

(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
21. April 2011 (21.04.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/044988 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/005857
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. September 2010 (24.09.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 049 587.8
16. Oktober 2009 (16.10.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **BREUNING, Esther** [DE/DE]; Potsdamer Strasse 64, 64372 Ober-Ramstadt (DE). **JOOSTEN, Dominik** [DE/DE]; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt am Main (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung : METALLKOMPLEXE

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

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



WO 2011/044988 A1

Metallkomplexe

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

15 Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Eine Verbesserung dieser OLEDs konnte dadurch erzielt werden, dass Metallkomplexe mit polypodalem Liganden bzw. Kryptate eingesetzt wurden, wodurch die Komplexe eine höhere thermische Stabilität auf-
20 weisen, was zu einer höheren Lebensdauer der OLEDs führt (WO 04/081017, WO 05/113563, WO 06/008069). Auch hier sind jedoch noch weitere Verbesserungen wünschenswert.

25 Aus dem Stand der Technik sind weiterhin Iridiumkomplexe bekannt, welche als Liganden Imidazophenanthridin-Derivate bzw. Diimidazochinazolin-Derivate enthalten (WO 07/095118). Auch hier sind noch weitere Verbesserungen hinsichtlich Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer wünschenswert.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emmitter für die Verwendung in OLEDs eignen.

35 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und gute

- 2 -

Eigenschaften in organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zeigen, insbesondere hinsichtlich der Betriebsspannung, der Effizienz und der Emissionsfarbe. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

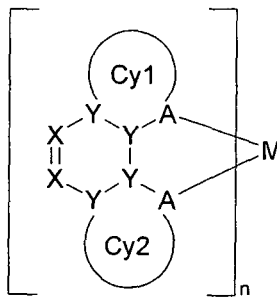
5

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



10

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2) enthält:



15

Formel (2)

20

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ein Metall;

25

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N; dabei kann zwischen den beiden Atomen Y oder zwischen den benachbarten Atomen Y und A, die in Cy1 gebunden sind, bzw. zwischen den beiden Atomen Y oder den benachbarten Atomen Y und A, die in Cy2 gebunden sind, jeweils auch eine Doppelbindung vorliegen;

30

Cy1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden zusammen mit der Gruppe A und den beiden Gruppen Y ein Sechsring oder ein Fünfring, wobei eine Gruppe Y in Cy1 für C und die andere Gruppe Y in Cy1 für N steht, wenn Cy1 einen Sechsring darstellt und wobei beide

35

- 3 -

Gruppen Y in Cy1 für C oder beide für N stehen, wenn Cy1 einen Fünfring darstellt; dabei kann Cy1 durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein;

5

dabei kann an Cy1, wenn Cy1 für einen Sechsring steht, noch eine Fünfring- oder Sechsring-Aryl- oder Heteroarylgruppe, die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, ankondensiert sein;

10

dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 mindestens eine Gruppe Z als Teil des Cyclus aufweist;

15

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C(=O), C(=S), CR₂, NR, O, S, PR oder P(=O)R, wobei mindestens eine Gruppe Z gleich C(=O), C(=S), CR₂ oder P(=O)R ist, wenn Cy1 einen Fünfring darstellt;

20

Cy2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cy1 oder ist bei jedem Auftreten zusammen mit der Gruppe A und den beiden Gruppen Y gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe, wobei beide Gruppen Y in Cy2 für C stehen, wenn Cy2 für eine Sechsring-Aryl- oder Heteroarylgruppe steht; dabei kann Cy2 durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein;

25

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

30

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

35

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, P(R¹)₂, CN, NO₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, OH, SH, O⁻, S⁻, N(R¹)⁻, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C,

- 4 -

5
10
15
20
25
30
35

$\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^1$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O , S oder CONR^1 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

15
20
25
30
35

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, CN, NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder CONR^2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere

- 5 -

benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

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

10

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

15

Anion ist ein beliebiges Anion;

n ist 1, 2 oder 3;

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

20

w ist 1, 2 oder 3;

x, y, z sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3; dabei gilt, dass $(w \cdot x) = (y \cdot z)$;

25

dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine beliebige Brücke V verknüpft sein und so ein tridentates, tetradentates, pentadentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen.

30

In der oben aufgeführten Teilstruktur der Formel (2) kann in Cy_2 auch zwischen der Gruppe A und der benachbarten Gruppe Y bzw. zwischen den beiden Gruppen Y in Cy_2 eine aromatische Bindung (Bindungsgrad 1,5) vorliegen, wenn Cy_2 für eine Aryl- oder Heteroarylgruppe steht.

35

Dabei werden die Indizes n und m so gewählt, dass die Koordinationszahl am Metall M insgesamt, je nach Metall, der für dieses Metall üblichen

Koordinationszahl entspricht. Dies ist für Übergangsmetalle je nach Metall üblicherweise die Koordinationszahl 4, 5 oder 6. Es ist generell bekannt, dass Metallkoordinationsverbindungen abhängig vom Metall und von der Oxidationsstufe des Metalls unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen, also eine unterschiedliche Anzahl von Liganden binden. Da die
5 bevorzugten Koordinationszahlen von Metallen bzw. Metallionen in verschiedenen Oxidationsstufen zum allgemeinen Fachwissen des Fachmanns auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie bzw. der Koordinationschemie gehören, ist es für den Fachmann ein Leichtes, je nach Metall und dessen Oxidationsstufe und je nach genauer Struktur des Liganden L
10 eine geeignete Anzahl Liganden zu verwenden und somit die Indizes n und m geeignet zu wählen.

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

Die Liganden können auch über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall
25 binden. Ein cyclisches Carben im Sinne dieser Erfindung ist eine cyclische Gruppe, welche über ein neutrales C-Atom an das Metall bindet. Dabei kann die cyclische Gruppe gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt sind hierbei Arduengo-Carbene, also solche Carbene, bei welchen an das
30 Carben-C-Atom zwei Stickstoffatome gebunden sind. Dabei wird ein Fünfring-Arduengo-Carben bzw. ein anderes ungesättigtes Fünfring-Carben ebenfalls als eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung angesehen.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60
35 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom

im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylengruppe oder durch eine Silylengruppe verbunden sind.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Methylpentyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-

Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methyl-
butoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen
Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit
den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über
beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein
5 kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von
Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzo-
phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzfluoranthen,
Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl,
Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren,
10 Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Mono-
benzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Iso-
truxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran,
Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzo-
thiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin,
15 Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-
7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-
imidazol, Chinoxalimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-
20 thiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin,
1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren,
1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,
Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-
carbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol,
25 Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol,
1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol,
1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol,
1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin
und Benzothiadiazol.

30

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet,
dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf
einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladungen der Liganden L und
L' so gewählt werden, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms

35

M kompensieren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt daher für die Indizes $x = y = z = 0$.

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

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht M für ein Übergangsmetall oder für ein Hauptgruppenmetall. Wenn M für ein Hauptgruppenmetall steht, dann steht es bevorzugt für ein Metall der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe, insbesondere für Zinn.

15 Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen M für ein Übergangsmetall, insbesondere für ein tetrakoordiniertes, ein pentakoordiniertes oder ein hexakoordiniertes Übergangsmetall steht, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Nickel,
20 Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold, insbesondere Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Platin, Kupfer und Gold. Ganz besonders bevorzugt sind Iridium und Platin. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den Oxidationsstufen Cr(0), Cr(II), Cr(III),
25 Cr(IV), Cr(VI), Mo(0), Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(VI), W(0), W(II), W(III), W(IV), W(VI), Re(I), Re(II), Re(III), Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Os(IV), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ir(IV), Ni(0), Ni(II), Ni(IV), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Ag(I), Ag(II), Au(I), Au(III) und Au(V); ganz besonders bevorzugt sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III),
30 Pt(II) und Cu(I), insbesondere Ir(III) und Pt(II).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist M ein tetrakoordiniertes Metall, und der Index n steht für 1 oder 2. Wenn der Index $n = 1$ ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L' , bevorzugt
35

- 10 -

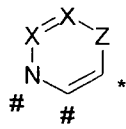
ein bidentater Ligand L', an das Metall M koordiniert. Wenn der Index $n = 2$ ist, ist der Index $m = 0$.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist M ein hexakoordiniertes Metall, und der Index n steht für 1, 2 oder 3, bevorzugt für 2 oder 3. Wenn der Index $n = 1$ ist, sind noch vier monodentate oder zwei bidentate oder ein bidentater und zwei monodentate oder ein tri-
10 dentater und ein monodentater oder ein tetradentater Ligand L', bevorzugt zwei bidentate Liganden L', an das Metall koordiniert. Wenn der Index $n = 2$ ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L',
10 bevorzugt ein bidentater Ligand L', an das Metall koordiniert. Wenn der Index $n = 3$ ist, ist der Index $m = 0$.

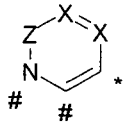
15 Die Liganden L sind bidentate Liganden, welche über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome oder über zwei Stickstoffatome an das Metall M binden. In einer bevorzugten Aus-
20 führungsform der Erfindung koordinieren die Liganden L über mindestens ein Kohlenstoffatom an das Metall M. Besonders bevorzugt koordinieren die Liganden L über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome, von denen eines ein Carben-Kohlenstoffatom
20 darstellt, an das Metall M. Bevorzugt steht daher in den Liganden L eine Gruppe A für ein Stickstoffatom und die andere Gruppe A für ein Kohlenstoffatom.

25 Cy1 in den Teilstrukturen der Formel (2) ist ein sechsgliedriger oder ein fünfgliedriger Cyclus, wobei an den sechsgliedrigen Cyclus noch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ankondensiert sein kann. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält Cy1 ein oder zwei Gruppen Z, besonders bevorzugt genau eine Gruppe Z.

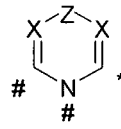
30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Cy1 ein sechsgliedriger, einfach oder zweifach ungesättigter Cyclus, d. h. der Cyclus Cy1 weist besonders bevorzugt ein oder zwei Doppelbindungen auf. Besonders bevorzugt ist Cy1 in Teilstrukturen der Formel (2) dann ausgewählt aus
35 den Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (21),



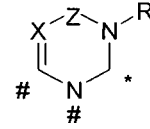
Formel (3)



Formel (4)

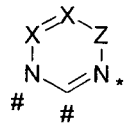


Formel (5)

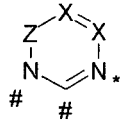


Formel (6)

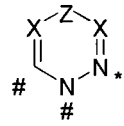
5



Formel (7)

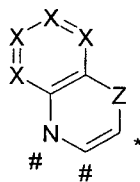


Formel (8)

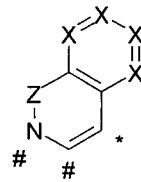


Formel (9)

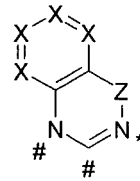
10



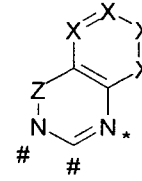
Formel (10)



Formel (11)

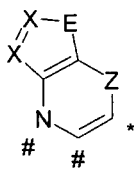


Formel (12)

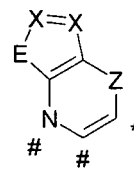


Formel (13)

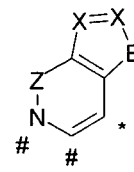
15



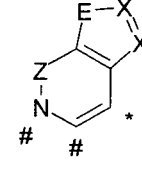
Formel (14)



Formel (15)

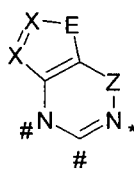


Formel (16)

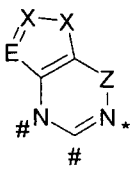


Formel (17)

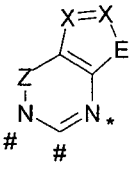
20



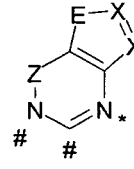
Formel (18)



Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)

25

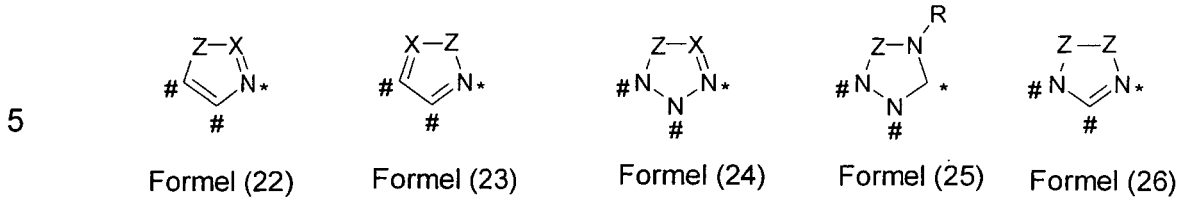
wobei E gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für S, O oder NR steht und die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben ausgeführt, und wobei * die Position der Koordination an das Metall andeutet, und wobei # die Bindung zu Cy2 bzw. zu X im Liganden L andeutet.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Cy1 ein fünfgliedriger, einfach oder zweifach ungesättigter Cyclus, d. h. der Cyclus Cy1 weist bevorzugt ein oder zwei Doppelbindungen auf. Besonders

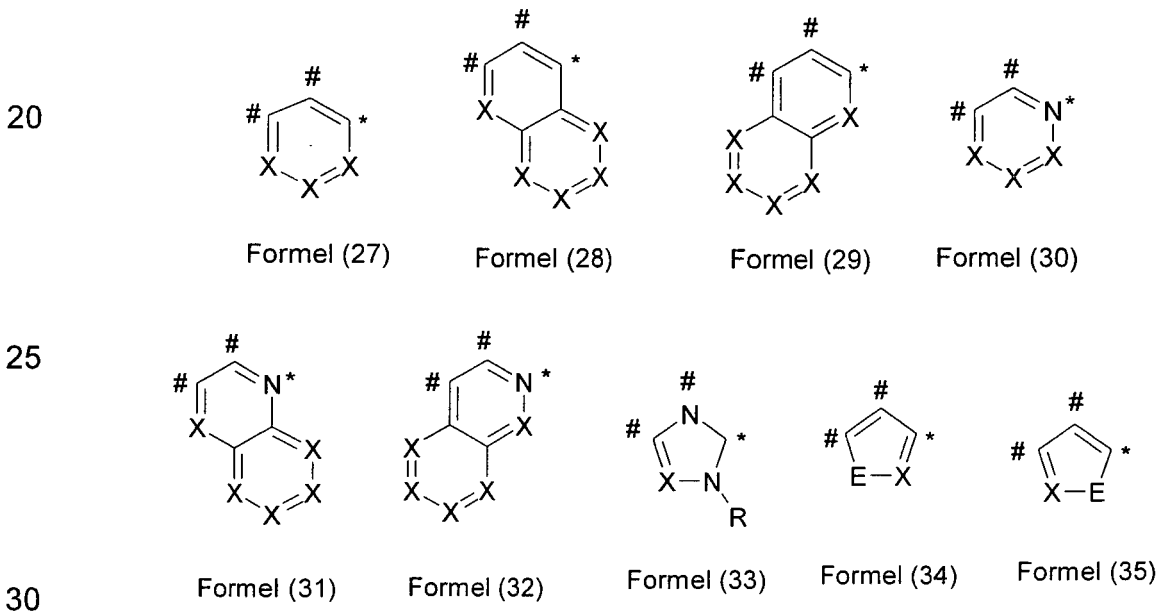
35

bevorzugt ist Cy1 in Teilstrukturen der Formel (2) dann ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (22) bis (26),

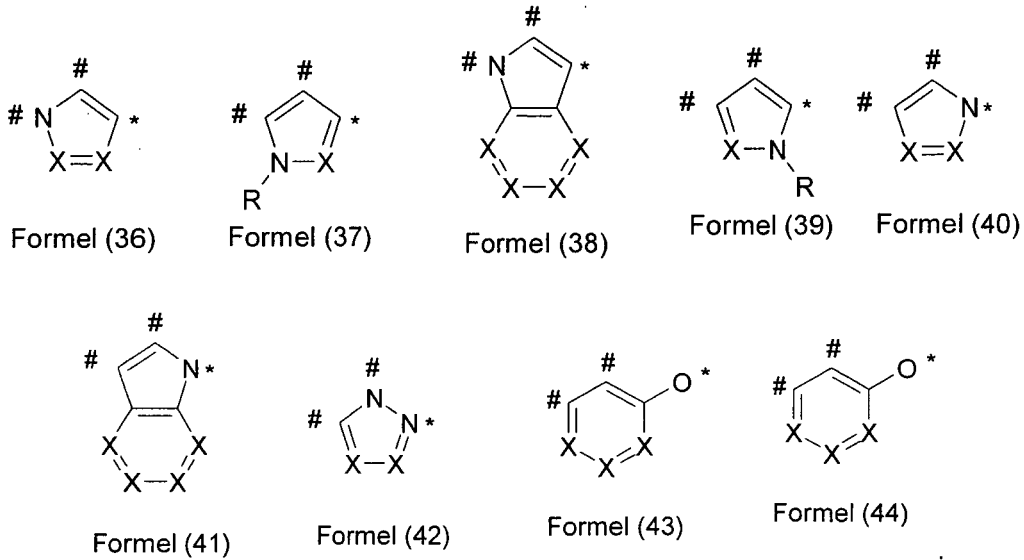


10 wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben ausgeführt, und wobei * die Position der Koordination an das Metall andeutet, und wobei # die Bindung zu Cy2 bzw. zu X im Liganden L andeutet.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Cyclus Cy2 in Teilstrukturen der Formel (2) ausgewählt aus Strukturen der oben aufgeführten Formeln (3) bis (26) oder der nachfolgend aufgeführten Formeln (27) bis (44),



- 13 -



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

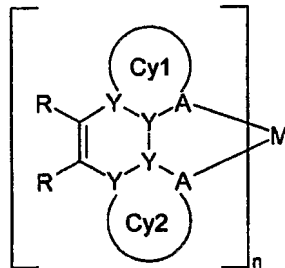
20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe X in Teilstrukturen der Formel (2) für CR. Besonders bevorzugt stehen beide Gruppen X in Teilstrukturen der Formel (2) für CR. Diese Bevorzugung gilt auch, wenn die oben ausgeführten bevorzugten Strukturen Cy1 gemäß den Formeln (3) bis (26) und/oder Cy2 gemäß den

25 Formeln (3) bis (44) verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Z, die in Cy1 gebunden ist, in den Teilstrukturen der Formel (2) sowie der Formeln (3) bis (21) für C(=O), CR₂, NR, O oder S. Besonders bevorzugt steht Z für C(=O) oder CR₂, ganz besonders bevorzugt für C(=O). Weiterhin bevorzugt steht Z in den Teilstrukturen der Formeln (22) bis (26) für C(=O) oder CR₂, besonders bevorzugt für C(=O). Wenn Z = CR₂ darstellt, dann können die beiden Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden und so ein Spirosystem bilden.

35

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Teilstruktur gemäß Formel (2) ist daher die Struktur gemäß der folgenden Formeln (45),



Formel (45)

wobei Cy1 ausgewählt ist aus den Strukturen der oben ausgeführten Formeln (3) bis (26) und Cy2 ausgewählt ist aus den Strukturen der oben ausgeführten Formeln (3) bis (44). Die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben ausgeführten Bedeutungen, und Z in den Formeln (3) bis (21) ist bevorzugt ausgewählt aus C(=O), CR₂, NR, O und S, und Z in den Formeln (22) bis (26) ist bevorzugt ausgewählt aus C(=O) oder CR₂.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand L in den Teilstrukturen der Formel (2) und (45) aufgebaut aus Gruppen Cy1 der oben aufgeführten Formeln (3) bis (26) und aus Gruppen Cy2 der oben aufgeführten Formeln (27) bis (44). Besonders bevorzugte Kombinationen sind also die in der folgenden Tabelle A aufgeführten Kombinationen.

Tabelle A:

Nr.	Cy1	Cy2
1	Formel (3)	Formel (27)
2	Formel (3)	Formel (28)
3	Formel (3)	Formel (29)
4	Formel (3)	Formel (30)
5	Formel (3)	Formel (31)
6	Formel (3)	Formel (32)
7	Formel (3)	Formel (33)
8	Formel (3)	Formel (34)
9	Formel (3)	Formel (35)
10	Formel (3)	Formel (36)
11	Formel (3)	Formel (37)
12	Formel (3)	Formel (38)
13	Formel (3)	Formel (39)
14	Formel (3)	Formel (40)
15	Formel (3)	Formel (41)
16	Formel (3)	Formel (42)
17	Formel (3)	Formel (43)
18	Formel (3)	Formel (44)
19	Formel (4)	Formel (27)
20	Formel (4)	Formel (28)
21	Formel (4)	Formel (29)
22	Formel (4)	Formel (30)
23	Formel (4)	Formel (31)
24	Formel (4)	Formel (32)
25	Formel (4)	Formel (33)

	26	Formel (4)	Formel (34)
	27	Formel (4)	Formel (35)
	28	Formel (4)	Formel (36)
	29	Formel (4)	Formel (37)
	30	Formel (4)	Formel (38)
	31	Formel (4)	Formel (39)
5	32	Formel (4)	Formel (40)
	33	Formel (4)	Formel (41)
	34	Formel (4)	Formel (42)
	35	Formel (4)	Formel (43)
	36	Formel (4)	Formel (44)
	37	Formel (5)	Formel (27)
	38	Formel (5)	Formel (28)
10	39	Formel (5)	Formel (29)
	40	Formel (5)	Formel (30)
	41	Formel (5)	Formel (31)
	42	Formel (5)	Formel (32)
	43	Formel (5)	Formel (33)
	44	Formel (5)	Formel (34)
	45	Formel (5)	Formel (35)
15	46	Formel (5)	Formel (36)
	47	Formel (5)	Formel (37)
	48	Formel (5)	Formel (38)
	49	Formel (5)	Formel (39)
	50	Formel (5)	Formel (40)
	51	Formel (5)	Formel (41)
	52	Formel (5)	Formel (42)
20	53	Formel (5)	Formel (43)
	54	Formel (5)	Formel (44)
	55	Formel (6)	Formel (27)
	56	Formel (6)	Formel (28)
	57	Formel (6)	Formel (29)
	58	Formel (6)	Formel (30)
	59	Formel (6)	Formel (31)
25	60	Formel (6)	Formel (32)
	61	Formel (6)	Formel (33)
	62	Formel (6)	Formel (34)
	63	Formel (6)	Formel (35)
	64	Formel (6)	Formel (36)
	65	Formel (6)	Formel (37)
	66	Formel (6)	Formel (38)
30	67	Formel (6)	Formel (39)
	68	Formel (6)	Formel (40)
	69	Formel (6)	Formel (41)
	70	Formel (6)	Formel (42)
	71	Formel (6)	Formel (43)
	72	Formel (6)	Formel (44)
	73	Formel (7)	Formel (27)
35	74	Formel (7)	Formel (28)

	75	Formel (7)	Formel (29)
	76	Formel (7)	Formel (30)
	77	Formel (7)	Formel (31)
	78	Formel (7)	Formel (32)
	79	Formel (7)	Formel (33)
	80	Formel (7)	Formel (34)
	81	Formel (7)	Formel (35)
	82	Formel (7)	Formel (36)
	83	Formel (7)	Formel (37)
	84	Formel (7)	Formel (38)
	85	Formel (7)	Formel (39)
	86	Formel (7)	Formel (40)
	87	Formel (7)	Formel (41)
	88	Formel (7)	Formel (42)
	89	Formel (7)	Formel (43)
	90	Formel (7)	Formel (44)
	91	Formel (8)	Formel (27)
	92	Formel (8)	Formel (28)
	93	Formel (8)	Formel (29)
	94	Formel (8)	Formel (30)
	95	Formel (8)	Formel (31)
	96	Formel (8)	Formel (32)
	97	Formel (8)	Formel (33)
	98	Formel (8)	Formel (34)
	99	Formel (8)	Formel (35)
	100	Formel (8)	Formel (36)
	101	Formel (8)	Formel (37)
	102	Formel (8)	Formel (38)
	103	Formel (8)	Formel (39)
	104	Formel (8)	Formel (40)
	105	Formel (8)	Formel (41)
	106	Formel (8)	Formel (42)
	107	Formel (8)	Formel (43)
	108	Formel (8)	Formel (44)
	109	Formel (9)	Formel (27)
	110	Formel (9)	Formel (28)
	111	Formel (9)	Formel (29)
	112	Formel (9)	Formel (30)
	113	Formel (9)	Formel (31)
	114	Formel (9)	Formel (32)
	115	Formel (9)	Formel (33)
	116	Formel (9)	Formel (34)
	117	Formel (9)	Formel (35)
	118	Formel (9)	Formel (36)
	119	Formel (9)	Formel (37)
	120	Formel (9)	Formel (38)
	121	Formel (9)	Formel (39)
	122	Formel (9)	Formel (40)
	123	Formel (9)	Formel (41)

	124	Formel (9)	Formel (42)
	125	Formel (9)	Formel (43)
	126	Formel (9)	Formel (44)
	127	Formel (10)	Formel (27)
	128	Formel (10)	Formel (28)
	129	Formel (10)	Formel (29)
5	130	Formel (10)	Formel (30)
	131	Formel (10)	Formel (31)
	132	Formel (10)	Formel (32)
	133	Formel (10)	Formel (33)
	134	Formel (10)	Formel (34)
	135	Formel (10)	Formel (35)
	136	Formel (10)	Formel (36)
10	137	Formel (10)	Formel (37)
	138	Formel (10)	Formel (38)
	139	Formel (10)	Formel (39)
	140	Formel (10)	Formel (40)
	141	Formel (10)	Formel (41)
	142	Formel (10)	Formel (42)
	143	Formel (10)	Formel (43)
15	144	Formel (10)	Formel (44)
	145	Formel (11)	Formel (27)
	146	Formel (11)	Formel (28)
	147	Formel (11)	Formel (29)
	148	Formel (11)	Formel (30)
	149	Formel (11)	Formel (31)
	150	Formel (11)	Formel (32)
20	151	Formel (11)	Formel (33)
	152	Formel (11)	Formel (34)
	153	Formel (11)	Formel (35)
	154	Formel (11)	Formel (36)
	155	Formel (11)	Formel (37)
	156	Formel (11)	Formel (38)
	157	Formel (11)	Formel (39)
25	158	Formel (11)	Formel (40)
	159	Formel (11)	Formel (41)
	160	Formel (11)	Formel (42)
	161	Formel (11)	Formel (43)
	162	Formel (11)	Formel (44)
	163	Formel (12)	Formel (27)
	164	Formel (12)	Formel (28)
30	165	Formel (12)	Formel (29)
	166	Formel (12)	Formel (30)
	167	Formel (12)	Formel (31)
	168	Formel (12)	Formel (32)
	169	Formel (12)	Formel (33)
	170	Formel (12)	Formel (34)
	171	Formel (12)	Formel (35)
35	172	Formel (12)	Formel (36)

	173	Formel (12)	Formel (37)
	174	Formel (12)	Formel (38)
	175	Formel (12)	Formel (39)
	176	Formel (12)	Formel (40)
	177	Formel (12)	Formel (41)
	178	Formel (12)	Formel (42)
	179	Formel (12)	Formel (43)
	180	Formel (12)	Formel (44)
	181	Formel (13)	Formel (27)
	182	Formel (13)	Formel (28)
	183	Formel (13)	Formel (29)
	184	Formel (13)	Formel (30)
	185	Formel (13)	Formel (31)
	186	Formel (13)	Formel (32)
	187	Formel (13)	Formel (33)
	188	Formel (13)	Formel (34)
	189	Formel (13)	Formel (35)
	190	Formel (13)	Formel (36)
	191	Formel (13)	Formel (37)
	192	Formel (13)	Formel (38)
	193	Formel (13)	Formel (39)
	194	Formel (13)	Formel (40)
	195	Formel (13)	Formel (41)
	196	Formel (13)	Formel (42)
	197	Formel (13)	Formel (43)
	198	Formel (13)	Formel (44)
	199	Formel (14)	Formel (27)
	200	Formel (14)	Formel (28)
	201	Formel (14)	Formel (29)
	202	Formel (14)	Formel (30)
	203	Formel (14)	Formel (31)
	204	Formel (14)	Formel (32)
	205	Formel (14)	Formel (33)
	206	Formel (14)	Formel (34)
	207	Formel (14)	Formel (35)
	208	Formel (14)	Formel (36)
	209	Formel (14)	Formel (37)
	210	Formel (14)	Formel (38)
	211	Formel (14)	Formel (39)
	212	Formel (14)	Formel (40)
	213	Formel (14)	Formel (41)
	214	Formel (14)	Formel (42)
	215	Formel (14)	Formel (43)
	216	Formel (14)	Formel (44)
	217	Formel (15)	Formel (27)
	218	Formel (15)	Formel (28)
	219	Formel (15)	Formel (29)
	220	Formel (15)	Formel (30)
	221	Formel (15)	Formel (31)

	222	Formel (15)	Formel (32)
	223	Formel (15)	Formel (33)
	224	Formel (15)	Formel (34)
	225	Formel (15)	Formel (35)
	226	Formel (15)	Formel (36)
	227	Formel (15)	Formel (37)
5	228	Formel (15)	Formel (38)
	229	Formel (15)	Formel (39)
	230	Formel (15)	Formel (40)
	231	Formel (15)	Formel (41)
	232	Formel (15)	Formel (42)
	233	Formel (15)	Formel (43)
	234	Formel (15)	Formel (44)
10	235	Formel (16)	Formel (27)
	236	Formel (16)	Formel (28)
	237	Formel (16)	Formel (29)
	238	Formel (16)	Formel (30)
	239	Formel (16)	Formel (31)
	240	Formel (16)	Formel (32)
	241	Formel (16)	Formel (33)
15	242	Formel (16)	Formel (34)
	243	Formel (16)	Formel (35)
	244	Formel (16)	Formel (36)
	245	Formel (16)	Formel (37)
	246	Formel (16)	Formel (38)
	247	Formel (16)	Formel (39)
	248	Formel (16)	Formel (40)
20	249	Formel (16)	Formel (41)
	250	Formel (16)	Formel (42)
	251	Formel (16)	Formel (43)
	252	Formel (16)	Formel (44)
	253	Formel (17)	Formel (27)
	254	Formel (17)	Formel (28)
25	255	Formel (17)	Formel (29)
	256	Formel (17)	Formel (30)
	257	Formel (17)	Formel (31)
	258	Formel (17)	Formel (32)
	259	Formel (17)	Formel (33)
	260	Formel (17)	Formel (34)
	261	Formel (17)	Formel (35)
	262	Formel (17)	Formel (36)
30	263	Formel (17)	Formel (37)
	264	Formel (17)	Formel (38)
	265	Formel (17)	Formel (39)
	266	Formel (17)	Formel (40)
	267	Formel (17)	Formel (41)
	268	Formel (17)	Formel (42)
	269	Formel (17)	Formel (43)
35	270	Formel (17)	Formel (44)

	271	Formel (18)	Formel (27)
	272	Formel (18)	Formel (28)
	273	Formel (18)	Formel (29)
	274	Formel (18)	Formel (30)
	275	Formel (18)	Formel (31)
	276	Formel (18)	Formel (32)
	277	Formel (18)	Formel (33)
	278	Formel (18)	Formel (34)
	279	Formel (18)	Formel (35)
	280	Formel (18)	Formel (36)
	281	Formel (18)	Formel (37)
	282	Formel (18)	Formel (38)
	283	Formel (18)	Formel (39)
	284	Formel (18)	Formel (40)
	285	Formel (18)	Formel (41)
	286	Formel (18)	Formel (42)
	287	Formel (18)	Formel (43)
	288	Formel (18)	Formel (44)
	289	Formel (19)	Formel (27)
	290	Formel (19)	Formel (28)
	291	Formel (19)	Formel (29)
	292	Formel (19)	Formel (30)
	293	Formel (19)	Formel (31)
	294	Formel (19)	Formel (32)
	295	Formel (19)	Formel (33)
	296	Formel (19)	Formel (34)
	297	Formel (19)	Formel (35)
	298	Formel (19)	Formel (36)
	299	Formel (19)	Formel (37)
	300	Formel (19)	Formel (38)
	301	Formel (19)	Formel (39)
	302	Formel (19)	Formel (40)
	303	Formel (19)	Formel (41)
	304	Formel (19)	Formel (42)
	305	Formel (19)	Formel (43)
	306	Formel (19)	Formel (44)
	307	Formel (20)	Formel (27)
	308	Formel (20)	Formel (28)
	309	Formel (20)	Formel (29)
	310	Formel (20)	Formel (30)
	311	Formel (20)	Formel (31)
	312	Formel (20)	Formel (32)
	313	Formel (20)	Formel (33)
	314	Formel (20)	Formel (34)
	315	Formel (20)	Formel (35)
	316	Formel (20)	Formel (36)
	317	Formel (20)	Formel (37)
	318	Formel (20)	Formel (38)
	319	Formel (20)	Formel (39)

	320	Formel (20)	Formel (40)
	321	Formel (20)	Formel (41)
	322	Formel (20)	Formel (42)
	323	Formel (20)	Formel (43)
	324	Formel (20)	Formel (44)
	325	Formel (21)	Formel (27)
5	326	Formel (21)	Formel (28)
	327	Formel (21)	Formel (29)
	328	Formel (21)	Formel (30)
	329	Formel (21)	Formel (31)
	330	Formel (21)	Formel (32)
	331	Formel (21)	Formel (33)
	332	Formel (21)	Formel (34)
10	333	Formel (21)	Formel (35)
	334	Formel (21)	Formel (36)
	335	Formel (21)	Formel (37)
	336	Formel (21)	Formel (38)
	337	Formel (21)	Formel (39)
	338	Formel (21)	Formel (40)
	339	Formel (21)	Formel (41)
15	340	Formel (21)	Formel (42)
	341	Formel (21)	Formel (43)
	342	Formel (21)	Formel (44)
	343	Formel (22)	Formel (27)
	344	Formel (22)	Formel (28)
	345	Formel (22)	Formel (29)
	346	Formel (22)	Formel (30)
20	347	Formel (22)	Formel (31)
	348	Formel (22)	Formel (32)
	349	Formel (22)	Formel (33)
	350	Formel (22)	Formel (34)
	351	Formel (22)	Formel (35)
	352	Formel (22)	Formel (36)
25	353	Formel (22)	Formel (37)
	354	Formel (22)	Formel (38)
	355	Formel (22)	Formel (39)
	356	Formel (22)	Formel (40)
	357	Formel (22)	Formel (41)
	358	Formel (22)	Formel (42)
	359	Formel (22)	Formel (43)
30	360	Formel (22)	Formel (44)
	361	Formel (23)	Formel (27)
	362	Formel (23)	Formel (28)
	363	Formel (23)	Formel (29)
	364	Formel (23)	Formel (30)
	365	Formel (23)	Formel (31)
	366	Formel (23)	Formel (32)
35	367	Formel (23)	Formel (33)
	368	Formel (23)	Formel (34)

	369	Formel (23)	Formel (35)
	370	Formel (23)	Formel (36)
	371	Formel (23)	Formel (37)
	372	Formel (23)	Formel (38)
	373	Formel (23)	Formel (39)
	374	Formel (23)	Formel (40)
	375	Formel (23)	Formel (41)
	376	Formel (23)	Formel (42)
	377	Formel (23)	Formel (43)
	378	Formel (23)	Formel (44)
	379	Formel (24)	Formel (27)
	380	Formel (24)	Formel (28)
	381	Formel (24)	Formel (29)
	382	Formel (24)	Formel (30)
	383	Formel (24)	Formel (31)
	384	Formel (24)	Formel (32)
	385	Formel (24)	Formel (33)
	386	Formel (24)	Formel (34)
	387	Formel (24)	Formel (35)
	388	Formel (24)	Formel (36)
	389	Formel (24)	Formel (37)
	390	Formel (24)	Formel (38)
	391	Formel (24)	Formel (39)
	392	Formel (24)	Formel (40)
	393	Formel (24)	Formel (41)
	394	Formel (24)	Formel (42)
	395	Formel (24)	Formel (43)
	396	Formel (24)	Formel (44)
	397	Formel (25)	Formel (27)
	398	Formel (25)	Formel (28)
	399	Formel (25)	Formel (29)
	400	Formel (25)	Formel (30)
	401	Formel (25)	Formel (31)
	402	Formel (25)	Formel (32)
	403	Formel (25)	Formel (33)
	404	Formel (25)	Formel (34)
	405	Formel (25)	Formel (35)
	406	Formel (25)	Formel (36)
	407	Formel (25)	Formel (37)
	408	Formel (25)	Formel (38)
	409	Formel (25)	Formel (39)
	410	Formel (25)	Formel (40)
	411	Formel (25)	Formel (41)
	412	Formel (25)	Formel (42)
	413	Formel (25)	Formel (43)
	414	Formel (25)	Formel (44)
	415	Formel (26)	Formel (27)
	416	Formel (26)	Formel (28)
	417	Formel (26)	Formel (29)

418	Formel (26)	Formel (30)
419	Formel (26)	Formel (31)
420	Formel (26)	Formel (32)
421	Formel (26)	Formel (33)
422	Formel (26)	Formel (34)
423	Formel (26)	Formel (35)
424	Formel (26)	Formel (36)
425	Formel (26)	Formel (37)

426	Formel (26)	Formel (38)
427	Formel (26)	Formel (39)
428	Formel (26)	Formel (40)
429	Formel (26)	Formel (41)
430	Formel (26)	Formel (42)
431	Formel (26)	Formel (43)
432	Formel (26)	Formel (44)

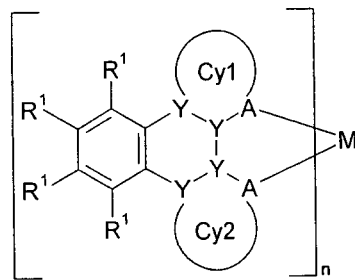
5

Dabei gilt für jede der Kombinationen in Tabelle 1 bevorzugt, dass X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR ist und dass Z gleich C(=O) oder CR₂ ist.

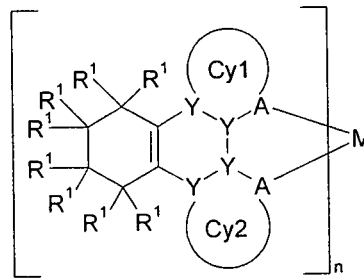
10

Weiterhin sind größere kondensierte Strukturen durch Ringbildung der Substituenten möglich. Dadurch sind beispielsweise Strukturen der folgenden Formeln (46) und (47) erhältlich,

15



Formel (46)



Formel (47)

20

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben. Dabei steht R¹ in den Formeln (46) und (47) bevorzugt für H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere für H oder Methyl.

25

Die Formeln (46) und (47) zeigen nur exemplarisch, wie durch die Ringbildung entsprechende größere kondensierte Ringsysteme zugänglich sind. Ganz analog ist die Ringbildung mit den anderen erfindungsgemäßen Strukturen möglich, beispielsweise mit den Teilstrukturen der Formeln (3) bis (44).

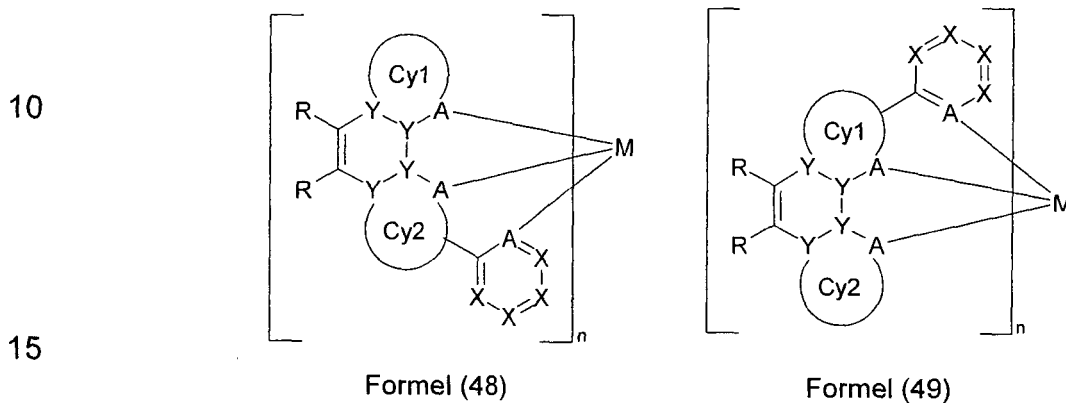
30

Weiterhin ist es möglich, dass einer der Substituenten R in den Teilstrukturen der Formel (3) bis (26) oder (27) bis (44) eine koordinierende

35

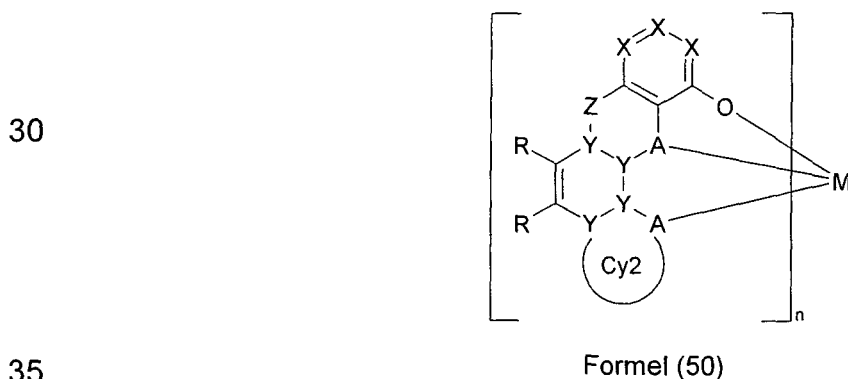
- 20 -

Gruppe darstellt, die ebenfalls an das Metall M koordiniert. Bevorzugte koordinierende Gruppen R sind Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, beispielsweise Phenyl oder Pyridyl, Aryl- oder Alkylcyanide, Aryl- oder Alkylisocyanide, Amine oder Amide, Alkohole oder Alkoholate, Thioalkohole oder Thioalkoholate, Phosphine, Phosphite, Carbonylfunktionen, Carboxylate, Carbamide oder Aryl- oder Alkylacetylide. Hier sind beispielsweise die Teilstrukturen $M(L)_n$ der folgenden Formeln (48) oder (49) zugänglich:



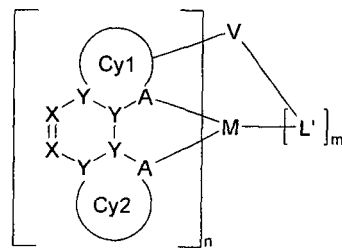
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben. Ganz analog zu diesen Strukturen sind auch weitere Strukturen mit tridentaten oder tetradentaten Liganden möglich.

Ebenso ist es möglich, dass eine Aryl- oder Heteroarylgruppe, die an Cy1 ankondensiert ist, direkt oder über einen Substituenten R an M bindet. Bevorzugte koordinierende Gruppen R sind O^- , S^- , $N(R^1)^-$, $N(R^1)_2$, $P(R^1)^-$ oder $P(R^1)_2$. Hier sind beispielsweise die Teilstrukturen $M(L)_n$ der folgenden Formel (50) zugänglich:

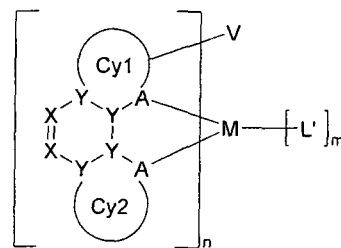


Wie oben beschrieben, kann auch statt einem der Reste R in Formel (2) eine verbrückende Einheit V vorhanden sein, die diesen Liganden L mit einem oder mehreren weiteren Liganden L bzw. L' verknüpft. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist statt einem der Reste R eine verbrückende Einheit V vorhanden, so dass die Liganden drei-
 5 zähligen oder mehrzähligen oder polypodalen Charakter aufweisen. Es können auch zwei solcher verbrückenden Einheiten V vorhanden sein. Dies führt zur Bildung makrocyclischer Liganden bzw. zur Bildung von Kryptaten.

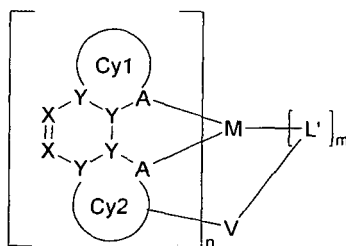
Bevorzugte Strukturen mit mehrzähligen Liganden bzw. mit polydentaten Liganden sind die Metallkomplexe der folgenden Formeln (51) bis (55),



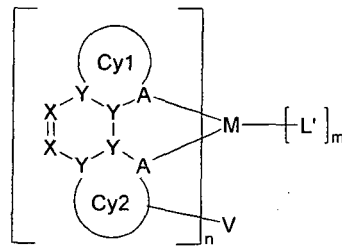
Formel (51)



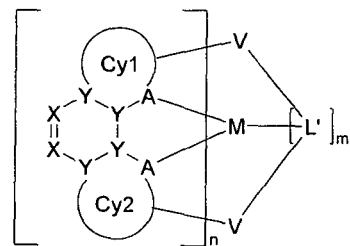
Formel (52)



Formel (53)



Formel (54)



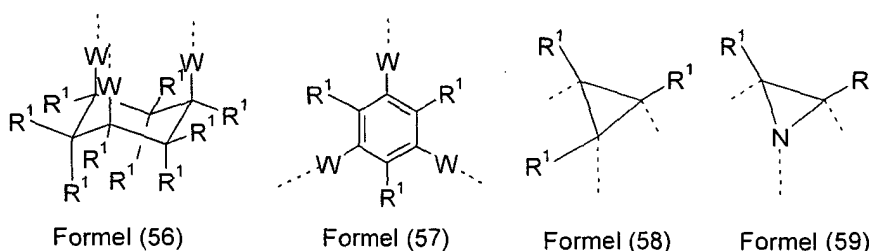
Formel (55)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und V bevorzugt eine verbrückende Einheit darstellt, enthaltend
 30 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet. Dabei kann die verbrückende
 35 Einheit V auch durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein.

- 22 -

Weiterhin kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L bzw. L' muss nicht identisch sein. Die verbrückende Einheit V kann neutral, einfach, zweifach oder dreifach negativ oder einfach, zweifach oder dreifach positiv geladen sein. Bevorzugt ist V neutral oder einfach negativ oder einfach positiv geladen. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass insgesamt ein neutraler Komplex entsteht.

Wenn V drei Liganden L miteinander bzw. zwei Liganden L mit L' oder einen Liganden L mit zwei Liganden L' verbrückt, ist V bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus B , $B(R^1)^-$, $B(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2)_3^-$, $B(O)_3$, $(R^1)B(O)_3^-$, $B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^-$, $B(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2O)_3^-$, $B(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(OC(R^1)_2)_3^-$, $C(R^1)$, CO^- , $CN(R^1)_2$, $(R^1)C(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(O)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)C(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $Si(R^1)$, $(R^1)Si(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(O)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, N , NO , $N(R^1)^+$, $N(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)N(C(R^1)_2)_3^+$, $N(C=O)_3$, $N(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)N(C(R^1)_2C(R^1)_2)^+$, P , $P(R^1)^+$, PO , PS , PSe , PTe , $P(O)_3$, $PO(O)_3$, $P(OC(R^1)_2)_3$, $PO(OC(R^1)_2)_3$, $P(C(R^1)_2)_3$, $P(R^1)(C(R^1)_2)_3^+$, $PO(C(R^1)_2)_3$, $P(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $P(R^1)(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$, $PO(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, S^+ , $S(C(R^1)_2)_3^+$, $S(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$, oder eine Einheit gemäß Formel (56), (57), (58) oder (59),

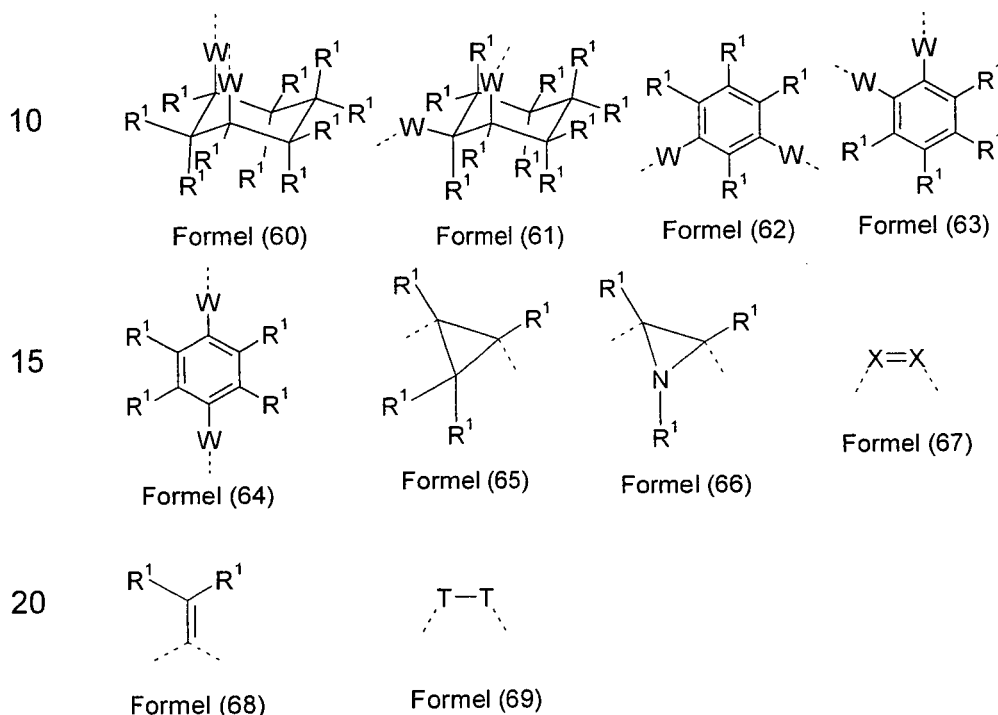


wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten und W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung, O, S, $S(=O)$, $S(=O)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(=O)R^1$, $P(=NR^1)$, $C(R^1)_2$, $C(=O)$, $C(=NR^1)$,

- 23 -

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

Wenn V zwei Liganden L miteinander bzw. einen Liganden L mit L' verbrückt, ist V bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus BR^1 , $B(R^1)_2^-$, $C(R^1)_2$, $C(=O)$,
 5 $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(R^1)_2^+$, $P(=O)(R^1)$, $P(=S)(R^1)$, AsR^1 , $As(=O)(R^1)$,
 $As(=S)(R^1)$, O, S, Se, oder eine Einheit gemäß Formel (60) bis (69),



wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden
 25 L bzw. L' andeuten, T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für
 $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole
 jeweils die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

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

Die Liganden L' sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische
 35 oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder mono-

anionische Liganden. Sie können monodentat, bidentat, tridentat oder tetradentat sein und sind bevorzugt bidentat, weisen also bevorzugt zwei Koordinationsstellen auf. Wie oben beschrieben, können die Liganden L' auch über eine verbrückende Gruppe V an L gebunden sein.

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

20 Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F⁻, Cl⁻, Br⁻ und I⁻, Alkylacetyliden, wie z. B. Methyl-C≡C⁻, *tert*-Butyl-C≡C⁻, Arylacetyliden, wie z. B. Phenyl-C≡C⁻, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat,
25 Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amiden, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid,
30 Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt

- 25 -

C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

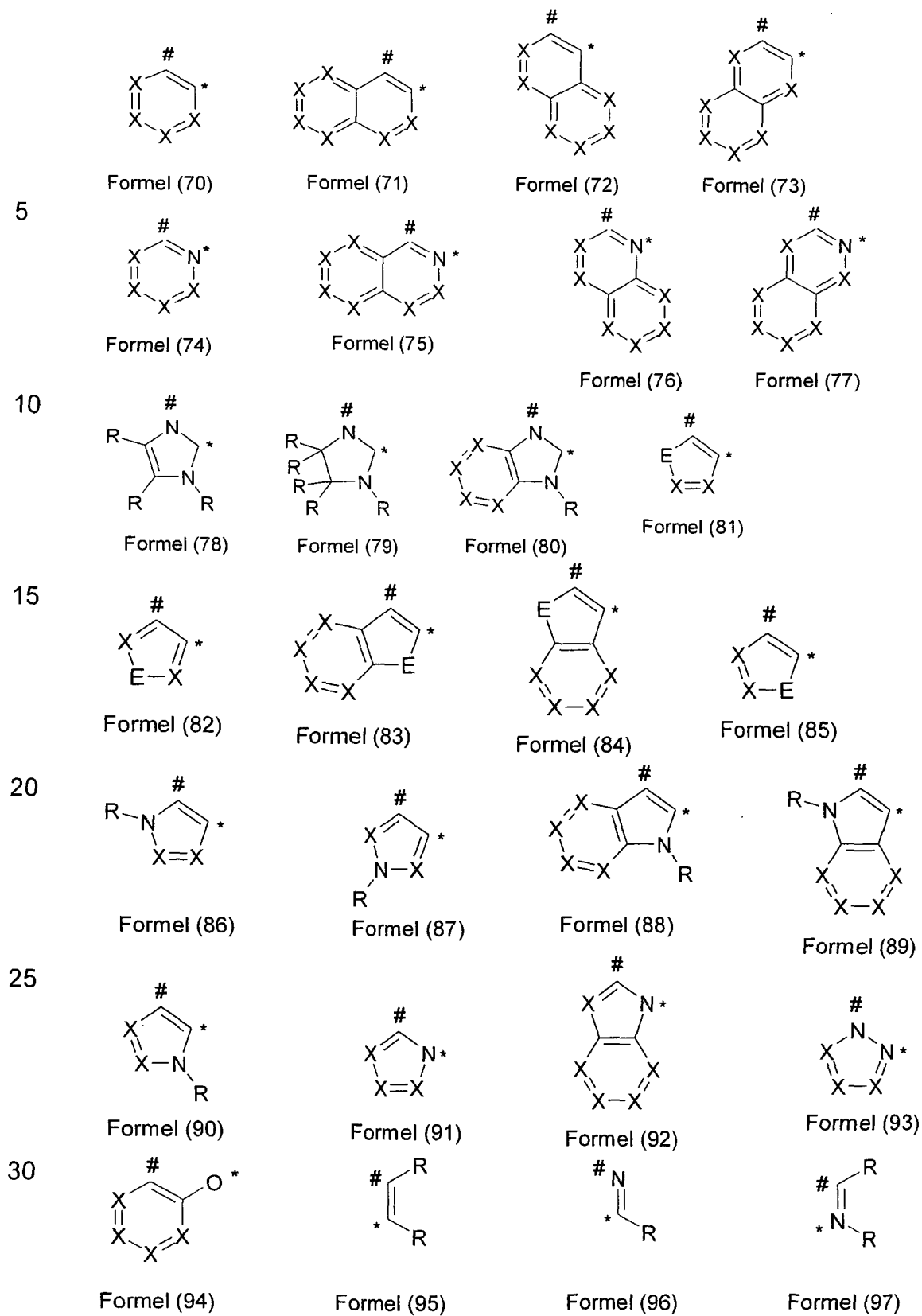
5 Bevorzugte di- bzw. trianionische Liganden sind O²⁻, S²⁻, Carbide, welche zu einer Koordination der Form R-C≡M führen, und Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, und N³⁻.

10 Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 15 2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)-ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, 25 *o*-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenylphosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoylmethan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäure-ethyl- 35 ester, Carboxylate, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B.

Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

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

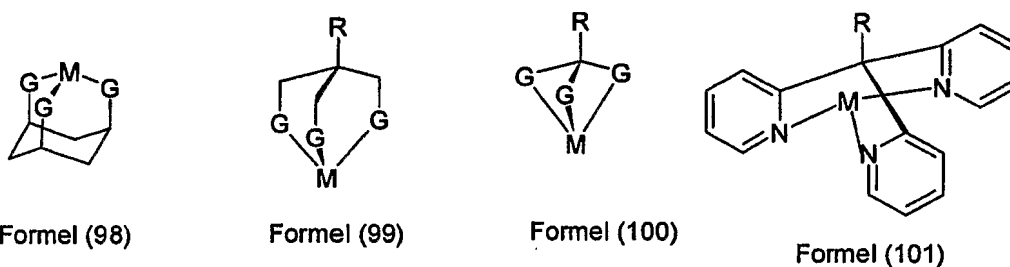
Bevorzugt sind weiterhin bidentate monoanionische Liganden L', welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein im Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin, etc., welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen ist eine Vielzahl derartiger Liganden bekannt, und er kann ohne erfinderisches Zutun weitere derartige Liganden als Ligand L' für Verbindungen gemäß Formel (1) auswählen. Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen, wie sie durch die folgenden Formeln (70) bis (97) dargestellt sind, wobei eine Gruppe über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carbenatom bindet und die andere Gruppe über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom oder ein negativ geladenes Stickstoffatom bindet. Der Ligand L' kann dann aus den Gruppen der Formeln (70) bis (97) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden. Die Position, an der die Gruppen an das Metall koordinieren, sind durch * gekennzeichnet. Diese Gruppen können auch über eine oder zwei verbrückende Einheiten V an den Liganden L gebunden sein.



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

Ebenfalls bevorzugte Liganden L' sind η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol oder η^7 -Cycloheptatrienyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können.

Ebenfalls bevorzugte Liganden L' sind 1,3,5-cis-Cyclohexanderivate, insbesondere der Formel (98), 1,1,1-Tri(methylen)methanderivate, insbesondere der Formel (99) und 1,1,1-trisubstituierte Methane, insbesondere der Formel (100) und (101),



wobei in den Formeln jeweils die Koordination an das Metall M dargestellt ist, R die oben genannte Bedeutung hat und G, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für O⁻, S⁻, COO⁻, P(R¹)₂ oder N(R¹)₂ steht.

Bevorzugte Reste R in den oben aufgeführten Strukturen der Formeln (2) bis (55) und (70) bis (101), welche als Substituenten an X vorhanden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, N(R¹)₂, CN, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, einer geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer geradkettige Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F oder CN ersetzt sein

können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, Br, CN, $B(OR^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, insbesondere iso-Propyl oder tert-Butyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

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

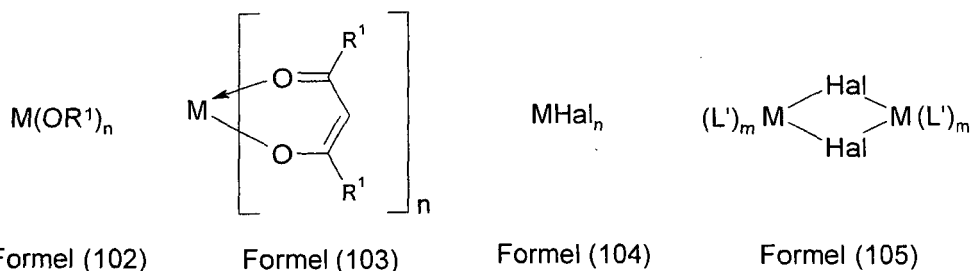
Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

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

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (102), mit Metallketoketonaten der Formel (103), mit Metallhalogeniden der Formel (104) oder mit dimeren Metallkomplexen der Formel (105),

35

- 30 -



wobei die Symbole und Indizes M, L', m, n und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

- 10 Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 04/085449 offenbart.
- 15 Besonders geeignet ist $[IrCl_2(acac)_2]^-$, beispielsweise $Na[IrCl_2(acac)_2]$. Weitere besonders geeignete Iridiumedukte sind Iridium(III)-tris(acetylacetonat) und Iridium(III)-tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat).

20 Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt wie in WO 02/060910 und in WO 04/085449 beschrieben. Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß WO 05/042548 synthetisiert werden. Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden.

25 Zur Darstellung homoleptischer Iridium-Komplexe setzt man den Liganden bevorzugt mit $Na[IrCl_2(acac)_2]$ bzw. $Ir(acac)_3$ in der Schmelze oder in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Polyalkoholen (Ethylenglykol, Glycerin, etc.), Polyetheralkoholen (Di-, Tri-, Tetraethylenglykol) oder Polyethern (Di-, Tri-, Tetra-, Polyethylenglykoldimethylether), bei

30 Temperaturen von 80 bis 350 °C um. Dabei wird ein Verhältnis des Liganden zur Iridiumverbindung von 1:3 bis 1:100, bevorzugt 1:4 – 1:10 verwendet.

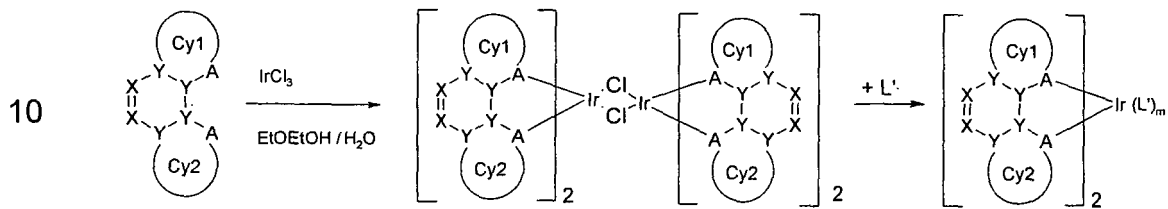
35 Zur Darstellung heteroleptischer Iridium-Komplexe kann gemäß Schema 1 vorgegangen werden. Zunächst werden durch Umsetzung der Liganden

- 31 -

mit einem geeigneten Ir-Precursor, bevorzugt Iridium(III)chlorid-Hydrat, in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs, die chloro-verbrückten dimeren Iridium-Komplexe erhalten, die dann mit einem oder mehreren Liganden, gegebenenfalls unter Zusatz von Additiven wie Basen oder Salzen (WO 2007/065523) weiter umgesetzt werden.

5

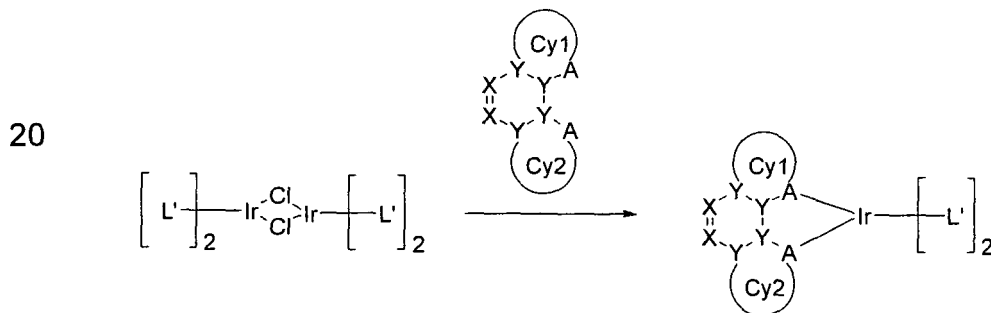
Schema 1:



Völlig analog kann die Darstellung heteroleptischer Iridium-Komplexe mit einem erfindungsgemäßen Liganden erfolgen (Schema 2).

15

Schema 2:



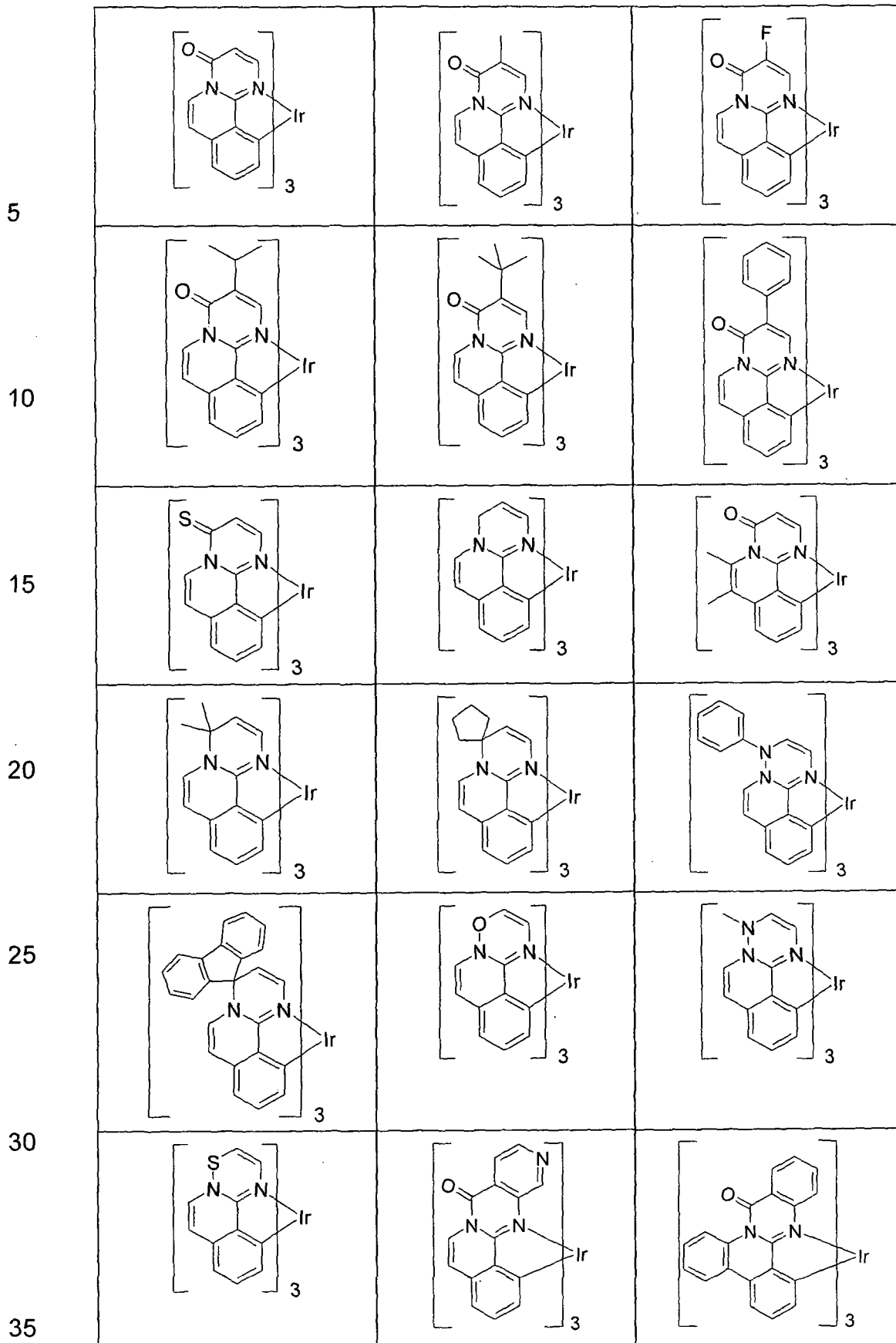
25

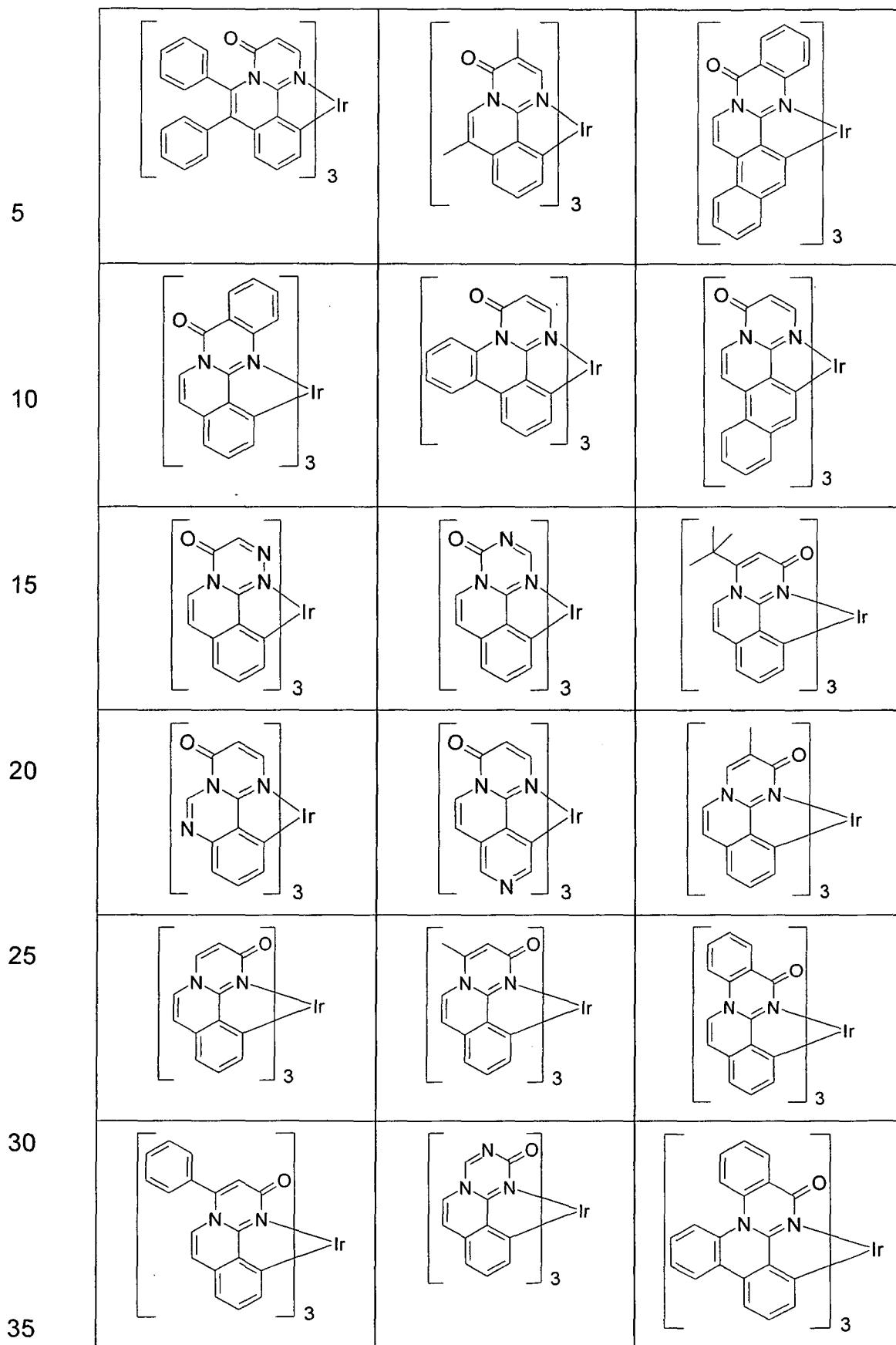
Durch diese Verfahren lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC), erhalten.

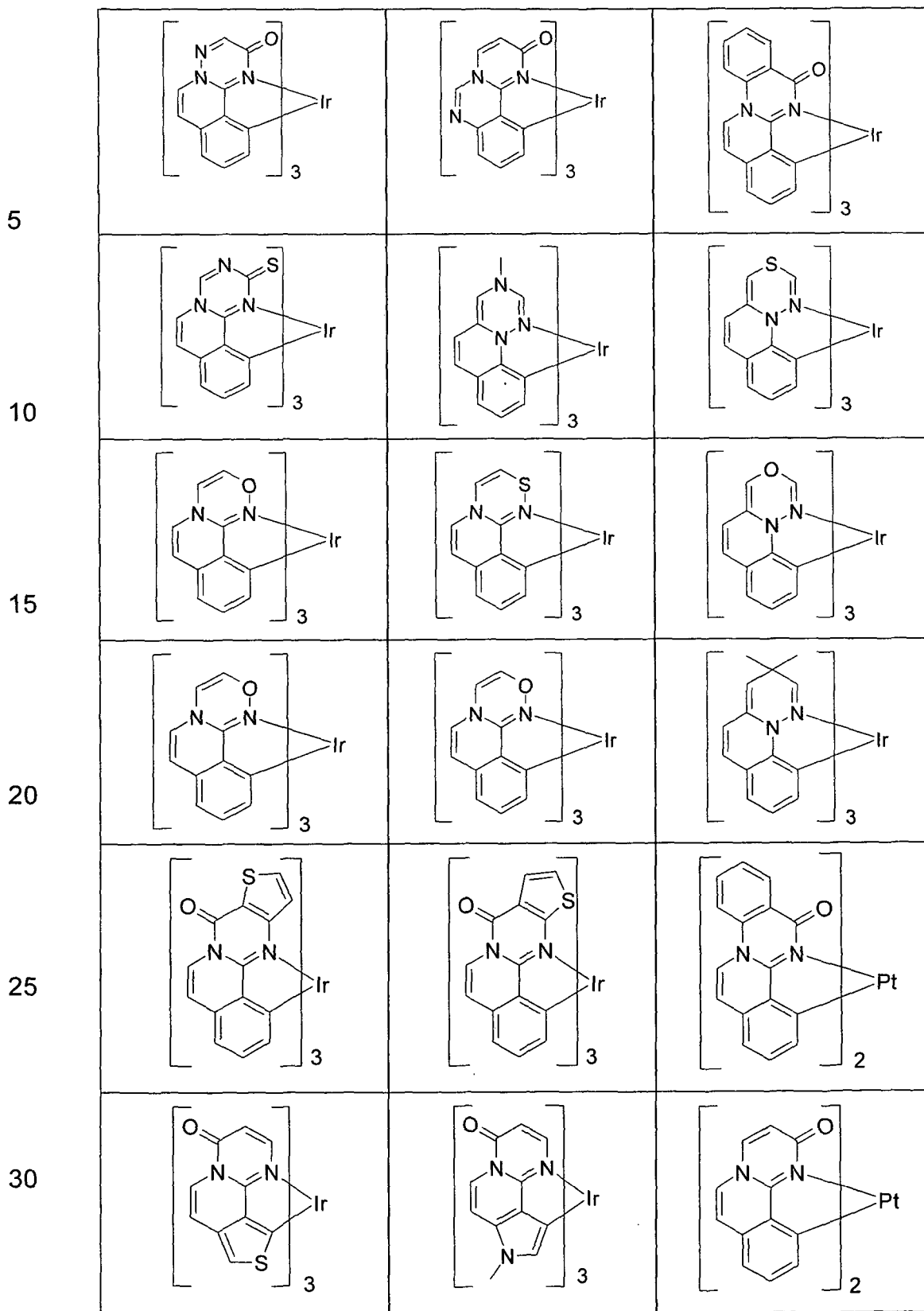
30

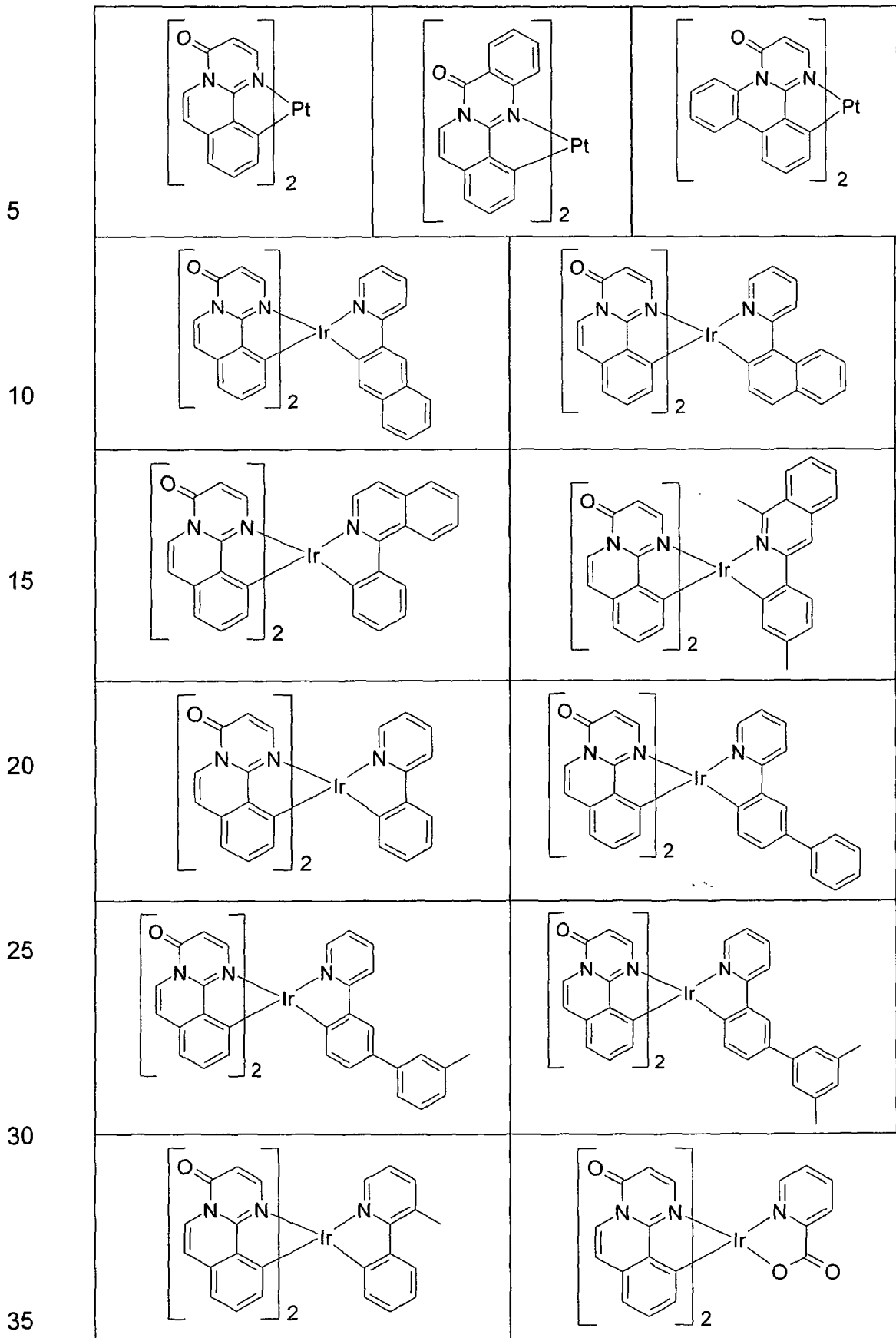
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im Folgenden dargestellten erfindungsgemäßen Strukturen herstellen.

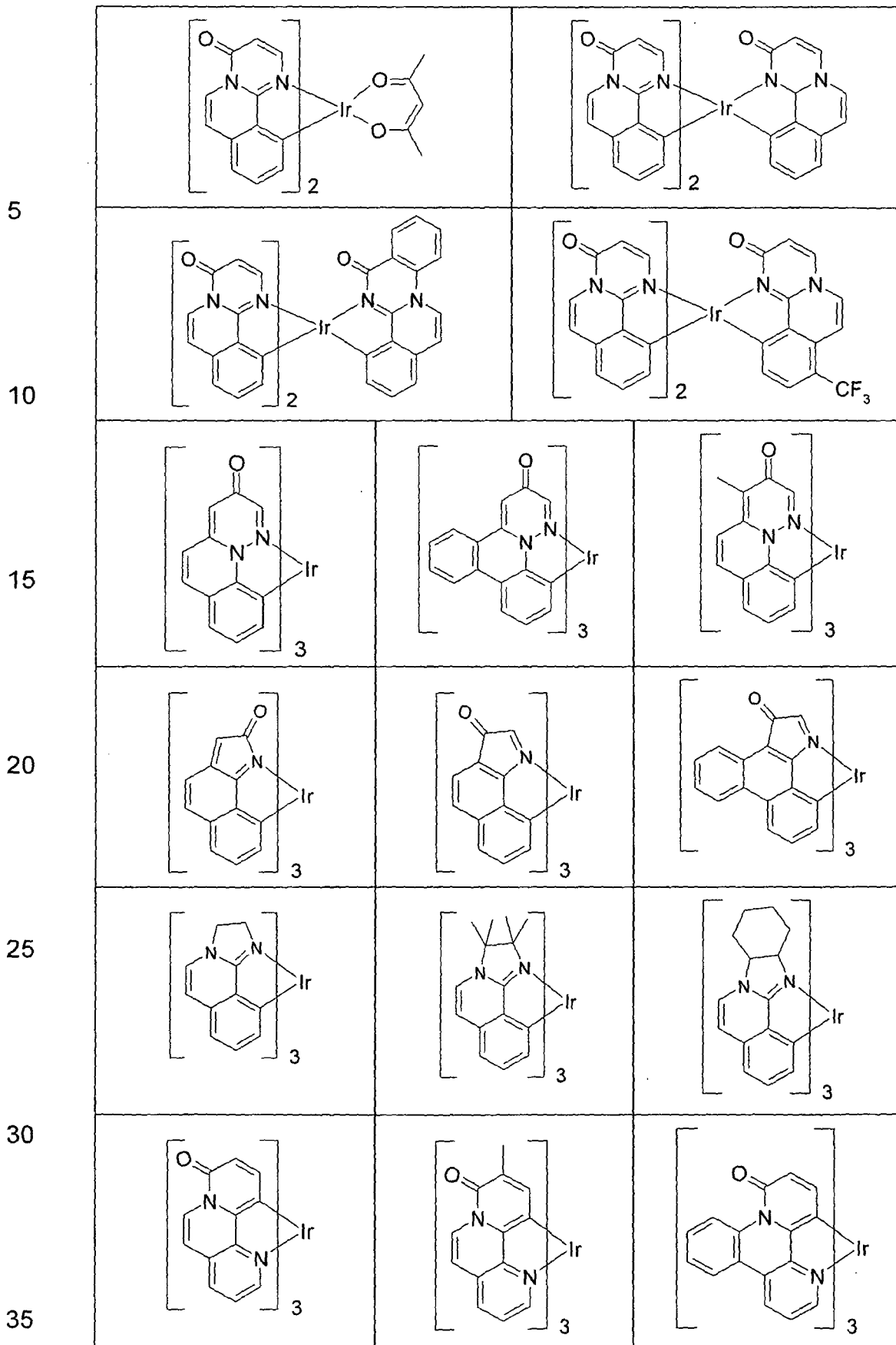
35

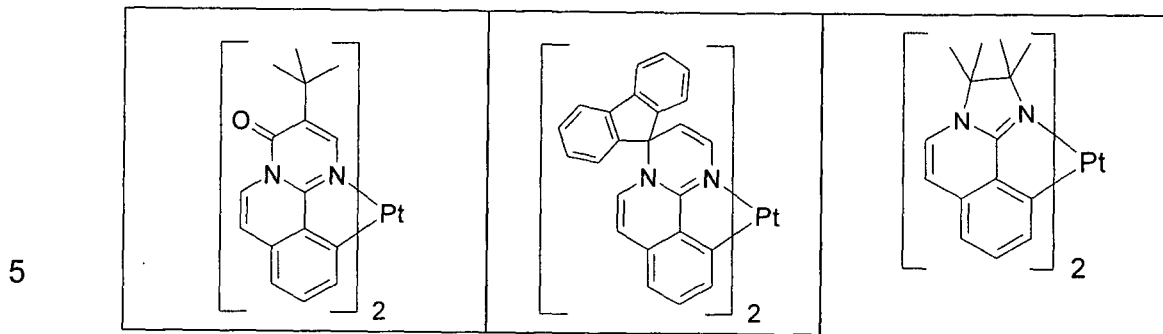












Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen können auch
als Wiederholeinheiten in konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konju-
10 gierten Oligomeren, Polymeren oder Dendrimern Verwendung finden.
Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung mit
ca. 3 bis 10 Wiederholeinheiten, die gleich oder verschieden sein können,
verstanden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über eine Brom-
oder Boronsäurefunktionalität. So können derartige Verbindungen u. a. in
15 Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobi-
fluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-dihydrophenan-
threne (z. B. gemäß WO 05/014689), Poly-indenofluorene (z. B. gemäß
WO 04/041901 und WO 04/113468), Poly-phenanthrene (z. B. gemäß WO
05/104264), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-
20 carbazole (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Polyketone
(z. B. gemäß WO 05/040302), Polysilane (z. B. gemäß WO 05/111113)
oder Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden
oder auch in Copolymeren, die verschiedene dieser Einheiten enthalten.
Dabei können sie entweder in die Seitenkette oder in die Hauptkette des
25 Polymers eingebaut werden oder können auch Verzweigungspunkte der
Polymerketten (z. B. gemäß WO 06/003000) darstellen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte
oder nicht-konjugierte Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend
30 eine oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel (1), wobei
mindestens einer der oben definierten Reste R eine Bindung zum Polymer
oder Dendrimer darstellt. Für Einheiten gemäß Formel (1) gelten in
Polymeren und Dendrimern dieselben Bevorzugungen, wie oben bereits
beschrieben. Die Oligomere, Polymere oder Dendrimere können außer
35 den oben aufgeführten Einheiten weitere Einheiten enthalten, die

beispielsweise ausgewählt sind aus Wiederholeinheiten, die Lochtransporteigenschaften oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen. Hierfür eignen sich die aus dem Stand der Technik bekannten Materialien.

5 Die oben genannten Oligomere, Polymere, Copolymere und Dendrimere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln und hohe Effizienz und Stabilität in organischen elektrolumineszierenden Vorrichtungen aus.

10 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1), insbesondere solche, die durch Halogene funktionalisiert sind, auch durch gängige Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Verbindungen gemäß Formel (1) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß Suzuki oder mit Amininen gemäß Hartwig-Buchwald zu nennen.

15 Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in einer elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung nach Formel (1) bzw. nach einer der bevorzugten Ausführungsformen in einer elektronischen Vorrichtung.

20 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. nach einer der bevorzugten Ausführungsformen.

30 Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs),
35 organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-

Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser),
5
enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise
10
Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische
15
Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder
20
mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonblockierende
25
Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende
30
Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen
35
verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere

- 40 -

bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (siehe z. B. WO 05/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen.

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

10 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere
15 zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bzw. der
20 Matrixmaterialien bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß
25 WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder WO 10/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746,
30 Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 102009023155.2 und DE 102009031021.5, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, verbrückte Carbazolderivate, wie z. B. gemäß US 2009/0136779 oder WO 10/050778, bipolare Matrixmaterialien, z. B.
35 gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole

oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 10/015306, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder gemäß WO 09/062578, Diaza- oder Tetraazasilolderivate, z. B. gemäß WO 10/054729, oder Diaza-phospholderivate, z. B. gemäß WO 10/054730.

5

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons oder eines Triazinderivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex.

10

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

15

20

25

30

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-

35

- 42 -

Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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

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

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so

strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

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

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

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

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

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

3. Mit den erfindungsgemäßen Metallkomplexen sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zugänglich, welche im roten, orangen, gelben, grünen und blaugrünen Farbbereich phosphoreszieren.

5 4. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sowie die dafür benötigten Liganden sind synthetisch einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich.

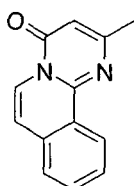
10 Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße
15 Verbindungen synthetisieren und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden und kann somit die Erfindung im gesamten offenbaren Bereich ausführen.

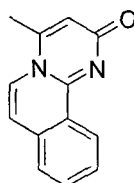
Beispiele:

20 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln unter Lichtsausschluss durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Synthese der Liganden 1 bis 5 erfolgt gemäß H. Reimlinger et al., Chem. Ber. **1972**, *105*, 108, die
25 des Liganden 6 erfolgt gemäß R. F. Cookson, et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, **1975**, *19*, 1854, die des Liganden 7 erfolgt gemäß T. A. Kuz'menko et al., Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii (1976), (12), 1666-71.

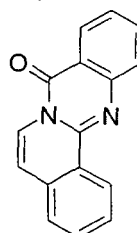
30 **Ligand 1:**



Ligand 2:



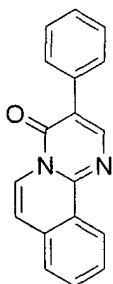
Ligand 3:



35

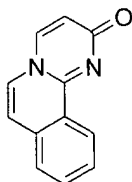
- 45 -

Ligand 4:

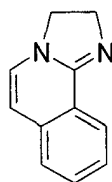


5

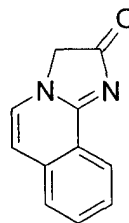
Ligand 5:



Ligand 6:



Ligand 7:



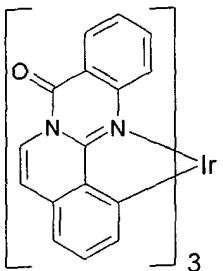
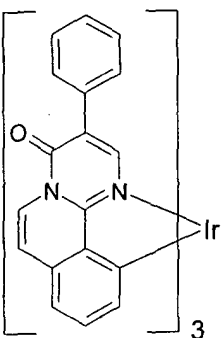
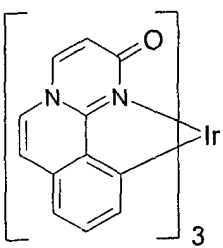
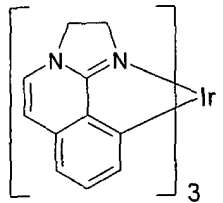
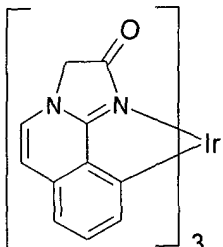
1) Allgemeine Synthese tris-facialer Iridium-Komplexe

Eine Mischung von 6 Teilen des Liganden mit einem Teil Tris-acetylacetonato-iridium(III) wird in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach Erkalten wird die glasartige Schmelze aufgebrochen, zerkleinert, mit zwei Volumenteilen THF versetzt, 1 h bei Raumtemperatur gut gerührt, und dann tropfenweise mit vier Volumenteilen Methanol versetzt. Nach 2 h Rühren wird vom gelben Feststoff abfiltriert, dieser wird mit Methanol gewaschen, getrocknet, aus Dichlorethan oder Chlorbenzol umkristallisiert und dann gegebenenfalls im Vakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Reinheit > 99.5 bzw. > 99.9 %ig nach HPLC.

Bsp.	Ligand	Ir-Komplex	Reaktionszeit Reaktionstemp.	Ausbeute
1	1		48 h 250 °C	55 %
2	2		48 h 250 °C	22 %

35

- 46 -

5	3	3		72 h 250 °C	68 %
10	4	4		72 h 250 °C	46 %
15	5	5		120 h 250 °C	17 %
20	6	6		60 h 230 °C	21 %
25	7	7		90 h 230 °C	36 %

30

2) Heteroleptische Iridium-Komplexe:

Variante A:

Schritt 1:

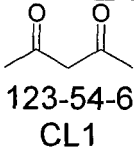
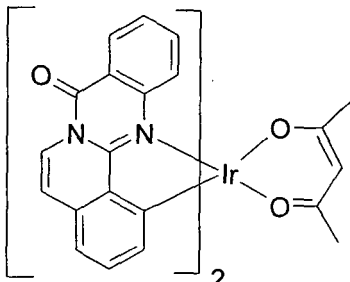
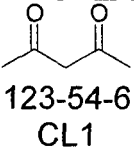
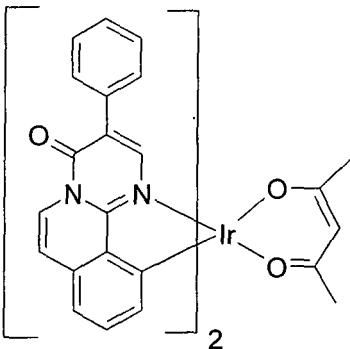
Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium-bis-acetylacetonato-dichloro-iridat(III) [770720-50-8] und 24 mmol des Liganden L wird unter Vakuum (10^{-3})

35

mbar) in einer 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Nach Erkalten (ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck!) wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml des angegebenen Suspensionsmittels 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff ab und trocknet diesen im Vakuum.

10 Schritt 2:

Das so erhaltene rohe Chloro-verbrückte Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ wird in einem Gemisch aus 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser suspendiert, mit 13 mmol des Co-Liganden CL bzw. der Co-Liganden-Verbindung CL und 15 mmol Natriumcarbonat versetzt. Nach 20 h unter Rückfluss gibt man weitere 75 ml Wasser tropfenweise zu, saugt nach Erkalten vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 50 ml Wasser und dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet diesen im Vakuum. Der trockene Feststoff wird in einem Heißextraktor auf einem 10 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch, Aktivitätsstufe 1) platziert und dann mit dem angegebenen Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf ca. 100 ml eingengt. Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metall-Komplexes mittels NMR und/oder HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 % wird der Heißextraktionsschritt wiederholt, ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 bis ca. 390 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Bsp.	Li-gand L	Co- Ligand CL	Ir-Komplex Schritt 1: Reaktionstemp. / Reaktionszeit / Suspensionsmittel Schritt 2: Extraktionsmittel	Aus- beute
5 8	3	 123-54-6 CL1	 250 °C / 40 h / DCM THF	32 %
10 15 20 9	4	 123-54-6 CL1	 250 °C / 60 h / DCM THF	34 %

Variante B:

25

Schritt 1:

Siehe Variante A, Schritt 1.

Schritt 2:

30

Das so erhaltene rohe Chloro-verbrückte Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ wird in 1000 ml Dichlormethan und 150 ml Ethanol suspendiert, die Suspension wird mit 40 mmol Silber(I)trifluormethansulfonat versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt vom ausgefallen Feststoff (AgCl) über eine kurzes Celite-Bett ab und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Der so erhaltene Feststoff wird in 100 ml Ethanol aufgenommen, mit 30 mmol des Co-Liganden CL versetzt und 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man vom Feststoff ab, wäscht diesen

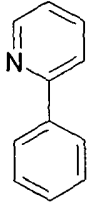
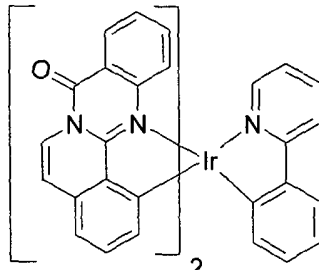
35

zweimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Der so erhaltene Feststoff wird in einem Heißextraktor auf einem 10 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch, Aktivitsstufe 1) platziert und dann mit dem angegebenen Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf ca. 100 ml eingengt.

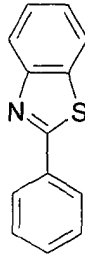
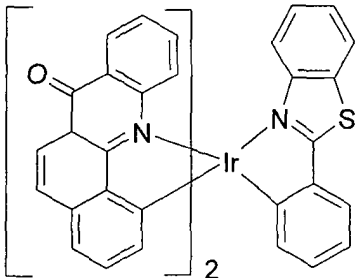
5 Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metall-Komplexes mittels NMR und/oder HPLC

10 bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 % wird der Heißextraktionsschritt wiederholt, ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich

15 von ca. 300 bis ca. 390 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird. Bei ionischen Metallkomplexen wird im Heißextraktionsschritt Alox durch Celite ersetzt.

Bsp.	Li-gand L	Co-Ligand CL	Ir-Komplex Schritt 1: Reaktionstemp. / Reaktionszeit / Suspensionsmittel Schritt 2: Extraktionsmittel	Aus-beute
10	3	 1008-89-5 CL2	 260 °C / 60 h / DCM THF	36 %

- 50 -

11	3	 <p>883-93-2 CL3</p>	 <p>260 °C / 40 h / DCM THF</p>	27 %
----	---	---	---	------

5

3) Heteroleptische Platin-Komplexe

10

Ein Gemisch aus 10 mmol Platin(II)chlorid, 12 mmol des Liganden L und 1 mmol Tetra-n-butyl-ammoniumchlorid in 30 ml Dichlormethan wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach tropfenweiser Zugabe von 100 ml Methanol wird vom feinen Feststoff abgesaugt, dieser wird zweimal mit 25 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene rohe Chloro-verbrückte Dimer der Formel $[\text{Pt}(\text{L})\text{Cl}]_2$ wird in einem Gemisch aus 60 ml 2-Ethoxyethanol und 20 ml Wasser suspendiert und mit 12 mmol des Co-Liganden CL bzw. der Co-Liganden-Verbindung CL und 12 mmol Natriumcarbonat versetzt. Nach 20 h unter Rückfluss gibt man weitere 100 ml Wasser tropfenweise zu, saugt nach Erkalten vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 50 ml Wasser und dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet diesen im Vakuum. Der so erhaltene Feststoff wird in einem Heißextraktor auf einem 10 cm hohen Celite-Bett platziert und dann mit dem angegebenen Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf ca. 100 ml eingengt. Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metallkomplexes mittels NMR und/oder HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 %, wird der Heißextraktionsschritt wiederholt, ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 bis ca. 390 °C, wobei die

15

20

25

30

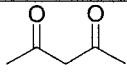
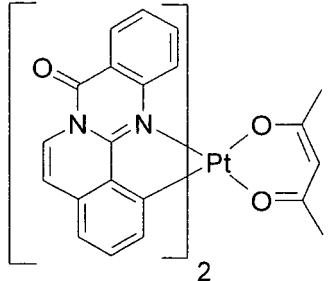
35

Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

5

10

15

Bsp.	Li- gand L	Co- Ligand CL	Ir-Komplex Schritt 1: Reaktionstemp. / Reaktionszeit / Suspensionsmittel Schritt 2: Extraktionsmittel	Aus- beute
12	3	 123-54-6 CL1		16 %

Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen

20

25

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es werden OLEDs mit identischem Aufbau und den erfindungsgemäßen Dotanden beschrieben. Dabei wird der folgende Device-Aufbau verwendet:

30

35

Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren
Lochtransportschicht (HTL)	5 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
Elektronenblockierschicht (EBL)	15 nm EBM (9,9-Bis-(3,5-diphenylaminophenyl)fluoren)
Emissionsschicht (EML)	40 nm Wirtsmaterial M Dotand: 10 Vol.% Dotierung; Verbindungen s. Tabelle 1.

Elektronenleiter (ETL)

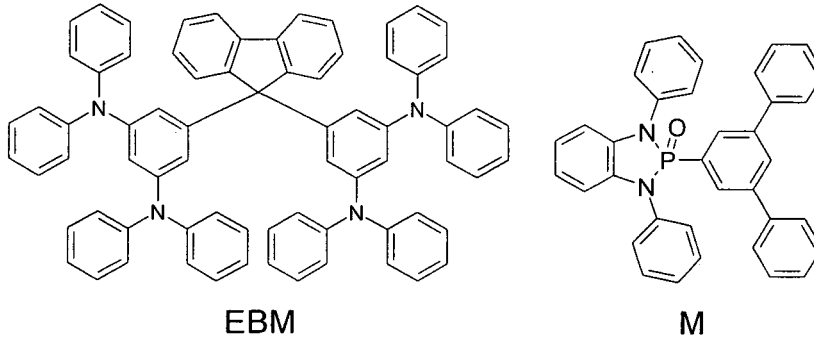
20 nm BA1q

Kathode

1 nm LiF, darauf 100 nm Al.

Die Strukturen von EBL und M sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.

5



10

15

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die externe Quanteneffizienz (gemessen in %) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannung-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien) bestimmt.

20

Tabelle 1: Device-Ergebnisse

25

30

35

Bsp.	Dotand	EQE bei 100 cd/m ² [%]	Spannung bei 100 cd/m ² [V]	CIE x / y
13	Bsp. 1	11.3	5.8	0.19 / 0.45
14	Bsp. 2	12.0	5.6	0.18 / 0.39
15	Bsp. 4	9.9	3.7	0.40 / 0.56
16	Bsp. 6	6.8	6.9	0.16 / 0.25
17	Bsp. 7	2.3	5.0	0.67 / 0.32
18	Bsp. 8	10.4	4.8	0.40 / 0.55
19	Bsp. 9	9.8	4.3	0.39 / 0.55
20	Bsp. 10	11.2	4.6	0.40 / 0.54
21	Bsp. 11	12.0	4.5	0.52 / 0.45
22	Bsp. 12	10.8	5.0	0.42 / 0.54

Patentansprüche

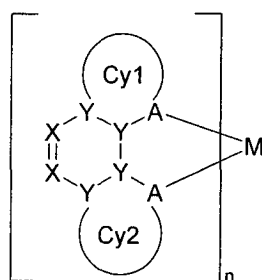
1. Verbindung gemäß Formel (1),



5

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2) enthält:

10



15

Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

M ist ein Metall;

25

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N; dabei kann zwischen den beiden Atomen Y oder zwischen den benachbarten Atomen Y und A, die in Cy1 gebunden sind, bzw. zwischen den beiden Atomen Y oder den benachbarten Atomen Y und A, die in Cy2 gebunden sind, jeweils auch eine Doppelbindung vorliegen;

30

Cy1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden zusammen mit der Gruppe A und den beiden Gruppen Y ein Sechsring oder ein Fünfring, wobei eine Gruppe Y in Cy1 für C und die andere Gruppe Y in Cy1 für N steht, wenn Cy1 einen Sechsring darstellt und wobei beide Gruppen Y in Cy1 für C oder beide für N stehen, wenn Cy1 einen Fünfring darstellt; dabei kann Cy1 durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein;

35

dabei kann an Cy1, wenn Cy1 für einen Sechsring steht, noch

- 54 -

eine Fünfring- oder Sechsring-Aryl- oder Heteroarylgruppe, die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, ankondensiert sein;

5 dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 mindestens eine Gruppe Z als Teil des Cyclus aufweist;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C(=O), C(=S), CR₂, NR, O, S, PR oder P(=O)R, wobei mindestens eine Gruppe Z gleich C(=O),
10 C(=S), CR₂ oder P(=O)R ist, wenn Cy1 einen Fünfring darstellt;

Cy2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cy1 oder ist bei jedem Auftreten zusammen mit der Gruppe A und den beiden Gruppen Y gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroaryl-
15 gruppe, wobei beide Gruppen Y in Cy2 für C stehen, wenn Cy2 für eine Sechsring-Aryl- oder Heteroarylgruppe steht; dabei kann Cy2 durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C oder N;
20

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

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, P(R¹)₂, CN, NO₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂,
25 S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, OH, SH, O⁻, S⁻, N(R¹)⁻, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-
30 Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch
35 D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aroma-

5 tisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

10 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN , NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

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

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

Anion ist ein beliebiges Anion;

15 n ist 1, 2 oder 3;

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

w ist 1, 2 oder 3;

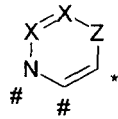
20 x, y, z sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3; dabei gilt, dass $(w \cdot x) = (y \cdot z)$;

25 dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine beliebige Brücke V verknüpft sein und so ein tridentates, tetradentates, pentadentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen.

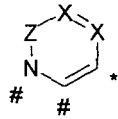
30 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Indizes $x = y = z = 0$ gilt, die Komplexe also nicht geladen sind.

35 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass M für ein Übergangsmetall oder für ein Hauptgruppenmetall steht, wobei M bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinn, Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold.

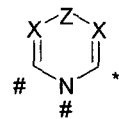
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den Liganden L eine Gruppe A für ein Stickstoffatom und die andere Gruppe A für Kohlenstoffatom steht.
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 genau eine Gruppe Z aufweist.
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (3) bis (26),



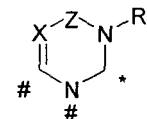
Formel (3)



Formel (4)

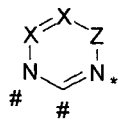


Formel (5)

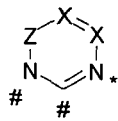


Formel (6)

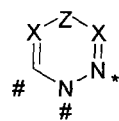
15



Formel (7)

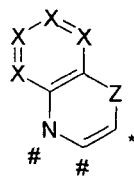


Formel (8)

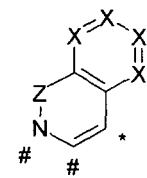


Formel (9)

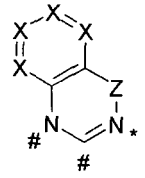
20



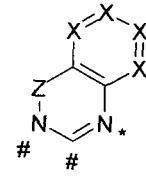
Formel (10)



Formel (11)

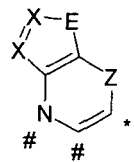


Formel (12)

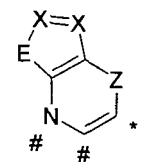


Formel (13)

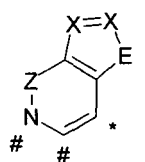
25



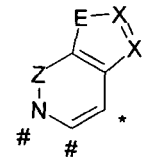
Formel (14)



Formel (15)

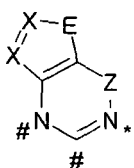


Formel (16)

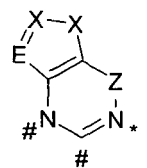


Formel (17)

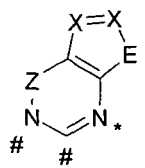
30



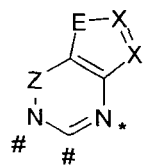
Formel (18)



Formel (19)

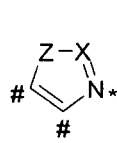


Formel (20)

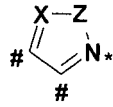


Formel (21)

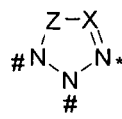
35



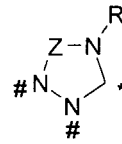
Formel (22)



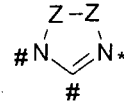
Formel (23)



Formel (24)



Formel (25)



Formel (26)

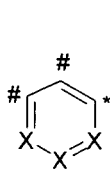
5

wobei E gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für S, O oder NR steht und die weiteren verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 ausgeführt, und wobei * die Position der Koordination an das Metall andeutet, und wobei # die Bindung zu Cy2 bzw. zu X im Liganden L andeutet.

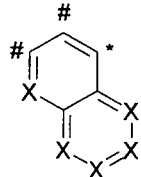
10

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Cy2 ausgewählt aus Strukturen der Formeln (3) bis (26) nach Anspruch 6 oder ausgewählt ist aus Strukturen der Formeln (27) bis (44),

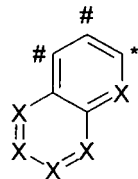
15



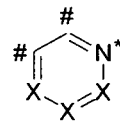
Formel (27)



Formel (28)

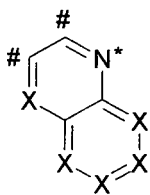


Formel (29)

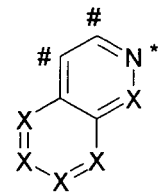


Formel (30)

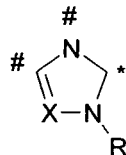
20



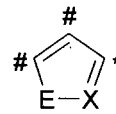
Formel (31)



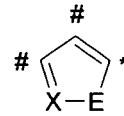
Formel (32)



Formel (33)



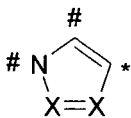
Formel (34)



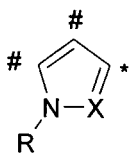
Formel (35)

25

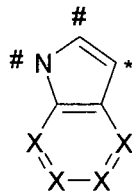
30



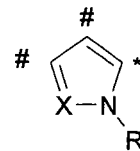
Formel (36)



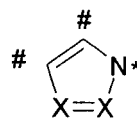
Formel (37)



Formel (38)



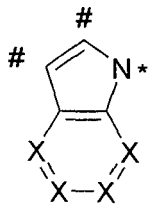
Formel (39)



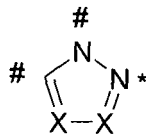
Formel (40)

35

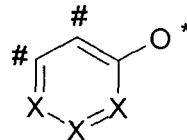
- 59 -



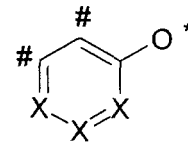
Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)



Formel (44)

5

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in den Ansprüchen 1 und 6 beschrieben, und wobei bevorzugt maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N stehen.

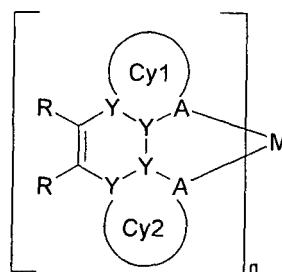
10

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Z für C(=O) oder CR₂ steht, bevorzugt für C(=O).

15

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstruktur gemäß Formel (2) eine Struktur gemäß der Formel (45) darstellt,

20



Formel (45)

25

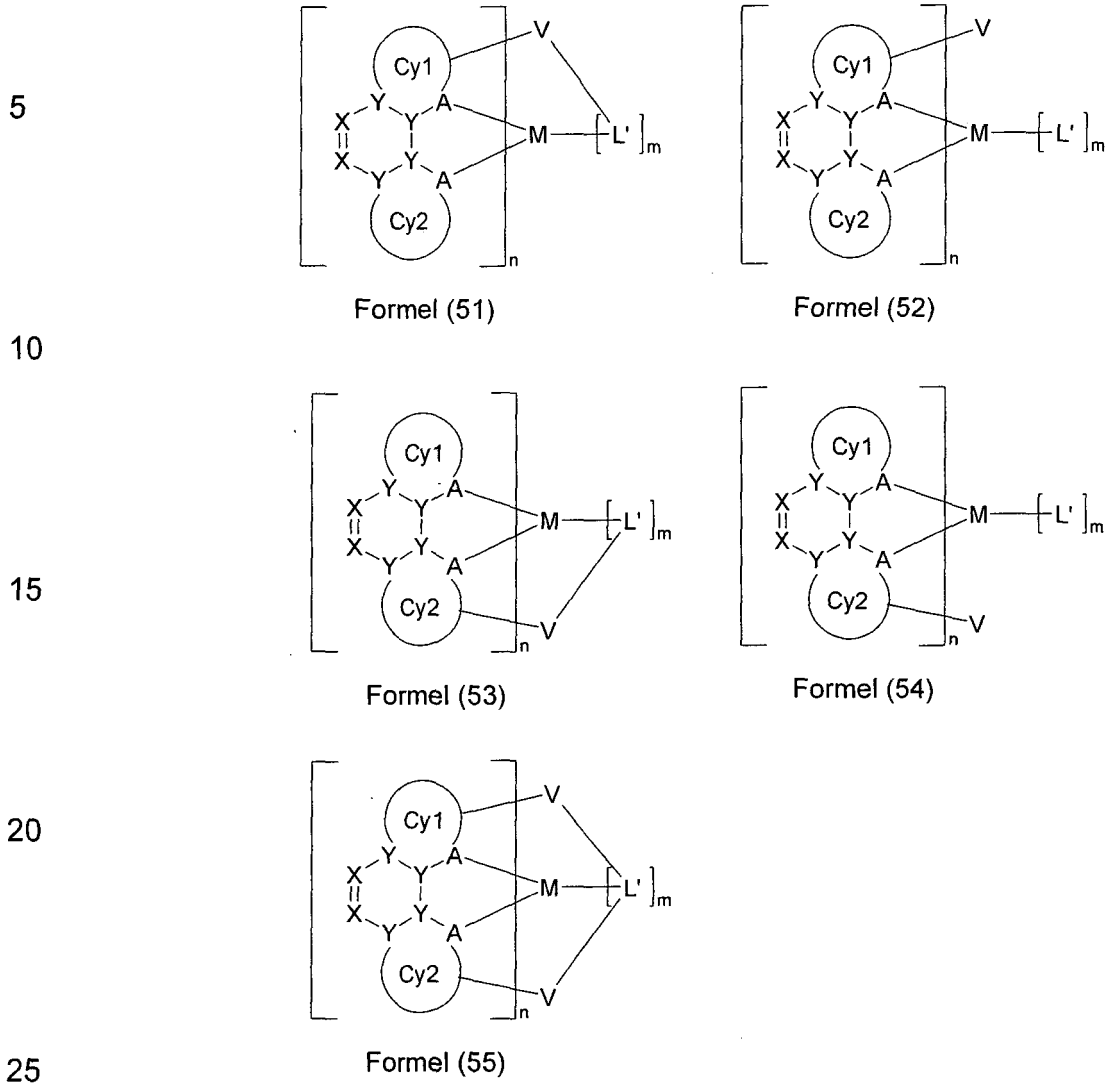
wobei Cy1 ausgewählt ist aus den Strukturen nach Anspruch 6 und Cy2 ausgewählt ist aus den Strukturen nach Anspruch 6 oder Anspruch 7 und Z in den Strukturen nach Anspruch 6 bevorzugt ausgewählt ist aus C(=O) oder CR₂; die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die in Anspruch 1 ausgeführten Bedeutungen.

30

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine verbrückende Einheit V vorhanden

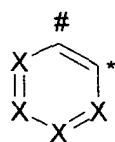
35

ist, die L mit einem oder mehreren weiteren Liganden L bzw. L' verknüpft, ausgewählt aus Strukturen der Formeln (51) bis (55),

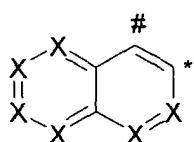


wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und V eine verbrückende Einheit darstellt, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet; dabei kann V auch durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein.

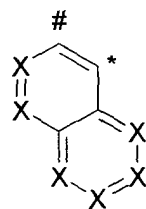
11. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden L' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid, F^- , Cl^- , Br^- und I^- , Alkylacetylid, Arylacetylid, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amid, Carboxylaten, Arylgruppen, O^{2-} , S^{2-} , Carbiden, Nitrenen, N^{3-} , Diaminen, Iminen, Diimin, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, Diphosphinen, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, Carboxylaten, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, Boraten stickstoffhaltiger Heterocyclen, oder bidentaten Liganden, die aus einer Kombination aus zwei Gruppen gemäß den Formeln (70) bis (97) bestehen, wobei eine Gruppe über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carbenatom bindet und die andere Gruppe über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom oder ein negativ geladenes Stickstoffatom bindet,



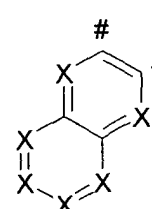
Formel (70)



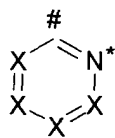
Formel (71)



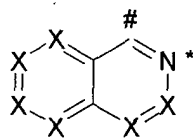
Formel (72)



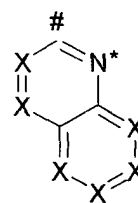
Formel (73)



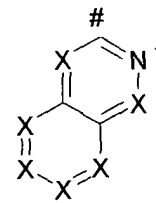
Formel (74)



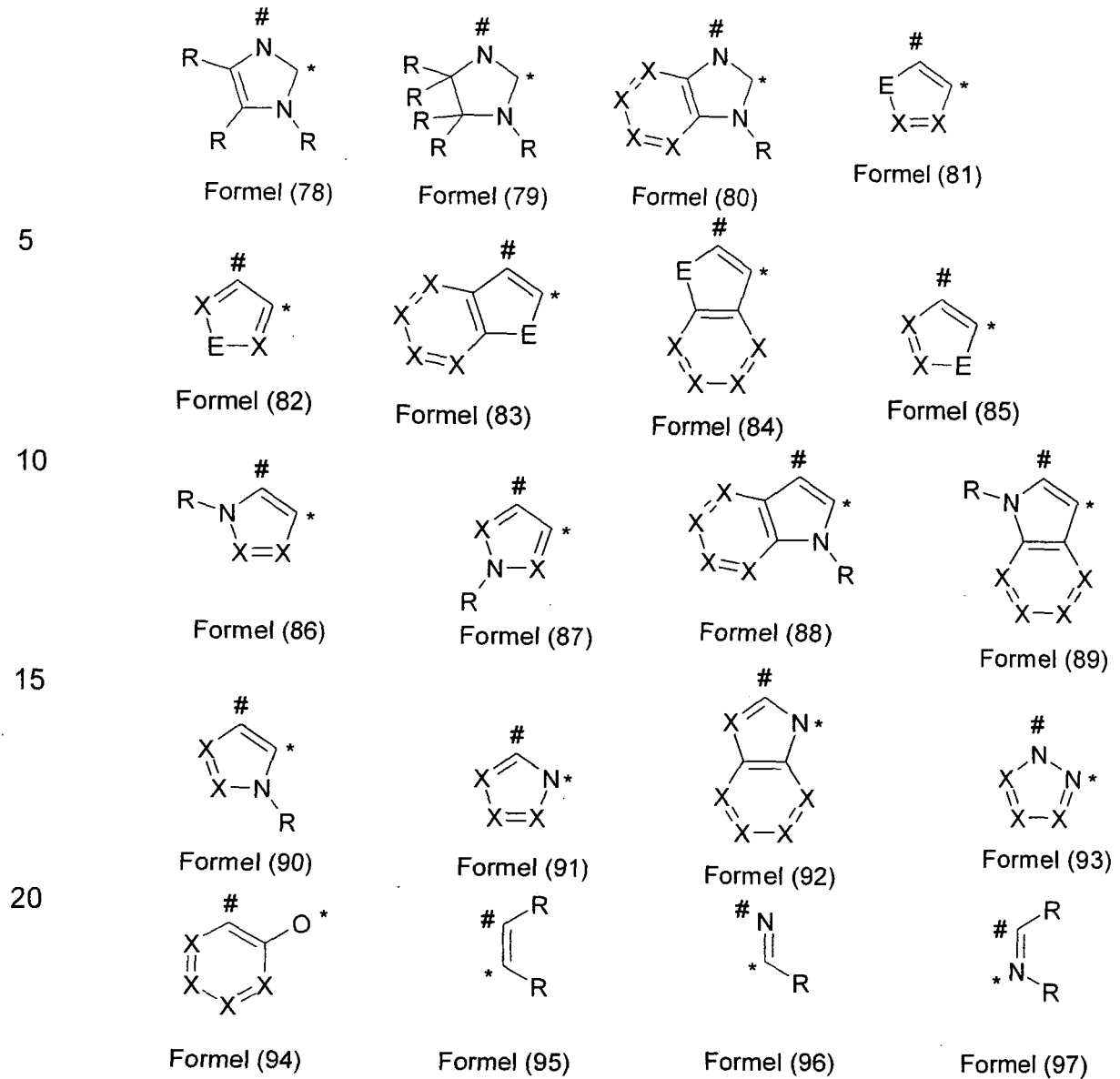
Formel (75)



Formel (76)



Formel (77)



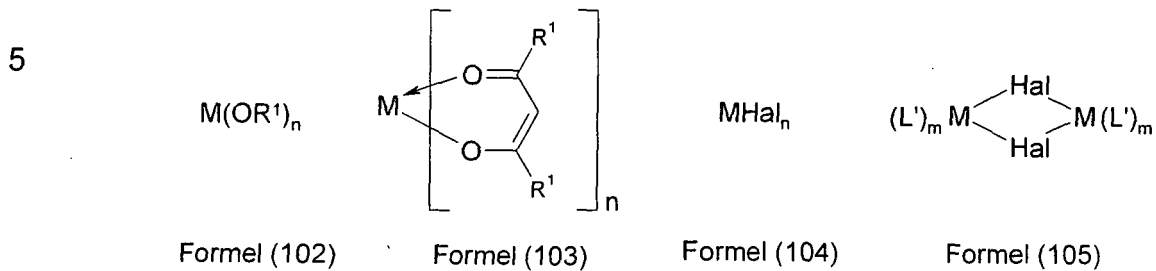
wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 und 6 beschrieben;

oder η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol oder η^7 -Cycloheptatrienyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, oder 1,3,5-cis-Cyclohexanderivate, 1,1,1-Tri(methylen)methanderivate oder 1,1,1-trisubstituierte Methane.

12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 durch Umsetzung der freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel

- 63 -

(102), mit Metallketonaten der Formel (103), mit Metallhalogeniden der Formel (104) oder mit dimeren Metallkomplexen der Formel (105),



10

wobei die Symbole und Indizes M, L', m, n und R¹ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

13. Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere
 15 der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei mindestens einer der oben definierten Reste R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.
14. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der
 20 Ansprüche 1 bis 11 bzw. eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 13 in einer elektronischen Vorrichtung.
15. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung
 25 nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 bzw. mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 13, wobei die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs),
 30 organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).

35

- 64 -

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird, bevorzugt in Kombination mit einem Matrixmaterial, ausgewählt aus der Gruppe
- 5 bestehend aus Ketonen, Phosphinoxiden, Sulfoxiden, Sulfone, Triarylaminen, Carbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Azacarbazolen, verbrückten Carbazolderivaten, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Triazinderivaten, Zinkkomplexen, Diaza- oder Tetraazasilolderivaten und Diaza-
- 10 phospholderivaten oder Mischungen dieser Matrixmaterialien.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/005857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F15/00 H01L51/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/088768 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; OKUBO YASUSHI [JP]; KATAKURA RIE [JP] 9 August 2007 (2007-08-09) page 14	1-16
A	US 2008/214818 A1 (CHIN CHIH-LUNG [TW] ET AL) 4 September 2008 (2008-09-04) paragraph [0016]	1-16
X,P	DE 10 2009 007038 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 5 August 2010 (2010-08-05) page 53; compound 230	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 December 2010		Date of mailing of the international search report 09/12/2010
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 Bader, Karl Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/005857

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007088768 A1	09-08-2007	NONE	
US 2008214818 A1	04-09-2008	NONE	
DE 102009007038 A1	05-08-2010	WO 2010086089 A1	05-08-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005857

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F15/00 H01L51/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/088768 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; OKUBO YASUSHI [JP]; KATAKURA RIE [JP] 9. August 2007 (2007-08-09) Seite 14	1-16
A	US 2008/214818 A1 (CHIN CHIH-LUNG [TW] ET AL) 4. September 2008 (2008-09-04) Absatz [0016]	1-16
X,P	DE 10 2009 007038 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 5. August 2010 (2010-08-05) Seite 53; Verbindung 230	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Dezember 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 09/12/2010
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 Bader, Karl Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005857

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007088768 A1	09-08-2007	KEINE	
US 2008214818 A1	04-09-2008	KEINE	
DE 102009007038 A1	05-08-2010	WO 2010086089 A1	05-08-2010