und SO₂R₂, bevorzugt SO₂Ph.

Ganz besonders bevorzugte Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy, Phenyloxy, halogeniertem C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt CF₃, CH₂F, CHF₂, C₂F₅, Halogen, bevorzugt F, CN, SiR⁴R⁵R⁶, wobei geeignete Reste R⁴, R⁵ und R⁶ bereits genannt sind, Diphenylamino, -C(O)OC₁-C₄-Alkyl, bevorzugt -C(O)OMe, P(O)Ph₂ und SO₂Ph.

Durch die vorstehend genannten Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung soll nicht ausgeschlossen werden, dass auch weitere der vorstehend genannten Reste und Gruppen eine Donor- oder Akzeptorwirkung aufweisen können. Beispielsweise handelt es sich bei den vorstehend genannten Heteroarylresten ebenfalls um Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung und bei den C₁-C₂₀-Alkylresten handelt es sich um Gruppen mit Donorwirkung.

Die in den vorstehend genannten Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung erwähnten Reste R⁴, R⁵ und R⁶ haben die bereits vorstehend erwähnten Bedeutungen, d. h. R⁴, R⁵, R⁶ bedeuten unabhängig voneinander:

Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, wobei geeignete und bevorzugte Alkyl- und Arylreste vorstehend genannt sind. Besonders bevorzugt bedeuten die Reste R⁴, R⁵ und R⁶ C₁-C₆-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, i-Propyl oder tert-Butyl oder Phenyl oder Pyridyl.

Das Metallatom M ist in den erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I ausgewählt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd und Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, besonders bevorzugt Os, Ru, Rh, Ir und Pt und ganz besonders bevorzugt Ir, Os und Pt, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe.

Besonders bevorzugt ist das Metall M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Os und Pt, wobei Os(II), Ir(III) und Pt(II) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ir(III).

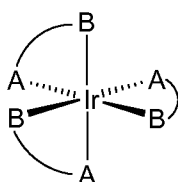
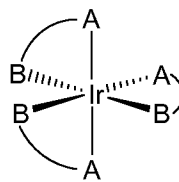
Die Zahl der Carbenliganden n sowie die Zahlen m und o der gegebenenfalls vorliegenden Liganden K und L sind von der Oxidationsstufe und der Koordinationszahl des Metalls M, der Zähigkeit und der Ladung der Liganden L abhängig, wobei in den erfindungsgemäßen Carbenkomplexen der Formel I mindestens ein Carbenligand vorliegt, d.h. n mindestens 1 ist.

Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Carbenkomplexe der Formel I in Abhängigkeit von der Ladung und Koordinationszahl des eingesetzten Metalls M beschrieben:

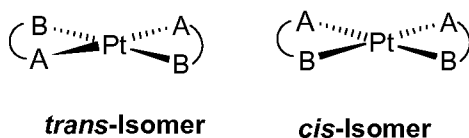
In dem Fall, wenn M ein Metall mit einer Koordinationszahl von 4 ist (z.B. Pt(II) oder Pd(II), Ir(I), Rh(I)), weisen die erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I einen oder zwei Carbenliganden auf, d.h. n ist 1 oder 2, wobei in dem Fall, wenn n 1 bedeutet und M ein Metall mit einer Koordinationszahl von 4 ist, in den erfindungsgemäßen Carbenkomplexen neben dem Carbenliganden ein monoanionischer bidentater Ligand L vorliegt, d.h. o ist 1. In

dem Fall, wenn M ein Metall mit einer Koordinationszahl von 6 ist (z.B. Ir(III), Co(II), Co(III), Rh(III), Os(II), Pt(IV)), weisen die erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I in Abhängigkeit von ihrer Ladung bevorzugt einen, zwei oder drei, bevorzugt zwei oder drei Carbenliganden der allgemeinen Formel I auf, die gleich oder verschieden sein können, d.h. n ist 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3. Z.B. ist n in dem Fall von Ir(III), Co(III) oder Rh(III) im Allgemeinen 1, 2 oder 3, wobei in dem Fall von n = 1 zwei zusätzliche monoanionische bidentate Liganden L vorliegen, d.h. o ist 2. In dem Fall, wenn n = 2 ist, weisen die vorstehend genannten Carbenkomplexe einen zusätzlichen monoanionischen bidentaten Liganden L auf, d.h. o ist 1. In dem Fall, wenn n = 3 ist, was besonders bevorzugt ist, weisen die vorstehend genannten Carbenkomplexe keine weiteren Liganden K und L auf, d.h. m und o sind 0. In dem Fall von Os(II) ist n im Allgemeinen 1 oder 2, wobei in dem Fall von n = 1 ein zusätzlicher monoanionischer bidentater Ligand L und ein zusätzlicher neutraler bidentater Ligand K vorliegen, d.h. o ist 1 und m ist 1. In dem Fall, wenn n = 2 ist, was besonders bevorzugt ist, weisen die vorstehend genannten Carbenkomplexe einen zusätzlichen neutralen bidentaten Liganden K auf, d.h. m ist 1. Weist das Metallatom M eine Koordinationszahl von 8 oder mehr auf, können die erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der allgemeinen Formel I neben einem, zwei oder drei Carbenliganden entweder einen oder mehrere weitere Carbenliganden und/oder einen oder mehrere zusätzliche Liganden K und/oder L aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung verbrückte cyclometallierte Carbenkomplexe der allgemeinen Formel I, die ein Metall M mit einer Koordinationszahl von 6, bevorzugt Ir(III), aufweisen, wobei n = 3 ist und m und o 0 bedeuten.

In Abhängigkeit von der Koordinationszahl des eingesetzten Metalls M und der Zahl n der eingesetzten Carbenliganden und der Zahlen m und o der gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Liganden K und L können verschiedene Isomere der entsprechenden Metallkomplexe bei gleichem Metall M und gleicher Natur der eingesetzten Carbenliganden und zusätzlichen vorliegen. Zum Beispiel sind bei Komplexen mit einem Metall M mit der Koordinationszahl 6 (also oktaedrischen Komplexen), zum Beispiel Ir(III)-Komplexen, „fac-mer-Isomere“ (facial/meridional-Isomere) möglich, wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(AB)_3$, wobei AB bidentate Liganden sind, handelt. Dabei sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung unter „fac-mer-Isomeren“ die im Folgenden dargestellten Isomere zu verstehen:

**fac-Isomer****mer-Isomer**

Bei quadratisch planaren Komplexen mit einem Metall M mit der Koordinationszahl 4, zum Beispiel Pt(II)-Komplexen, sind „cis/trans-Isomere“ möglich, wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(AB)_2$, wobei AB bidentate Liganden sind, handelt. Dabei sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung unter „Isomeren“ die im Folgenden dargestellten Isomere zu verstehen:



Bei den Symbolen A und B handelt es sich jeweils um eine Bindungsstelle eines Liganden, wobei nur bidentate Liganden vorliegen. Ein bidentater Ligand weist gemäß der vorstehend erwähnten allgemeinen Zusammensetzung zwei Gruppen A und zwei Gruppen B auf.

Dem Fachmann ist grundsätzlich bekannt, was unter cis/trans- bzw. fac-mer-Isomeren zu verstehen ist. Bei Komplexen der Zusammensetzung MA_3B_3 können drei Gruppen der gleichen Art entweder die Ecken einer Oktaederfläche besetzen (faciales Isomer) oder einen Meridian, das heißt zwei der drei Ligandenbindungsstellen sind zueinander trans-ständig (meridionales Isomer). Bezüglich der Definition von cis/trans-Isomeren bzw. fac-mer-Isomeren in oktaedrischen Metallkomplexen siehe zum Beispiel J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neu bearbeitete Auflage, übersetzt und erweitert von Ralf Steudel, Berlin; New York: de Gruyter, 1995, Seiten 575, 576.

Bei quadratisch planaren Komplexen bedeutet cis-Isomerie, dass bei Komplexen der Zusammensetzung MA_2B_2 sowohl die beiden Gruppen A als auch die beiden Gruppen B benachbarte Ecken eines Quadrats belegen, während sowohl die beiden Gruppen A als auch die beiden Gruppen B bei der trans-Isomerie jeweils die beiden einander diagonal gegenüber liegenden Ecken eines Quadrats belegen. Bezüglich der Definition von cis/trans-Isomeren in quadratisch planaren Metallkomplexen siehe zum Beispiel J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neu bearbeitete Auflage, übersetzt und erweitert von Ralf Steudel, Berlin; New York: de Gruyter, 1995, Seiten 557 bis 559.

Im Allgemeinen können die verschiedenen Isomere der erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I nach dem Fachmann bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Chromatographie, Sublimation oder Kristallisation, getrennt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit sowohl jeweils die einzelnen Isomere der Carbenkomplexe der Formel I als auch Gemische verschiedener Isomere in jedem beliebigen Mischungsverhältnis.

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in den erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexen der Formel I, worin das Übergangsmetallatom M eine Koordinationszahl von 6 und die Oxidationsstufe III aufweist, wobei Ir(III) besonders bevorzugt ist, bevorzugt 3 und die Zahlen m und o der zusätzlichen Liganden K und L sind in diesen Komplexen bevorzugt 0.

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in den erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexen der Formel I, worin das Übergangsmetallatom M eine Koordinationszahl von 6 und die Oxidationsstufe II aufweist, wobei Os(II) besonders bevorzugt ist, bevorzugt 2, wobei ein zusätzlicher neutraler bidentater Ligand K vorliegt, d.h. m ist bevorzugt 1. o ist in diesen Komplexen bevorzugt 0.

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in den erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexen der Formel I, worin das Übergangsmetallatom M eine Koordinationszahl von 4 aufweist, wobei Pt(II) besonders bevorzugt ist, bevorzugt 1 oder 2, wobei in dem Fall von $n = 1$ bevorzugt ein zusätzlicher monoanionischer bidentater Ligand L vorliegt, d.h. o ist ebenfalls bevorzugt 1 und m ist bevorzugt 0. In dem Fall von $n = 2$ sind m und o jeweils bevorzugt 0.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist M in den Carbenkomplexen der Formel I Ir(III), $n = 3$ und m und o bedeuten 0.

Die n Carbenliganden können in dem Carbenkomplex bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind sie gleich, d.h. in dem Fall von $M = \text{Ir(III)}$ und $n = 3$ sind die drei Carbenliganden bevorzugt gleich.

Geeignete mono- oder dianionische Liganden L , bevorzugt monoanionische Liganden L , die mono- oder bidentat sein können, sind die üblicherweise als mono- oder bidentate mono- oder dianionische Liganden eingesetzten Liganden.

Geeignete monoanionische monodentate Liganden sind zum Beispiel Halogenide, insbesondere Cl^- und Br^- , Pseudohalogenide, insbesondere CN^- , Cyclopentadienyl (Cp^-), Hydrid, Alkoxy, Aryloxy, Alkylreste, die mit dem Übergangsmetall M^1 über eine Sigmabindung verknüpft sind, zum Beispiel CH_3 , Alkylarylreste, die mit dem Übergangsmetall M^1 über eine Sigmabindung verknüpft sind, zum Beispiel Benzyl.

Geeignete monoanionische bidentate Liganden sind zum Beispiel Acetylacetonat und dessen Derivate, Picolinat, Schiffsche Basen, Aminosäuren, Arylazole, z.B. Phenylpyridin sowie die weiteren in WO 02/15645 genannten bidentaten monoanionischen Liganden, wobei Acetylacetonat, und Picolinat bevorzugt sind.

Geeignete dianionische bidentate Liganden sind zum Beispiel Dialkoholate, Dicarbonate, Dicarboxylate, Diamide, Diimide, Dithiolate, Biscyclopentadienyle, Bisphosphonate, Bissulfonate und 3-Phenylpyrazol.

Geeignete neutrale mono- oder bidentate Liganden K sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, sowohl Mono- als auch Bisphosphinen; Phosphonaten, sowohl Mono- als auch Bisphosphonaten, und Derivaten davon, Arsenaten, sowohl Mono- als auch Bisarsenaten, und Derivaten davon; Phosphiten, sowohl Mono- als auch Bisphosphiten; CO; Pyridinen, sowohl Mono- als auch Bispyridinen; Nitrilen, Dinitrilen, Allyl, Diiminen, nicht konjugierten Dienen und konjugierten Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden. Besonders bevorzugte neutrale mono- oder bidentate Liganden K sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, sowohl Mono- als auch Bisphosphinen, bevorzugt Trialkyl-, Triaryl- oder Alkylarylphosphinen, besonders bevorzugt PAr_3 , wobei Ar ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest ist und die drei Arylreste in PAr_3 gleich oder verschieden sein können, besonders bevorzugt PPh_3 , PEt_3 , $PnBu_3$, PEt_2Ph , PMe_2Ph , $PnBu_2Ph$; Phosphonaten und Derivaten davon, Arsenaten und Derivaten davon, Phosphiten, CO; Pyridinen, sowohl Mono- als auch Bispyridinen, wobei die Pyridine mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein können; Nitrilen und Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden, bevorzugt η^4 -Diphenyl-1,3-butadien, η^4 -1,3-Pentadien, η^4 -1-Phenyl-1,3-pentadien, η^4 -1,4-Dibenzyl-1,3-butadien, η^4 -2,4-Hexadien, η^4 -3-Methyl-1,3-pentadien, η^4 -1,4-Ditolyl-1,3-butadien, η^4 -1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien und η^2 - oder η^4 -Cyclooctadien (je 1,3 und je 1,5), besonders bevorzugt 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-pentadien, 2,4-Hexadien, Butadien, η^2 -Cycloocten, η^4 -1,3-Cyclooctadien und η^4 -1,5-Cyclooctadien. Ganz besonders bevorzugte neutrale monodentate Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PPh_3 , $P(OPh)_3$, $AsPh_3$, CO, Pyridin, Nitrilen und deren Derivaten. Geeignete neutrale mono- bzw. bidentate Liganden sind bevorzugt 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-pentadien, 2,4-Hexadien, η^4 -Cyclooctadien und η^2 -Cyclooctadien (je 1,3 und je 1,5).

Die Reste R^1 , R^2 und R^3 in den verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexen der Formel I bedeuten unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_5 - C_{20} -Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{30} -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_6 - C_{30} -Aryloxy, C_1 - C_{20} -Alkylthio, C_6 - C_{30} -Arylthio, $SiR^4R^5R^6$, Halogenresten, halogenierten C_1 - C_{20} -Alkylresten, Carbonyl ($-CO(R^4)$), Carbonylthio ($-C=O(SR^4)$), Carbonyloxy ($-C=O(OR^4)$), Oxycarbonyl ($-OC=O(R^4)$), Thiocarbonyl ($-SC=O(R^4)$), Amino ($-NR^4R^5$), OH, Pseudohalogenresten, Amido ($-C=O(NR^4R^5)$), $-NR^4C=O(R^5)$, Phosphonat ($-P(O)(OR^4)_2$), Phosphat ($-OP(O)(OR^4)_2$), Phosphin ($-PR^4R^5$), Phosphinoxid ($-P(O)R^4_2$), Sulfat ($-OS(O)_2OR^4$), Sulfoxid ($-S(O)R^4$), Sulfonat ($-S(O)_2OR^4$), Sulfonyl ($-S(O)_2R^4$), Sulfonamid ($-$

$S(O)_2NR^4R^5$), NO_2 , Boronsäureestern ($-B(OR^4)_2$), Imino ($-C=NR^4R^5$)), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, bevorzugt 3 oder 4 Atomen, so dass die Reste R^1 und R^2 gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- bis 8-gliedrigen Ring, bevorzugt einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R^3 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, bevorzugt 3 oder 4 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring, bevorzugt einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, bilden;

oder

die Reste R^3 an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit dem Element $-G'-C-C-A-$ einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden; bevorzugt sind die Brücken unsubstituiert (d.h. alle substituierbaren Positionen sind mit Wasserstoff substituiert) oder mit einem oder mehreren Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, bevorzugt unsubstituiertem Phenyl, Toly, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, mit F, CN, Methoxy und/oder CF_3 substituiertem Phenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Pyridyl, Thienyl, Pyrrolyl, Furyl oder Imidazolyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, C_6 - bis C_{10} -Aryloxy, besonders Phenoxy, C_1 - bis C_4 -Alkylthio, bevorzugt SCH_3 , C_6 - bis C_{10} -Arylthio, bevorzugt SPh, $SiR^4R^5R^6$, bevorzugt $SiMe_3$ oder $SiPh_3$, F, Cl, Br, bevorzugt F, halogenierten C_1 - C_{10} -Alkylresten, bevorzugt CF_3 , und Pseudohalogenresten, bevorzugt CN substituiert; wobei die Brücken bevorzugt aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind und gegebenenfalls 1 oder 2 Heteroatome, bevorzugt 1 oder 2 N Atome, aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem C_1 - C_{20} -Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem C_2 - C_{20} -Alkenyl, substituiertem oder unsubstituiertem C_2 - C_{20} -Alkinyl, substituiertem oder unsubstituiertem C_6 - C_{30} -Aryl, substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_6 - C_{30} -Aryloxy, C_1 - C_{20} -Alkylthio, C_6 - C_{30} -Arylthio, $SiR^4R^5R^6$, Halogenresten, halogenierten C_1 - C_{20} -Alkylresten und Pseudohalogenresten. Besonders bevorzugt sind R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder

unsubstituiertem C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, substituiertem oder unsubstituiertem C₆-C₃₀-Aryl, bevorzugt substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, besonders bevorzugt unsubstituiertem Phenyl, Toly, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, mit F, CN, Methoxy und/oder CF₃ substituiertem Phenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, bevorzugt substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, besonders bevorzugt Pyridyl, Thienyl, Pyrrolyl, Furyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkylthio, besonders bevorzugt SCH₃, C₆-C₃₀-Arylthio, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Arylthio, besonders bevorzugt SPh, SiR⁴R⁵R⁶, bevorzugt SiMe₃ oder SiPh₃, Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, bevorzugt halogenierten C₁-C₁₀-Alkylresten, besonders bevorzugt CF₃, und Pseudohalogenresten, bevorzugt CN;

oder

R¹ und R² bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte mit Methyl, Phenyl, Methoxy, SiMe₃, SiPh₃, F, CF₃ oder CN substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, so dass die Reste R¹ und R² gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R³ bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte mit Methyl, Methoxy, SiMe₃, SiPh₃, F, CF₃ oder CN substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, so dass die Reste R³ gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R³ an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte mit Methyl, Phenyl, Methoxy, SiMe₃, SiPh₃, F, CF₃ oder CN substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, so dass die Reste R³ gemeinsam mit dem Element -G'-C-C-A- einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben R¹ und R³ die vorstehend genannten Bedeutungen und R² ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem C₁-C₂₀-Alkyl, das in 1-Position verzweigt ist, bevorzugt Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-Butyl oder tert-Butyl; substituiertem oder unsubstituiertem C₆-Aryl, bevorzugt unsubstituiertem Phenyl oder Phenyl, das in 2- und/oder 6-Position substituiert ist, bevorzugt mit Methyl, Methoxy, CF₃, CN und/oder F; besonders bevorzugt 2-Tolyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-, 2,3,4- oder 2,3,5-Trimethylphenyl; substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl,

Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, Thiazol-2-yl, Oxazol-2-yl, Pyrazol-3-yl oder Imidazol-2-yl sowie den entsprechenden benzanellierten Resten; F, Cl, Br; CF₃ und CN.

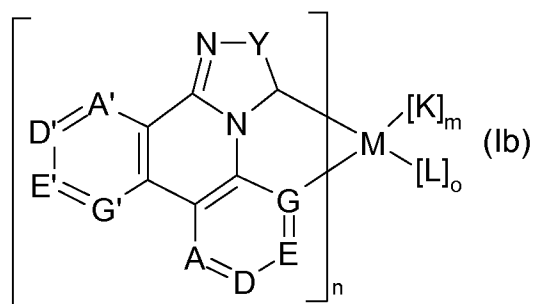
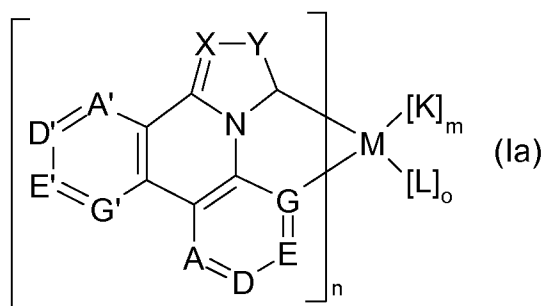
Es wurde gefunden, dass sich Carbenkomplexe der Formel I, die die vorstehend genannten besonders bevorzugten Reste R² aufweisen, eine besonders gute Stabilität aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung verbrückte cyclometallierte Carbenkomplexe der Formel I worin X CH oder N, bevorzugt N bedeutet. Y bedeutet bevorzugt S oder O,. Besonders bevorzugt sind somit Carbenkomplexe der Formel I, worin:

X CH oder N, bevorzugt N, und
Y S oder O bedeuten.

Die Gruppen A, D, G, E, A', D', G' und E' bedeuten in den Carbenkomplexen der Formel I unabhängig voneinander CH, CR³ oder N. Bevorzugt bedeuten 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 Gruppe ausgewählt aus den Gruppen A, D, G und E bzw. ausgewählt aus den Gruppen A', D', G' und E' N. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Gruppen A, D, G, E, A', D', G' und E' CH oder CR³, ganz besonders bevorzugt CH. Geeignete Reste R³ sind vorstehend genannt

Besonders bevorzugte Carbenkomplexe der Formel I sind ausgewählt aus Carbenkomplexen der Formeln Ia und Ib:



worin bedeuten:

A, D, G, E, A', D', G' und E'

unabhängig voneinander CH, CR³ oder N, bevorzugt CH oder CR³, besonders bevorzugt CH;

X CH oder CR¹ ;

R¹ F, CN, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, bevorzugt F, CN, C₁- bis C₄-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, C₁- bis C₄-Alkylthio, besonders bevorzugt SCH₃, C₆- bis C₁₀-Arylthio, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, besonders bevorzugt unsubstituiertes Phenyl, Toly, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, mit F, CN, Methoxy und/oder CF₃ substituiertes Phenyl, oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, besonders bevorzugt Pyridyl, Thienyl, Pyrrolyl, Furyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl, ganz besonders bevorzugt F, CN oder Methoxy, Phenyl, Pyridyl;

R², R³ unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkynyl substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, SiR⁴R⁵R⁶, Halogenresten, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, Carbonyl (-CO(R⁴)), Carbonylthio (-C=O(SR⁴)), Carbonyloxy (-C=O(OR⁴)), Oxycarbonyl (-OC=O(R⁴)), Thiocarbonyl (-SC=O(R⁴)), Amino (-NR⁴R⁵), OH, Pseudohalogenresten, Amido (-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), Phosphonat (-P(O)(OR⁴)₂), Phosphat (-OP(O)(OR⁴)₂), Phosphin (-PR⁴R⁵), Phosphinoxid (-P(O)R⁴)₂, Sulfat (-OS(O)₂OR⁴), Sulfoxid (-S(O)R⁴), Sulfonat (-S(O)₂OR⁴), Sulfonyl (-S(O)₂R⁴), Sulfonamid (-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, Boronsäureestern (-B(OR⁴)₂), Imino (-C=NR⁴R⁵), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

zwei benachbarte Reste R³ bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte, bevorzugt mit Methyl, Phenyl, Methoxy, SiMe₃, SiPh₃, F, CF₃ oder CN substituierte, oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R³ gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R³ an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte, bevorzugt mit Methyl, Phenyl, Methoxy, SiMe₃, SiPh₃, F, CF₃ oder CN substituierte, oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die

Reste R^3 gemeinsam mit dem Element $-G'-C-C-A-$ einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

wobei R^2 bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem C_1-C_{20} -Alkyl, das in 1-Position verzweigt ist, bevorzugt Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-Butyl oder tert-Butyl; substituiertem oder unsubstituiertem C_6 -Aryl, bevorzugt unsubstituiertem Phenyl oder Phenyl, das in 2- und/oder 6-Position substituiert ist, bevorzugt mit Methyl, Methoxy, CF_3 , CN und/oder F; besonders bevorzugt 2-Tolyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-, 2,3,4- oder 2,3,5-Trimethylphenyl; substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, Thiazol-2-yl, Oxazol-2-yl, Pyrazol-3-yl oder Imidazol-2-yl sowie den entsprechenden benzanellierten Resten; F, Cl, Br; CF_3 und CN;

R^4, R^5, R^6

unabhängig voneinander H, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6-C_{30} -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

Y S oder O;

M Ir, Os oder Pt; bevorzugt Ir(III), Os(II) oder Pt(II), besonders bevorzugt Ir(III);

K neutraler bidentater Ligand;

L monoanionischer bidentater Ligand;

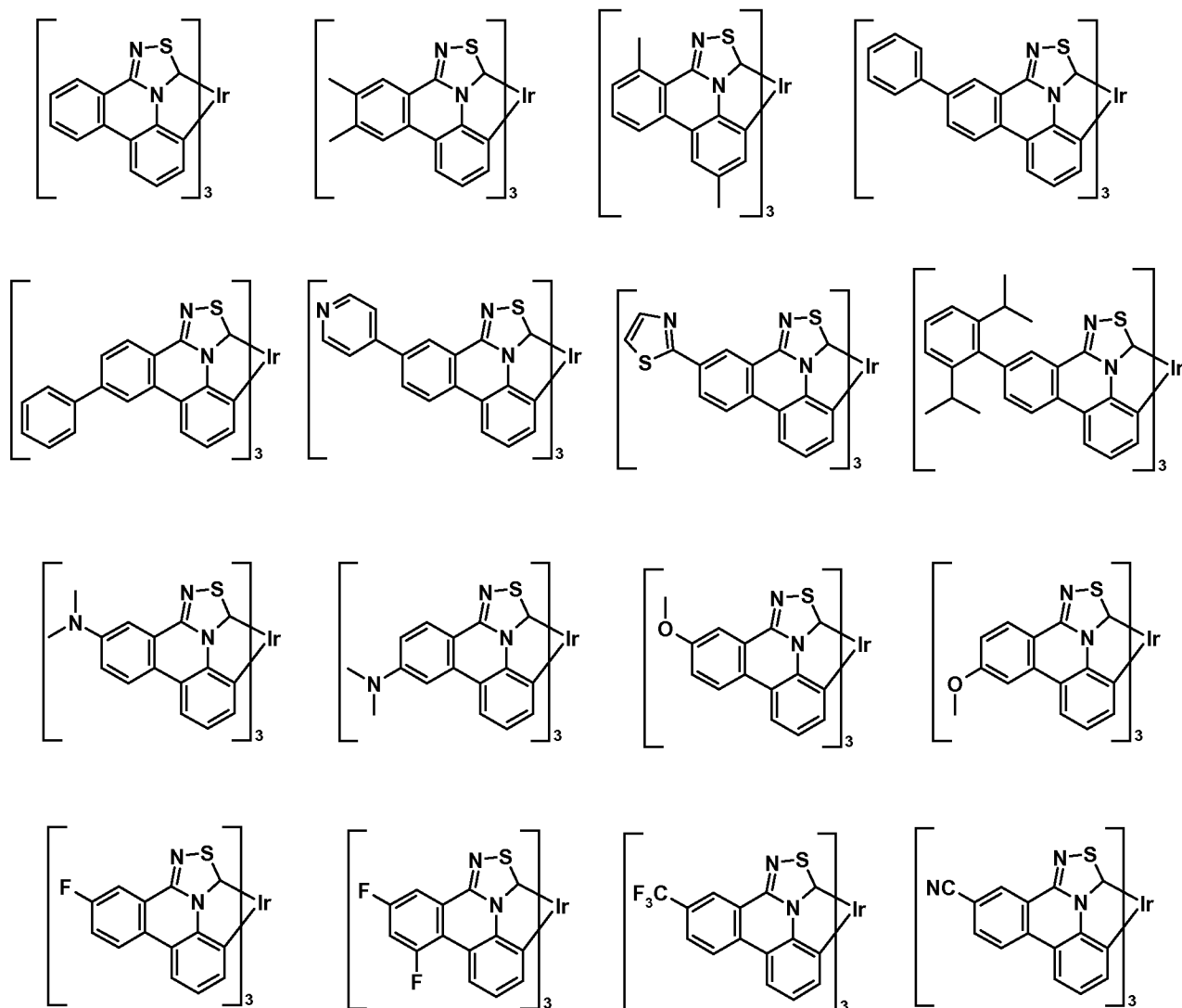
n Zahl der Carbenliganden, wobei n im Falle von Ir 3 bedeutet, im Falle von Os 2 bedeutet und im Falle von Pt 1 oder 2 bedeutet, und die Carbenliganden in dem Komplexen der Formeln Ia, Ib, Ic, und Id gleich oder verschieden sein können;

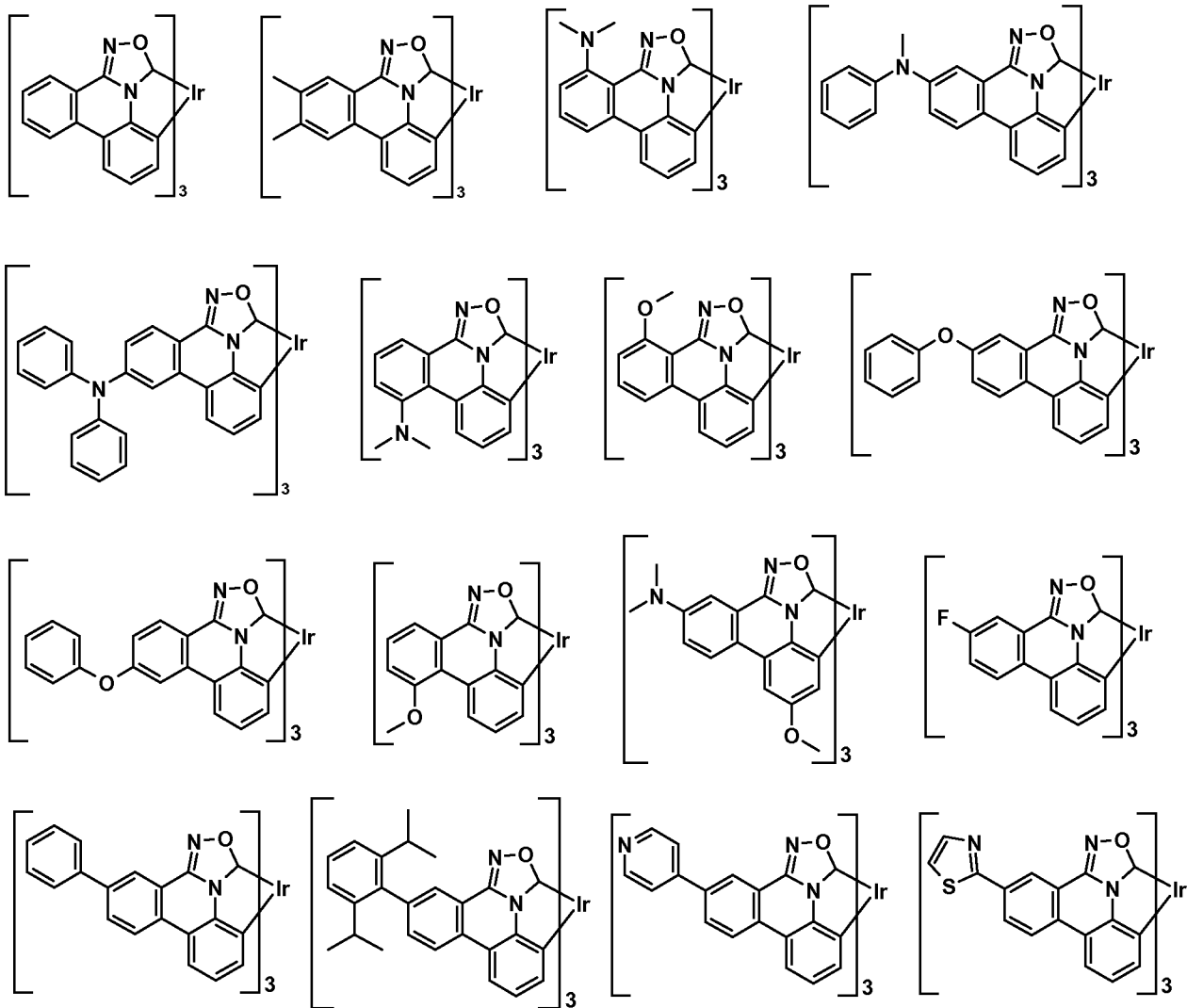
m im Falle von M = Ir oder Pt 0 und im Falle von Os 1;

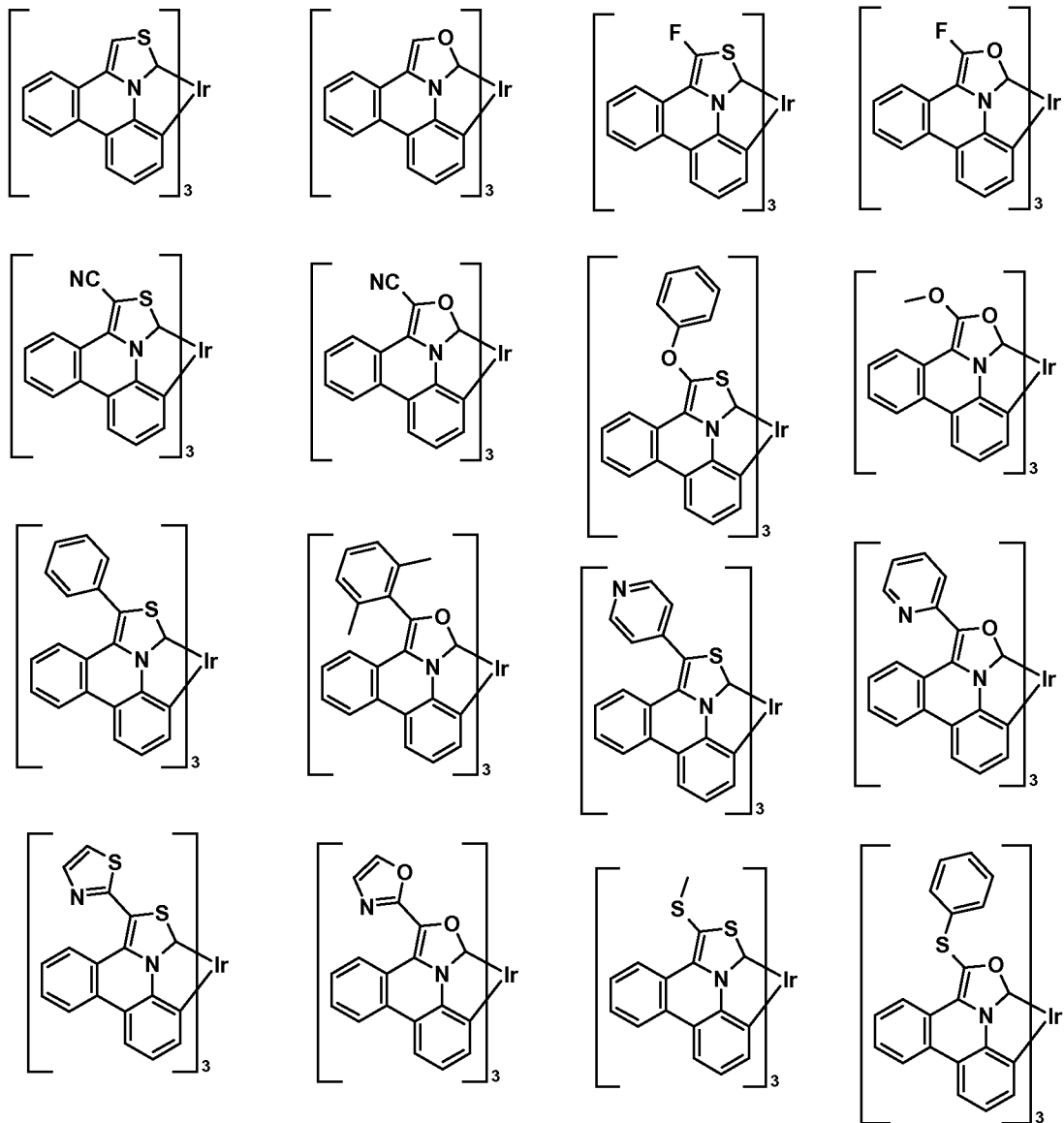
o im Falle von M = Ir oder Os und Pt, für den Fall, dass n = 2 bedeutet, 0 und im Falle von Pt, für den Fall, dass n = 1 bedeutet, 1.

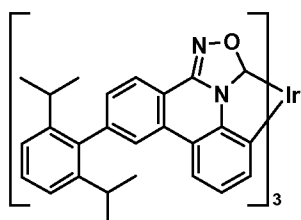
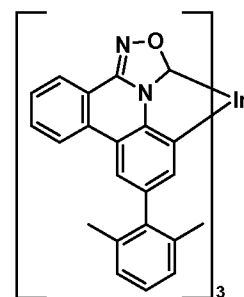
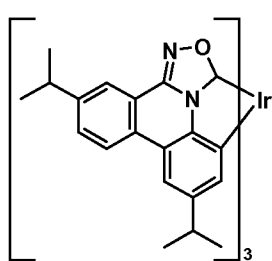
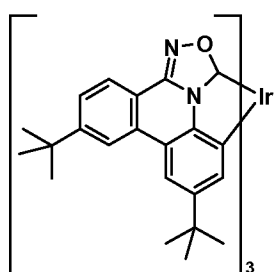
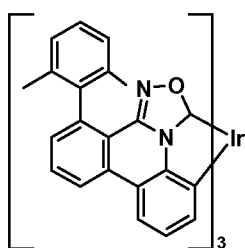
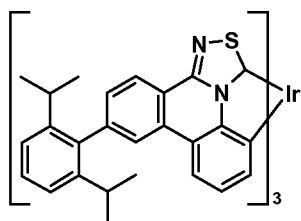
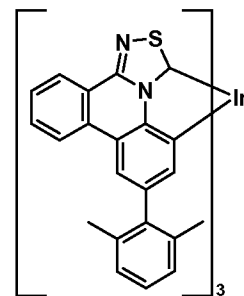
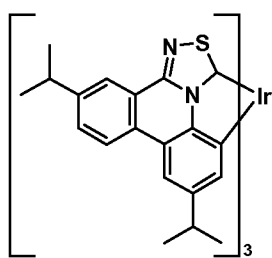
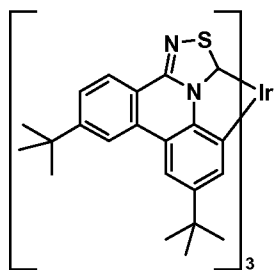
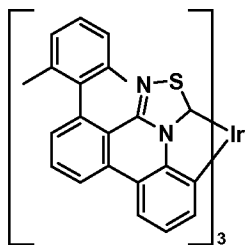
Besonders bevorzugte Reste, Gruppen und Indizes M, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A, D, G, E, A', D', G', E', Y, M, K, L, n, m und o sind vorstehend genannt. Ganz besonders bevorzugt ist M in den Carbenkomplexen der Formeln Ia, Ib, Ic und Id Ir(III), n ist 3 und m und o sind 0.

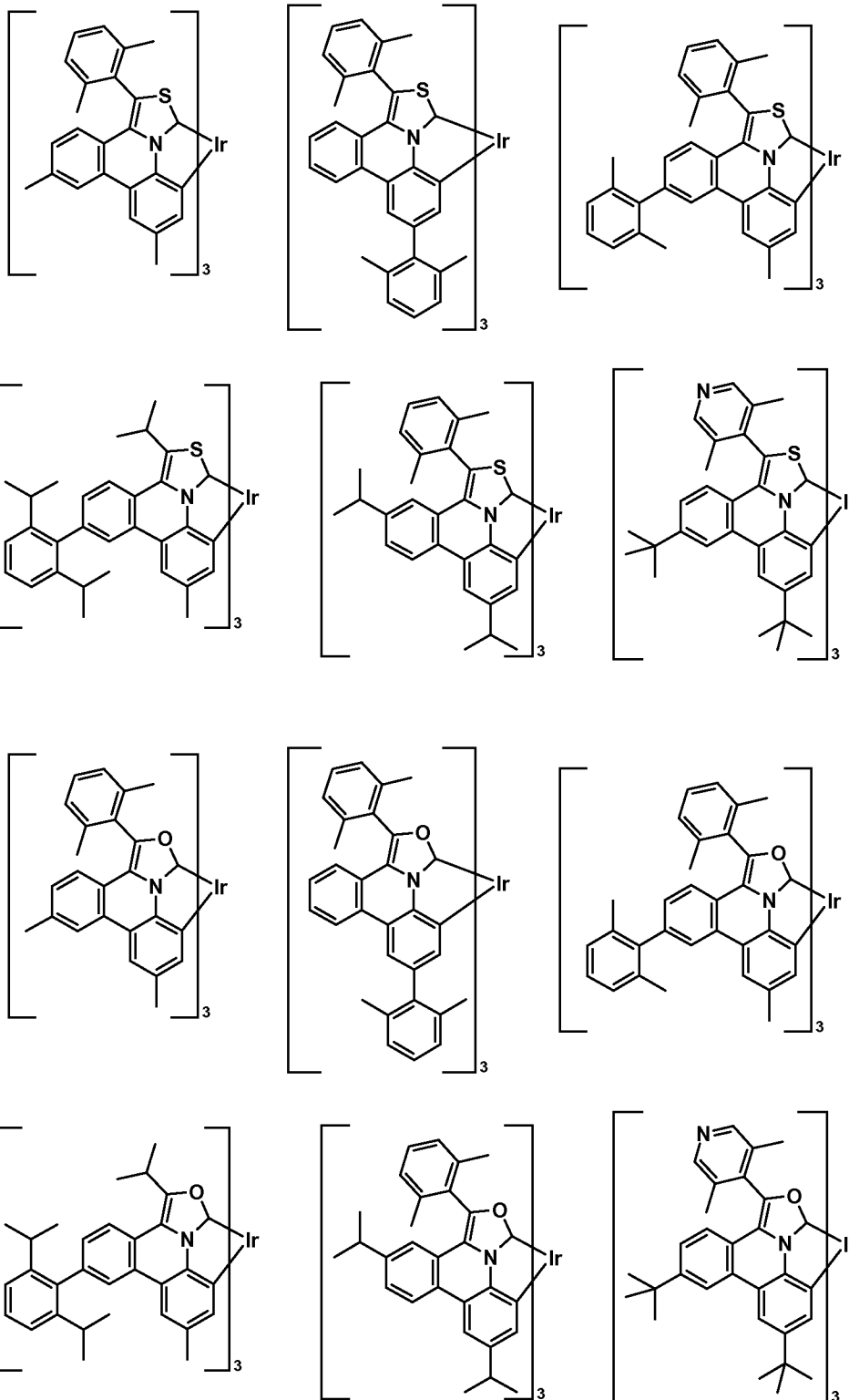
Ganz besonders bevorzugt sind Carbenkomplexe der Formeln











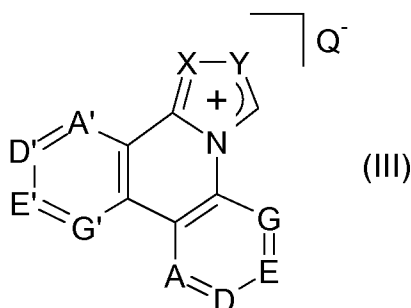
Die vorstehend genannten Verbindungen können ggf. mit einem oder mehreren weiteren Substituenten entsprechend der Definition der allgemeinen Formel I substituiert sein.

Die erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexe der Formel I können grundsätzlich analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete

Verfahren zur Herstellung von Carbenkomplexen sind zum Beispiel in den Übersichtsartikeln W. A. Hermann et al., *Advances in Organometallic Chemistry*, 2001 Vol. 48, 1 bis 69, W. A. Hermann et al., *Angew. Chem.* 1997, 109, 2256 bis 2282 und G. Bertrand et al. *Chem. Rev.* 2000, 100, 39 bis 91 und der darin zitierten Literatur aufgeführt, sowie in WO 2005/113704, WO 2005/019373 und in WO 2007/088093.

In einer Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen verbrückten cyclometallierten Carbenkomplexe der Formel I aus den Carbenliganden entsprechenden Ligandvorläufern und geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen hergestellt.

Geeignete Ligandvorläufer der Carbenliganden sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt handelt es sich um kationische Vorstufen der Carbenliganden der allgemeinen Formel III



worin

Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- ;

bedeutet; und

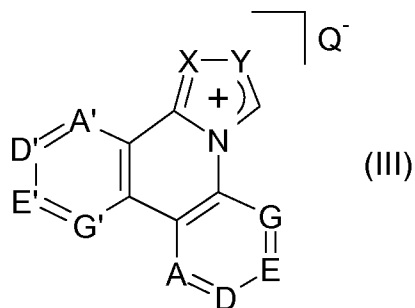
die weiteren Reste, Symbole und Indizes in dem Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

Die Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III können analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind nachstehend genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der allgemeinen Formel I, wobei die Herstellung den folgenden Schritt umfasst:

Umsetzung von mindestens einem Ligandvorläufer der allgemeinen Formel (III)

26



worin

Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- ; bedeutet;

und

die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der allgemeinen Formel II die folgenden Bedeutungen aufweisen:

X CH, CR^1 oder N;

Y S, O, PR^2 oder SiR^2_2 , bevorzugt S oder O;

A, D, G, E, A', D', G' oder E'
unabhängig voneinander CH, CR^3 oder N;

R^1 , R^2 , R^3

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_5 - C_{20} -Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_5 - C_{20} -Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkynyl substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{30} -Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_6 - C_{30} -Aryloxy, C_1 - C_{20} -Alkylthio, C_6 - C_{30} -Arylthio, $SiR^4R^5R^6$, Halogenresten, halogenierten C_1 - C_{20} -Alkylresten, Carbonyl ($-CO(R^4)$), Carbonylthio ($-C=O(SR^4)$), Carbonyloxy ($-C=O(OR^4)$), Oxycarbonyl ($-OC=O(R^4)$), Thiocarbonyl ($-SC=O(R^4)$), Amino ($-NR^4R^5$), OH, Pseudohalogenresten, Amido ($-C=O(NR^4R^5)$), $-NR^4C=O(R^5)$, Phosphonat ($-P(O)(OR^4)_2$), Phosphat ($-OP(O)(OR^4)_2$), Phosphin ($-PR^4R^5$), Phosphinoxid ($-P(O)R^4_2$), Sulfat ($-OS(O)_2OR^4$), Sulfoxid ($-S(O)R^4$), Sulfonat ($-S(O)_2OR^4$), Sulfonyl ($-S(O)_2R^4$), Sulfonamid ($-S(O)_2NR^4R^5$), NO_2 , Boronsäureestern ($-B(OR^4)_2$), Imino ($-C=NR^4R^5$), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R^1 und R^2 gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R^3 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R^3 an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit dem Element -G'-C-C-A- einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

und

R^4 , R^5 , R^6

unabhängig voneinander H, substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{30} -Aryl oder Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M, wobei M die folgenden Bedeutungen aufweist:

M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd und Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, besonders bevorzugt Os, Ru, Rh, Ir und Pt und ganz besonders bevorzugt Ir, Os und Pt.

Besonders bevorzugte Reste, Gruppen und Indizes M, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A, D, G, E, A', D', G', E', Y, M, K, L, n, m und o sind vorstehend genannt.

Gegebenenfalls erfolgt die erfindungsgemäße Umsetzung der Ligandvorläufer der Formel III mit dem Metallkomplex in Anwesenheit von geeigneten Ligandvorläufern der Liganden K und/oder L („Eintopfverfahren“), falls m und/oder o in den Carbenkomplexen der Formel I

nicht 0 bedeuten. Geeignete Ligandvorläufer der Liganden K und L sind dem Fachmann bekannt. Oder es erfolgt, falls m und/oder o nicht 0 bedeuten, eine sequentielle Umsetzung. Die sequentielle Umsetzung kann entweder durch Umsetzung des Metallkomplexes mit mindestens einem Carbenligandvorläufer der allgemeinen Formel III in einem ersten Schritt erfolgen, wobei zunächst als Zwischenstufe ein Carbenkomplex hergestellt wird, der mindestens einen Carbenliganden in cyclometallierter oder nicht-cyclometallierter Form aufweist und mindestens eine weitere Koordinationsmöglichkeit (wobei die weitere Koordinationsmöglichkeit entweder durch eine freie Koordinationsstelle am Metall M oder durch die Verdrängung anderer Liganden vorliegt) für mindestens einen weiteren bidentaten Liganden K und/oder L aufweist; oder durch Umsetzung des Metallkomplexes mit mindestens einem Ligandvorläufer für die Liganden K und/oder L in einem ersten Schritt, wobei zunächst als Zwischenstufe ein Komplex hergestellt wird, der mindestens einen Liganden K und/oder L und mindestens eine weitere Koordinationsmöglichkeit (wobei die weitere Koordinationsmöglichkeit entweder durch eine freie Koordinationsstelle am Metall M oder durch die Verdrängung anderer Liganden vorliegt) für mindestens einen bidentaten Carbenliganden aufweist. In einem auf den ersten Schritt folgenden zweiten Schritt erfolgt eine Umsetzung des jeweiligen im ersten Schritt erhaltenen Komplexes mit mindestens einem Ligandvorläufer der Liganden K und/oder L (wenn im ersten Schritt mindestens ein Carbenligandvorläufer eingesetzt wurde) bzw. mit mindestens einem Carbenligandvorläufer der allgemeinen Formel III (wenn im ersten Schritt mindestens ein Ligandvorläufer der Liganden K und/oder L eingesetzt wurde).

In dem besonders bevorzugten Fall, dass das Metall M in den erfindungsgemäßen Carbenkomplexen der Formel I Ir(III) mit einer Koordinationszahl von 6 und $n = 3$ und m und o 0 sind, erfolgt eine Umsetzung mit einem oder verschiedenen Carbenligandvorläufern der Formel III. Werden verschiedene Carbenligandvorläufer der Formel III eingesetzt, kann die Umsetzung in Form einer „Eintopfreaktion“ oder sequentiell – wie vorstehend anhand eines Carbenligandvorläufers und Ligandvorläufern für die Liganden K und L beschrieben – erfolgen. Bevorzugt sind die Carbenliganden in dem Carbenkomplex der Formel I identisch, so dass eine Umsetzung des Carbenligandvorläufers der Formel III mit einem geeigneten Metallkomplex erfolgt.

Für den ganz besonders bevorzugten Fall ($M = \text{Ir(III)}$, $n = 3$) ist die Stöchiometrie Metall : Ligandvorläufer im Allgemeinen 1:3 bis 1:9, bevorzugt 1:3 bis 1:6.

Für den Fall, dass in den erfindungsgemäßen Carbenkomplexen der Formel I ein Carbenligand vorliegt und das Metallatom Ir(III) ist ($M = \text{Ir(III)}$, $n = 1$) ist die Stöchiometrie Metall : Ligandvorläufer im Allgemeinen 1:1 bis 1:3, bevorzugt 1:1 bis 1:2.

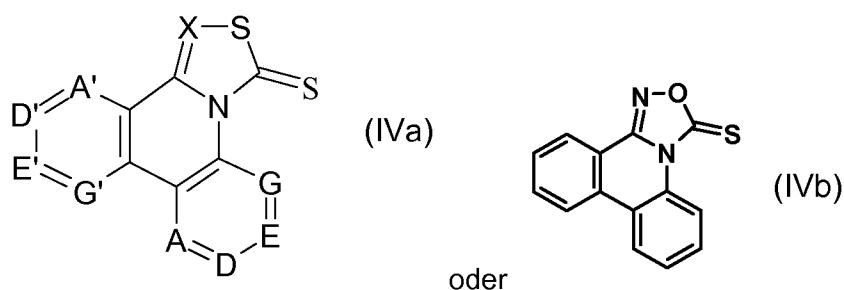
Bei dem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M handelt es sich um einen Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom

möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd und Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, besonders bevorzugt Os, Ru, Rh, Ir und Pt und ganz besonders bevorzugt Ir, Os und Pt. Bevorzugt werden Pt(II), Os(II), Ir(I) oder Ir(III) in den in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Metallkomplexen eingesetzt, wobei Ir(I) und Ir(III) besonders bevorzugt sind und Ir(I) ganz besonders bevorzugt ist. Geeignete Metallkomplexe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PtCl_2 , $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}(\text{PPh}_3)$, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}_3 \times n \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, $[\text{Os}(\text{CO})_3]_2$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $\text{OsH}_4(\text{PPh}_3)_3$, Cp_2Os , Cp^*Os , $\text{H}_2\text{OsCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{OsCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, sowie $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})]_2$, $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^2\text{-coe})_2]_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{IrCl}_3 \times n \text{ H}_2\text{O}$, $(\text{tht})_3\text{IrCl}_3$, $\text{Ir}(\eta^3\text{-Allyl})_3$, $\text{Ir}(\eta^3\text{-Methallyl})_3$, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten. Die Metallkomplexe können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden bzw. sind kommerziell erhältlich.

Bei der Herstellung von Iridium(III)-Komplexen der allgemeinen Formel I (M in Formel I ist Ir), die gemäß der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt sind, können die vorstehend genannten Iridium(I)- oder (III)-Komplexe eingesetzt werden, insbesondere $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})]_2$, $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^2\text{-coe})_2]_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{IrCl}_3 \times n \text{ H}_2\text{O}$, $(\text{tht})_3\text{IrCl}_3$, $\text{Ir}(\eta^3\text{-Allyl})_3$, $\text{Ir}(\eta^3\text{-Methallyl})_3$, wobei $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})]_2$ ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten.

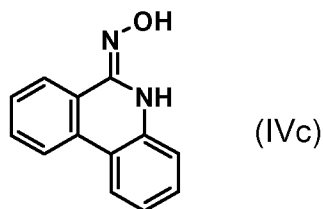
Besonders bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Umsetzung des Carbenligandvorläufers der Formel III mit dem geeigneten Metallkomplex in Anwesenheit einer Base und eines Hilfsreagenzes oder eines basischen Hilfsreagenzes, wobei das basische Hilfsreagenz bzw. das Hilfsreagenz mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Hg, Sb, Mg, B und Al enthalten, bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Umsetzung in Anwesenheit von Ag_2O . Ein geeignetes Verfahren, das entsprechend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I angewandt werden kann, ist zum Beispiel in WO 2007/088093 offenbart.

In dem Fall, wenn Y S oder O bedeutet, erfolgt die Herstellung der geeigneten Ligandvorläufer der Formel III z.B. ausgehend von Ligandvorläufern der Formel IVa oder IVb



worin die Symbole die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen, z.B. durch Desulfurierung mit H_2O_2 , wie nachstehend beispielhaft gezeigt ist.

In dem Fall, wenn Y O bedeutet, kann die Herstellung der geeigneten Ligandvorläufer der Formel III des Weiteren z.B. ausgehend von Ligandvorläufern der Formel IVc erfolgen:



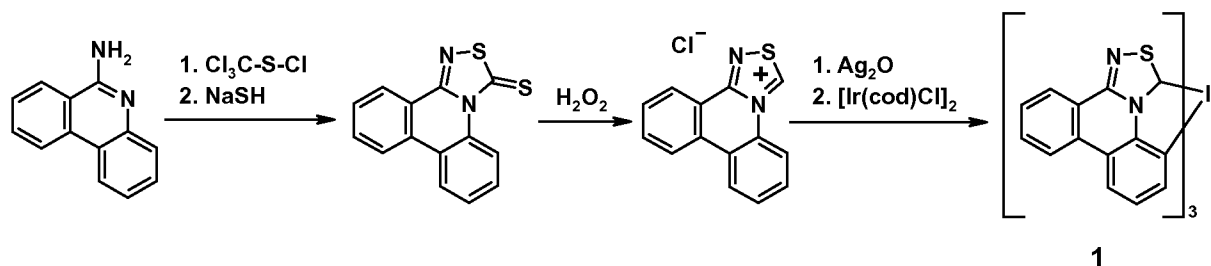
worin die Symbole die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen, z.B. durch Cyclisierung.

Carbenkomplexe der Formel I, worin Y PR^2 oder SiR^2_2 bedeutet, können gemäß entsprechenden Verfahren hergestellt werden.

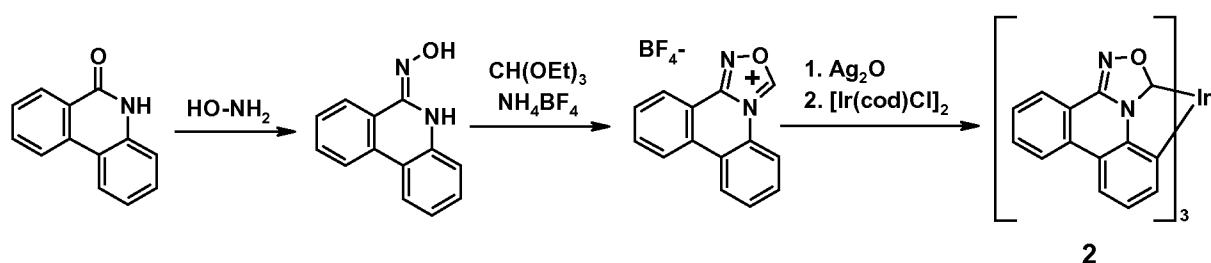
Die vorstehend genannte Verbindung der Formeln IVa, IVb und IVc können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei geeignete Verfahren, die in Abhängigkeit der herzustellenden Verbindungen der Formeln IVa, IVb und IVc gegebenenfalls gemäß den Kenntnissen des Fachmanns angepasst werden, z.B. in Reese, *J. Chem. Soc.* **1958**, 895; F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J.-M. Vierfond, A.-S. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4705 und A.G. Mikhailovskii, V.S. Shklyayev, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1992**, 445 genannt sind.

Im Folgenden sind beispielhaft Herstellungsverfahren zur Herstellung von ganz besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Carbenkomplexen der Formel I dargestellt, wobei die unten stehenden Beispiele die Herstellung geeigneter Verbindungen der Formeln IVa, IVb und IVc sowie die Herstellung geeigneter Ligandvorläufer der Formel III ausgehend von kommerziell erhältlichen bzw. nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellbaren Verbindungen umfassen. Die in den nachstehenden Beispielen genannten Verbindungen sind beispielhaft und können entsprechend dem Substitutionsmuster der Verbindungen der Formel I substituiert sein und/oder in ihren Ringsystemen entsprechend den Verbindungen der Formel I Heteroatome aufweisen.

Synthese eines Thiadiazolophenanthridin-basierten Komplexes **1** aus 6-Aminophenanthridin (a) Reese, *J. Chem. Soc.* **1958**, 895; b) F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J.-M. Vierfond, A.-S. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4705):



Synthese eines Oxadiazolophenantridin-basierten Komplexes **2**:



Im Anschluss an die Umsetzung wird der erfindungsgemäße cyclometallierte verbrückte Carbenkomplex der Formel I nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgearbeitet und ggf. gereinigt. Üblicherweise erfolgen die Aufarbeitung und Reinigung durch Extraktion, Säulenchromatographie und/oder Umkristallisation gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I eignen sich hervorragend als phosphoreszierende Emittersubstanzen, da sie eine Emission (Elektrolumineszenz) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, bevorzugt im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums, aufweisen. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I als Emittersubstanzen ist es möglich, Verbindungen bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz guter Effizienz zeigen, wobei sich die erfindungsgemäßen Carbenkomplexe durch eine gute Stabilität im Device auszeichnen. Dabei ist die Quantenausbeute hoch.

Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I als Elektronen-, Excitonen- oder Lochblocker oder Lochleiter, Elektronenleiter, Lochinjektionsschicht oder Matrixmaterial in OLEDs geeignet, im Allgemeinen in Abhängigkeit von den eingesetzten Liganden und dem eingesetzten Zentralmetall.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in

organischen Leuchtdioden, bevorzugt als Emittermaterial, Matrixmaterial, Ladungsblokkermaterial und/oder Ladungstransportmaterial, besonders bevorzugt als Emittermaterial, ganz besonders bevorzugt als Blauemitter.

Organische Licht-emittierende Dioden (OLEDs) sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut, z.B.:

1. Anode (1)
2. Löcher-transportierende Schicht (2)
3. Licht-emittierende Schicht (3)
4. Elektronen-transportierende Schicht (4)
5. Kathode (5)

Es ist jedoch auch möglich, dass das OLED nicht alle der genannten Schichten aufweist, zum Beispiel ist ein OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (5) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Löcher-transportierende Schicht) und (4) (Elektronen-transportierende Schicht) durch die angrenzenden Schichten übernommen werden. OLEDs, die die Schichten (1), (2), (3) und (5) bzw. die Schichten (1), (3), (4) und (5) aufweisen, sind ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I können in verschiedenen Schichten eines OLEDs eingesetzt werden. Dabei kann ein Carbenkomplex der Formel I in einer Schicht einer OLED eingesetzt werden, es ist jedoch ebenfalls möglich, dass zwei oder mehr verschiedene Carbenkomplexe der Formel I in einer oder mehreren Schichten der OLED eingesetzt werden. Z.B. kann sowohl das Emittermaterial als auch das Matrixmaterial in der Licht emittierenden Schicht der OLED einen Carbenkomplex der Formel I aufweisen, wobei der als Emittermaterial und der als Matrixmaterial eingesetzte Carbenkomplex der Formel I im Allgemeinen verschieden sind. Es ist ebenfalls möglich, dass das Emittermaterial und das Lochleitermaterial einen Carbenkomplex der Formel I aufweisen, wobei die Carbenkomplexe der Formel I im Allgemeinen verschieden sind. Weitere Kombinationen verschiedener Carbenkomplexe sind möglich und für den Fachmann zu ermitteln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine OLED enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplex der Formel I. Die erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, z.B. als Matrixmoleküle oder Emittermoleküle, besonders bevorzugt als Emittermoleküle, eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen

cyclometallierten verbrückten Carbenkomplex der Formel I, bevorzugt als Emittermolekül. Bevorzugte erfindungsgemäße cyclometallierte verbrückte Carbenkomplexe der Formel I sind vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I können in Substanz – ohne weitere Zusätze - in der Licht-emittierenden Schicht oder einer anderen Schicht des OLEDs, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich und bevorzugt, dass neben den erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexen der Formel I weitere Verbindungen in den Schichten enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplex der Formel I, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Beispielsweise kann in der Licht-emittierenden Schicht ein fluoreszierender Farbstoff anwesend sein, um die Emissionsfarbe des als Emittermoleküls eingesetzten erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexes der Formel I zu verändern. Des Weiteren kann – in einer bevorzugten Ausführungsform - ein Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Dieses Verdünnungsmaterial kann ein Polymer sein, zum Beispiel Poly(N-vinylcarbazol) oder Polysilan. Das Verdünnungsmaterial kann jedoch ebenfalls ein kleines Molekül sein, zum Beispiel 4,4'-N, N'-Dicarbazolbiphenyl (CDP=CBP) oder tertiäre aromatische Amine. Des Weiteren kann der Carbenkomplex der Formel I in der Licht emittierenden Schicht gemeinsam mit einem Matrixmaterial eingesetzt werden, wobei geeignete Matrixmaterialien nachstehend genannt sind. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I als Matrixmaterial (gemeinsam mit dem Einsatz der Carbenkomplexe der Formel I als Emittermaterial (wobei die als Matrix- und Emittermaterial eingesetzten Carbenkomplexe im Allgemeinen verschieden sind) wurde bereits vorstehend erwähnt.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten des OLEDs können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Löcher-transportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein, in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden und einer Schicht, die die Löcher von der Lochinjektionsschicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronen-transportierende Schicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektroneninjektionsschicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß, bevorzugt als Emittersubstanzen, verwendeten erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der Formel I angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Loch-transportierenden Schicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der elektronentransportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein OLED enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht. Die weiteren Schichten in dem OLED können aus einem beliebigen Material aufgebaut sein, das üblicherweise in solchen Schichten eingesetzt wird und dem Fachmann bekannt ist.

Geeignete Materialien für die vorstehend genannten Schichten (Anode, Kathode, Loch- und Elektroneninjektionsmaterialien, Loch- und Elektronentransportmaterialien und Loch- und Elektronenblockermaterialien, Matrixmaterialien, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemitter) sind dem Fachmann bekannt und z.B. in H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Ed.: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, Chapter 3, Seiten 295 bis 411 genannt.

Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metallegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle umfassen die Metalle der Gruppen 11, 4, 5 und 6 des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen 12, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO). Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können.

Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) des erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD), N, N'-Diphenyl-N, N'-Bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexan (TAPC), N, N'-Bis(4-methylphenyl)-N, N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-

4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylendiamin (PDA), α -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)-phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TTB), 4,4',4''-tris(N,N-Diphenylamino)triphenylamin (TDTA), 4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (m-MTDATA), 2,2',7,7'-tetrakis-(diphenylamino)-9,9-spirobifluoren (Spiro-TAD), 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin (TCTA) und Porphyrinverbindungen sowie Phthalocyaninen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen, PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)), bevorzugt PEDOT dotiert mit PSS (Polystyrolsulfonat), und Polyanilinen. Es ist ebenfalls möglich, Löcher transportierende Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Moleküle in Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

Geeignete Elektronentransportmaterialien für die Schicht (4) der erfindungsgemäßen OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie Tris(8-hydroxychinolato)aluminium (Alq_3) oder Bis(2-methyl-8-quinolato)-(p-phenylphenolato)aluminum (BAIq), Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie 2,9-Dimethyl, 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (DDPA = BCP) oder 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (BPhen) und Azolverbindungen wie 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazol (TAZ), 1,3-bis(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazoylphenylen (OXD7), 2,2',2''-(1,3,5-Benzoltriy)l-tris(1-phenylbenzimidazol) (TPBI). Dabei kann die Schicht (4) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Excitons an den Grenzflächen der Schichten des OLEDs zu vermeiden. Vorzugsweise verbessert die Schicht (4) die Beweglichkeit der Elektronen und reduziert ein Quenchen des Excitons.

Von den vorstehend als Lochtransportmaterialien und Elektronen transportierende Materialien genannten Materialien können einige mehrere Funktionen erfüllen. Zum Beispiel sind einige der Elektronen leitenden Materialien gleichzeitig Löcher blockende Materialien, wenn sie ein tief liegendes HOMO aufweisen.

Die Ladungstransportschichten können auch elektronisch dotiert sein, um die Transporteigenschaften der eingesetzten Materialien zu verbessern, um einerseits die Schichtdicken großzügiger zu gestalten (Vermeidung von Pinholes/Kurzschlüssen) und um andererseits die Betriebsspannung des Devices zu minimieren. Beispielsweise können die

Lochtransportmaterialien mit Elektronenakzeptoren dotiert werden, zum Beispiel können Phthalocyanine bzw. Arylamine wie TPD oder TDTA mit Tetrafluorotetracyanoquinodimethan (F4-TCNQ) dotiert werden. Die Elektronentransportmaterialien können zum Beispiel mit Alkalimetallen dotiert werden, beispielsweise Alq₃ mit Lithium. Die elektronische Dotierung ist dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-dotierte organische Schichten); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 und Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103 und K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233 offenbart.

Als Matrixmaterialien sind grundsätzlich die als Loch- und Elektronentransportmaterialien genannten Materialien sowie Carbenkomplexe, z.B. die Carbenkomplexe der Formel I oder die in WO 2005/019373 genannten Carbenkomplexe, geeignet. Besonders geeignet sind Carbazolderivate, z.B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-biphenyl (CDBP), 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzol (mCP), sowie die in den nicht vorveröffentlichten Anmeldungen mit den folgenden Aktenzeichen genannten Matrixmaterialien: PCT/EP2007/059648, EP 07 111 824.4.

In dem Fall, wenn in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLED mindestens Emittiermaterial gemeinsam mit mindestens einem Matrixmaterial eingesetzt werden, der Anteil des mindestens einen Matrixmaterials in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLED im Allgemeinen 10 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 97 Gew.-%. Der Anteil des mindestens einen Emittiermaterials in der Licht-emittierenden Schicht beträgt im Allgemeinen 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, wobei die Anteile an dem mindestens einen Matrixmaterial und dem mindestens einen Emittiermaterial 100 Gew.-% ergeben. Es ist jedoch auch möglich, dass die Licht-emittierende Schicht neben dem mindestens einen Matrixmaterial und dem mindestens einen Emittiermaterial weitere Substanzen enthält, z. B. weiteres Verdünnungsmaterial, wobei weiteres Verdünnungsmaterial vorstehend genannt wurde.

Die Kathode (5) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen Ladungsträgern dient. Die Kathode kann jedes Metall oder Nichtmetall sein, das eine geringere Arbeitsfunktion aufweist als die Anode. Geeignete Materialien für die Kathode sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe 1, zum Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe 2, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente, umfassend die Seltenerdmetalle und die Lanthanide und Aktinide. Des Weiteren können Metalle wie Aluminium, Indium, Calcium, Barium, Samarium und Magnesium sowie Kombinationen davon eingesetzt werden. Weiterhin können Lithium enthaltende

organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.

Das OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2) und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Transport der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinander anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analoger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3) und der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu erleichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen. Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:

- eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löcher-transportierenden Schicht (2);
- eine Blockschicht für Elektronen und/oder Excitonen zwischen der Löcher-transportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
- eine Blockschicht für Löcher und/oder Excitonen zwischen der Licht-emittierenden Schicht (3) und der Elektronen-transportierenden Schicht (4);
- eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (4) und der Kathode (5).

Wie bereits vorstehend erwähnt, ist es jedoch auch möglich, dass das OLED nicht alle der genannten Schichten (1) bis (5) aufweist, zum Beispiel ist ein OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (5) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Löcher-transportierende Schicht) und (4) (Elektronen-transportierende Schicht) durch die angrenzenden Schichten übernommen werden. OLEDs, die die Schichten (1), (2), (3) und (5) bzw. die Schichten (1), (3), (4) und (5) aufweisen, sind ebenfalls geeignet.

Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die einzelnen Schichten sowie geeignete OLED-Aufbauten sind dem Fachmann bekannt und z.B. in WO2005/113704 offenbart.

Des Weiteren kann jede der genannten Schichten des erfindungsgemäßen OLEDs aus zwei oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Des Weiteren ist es möglich, dass einige oder alle der Schichten (1), (2), (3), (4) und (5) oberflächenbehandelt sind, um die Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen OLEDs kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird das OLED durch aufeinander folgende Dampfabcheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas oder Polymerfilme. Zur Dampfabcheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische Verdampfung, Chemical Vapor Deposition und andere. In einem alternativen Verfahren können die organischen Schichten aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln beschichtet werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungstechniken angewendet werden. Zusammensetzungen, die neben dem mindestens einen erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplex der Formel I ein polymeres Material in einer der Schichten des OLEDs, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, aufweisen, werden im Allgemeinen mittels lösungsverarbeitenden Verfahren als Schicht aufgebracht.

Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (2) 500 bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (3) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (4) 10 bis 1000 Å, bevorzugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (5) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Kathode (7) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in dem erfindungsgemäßen OLED und somit das Emissionsspektrum des OLED können durch die relative Dicke jeder Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone in der Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in dem OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann bekannt.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in mindestens einer Schicht des erfindungsgemäßen OLEDs, bevorzugt als Emittiermolekül in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs, können OLEDs mit hoher Effizienz und langer Lebensdauer erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können hoch effiziente Kathoden wie Ca, Ba oder LiF

eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue Löcher-transportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder eine Erhöhung der externen Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, worin Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen sowie Beleuchtungsmitteln. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschirme von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bildschirme in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen. Beleuchtungsmittel sind zum Beispiel Hintergrundbeleuchtungen von LCDs, Leuchtflächen, z.B. leuchtende Tapeten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in diesen inversen OLEDs wiederum in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I können neben dem Einsatz in OLEDs als Färbemittel eingesetzt werden, die bei Einstrahlung von Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren (Photolumineszenz).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I zur Massenfärbung polymerer Materialien.

Geeignete polymere Materialien sind Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyimide, Polybenzimidazole, Melaminharze, Silikone, Polyester, Polyether, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien, Polyisopren bzw. die Copolymere der aufgeführten Monomere.

Des Weiteren können die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in den folgenden Anwendungen eingesetzt werden:

- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als oder in Küpenfarbstoffe(n), zum Beispiel zur Färbung von Naturstoffen, Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (zum Beispiel Rosshaar) und deren Umwandlungsprodukte wie zum Beispiel die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon)
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbmittel, zum Beispiel zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Pigmentfarbstoffe, zum Beispiel zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Pigmente in der Elektrophotographie: zum Beispiel für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und gegebenenfalls auch die Lumineszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Zusatz zu anderen Farben, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser

Gegenstände über die Lumineszenz, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, zum Beispiel auch für das Recycling von Kunststoffen.

- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Lumineszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I zur Frequenzumsetzung von Licht, zum Beispiel um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, zum Beispiel in passiven Anzeigeelementen, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als lumineszierende Tinte.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I für Feststoff-Lumineszenz-Markierungen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I für dekorative Zwecke.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I zu Tracer-Zwecken, zum Beispiel in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebervalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Lumineszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschocke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 (1985) 361).

- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Lumineszenzfarbstoffe in Szintillatoren.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Lumineszenz-Solarkollektoren (siehe Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716).
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Lumineszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26 (1977) 6).
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, zum Beispiel bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Photoleitern.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, zum Beispiel in Lumineszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.

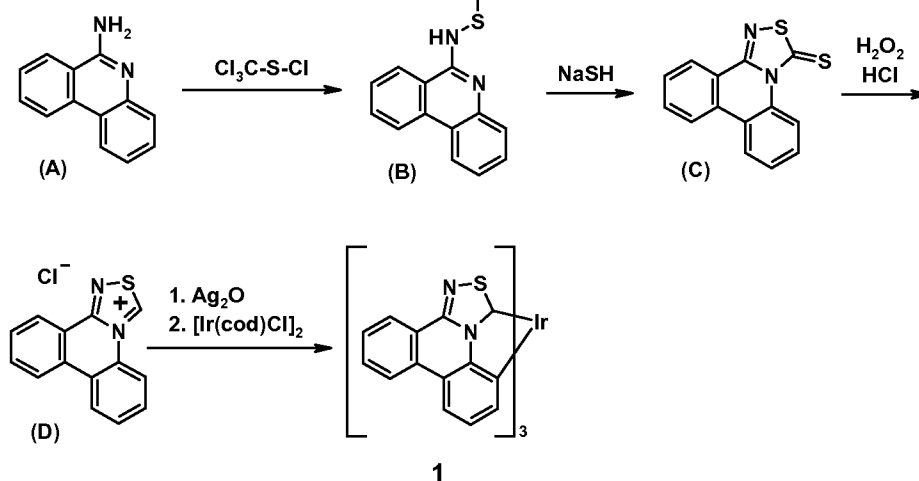
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern zum Beispiel in Form einer Epitaxie.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, zum Beispiel in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Lumineszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, zum Beispiel für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifachung von Laserlicht.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Rheologieverbesserer.
- Anwendung der erfindungsgemäßen cyclometallierten verbrückten Carbenkomplexe der Formel I als Farbstoffe in photovoltaischen Anordnungen zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Komplexe mit Thiadiazolophenanthridin-Liganden (1)

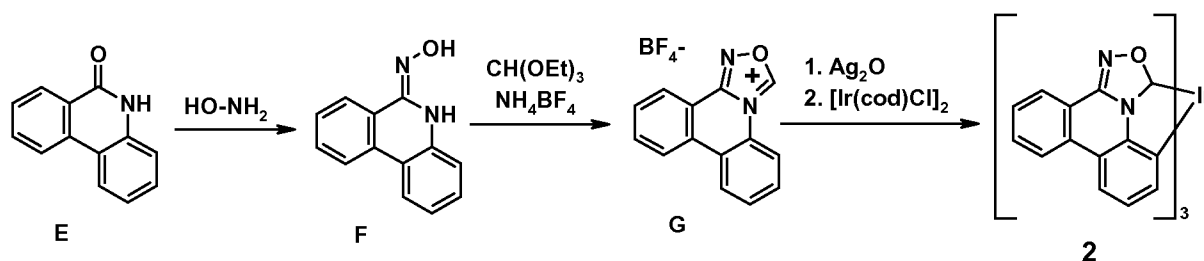
44



6-Aminophenanthridin (a) Reese, *J. Chem. Soc.* **1958**, 895; b) F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J.-M. Vierfond, A.-S. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4705) (**A**) wird durch Umsetzung mit Trichlormethansulfenylchlorid ($\text{Cl}_3\text{C-S-Cl}$, Na_2CO_3 , Et_2O , H_2O) (analog zu: J.A. Mitchell, D.H. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 499) in 6-Trichlormethylthioaminophenanthridin (**B**) überführt. Die Cyclisierung zum 1,2,4-Thiadiazolo[4,3-f]phenanthridin-5-thion (**C**) gelingt mit Natriumhydrosulfid NaSH (analog zu: K.T. Potts, R. Armbruster, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1846). Durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid in saurer wässriger Lösung (analog zu: a) A. Takamizawa, H. Harada, *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, 22, 2818; b) J.L. Charlton et al., *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 302; c) Y. Yano, Y. Tamura, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 740) erhält man das 1,2,4-Thiadiazolo[4,3-f]phenanthridinium-chlorid (**D**), welches gemäß dem in WO 2007/088093 offenbarten Verfahren (Methode B zur Komplexsynthese) (Ag_2O , $\text{MeOH} \rightarrow [\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, Mesitylen) zum Komplex **1** umgesetzt wird.

ESI-MS: $m/z = 898$ (ber. für $\text{M}+\text{H}^+$: 898).

Komplexe mit Oxadiazolophenanthridin-Liganden (**2**)



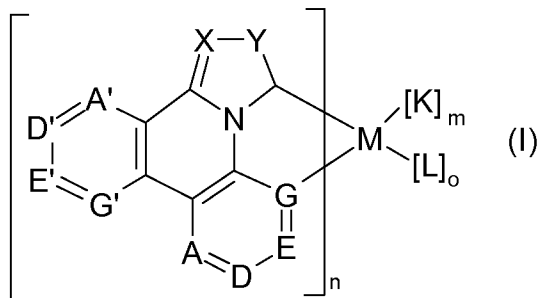
6(5H)-Phenanthridinon **E** wird mit Hydroxylamin in das Oxim **F** überführt (analog zu: Baltrushis, R. S.; Mitskyavichyus, V. Yu.; Bilinskaite, I. Ch.; Zolotoyabko, R. M.; Liepin'sh, E. E.; *Chem.*

Heterocycl. Compd. 1990, 26, 918). Die Cyclisierung zum 1,2,4-Oxadiazolo[4,3-f]phenanthridinium-Salz **G** gelingt mit Triethylorthoformiat und Ammoniumtetrafluoroborat (analog zu WO 2005/019373). Dieser Ligandprecursor wird gemäß dem in WO 2007/088093 offenbarten Verfahren (Methode B zur Komplexsynthese) (Ag_2O , MeOH \rightarrow $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, Mesitylen) zum Komplex **2** umgesetzt.

ESI-MS: $m/z = 850$ (ber. für $\text{M}+\text{H}^+$: 850).

Patentansprüche

1. Cyclometallierte Carbenkomplexe der allgemeinen Formel (I)



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd und Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, besonders bevorzugt Os, Ru, Rh, Ir und Pt und ganz besonders bevorzugt Ir, Os und Pt;

K neutraler mono- oder bidentater Ligand;

L mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder didentat sein kann;

X CH, CR¹ oder N;

Y S, O, PR² oder SiR²₂;

A, D, G, E, A', D', G' oder E'
unabhängig voneinander CH, CR³ oder N;

R¹, R², R³

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkinyl substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, SiR⁴R⁵R⁶,

Halogenresten, halogenierten C_1 - C_{20} -Alkylresten, Carbonyl ($-CO(R^4)$), Carbonylthio ($-C=O(SR^4)$), Carbonyloxy ($-C=O(OR^4)$), Oxycarbonyl ($-OC=O(R^4)$), Thiocarbonyl ($-SC=O(R^4)$), Amino ($-NR^4R^5$), OH, Pseudohalogenresten, Amido ($-C=O(NR^4R^5)$), $-NR^4C=O(R^5)$, Phosphonat ($-P(O)(OR^4)_2$), Phosphat ($-OP(O)(OR^4)_2$), Phosphin ($-PR^4R^5$), Phosphinoxid ($-P(O)R^4_2$), Sulfat ($-OS(O)_2OR^4$), Sulfoxid ($-S(O)R^4$), Sulfonat ($-S(O)_2OR^4$), Sulfonyl ($-S(O)_2R^4$), Sulfonamid ($-S(O)_2NR^4R^5$), NO_2 , Boronsäureestern ($-B(OR^4)_2$), Imino ($-C=NR^4R^5$), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R^1 und R^2 gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R^3 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R^3 an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit dem Element $-G'-C-C-A-$ einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

R^4, R^5, R^6

unabhängig voneinander H, substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{30} -Aryl oder Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

- n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können;
- m Zahl der Liganden K, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann, und die Liganden K bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;
- o Zahl der Liganden L, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann, und die Liganden L bei $o > 1$ gleich oder verschieden sein können;

wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähigkeit der Liganden L und K sowie von der Ladung des Liganden L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist.

2. Carbenkomplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

M Ir(III),

n 3, und

m, o 0 bedeuten.

3. Carbenkomplexe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R^1, R^2, R^3

unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem C_1 - C_{20} -Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem C_2 - C_{20} -Alkenyl, substituiertem oder unsubstituiertem C_2 - C_{20} -Alkinyl, substituiertem oder C_6 - C_{30} -Aryl, substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_6 - C_{30} -Aryloxy, C_1 - C_{20} -Alkylthio, C_6 - C_{30} -Arylthio, $SiR^4R^5R^6$, Halogenresten, halogenierten C_1 - C_{20} -Alkylresten und Pseudohalogenresten; besonders bevorzugt sind R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, substituiertem oder unsubstituiertem C_6 - C_{30} -Aryl, bevorzugt substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, besonders bevorzugt unsubstituiertem Phenyl, Toly, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, mit F, CN, Methoxy und/oder CF_3 substituiertem Phenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, bevorzugt substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, besonders bevorzugt Pyridyl, Thienyl, Pyrrolyl, Furyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, C_6 - C_{30} -Aryloxy, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, C_1 - C_{20} -Alkylthio, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkylthio, besonders bevorzugt SCH_3 , C_6 - C_{30} -Arylthio, bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Arylthio, besonders bevorzugt SPh, $SiR^4R^5R^6$, bevorzugt $SiMe_3$ oder $SiPh_3$, Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, halogenierten C_1 - C_{20} -Alkylresten, bevorzugt halogenierten C_1 - C_{10} -Alkylresten, besonders bevorzugt CF_3 , und Pseudohalogenresten, bevorzugt CN;

oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte mit Methyl, Methoxy, SiMe_3 , SiPh_3 , F, CF_3 oder CN substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, so dass die Reste R^1 und R^2 gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R^3 bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte mit Methyl, Phenyl, Methoxy, SiMe_3 , SiPh_3 , F, CF_3 oder CN substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden

oder

die Reste R^3 an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte mit Methyl, Phenyl, Methoxy, SiMe_3 , SiPh_3 , F, CF_3 oder CN substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit dem Element -G'-C-C-A- einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

4. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, das in 1-Position verzweigt ist, bevorzugt Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-Butyl oder tert-Butyl; substituiertem oder unsubstituiertem C_6 -Aryl, bevorzugt unsubstituiertem Phenyl oder Phenyl, das in 2- und/oder 6-Position substituiert ist, bevorzugt mit Methyl, Methoxy, CF_3 , CN und/oder F; besonders bevorzugt 2-Tolyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-, 2,3,4- oder 2,3,5-Trimethylphenyl; substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, Thiazol-2-yl, Oxazol-2-yl, Pyrazol-3-yl oder Imidazol-2-yl sowie den entsprechenden benzanellierten Resten.; F, Cl, Br; CF_3 und CN.

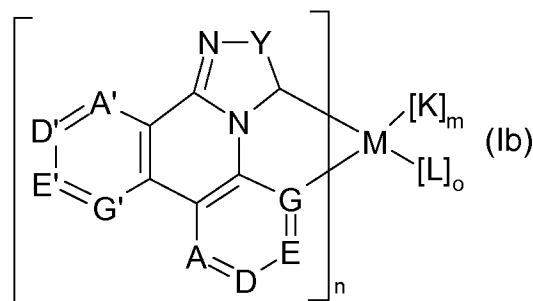
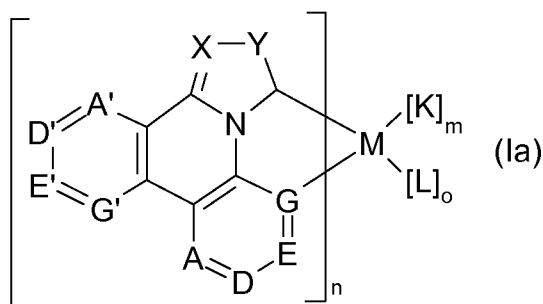
5. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

X CH oder N, bevorzugt N, und

Y S, O, PR^2 oder SiR^2_2 , bevorzugt S oder O;

bedeuten.

6. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 A, D, G, E, A', D', G' und E'
 CH oder CR³, bevorzugt CH bedeuten.
7. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin bedeuten:

A, D, G, E, A', D', G' und E'

unabhängig voneinander CH, CR³ oder N, bevorzugt CH oder CR³, besonders bevorzugt CH;

R¹ F, CN, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen, bevorzugt F, CN, C₁- bis C₄-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, C₁- bis C₄-Alkylthio, besonders bevorzugt SCH₃, C₆- bis C₁₀-Arylthio, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, besonders bevorzugt unsubstituiertes Phenyl, Toly, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, mit F, CN, Methoxy und/oder CF₃ substituiertes Phenyl, oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, besonders bevorzugt Pyridyl, Thienyl, Pyrrolyl, Furyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl, ganz besonders bevorzugt F, CN oder Methoxy, Phenyl, Pyridyl,

X CH oder CR¹ ;

R², R³ unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes

Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, SiR⁴R⁵R⁶, Halogenresten, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, Carbonyl (-CO(R⁴)), Carbonylthio (-C=O(SR⁴)), Carbonyloxy (-C=O(OR⁴)), Oxycarbonyl (-OC=O(R⁴)), Thiocarbonyl (-SC=O(R⁴)), Amino (-NR⁴R⁵), OH, Pseudohalogenresten, Amido (-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), Phosphonat (-P(O)(OR⁴)₂), Phosphat (-OP(O)(OR⁴)₂), Phosphin (-PR⁴R⁵), Phosphinoxid (-P(O)R⁴₂), Sulfat (-OS(O)₂OR⁴), Sulfoxid (-S(O)R⁴), Sulfonat (-S(O)₂OR⁴), Sulfonyl (-S(O)₂R⁴), Sulfonamid (-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, Boronsäureestern (-B(OR⁴)₂), Imino (-C=NR⁴R⁵), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

R¹ und R² bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R¹ und R² gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R³ bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R³ gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R³ an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die Reste R³ gemeinsam mit dem Element -G'-C-C-A- einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

wobei R² bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem C₁-C₂₀-Alkyl, das in 1-Position verzweigt ist, bevorzugt Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, sek-Butyl oder tert-Butyl; substituiertem oder unsubstituiertem C₆-Aryl, bevorzugt unsubstituiertem Phenyl oder Phenyl, das in 2- und/oder 6-Position substituiert ist, bevorzugt mit Methyl, Methoxy, CF₃, CN und/oder F; besonders bevorzugt 2-Tolyl, 2-Methoxyphenyl, 2-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-, 2,3,4- oder 2,3,5-

Trimethylphenyl; substituiertem oder unsubstituiertem Heteroaryl mit 5 bis 13 Ringatomen, bevorzugt Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, Thiophen-2-yl, Thiophen-3-yl, Pyrrol-2-yl, Pyrrol-3-yl, Furan-2-yl, Furan-3-yl, Thiazol-2-yl, Oxazol-2-yl, Pyrazol-3-yl oder Imidazol-2-yl sowie den entsprechenden benzanellierten Resten; F, Cl, Br; CF₃ und CN;

R⁴, R⁵, R⁶

unabhängig voneinander H, substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

Y S oder O, bevorzugt S;

M Ir, Os oder Pt;

K neutraler bidentater Ligand;

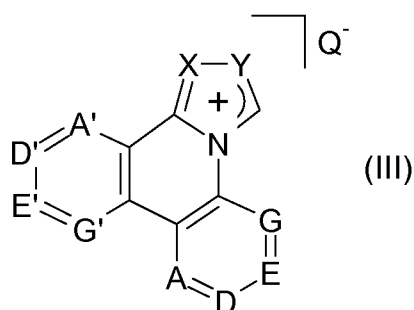
L monoanionischer bidentater Ligand;

n Zahl der Carbenliganden, wobei n im Falle von Ir 3 bedeutet, im Falle von Os 2 bedeutet und im Falle von Pt 1 oder 2 bedeutet, und die Carbenliganden in dem Komplexen der Formeln Ia, Ib, Ic, und Id gleich oder verschieden sein können;

m im Falle von M = Ir oder Pt 0 und im Falle von Os 1;

o im Falle von M = Ir oder Os und Pt, für den Fall, dass n = 2 bedeutet, 0 und im Falle von Pt, für den Fall, dass n = 1 bedeutet, 1.

8. Verfahren zur Herstellung von Carbenkomplexen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend die Umsetzung von mindestens einem Ligandvorläufer der Formel (III)



worin

Q⁻ ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF₄⁻, BPh₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₆⁻;

bedeutet;

und

die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der allgemeinen Formel II die folgenden Bedeutungen aufweisen:

X CH, CR¹ oder N;

Y S, O, PR² oder SiR²₂, bevorzugt S oder O,;

A, D, G, E, A', D', G' oder E'

unabhängig voneinander CH, CR³ oder N;

R¹, R², R³

unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₅-C₂₀-Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes Heterocycloalkenyl mit 5 bis 30 Ringatomen, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkynyl substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₃₀-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₃₀-Aryloxy, C₁-C₂₀-Alkylthio, C₆-C₃₀-Arylthio, SiR⁴R⁵R⁶, Halogenresten, halogenierten C₁-C₂₀-Alkylresten, Carbonyl (-CO(R⁴)), Carbonylthio (-C=O(SR⁴)), Carbonyloxy (-C=O(OR⁴)), Oxycarbonyl (-OC=O(R⁴)), Thiocarbonyl (-SC=O(R⁴)), Amino (-NR⁴R⁵), OH, Pseudohalogenresten, Amido (-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), Phosphonat (-P(O)(OR⁴)₂), Phosphat (-OP(O)(OR⁴)₂), Phosphin (-PR⁴R⁵), Phosphinoxid (-P(O)R⁴₂), Sulfat (-OS(O)₂OR⁴), Sulfoxid (-S(O)R⁴), Sulfonat (-S(O)₂OR⁴), Sulfonyl (-S(O)₂R⁴), Sulfonamid (-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, Boronsäureestern (-B(OR⁴)₂), Imino (-C=NR⁴R⁵), Boranresten, Stannatresten, Hydrazinresten, Hydrazonresten, Oximresten, Nitroso-Gruppen, Diazo-Gruppen, Vinylgruppen, Sulfoximinen, Alanen, Germanen, Boroxinen und Borazinen;

oder

R¹ und R² bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so dass die Reste R¹ und R² gemeinsam mit der Gruppe X-Y einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

zwei benachbarte Reste R³ bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 3 bis 6 Atomen, so

dass die Reste R^3 gemeinsam mit einem der Elemente A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden;

oder

die Reste R^3 an den Positionen G' und A bilden gemeinsam eine gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Brücke aus 1 bis 4 Atomen, so dass die Reste R^3 gemeinsam mit dem Element -G'-C-C-A- einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden; und

R^4, R^5, R^6

unabhängig voneinander H, substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{30} -Aryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl mit 5 bis 30 Ringatomen;

mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M, wobei M die folgenden Bedeutungen aufweist:

M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, den Lanthaniden und IIIA des Periodensystems der Elemente (CAS-Version) in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd und Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, besonders bevorzugt Os, Ru, Rh, Ir und Pt und ganz besonders bevorzugt Ir, Os und Pt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall M Ir, Os oder Pt eingesetzt wird.
10. Verwendung von Carbenkomplexen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 oder 9 in organischen Leuchtdioden, bevorzugt als Emitttermaterial, Matrixmaterial, Ladungsblokkermaterial und/oder Ladungstransportmaterial, besonders bevorzugt als Emitttermaterial, ganz besonders bevorzugt als Blauemitter.
11. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens einen Carbenkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 oder 9.
12. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Carbenkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 oder 9.
13. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens eine Licht-emittierende Schicht nach Anspruch 12.

14. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen sowie Beleuchtungsmitteln enthaltend mindestens eine organische Leuchtdiode gemäß Anspruch 11 oder 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/064074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F15/00 C07F19/00 H01L51/00 H05B33/00

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 H05B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/095118 A (UNIVERSAL DISPLAY CORP [US]; KNOWLES DAVID B [US]; LIN CHUN [US]; MACK) 23 August 2007 (2007-08-23) cited in the application das ganze Dokument; insbesondere Anspruch 2: Verbindungen enthaltend Liganden gs1-30 und gs1-31	1-14
A	WO 2005/113704 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; UNIV PRINCETON [US]; UNIVERSAL DISPLAY) 1 December 2005 (2005-12-01) cited in the application das ganze Dokument, insbesondere Seite 52	1-14

☐ 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 document 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Januar 2009

Date of mailing of the international search report

04/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Rinkel, Bert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/064074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007095118 A	23-08-2007	EP 1981898 A2	22-10-2008
WO 2005113704 A	01-12-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/064074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F15/00 C07F19/00 H01L51/00 H05B33/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F H01L H05B

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2007/095118 A (UNIVERSAL DISPLAY CORP [US]; KNOWLES DAVID B [US]; LIN CHUN [US]; MACK) 23. August 2007 (2007-08-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument; insbesondere Anspruch 2: Verbindungen enthaltend Liganden gs1-30 und gs1-31	1-14
A	WO 2005/113704 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; UNIV PRINCETON [US]; UNIVERSAL DISPLAY) 1. Dezember 2005 (2005-12-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument, insbesondere Seite 52	1-14

☐ 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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2009

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

Rinkel, Bert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/064074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007095118 A	23-08-2007	EP 1981898 A2	22-10-2008
WO 2005113704 A	01-12-2005	KEINE	