

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2013 (31.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/014066 A1

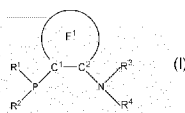
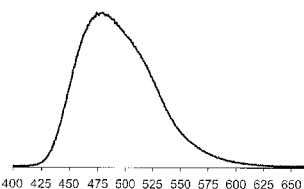
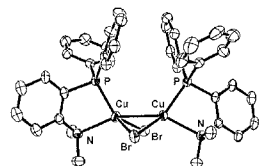
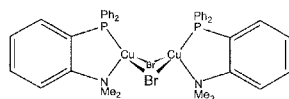
- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01L 51/46 (2006.01) *C07F 9/54* (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/064235
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
19. Juli 2012 (19.07.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 079 856.0 26. Juli 2011 (26.07.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EBERHARD KARLS UNIVERSITÄT TÜBINGEN** [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Platz, 72074 Tübingen (DE). **UNIVERSITÄT REGENSBURG** [DE/DE]; Universitätsstrasse 31, 93053 Regensburg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **WESEMANN, Lars** [DE/DE]; Schellingstrasse 15, 72072 Tübingen (DE). **KÜCHLE, Fritz-Robert** [DE/DE]; Tübinger Strasse 84, 72810 Gomaringen (DE). **MAYER, Hermann August** [DE/DE]; Viktor-Renner-Strasse 44, 72076 Tübingen (DE). **WERNITZ, Sophie** [DE/DE]; Esslingerstrasse 11, 72072 Tübingen (DE). **YERSIN, Hartmut** [DE/DE]; Bayerwaldstrasse 3, 93161 Sinzing (DE). **LEITL, Markus** [DE/DE]; An der Schierstadt 1, 93059 Regensburg (DE).
- (74) **Anwalt: RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER & PARTNER;** Postfach 10 40 36, 70035 Stuttgart (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** COMPLEX COMPOUNDS THAT COMPRISE A LIGAND HAVING AN N- AND A P-DONOR, AND USE THEREOF IN THE OPTOELECTRONIC FIELD

(54) **Bezeichnung :** KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT EINEM LIGANDEN MIT EINEM N- UND EINEM P-DONOR UND IHRE VERWENDUNG IM OPTO-ELEKTRONISCHEN BEREICH

Fig. 1



(57) **Abstract:** The invention relates to electronic devices containing a metal complex compound that comprises at least one ligand having an N- and a P-donor of formula (I), in which the carbon atoms C¹ and C² are part of an aromatic or non-aromatic ring system F¹, P and N are phosphorus and nitrogen, wherein the nitrogen is present in sp²-hybridised form, the radicals R³ and R⁴ are, independently of each other, hydrogen or an alkyl, cycloalkyl, alkenyl, cycloalkenyl, alkinyl, cycloalkinyl, alkylcycloalkyl, heteroalkyl, heterocycloalkyl, heteroalkylcycloalkyl, aryl, heteroaryl, aralkyl or heteroaralkyl radical with up to 40 C atoms, and R¹ and R² are, independently of each other, an atom or radical from the group comprising hydrogen, halogen, R-, RO-, RS-, RCO-, RCOO-, RNH-, R₂N-, RCONR- and -Si(R)_x(OR)_{3-x} where R = an alkyl, cycloalkyl, alkenyl, cycloalkenyl, alkinyl, cycloalkinyl, alkylcycloalkyl, heteroalkyl, heterocycloalkyl, heteroalkylcycloalkyl, aryl, heteroaryl, aralkyl or heteroaralkyl radical with up to 40 C atoms and X = 1, 2 or 3. Furthermore, the invention relates to a method for producing such an electronic device and to methods for producing light and/or blue emission using such a metal complex compound.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden elektronische Vorrichtungen, enthaltend eine Metallkomplexverbindung mit mindestens einem Liganden mit einem N- und einem P-Donor mit der Formel (I), in der die Kohlenstoffe C¹ und C² Teil eines aromatischen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/014066 A1



ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

oder nicht aromatischen Ringsystems F¹ sind, P und N Phosphor und Stickstoff sind, wobei der Stickstoff sp²-hybridisiert vorliegt, die Reste R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen sind, und R¹ und R² unabhängig voneinander ein Atom oder ein Rest aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Halogen, R-, RO-, RS-, RCO-, RCOO-, RNH-, R₂N-, RCONR- und -Si(R)_X(OR)_{3-X} mit R = ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl- Rest mit bis zu 40 C-Atomen und X = 1, 2 oder 3 sind. Weiterhin werden ein Verfahren zur Herstellung einer solchen elektronischen Vorrichtung sowie Verfahren zur Erzeugung von Licht bzw. blauer Emission unter Verwendung einer solchen Metallkomplexverbindung beschrieben.

Beschreibung

Komplexverbindungen mit einem Liganden mit einem N- und einem P-Donor und ihre Verwendung im opto-elektronischen Bereich

Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Vorrichtungen wie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LEECs), organische Solarzellen (OSCs), organische Feldeffekttransistoren und organische Laser, die Organo-Übergangsmetall-Komplexverbindungen als Lichtemitter und/oder Lichtabsorber aufweisen. Beschrieben werden einige besonders geeignete Komplexverbindungen und ihre Verwendung im opto-elektronischen Bereich.

Organo-Übergangsmetall-Komplexverbindungen sind wichtige Bausteine für opto-elektronische Vorrichtungen wie organische Solarzellen oder organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, die als Triplett-Emitter fungieren können. Bei einer Triplett-Emission, auch als Phosphoreszenz bezeichnet, können hohe innere Quantenausbeuten von bis zu 100 % erreicht werden, sofern der

mit angeregte und energetisch über dem Triplet-Zustand liegende Singulett-Zustand vollständig in den Triplet-Zustand relaxieren kann und strahlungslose Konkurrenzprozesse bedeutungslos bleiben. Viele für opto-elektronische Anwendungen grundsätzlich geeignete Triplet-Emitter weisen allerdings den Nachteil einer hohen Emissionslebensdauer auf, die z.B. in mit derartigen Emitttern versehenen OLED-Vorrichtungen zu einem Effizienz-Abfall führen kann.

Von Yersin et al. wurden in der WO 2010/006681 A1 Organo-Übergangsmetall-Verbindungen vorgeschlagen, die einen sehr kleinen energetischen Abstand ΔE zwischen dem untersten Triplet-Zustand und dem darüber liegenden Singulett-Zustand aufweisen, und bei denen deshalb schon bei Raumtemperatur eine effiziente Rückbesetzung aus dem effizient besetzten T_1 -Zustand in den S_1 -Zustand erfolgen kann. Durch diese Rückbesetzung wird ein schneller Emissionskanal aus dem kurzlebigen S_1 -Zustand geöffnet, wodurch es gelingt, die Gesamtemissionslebensdauer deutlich zu reduzieren. Als besonders geeignet hierfür wurden Komplexe mit Metallzentren mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration beschrieben, also insbesondere auf Basis der sehr teuren Metalle Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold.

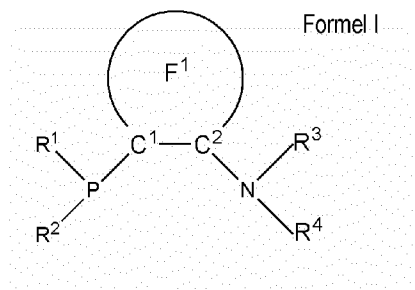
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Organo-Übergangsmetall-Komplexverbindungen auf Basis von gut verfügbaren und möglichst kostengünstigen Übergangsmetallen bereitzustellen, die in ihren physikalischen Eigenschaften wie Farbreinheit, Emissionsabklingzeit und Quanteneffizienz den aus der WO 2010/006681 bekannten Organo-Übergangsmetall-Komplexverbindungen idealerweise mindestens ebenbürtig sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die elektronische Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verfahren mit den Merkmalen der Ansprüche 11 bis 13. Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vor-

richtung sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 10 angegeben. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Eine erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass sie eine Metallkomplexverbindung mit mindestens einem zweizähnigen Liganden mit einem N- und einem P-Donor mit der Formel

I



aufweist. In dieser Formel sind die Variablen bevorzugt wie folgt definiert:

- die Kohlenstoffe C^1 und C^2 sind Teil eines aromatischen oder nicht aromatischen Ringsystems F^1 sind,
- P und N sind Phosphor und Stickstoff, wobei der Stickstoff sp^2 -hybridisiert vorliegt,
- die Reste R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen, und
- R^1 und R^2 sind unabhängig voneinander ein Atom oder ein Rest aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Halogen, R-, RO-, RS-, RCO-, RCOO-, RNH-, R_2N -, RCONR- und $-Si(R)_X(OR)_{3-X}$ mit R = ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen und X = 1, 2 oder 3 sind.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist einer der Reste R³ oder R⁴ ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroalkylcycloalkylrest mit bis zu 40 C-Atomen während der andere ein Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen ist.

Jeder der Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Reste kann in bevorzugten Ausführungsformen eine oder mehrere Halogen-, Hydroxy-, Thiol-, Carbonyl-, Keto-, Carboxyl-, Cyano-, Sulfon-, Nitro-, Amino- und/oder Iminofunktionen aufweisen.

Der Ausdruck Alkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen bezieht sich insbesondere auf eine gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweist. Beispiele hierfür sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, t-Butyl, n-Hexyl-, 2,2-Dimethylbutyl- oder n-Octyl-Gruppe.

Die Ausdrücke Alkenyl- und Alkynyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen beziehen sich insbesondere auf zumindest teilweise ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen. Beispiele hierfür sind die Ethenyl-, Allyl-, Acetylenyl-, Propargyl-, Isoprenyl- oder Hex-2-enyl-Gruppe.

Die Ausdrücke Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- und Cycloalkynyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen beziehen sich insbesondere auf gesättigte oder teilweise ungesättigte cyclische Gruppen, die einen oder mehrere Ringe aufweisen, die insbesondere 3 bis 14 Ring-Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 3 bis 10 Ring-Kohlenstoffatome, aufweisen. Beispiele hierfür

sind die Cyclopropyl-, Cyclohexyl-, Tetralin- oder Cyclohex-2-enyl-Gruppe.

Der Ausdruck Heteroalkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen bezieht sich insbesondere auf eine Alkyl-, eine Alkenyl- oder eine Alkinyl-Gruppe, in der ein oder mehrere (bevorzugt 1, 2 oder 3) Kohlenstoffatome bzw. CH- oder CH₂-Gruppen durch ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatom ersetzt sind. Beispiele hierfür sind Alkyloxy-Gruppen wie Methoxy- oder Ethoxy- oder tertiäre Aminstrukturen.

Der Ausdruck Heterocycloalkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen bezieht sich insbesondere auf eine Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Cycloalkinyl-Gruppe, in der ein oder mehrere (bevorzugt 1, 2 oder 3) Ring-Kohlenstoffatome bzw. Ring-CH- oder CH₂-Gruppen durch ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatom ersetzt sind, und kann beispielsweise für die Piperidin- oder N-Phenylpiperazin-Gruppe stehen.

Der Ausdruck Aryl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen bezieht sich insbesondere auf eine aromatische Gruppe, die einen oder mehrere Ringe hat, die insbesondere 5 oder 6 bis 14 Ring-Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 5 oder 6 bis 10 Ring-Kohlenstoffatome, enthalten. Beispiele hierfür sind eine Phenyl-, Naphthyl- oder 4-Hydroxyphenyl-Gruppe.

Der Ausdruck Heteroaryl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen bezieht sich insbesondere auf eine Aryl-Gruppe, in der ein oder mehrere (bevorzugt 1, 2 oder 3) Ring-Kohlenstoffatome bzw. Ring-CH- oder -CH₂-Gruppen durch ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatom ersetzt sind. Beispiele hierfür sind die 4-Pyridyl-, 2-Imidazolyl- oder die 3-Pyrazolyl-Gruppe.

Die Ausdrücke Aralkyl- bzw. Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen beziehen sich insbesondere auf Gruppen, die entsprechend den obigen Definitionen sowohl Aryl- und/oder Heteroaryl-Gruppen als auch Alkyl-,

Alkenyl-, Alkynyl- oder Heteroalkyl-Gruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind Arylalkyl-, Arylalkenyl-, Arylalkinyl-, Arylheteroalkyl-, Arylheteroalkenyl-, Arylheteroalkinyl-, Heteroarylheteroalkyl-, Heteroarylheteroalkenyl-, Heteroarylheteroalkinyl-, Arylcycloalkyl-, Heteroarylcycloalkyl-, Arylheterocycloalkyl-, Heteroarylheterocycloalkyl-, Heteroarylcycloalkenyl-, Arylcycloalkenyl-, Arylcycloalkinyl-, Heteroarylcycloalkinyl-, Arylheteroalkenyl-, Heteroarylheteroalkenyl-, Arylheteroalkinyl-, Heteroarylheteroalkinyl-, Heteroarylalkyl-, Heteroalkenyl- und Heteroarylalkinyl-Gruppen.

Die Ausdrücke Alkylcycloalkyl- bzw. Heteroalkylcycloalkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen beziehen sich auf Gruppen, die entsprechend den obigen Definitionen sowohl Cycloalkyl- bzw. Heterocycloalkyl- als auch Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und/oder Heteroalkylgruppen enthalten. Beispiele derartiger Gruppen sind Alkylcycloalkyl-, Alkenylcycloalkyl-, Alkynylcycloalkyl-, Alkylheterocycloalkyl-, Alkenylheterocycloalkyl-, Alkynylheterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Heteroalkenylcycloalkyl-, Heteroalkylheterocycloalkyl-, Heteroalkenylheterocycloalkyl-, Heteroalkinylcycloalkyl-, und Heteroalkinylheterocycloalkyl-Gruppen.

Als Beispiele für eine Gruppe der oben beschriebenen allgemeinen Formel $\text{Si}(\text{R})_x(\text{OR})_{3-x}$ mit $X = 1, 2$ oder 3 seien hier siliziumorganische Reste wie $-\text{Si}(\text{OMe})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$, $-\text{Si}(\text{OPh})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPh})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPh})$, $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OEt})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$, $-\text{Si}(\text{OPr})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPr})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPr})$, $-\text{SiEt}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiEtMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiEt}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiPhMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiMe}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})$, $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ oder $-\text{SiMe}_2(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)$ aufgeführt, wobei die Abkürzungen Me für Methyl-, Ph für Phenyl-, Et für Ethyl- und Pr für iso- bzw. n-Propyl- stehen.

Bei F^1 handelt es vorzugsweise um eine Cycloalkyl-Gruppe, Cycloalkenyl-Gruppe, Cycloalkinyl-Gruppe, Aryl-Gruppe, Heteroaryl-Gruppe, Arylalkyl-Gruppe und/oder eine Heteroalkyl-Gruppe gemäß obiger Definition. Besonders bevorzugt handelt es sich bei F^1 um ein aromatisches

Ringsystem, insbesondere um einen substituierten oder unsubstituierten Benzolring oder einen substituierten oder unsubstituierten Naphtylrest.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen kann P ein Ringatom eines Ringsystems aromatischer oder nicht aromatischer Natur sein. In diesem Fall sind R^1 und R^2 in Formel I Fragmente des entsprechenden Ringsystems. R^1 , R^2 und P bilden dann bevorzugt einen Heterocycloalkyl-, Heteroaryl-, Heteroaralkyl- oder Heteroalkylcycloalkyl-Rest oder zumindest einen Teil eines solchen aus, wie er oben beschrieben ist.

Im Gegensatz dazu ist der Stickstoff N in Formel I, wie oben erwähnt, stets sp^2 -hybridisiert und damit auch nicht Teil eines aromatischen Systems. Es ist aber durchaus möglich, dass N ein Ringatom eines Ringsystems nicht aromatischer Natur sein kann. In diesem Fall sind R^3 und R^4 in Formel I Fragmente des entsprechenden Ringsystems. R^3 , R^4 und N bilden dann bevorzugt einen Heterocycloalkyl- oder einen Heteroalkylcycloalkyl-Rest oder zumindest einen Teil eines solchen aus, wie er oben beschrieben ist.

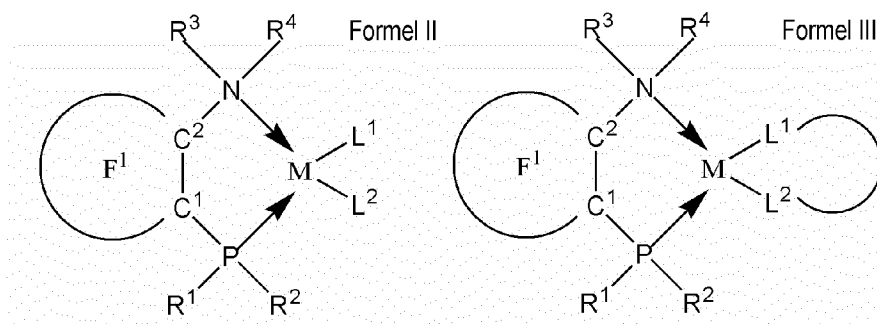
Besonders bevorzugt sind R^3 und R^4 beide Alkyl- oder Heteroalkyl-Reste oder Teil eines der erwähnten Ringsysteme nicht aromatischer Natur oder eines der beiden ist ein Alkyl- oder Heteroalkyl-Rest und das andere ist ein Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest.

Grundsätzlich kann es sich bei der Metallkomplexverbindung um eine einkernige oder mehrkernige Metallkomplexverbindung handeln. Bevorzugt weist die Metallkomplexverbindung zwischen 1 und 6, insbesondere zwischen 1 und 2, Metallzentren auf.

Grundsätzlich kann es sich bei der Metallkomplexverbindung um einen Kupfer-, Silber-, Gold-, Palladium-, Platin-, Rhodium-, Iridium-, Rhenium-, Osmium-, Molybdän-, Wolfram- oder Zink-Komplex handeln. Die Metalle liegen bevorzugt als Kationen vor, insbesondere sind sie 1- bis 6-fach positiv geladen.

Besonders bevorzugt umfasst die Metallkomplexverbindung zumindest eines der Metalle Cu oder Ag, insbesondere in ionischer Form, als metallisches Zentrum.

Besonders bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung Metallkomplexe der Formeln II und/oder III:



In dieser Formel sind

- N, P, C¹, C², R¹ bis R⁴ und F¹ definiert sind wie in Formel I,
- M = ein Metall aus der Gruppe mit Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Os, Mo, W und Zn und
- L¹ und L² unabhängig voneinander ein überbrückender und/oder nicht überbrückender Ligand sind.

Unter nicht überbrückenden Liganden L¹ und L² sollen vorliegend Liganden verstanden werden, die nicht gleichzeitig an zwei oder mehr Metallzentren binden. Wenngleich solche Liganden nicht strukturbildend sind, können sie einen großen Einfluss auf die Abstände zwischen den Metallzentren eines mehrkernigen Komplexes nehmen, indem sie die Elektronendichten an den Metallzentren erhöhen oder erniedrigen. Wichtig sind die Liganden für die Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls oder für den Ladungsausgleich oder für beides. Daher können diese Liganden L¹ und L² neutral oder anionisch sein. Weiterhin können die L¹ und L² monodentat sein oder Bestandteile eines bidentaten Liganden.

Geeignete neutrale, monodentate Liganden L^1 und L^2 sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe mit Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Nitrilen (RCN), Isonitrilen (RNC) wie z.B. t-Butylisonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Phenylisonitril, Mesitylisonitril und 2,6-Dimethylphenylisonitril, Ethern wie z. B. Dimethylether und Diethylether, Seleniden, Aminen wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin und Morpholin, Iminen (RN=CR'), Phosphinen wie z. B. Triphenylphosphin, Phosphiten wie z.B. Trimethylphosphit, Arsinen, wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin und Triphenylarsin, Stibinen wie z.B. Trifluorstibin oder Triphenylstibin und stickstoffhaltigen Heterocyclen wie z.B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin und Triazin.

Geeignete anionische, monodentate Liganden L^1 und L^2 sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe mit Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F, Cl, Br und I, Azid, Alkylacetyliden, Aryl- bzw. Heteroarylacetyliden, Alkyl, Aryl und Heteroaryl, wie sie oben definiert wurden, Hydroxid, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat und Phenolat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat und Thiophenolat, Amiden, wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid und Morpholid, Carboxylaten, wie z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat und Benzoat, anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen wie z.B. Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid, aliphatischen und aromatischen Phosphiden oder aliphatischen oder aromatischen Seleniden.

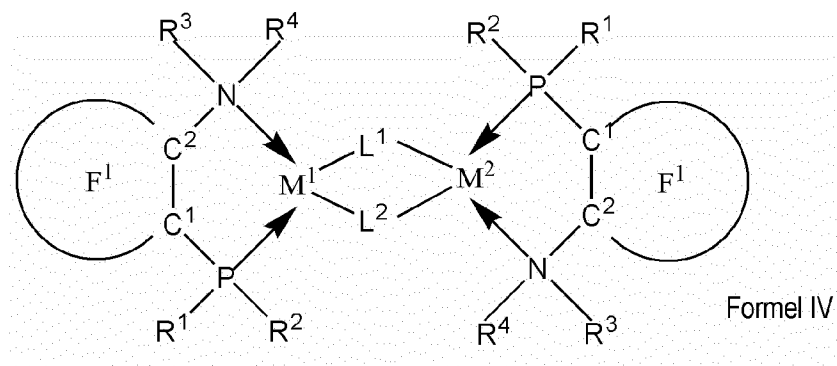
Geeignete di- bzw. trianionische Liganden L^1 und L^2 sind beispielsweise O^{2-} , S^{2-} oder N^{3-} .

Geeignete neutrale oder mono- oder dianionische bidentate Liganden sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe mit 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 oder 2-[1-(Ethylimino)ethyl]pyridin, Diiminen wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(isopropylimino)ethan, 2,3-Bis(methyl-imino)-butan, 2,3-Bis(isopropyl-imino)butan oder 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin oder o-Phenanthrolin, Diphosphinen wie z.B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)methan oder Bis(diethylphosphino)ethan, 1,3-Diketonen abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z.B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoylmethan und Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonen abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminen abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiol und 1,3-Propylendithiol.

Eingesetzt können weiterhin auch bidentate monoanionische Liganden, welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin, etc., welche jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen sind eine Vielzahl derartiger Liganden bekannt, und er kann ohne erfinderisches Zutun weitere derartige Liganden auswählen.

Handelt es sich bei den Liganden L^1 und L^2 um nicht überbrückende Liganden, dann handelt es sich bei den in den Formeln II und III dargestellten Metallkomplexverbindungen bevorzugt um Metallkomplexverbindungen mit einem metallischen Zentrum. Wenn es sich bei den Liganden L^1 und L^2 hingegen um überbrückende Liganden handelt, dann kann die in Formel II dargestellte Struktur auch das Fragment einer mehrkernigen Komplexverbindung sein, beispielsweise eines zweikernigen Komplexes, wie er in Formel IV dargestellt ist:



In dieser Formel sind

- N, P, C¹, C², R¹ bis R⁴ und F¹ definiert wie in Formel I,
- M¹ und M² jeweils ein Metall aus der Gruppe mit Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Os, Mo, W und Zn (unabhängig voneinander) und
- L¹ und L² unabhängig voneinander überbrückende Liganden.

Abhängig von der Natur von L¹ und L² sind auch mehr als zweikernige Komplexverbindungen ohne weiteres realisierbar.

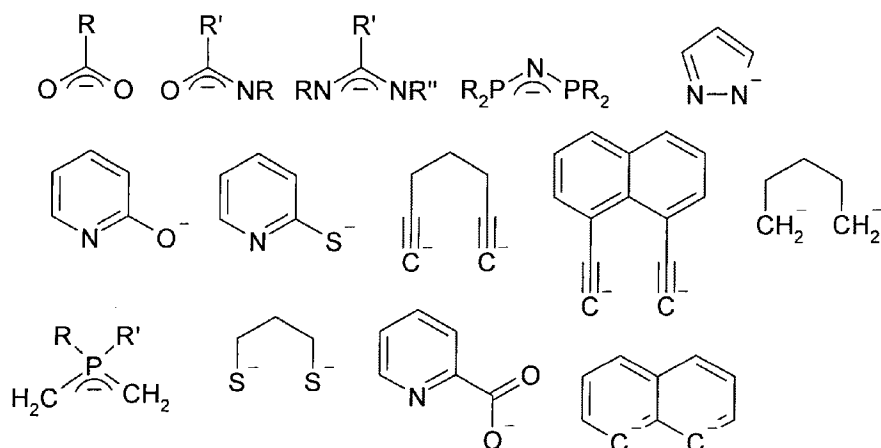
Unter überbrückenden Liganden L¹ und L² sollen vorliegend Liganden verstanden werden, die gleichzeitig an zwei oder mehr Metallzentren binden und damit strukturbildend sind. Diese finden somit insbesondere Anwendung, wenn der erfindungsgemäß verwendete Komplex ein mehrkerniger ist. Geeignete überbrückende Liganden weisen in der Re-

gel mindestens zwei Donorgruppen sowie ein die Donorgruppen verbindendes Brückenfragment auf. Bei der Donorgruppe handelt es sich um ein Atom oder eine Atomgruppe, die an das Metallatom bindet. Beide Donorgruppen können gleich oder verschieden sein, es können also auch asymmetrische Liganden verwendet werden

Auch überbrückende Liganden L^1 und L^2 können entweder neutral oder anionisch sein. In letzterem Fall tragen entweder die Donorgruppen oder das Brückenfragment eine negative Ladung.

Neutrale, überbrückende Liganden L^1 und L^2 weisen als Donorgruppen insbesondere Gruppen aus der Reihe mit R_2N- , R_2P- , R_2As- , R_2N- , $CN-$, $NC-$, $RO-$, $RS-$, $RSe-$ und $RN=$ auf. („-„ oder „=" bezeichnet den Bindungsmodus, mit dem die Donorgruppe an die Brücke gebunden ist, R bevorzugt einen C_1- bis C_{40} -Kohlenwasserstoff, wie er oben definiert wurde). Als Brückenfragment kommt ebenfalls ein Kohlenwasserstoff in Frage, wie er bereits beschrieben wurde, bevorzugt mit maximal 6 C-Atomen.

Bei anionischen, überbrückenden Liganden L^1 und L^2 sind eine oder beide Donorgruppen negativ geladen, oder das Brückenfragment trägt die Ladung. Häufig verwendete anionische Donorgruppen sind: O^- , NR^- oder $C\equiv C^-$. Beispiele für anionische, überbrückende Liganden L^1 und L^2 sind beispielsweise



In diesen Formeln stehen R und R' insbesondere für einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen, wie er oben bereits definiert wurde.

Besonders bevorzugt kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung als verbrückende und/oder nicht verbrückende Liganden L¹ und L² Halogenid-, Pseudohalogenid, Alkoxid-, Alkyl, Silyl-, Phosphid-, Amid-, Amin oder Phosphan-, Acetylacetonat- oder Pyrazolato-Liganden zum Einsatz.

Einkernige erfindungsgemäße Metallkomplexverbindungen können bis zu drei Liganden der Formel I aufweisen, mehrkernige gegebenenfalls auch mehr. Gegebenenfalls können erfindungsgemäße Metallkomplexverbindungen auch noch überbrückende und/oder nicht überbrückende Liganden L³ und/oder L⁴ sowie gegebenenfalls noch weitere Liganden aufweisen, falls durch den oder die Liganden der Formel I sowie gegebenenfalls die Liganden L¹ und L² noch nicht alle freien Valenzen des oder der Metallzentren abgesättigt sind. Die Liganden L³ und/oder L⁴ sind gegebenenfalls unabhängig voneinander sowie von L¹ und L² ausgewählt, sind jedoch bevorzugt chemisch gleich definiert wie L¹ und L².

Besonders bevorzugt werden als Metallkomplexverbindungen organische Übergangsmetallverbindungen gewählt, die einen ΔE -Abstand zwischen dem untersten Triplett-Zustand und dem darüberliegenden Singulett-Zustand zwischen 50 cm⁻¹ und 3.000 cm⁻¹ aufweisen, also diesbezüglich die gleichen Eigenschaften aufweisen, wie die in der WO 2010/006681 beschriebenen Komplexe. Betreffend die Berechnung bzw. Messung des Energieabstandes ΔE wird auf die diesbezüglichen Ausführungen in der WO 2010/006681 verwiesen.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung handelt es sich insbesondere um eine Vorrichtung aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LEECs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen Feldeffekttransistoren und organischen Lasern. Weitere in Frage kommende Anwendungsfelder sind OLED-Sensoren, insbesondere nicht hermetisch nach außen abgeschirmte Gas- und Dampf-Sensoren.

Insbesondere wenn es sich bei der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, ist es bevorzugt, dass die Vorrichtung die Metallkomplexverbindung als Bestandteil einer Emitterschicht umfasst. Der Anteil der Metallkomplexverbindung in der Emitterschicht liegt in diesem Fall bevorzugt zwischen 0,1 und 50 Gew.-%.

OLEDs sind bekanntlich aus mehreren Schichten aufgebaut. Meist befindet sich auf einem Substrat wie einer Glasscheibe eine schichtartige Anode, beispielsweise bestehend aus Indium-Zinn-Oxid (ITO). Auf dieser ist eine Lochleitungsschicht (engl. „hole transport layer“, HTL) angeordnet. Zwischen der Anode und der Lochleitungsschicht kann sich gegebenenfalls noch eine Schicht aus PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)polystyrolsulfonat) befinden, die zur Absenkung der Injektionsbarriere für Löcher dient und die Eindiffusion von Indium in den Übergang verhindert. Auf die Lochleitungsschicht ist in aller Regel die Emitterschicht aufgebracht, die im vorliegenden Fall den oben beschriebenen Metallkomplex mit dem mindestens einen zweizähligen Liganden enthält. Unter Umständen kann die Emitterschicht auch aus diesem Komplex bestehen. Auf die Emitterschicht wird abschließend eine Elektronenleitungsschicht (engl. „electron transport layer“, ETL) aufgebracht. Darauf wird wiederum eine Kathodenschicht, beispielsweise bestehend aus einem Metall oder einer Metalllegierung, im Hochvakuum aufgedampft. Als Schutzschicht und zur Verringerung der Injektionsbarriere für Elektronen kann zwischen Kathode und der ETL gegebenenfalls

noch eine dünne Schicht aus Lithiumfluorid, Cäsiumfluorid oder Silber aufgedampft werden.

Die Elektronen (= negative Ladung) wandern im Betrieb von der Kathode in Richtung Anode, welche die Löcher (= positive Ladung) bereitstellt. Löcher und Elektronen treffen sich im Idealfall in der Emitterschicht, weshalb diese auch als Rekombinationsschicht bezeichnet wird. Elektronen und Löcher bilden einen gebundenen Zustand, den man als Exziton bezeichnet. Von einem Exziton kann durch Energieübertrag eine Metallkomplexverbindung wie die vorliegend beschriebene angeregt werden. Diese kann in den Grundzustand übergehen und dabei ein Photon emittieren. Die Farbe des ausgesendeten Lichts hängt dabei vom Energieabstand zwischen angeregtem und Grundzustand ab und kann durch Variation des Komplexes bzw. der Komplexliganden gezielt variiert werden.

Insbesondere wenn es sich bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung um eine organische Solarzelle handelt, ist es bevorzugt, dass die Vorrichtung die Metallkomplexverbindung als Bestandteil einer Absorberschicht umfasst, wobei der Anteil der Metallkomplexverbindung in der Absorberschicht bevorzugt zwischen 30 und 100 Gew.-% beträgt. Bei einer organischen Solarzelle handelt es sich um eine Solarzelle, die zumindest überwiegend aus organischen Werkstoffen, d.h. aus Kohlenwasserstoff-Verbindungen, besteht.

Wie bei OLEDs sind auch bei organischen Solarzellen zwei Elektroden vorgesehen. Zwischen diesen ist die Absorberschicht angeordnet, in welcher die in der vorliegenden Anmeldung beschriebene Metallkomplexverbindung zum Einsatz kommt.

Wie bereits erwähnt, kann die vorliegend beschriebene Metallkomplexverbindung Licht emittieren. Durch Variation der Liganden und/oder des oder der Metallkerne lässt sich dabei der ΔE -Abstand zwischen dem un-

tersten Triplett-Zustand dem darüberliegenden Singulett-Zustand variieren, so dass es grundsätzlich möglich ist, die Wellenlänge des emittierten Lichtes auf definierte Werte einzustellen, insbesondere auch auf sehr kurzwellige Werte, so dass blaues Licht emittiert wird. Insbesondere mit Kupferkomplexen, die den beschriebenen zweizähligen Komplexliganden aufweisen, wurden diesbezüglich hervorragende Ergebnisse erzielt. Entsprechend umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Erzeugung von Licht einer bestimmten Wellenlänge bzw. zur Erzeugung von blauer Emission, wobei in beiden Fällen der beschriebene Metallkomplex mit dem beschriebenen zweizähligen Liganden mit einem N- und einem P-Donor bereitgestellt und verwendet wird.

Die beschriebenen Komplexverbindungen sind in der Regel in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol sehr gut löslich. Das eröffnet die Möglichkeit, ein grundsätzlich beliebiges Substrat mit den Komplexverbindungen zu bedrucken. Entsprechend ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung wie den vorstehend beschriebenen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, bei dem die beschriebene Metallkomplexverbindung mit mindestens einem Liganden der Formel I auf ein Substrat aufgedruckt wird.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen. Es sei an dieser Stelle explizit betont, dass sämtliche in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen fakultativen Aspekte der erfindungsgemäßen Vorrichtungen oder der erfindungsgemäßen Verfahren jeweils für sich allein oder in Kombination mit einem oder mehreren der weiteren beschriebenen fakultativen Aspekte bei einer Ausführungsform der Erfindung verwirklicht sein können. Die nachfolgende Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen dient lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und ist in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

Ausführungsbeispiel

Zur Herstellung von Metallkomplexverbindungen mit mindestens einem zwei-zähligen Liganden mit einem N- und einem P-Donor mit der Formel I wurde der Ligand mit einem Überschuss einer entsprechenden Metallhalogenidverbindung in Toluol mehrere Stunden gerührt. Die Metallkomplexverbindungen wurden anschließend nach Filtration durch Kristallisation in der Kälte isoliert.

Es wurden nach dieser Vorschrift beispielsweise zweikernige Komplexverbindungen mit der folgenden Formel synthetisiert:

- (1) $[(\text{Me}_2\text{N-o-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{CuBr}]_2$
- (2) $[(\text{Me}_2\text{N-o-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{CuCl}]_2$
- (3) $[(\text{Me}_2\text{N-o-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{CuI}]_2$

Die Struktur des zweikernigen Brom-verbrückten Kupferkomplexes (1) sowie das Emissionsspektrum dieses Komplexes sind in Fig. 1 dargestellt. Der Komplex leuchtete grün bis blau (511 bis 467 nm), zeigte ein hervorragendes Abklingverhalten und war leicht herstellbar.

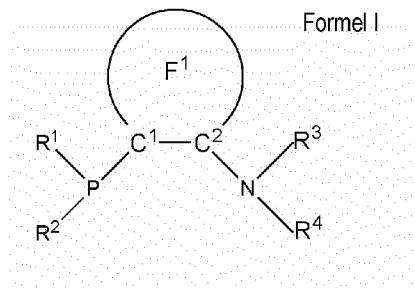
Die Struktur des zweikernigen Chlor-verbrückten Kupferkomplexes (2) sowie das Emissionsspektrum dieses Komplexes sind in Fig. 2 dargestellt.

Die Struktur des zweikernigen Iod-verbrückten Kupferkomplexes (3) sowie das Emissionsspektrum dieses Komplexes sind in Fig. 3 dargestellt.

Je nach Brückenatom (Chlor, Brom und Iod) lag die Quantenausbeute zwischen 50 % (Cl) und 75 % (I) bei einer Emissionsabklingdauer von 7, 3 und 5 μs .

Patentansprüche

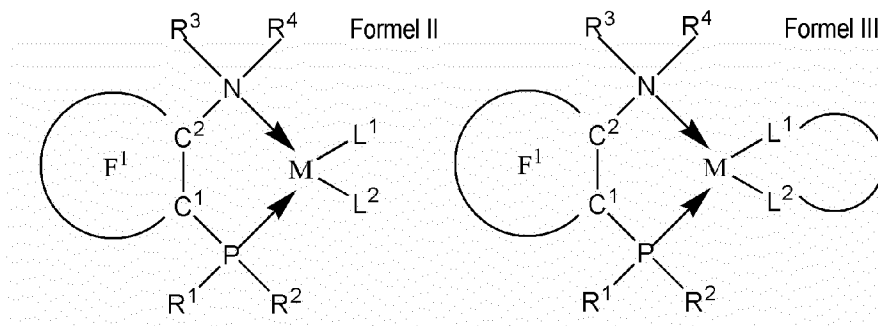
1. Elektronische Vorrichtung, enthaltend eine Metallkomplexverbindung mit mindestens einem zweizähligen Liganden mit einem N- und einem P-Donor mit der Formel I



in der

- die Kohlenstoffe C¹ und C² Teil eines aromatischen oder nicht aromatischen Ringsystems F¹ sind,
- P und N Phosphor und Stickstoff sind, wobei der Stickstoff sp²-hybridisiert vorliegt,
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen sind, und
- R¹ und R² unabhängig voneinander ein Atom oder ein Rest aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Halogen, R-, RO-, RS-, RCO-, RCOO-, RNH-, R₂N-, RCONR- und -Si(R)_x(OR)_{3-x} mit R = ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Alkylcycloalkyl-, Heteroalkyl-, Heterocycloalkyl-, Heteroalkylcycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- oder Heteroaralkyl-Rest mit bis zu 40 C-Atomen und X = 1, 2 oder 3 sind.

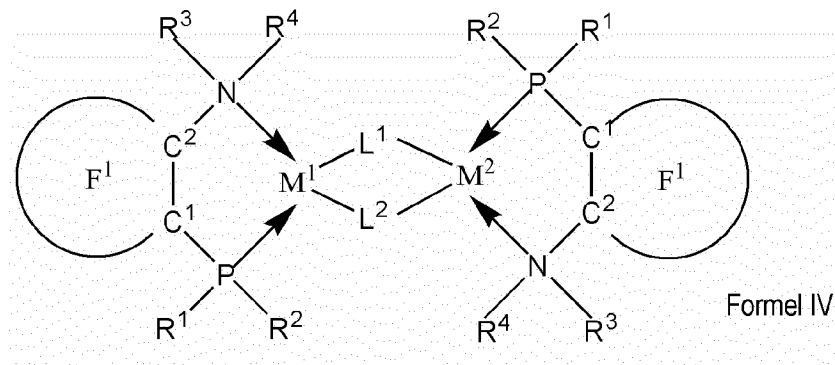
2. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindung einkernig oder mehrkernig ist, bevorzugt ein bis sechs, insbesondere ein oder zwei, Metallzentren aufweist.
3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindung zumindest eines der Metalle Cu oder Ag, insbesondere in ionischer Form, umfasst.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindung neben einem Cu- oder Ag-Ion mindestens ein weiteres Metall aus der Gruppe mit Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Os, Mo, W oder Zn umfasst.
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindung die Formel II oder die Formel III



aufweist, in der

- N, P, C¹, C², R¹ bis R⁴ und F¹ definiert sind wie in Formel I,
- M = ein Metall aus der Gruppe mit Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Os, Mo, W und Zn und
- L¹ und L² unabhängig voneinander ein überbrückender und/oder nicht überbrückender Ligand sind.

6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindung die Formel IV



aufweist, in der

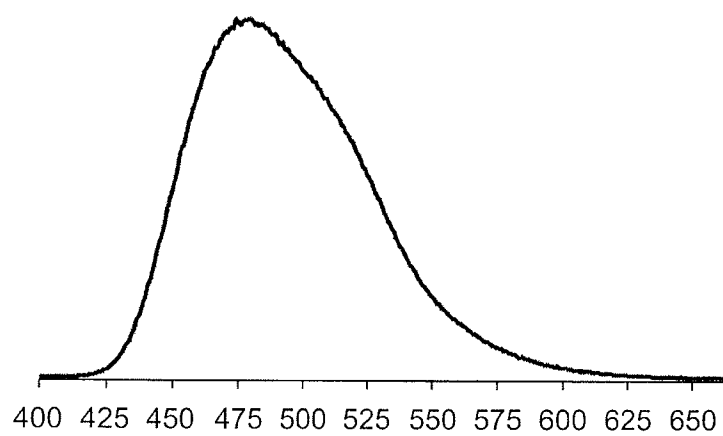
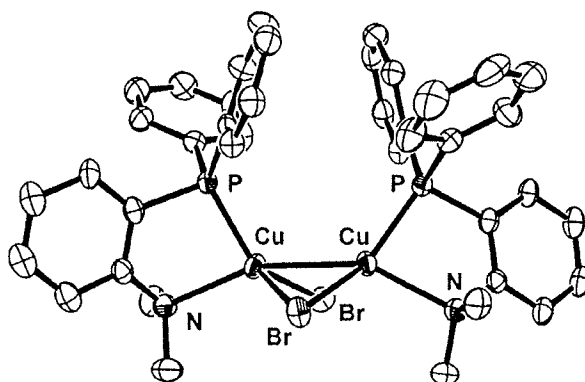
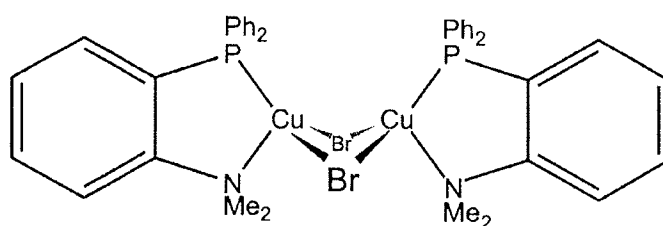
- N, P, C¹, C², R¹ bis R⁴ und F¹ definiert sind wie in Formel I,
 - M¹ und M² = ein Metall aus der Gruppe mit Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Os, Mo, W und Zn (unabhängig voneinander) und
 - L¹ und L² unabhängig voneinander überbrückende Liganden sind.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindung einen ΔE -Abstand zwischen dem untersten Triplett-Zustand und dem darüber liegenden Singulett-Zustand zwischen 50 cm⁻¹ und 3000 cm⁻¹ aufweist.
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LEECs), organischen Solarzellen (OSCs), organischen Feldeffekttransistoren und organischen Lasern.
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Metallkomplexverbindung als Bestandteil einer Emitterschicht umfasst, wobei der Anteil des Me-

tallkomplexes in der Emitterschicht bevorzugt zwischen 0.1 und 50 Gew.-% beträgt.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Metallkomplexverbindung als Bestandteil einer Absorberschicht umfasst, wobei der Anteil des Metallkomplexes in der Absorberschicht bevorzugt zwischen 30 und 100 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Metallkomplexverbindung mit dem mindestens einen Liganden der Formel I auf ein Substrat aufgedruckt wird.
12. Verfahren zur Erzeugung von Licht einer bestimmten Wellenlänge, umfassend den Schritt der Bereitstellung einer Metallkomplexverbindung mit einem Liganden mit der Formel I.
13. Verfahren zur Erzeugung von blauer Emission unter Verwendung einer Metallkomplexverbindung mit einem Liganden mit der Formel I.

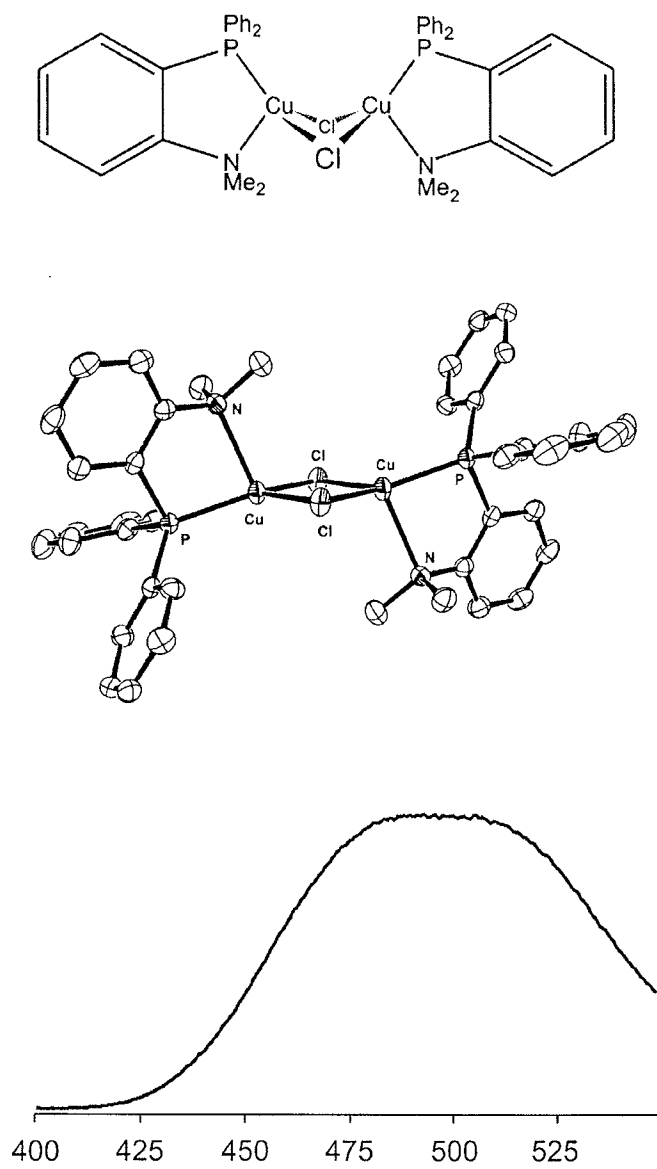
1 / 3

Fig. 1



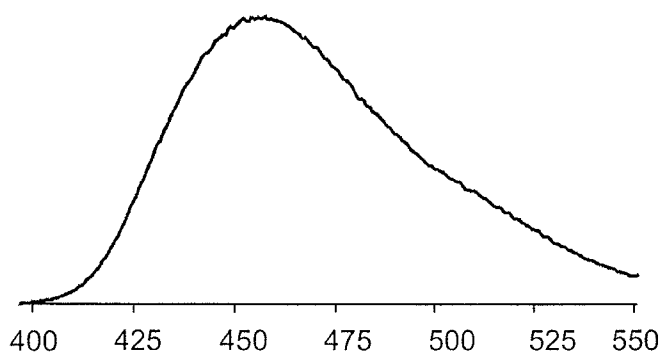
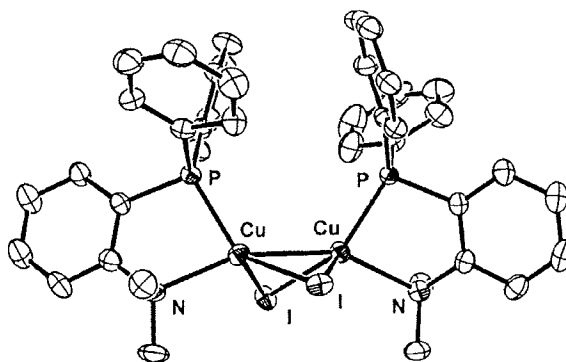
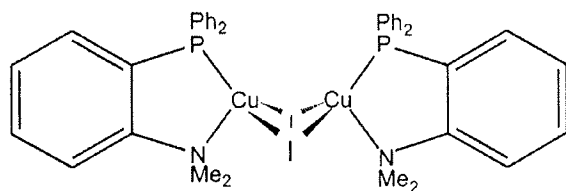
2 / 3

Fig. 2



3 / 3

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/46 C07F1/08 C07F9/54
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/063083 A1 (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; THOMPSON MARK [US]; DJUROVICH PETER [US]) 26 May 2011 (2011-05-26) paragraph [0022] - paragraph [0025] -----	1-3,5,8, 11-13
X	JOSEPH C. DEATON ET AL: "E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu ² ([mu]-NAr ₂) ₂ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 132, no. 27, 17 June 2010 (2010-06-17), pages 9499-9508, XP55031756, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja1004575 the whole document ----- -/--	1-3,5,12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 4 September 2012	Date of mailing of the international search report 02/10/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Königstein, C
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064235

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. J. M. MILLER, J. L. DEMPSEY, J. C. PETERS: "Long-lived efficient emission from mononuclear amidophosphine complexes of copper", INORG. CHEM., vol. 46, no. 18, 2007, pages 7244-7246, XP002682763, -----	1-4,12
A	the whole document	13
A	CN 101 747 375 A (FUJIAN INST RES ON THE STRUCTU) 23 June 2010 (2010-06-23) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011063083	A1	26-05-2011	
		EP 2501707 A1	26-09-2012
		US 2012056529 A1	08-03-2012
		WO 2011063083 A1	26-05-2011

CN 101747375	A	23-06-2010	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/46 C07F1/08 C07F9/54 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/063083 A1 (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA [US]; THOMPSON MARK [US]; DJUROVICH PETER [US]) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Absatz [0022] - Absatz [0025] -----	1-3,5,8, 11-13
X	JOSEPH C. DEATON ET AL: "E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu 2 ([mu]-NAr 2) 2 Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 132, Nr. 27, 17. Juni 2010 (2010-06-17), Seiten 9499-9508, XP55031756, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja1004575 das ganze Dokument ----- -/--	1-3,5,12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
4. September 2012	02/10/2012	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Königstein, C	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	A. J. M. MILLER, J. L. DEMPSEY, J. C. PETERS: "Long-lived efficient emission from mononuclear amidophosphine complexes of copper", INORG. CHEM., Bd. 46, Nr. 18, 2007, Seiten 7244-7246, XP002682763,	1-4,12
A	das ganze Dokument -----	13
A	CN 101 747 375 A (FUJIAN INST RES ON THE STRUCTU) 23. Juni 2010 (2010-06-23) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/064235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011063083 A1	26-05-2011	EP 2501707 A1	26-09-2012
		US 2012056529 A1	08-03-2012
		WO 2011063083 A1	26-05-2011

CN 101747375 A	23-06-2010	KEINE	
