

(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
8. Mai 2014 (08.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/067598 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 1/08 (2006.01) C07F 5/06 (2006.01)
C07F 1/10 (2006.01) C09K 11/00 (2006.01)
C07F 1/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/002749

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2013 (13.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 020 167.2
13. Oktober 2012 (13.10.2012) DE

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
EBERHARD KARLS UNIVERSITÄT TUEBINGEN
[DE/DE]; Geschwister-Scholl-Platz, 72074 Tuebingen
(DE).

(72) Erfinder: **WIESEMANN, Lars**; Schellingstrasse 15,
72072 Tuebingen (DE). **KLEIH, Matthias**;
Friedrichstrasse 26, 73770 Denkendorf (DE). **MAYER,**

Hermann August; Viktor-Renner-Strasse 44, 72076
Tuebingen (DE).

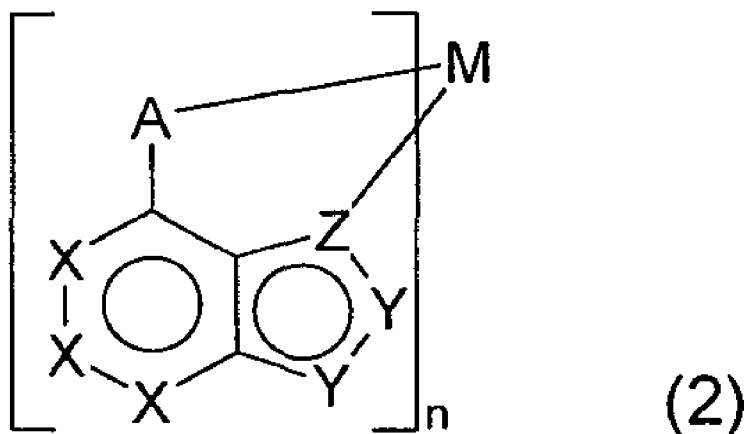
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,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

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AROMATIC AZA-BICYCLIC COMPOUNDS COMPRISING CU, AG, AU, ZN, AL FOR USE IN
ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : AROMATISCHE AZABICYCLISCHE KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT CU, AG, AU, ZN, AL ZUR
VERWENDUNG IN ELEKTROLUMINESZENSVORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to metal complexes and electronic devices, in particular organic electroluminescent devices such as OLEDs, containing said metal complexes. The following compounds of formula (1) are claimed: $M(L)_n(L')_m$, the compound of general formula (1) containing a sub-structure $M(L)_n$ of formula (2) and L representing a mono-anionic ligand. Formula (2). The variables are defined as follows: M represents Cu, Ag, Au, Ru, Zn, Al, Ga or In; A represents a co-ordinating group which co-ordinates with M and can be substituted with one or more substituents R; the other variables are defined as cited in the claims.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen wie z. B. OLED's, die diese Metallkomplexe enthalten. Beansprucht werden Verbindung gemäß Formel (1): $M(L)_n(L')_m$, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2) enthält, und L ein monoanionischer Ligand ist Formel (2). Die Variablen sind wie folgt definiert: M ist Cu, Ag, Au, Ru, Zn, Al, Ga oder In; A ist eine koordinierende Gruppe, die an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Substituenten R substituiert sein kann; die anderen Variablen sind wie in den Ansprüchen definiert.

AROMATISCHE AZABICYCLISCHE KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT CU, AG,
AU, ZN, AL ZUR VERWENDUNG IN
ELEKTROLUMINESZENSVORRICHTUNGEN

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

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6) oder die Singulett-Harvesting (thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz) zeigen (z. B. WO 2010/006681). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung derartiger Verbindungen als Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, also grün und insbesondere blau, emittieren.

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Emitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Insbesondere für blaue Emission sind jedoch noch Verbesserungen dieser Komplexe wünschenswert. Weiterhin sind Iridium und Platin seltene Metalle, so dass es für einen ressourcenschonenden Einsatz wünschenswert wäre, Metallkomplexe basierend auf weiter verbreiteten Metallen einsetzen zu können und die Verwendung von Ir bzw. Pt vermeiden zu können, und dennoch hohe Effizienzen erreichen zu können.

Aus WO 2006/061182 sind Iridium- und Platinkomplexe bekannt, welche ortho-metallierte Liganden enthalten, welche mit dem Metall ein 6-Ring-Chelat bilden. Komplexe mit Kupfer, Silber, Gold, Ruthenium oder Hauptgruppenelementen sind nicht offenbart.

NICHT EINGEREICHT AM ANMELDEDATUM

- 3 -

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;
- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder genau eine Gruppe Y steht für -CR=CR- oder -CR=N-, so dass ein heteroaromatischer Sechsring entsteht;
- 5 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, O oder S, mit der Maßgabe, dass Z für N steht, wenn eine Gruppe Y für -CR=CR- oder -CR=N- steht;
- 10 A ist eine koordinierende Gruppe, die an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Substituenten R substituiert sein kann;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, $P(R^1)_2$, CN, NO₂, OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylamino-gruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

- 4 -

- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, $P(R^2)_2$, 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 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;
- R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;
- L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein beliebiger Coligand bzw. ist eine koordinierende Gruppe, wenn L' über V mit L verknüpft ist;

- 5 -

n ist 1, 2 oder 3;

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

5 dabei können auch ein oder zwei Substituenten R oder R¹ an dem Liganden L zusätzlich an das Metall M binden und so einen tri- oder tetradentaten Liganden bilden;

10 weiterhin kann der Ligand L mit einem Liganden L' über eine oder zwei verbrückende Einheiten V verknüpft sein und so einen linearen tri- oder tetradentaten Liganden bilden.

15 Wie oben beschrieben, ist L ein monoanionischer Ligand. Dies bezieht sich erfindungsgemäß jedoch nur auf die Struktur des in Formel (2) gezeichneten Liganden, das heißt, entweder die koordinierende Einheit A oder das koordinierende Atom Z ist negativ geladen. Wenn zusätzlich Substituenten R und/oder R¹ an M koordinieren, so können diese auch negativ geladen sein, so dass insgesamt ein mehrfach anionischer Ligand entsteht. Dasselbe gilt, wenn L' eine koordinierende Gruppe ist, die über eine Gruppe V an L gebunden ist. Auch diese kann negativ geladen sein, so
20 dass insgesamt ein mehrfach anionischer Ligand entsteht.

25 Dabei werden die Indizes n und m so gewählt, dass die Koordinationszahl am Metall M insgesamt der für dieses Metall üblichen Koordinationszahl entspricht. Dies ist für die Metalle der vorliegenden Erfindung üblicherweise die Koordinationszahl 2, 3, 4 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 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 eine geeignete Anzahl Liganden zu verwenden und somit die Indizes n
30 und m geeignet zu wählen.
35

- 6 -

Dabei deutet der Kreis in der Struktur der Formel (2) ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System an, wie in der organischen Chemie üblich. Auch wenn in dieser Struktur vereinfachend zwei Kreise eingezeichnet sind, bedeutet dies jedoch dennoch, dass es sich um ein einziges heteroaromatisches System handelt.

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

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen

- 7 -

direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl oder Terphenyl, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

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

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, 15 n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, 20 Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

30 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 kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, 35 Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spiro-

- 8 -

bifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

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 M kompensieren. Wie oben beschrieben, ist der Ligand L erfindungsgemäß monoanionisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu(I), Ag(I), Au(I), Ru(II), Zn(II), Al(III), Ga(III) und In(III), besonders bevorzugt Cu(I) oder Zn(II), ganz besonders bevorzugt Cu(I). Dabei ist die Koordinationszahl von Cu(I) üblicherweise 2 oder 4, von Ag(I) 2, 3 oder 4, von Au(I) 2, von Ru(II) 6, von Zn(II) 4 oder 6 und von Al(III), Ga(III) und In(III) 6.

- 9 -

In einer Ausführungsform der Erfindung ist M dreifach koordiniert und der Index $n = 1$. In diesem Fall ist $m = 1$, und es ist noch ein weiterer monodentater Ligand L' an M koordiniert.

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

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

20 Entsprechendes gilt, wenn L' kein eigenständiger Ligand ist, sondern eine koordinierende Gruppe, die über eine Gruppe V an L gebunden ist.

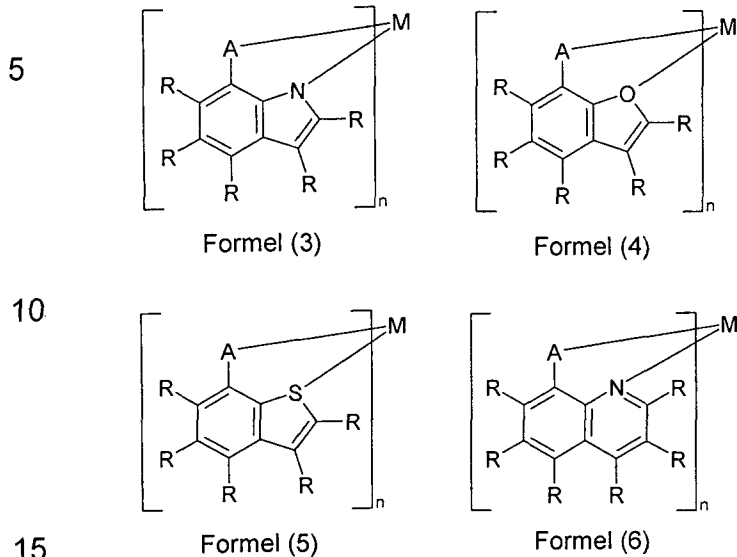
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe X für N, und die anderen Gruppen X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X für CR.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe Y für N. Besonders bevorzugt stehen entweder beide Gruppen Y für CR, oder eine Gruppe Y steht für CR, und die andere Gruppe Y steht für $-CR=CR-$.

30 Besonders bevorzugt steht insgesamt maximal eine der Gruppen X oder Y für N, oder alle Gruppen X und eine Gruppe Y stehen für CR und die andere Gruppe Y steht gleichzeitig für $-CR=N-$. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X und eine Gruppe Y für CR, und die andere Gruppe
35 Y steht gleichzeitig für CR oder $-CR=CR-$.

- 10 -

Bevorzugte Teilstrukturen der Formeln (2) sind daher die Teilstrukturen der folgenden Formeln (3) bis (6),



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

20 Dabei koordiniert der Ligand in Formel (3) über ein negativ geladenes Stickstoffatom und in den Formel (4), (5) und (6) über ein neutrales Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Stickstoffatom. Entsprechend ist in der Teilstruktur der Formel (3) A eine neutrale Gruppe, die an M koordiniert, während A in den Teilstrukturen der Formeln (4), (5) und (6) eine negativ geladene Gruppe darstellt, die an M koordiniert.

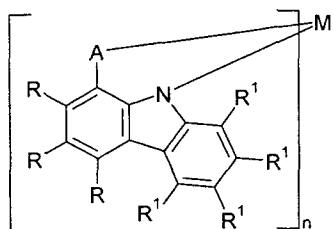
25

Wenn Reste R miteinander einen Ring bilden, so können sich daraus Strukturen ergeben, wie sie exemplarisch in den folgenden Formeln (3a), (4a), (5a), (6a) und (6b) dargestellt sind:

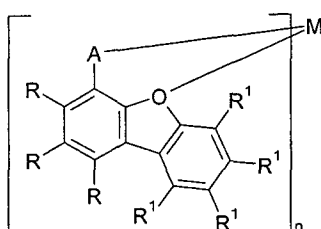
30

35

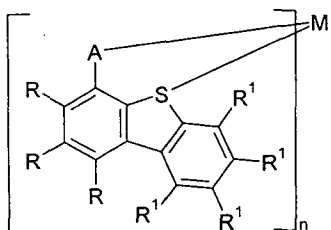
- 11 -



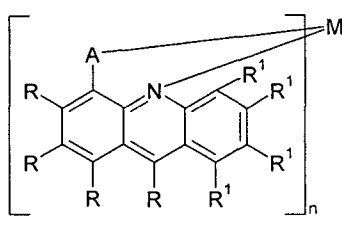
Formel (3a)



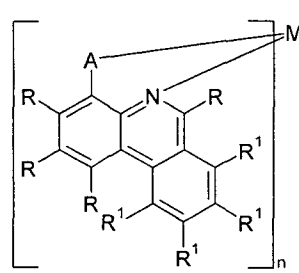
Formel (4a)



Formel (5a)



Formel (6a)



Formel (6b)

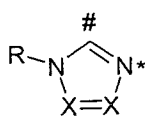
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Die oben genannten Strukturen der Formeln (3a) bis (6b) stellen nur exemplarisch die Ringbildung dar. Ganz analog sind andere Ringbildungen zwischen benachbarten Resten R möglich, beispielsweise unter Bildung eines aliphatischen Rings.

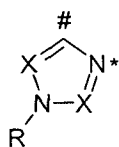
Bevorzugt steht A für eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, die über ein Heteroatom an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Besonders bevorzugt hat die Heteroarylgruppe 5 bis 10 aromatische Ringatome, ganz besonders bevorzugt 5 oder 6 aromatische Ringatome, und kann jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

Bevorzugte Gruppen A, die an M koordinieren, sind ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (7) bis (41), wobei die mit # gekennzeichnete Position jeweils die Bindung an den Rest des Liganden L kennzeichnet und die Position, an der die Gruppe an M koordiniert, durch * gekennzeichnet ist.

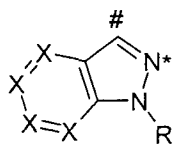
- 13 -



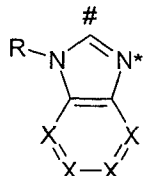
Formel (32)



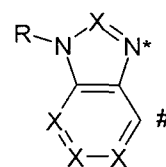
Formel (33)



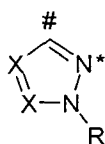
Formel (34)



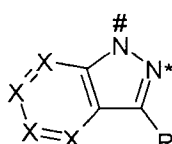
Formel (35)



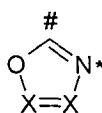
Formel (36)



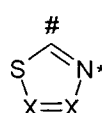
Formel (37)



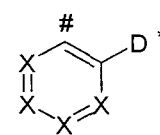
Formel (38)



Formel (39)



Formel (40)



Formel (41)

wobei X und R dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

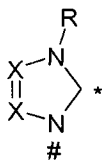
D ist O^- , S^- , NR^- , PR^- , NR_2 , PR_2 , COO^- , SO_3^- , $-C(=O)R$, $-CR(=NR)$ oder $-N(=CR_2)$.

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.

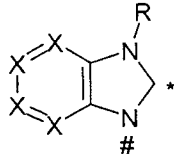
Weitere bevorzugte koordinierende Gruppen A sind Carbene, Phosphine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Amine oder Imine.

Eine Übersicht über geeignete Carbenliganden kann der Literatur entnommen werden (F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166-3216). Besonders geeignete Carbene sind die Strukturen der folgenden Formeln (42) bis (44),

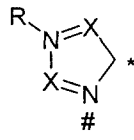
- 14 -



Formel (42)



Formel (43)



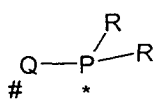
Formel (44)

5

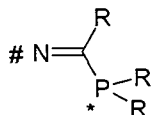
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

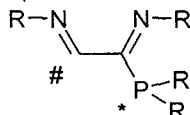
Geeignete Phosphine, Phosphinoxide und Phosphinsulfide sind die Strukturen der folgenden Formeln (45) bis (55),



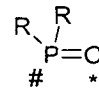
Formel (45)



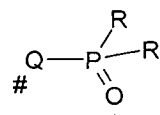
Formel (46)



Formel (47)

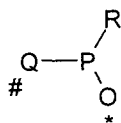


Formel (48)

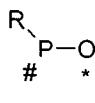


Formel (49)

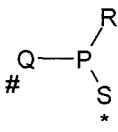
15



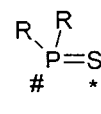
Formel (50)



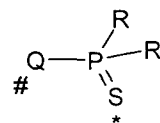
Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)



Formel (54)

20



Formel (55)

25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Q für eine bivalente Gruppe steht, welche bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylengruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S, BR^1 oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder einem bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aryloxy- oder Heteroaryloxy-

35

- 15 -

gruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination aus zwei der vorstehend genannten Gruppen.

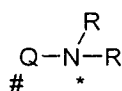
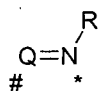
5

Bevorzugte Gruppen Q sind ortho-verknüpfte Arylen- bzw. Heteroarylen- gruppen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können, wie z. B. 1,2-Phenylen, 1,2-Pyrrol, etc., 2,2'-verknüpfte Biaryl- bzw. Biheteroarylgruppen, wie z. B. 2,2'-Biphenyl, kondensierte Arylen- bzw. Heterorarylengruppen, wie z. B. 1,7-Indol, oder Alkylengruppen mit 1 bis 3 C-Atomen, in denen CH_2 -Gruppen auch durch $R^1C=CR^1$, $C=O$, NR^1 , O oder S ersetzt sein können. Diese Gruppen können jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein.

10

15

Geeignete Amine und Imine sind die Strukturen der folgenden Formeln (56) und (57),



20

Formel (56)

Formel (57)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

Wie oben beschrieben, ist der Ligand L insgesamt negativ geladen. Es ist daher bevorzugt, wenn in der Struktur der Formel (3) die koordinierende Gruppe A für eine Gruppe der oben genannten Formeln (7), (8), (10) bis (18), (21) bis (40) bis (49), (53), (54), (56) oder (57), sofern D eine neutrale Gruppe darstellt, steht. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn in der Struktur der oben genannten Formel (4), (5) und (6) die koordinierende Gruppe A für eine Gruppe der oben genannten Formeln (9), (19), (20), (41), (50) bis (52) oder (55), sofern D eine anionische Gruppe darstellt, steht.

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Substituenten R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der

- 16 -

Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere

5 H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders

10 bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen

15 oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

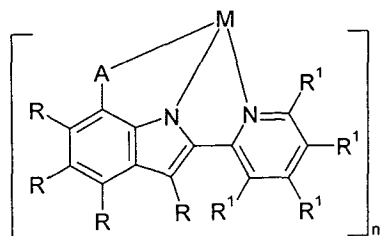
20 Weiterhin ist es möglich, dass ein oder zwei Substituenten R bzw. R^1 eine Gruppe darstellen, die ebenfalls an das Metall M koordiniert bzw. bindet. Bevorzugte koordinierende Gruppen R sind Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, beispielsweise Phenyl oder Pyridyl, Aryl- oder Alkylcyanide, Aryl- oder

25 Alkylisocyanide, Amine oder Amide, Alkohole oder Alkoholate, Thioalkohole oder Thioalkoholate, Phosphine, Phosphite, Carbonylfunktionen, Carboxylate, Carbamide oder Aryl- oder Alkylacetylde.

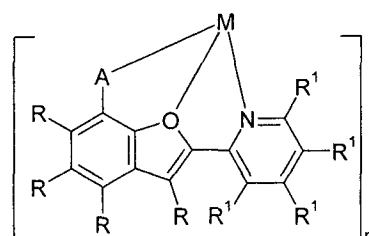
30 Hier sind beispielsweise die Teilstrukturen ML der folgenden Formeln (58) bis (61) zugänglich:

35

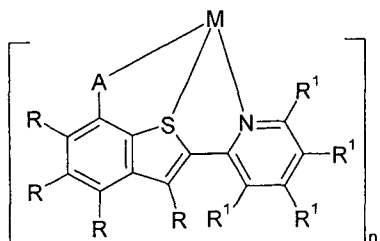
- 17 -



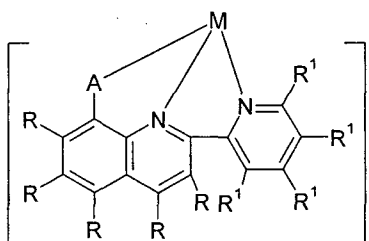
Formel (58)



Formel (59)



Formel (60)



Formel (61)

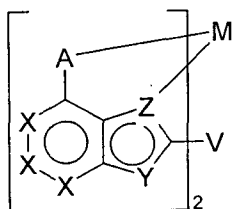
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben beschrieben.

Die Formeln (58) bis (61) zeigen exemplarisch, wie ein Substituent R zusätzlich an das Metall koordinieren kann. Ganz analog sind ohne weiteres erfinderisches Zutun auch andere an das Metall koordinierende Gruppen R zugänglich, beispielsweise andere Heteroarylgruppen, aber auch Phosphine, Amine, etc.. Ebenso kann die koordinierende Gruppe R an die Gruppe A gebunden sein.

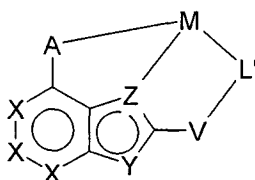
Wie oben beschrieben, kann auch statt einem der Reste R eine verbrückende Einheit V vorhanden sein, die den Liganden L mit einem weiteren Liganden L bzw. L' verknüpft, so dass die Liganden insgesamt dreizähligen oder vierzähligen Charakter aufweisen. Es können auch zwei solcher verbrückenden Einheiten V vorhanden sein. Dies führt zur Bildung makrocyclischer Liganden. In diesen Fällen steht L' nicht für einen weiteren Liganden, sondern für eine koordinierende Gruppe, wobei geeignete koordinierende Gruppen hier die Gruppen der oben genannten Formeln (7) bis (57) sind.

Bevorzugte Strukturen mit mehrzähligen Liganden sind die Metallkomplexe der folgenden Formeln (62) bis (67),

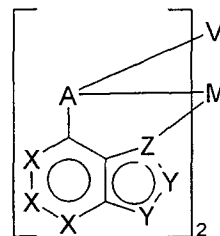
- 18 -



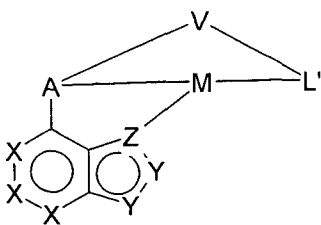
Formel (62)



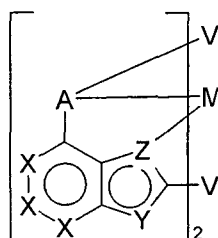
Formel (63)



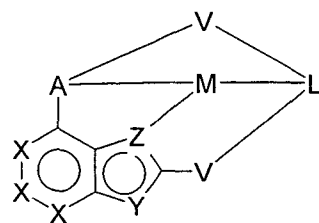
Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)



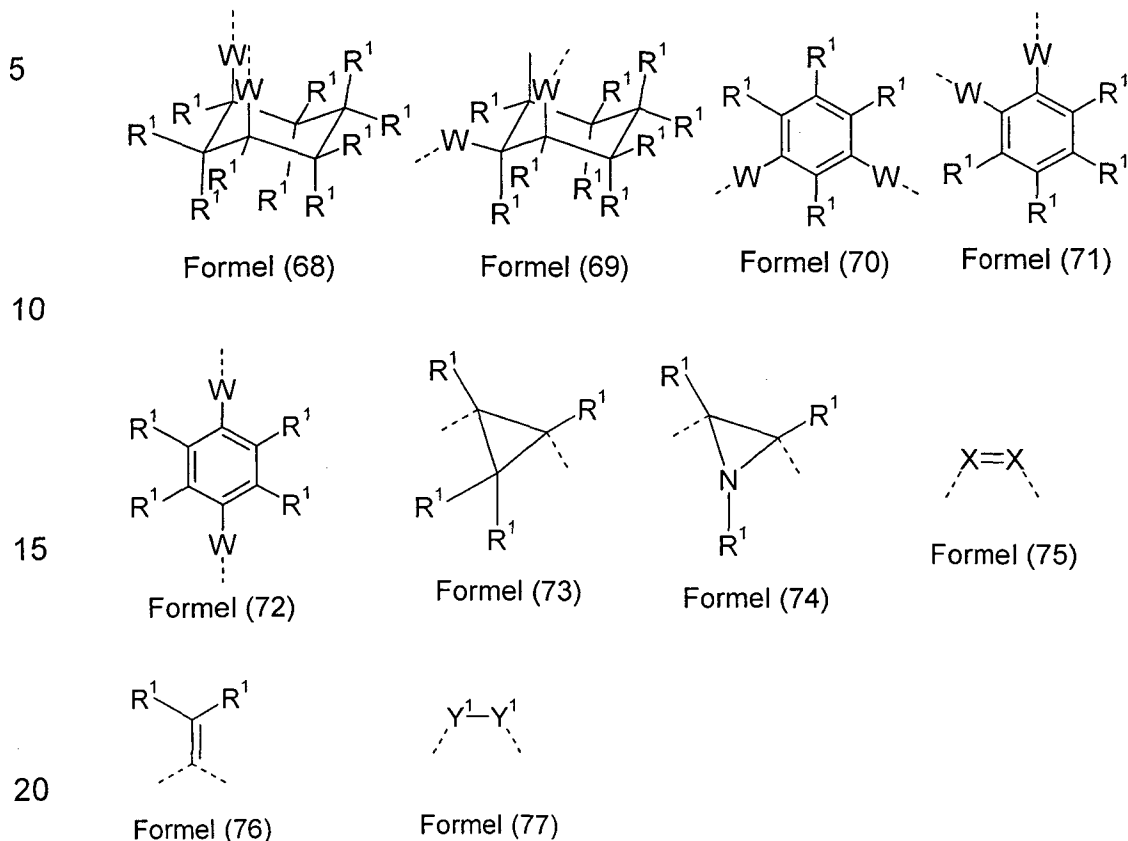
Formel (67)

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

Die genaue Struktur und chemische Zusammensetzung der Gruppe V hat keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes, da die Aufgabe dieser Gruppe im Wesentlichen darin liegt, durch die Verbrückung von zwei Liganden L miteinander bzw. von L mit L' die chemische und thermische Stabilität der Komplexe zu erhöhen.

- 19 -

Geeignete Gruppen V sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus BR^1 , $B(R^1)_2$, $C(R^1)_2$, $C(=O)$, $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(R^1)_2$, $P(=O)(R^2)$, O, S oder eine Einheit gemäß Formel (68) bis (77),



wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten, W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $C(R^1)_2$, BR^1 , $Si(R^1)_2$, NR^1 , PR^1 , $P(=O)R^1$, O, S, 1,2-Vinylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, und Y^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $C(R^2)_2$, $N(R^2)$, 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 Formel (1) vorkommen, wenn es sich dabei um separate Liganden und nicht um koordinierende Gruppen, die über V an L gebunden sind, handelt.

Die Liganden L' sind bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale Liganden. Sie können monodentat oder bidentat 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

10

15

20

25

30

35

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

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, 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, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoff-

haltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

5

Bevorzugte neutrale oder monoanionische, bidentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diiminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)-butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(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, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicyl-

10

15

20

25

30

35

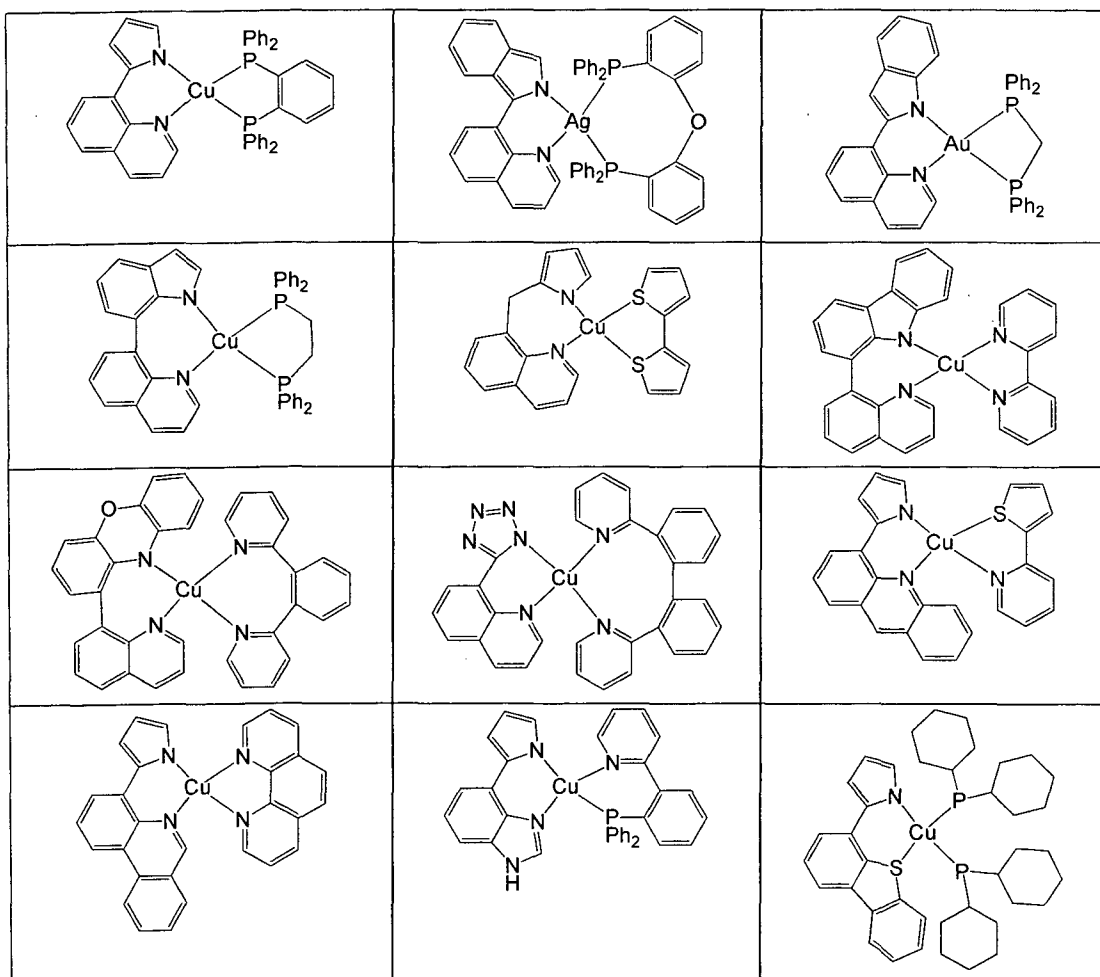
- 22 -

imin, 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.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Liganden L' um einen neutralen, bidentaten Liganden, insbesondere um ein Diphosphin.

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

Beispiele für erfindungsgemäße Metallkomplexe sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen:



- 23 -

5

10

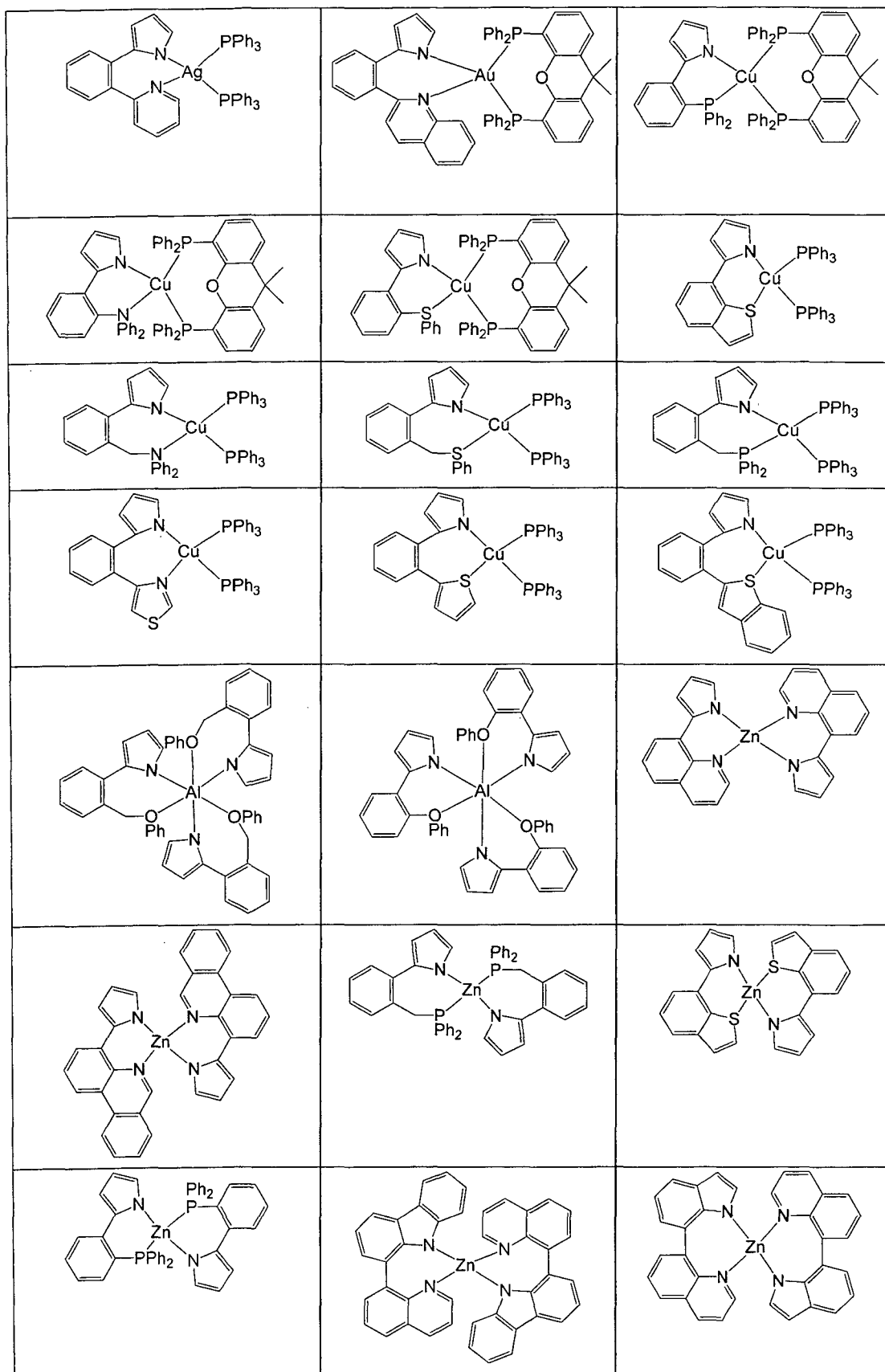
15

20

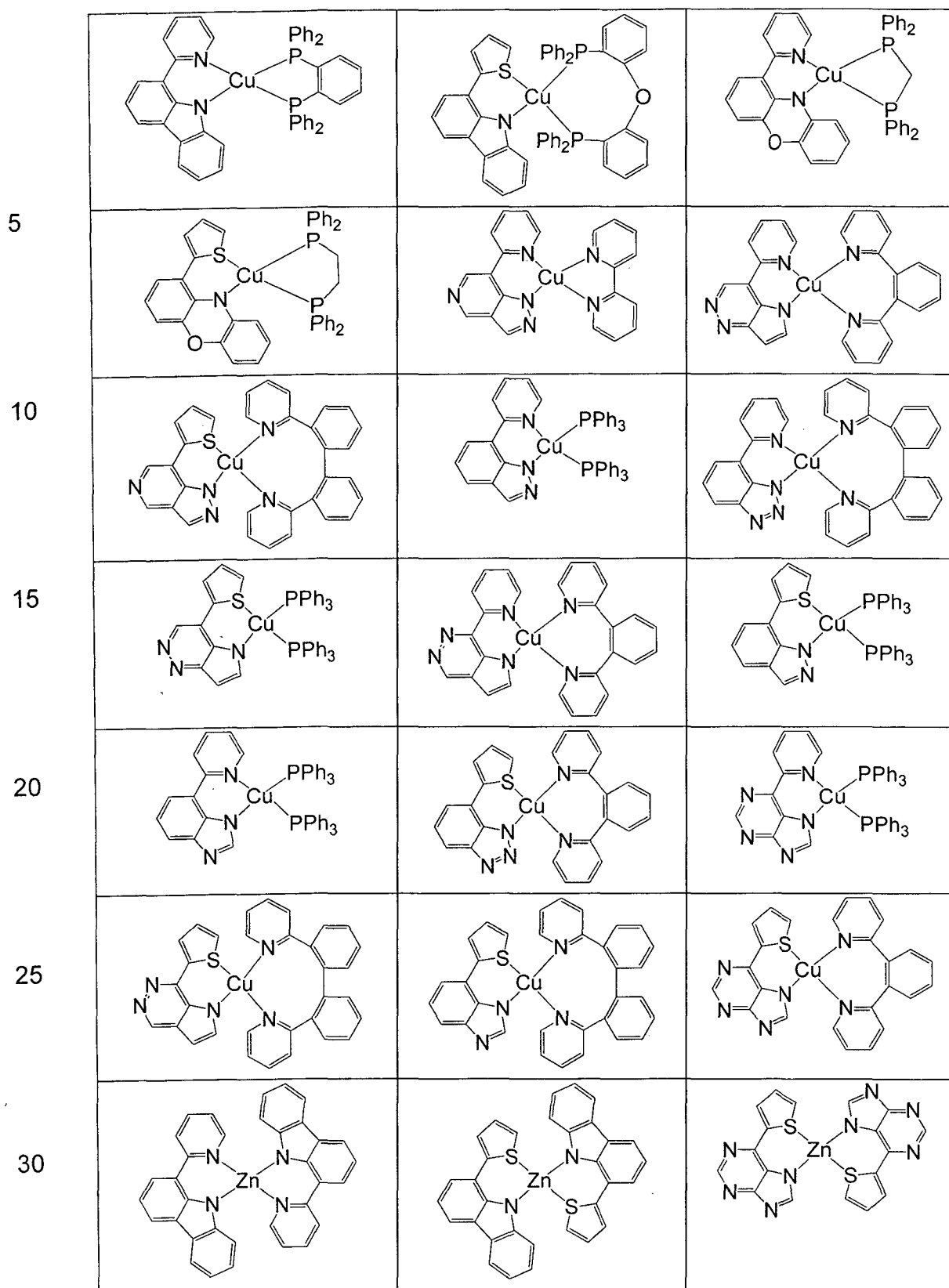
25

30

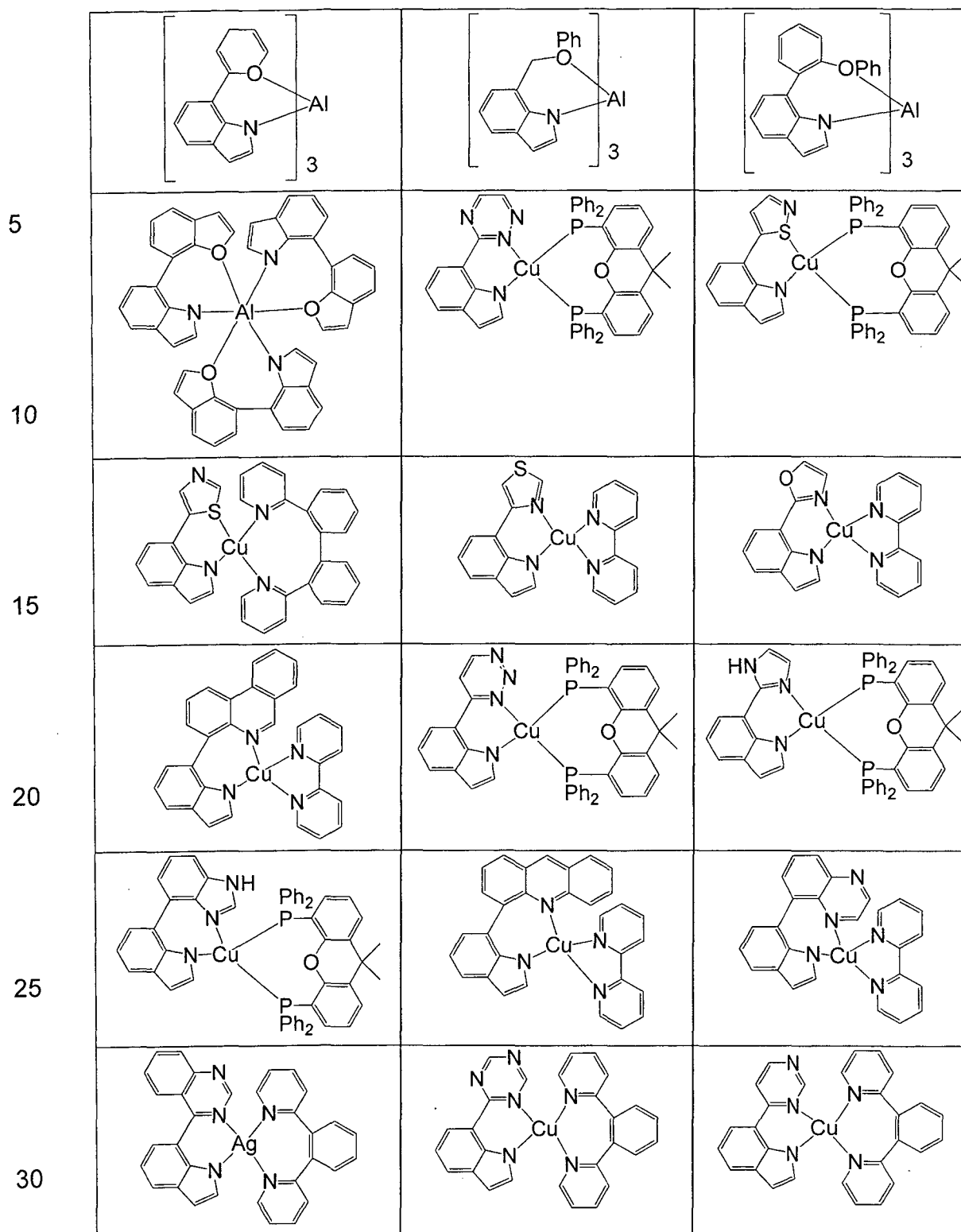
35



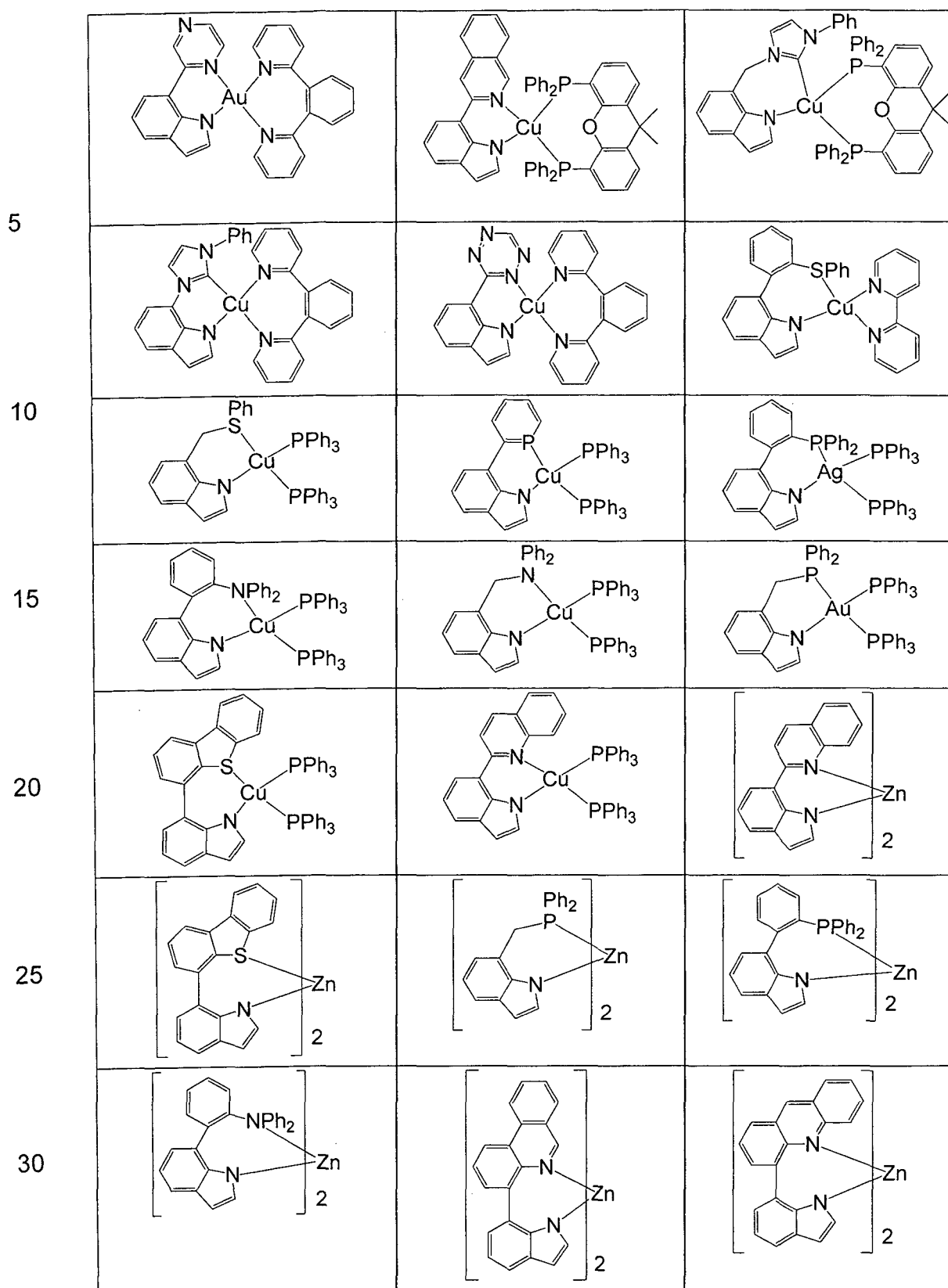
- 24 -



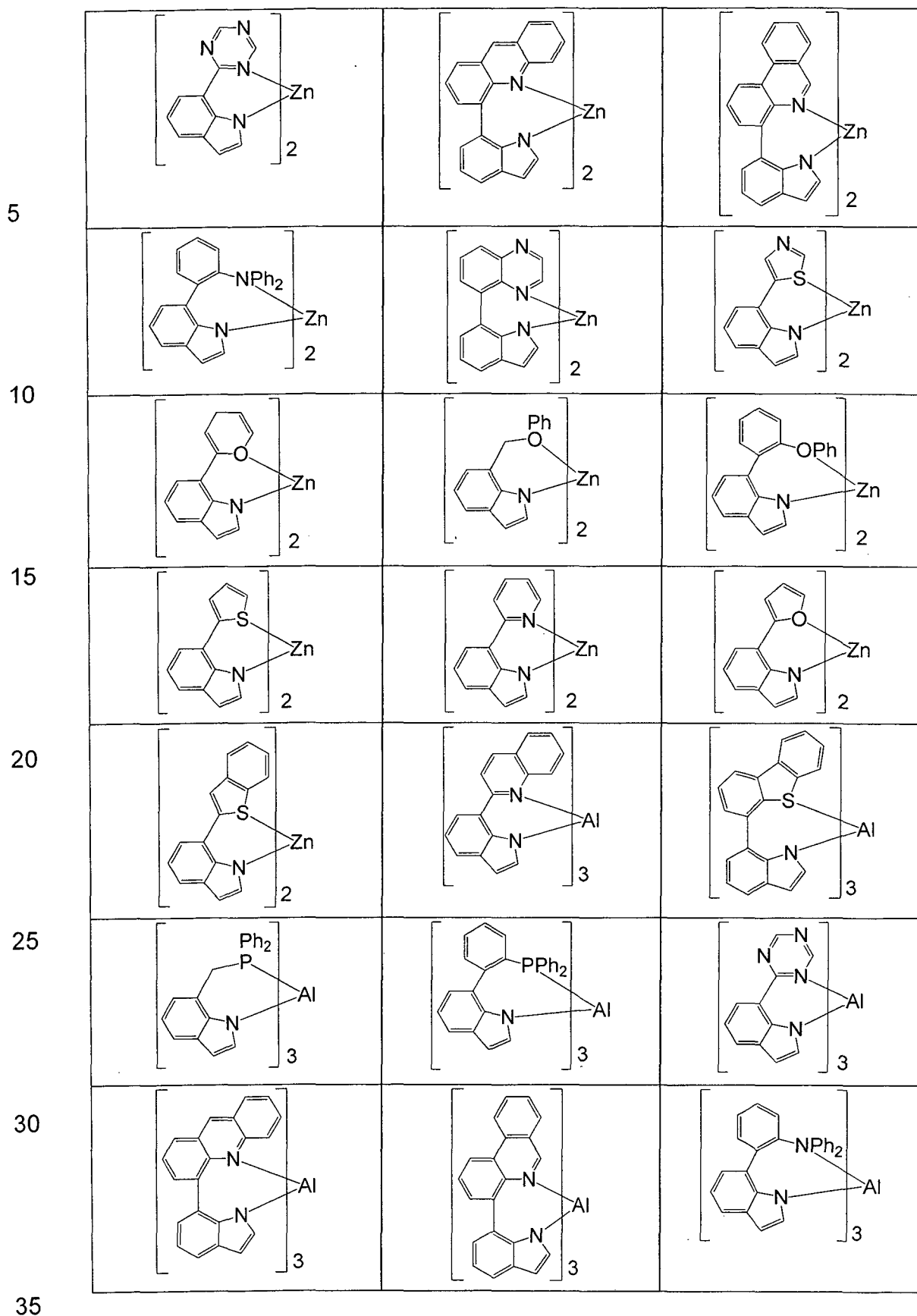
- 25 -



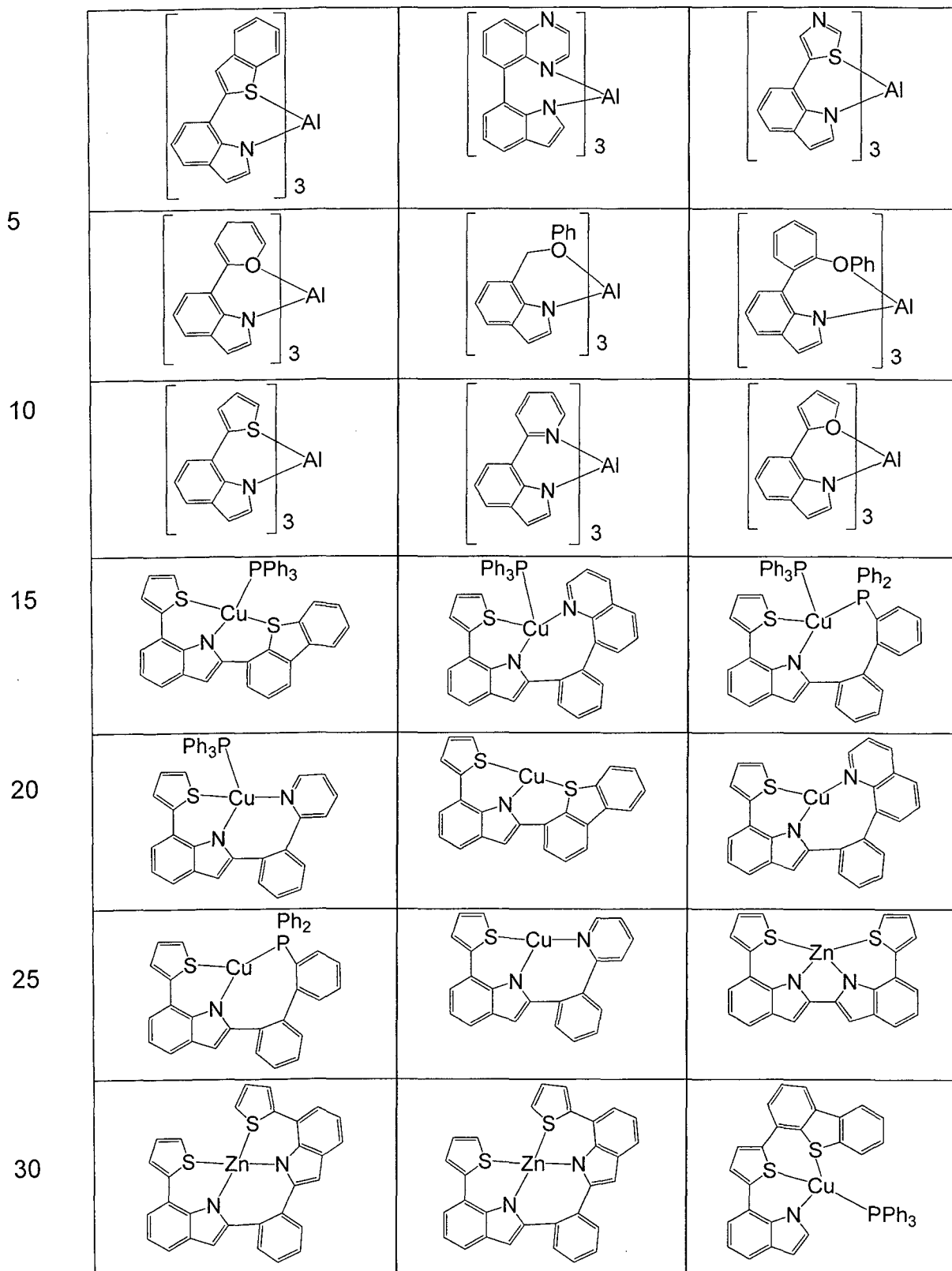
- 26 -



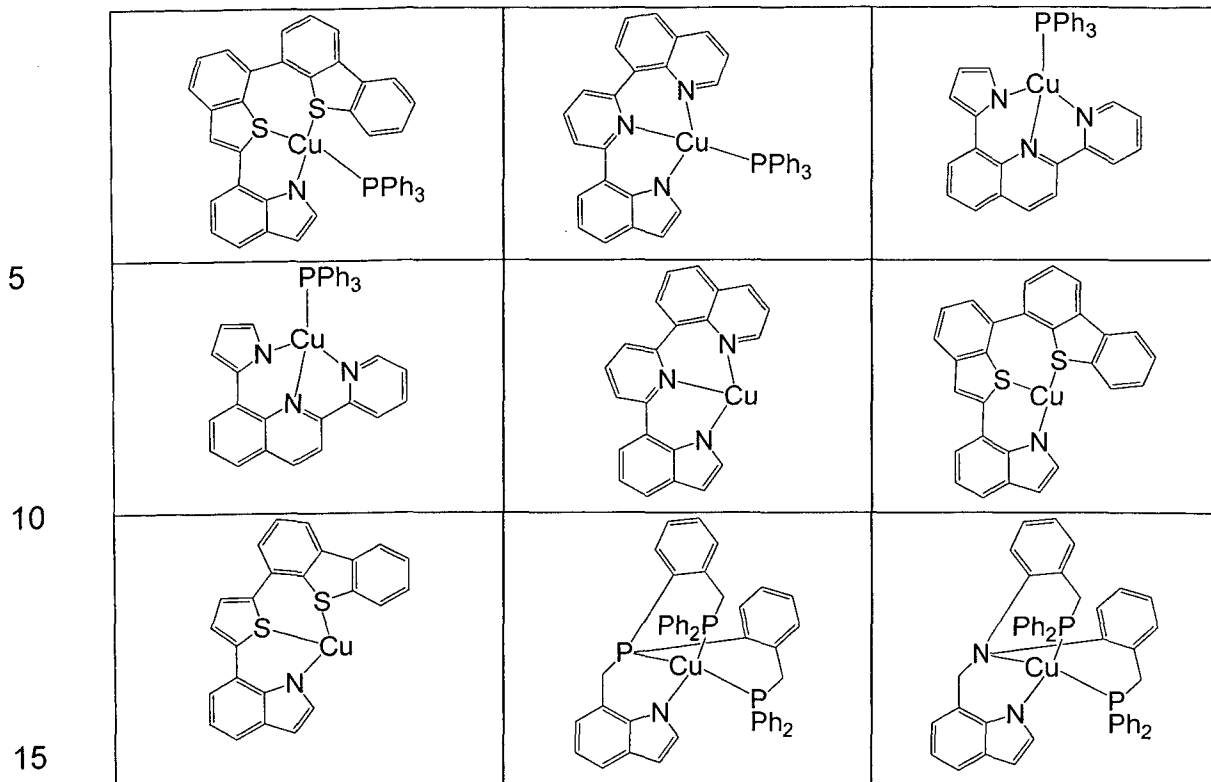
- 27 -



- 28 -



- 29 -



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 Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden L, gegebenenfalls in deprotonierter Form, und gegebenenfalls weiterer Liganden L' mit geeigneten Metallsalzen oder Metallkomplexen. Die Deprotonierungsreaktion des Liganden kann entweder in situ erfolgen, beispielsweise wenn ein Metallsalz mit einem basischen Anion eingesetzt wird, oder aus dem Liganden wird bereits vor der Reaktion mit dem Metall durch Deprotonierung das entsprechende Anion hergestellt.

Soll die Deprotonierung des Liganden in situ erfolgen, wird beispielsweise ein Metallkomplex mit einem basischen Liganden, der nach seiner Protonierung bevorzugt einen wenig nukleophilen Charakter besitzt, verwendet. Geeignete Kupfer-Edukte sind beispielsweise Kupfer-Mesityl, verschiedene Kupfer-Amide, Kupfer-Phosphide, Kupfer-Alkoxide, Kupfer-Acetat,

- 30 -

Cu₂O, etc.. Geeignete Silber-Edukte sind beispielsweise Silber-Mesityl, verschiedene Silber-Amide, Silber-Phosphide, Silber-Alkoxide, Ag₂O, etc.. Geeignete Gold-Edukte sind beispielsweise Gold-Mesityl, verschiedene Gold-Amide, Gold-Phosphide, Gold-Alkoxide, etc.. Geeignete Zink-Edukte sind beispielsweise Dimethylzink, verschiedene Zink-Amide, Zink-Phosphide, Zink-Alkoxide etc.. Geeignete Aluminium-Edukte sind beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, verschiedene Aluminium-Alkoxide, etc..

Soll die Deprotonierung des Liganden vor der Umsetzung mit dem Metall M erfolgen, wird bevorzugt ein Alkalisalz mit basischem Anion, das nach seiner Protonierung bevorzugt einen wenig nukleophilen Charakter besitzt und besonders bevorzugt in protonierter Form eine flüchtige Verbindung ist, verwendet. Dadurch wird das entsprechende Alkali-Salz des Liganden erzeugt, welches dann mit einem Metallsalz (z. B. [Cu(MeCN)₄][BF₄]) zum Metallkomplex umgesetzt wird. Geeignete Salze für die Deprotonierung sind beispielsweise Natrium-tert-butanolat, Kalium-tert-butanolat, Lithium-piperidid, Bis(trimethylsilyl)amide (z. B. K[N(SiMe₃)₂]), etc..

Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Ebenso kann die Synthese im Autoklaven durchgeführt werden.

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, löslich gemacht werden. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentra-

tion löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Geeignete Matrixmaterialien sind hinten im Zusammenhang mit der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgeführt. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen licht-emittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische 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 mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungs-

erzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht
5 notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

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

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

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
30 enthält zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen
35 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%,

- 34 -

insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik als Matrixmaterialien für Triplettmitter bekannt sind. Bevorzugt ist das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des Emitters. Dies gilt unabhängig vom Emissionsmechanismus der erfindungsgemäßen Verbindungen, also unabhängig davon, ob die Verbindungen Phosphoreszenz, Fluoreszenz oder verzögerte Fluoreszenz zeigen.

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats

- mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie
- 5 z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.
- Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus einem Triplettmitter und einer erfindungsgemäßen Verbindung zusammen mit einer Matrix einzusetzen.
- 10 Eine weitere bevorzugte Anwendungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist als Matrixmaterial für emittierende Verbindungen, insbesondere für Triplettmitter oder für andere erfindungsgemäße Verbindungen, in einer emittierenden Schicht. Dies gilt insbesondere, wenn M für Zn steht.
- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial oder als Elektronenblockiermaterial.
- 20 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, bei-
- 25 spielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann
- 30 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,
- 35 NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkali-

- 36 -

metallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

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

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

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

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

- 37 -

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).

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

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

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

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

- 38 -

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf.
- 5 2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Effizienz auf.
- 10 3. Mit den erfindungsgemäßen Metallkomplexen sind auch organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zugänglich, welche im blauen Farbbereich lumineszieren. Insbesondere blaue Lumineszenz ist gemäß dem Stand der Technik nur sehr schwierig mit guten Effizienzen und Lebensdauern zu verwirklichen.
- 15 4. Die erfindungsgemäßen Komplexe sind insbesondere auch mit Kupfer zu realisieren, was es ermöglicht, auf die seltenen Metalle Iridium und Platin zu verzichten.

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

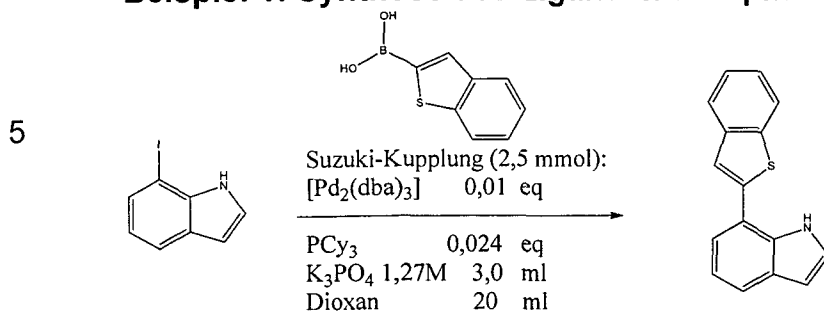
25 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

Beispiele:

30 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z.B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

Teil 1: Ligandensynthesen

Beispiel 1: Synthese des Liganden 7-BTpln

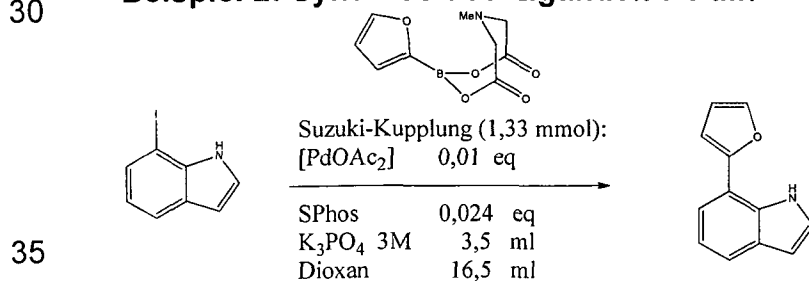


10 In einem 70 ml Autoklaven werden 446,5 mg benzo[b]thiophen-2-ylboron-
 säure (2,51 mmol), 554,2 mg 7-Iodindol (2,28 mmol), 20,9 mg $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$
 (0,023 mmol) und 15,3 mg PCy₃ (0,055 mmol) eingewogen, inertisiert, 20
 ml Dioxan zugegeben und 3,05 ml 1,27 M K₃PO₄-Lsg. zugetropft. Der
 Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 100 °C gerührt. Das
 15 Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und 3x mit
 H₂O gewaschen, dann die wässrige Phase 3x mit je 30 ml Dichlormethan
 extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und am
 Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule
 isoliert (Dichlormethan : Hexan) 3:7, R_f = 0.25). Ausbeute 84%.

20 ¹H NMR (DCM-d₂, 400.13 MHz): δ 8.73-8.92 (m, 1H), 7.92-7.96 (m, 1H),
 7.87-7.90 (m, 1H), 7.72-7.75 (m, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.49-7.53 (m, 1H),
 7.44-7.49 (m, 1H), 7.39-7.44 (m, 1H), 7.29-7.31 (m, 1H), 7.23-7.28 (m,
 1H), 6.68-6.71 (m, 1H).

25 ¹³C NMR (DCM-d₂, 100.13 MHz): δ 142.09, 141.07, 139.86, 133.79,
 129.38, 125.49, 125.28, 124.96, 124.06, 122.76, 122.72, 121.77, 121.49,
 120.72, 118.83, 103.72.

Beispiel 2: Synthese des Liganden 7-Fuln



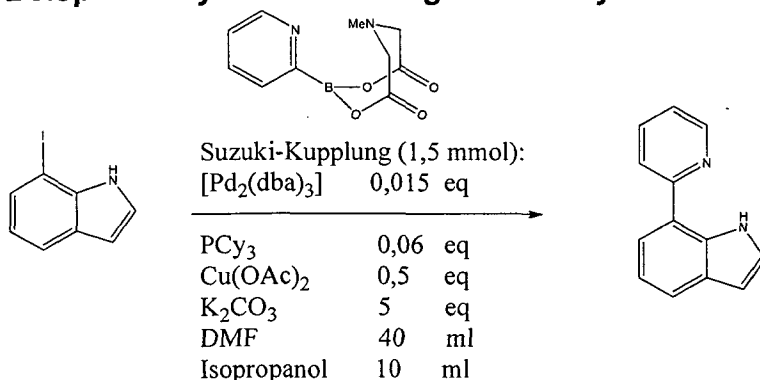
- 40 -

In einem 30 ml Glasgefäß werden 297,7 mg 2-(Furan-2-yl)-6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborolan-4,8-dion (1,33 mmol), 324,1 mg 7-Iodindol (1,33 mmol), 15 mg Pd(OAc)₂ (0,066 mmol) und 54,7 mg SPhos (0,133 mmol) eingewogen, inertisiert, 16,5 ml Dioxan zugegeben und 3,5 ml 3 M K₃PO₄-Lösung zugetropft. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 2 h bei 100 °C stark gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, 2x mit H₂O und 1x mit konzentrierter NaCl-Lösung gewaschen, dann die wässrige Phase 3x mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan : Hexan 3:7, R_f = 0.31). Ausbeute 64%.

¹H NMR(DCM-d₂, 400.13 MHz): δ 9.40 (bs, W_{1/2} = 27.87 Hz, 1H), 7.65 (d, ³J_{HH} = 1.79 Hz, 1H), 7.62 (d, ³J_{HH} = 7.86 Hz, 1H), 7.49 (dd, ³J_{HH} = 7.45 Hz, ³J_{HH} = 0.88 Hz, 1H), 7.34 (t, ³J_{HH} = 2.80 Hz, 1H), 7.17 (t, ³J_{HH} = 7.59 Hz, 1H), 6.83 (d, ³J_{HH} = 3.44 Hz, 1H), 6.60-6.63 (m, 2H).

¹³C NMR(DCM-d₂, 100.13 MHz): δ 154.77, 142.14, 131.97, 129.69, 125.40, 120.89, 120.34, 118.27, 115.08, 112.23, 105.61, 102.93.

Beispiel 3: Synthese des Liganden 7-PyIn



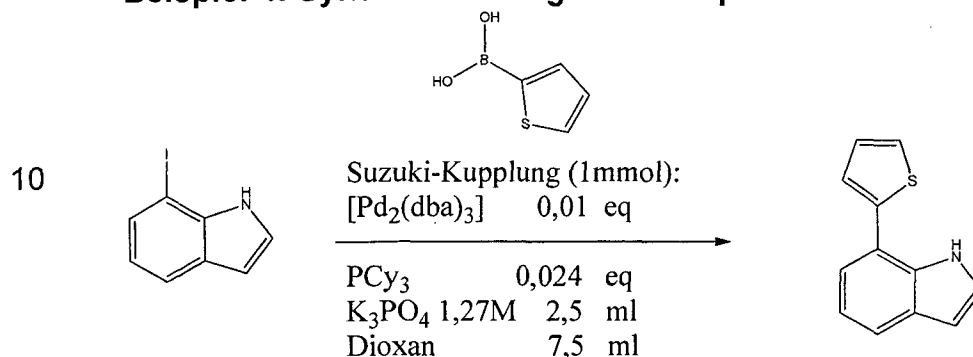
In einem 70 ml Autoklaven werden 351,0 mg 6-methyl-2-(pyridin-2-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (1,5 mmol), 243,0 mg 7-Iodindol (1 mmol), 13,7 mg [Pd₂(dba)₃] (0,015 mmol), 16,8 mg PCy₃ (0,06 mmol), 90,8 mg Cu(OAc)₂ und 691 mg K₂CO₃ eingewogen, inertisiert, 40 ml N,N-Dimethylmethanamid und 10 ml Isopropanol zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 100°C gerührt. Das Reaktionsge-

- 41 -

misch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und 3x mit H₂O gewaschen, dann die wässrige Phase 3x mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan : Hexan 4:6, R_f = 0.56). Ausbeute 76%.

5

Beispiel 4: Synthese des Liganden 7-TpIn



15 In einem 70 ml Autoklaven werden 804 mg 2-Thienylboronsäure (5,71 mmol), 1,388 g 7-Iodindol (6,28 mmol), 52 mg $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (0,057 mmol) und 39 mg PCy_3 (0,14 mmol) eingewogen, inertisiert, 50 ml Dioxan und 8 ml 1,27 M K_3PO_4 -Lösung zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml

20 Dichlormethan aufgenommen und 3x mit H₂O gewaschen, dann die wässrige Phase 3x mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan : Hexan 2:8, R_f = 0.17). Ausbeute 82 %.

25

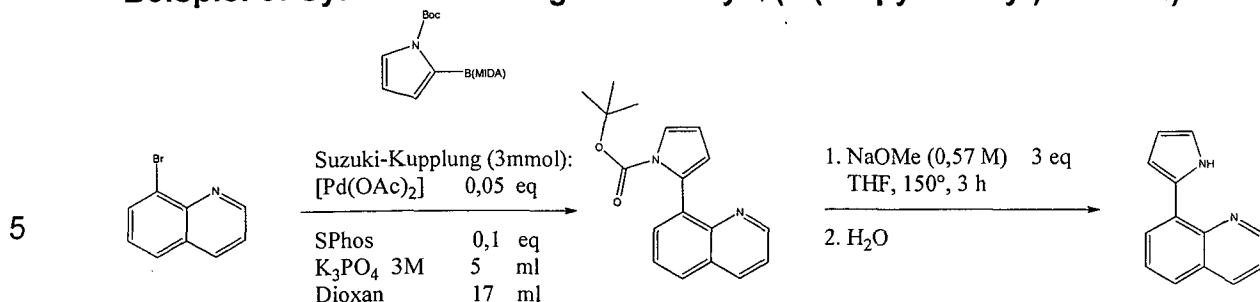
¹H NMR(DCM-d₂, 400.13 MHz): δ 8.61-8.80 (m, 1H), 7.67-7.71 (m, 1H), 7.40-7.45 (m, 3H), 7.27-7.29 (m, 1H), 7.23-7.25 (m, 1H), 7.20-7.23 (m, 1H), 6.67-6.69 (m, 1H).

30

¹³C NMR(DCM-d₂, 100.13 MHz): δ 141.79, 133.65, 129.26, 128.56, 125.41, 125.34, 125.01, 122.19, 121.06, 120.69, 118.93, 103.65.

35

- 42 -

Beispiel 5: Synthese des Liganden 8-PyQ (8-(1H-pyrrol-2-yl)chinolin)

Schritt a) In einem 20 ml Mikrowellen-Glasgefäß werden 1,06 g N-Boc-6-methyl-2-(1H-pyrrol-2-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (3,28 mmol), 568 mg 8-Bromochinolin (2,73 mmol), 31 mg $Pd(OAc)_2$ (0,14 mmol) und 112 mg SPhos (0,28 mmol) eingewogen, inertisiert, 17 ml Dioxan zugegeben und 5 ml 3 M K_3PO_4 -Lösung zugetropft. Das Gefäß wird verschlossen und der Inhalt 21 h in der Mikrowelle bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, 2x mit H_2O gewaschen, die wässrige Phase 3x mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt (N-Boc-8-PyQ) wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Aceton : Hexan 3:7, $R_f = 0.85$).

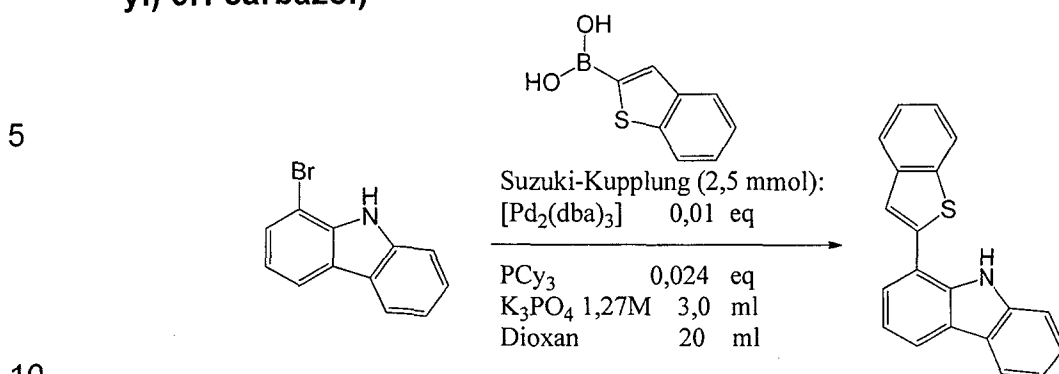
Schritt b) In einem 30 ml Druckgefäß wird das in Schritt a) erhaltene N-Boc-8-PyQ unter Schutzgasatmosphäre in 8 ml THF gelöst und anschließend 12 ml NaOMe-Lsg. (0,57 M in Methanol) zugegeben. Das Gefäß wird druckdicht verschlossen und in einer Mikrowelle 3 h bei 150 °C gerührt. Der Druck steigt dabei kontinuierlich auf 18 bar an. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch in 60 ml H_2O gegeben, dann dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Aceton : Hexan 3:7, $R_f = 0.91$). Ausbeute 73%.

^1H NMR(DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 12.41-12.83 (m, 1H), 8.91-8.95 (m, 1H), 8.20-8.23 (m, 1H), 8.11-8.15 (m, 1H), 7.62-7.65 (m, 1H), 7.53-7.57 (m, 1H), 7.43-7.47 (m, 1H), 6.99-7.02 (m, 1H), 6.87-6.91 (m, 1H), 6.29-6.33 (m, 1H).

^{13}C NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 149.32, 145.08, 137.68, 131.97, 129.80, 129.55, 127.36, 125.61, 125.44, 121.49, 119.53, 109.45, 107.57.

- 43 -

Beispiel 6: Synthese des Liganden 7-BTpCa (1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-9H-carbazol)



10

15

20

In ein 250 ml Druckgefäß werden 1,59 g 2-Benzothiienylborsäure (8,94 mmol), 2 g 1-Bromo-9H-carbazol (8,13 mmol), 74,0 mg $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (0,08 mmol) und 54,0 mg PCy_3 (0,20 mmol) eingewogen, inertisiert, 75 ml Dioxan und 11 ml 1,27 M K_3PO_4 -Lsg. zugetropft. Das Gefäß wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 140°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 30 ml DCM aufgenommen und 3x mit H_2O gewaschen, dann die wässrige Phase 3x mit je 30 ml DCM extrahiert, die org. Phase über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan : Hexan 3:7, $R_f = 0.43$). Ausbeute 76 %.

25

$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.79 (bs, 1H), 8.13 (m, 2H), 7.94 (m, 1H), 7.90 (m, 1H), 7.66-7.71 (m, 2H), 7.54 (m, 1H), 7.38-7.50 (m, 3H), 7.34 (m, 1H), 7.29 (m, 1H).

30

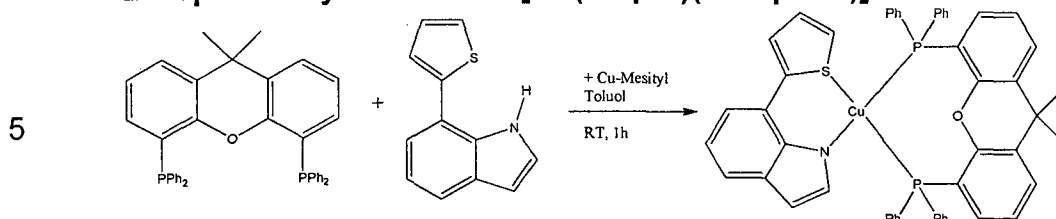
$^{13}\text{C NMR}$ (DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 141.78, 141.11, 140.21, 140.01, 137.56, 126.86, 126.46, 125.36, 125.09, 124.72, 124.15, 123.85, 122.79, 121.93, 121.08, 120.97, 120.48, 120.41, 118.37, 111.56.

35

- 44 -

Teil 2: Komplekssynthesen

Beispiel 7: Synthese von [Cu(7-TpIn)(Xantphos)]



10 Zu 38,2 mg (0,19 mmol) 7-TpIn und 110,9 mg (0,19 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 35,0 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe/orange Lösung und ein gelber Feststoff. Der Feststoff wird abfiltriert, die Lösung am Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv weiß, die Lösung intensiv blau. Ausbeute: 92%.

15 $^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 7.60-7.63 (m, 2H), 7.56-7.59 (m, 1H), 7.23-7.28 (m, 2H), 7.15-7.20 (m, 2H), 6.95-7.15 (m, 20H), 6.84-6.89 (m, 2H), 6.43-6.50 (m, 3H), 6.35-6.37 (m, 1H), 6.16-6.19 (m, 1H), 1.73 (s, 6H).

20 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 155.46, 144.58, 143.53, 138.32, 134.48, 134.16, 133.64, 131.76, 130.18, 129.83, 128.82, 128.61, 126.99, 125.16, 123.33, 122.07, 121.60, 120.85, 120.24, 117.42, 116.01, 100.24, 36.48, 28.47, 28.39.

25 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -15.19.

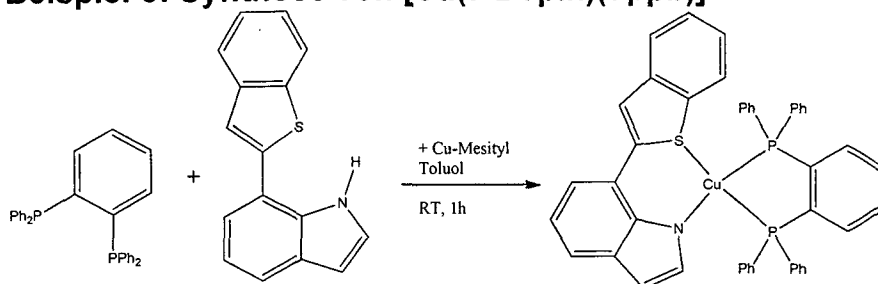
30 Das Lösungslumineszenzspektrum von [Cu(7-TpIn)(Xantphos)] weist ein Emissionsmaximum bei 458 nm auf, das Feststoffspektrum ein Emissionsmaximum bei 475 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 457 nm.

35

- 45 -

Beispiel 8: Synthese von [Cu(7-BTpn)(dppb)]

5



10

Zu 34,0 mg (0,14 mmol) 7-BTpn und 60,9 mg (0,14 mmol) dppb werden in einer Glovebox 24,9 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv gelb. Ausbeute: 61%.

15

$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 7.61-7.66 (m, 2H), 7.48-7.51 (m, 4H), 7.46-7.47 (m, 1H), 7.45-7.46 (m, 1H), 7.38-7.39 (m, 1H), 7.21-7.23 (m, 1H), 7.08-7.20 (m, 20H), 6.86-6.90 (m, 1H), 6.80-6.84 (m, 1H), 6.56-6.57 (m, 1H), 6.23-6.26 (m, 1H).

20

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 142.66, 142.34, 141.53, 139.68, 135.11, 134.65, 133.51, 132.09, 131.20, 130.14, 129.19, 125.69, 124.38, 124.08, 123.78, 122.42, 121.90, 121.17, 120.59, 120.23, 117.96, 116.16, 100.68.

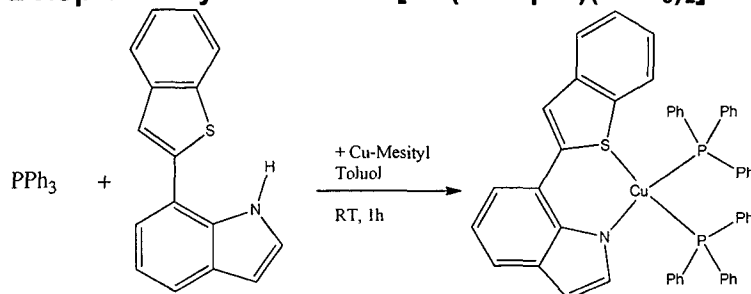
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -9.38.

25

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 501 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 526 nm.

Beispiel 9: Synthese von [Cu(7-BTpn)(PPh₃)₂]

30



35

- 46 -

Zu 36,2 mg (0,15 mmol) 7-BTpin und 76,2 mg (0,29 mmol) PPh₃ werden in einer Glovebox 26,5 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356nm) intensiv blau, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv blau. Ausbeute: 81%.

5

¹H NMR(DCM-d₂, 400.13 MHz): δ 7.65-7.67 (m, 1H), 7.58-7.61 (m, 1H), 7.28-7.35 (m, 8H), 7.18 (m, 1H), 7.15-7.18 (m, 1H), 7.09-7.14 (m, 13H), 6.96-7.03 (m, 12H), 6.86-6.93 (m, 2H), 6.52-6.53 (m, 1H).

10

¹³C{¹H} NMR(DCM-d₂, 100.13 MHz): δ 144.02, 143.79, 141.52, 138.96, 138.40, 134.09, 133.67, 132.37, 130.18, 129.05, 125.51, 124.13, 123.79, 122.96, 121.06, 120.37, 120.18, 118.21, 116.39, 100.89.

³¹P{¹H} NMR(DCM-d₂, 161.98 MHz): δ -1.98.

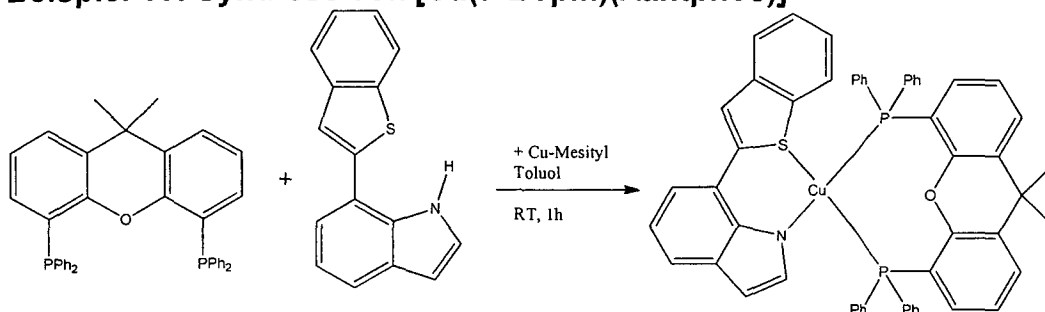
15

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 483 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 476 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 478 nm.

20

Beispiel 10: Synthese von [Cu(7-BTpin)(Xantphos)]

25



30

Zu 37,8 mg (0,15 mmol) 7-BTpin und 87,7 mg (0,15 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 27,7 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv blau, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv blau. Ausbeute: 85 %.

35

- 47 -

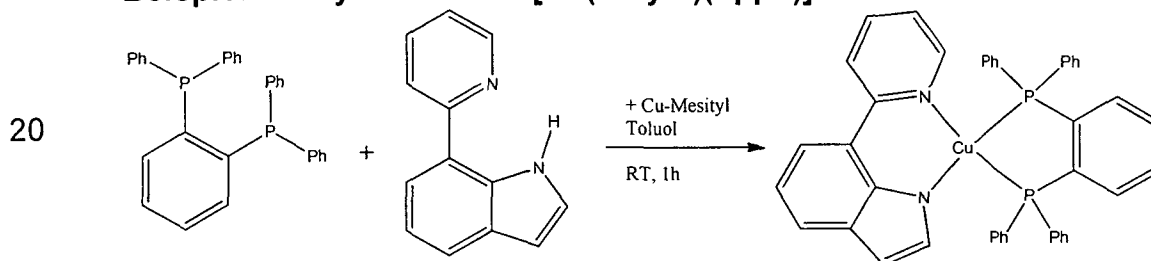
$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 7.60-7.63 (m, 1H), 7.54-7.57 (m, 2H), 7.40-7.44 (m, 1H), 7.17-7.26 (m, 5H), 7.10-7.12 (m, 1H), 6.98-7.09 (m, 12H), 6.87-6.96 (m, 10H), 6.77-6.80 (m, 1H), 6.42-6.47 (m, 2H), 6.32-6.33 (m, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.59 (s, 3H).

5 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 155.27, 144.24, 143.63, 141.35, 138.65, 133.90, 132.91, 132.39, 132.03, 131.51, 129.90, 129.53, 128.79, 128.75, 127.09, 125.19, 125.13, 123.98, 123.73, 122.54, 121.65, 120.98, 120.41, 117.97, 116.05, 100.24, 36.42, 29.95, 26.86.

10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -15.67.

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 487 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 480 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 464 nm.

Beispiel 11: Synthese von $[\text{Cu}(7\text{-PyIn})(\text{dppb})]$



25 Zu 48,5 mg (0,25 mmol) 7-PyIn und 111,5 mg (0,25 mmol) dppb werden in einer Glovebox 45,6 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird filtriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange-rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv orange. Ausbeute: 71%.

30 $^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.09-8.12 (m, 1H), 7.71-7.73 (m, 1H), 7.51-7.59 (m, 7H), 7.38-7.40 (m, 1H), 7.17-7.35 (m, 20H), 6.90-6.94 (m, 1H), 6.59-6.61 (m, 1H), 6.38-6.43 (m, 1H).

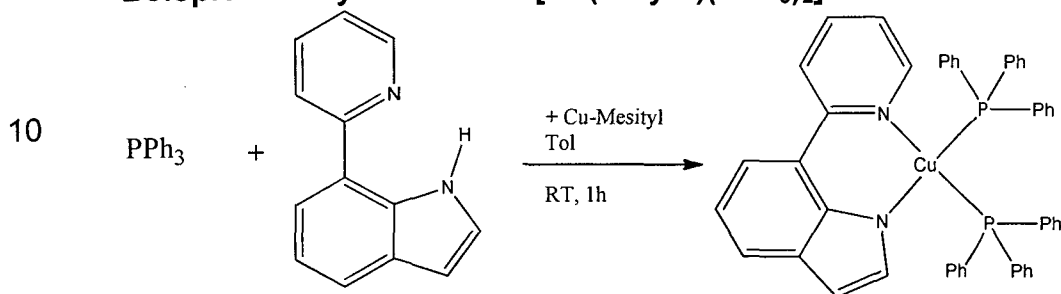
35 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 159.88, 152.01, 143.64, 143.32, 143.11, 143.00, 140.47, 138.54, 136.98, 135.23, 133.61, 130.92, 129.06, 122.84, 122.62, 122.04, 119.78, 119.07, 115.86, 99.81.

- 48 -

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -11.81.

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 532 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 524 nm.

Beispiel 12: Synthese von $[\text{Cu}(7\text{-PyIn})(\text{PPh}_3)_2]$



Zu 40,3 mg (0,21 mmol) 7-PyIn und 108,8 mg (0,42 mmol) PPh_3 werden in einer Glovebox 37,9 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird filtriert, am Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv orange. Ausbeute: 77 %.

20 ^1H NMR(DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.20-8.23 (m, 1H), 8.13-8.16 (m, 1H), 7.76-7.79 (m, 1H), 7.65-7.71 (m, 1H), 7.56-7.59 (m, 1H), 7.23-7.38 (m, 31H), 6.99-7.03 (m, 1H), 6.74-6.79 (m, 1H), 6.53-6.54 (m, 1H).

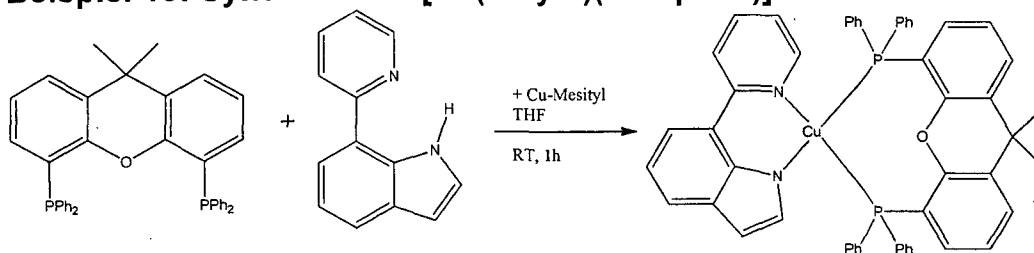
25 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 159.85, 151.81, 142.90, 140.28, 137.54, 135.33, 134.19, 133.39, 129.92, 129.06, 123.81, 122.63, 121.90, 120.41, 119.60, 116.25, 100.30.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -1.67.

30 Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 565 nm auf.

35

- 49 -

Beispiel 13: Synthese von [Cu(7-PyIn)(Xantphos)]

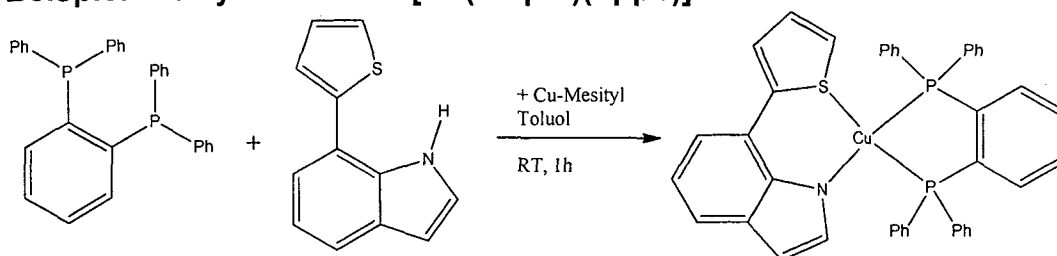
Zu 17,8 mg (0,09 mmol) 7-PyIn und 53,0 mg (0,09 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 16,7 mg Cu-Mesityl und 3 ml THF gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert, am Vakuum konzentriert, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange Kristalle. Diese leuchtet unter dem UV (356 nm) intensiv orange, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv orange. Ausbeute: 79 %.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.06-8.10 (m, 1H), 8.02-8.06 (m, 1H), 7.65-7.68 (m, 1H), 7.60-7.63 (m, 2H), 7.55-7.59 (m, 1H), 7.43-7.46 (m, 1H), 7.18-7.23 (m, 2H), 6.96-7.17 (m, 20H), 6.92-6.96 (m, 1H), 6.69-6.71 (m, 1H), 6.56-6.59 (m, 1H), 6.43-6.47 (m, 2H), 6.21-6.23 (m, 1H), 1.77 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 160.62, 155.87, 150.70, 139.46, 137.15, 134.43, 134.15, 133.81, 131.41, 129.69, 129.45, 128.70, 126.43, 124.98, 123.96, 123.00, 122.90, 122.82, 122.24, 120.10, 119.09, 115.64, 99.12, 36.70, 28.33, 28.05.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -16.04.

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 582 nm auf.

Beispiel 14: Synthese von [Cu(7-TpIn)(dppb)]

- 50 -

Zu 46,3 mg (0,23 mmol) 7-TpIn und 103,7 mg (0,23 mmol) dppb werden in einer Glovebox 42,5 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) gelb. Ausbeute: 68 %.

5

$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 7.53-7.56 (m, 1H), 7.51-7.53 (m, 1H), 7.45-7.46 (m, 1H), 7.25-7.29 (m, 10H), 7.15-7.22 (m, 9H), 7.04-7.10 (m, 5H), 6.75-6.84 (m, 3H), 6.53-6.54 (m, 1H), 6.16-6.18 (m, 1H).

10

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 142.27, 139.14, 135.06, 133.72, 132.09, 131.31, 130.69, 130.27, 129.48, 129.19, 127.77, 125.66, 123.89, 123.20, 122.28, 120.36, 117.35, 116.10, 100.62.

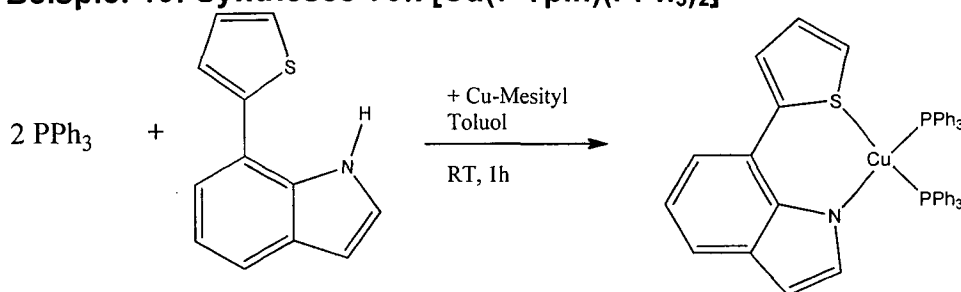
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -9.12.

15

Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 504 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 528 nm.

20

Beispiel 15: Synthesen von $[\text{Cu}(7\text{-TpIn})(\text{PPh}_3)_2]$



25

Zu 46,3 mg (0,23 mmol) 7-TpIn und 121,9 mg (0,46 mmol) PPh_3 werden in einer Glovebox 42,5 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird filtriert, im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv blau, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv blau. Ausbeute: 88 %.

30

35

- 51 -

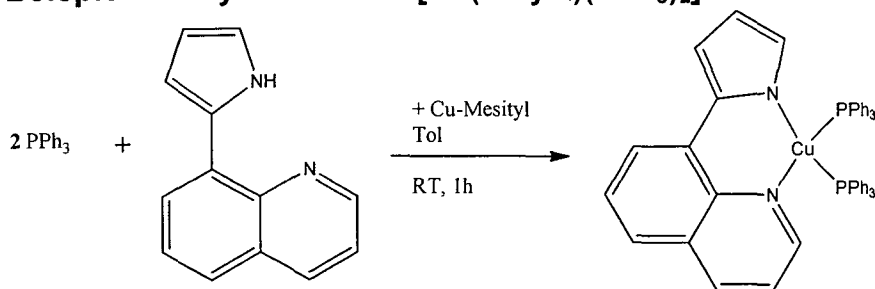
$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 7.59-7.62 (m, 1H), 7.31-7.38 (m, 7H), 7.17-7.22 (m, 12H), 7.08-7.14 (m, 14H), 6.84-6.90 (m, 2H), 6.59-6.61 (m, 1H), 6.51-6.52 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 144.40, 143.42, 138.70, 134.17, 133.97, 132.24, 130.19, 129.18, 129.07, 123.71, 122.70, 120.50, 120.36, 117.65, 116.33, 100.88.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -1.92.

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 469 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 468 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 457 nm.

Beispiel 16: Synthese von $[\text{Cu}(\text{8-PyQ})(\text{PPh}_3)_2]$



Zu 40,8 mg (0,21 mmol) 8-PyQ und 110,2 mg (0,42 mmol) PPh_3 werden in einer Glovebox 38,4 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine rote Lösung. Diese wird abfiltriert und das Lösemittel langsam abdampfen gelassen. Es entstehen rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv rot, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv rot. Ausbeute: 78 %.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.37-8.39 (m, 1H), 8.26-8.29 (m, 1H), 8.14-8.17 (m, 1H), 7.50-7.55 (m, 1H), 7.45-7.48 (m, 1H), 7.30-7.39 (m, 30H), 7.03-7.07 (m, 1H), 6.96-6.97 (m, 1H), 6.91-6.93 (m, 1H), 6.23-6.25 (m, 1H).

- 52 -

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 152.64, 143.06, 139.65, 137.13, 135.59, 135.30, 134.26, 133.67, 131.17, 129.98, 129.16, 128.07, 127.90, 123.30, 120.27, 109.55, 109.45.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -0.79.

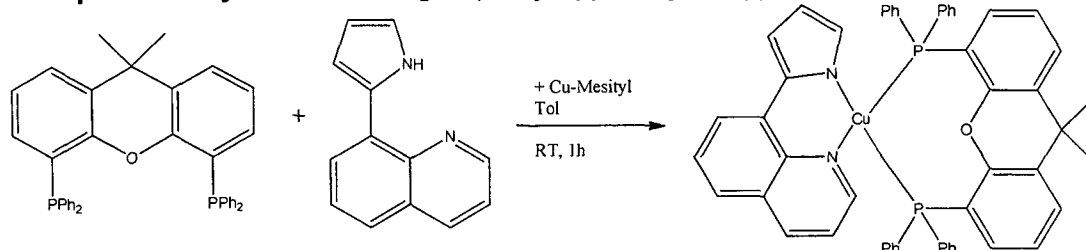
5

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 645 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 617 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 582 nm.

10

Beispiel 17: Synthese von $[\text{Cu}(8\text{-PyQ})(\text{Xantphos})]$

15



20

Zu 37,8 mg (0,20 mmol) 8-PyQ und 112,6 mg (0,20 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 35,6 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine rote Lösung. Diese wird abfiltriert und das Lösemittel langsam abdampfen gelassen. Es entstehen rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv rot, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv rot. Ausbeute: 74 %.

25

^1H NMR(DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.16-8.20 (m, 2H), 7.91-7.94 (m, 1H), 7.58-7.61 (m, 2H), 7.48-7.52 (m, 1H), 7.34-7.37 (m, 1H), 7.10-7.22 (m, 8H), 7.06-7.08 (m, 2H), 6.96-7.05 (m, 12H), 6.81-6.82 (m, 1H), 6.67-6.71 (m, 1H), 6.40-6.45 (m, 2H), 6.32-6.33 (m, 1H), 5.99-6.01 (m, 1H) 1.79 (s, 3H), 1.73 (s, 3H).

30

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 155.82, 150.34, 138.20, 134.20, 133.84, 133.03, 132.76, 132.66, 131.70, 131.42, 129.68, 129.48, 128.69, 128.54, 128.41, 127.97, 127.64, 126.47, 125.02, 122.61, 119.70, 109.37, 108.89, 36.69, 30.27, 27.82.

35

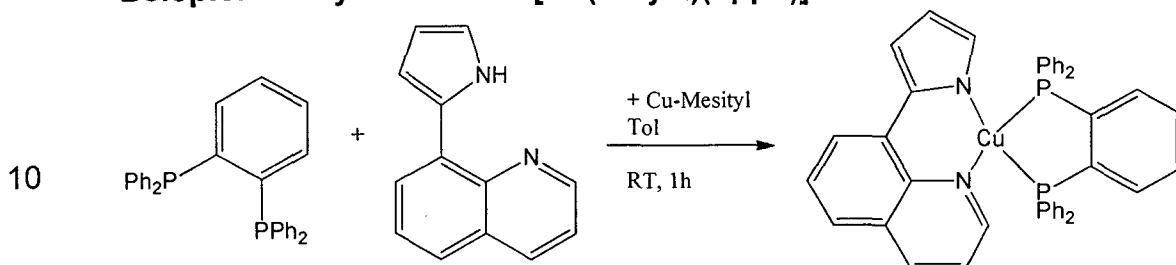
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -15.50.

- 53 -

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 557 und 606 nm auf, das Spektrum in Lösung in Toluol ein Emissionsmaximum bei 603 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 568 und 618 nm.

5

Beispiel 18: Synthese von [Cu(8-PyQ)(dppb)]



15 Zu 34,6 mg (0,18 mmol) 8-PyQ und 79,5 mg (0,18 mmol) dppb werden in einer Glovebox 32,6 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine dunkelrote Lösung. Diese wird filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Es entstehen rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv rot, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv rot. Ausbeute: 70%.

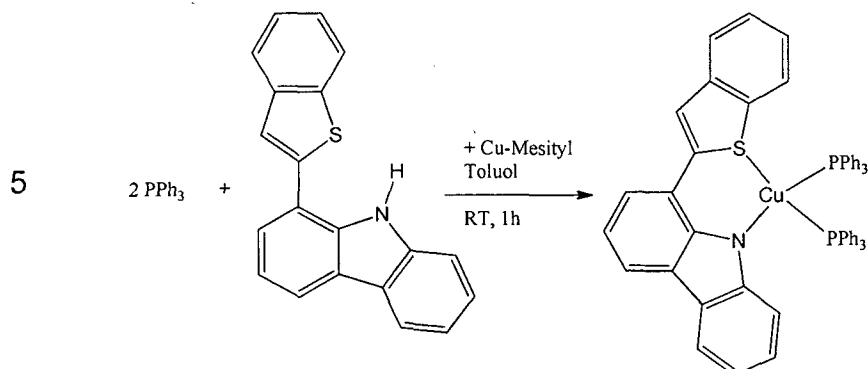
20 ¹H NMR(DCM-d₂, 400.13 MHz): δ 8.24 (m, 1H), 7.92 (m, 1H), 7.51-7.55 (m, 4H), 7.44 (m, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.28-7.31 (m, 4H), 7.21-7.26 (m, 14H), 7.12 (m, 1H), 7.07 (m, 1H), 6.94-6.98 (m, 2H), 6.47 (m, 1H), 6.31 (m, 1H).

25 ¹³C{¹H} NMR(DCM-d₂, 100.13 MHz): δ 152.15, 143.42, 143.37, 138.24, 137.48, 135.30, 134.90, 133.55, 133.07, 131.01, 130.70, 129.80, 129.54, 129.10, 127.65, 127.05, 122.85, 119.60, 109.31, 109.19.

³¹P{¹H} NMR(DCM-d₂, 161.98 MHz): δ -9.43 (s).

30 Das Lumineszenzspektrum der Toluol-Lösung weist ein Emissionsmaximum bei 618 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 580.

35

Beispiel 19: Synthese von [Cu(7-BTpCa)(PPh₃)₂]

10 Zu 100,0 mg (0,33 mmol) 7-BTpCa und 175,2 mg (0,67 mmol) PPh₃ werden in einer Glovebox 61,0 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Suspension. Diese wird abfiltriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv grün, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv grün.

15 Ausbeute: 85%.

¹H NMR(DCM-d₂, 400.13 MHz): δ 8.16 (m, 1H), 8.08-8.11 (m, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.29-7.34 (m, 7H), 7.21-7.24 (m, 2H), 7.11 (m, 12H), 7.00-7.06 (m, 14H), 6.94 (m, 2H), 6.76 (m, 1H).

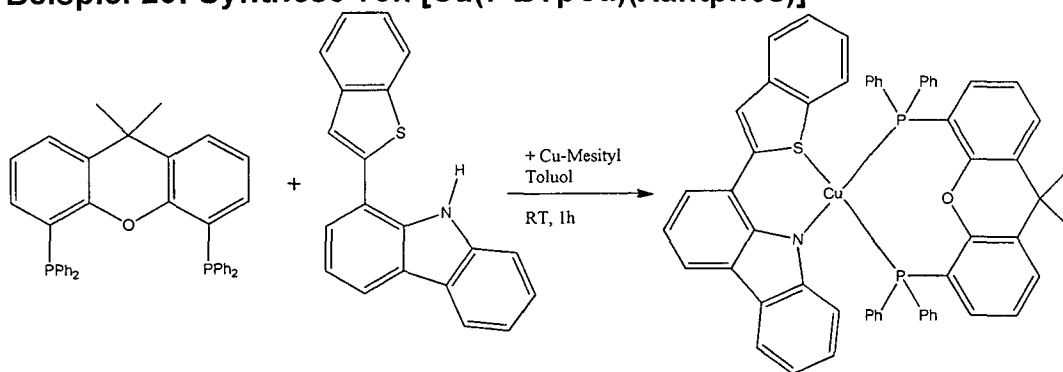
20 ¹³C{¹H} NMR(DCM-d₂, 100.13 MHz): δ 148.52, 143.72, 141.55, 138.46, 134.18, 133.72, 130.22, 129.08, 125.58, 125.47, 124.18, 124.15, 123.90, 123.86, 123.80, 123.27, 120.97, 120.85, 120.73, 119.89, 116.61, 115.79, 115.66, 115.27.

25 ³¹P{¹H} NMR(DCM-d₂, 161.98 MHz): δ -1.81 (s).

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 506 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 499 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 504 nm.

30

- 55 -

Beispiel 20: Synthese von [Cu(7-BTpCa)(Xantphos)]

Zu 100,0 mg (0,33 mmol) 7-BTpCa und 193,0 mg (0,33 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 61,0 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Suspension. Diese wird abfiltriert, am Vakuum konzentriert, in DCM gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356nm) intensiv grün, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv grün. Ausbeute: 86%.

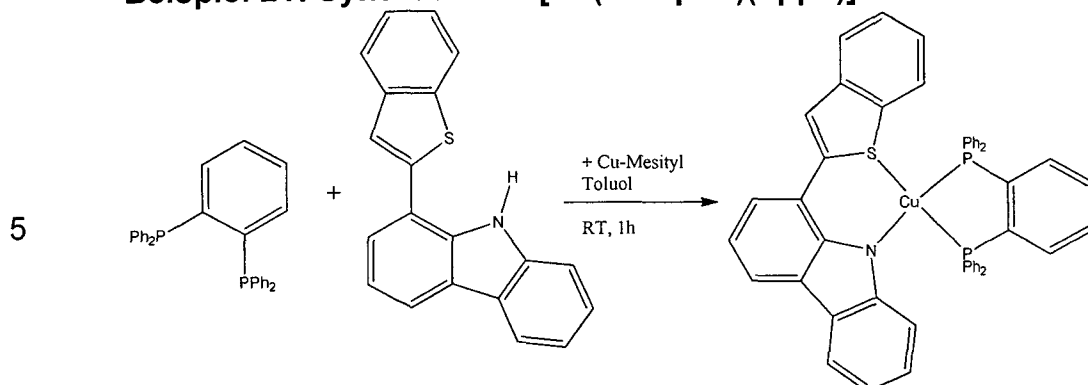
$^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.13 (m, 1H), 7.99 (m, 1H), 7.57 (m, 2H), 7.47 (m, 1H), 7.14-7.35 (m, 8H), 6.81-7.08 (m, 21H), 6.69-6.75 (m, 2H), 6.50 (m, 2H), 1.87 (s, 3H), 1.51 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 155.12, 148.80, 134.48, 134.27, 133.83, 133.56, 132.38, 132.20, 131.69, 131.65, 130.12, 129.70, 128.84, 128.73, 127.36, 126.70, 125.42, 125.31, 125.25, 124.26, 123.96, 123.46, 123.36, 121.99, 120.88, 119.79, 119.68, 115.64, 115.00, 114.78, 35.96, 32.17, 26.16.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -15.86 (s).

Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 508 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 501 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 495 nm.

- 56 -

Beispiel 21: Synthese von [Cu(7-BTpCa)(dppb)]

10 Zu 100,0 mg (0,33 mmol) 7-BTpCa und 149,3 mg (0,33 mmol) dppb werden in einer Glovebox 61,0 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv grün, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv grün. Ausbeute: 83%.

15 $^1\text{H NMR}$ (DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.17 (m, 1H), 8.14 (m, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.61 (m, 1H), 7.54-7.57 (m, 2H), 7.44 (s, 1H), 7.24-7.28 (m, 5H), 7.15 (m, 1H), 7.04-7.11 (m, 18H), 6.99 (m, 1H), 6.94-6.97 (m, 2H), 6.80 (m, 1H), 6.02 (m, 1H).

20 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 148.34, 143.09, 141.87, 141.47, 138.19, 133.86, 133.05, 131.39, 130.68, 130.15, 129.47, 129.11, 127.00, 125.73, 125.37, 124.42, 123.95, 123.85, 123.77, 122.83, 121.09, 120.73, 119.93, 118.70, 117.04, 115.67, 114.91.

25 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -10.01 (s).

30 Das Lumineszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 514 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 518 nm.

Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

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

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 3 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / Elektronenblockierschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

Zunächst werden vakuumprozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M3:M2:Bsp. (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M3 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und der Cu-Emitter gemäß Bsp. in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die externe Quanteneffizienz (in %) und die Spannung (gemessen bei 300 cd/m² in V) bestimmt aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien).

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien

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

5

Tabelle 1: Aufbau der OLED

10

15

20

25

30

35

Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
D-Bsp.1	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M4:Bsp.7 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.2	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M4:Bsp.8 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.3	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M2:M4:Bsp.10 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.4	HTM 180 nm	---	M1:M6:Bsp.11 (35%:40%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.5	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M4:Bsp.13 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.6	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.14 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.7	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.17 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.11	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.18 (60%:30%:10%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm

- 59 -

D-Bsp.12	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.20 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.13	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.21 (55%:35%:10%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 300 cd/m ²	Spannung (V) 300 cd/m ²	CIE x/y 300 cd/m ²
D-Bsp.1	6.4	4.6	0.16/0.27
D-Bsp.2	11.2	4.5	0.33/0.58
D-Bsp.3	9.0	4.5	0.17/0.28
D-Bsp.4	10.9	4.1	0.58/0.33
D-Bsp.5	13.3	4.3	0.41/0.46
D-Bsp.6	9.8	4.0	0.36/0.56
D-Bsp.7	8.7	4.2	0.60/0.31
D-Bsp.11	9.7	3.8	0.64/0.29
D-Bsp.12	15.4	4.3	0.24/0.55
D-Bsp.13	13.8	4.2	0.29/0.57

2) Lösungs-prozessierte Devices:

A: Aus löslichen Funktionsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z.B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / PEDOT (80 nm) / Interlayer (80 nm) / Emissionsschicht (80 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige

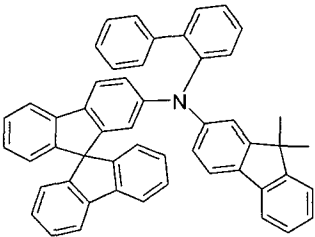
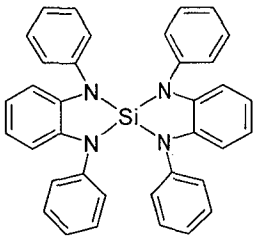
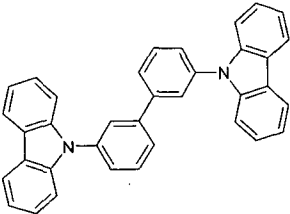
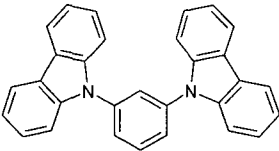
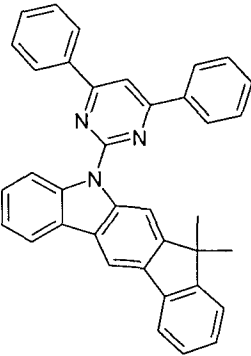
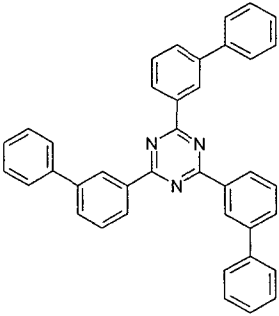
- 60 -

Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion, in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol):M5:M6:Bsp. (25%:25%:40%:10%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130 °C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium (5 nm) und dann Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99.99 % (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar) aufgedampft. Optional kann zunächst eine Lockblockierschicht und dann eine Elektronentransportschicht und dann erst die Kathode (z.B. Al oder LiF/Al) im Vakuum aufgedampft werden. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

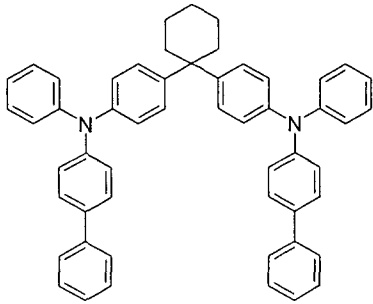
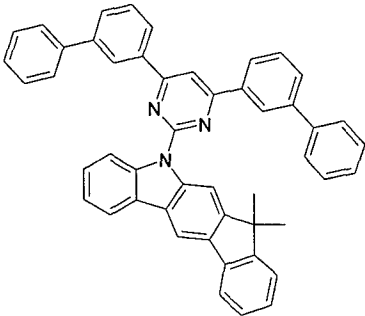
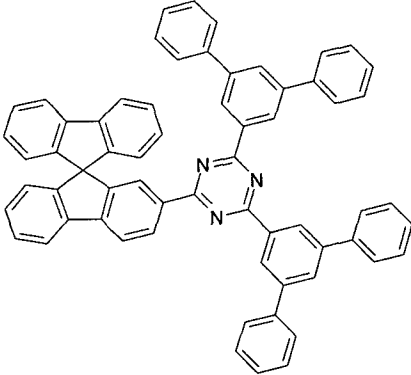
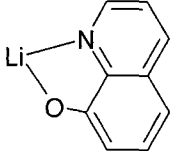
Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter-Bsp.	EQE (%) 300 cd/m ²	Spannung (V) 300 cd/m ²	CIE x/y 300 cd/m ²
D-Bsp.8	Bsp.9	6.4	5.0	0.17 / 0.34
D-Bsp.9	Bsp.12	7.6	4.9	0.59 / 0.35
D-Bsp.10	Bsp.15	4.9	5.4	0.17 / 0.29
D-Bsp.10	Bsp.16	5.5	5.1	0.66 / 0.33
D-Bsp.14	Bsp.19	9.5	4.8	0.26 / 0.59

Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien

	
HTM	EBM
	
M1	M2
	
M3	M4 = HBM

- 62 -

5		
	M5	M6
10		
15	ETM1	ETM2

20 Beschreibung der Figuren:

Figur 1: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(7\text{-TpIn})(\text{Xantphos})]$.

Figur 2: Absorptions- und Luminezenzspektrum von $[\text{Cu}(7\text{-TpIn})(\text{L}')]$. L' : X = Xantphos, P = $(\text{PPh}_3)_2$, D = dppb. (a: Lösungsspektrum in Dichlormethan, b: Feststoffspektrum, c: Spektrum in Polystyrolmatrix).

Figur 3: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(7\text{-BTpIn})(\text{dppb})]$.

Figur 4: Absorptions- und Lumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(7\text{-BTpIn})(\text{L}')]$. L' : X = Xantphos, P = $(\text{PPh}_3)_2$, D = dppb. (a: Lösungsspektrum in Dichlormethan, b: Feststoffspektrum, c: Spektrum in Polystyrolmatrix).

Figur 5: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(7\text{-BTpCa})(\text{PPh}_3)_2]$.

35

Figur 6: Absorptions- und Lumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(7\text{-BTpCa})(\text{L}')]$.
 $\text{L}': \text{X} = \text{Xantphos}$, $\text{P} = (\text{PPh}_3)_2$, $\text{D} = \text{dppb}$. (a: Lösungsspektrum in Dichlormethan, b: Feststoffspektrum, c: Spektrum in Polystyrolmatrix).

Figur 7: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(7\text{-PyIn})(\text{Xantphos})]$.

5

Figur 8: Absorptions- und Lumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(7\text{-PyIn})(\text{L}')]$. $\text{L}': \text{X} = \text{Xantphos}$, $\text{P} = (\text{PPh}_3)_2$, $\text{D} = \text{dppb}$. (a: Feststoffspektrum, b: Spektrum in Polystyrolmatrix).

10

Figur 9: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(8\text{-PyQ})(\text{dppb})]$.

Figur 10: Absorptions- und Lumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(8\text{-PyQ})(\text{L}')]$. $\text{L}': \text{X} = \text{Xantphos}$, $\text{P} = (\text{PPh}_3)_2$, $\text{D} = \text{dppb}$. (a: Lösungsspektrum in Dichlormethan, b: Feststoffspektrum, c: Spektrum in Polystyrolmatrix).

15

20

25

30

35

- 64 -

Patentansprüche

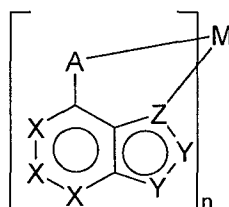
1. Verbindung gemäß Formel (1),



5

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2) enthält, wobei L ein monoanionischer Ligand ist:

10



Formel (2)

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist Cu, Ag, Au, Ru, Zn, Al, Ga oder In;

20

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

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder genau eine Gruppe Y steht für -CR=CR- oder -CR=N-, so dass ein heteroaromatischer Sechsring entsteht;

25

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, O oder S, mit der Maßgabe, dass Z für N steht, wenn eine Gruppe Y für -CR=CR- oder -CR=N- steht;

30

A ist eine koordinierende Gruppe, die an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Substituenten R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, $P(R^1)_2$, CN, NO₂, OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine

35

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

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

5 aryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

10

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

15

20 L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein beliebiger Coligand bzw. ist eine koordinierende Gruppe, wenn L' über V mit L verknüpft ist;

20

n ist 1, 2 oder 3;

25

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

dabei können auch ein oder zwei Substituenten R oder R^1 an dem Liganden L zusätzlich an das Metall M binden und so einen tri- oder tetradentaten Liganden bilden;

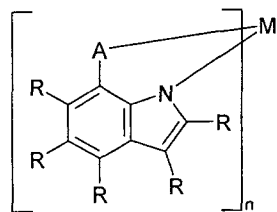
30

weiterhin kann der Ligand L mit einem Liganden L' über eine oder zwei verbrückende Einheiten V verknüpft sein und so einen linearen tri- oder tetradentaten Liganden bilden.

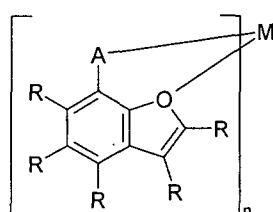
35

- 67 -

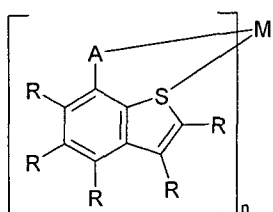
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese ungeladen ist.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cu(I), Ag(I), Au(I), Ru(II), Zn(II), Al(III), Ga(III) und In(III), bevorzugt Cu(I).
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass maximal eine Gruppe X für N steht und die anderen Gruppen X für CR stehen.
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass entweder beide Gruppen Y für CR stehen oder dass eine Gruppe Y für CR und die andere Gruppe Y für -CR=CR- steht.
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstruktur der Formel (2) ausgewählt ist aus den Teilstrukturen der Formeln (3) bis (6),



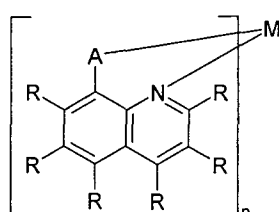
Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

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

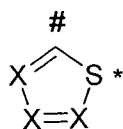
- 68 -

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass A für eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, steht, die über ein Heteroatom an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann.

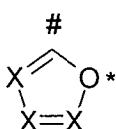
5

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe A, die an M koordiniert, ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (7) bis (57), wobei die mit # gekennzeichnete Position jeweils die Bindung an den Rest des Liganden L kennzeichnet und die Position, an der die Gruppe an M koordiniert durch * gekennzeichnet ist,

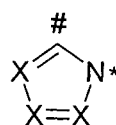
10



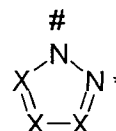
Formel (7)



Formel (8)

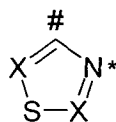


Formel (9)

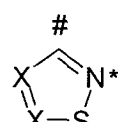


Formel (10)

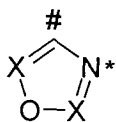
15



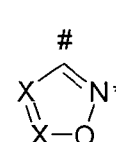
Formel (11)



Formel (12)

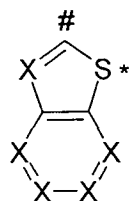


Formel (13)

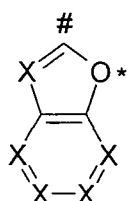


Formel (14)

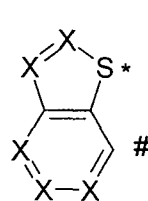
20



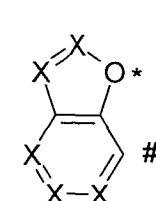
Formel (15)



Formel (16)

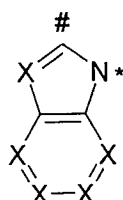


Formel (17)

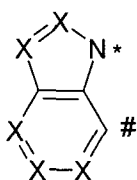


Formel (18)

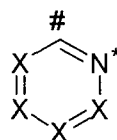
25



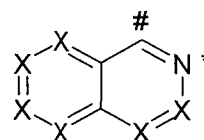
Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)



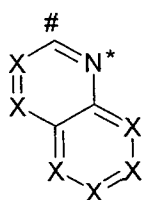
Formel (22)

30

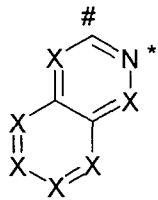
35

- 69 -

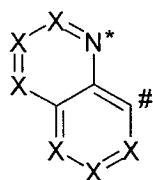
5



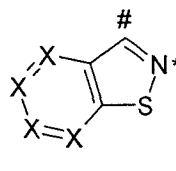
Formel (23)



Formel (24)

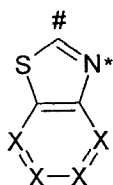


Formel (25)

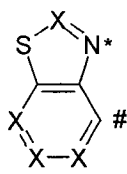


Formel (26)

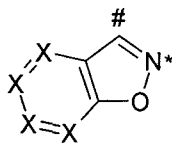
10



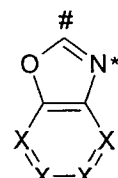
Formel (27)



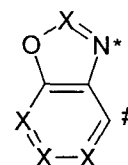
Formel (28)



Formel (29)

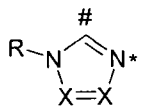


Formel (30)

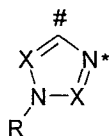


Formel (31)

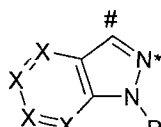
15



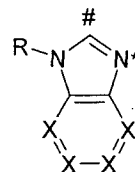
Formel (32)



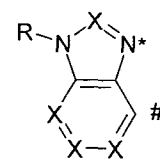
Formel (33)



Formel (34)

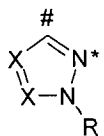


Formel (35)

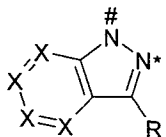


Formel (36)

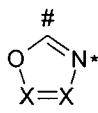
20



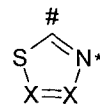
Formel (37)



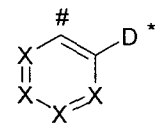
Formel (38)



Formel (39)

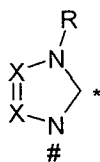


Formel (40)

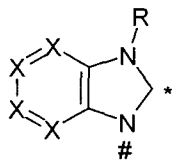


Formel (41)

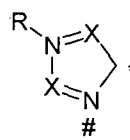
25



Formel (42)



Formel (43)

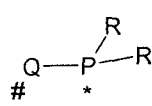


Formel (44)

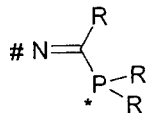
30

35

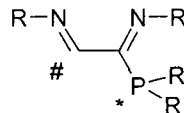
- 70 -



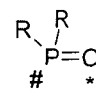
Formel (45)



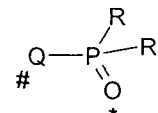
Formel (46)



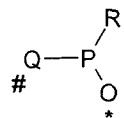
Formel (47)



Formel (48)



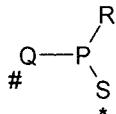
Formel (49)



Formel (50)



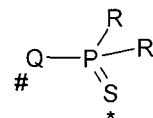
Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)



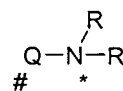
Formel (54)



Formel (55)



Formel (56)



Formel (57)

wobei X und R dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und weiterhin gilt:

D ist O^- , S^- , NR^- , PR^- , NR_2 , PR_2 , COO^- , SO_3^- , $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$, $-\text{CR}(=\text{NR})$ oder $-\text{N}(=\text{CR}_2)$;

Q ist eine bivalente Gruppe, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylengruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}=\text{O}$, NR^1 , O , S , BR^1 oder CONR^1 ersetzt sein können, oder einem bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die

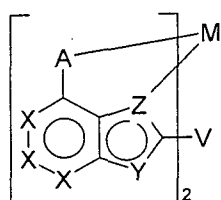
- 71 -

durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination aus zwei der vorstehend genannten Gruppen.

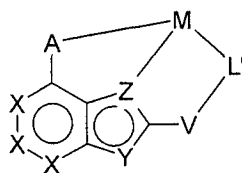
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (62) bis (67),

5

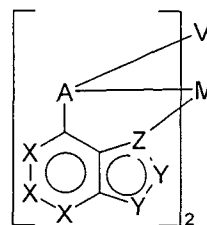
10



Formel (62)

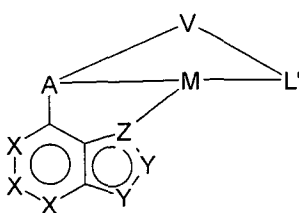


Formel (63)

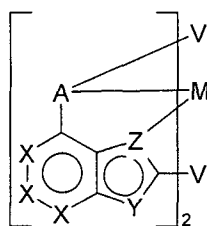


Formel (64)

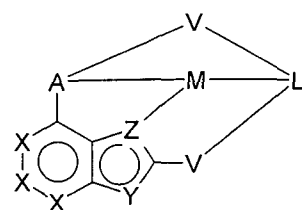
15



Formel (65)



Formel (66)



Formel (67)

20

25

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

30

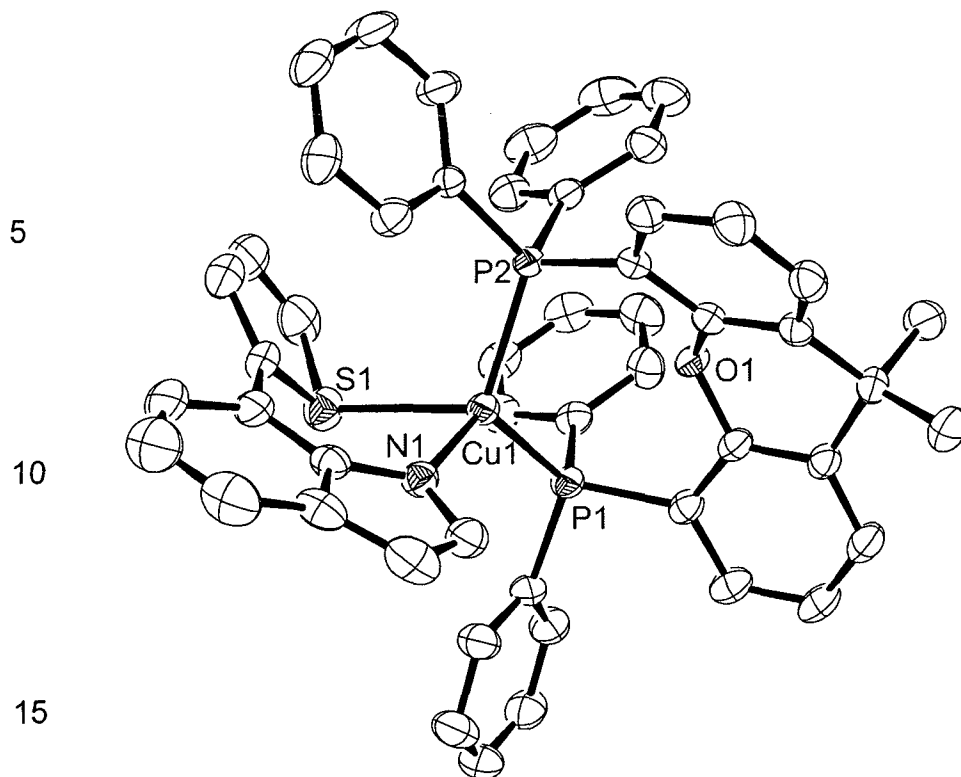
35

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, 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, sauerstoffhaltigen Heterocyclen, schwefelhaltigen Heterocyclen, Ethern, Thioethern, Carbenen, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F^- , Cl^- , Br^- und I^- , Alkylacetylenen, Arylacetylenen, Cyanid,

- 72 -

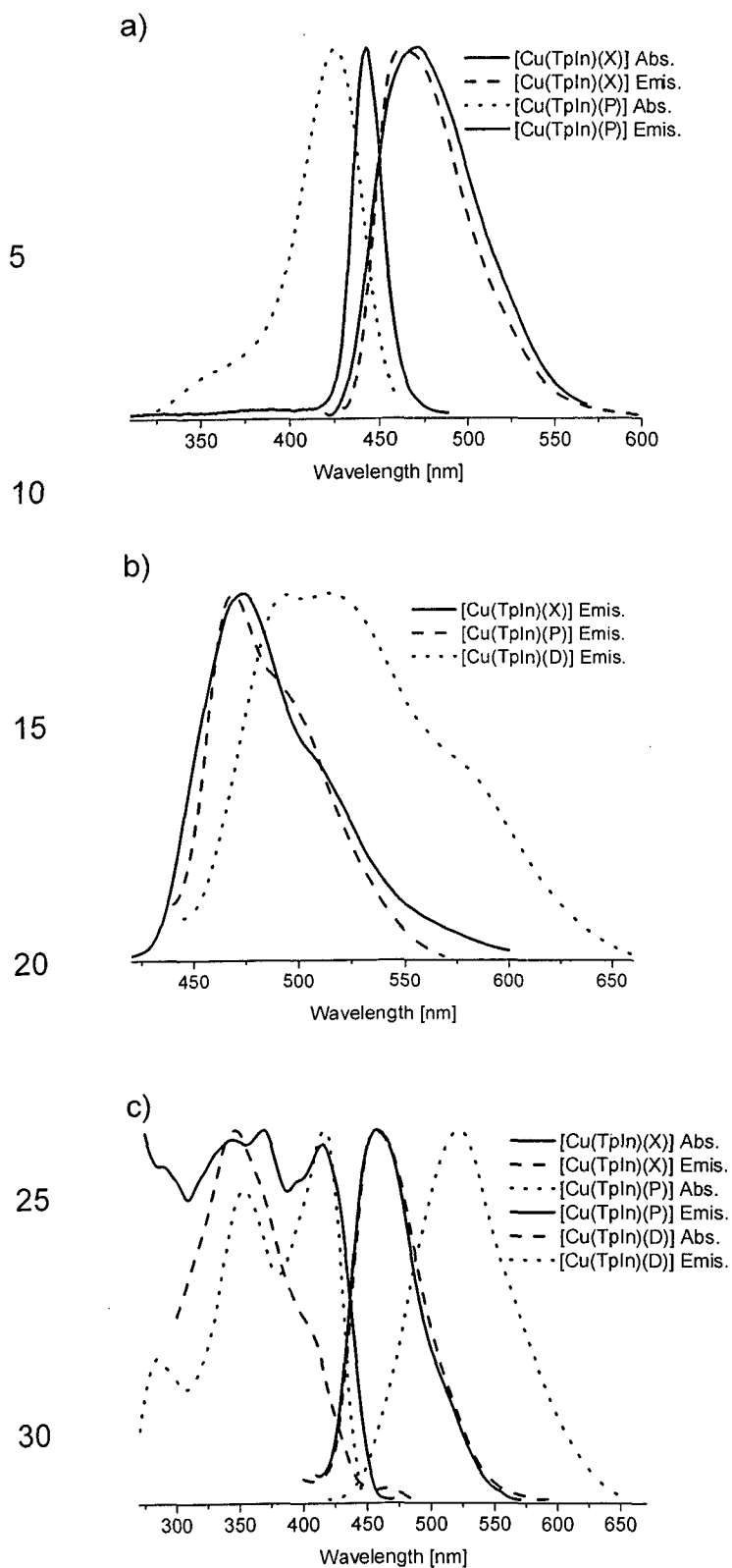
- Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amiden, Carboxylaten, anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Diaminen, Iminen, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, Diphosphinen, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, Carboxylaten abgeleitet von Aminocarbonsäuren, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen.
- 5
- 10 11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung des freien Liganden L, gegebenenfalls in deprotonierter Form, und gegebenenfalls weiteren Liganden L' mit einem Metallsalz oder Metallkomplex.
- 15 12. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens ein Lösemittel.
13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 20 14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden
- 25
- 30 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als emittierende Verbindung und/oder als Matrixmaterial in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.
- 35

- 1 / 10 -

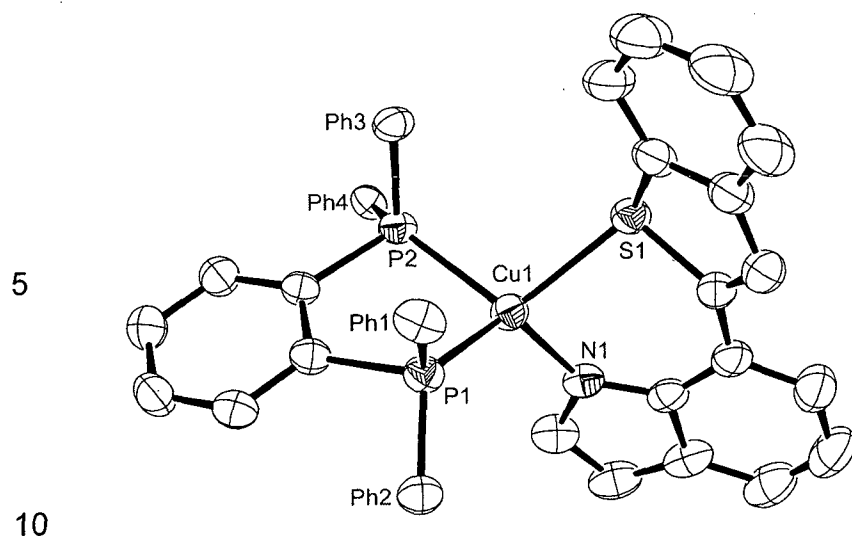


Figur 1: Kristallstruktur von [Cu(7-TpIn)(Xantphos)].

- 2 / 10 -

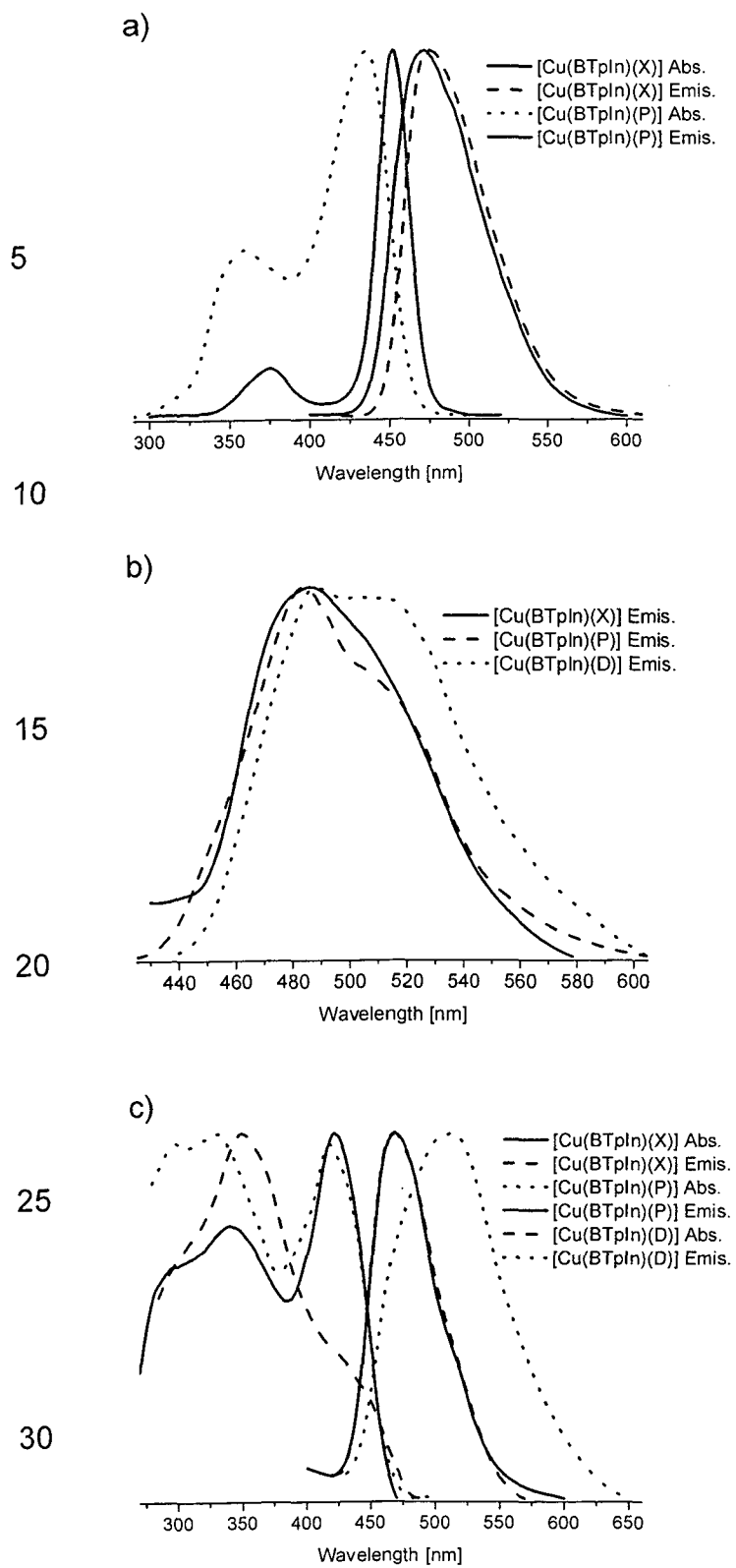
Figur 2: Absorptions- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{7-TpIn})(\text{L}')]$.

- 3 / 10 -

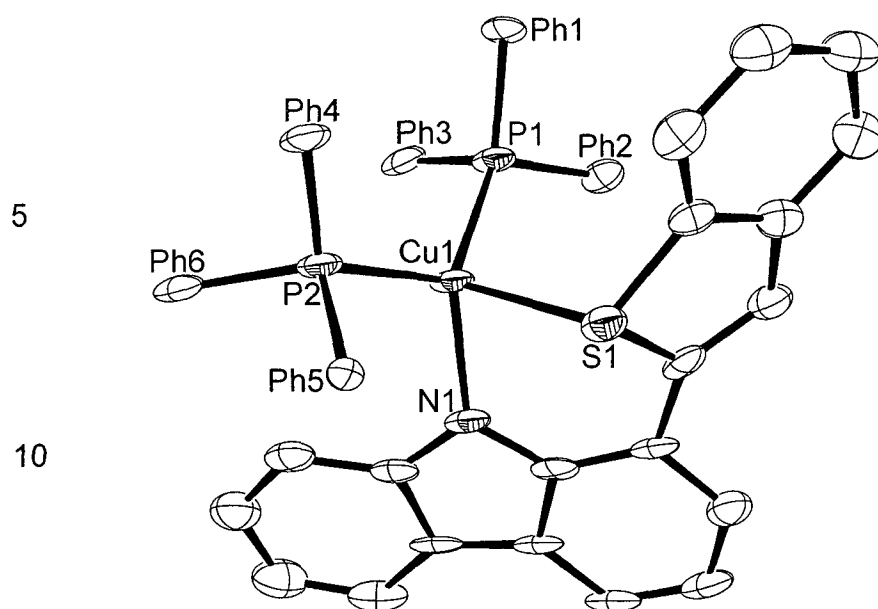


Figur 3: Kristallstruktur von [Cu(7-BTpIn)(dppb)].

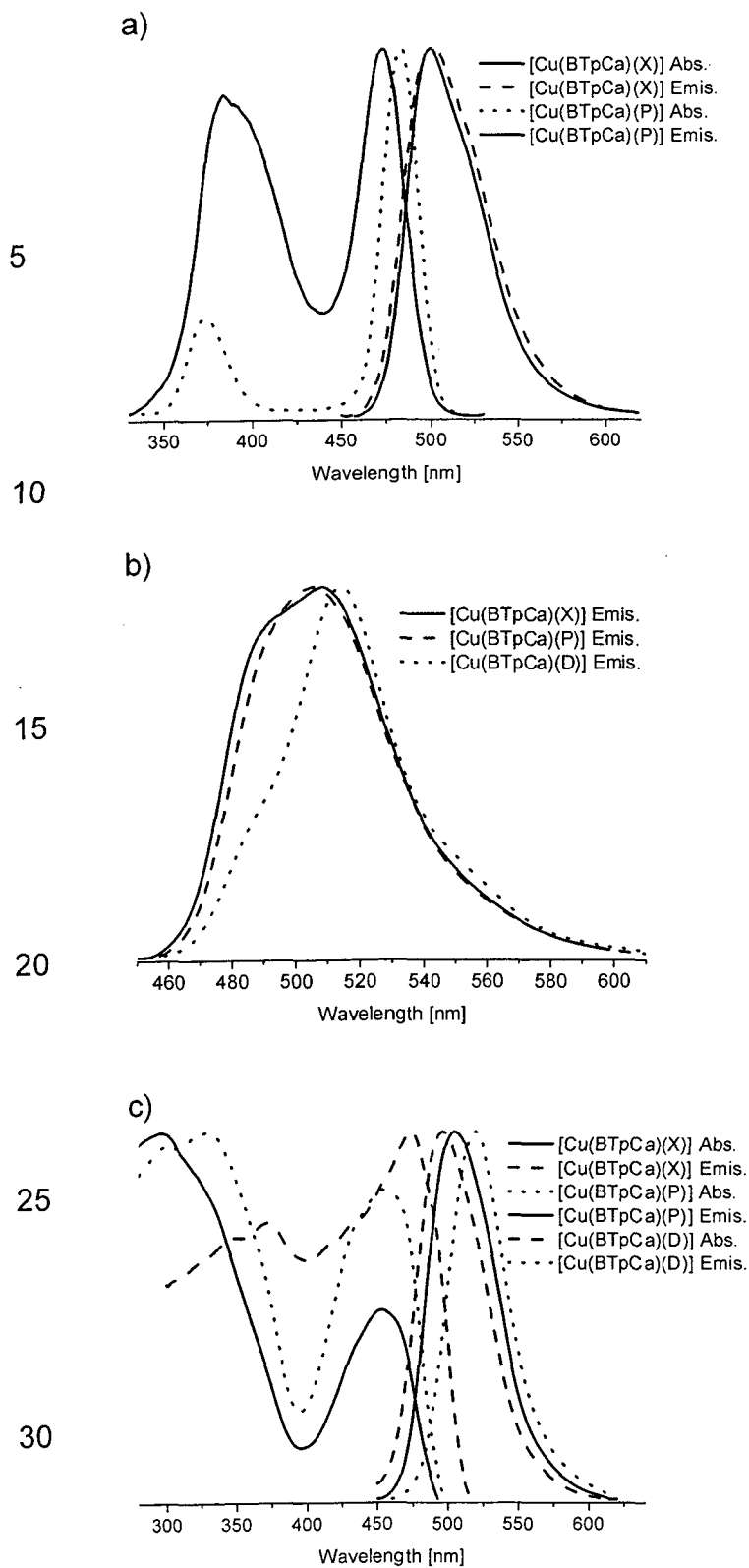
- 4 / 10 -

Figur 4: Absorptions- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}(7\text{-BTpn})(\text{L}')]]$.

- 5 / 10 -

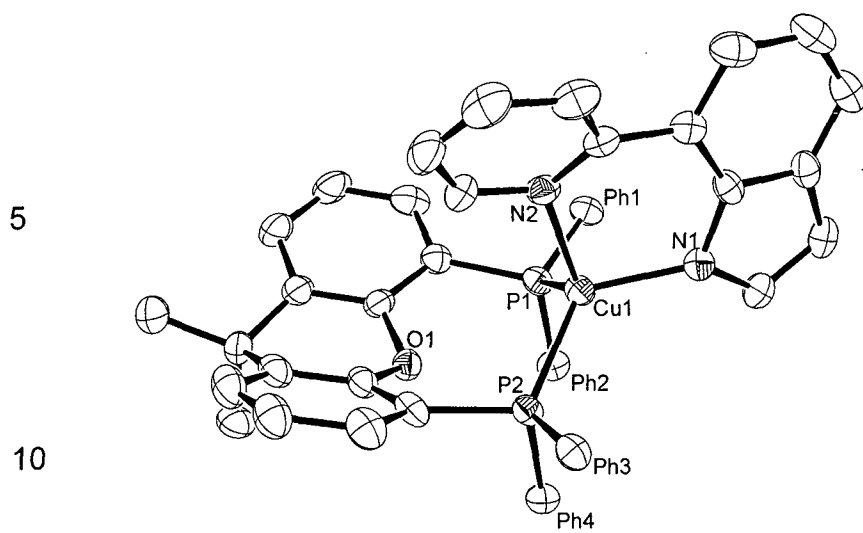
Figur 5: Kristallstruktur von [Cu(7-BTpCa)(PPh₃)₂].

- 6 / 10 -



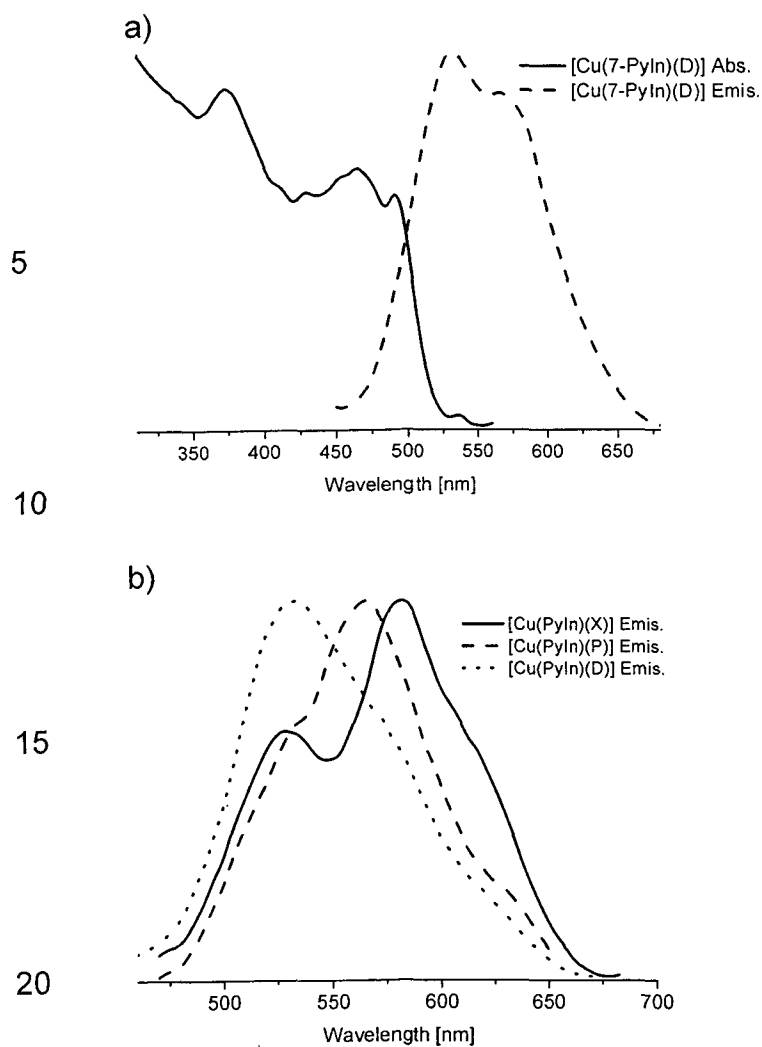
Figur 6: Absorptions- und Emissionsspektren von [Cu(7-BTpCa)(L')].

- 7 / 10 -



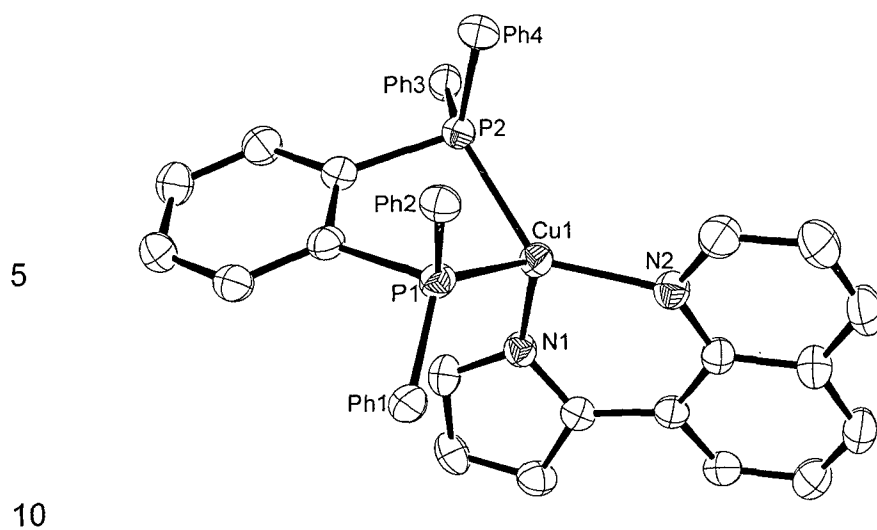
Figur 7: Kristallstruktur von [Cu(7-PyIn)(Xantphos)].

- 8 / 10 -



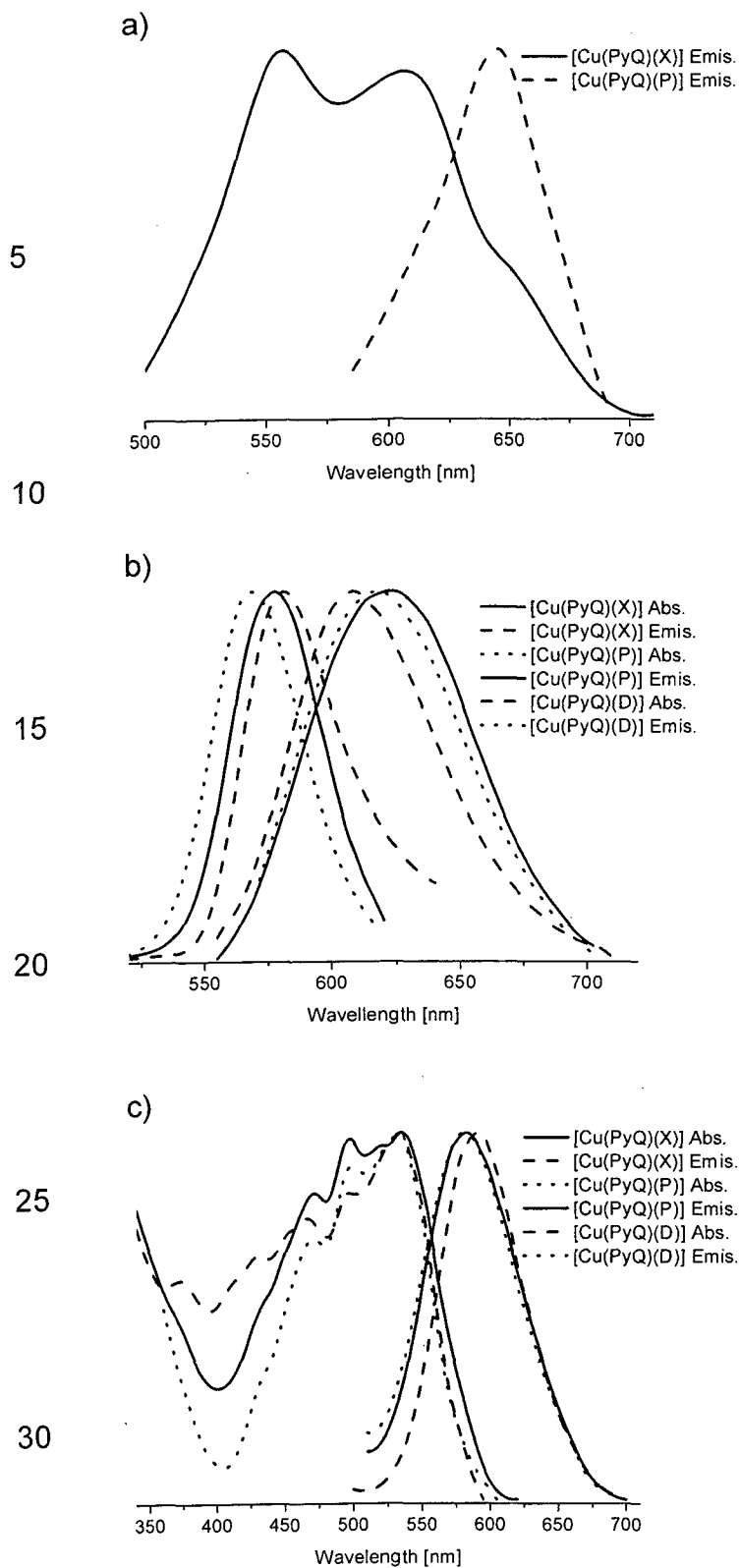
Figur 8: Absorptions- und Emissionsspektren von [Cu(7-PyIn)(L')].

- 9 / 10 -



Figur 9: Kristallstruktur von [Cu(8-PyQ)(dppb)].

- 10 / 10 -

Figur 10: Absorptions- und Emissionsspektren von $[\text{Cu}(\text{8-PyQ})(\text{L}')]]$.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/002749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C07F1/08 C09K11/00	C07F1/10 H01L51/00
	C07F1/12	C07F3/06
		C07F5/06
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 C09K H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/066898 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; JOOSTEN DOMINIK [DE]; B) 9 June 2011 (2011-06-09) Die letzten zwei Verbindungen auf Seite 28; Die 1. und 2. sowie die letzte Verbindung auf Seite 29.; page 28 - page 29 Elektronische Vorrichtungen mit solchen Komplexen, insbesondere OLED's; claims 4, 12 Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen;; claim 16 Verwendung von solchen Komplexen zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen;; claim 15 ----- -/-	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 December 2013		Date of mailing of the international search report 07/03/2014
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 Lange, Tim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/002749

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAYUKO SHIBUE ET AL: "Ruthenium and Rhodium Complexes with Thiolate-Containing Pincer Ligands Produced by C-S Bond Cleavage of Pyridyl-Substituted Dibenzothiophenes", ORGANOMETALLICS, vol. 27, no. 17, 8 May 2008 (2008-05-08), pages 4475-4483, XP055092399, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om8003916 compound 4 -----	1,6-12
X	HONG MEI PENG ET AL: "Synthesis, Structures, and Solution Dynamics of Palladium Complexes of Quinoline-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 47, no. 18, 15 September 2008 (2008-09-15), pages 8031-8043, XP055092647, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic800361v compound 6 -----	1,6-12
X	MICHAEL JÄGER ET AL: "Facile Synthesis of Bistridentate Ru II Complexes Based on 2,6-Di(quinolin-8-yl)pyridyl Ligands: Sensitizers with Microsecond 3 MLCT Excited State Lifetimes", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 48, no. 7, 6 April 2009 (2009-04-06), pages 3228-3238, XP055092393, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic802342t compounds 1-3 -----	1,6-12
X,P	WO 2012/170461 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP [US]; LIN CHUN [US]; XIA CHUANJUN [US]; TSAI JU) 13 December 2012 (2012-12-13) Silver complex in [137] on page 146 -----	1,6-12
T	EP 2 182 040 A2 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 5 May 2010 (2010-05-05) Complex "Alq" und "BAIq" sowie deren Verwendung in elektronischen Vorrichtungen (OLED's);; page 128, paragraph 91 -----	
X	WO 2006/061182 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESEL PHILIPP [DE]; FORTTE ROCCO [DE]; PARH) 15 June 2006 (2006-06-15) Komplex 23, 34-114; page 12 - page 19 Verwendung in elektronischen Bauteilen wie z. B. OLED's ;; claims 20-22 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2013/002749

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-6, 8-15 (all part)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see ADDITIONAL SHEET PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see Supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

7 (as a whole); 1-6, 8-15 (all part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 7 (in full); 1-6, 8-15 (in part)

Compounds of formula (1), in which variable "A" represents a heterocyclyl group coordinated to metal "M" via a ring heteroatom. Formulations with these compounds, method for preparing these compounds and the use of these compounds in electronic devices.

2. Claims: 1-6, 8-15 (all in part)

Compounds of formula (1), in which variable "A" represents a carbocyclic compound in which a ring atom is coordinated to metal "M". Formulations with these compounds, method for preparing these compounds and the use of these compounds in electronic devices.

3. Claims: 1-6, 8-15 (all in part)

Compounds of formula (1), in which variable "A" represents a phosphorus unit that coordinates to metal "M", this coordination phosphorus not being part of a heterocyclic compound. Formulations with these compounds, method for preparing these compounds and the use of these compounds in electronic devices.

4. Claims: 1-6, 8-15 (all in part)

Compounds of formula (1), in which variable "A" represents an oxygen unit that coordinates to metal "M", this coordination oxygen not being part of a heterocyclic compound. Formulations with these compounds, method for preparing these compounds and the use of these compounds in electronic devices.

5. Claims: 1-6, 8-15 (all in part)

Compounds of formula (1), in which variable "A" represents a sulphur unit that coordinates to metal "M", this coordination sulphur not being part of a heterocyclic compound. Formulations with these compounds, method for preparing these compounds and the use of these compounds in electronic devices.

6. Claims: 1-6, 8-15 (all in part)

Compounds of formula (1), in which variable "A" represents a nitrogen unit that coordinates to metal "M", this coordination nitrogen not being part of a heterocyclic compound. Formulations with these compounds, method for preparing these compounds and the use of these compounds in electronic devices

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/002749

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011066898	A1	09-06-2011	CN 102648540 A	22-08-2012
			DE 102009057167 A1	09-06-2011
			DE 112010004687 A5	20-09-2012
			JP 2013513225 A	18-04-2013
			KR 20120091443 A	17-08-2012
			TW 201137083 A	01-11-2011
			US 2012286254 A1	15-11-2012
			WO 2011066898 A1	09-06-2011

WO 2012170461	A1	13-12-2012	CN 103596967 A	19-02-2014
			TW 201302765 A	16-01-2013
			TW 201302766 A	16-01-2013
			TW 201307360 A	16-02-2013
			WO 2012170461 A1	13-12-2012
			WO 2012170463 A1	13-12-2012
			WO 2012170571 A1	13-12-2012

EP 2182040	A2	05-05-2010	CN 102203212 A	28-09-2011
			EP 2182040 A2	05-05-2010
			JP 2012507507 A	29-03-2012
			KR 20100048447 A	11-05-2010
			TW 201114770 A	01-05-2011
			WO 2010050778 A1	06-05-2010

WO 2006061182	A1	15-06-2006	CN 101073163 A	14-11-2007
			EP 1820227 A1	22-08-2007
			JP 5345322 B2	20-11-2013
			JP 2008523004 A	03-07-2008
			KR 20070091139 A	07-09-2007
			US 2009292080 A1	26-11-2009
			WO 2006061182 A1	15-06-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002749

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F1/08 C07F1/10 C07F1/12 C07F3/06 C07F5/06
C09K11/00 H01L51/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F C09K 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/066898 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; JOOSTEN DOMINIK [DE]; B) 9. Juni 2011 (2011-06-09) Die letzten zwei Verbindungen auf Seite 28; Die 1. und 2. sowie die letzte Verbindung auf Seite 29; Seite 28 - Seite 29 Elektronische Vorrichtungen mit solchen Komplexen, insbesondere OLED's; Ansprüche 4, 12 Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen;; Anspruch 16 Verwendung von solchen Komplexen zur Herstellung von elektronischen Vorrichtungen;; Anspruch 15 ----- -/-	1-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/03/2014

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

Lange, Tim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAYUKO SHIBUE ET AL: "Ruthenium and Rhodium Complexes with Thiolate-Containing Pincer Ligands Produced by C-S Bond Cleavage of Pyridyl-Substituted Dibenzothiophenes", ORGANOMETALLICS, Bd. 27, Nr. 17, 8. Mai 2008 (2008-05-08), Seiten 4475-4483, XP055092399, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om8003916 Verbindung 4	1,6-12
X	HONG MEI PENG ET AL: "Synthesis, Structures, and Solution Dynamics of Palladium Complexes of Quinoline-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes", INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 47, Nr. 18, 15. September 2008 (2008-09-15), Seiten 8031-8043, XP055092647, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic800361v Verbindung 6	1,6-12
X	MICHAEL JÄGER ET AL: "Facile Synthesis of Bistridentate Ru II Complexes Based on 2,6-Di(quinolin-8-yl)pyridyl Ligands: Sensitizers with Microsecond 3 MLCT Excited State Lifetimes", INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 48, Nr. 7, 6. April 2009 (2009-04-06), Seiten 3228-3238, XP055092393, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic802342t Verbindungen 1-3	1,6-12
X,P	WO 2012/170461 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP [US]; LIN CHUN [US]; XIA CHUANJUN [US]; TSAI JU) 13. Dezember 2012 (2012-12-13) Silver complex in [137] on page 146	1,6-12
T	EP 2 182 040 A2 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 5. Mai 2010 (2010-05-05) Complex "Alq" und "BAIq" sowie deren Verwendung in elektronischen Vorrichtungen (OLED's); Seite 128, Absatz 91	
X	WO 2006/061182 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESEL PHILIPP [DE]; FORTTE ROCCO [DE]; PARH) 15. Juni 2006 (2006-06-15) Komplex 23, 34-114; Seite 12 - Seite 19 Verwendung in elektronischen Bauteilen wie z. B. OLED's ;; Ansprüche 20-22	1-15

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 1-6, 8-15(alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
7(vollständig); 1-6, 8-15(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-6, 8-15(alle teilweise)

Die Ansprüche beziehen sich auf durch Markush Formel (1) definierte Verbindungen, wobei die Definition von Formel (1) weder in der Breite des Anspruchs gestützt ist, noch sind die Verbindungen deutlich definiert, weil einerseits die Variable "A" funktionell definiert ist ("koordiniert an Variable "M") ohne das ein strukturelles Merkmal gegeben ist. Weiterhin ist Anspruch 1 unklar, weil in der Definition der Anspruchsbreite eine Variable verwendet wird (Variable "V"), die nicht definiert wird. Dies stellt einen nicht quantifizierbaren und somit unzumutbaren Aufwand für all jene dar, die den Schutzbereich des Anspruchs bestimmen wollen, und wird als ein Verstoß gegen das Erfordernis der Klarheit nach Artikel 6 PCT angesehen. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT-Richtlinien 9.19 und 9.24).

Der Umfang der Recherche wurde deshalb auf die klar definierten Ausführungsbeispiele in der Beschreibung und auf eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln beschränkt, insbesondere dass Variable "A" einen Heterocyclus darstellt, von dem ein Heteroatom direkt an "M" koordiniert. Dies entspricht eine Verallgemeinerung der Beispiele und der nachrangigen Ansprüche (z. B. Anspruch 7).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 7(vollständig); 1-6, 8-15(teilweise)

Verbindungen der Formel (1), bei der Variable "A" eine Heterocyclylgruppe darstellt, die über ein Ring-Heteroatom an Metall "M" koordiniert. Formulierungen damit, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

2. Ansprüche: 1-6, 8-15(alle teilweise)

Verbindungen der Formel (1), bei der Variable "A" einen Carbocyclus darstellt, bei dem ein Ringatom an Metall "M" koordiniert. Formulierungen damit, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

3. Ansprüche: 1-6, 8-15(alle teilweise)

Verbindungen der Formel (1), bei der Variable "A" eine über Phosphor an Metall "M" koordinierende Einheit darstellt, wobei dieser koordinierende Phosphor nicht Teil eines Heterocyklus ist. Formulierungen damit, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

4. Ansprüche: 1-6, 8-15(alle teilweise)

Verbindungen der Formel (1), bei der Variable "A" eine über Sauerstoff an Metall "M" koordinierende Einheit darstellt, wobei dieser koordinierende Sauerstoff nicht Teil eines Heterocyklus ist. Formulierungen damit, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

5. Ansprüche: 1-6, 8-15(alle teilweise)

Verbindungen der Formel (1), bei der Variable "A" eine über Schwefel an Metall "M" koordinierende Einheit darstellt, wobei dieser koordinierende Schwefel nicht Teil eines Heterocyklus ist. Formulierungen damit, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

6. Ansprüche: 1-6, 8-15(alle teilweise)

Verbindungen der Formel (1), bei der Variable "A" eine über

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Stickstoff an Metall "M" koordinierende Einheit darstellt, wobei dieser koordinierende Stickstoff nicht Teil eines Heterocyklus ist. Formulierungen damit, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/002749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2011066898	A1	09-06-2011	CN	102648540 A	22-08-2012
			DE	102009057167 A1	09-06-2011
			DE	112010004687 A5	20-09-2012
			JP	2013513225 A	18-04-2013
			KR	20120091443 A	17-08-2012
			TW	201137083 A	01-11-2011
			US	2012286254 A1	15-11-2012
			WO	2011066898 A1	09-06-2011

WO 2012170461	A1	13-12-2012	CN	103596967 A	19-02-2014
			TW	201302765 A	16-01-2013
			TW	201302766 A	16-01-2013
			TW	201307360 A	16-02-2013
			WO	2012170461 A1	13-12-2012
			WO	2012170463 A1	13-12-2012
			WO	2012170571 A1	13-12-2012

EP 2182040	A2	05-05-2010	CN	102203212 A	28-09-2011
			EP	2182040 A2	05-05-2010
			JP	2012507507 A	29-03-2012
			KR	20100048447 A	11-05-2010
			TW	201114770 A	01-05-2011
			WO	2010050778 A1	06-05-2010

WO 2006061182	A1	15-06-2006	CN	101073163 A	14-11-2007
			EP	1820227 A1	22-08-2007
			JP	5345322 B2	20-11-2013
			JP	2008523004 A	03-07-2008
			KR	20070091139 A	07-09-2007
			US	2009292080 A1	26-11-2009
			WO	2006061182 A1	15-06-2006
