



(10) **DE 10 2015 013 381 A1** 2017.04.20

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 013 381.0**

(22) Anmeldetag: **14.10.2015**

(43) Offenlegungstag: **20.04.2017**

(51) Int Cl.: **C07F 19/00** (2006.01)

**C09K 11/06** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

**H01L 51/46** (2006.01)

**H01L 51/30** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Eberhard Karls Universität Tübingen, 72074  
Tübingen, DE; Merck Patent GmbH, 64293  
Darmstadt, DE**

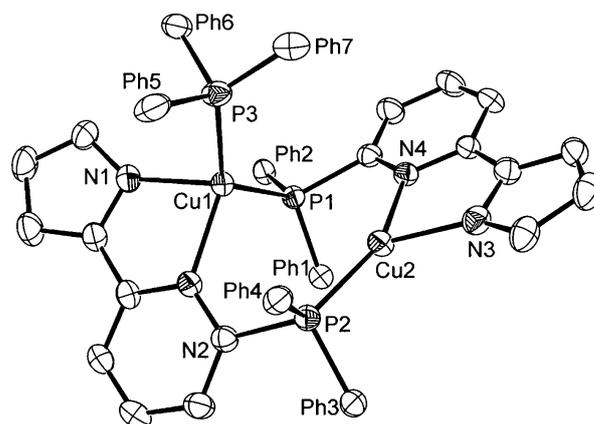
(72) Erfinder:

**Wesemann, Lars, Prof. Dr., 72072 Tübingen, DE;  
Kleih, Matthias, 73770 Denkendorf, DE; Mayer,  
Hermann August, Prof. Dr., 72076 Tübingen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metallkomplexe**

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



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe, welche sich für den Einsatz als Emittier in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

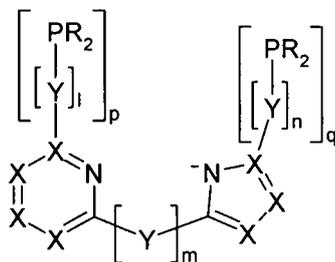
**[0002]** Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.

**[0003]** Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Aufgrund der Seltenheit der Metalle Iridium und Platin wäre es jedoch wünschenswert, zur Ressourcenschonung Metallkomplexe mit anderen Metallen zur Verfügung zu haben, die als Emittier in OLEDs eingesetzt werden können.

**[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emittier für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist die Aufgabe, Emittier bereitzustellen, welche nicht die Verwendung von Iridium und Platin als Metalle erfordern und welche gute Eigenschaften in Bezug auf Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer, Farbkoordinaten und/oder Löslichkeit zeigen.

**[0005]** Überraschend wurde gefunden, dass die unten näher beschriebenen ein- und mehrkernigen Metallchelate diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung ist somit ein Metallkomplex mit einem oder mehreren Metallen M, enthaltend mindestens einen Liganden gemäß der folgenden Formel (1),



Formel (1)

wobei der Ligand der Formel (1) über die beiden Stickstoffatome an dasselbe Metallatom M koordiniert und über mindestens ein Phosphoratom an ein Metallatom M koordiniert und für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Metallatom;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N mit der Maßgabe, dass pro Cyclus nicht mehr als zwei Symbole X für N stehen und weiterhin mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe -(Y)<sub>i</sub>-PR<sub>2</sub> bzw. -(Y)<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> gebunden ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylenengruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann;

R, R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, OH, COOR<sup>2</sup>, C(=O)N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>C=N, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> 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 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder

mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste  $R$ , die an dasselbe Phosphoratom binden bzw. zwei benachbarte Reste  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^3)_2$ ,  $OR^3$ ,  $SR^3$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $B(OR^3)_2$ ,  $C(=O)R^3$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ ,  $OSO_2R^3$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^3C=CR^3$ ,  $R^3C=N$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^3)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^3$ , O, S oder  $CONR^3$  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 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste  $R^2$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

$R^3$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten  $R^3$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

l, m, n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

p, q sind unabhängig voneinander 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass  $p + q = 1$  oder 2 ist.

**[0007]** Erfindungsgemäß koordiniert der Ligand der Formel (1) über ein neutrales Stickstoffatom des heteroaromatischen Sechsrings und ein anionisches Stickstoffatom des heteroaromatischen Fünfrings an dasselbe Metallatom. Weiterhin weist der Ligand mindestens eine der Gruppen  $-(Y)_l-PR_2$  und/oder  $-(Y)_n-PR_2$  auf, wobei der Phosphor an ein Metallatom koordiniert, wobei dieses Metallatom entweder dasselbe Metallatom ist, an das auch die beiden Stickstoffatome koordinieren, oder ein weiteres Metallatom ist. Wenn der Phosphor an dasselbe Metallatom koordiniert, an das auch die beiden Stickstoffatome koordinieren, entstehen einkernige Komplexe, d. h. Komplexe, die nur ein Metallatom enthalten. Wenn der Phosphor an ein weiteres Metallatom koordiniert, entstehen zwei- bzw. mehrkernige Komplexe, d. h. Komplexe, die zwei oder mehrere Metallatome enthalten, wobei die Metallatome dann gleich oder verschieden sein können. Weiterhin kann in mehrkernigen Komplexen das Stickstoffatom des heteroaromatischen Fünfrings auch an zwei Metalle M gleichzeitig koordinieren.

**[0008]** Weiterhin können in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen noch ein oder mehrere weitere Liganden an das Metallatom bzw. die Metallatome gebunden bzw. koordiniert sein.

**[0009]** In der folgenden Beschreibung werden die Begriffe „Metallkomplex“ und „Komplex“ synonym verwendet.

**[0010]** 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. Bevorzugt enthält die Heteroarylgruppe 1, 2 oder 3 Heteroatome, von denen nicht mehr als eines ausgewählt ist aus O 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.

**[0011]** 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'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamine, 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 direkt

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

**[0012]** Unter einer cyclischen Alkylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden. Wenn mehrere Substituenten miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden, so schließt der Begriff „aliphatisches Ringsystem“ im Sinne der vorliegenden Erfindung auch heteroaliphatische Ringsysteme mit ein.

**[0013]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-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, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

**[0014]** Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, 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, Benzopyrimidin, 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.

**[0015]** Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Metallkomplexe dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung aller Liganden so gewählt wird, dass sie die Ladung aller komplexierten Metallatome kompensiert.

**[0016]** Außer dem Liganden der Formel (1) können in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen noch weitere Co-Liganden an das Metall koordiniert sein. Dabei entspricht die Koordinationszahl bevorzugt insgesamt der für dieses Metall üblichen Koordinationszahl. Diese ist dem Fachmann bekannt. Dies ist beispielsweise für Cu (I) drei oder vier.

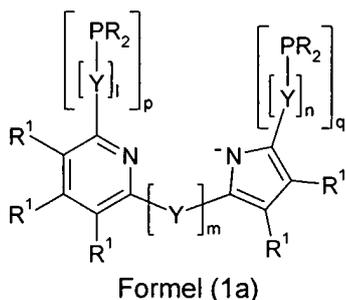
**[0017]** Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe enthalten ein oder mehrere Metallatome M, die gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt handelt es sich um Übergangsmetalle ohne Lanthanide und Actinide oder um Hauptgruppenmetalle, insbesondere Übergangsmetalle ohne Lanthanide oder Actinide. Bevorzugte

Metalle sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn und Al. Besonders bevorzugt ist das Metall M Cu.

**[0018]** Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen des Liganden der Formel (1) beschrieben.

**[0019]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal ein Symbol X pro Cyclus für N und die weiteren Symbole X stehen für CR<sup>1</sup> mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe -(Y)<sub>l</sub>-PR<sub>2</sub> bzw. -(Y)<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> gebunden ist. Besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR<sup>1</sup> mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe -(Y)<sub>l</sub>-PR<sub>2</sub> bzw. -(Y)<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> gebunden ist.

**[0020]** Besonders bevorzugt handelt es sich somit um einen Liganden der folgenden Formel (1a),



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und für  $p = 0$  an das entsprechende Kohlenstoffatom des Pyridins bzw. für  $q = 0$  an das entsprechende Kohlenstoffatom des Pyrrols noch ein Rest R<sup>1</sup> gebunden sein kann.

**[0021]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine lineare Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylengruppe mit 1 oder 2 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder eine ortho-verknüpfte Phenylengruppe, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

**[0022]** Weiterhin ist der Rest R, der an das Phosphoratom gebunden ist, bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt ist der Rest R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus OR<sup>2</sup>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Ganz besonders bevorzugt ist der Rest R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Beispiele für geeignete aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme, die als Gruppe R an den Phosphor gebunden sein können, sind Phenyl, Biphenyl, Terphenyl und Naphthyl.

**[0023]** Weiterhin ist der Rest R<sup>1</sup> bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, OR<sup>2</sup>, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer

Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt ist der Rest  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

**[0024]** Weiterhin ist der Rest  $R^2$  bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste  $R^2$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt ist der Rest  $R^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste  $R^2$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

**[0025]** Besonders bevorzugt treten die oben aufgeführten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugt gilt also für die erfindungsgemäßen Metallkomplexe:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $\text{CR}^1$  oder N, wobei maximal ein Symbol X pro Cyclus für N steht, mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe  $-(Y)_1\text{-PR}_2$  bzw.  $-(Y)_n\text{-PR}_2$  gebunden ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine lineare Alkylgruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{N}(\text{R}^2)_2$ ,  $\text{OR}^2$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F,  $\text{OR}^2$ , CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^3$  substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte

Reste  $R^2$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

**[0026]** Ganz besonders bevorzugt gilt für die erfindungsgemäßen Metallkomplexe:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $CR^1$  mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe  $-(Y)-PR_2$  bzw.  $-(Y)_n-PR_2$  gebunden ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Alkylengruppe mit 1 oder 2 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder eine ortho-verknüpfte Phenylengruppe, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist;

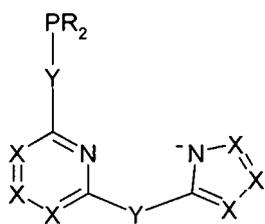
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $OR^2$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

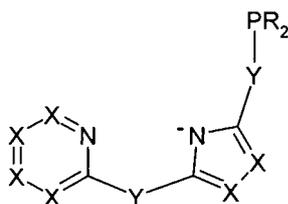
$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^3$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste  $R^2$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

**[0027]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Metallkomplexen um einkernige Metallkomplexe, wobei der Ligand der Formel (1) ein tridentater Ligand ist, also  $p = 0$  ist oder  $q = 0$  ist. Für die Bildung einkerniger Metallkomplexe ist es bevorzugt, wenn  $m = 1$  ist und wenn für einen Liganden mit  $p = 1$  der Index  $l = 1$  ist bzw. für einen Liganden mit  $q = 1$  der Index  $n = 1$  ist.

**[0028]** Bevorzugte tridentate Liganden für die Bildung einkerniger Komplexe sind somit die Liganden der folgenden Formeln (2) und (3),



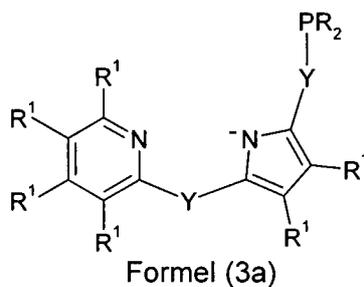
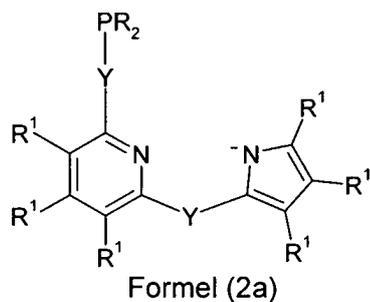
Formel (2)



Formel (3)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

**[0029]** Besonders bevorzugt sind die Liganden der folgenden Formeln (2a) und (3a),

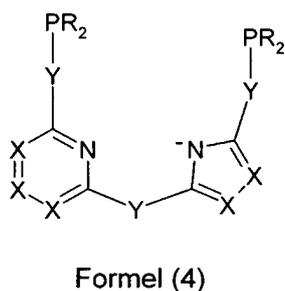


wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

**[0030]** Weiterhin ist es möglich, aus dem Liganden der Formeln (2) und (3) bzw. (2a) und (3a) tetradentate Liganden zu erzeugen, wenn es sich bei der Gruppe R<sup>1</sup>, die in Formel (2) bzw. (2a) am Pyrrol in ortho-Position zum Stickstoffatom gebunden ist bzw. die in Formel (3) bzw. (3a) am Pyridin in ortho-Position zum Stickstoffatom gebunden ist, um eine koordinierende Gruppe handelt, die ebenfalls an das Metall koordiniert. Bei der koordinierenden Gruppe kann es sich beispielsweise um eine Heteroarylgruppe handeln, die über ein neutrales oder anionisches Stickstoffatom an das Metallatom koordiniert.

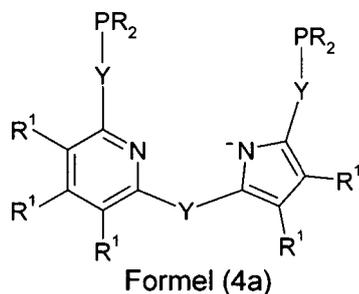
**[0031]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Metallkomplexen um einkernige Metallkomplexe, wobei der Ligand der Formel (1) ein tetradentater Ligand ist, also  $p = q = 1$  ist. Für die Bildung einkerniger Metallkomplexe ist es bevorzugt, wenn  $l = m = n = 1$  ist.

**[0032]** Bevorzugte tridentate Liganden für die Bildung einkerniger Komplexe sind somit die Liganden der folgenden Formel (4),



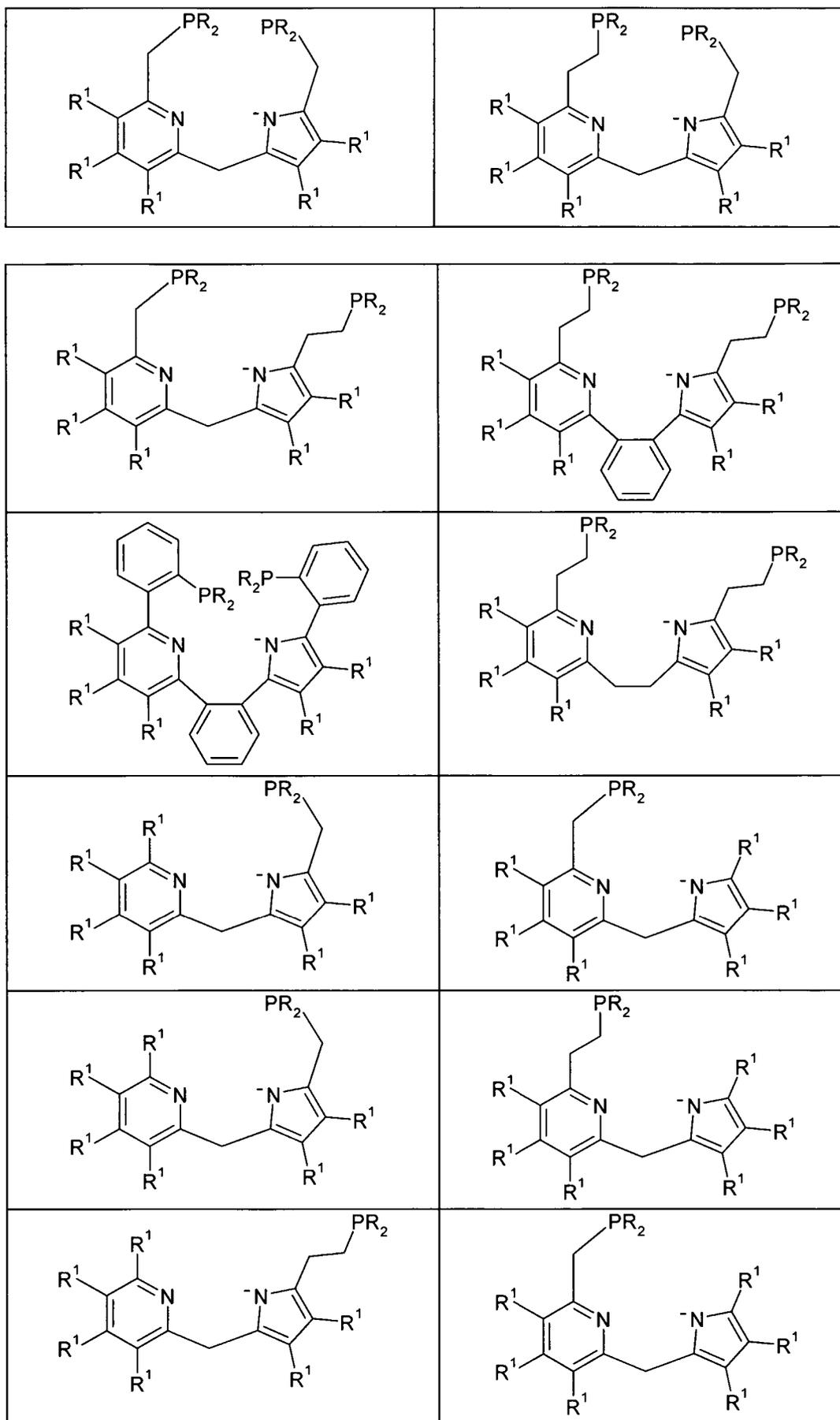
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

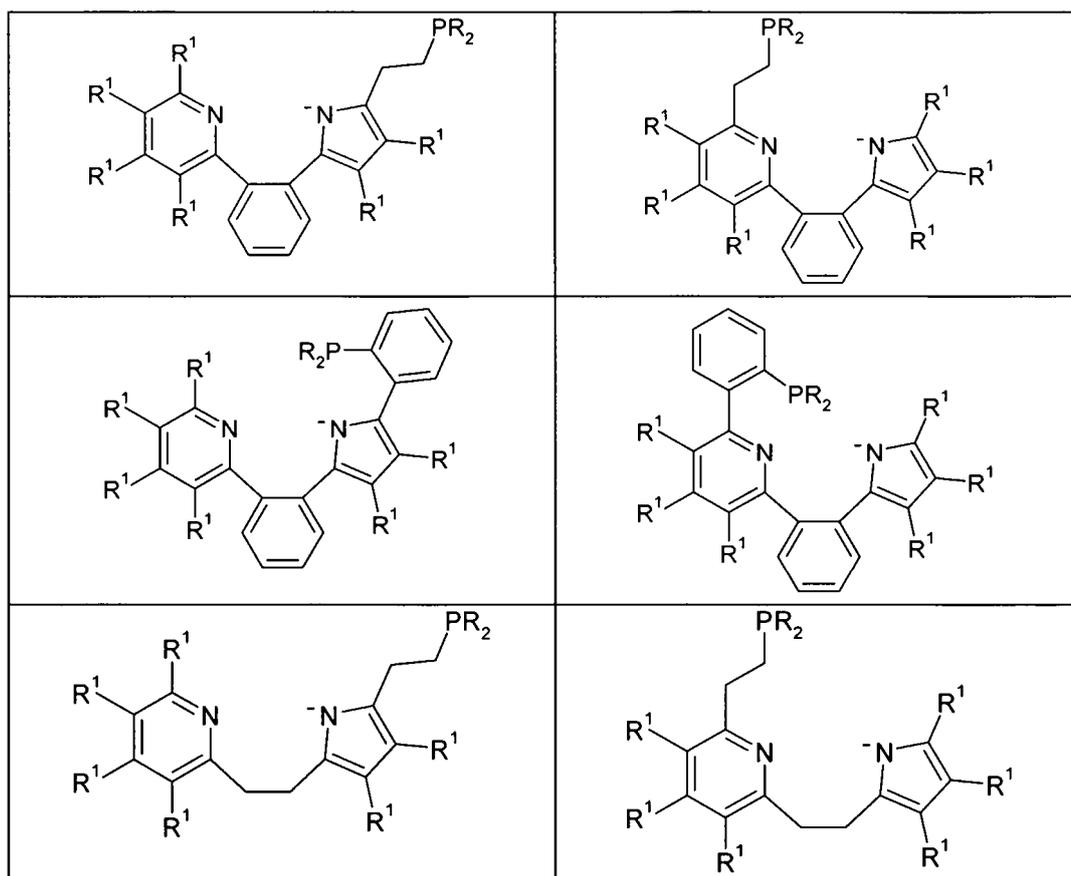
**[0033]** Besonders bevorzugt sind die Liganden der folgenden Formel (4a),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

**[0034]** Beispiele für geeignete Liganden der Formeln (2) bis (4) sind die im Folgenden aufgeführten Liganden, wobei R und R<sup>1</sup> die oben genannten Bedeutungen aufweisen:

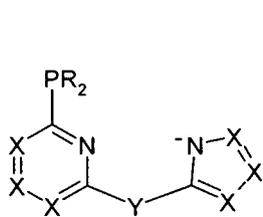




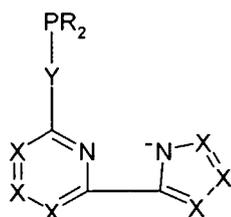
**[0035]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Metallkomplexen um mehrkernige Metallkomplexe, insbesondere um zweikernige oder vierkernige Metallkomplexe, wobei der Ligand der Formel (1) ein tridentater Ligand ist, also  $p = 0$  oder  $q = 0$  ist, oder der Ligand der Formel (1) ein tetradentater Ligand ist, also  $p = q = 1$  ist.

**[0036]** Für die Bildung mehrkerniger Komplexe ist es bevorzugt, wenn  $m = 0$  ist und/oder wenn für  $p = 1$  der Index  $l = 0$  ist und/oder für  $q = 1$  der Index  $n = 0$  ist. Insbesondere mit  $m = 0$ , was zu einem kleinen Bisswinkel der Liganden führt, weicht die Koordination durch das bzw. die Phosphangruppen auf andere Metalle aus, was zu mehrkernigen Komplexen führt.

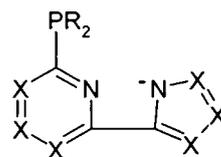
**[0037]** Bevorzugte tridentate Liganden für die Bildung mehrkerniger Komplexe sind somit die Liganden der folgenden Formeln (5) bis (10) und bevorzugte tetradentate Liganden für die Bildung mehrkerniger Komplexe sind somit die Liganden der folgenden Formeln (11) bis (13),



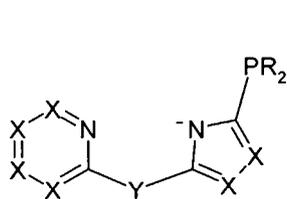
Formel (5)



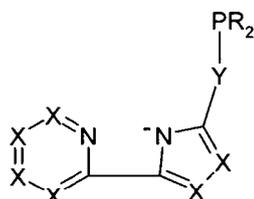
Formel (6)



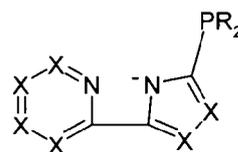
Formel (7)



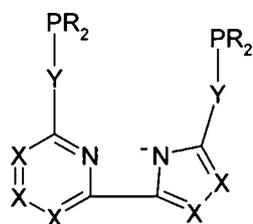
Formel (8)



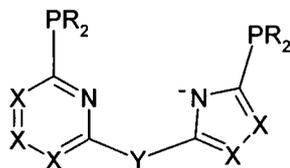
Formel (9)



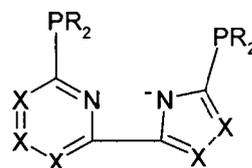
Formel (10)



Formel (11)



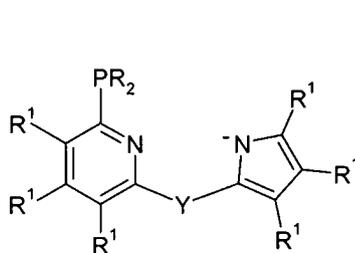
Formel (12)



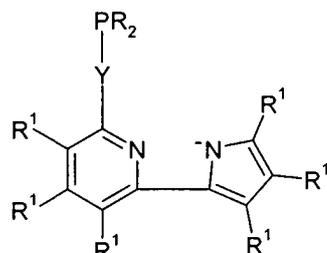
Formel (13)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

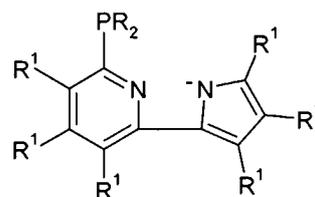
**[0038]** Bevorzugte Liganden der Formeln (5) bis (13) sind die Liganden der folgenden Formeln (5a) bis (13a),



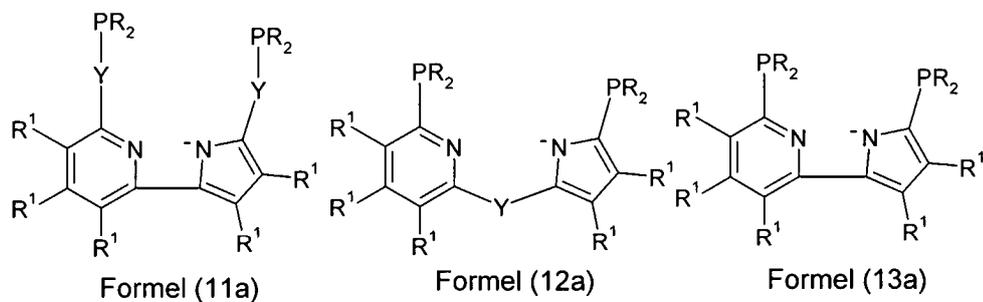
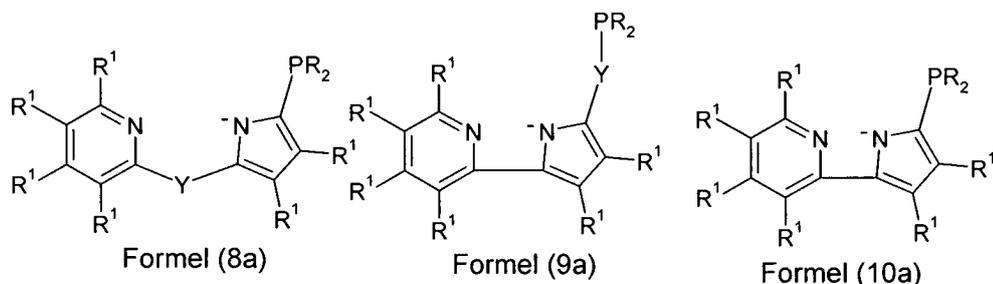
Formel (5a)



Formel (6a)

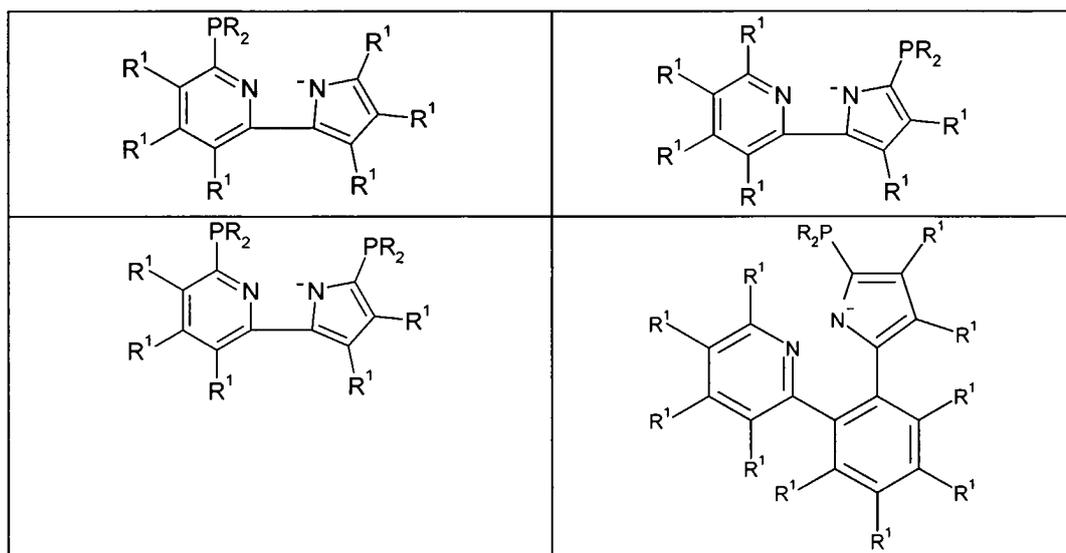


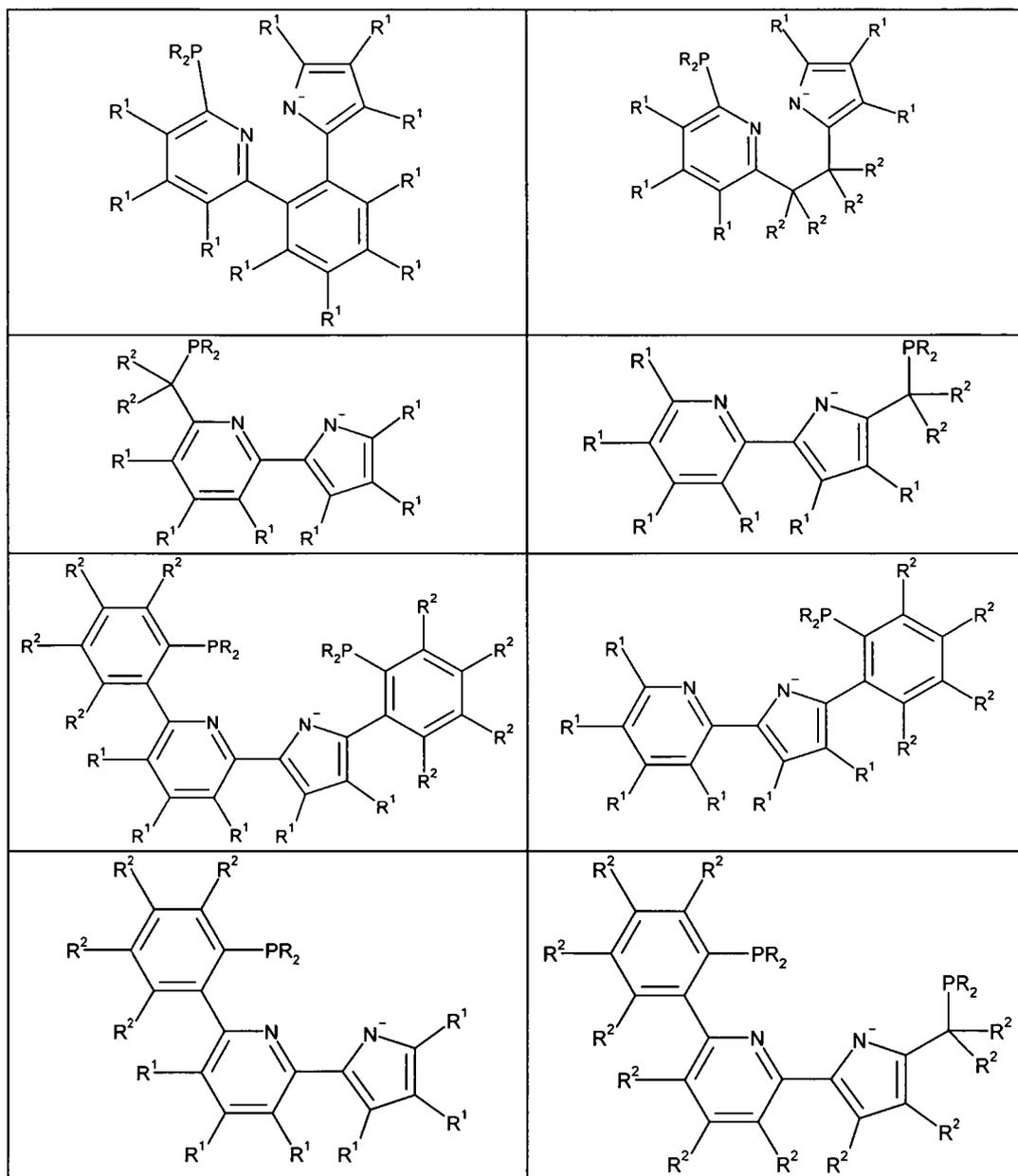
Formel (7a)



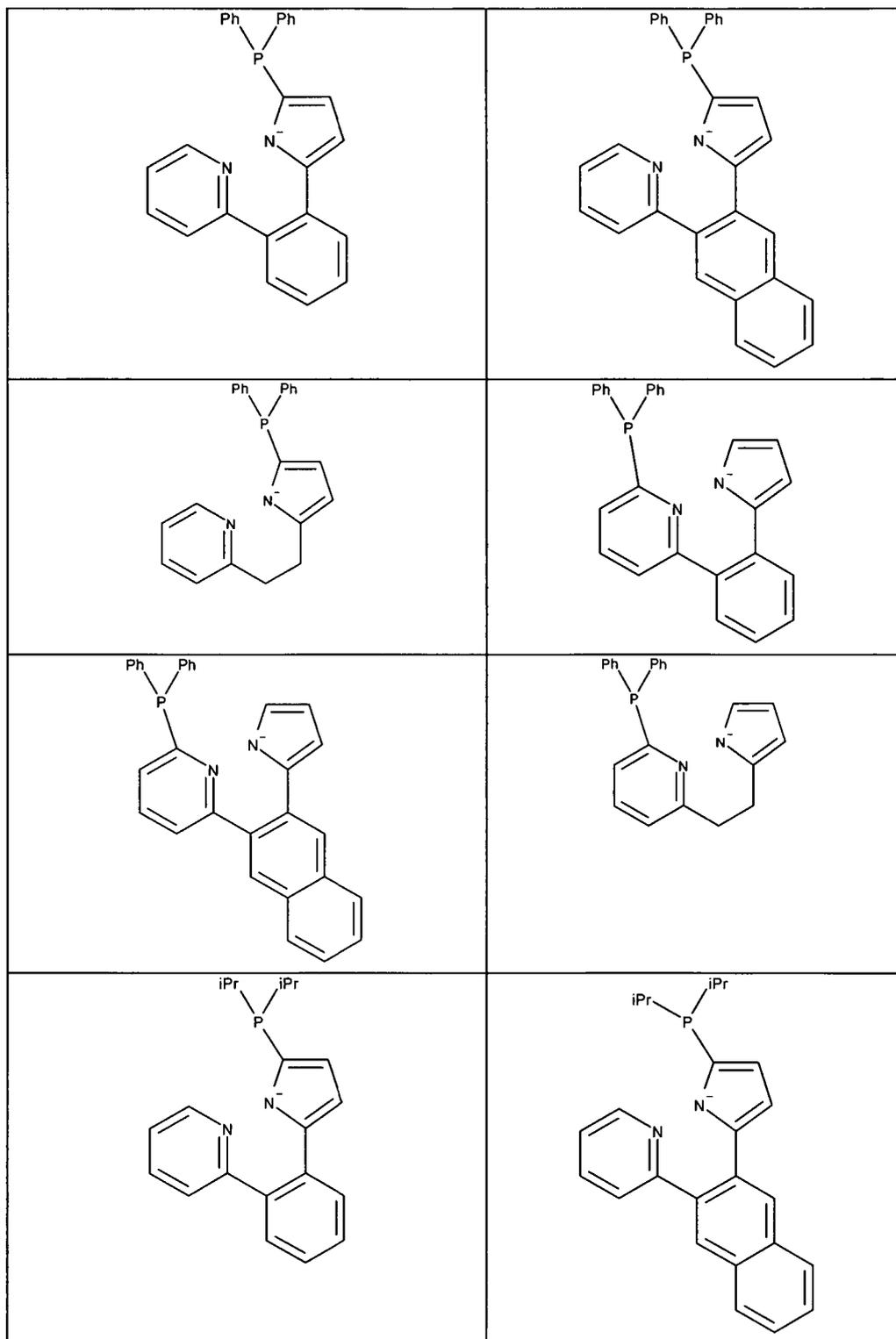
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

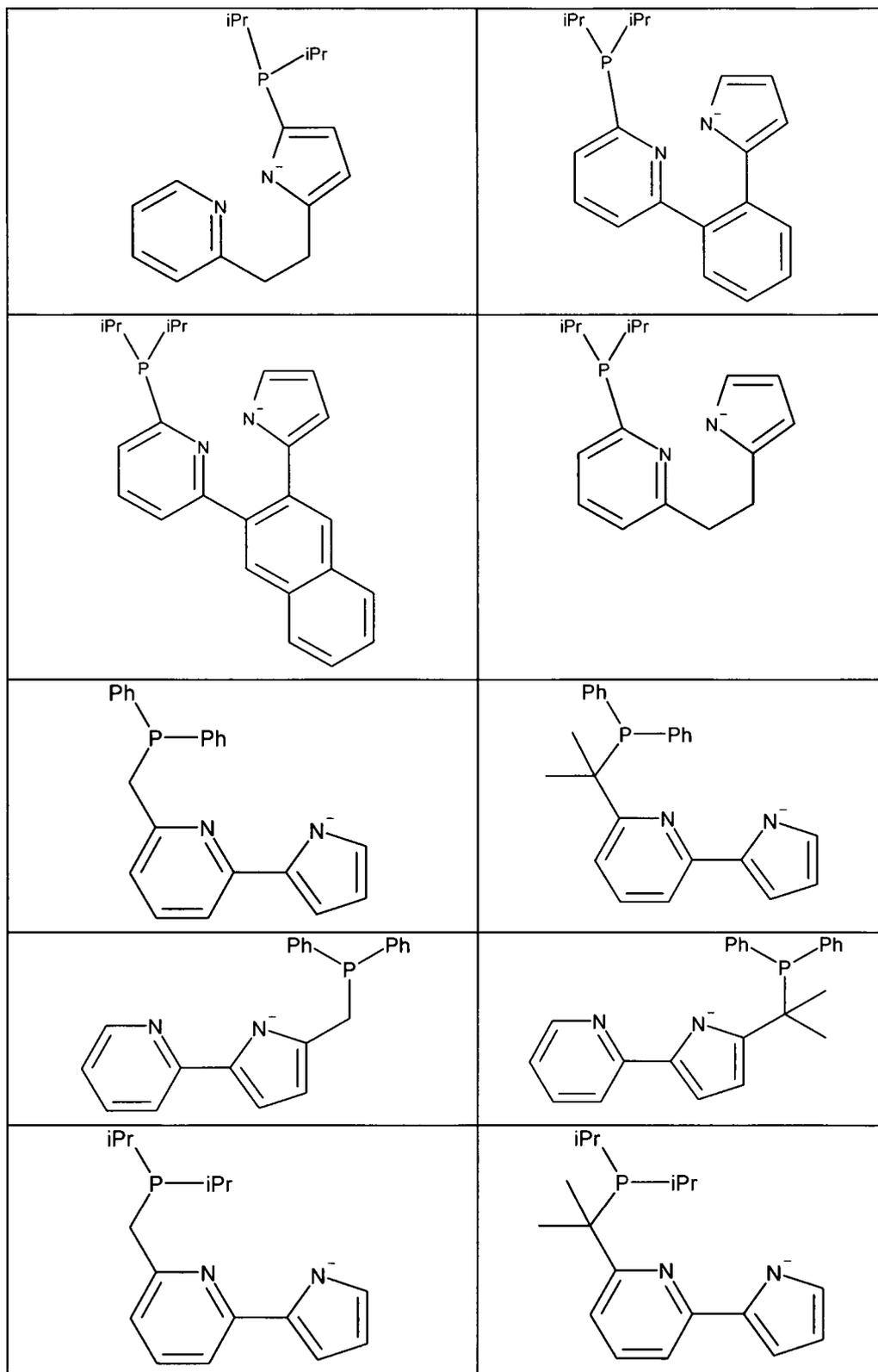
**[0039]** Beispiele für geeignete Liganden der Formeln (5) bis (13) sind die im Folgenden aufgeführten Liganden, wobei R und R<sup>1</sup> die oben genannten Bedeutungen aufweisen:

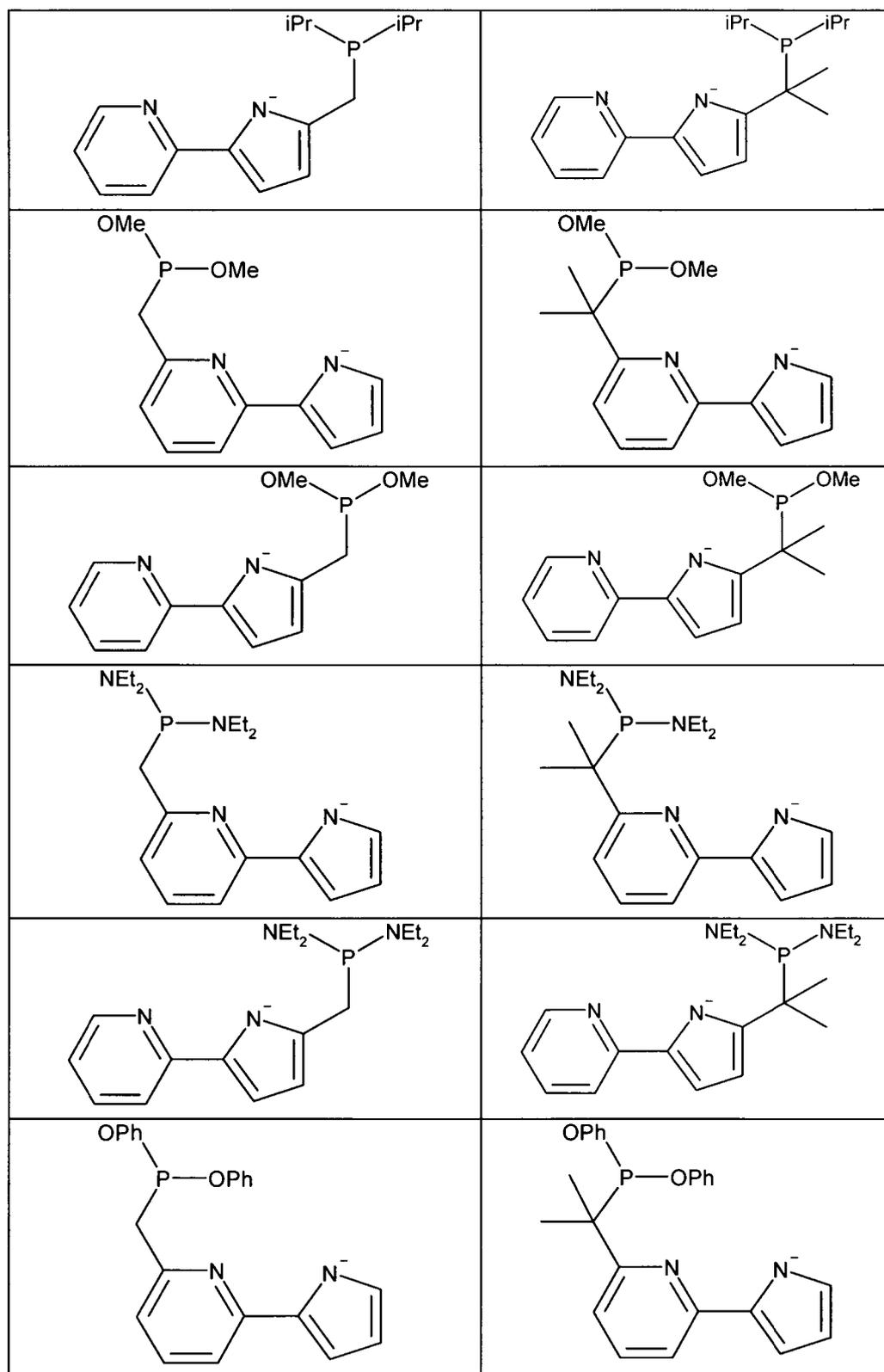


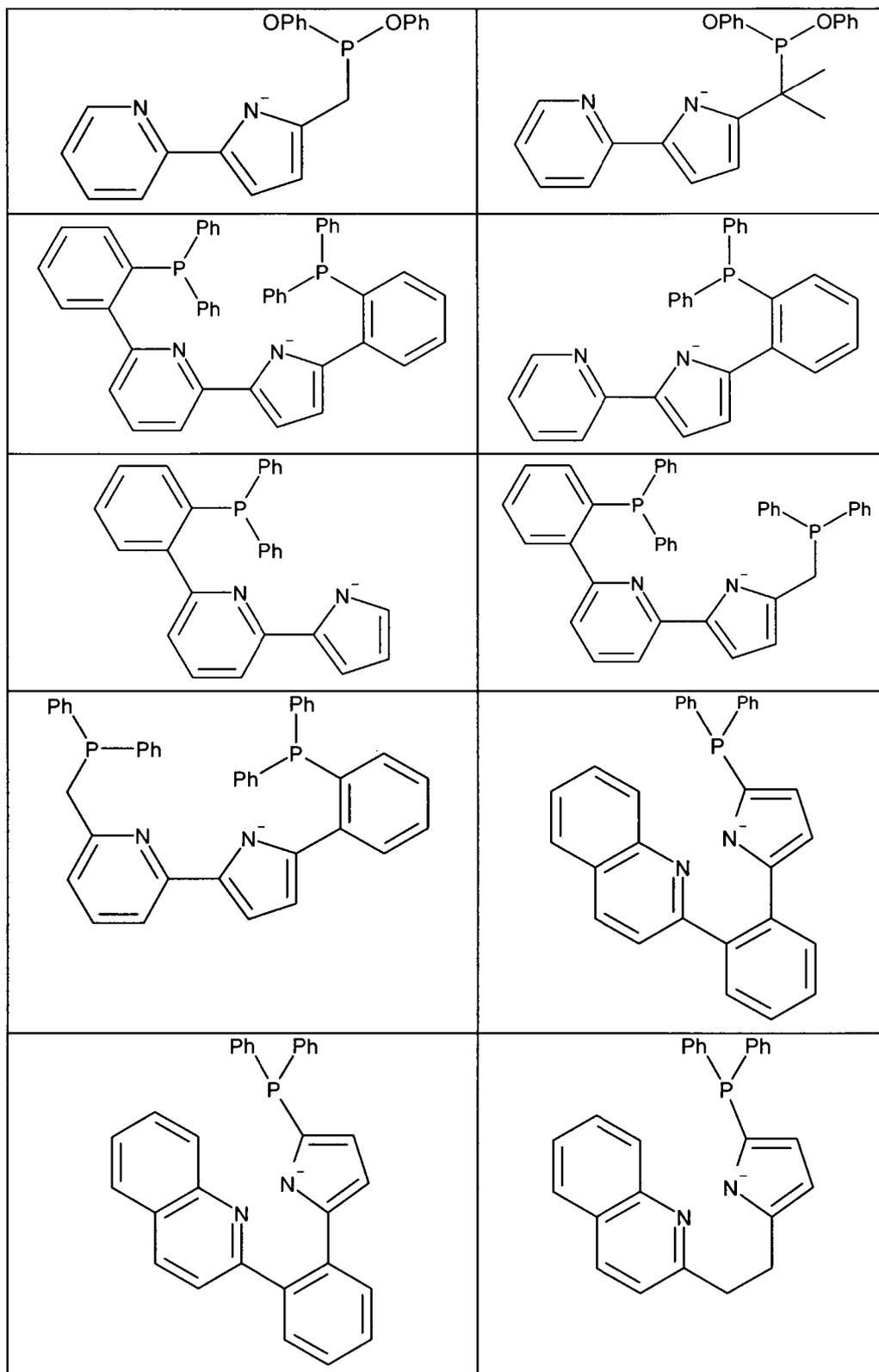


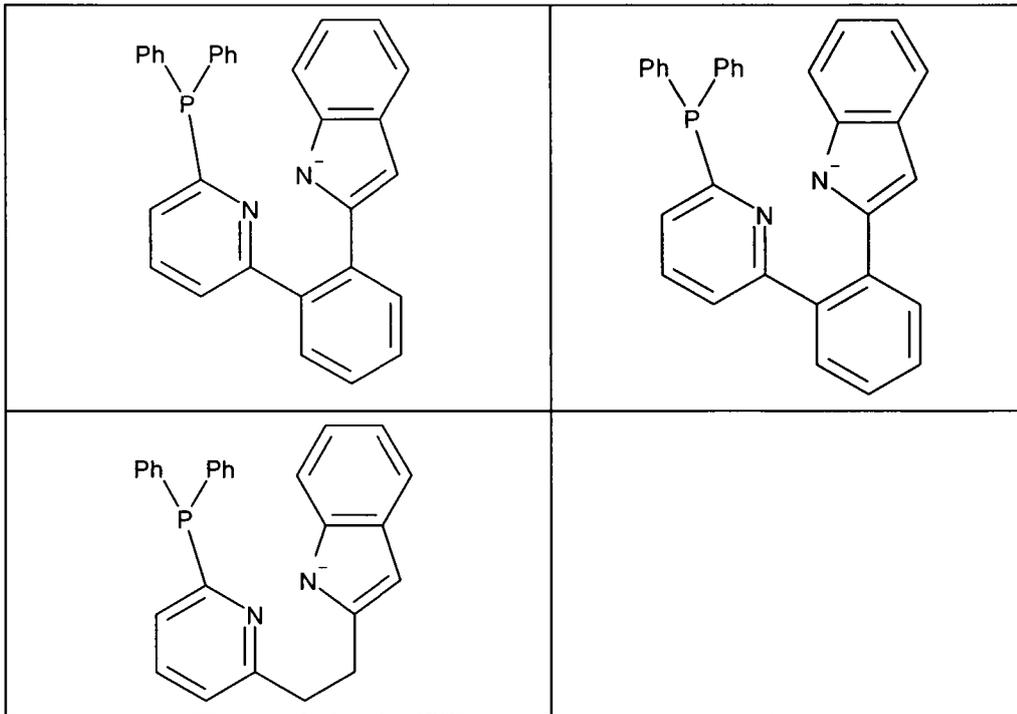
**[0040]** Beispiele für geeignete Liganden gemäß Formel (1) sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.



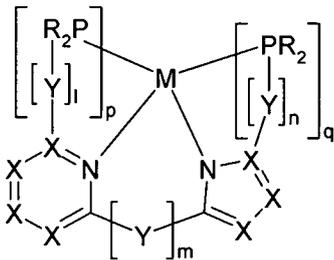








**[0041]** In einkernigen Komplexen koordinieren beide Stickstoffatome des Liganden der Formel (1) sowie die Phosphingruppe bzw. beide Phosphingruppe in Liganden mit zwei Phosphingruppen an dasselbe Metallatom, so dass sich Komplexe der folgenden Formel (14) ergeben,

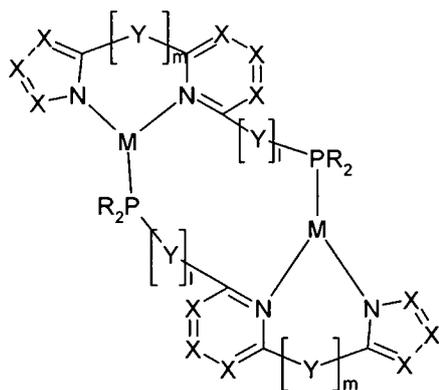


**Formel (14)**

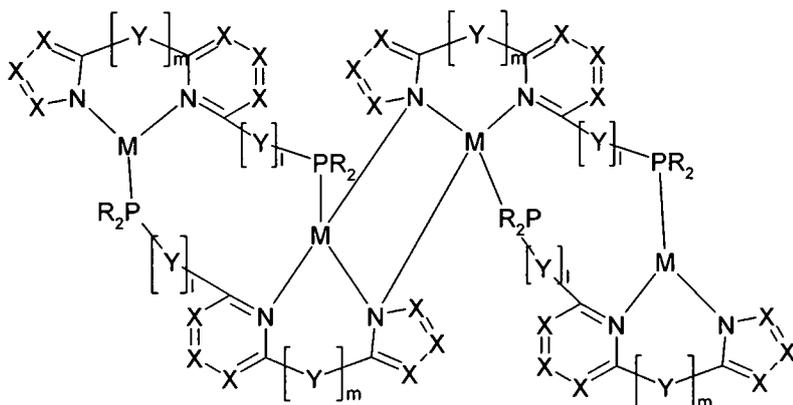
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und je nach Metall M und Struktur des Liganden der Formel (1) auch noch weitere Liganden an M koordinieren können.

**[0042]** In mehrkernigen Komplexen koordinieren beide Stickstoffatome der Liganden der Formel (1) jeweils an dasselbe Metallatom und eine Phosphingruppe oder beide Phosphingruppe koordinieren an ein weiteres Metallatom. Dabei sind die mehrkernigen Metallkomplexe bevorzugt zweikernige oder vierkernige Komplexe.

**[0043]** Die zweikernigen Komplexe weisen bevorzugt eine Struktur der folgenden Formel (15) und die vierkernigen Komplexe eine Struktur der folgenden Formel (16) auf,



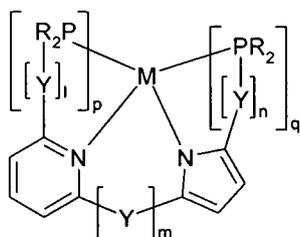
Formel (15)



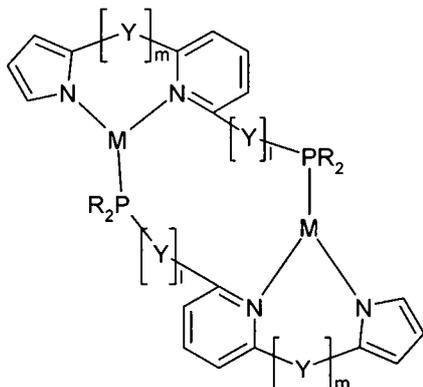
Formel (16)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und je nach Metall M und Struktur des Liganden der Formel (1) auch noch weitere Liganden an M koordinieren können.

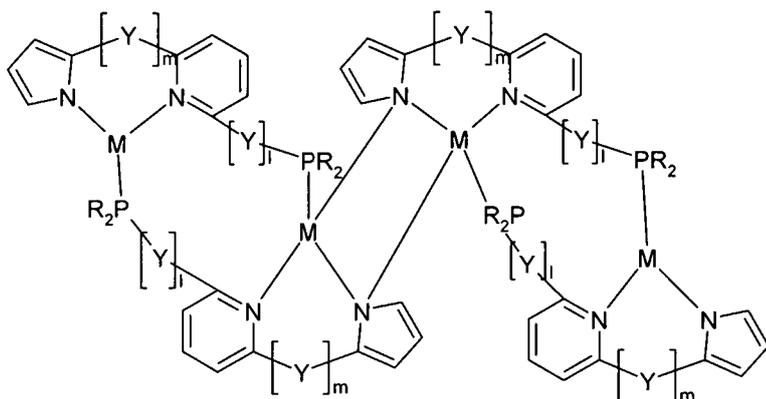
**[0044]** Bevorzugte Ausführungsformen der Metallkomplexe der Formeln (14) bis (16) sind die Strukturen der folgenden Formeln (14a) bis (16a),



Formel (14a)



Formel (15a)



Formel (16a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und je nach Metall M und Struktur des Liganden der Formel (1) auch noch weitere Liganden an M koordinieren können. Dabei können in den Strukturen die als unsubstituiert gezeichneten Kohlenstoffatome auch durch Reste R<sup>1</sup> substituiert sein. Diese Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber in den Strukturen der Formeln (14a) bis (16a) nicht eingezeichnet.

**[0045]** Im Folgenden werden bevorzugte Co-Liganden beschrieben, die außer dem Liganden der Formel (1) in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen an das Metall koordinieren können. Die Co-Liganden sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden. Dabei wird die Ladung des Co-Liganden bevorzugt derart gewählt, dass insgesamt neutrale Komplexe entstehen. Die Co-Liganden können monodentat, bidentat oder tridentat sein und sind bevorzugt monodentat, weisen also bevorzugt eine Koordinationsstelle auf. Besonders bevorzugt sind die Co-Liganden monodentat und neutral oder monodentat und monoanionisch, ganz besonders bevorzugt monodentat und neutral.

**[0046]** Bevorzugte neutrale, monodentate Co-Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkyl-

isocyaniden, 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, Methylphenylphosphin, 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, Tritert-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbenen, insbesondere Arduengo-Carbenen.

**[0047]** Bevorzugte monoanionische, monodentate Co-Liganden sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$ , Alkylacetyliden, wie z. B. Methyl- $C\equiv C^-$ , tert-Butyl- $C\equiv C^-$ , Arylacetyliden, wie z. B. Phenyl- $C\equiv C^-$ , Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, iso-Propanolat, tert-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen 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, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen, besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

**[0048]** Bevorzugte di- bzw. trianionische Co-Liganden sind  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , Carbide, welche zu einer Koordination der Form  $R-C\equiv M$  führen, und Nitrene, welche zu einer Koordination der Form  $R-N=M$  führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, oder  $N^{3-}$ .

**[0049]** Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Co-Liganden 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, Carboxylaten, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol, Bis(pyrazolyboraten), Bis(imidazolyl)boraten, 3-(2-Pyridyl)-diazolen oder 3-(2-Pyridyl)-triazolen.

**[0050]** Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

**[0051]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe durch Umsetzung des entsprechenden freien Liganden der Formel (1) in protonierter oder deprotonierter Form und gegebenenfalls Co-Liganden mit geeigneten Metallsalzen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base.

**[0052]** Geeignete und bevorzugte Kupfersalze für die Herstellung der entsprechenden Kupferkomplexe sind Cu-Mesityl, Cu[N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (Cu-Pyrrolidin), [Cu(NC-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>. Ein geeignetes Zinksalz für die Herstellung der entsprechenden Zinkkomplexe ist Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**[0053]** Durch dieses Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation oder Sublimation, lassen sich die erfindungsgemäßen Metallkomplexe in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99% (bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR und/oder HPLC) erhalten.

**[0054]** Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Metallkomplexe 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, Hexamethylindan, 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, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

**[0055]** Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

**[0056]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Metallkomplexe können in elektronischen Vorrichtungen als aktive Komponente verwendet werden.

**[0057]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen Metallkomplexes in einer elektronischen Vorrichtung. Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex.

**[0058]** Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex 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 lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser). 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 Metallkomplexe zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

**[0059]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub> oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransport-

schichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

**[0060]** Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren.

**[0061]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann als Display oder für allgemeine Beleuchtungszwecke verwendet werden.

**[0062]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung den erfindungsgemäßen Metallkomplex als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

**[0063]** Wenn der erfindungsgemäße Metallkomplex als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird er bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus dem Metallkomplex und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% des Metallkomplexes bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

**[0064]** Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des Emitters. Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Metallkomplexe 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.

**[0065]** 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 z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

**[0066]** Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronen-

transportmaterial. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Komplexe als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

**[0067]** Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

**[0068]** 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<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (OSC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu 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. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub>, oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

**[0069]** 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.

**[0070]** 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.

**[0071]** 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<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

**[0072]** 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<sup>-5</sup> 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).

**[0073]** 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, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Insbesondere für die mehrkernigen erfindungsgemäßen Metallkomplexe ist aufgrund des hohen Molekulargewichts die Verarbeitung aus Lösung bevorzugt.

**[0074]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybridsystem hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend einen erfindungsgemäßen Metallkomplex und ein Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

**[0075]** Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe angewandt werden.

**[0076]** Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen als emittierende Materialien weisen eine hohe Effizienz und Lebensdauer auf. Insbesondere ist so die Herstellung effizienter OLEDs unter Vermeidung der seltenen Metalle Iridium und Platin möglich.
2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind sehr gut in organischen Lösemitteln, insbesondere in polaren organischen Lösemitteln, löslich. Dies führt zu einer vereinfachten Aufreinigung während der Synthese der Komplexe. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Komplexe dadurch zur Herstellung von OLEDs in lösungsprozessierten Verfahren, beispielsweise Druckverfahren, eingesetzt werden.

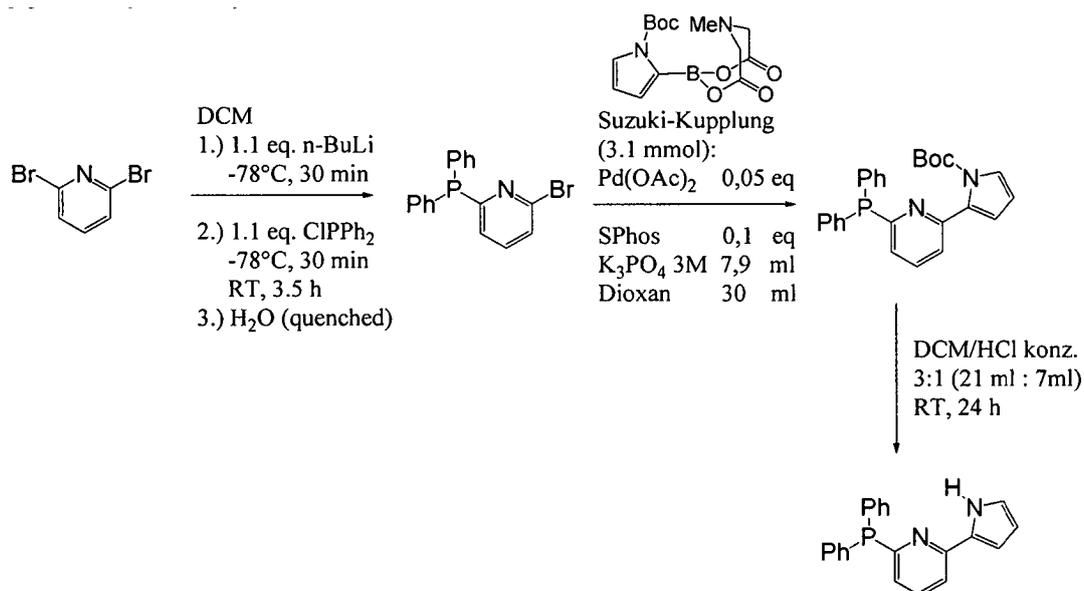
**[0077]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

Beispiele:

**[0078]** Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

#### Ligandensynthese

Beispiel 1: Synthese von 2-(Diphenylphosphino)-6-(1H-pyrrol-2-yl)pyridin („NNP“)



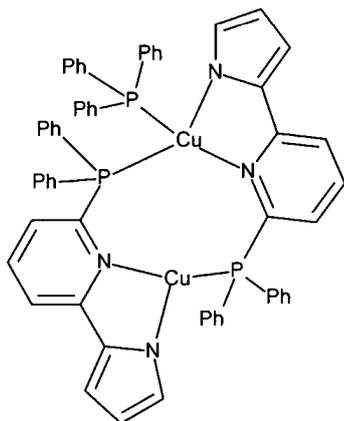
**[0079]** Schema 1: Darstellung des NNP-Liganden. 1. Schritt: Lithiierung von 2,6-Dibromopyridin und Umsetzung mit ClPPh<sub>2</sub> (gemäß T. Šmejkal, B. Breit, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 311–315, (2008)). 2. Schritt: Suzuki-

Kupplung von N-Boc-Pyrrol-2-yl-boronsäure MIDA Ester an 2-Bromo-6-(diphenylphosphino)pyridin. 3. Schritt: Boc-Entschützung mit konz. HCl zum Liganden NNP.

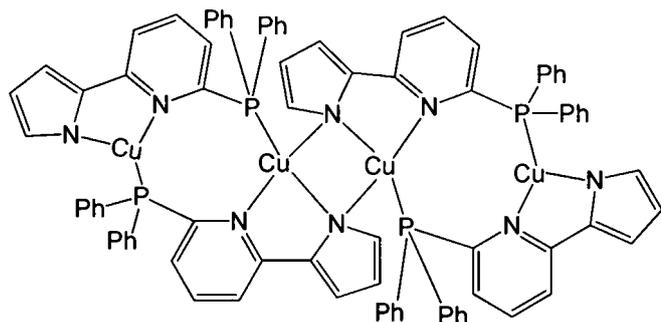
**[0080]** In einem Autoklaven werden 342.18 mg 2-Bromo-6-(diphenylphosphino)pyridin (1 mmol), 354.3 mg N-Boc-Pyrrol-2-yl-boronsäure MIDA Ester (1.1 mmol), 11.23 mg [PdOAc<sub>2</sub>] (0.05 mmol) und 41.05 mg SPhos (0.1 mmol) eingewogen, inertisiert und 12.5 ml Dioxan und 2 ml 3 M K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung (6 mmol) zugetropft. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 18 h bei 60°C gerührt. Das entstandene noch Boc-geschützte Produkt wird in 20 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen und dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, dann die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und im Vakuum konzentriert. Anschließend wird das Zwischenprodukt direkt Boc-entschützt. Dazu wird es in 7.24 ml Dichlormethan gelöst, 2.41 ml HCl (konz.) zugegeben und das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 20 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, dann die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und im Vakuum konzentriert. Das Produkt wird nach anschließender Aufreinigung über einer Kieselgel-Säule (Ethylacetat/n-Hexan 3:7, R<sub>f</sub> = 0.93) als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute der Kupplung 78%, Ausbeute der Boc-Entschützung 47%. Um diese zu steigern, kann sowohl die Kupplung, als auch die Entschützung in einer Mikrowelle durchgeführt werden. Das Entschützen erfolgt mittels 0.6 M NaOMe-Lösung (in MeOH) mit THF als Lösungsmittel unter Druck bei 150°C. <sup>1</sup>H NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 400.13 MHz): δ 9.41 (bs, 1H), 7.54 (m, 1H), 7.44–7.59 (m, 5H), 7.39–7.42 (m, 6H), 6.91 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 6.74 (m, 1H), 6.28 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 100.13 MHz): δ 162.81, 151.07, 137.27, 136.80, 134.77, 131.84, 129.59, 129.08, 125.52, 120.50, 117.12, 110.79, 107.85. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 161.98 MHz): δ –3.87 (s).

### Komplexsynthesen

#### Beispiel 2: Synthese von [Cu<sub>2</sub>(NNP)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



**[0081]** An Luft werden 32.84 mg NNP (0.1 mmol) (Ligand aus Beispiel 1) und 26.23 mg PPh<sub>3</sub> (0.1 mmol), wobei nur die Hälfte des PPh<sub>3</sub> komplexiert, eingewogen und in eine Glovebox eingeschleust. Dort werden 18.09 mg Mesitylkupfer (0.099 mmol) und 3 ml Toluol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird aus dem vorher filtrierte Reaktionsgemisch mit n-Hexan ausgefällt und dreimal mit n-Hexan gewaschen. Anschließend wird es im Vakuum konzentriert. Das Produkt wird als ein gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 74%. Einkristalle werden durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit n-Hexan erhalten. <sup>1</sup>H NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 400.13 MHz): δ 7.50 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.19–7.27 (m, 8H), 6.95–7.12 (m, 27H), 6.83 (m, 2H), 6.38 (m, 2H), 6.26 (m, 2H), 6.14 (m, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 100.13 MHz): δ 155.38, 138.33, 137.15, 134.34, 134.28, 134.11, 133.97, 133.77, 130.25, 129.74, 129.02, 128.75, 123.13, 123.04, 118.82, 111.59, 110.11. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 161.98 MHz): δ 4.31 (s, NNP, 2P), –1.99 (s, PPh<sub>3</sub>, 1P). Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>60</sub>H<sub>47</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub> (1044,06 g/mol): C, 69.02; H, 4.54; N, 5.37. Gefunden: C, 68.99; H, 4.54; N, 5.33. Die Einkristallstruktur der Verbindung ist in **Fig. 1** dargestellt.

Beispiel 3: Synthese von  $[\text{Cu}(\text{NNP})]_4$ 

**[0082]** An Luft werden 32.84 mg NNP (0.1 mmol) (Ligand aus Beispiel 1) eingewogen und in eine Glovebox eingeschleust. Dort werden 18.09 mg Mesitylkupfer (0.099 mmol) und 3 ml Toluol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird aus dem vorher filtrierten Reaktionsgemisch mit n-Hexan ausgefällt und dreimal mit n-Hexan gewaschen. Anschließend wird es im Vakuum konzentriert. Das Produkt wird als ein gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 86%. Einkristalle werden durch Übersichten einer Toluol-Lösung mit n-Hexan erhalten.  $^1\text{H NMR}(\text{DCM-d}_2, 400.13 \text{ MHz})$ :  $\delta$  7.53 (m, 4H), 7.46 (m, 4H), 7.39 (m, 8H), 7.17–7.28 (m, 32H), 6.77–6.80 (m, 8H), 6.38 (m, 4H), 6.21 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{DCM-d}_2, 100.13 \text{ MHz})$ :  $\delta$  158.31, 154.64, 138.60, 138.16, 134.05, 133.86, 132.61, 130.73, 129.42, 124.11, 119.27, 112.01, 110.37.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{DCM-d}_2, 161.98 \text{ MHz})$ :  $\delta$  -10.18 (s). Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{84}\text{H}_{64}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{P}_4$  + Toluol (1563,54 g/mol): C, 66.01; H, 4.38; N, 6.77. Gefunden: C, 66.18; H, 4.41; N, 6.42. Die Einkristallstruktur der Verbindung ist in **Fig. 2** dargestellt.

## Beispiel 4: Lumineszenzeigenschaften der Komplexe aus Beispiel 2 und Beispiel 3

**[0083]** Die Photolumineszenzspektren der Verbindungen  $[\text{Cu}_2(\text{NNP})_2(\text{PPh}_3)]$  aus Beispiel 2 und  $[\text{Cu}(\text{NNP})]_4$  aus Beispiel 3 sind in **Fig. 3** abgebildet. Beide Komplexe zeigen als Reinstoffe Lumineszenz mit fast identischer Emission.  $[\text{Cu}_2(\text{NNP})_2(\text{PPh}_3)]$  hat ein Emissionsmaximum bei 596 nm mit einer kleinen Schulter bei 544 nm, die die Bandenform im Vergleich zu der von  $[\text{Cu}(\text{NNP})]_4$  etwas verbreitert.  $[\text{Cu}(\text{NNP})]_4$  hat ein Emissionsmaximum bei 584 nm, also 12 nm hypsochrom verschoben. Hier ist bei 606 nm eine kleine Schulter zu sehen. Die Formen der Banden deuten aufgrund ihrer Schultern darauf hin, dass die Emissionen aus Überlagerungen von mindestens zwei Übergängen bestehen. Diese Übergänge scheinen bei beiden Komplexen sehr ähnlich zu sein. Außerdem spricht der langsam ansteigende aber steil abfallende Kurvenverlauf für Emission aus einem langlebigen Zustand, also vermutlich Phosphoreszenz.

## Device-Beispiele

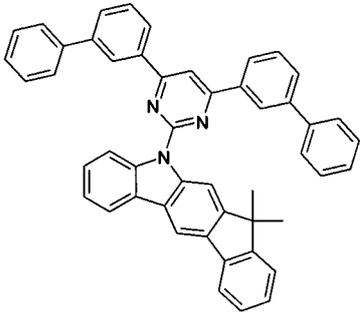
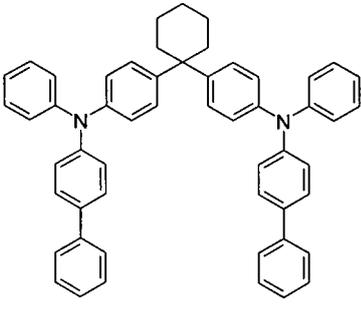
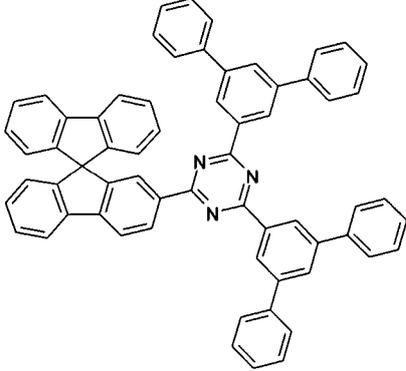
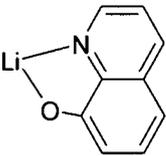
**[0084]** Herstellung der OLEDs (Lösungs-prozessierte Devices) Die erfindungsgemäßen Komplexe können aus Lösung verarbeitet werden. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat/ITO/PEDOT (80 nm)/Interlayer (80 nm)/Emissionsschicht (60 nm)/ETL (30 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 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. 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 (EML) 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 60 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol:M1:M2:Emitter) (25%:25%:40%:10%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130°C ausgeheizt. Darauf wird im Vakuum eine Elektronentransportschicht (ETL) aus (ETM1:ETM2) (50%:50%) auf-

gedampft. Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, Aufdampfanlagen von Lesker o. a., typischer Aufdampfdruck  $5 \times 10^{-6}$  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 1 fasst die erhaltenen Daten zusammen, in Tabelle 2 sind die verwendeten Materialien aufgeführt.

Tabelle 1: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter-Bsp.	EQE (%) 500 cd/m <sup>2</sup>	Spannung (V) 500 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 500 cd/m <sup>2</sup>
D-Bsp. 1	Bsp. 1	5.7	5.9	0.47/0.48
D-Bsp. 2	Bsp. 2	8.6	6.1	0.49/0.45

Tabelle 2: Strukturformeln der verwendeten Materialien

	
M1	M2
	
ETM1	ETM2

Beschreibung der Figuren

Fig. 1: Einkristallstruktur der Verbindung aus Beispiel 2 (ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)

**[0085]** Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, und die Phenylgruppen am Phosphor sind nur als Kugeln dargestellt. Die Struktur zeigt je ein Cu-Atom in trigonal planarer (Cu1) und tetraedrischer (Cu2) Umgebung. Beide Koordinationen sind leicht verzerrt. Der NNP-Ligand koordiniert jeweils mit beiden Stickstoffatomen an ein Cu-Atom. Die beiden Phosphin-Arme (P1 und P2) koordinieren an das jeweils andere Cu-Atom und verbrücken die beiden Fragmente dabei. Die Sterik lässt bei einem der beiden Cu-Zentren eine vierte Koordinationsstelle zu, die durch ein freies PPh<sub>3</sub> (P3) koordiniert wird. Beide NNP-Liganden sind fast perfekt planar, es findet also keine Torsion der Heterocyclen statt. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine nennenswerten Auffälligkeiten. Der Cu1–Cu2 Abstand ist mit 3.4426(5) Å zu groß für eine signifikante Wechselwirkung der beiden Metallzentren. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu1–N1 1.978(3), Cu1–N2 2.047(2), Cu1–P1 2.1545(8), Cu2–N3 2.034(3), Cu2–N4 2.140(2), Cu2–P2 2.2523(8), Cu2–

P3 2.2789(8), N1-Cu1-N2 82.59(10), N1-Cu1-P1 125.80(7), N2-Cu1-P1 151.59(7), N3-Cu2-N4 81.22(9), P2-Cu2-P3 127.28(3), Torsionswinkel [°] um Cu2: 80.423(65), 79.070(51), 72.610(57).

Fig. 2: Einkristallstruktur der Verbindung aus Beispiel 3 (ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)

**[0086]** Wasserstoffatome und Lösungsmittel-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, und die Phenylgruppen am Phosphor sind nur als Kugeln dargestellt. Hier werden zwei Fragmente verbrückt, die im Prinzip jeweils dem Komplex  $[\text{Cu}_2(\text{NNP})_2(\text{PPh}_3)]$  entsprechen, jedoch ohne die einzelne  $\text{PPh}_3$ -Einheit. Die Koordination an selbiges wird jeweils durch die verbrückende  $\eta^1$ -Koordination einer Pyrrol-Einheit (N4 und N5) ersetzt. Die benachbarten C-Atome (C22 und C23 bzw. C50 und C51) koordinieren zusätzlich  $\eta^2$  an die vorher trigonal planaren Cu-Atome (Cu1 und Cu4). Durch die Verbrückung entsteht eine schwache Wechselwirkung zwischen Cu2 und Cu3, die in einem Abstand von 2.8080(6) Å zueinander sind. Der Abstand von Cu1 zu Cu2 bzw. Cu3 zu Cu4 wird durch die geänderte Koordination etwas geringer (3.2746(7) Å) im Vergleich zu  $[\text{Cu}_2(\text{NNP})_2(\text{PPh}_3)]$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu1-N1 2.005(3), Cu1-N2 2.043(3), Cu2-N4 2.070(3), Cu3-N4 2.254(3), Cu1-P1 2.1580(10), Cu2-Cu3 2.8080(6), N1-Cu1-N2 83.27(12), N1-Cu1-P1 120.36(9), N2-Cu1-P1 147.97(10), Cu2-N4-Cu3 52.42(9), Torsionswinkel [°] um Cu2: 87.988(96), 78.777(96), 75.15(12).

Fig. 3: Photolumineszenzspektren der NNP-Komplexe aus Beispiel 2 und 3 als Reinstoff

**[0087]** Es ist nur die Emission gezeigt, da sich die Anregungsbande über einen sehr breiten Bereich erstreckt und keine definierten Maxima aufweist.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

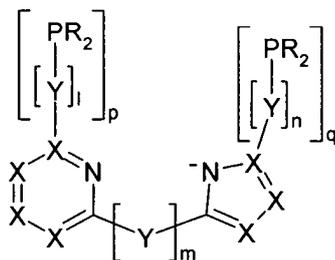
- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 2005/011013 [0060]
- WO 2004/013080 [0064]
- WO 2004/093207 [0064]
- WO 2006/005627 [0064]
- WO 2010/006680 [0064]
- WO 2005/039246 [0064]
- US 2005/0069729 [0064]
- JP 2004/288381 [0064]
- EP 1205527 [0064]
- WO 2008/086851 [0064]
- US 2009/0134784 [0064]
- WO 2007/063754 [0064, 0064]
- WO 2008/056746 [0064, 0064]
- WO 2010/136109 [0064]
- WO 2011/000455 [0064]
- EP 1617710 [0064]
- EP 1617711 [0064]
- EP 1731584 [0064]
- JP 2005/347160 [0064]
- WO 2007/137725 [0064]
- WO 2005/111172 [0064]
- WO 2006/117052 [0064]
- WO 2010/054729 [0064]
- WO 2010/054730 [0064]
- WO 2010/015306 [0064]
- EP 652273 [0064]
- WO 2009/062578 [0064]
- WO 2009/148015 [0064]
- US 2009/0136779 [0064]
- WO 2010/050778 [0064]
- WO 2011/042107 [0064]
- WO 2011/088877 [0064]
- WO 2010/108579 [0065]
- WO 2004/037887 [0084]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0072]
- T. Šmejkal, B. Breit, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 311–315, (2008) [0079]

## Patentansprüche

1. Metallkomplex mit einem oder mehreren Metallen M, enthaltend mindestens einen Liganden gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei der Ligand der Formel (1) über die beiden Stickstoffatome an dasselbe Metallatom M koordiniert und über mindestens ein Phosphoratom an ein Metallatom M koordiniert und für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Metallatom;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N mit der Maßgabe, dass pro Cyclus nicht mehr als zwei Symbole X für N stehen und weiterhin mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe -(Y)<sub>l</sub>-PR<sub>2</sub> bzw. -(Y)<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> gebunden ist;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine lineare Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylenengruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann;

R, R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, OH, COOR<sup>2</sup>, C(=O)N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>C=N, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> 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 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden bzw. zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>3</sup>, SR<sup>3</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>3</sup>, P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>3</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>, R<sup>3</sup>C=N, C≡C, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>3</sup>, O, S oder CONR<sup>3</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R<sup>2</sup> miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R<sup>3</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>3</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

l, m, n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

p, q sind unabhängig voneinander 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p + q = 1 oder 2 ist.

2. Metallkomplex nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieser nicht geladen ist.

3. Metallkomplex nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die enthaltenen Metallatome, die gleich oder verschieden sein können, wenn der Metallkomplex mehrere Metallatome enthält, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn oder Al.

4. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die verwendeten Symbole gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR<sup>1</sup> oder N, wobei maximal ein Symbol X pro Cyclus für N steht, mit der Maßgabe, dass X für C steht, wenn an diese Gruppe X eine Gruppe -(Y)<sub>l</sub>-PR<sub>2</sub> bzw. -(Y)<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> gebunden ist;

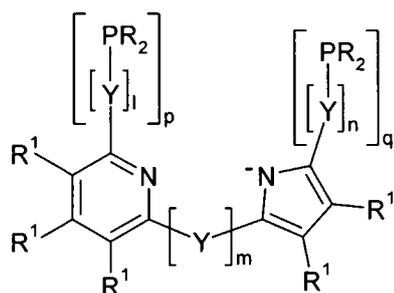
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen Alkylgruppen mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein können, oder ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylgruppen mit 6 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein können;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R, die an dasselbe Phosphoratom binden, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, OR<sup>2</sup>, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>3</sup> substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>3</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R<sup>2</sup> miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

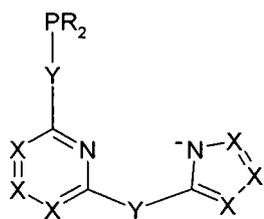
5. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Liganden gemäß Formel (1) um einen Liganden der Formel (1a) handelt,



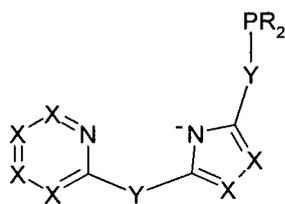
Formel (1a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und für p = 0 an das entsprechende Kohlenstoffatom des Pyridins bzw. für q = 0 an das entsprechende Kohlenstoffatom des Pyrrols noch ein Rest R<sup>1</sup> gebunden sein kann.

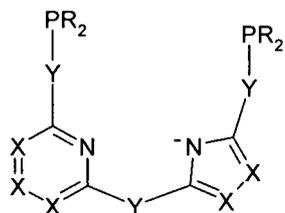
6. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich um einen einkernigen Metallkomplex handelt und die Liganden der Formel (1) ausgewählt sind aus den Liganden der Formeln (2), (3) oder (4) oder dass es sich um einen mehrkernigen Metallkomplex handelt und die Liganden der Formel (1) ausgewählt sind aus den Liganden der Formeln (5) bis (13),



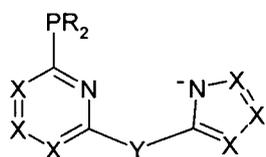
Formel (2)



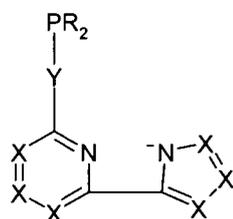
Formel (3)



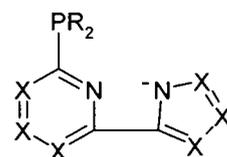
Formel (4)



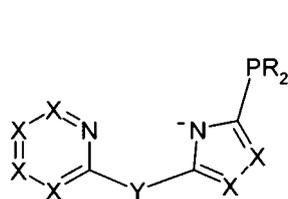
Formel (5)



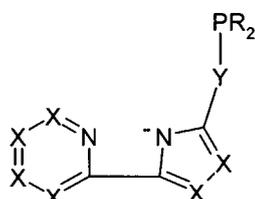
Formel (6)



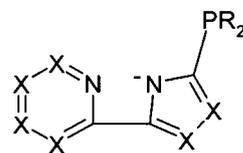
Formel (7)



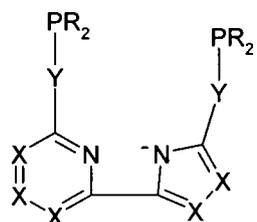
Formel (8)



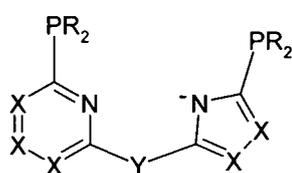
Formel (9)



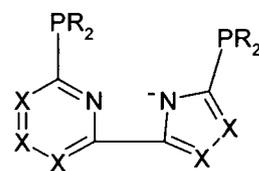
Formel (10)



Formel (11)



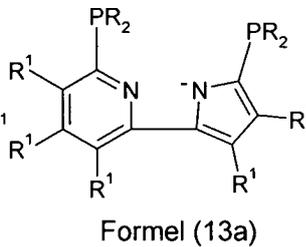
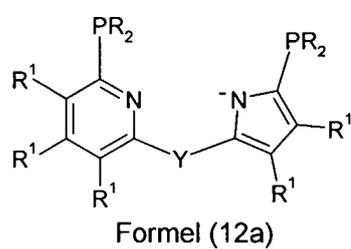
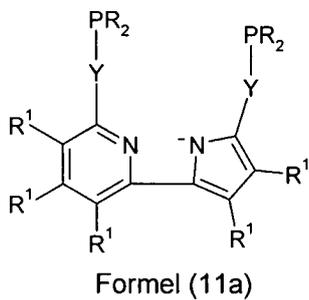
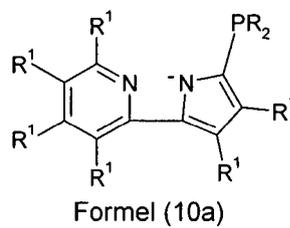
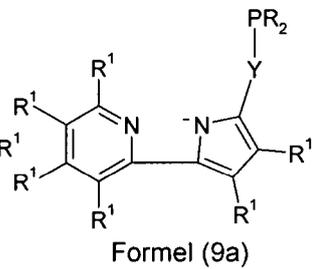
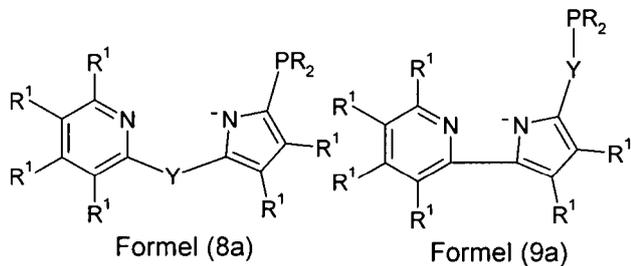
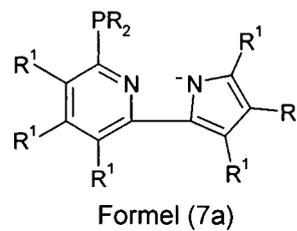
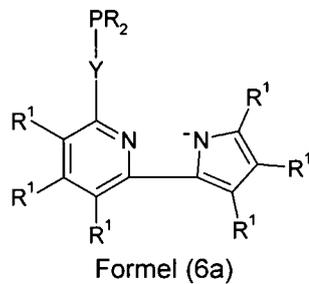
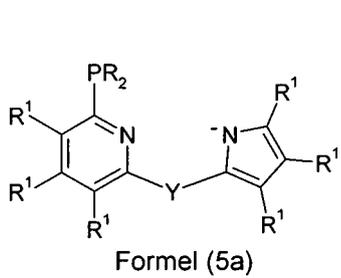
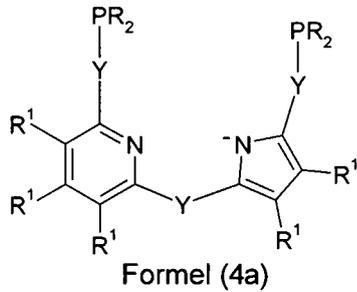
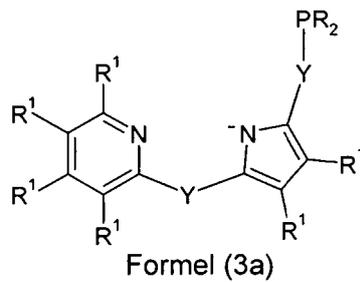
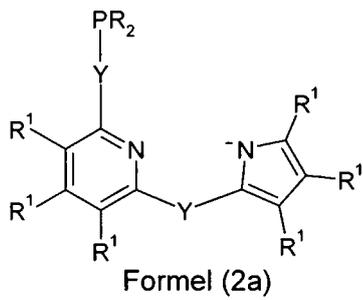
Formel (12)



Formel (13)

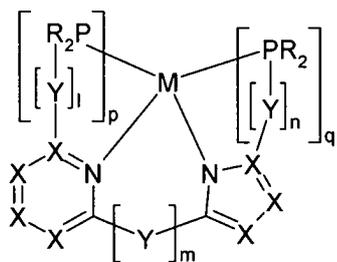
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

7. Metallkomplex nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Liganden der Formeln (2) bis (13) ausgewählt sind aus den Liganden der Formeln (2a) bis (13a),

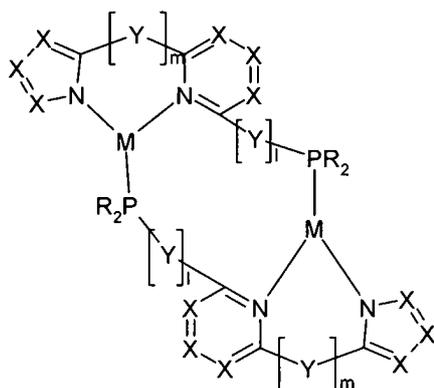


wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

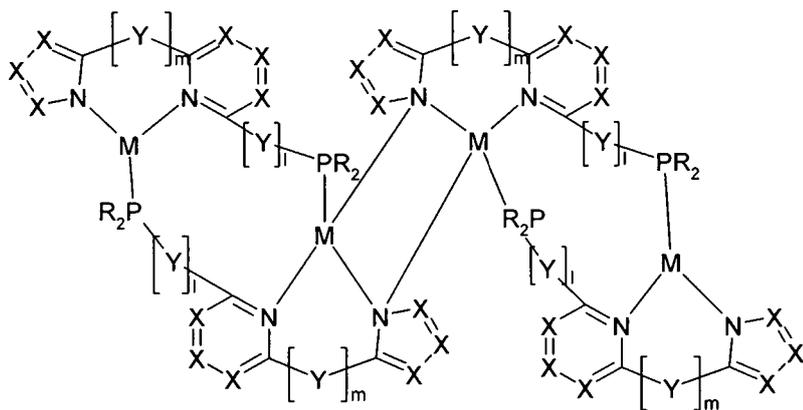
8. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 gemäß Formel (14), (15) oder (16),



Formel (14)



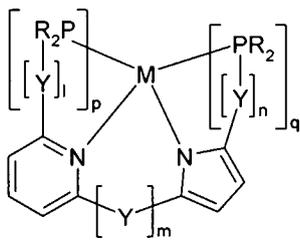
Formel (15)



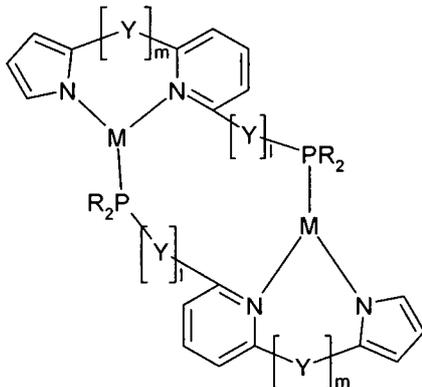
Formel (16)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und noch weitere Liganden an M koordinieren können.

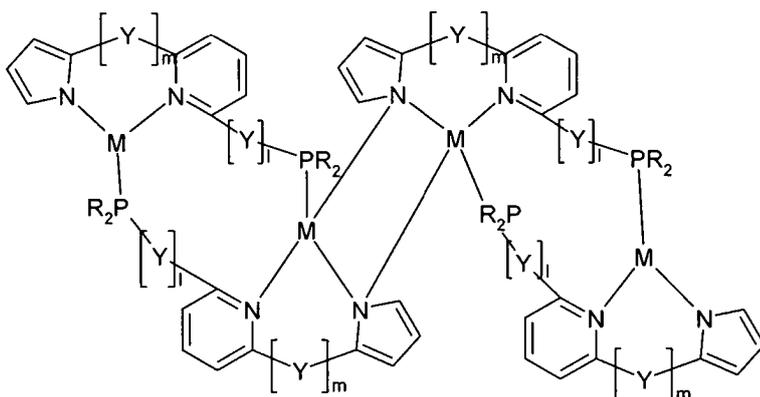
9. Metallkomplex nach Anspruch 8, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (14a), (15a) und (16a),



Formel (14a)



Formel (15a)



Formel (16a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, noch weitere Liganden an M koordinieren können und die Kohlenstoffatome auch durch  $R^1$  substituiert sein.

10. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass außer den Liganden der Formel (1) noch ein oder mehrere neutrale, monodentate Co-Liganden und/oder ein oder mehrere monoanionische, monodentate Co-Liganden an ein oder mehrere Metalle M koordinieren.

11. Verfahren zur Herstellung eines Metallkomplexes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung des freien Liganden der Formel (1) in protonierter oder deprotonierter Form und gegebenenfalls Co-Liganden mit einem Metallsalz, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base.

12. Formulierung, enthaltend mindestens einen Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere Verbindung, insbesondere ein Lösemittel.

13. Verwendung eines Metallkomplexes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung.

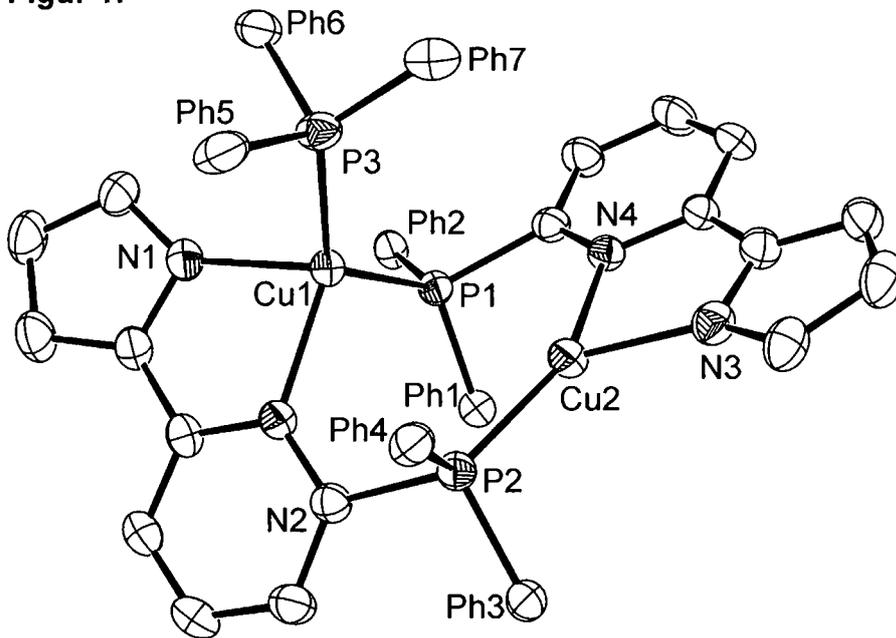
14. Elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden, enthaltend mindestens einen Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und der Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.

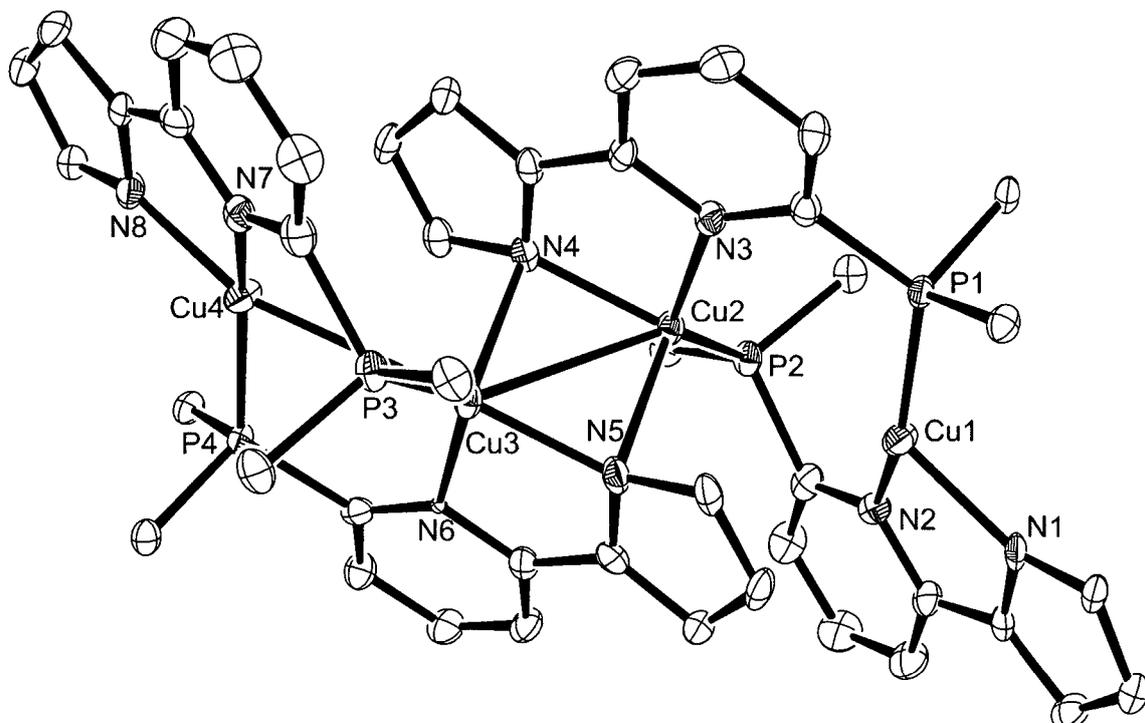
Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:

