

(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
7. Januar 2016 (07.01.2016)



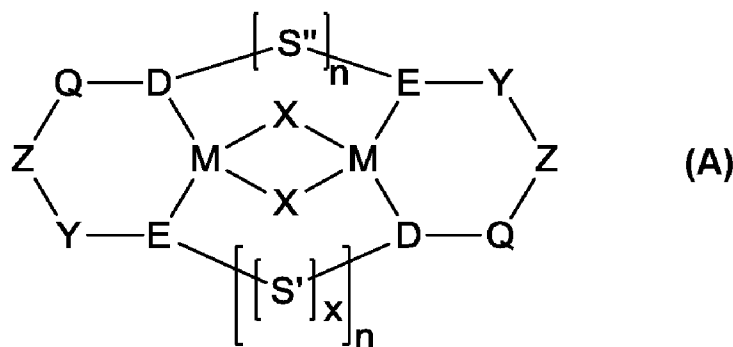
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/001064 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07F 9/50 (2006.01) C07F 1/08 (2006.01)
C07F 9/6561 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2015/064422
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
25. Juni 2015 (25.06.2015)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
14174987.9 30. Juni 2014 (30.06.2014) EP
14199713.0 22. Dezember 2014 (22.12.2014) EP
- (71) **Anmelder:** CYNORA GMBH [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 2 - 6, 76646 Bruchsal (DE).
- (72) **Erfinder:** ZINK, Daniel; Reserveweg 9, 76646 Karlsruhe (DE). VOLZ, Daniel; Roonstr. 7, 76137 Karlsruhe (DE). FRIEDRICHS, Jana; Hirschstraße 108, 76137 Karlsruhe (DE).
- (74) **Anwalt:** HOPPE, Georg J.; Beuckestr. 20, 14163 Berlin (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** DINUCLEAR METAL(I) COMPLEXES HAVING TETRADENTATE LIGANDS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

(54) **Bezeichnung :** ZWEIKERNIGE METALL(I)-KOMPLEXE MIT TETRADENTATEN LIGANDEN FÜR OPTOELEKTRONISCHE ANWENDUNGEN



(57) **Abstract:** The invention relates to metal(I) complexes of the formula A and to the use thereof in optoelectronic components, especially in OLEDs, with M = independently selected from the group consisting of Cu and Ag; X = independently selected from the group consisting of Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, alkynyl, thiolate and N₃; L = a tetradentate ligand composed of two identical or different subunits EHD joined via a spacer unit S'' and optionally S', with E = RE* (when E* = N, P, As, Sb) or E* (when E* = C*, O, S) with E* independently selected from the group consisting of N, where N is not an imine nitrogen atom or part of an N-heteroaromatic ring, P, C*, O, S, As and Sb with C* = a divalent carbene carbon atom and R = independently selected from the group consisting of hydrogen, halogen and substituents bonded directly or via oxygen atoms (-OR), nitrogen atoms (-NR₂), silicon atoms (-SiR₃) or sulfur atoms (-SR), and alkyl, heteroalkyl, aryl, heteroaryl, alkenyl and alkynyl groups or substituted alkyl, heteroalkyl, aryl, heteroaryl and alkenyl groups (with substituents such as halogens or deuterium, alkyl groups, heteroalkyl groups, aryl groups, heteroaryl groups); D = RD* (when D* = N, P, As, Sb) or D* (when D* = C*, O, S) with D* independently selected from the group consisting of N, where N is not an imine nitrogen atom or part of an N-heteroaromatic ring, P, C*, O, S, As and Sb with C* = a divalent carbene carbon atom and R = independently selected from the group consisting of hydrogen, halogen and substituents bonded directly or via oxygen atoms (-OR), nitrogen atoms (-NR₂), silicon atoms (-SiR₃) or sulfur atoms (-SR), and alkyl, heteroalkyl, aryl, heteroaryl, alkenyl and alkynyl groups or substituted alkyl, heteroalkyl, aryl, heteroaryl and alkenyl groups; where D and E are different from one another.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/001064 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Die Erfindung betrifft Metall(I)komplexe der Formel A sowie ihre Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, insbesondere in OLEDs mit $M =$ unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu und Ag; $X =$ unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und N_3 ; $L =$ ein tetradentater Ligand, zusammengesetzt aus zwei gleichen oder verschiedenen Untereinheiten EHD, die über eine Spacereinheit S'' und optional S' verbunden sind, mit $E = RE^*$ (wenn $E^* = N, P, As, Sb$) oder E^* (wenn $E^* = C^*, O, S$) mit E^* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C^*, O, S, As und Sb mit $C^* =$ ein divalentes Carben- Kohlenstoffatom und $R =$ unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- ($-OR$), Stickstoff- ($-NR_2$), Silizium- ($-SiR_3$) oder Schwefelatome ($-SR$) gebunden sind sowie Alkyl-, Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl-, Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen, Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen); $D = RD^*$ (wenn $D^* = N, P, As, Sb$) oder D^* (wenn $D^* = C^*, O, S$) mit D^* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C^*, O, S, As und Sb mit $C^* =$ ein divalentes Carben- Kohlenstoffatom und $R =$ unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- ($-OR$), Stickstoff- ($-NR_2$), Silizium- ($-SiR_3$) oder Schwefelatome ($-SR$) gebunden sind sowie Alkyl-, Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl-, Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen; wobei D und E verschieden voneinander sind.

Zweikernige Metall(I)-Komplexe mit tetradentaten Liganden für optoelektronische Anwendungen

Die Erfindung betrifft zweikernige Metall(I)komplexe mit tetradentaten Liganden der allgemeinen Formel A, insbesondere zur Verwendung in optoelektronischen Bauelementen.

Einleitung

Zurzeit zeichnet sich ein drastischer Wandel im Bereich der Bildschirm- und Beleuchtungstechnik ab. Es wird möglich sein, flache Displays oder Leuchtflächen mit einer Dicke von unter 0,5 mm zu fertigen. Diese sind durch viele faszinierende Eigenschaften ausgezeichnet. So werden z. B. Leuchtflächen als Tapeten mit sehr geringem Energieverbrauch realisierbar sein. Ferner werden Farbbildschirme mit bisher nicht erreichbarer Farb-Echtheit, Helligkeit und Blickwinkelunabhängigkeit, mit geringem Gewicht sowie sehr niedrigem Stromverbrauch herstellbar sein. Die Bildschirme werden sich als Mikro-Displays oder Großbildschirme mit mehreren m² Fläche in starrer Form oder flexibel, aber auch als Transmissions- oder Reflexions-Displays gestalten lassen. Ferner wird es möglich sein, einfache und kostensparende Herstellungsverfahren wie Siebdruck oder Tintenstrahldruck oder Vakuum-Sublimation einzusetzen. Dadurch wird im Vergleich zu herkömmlichen Flachbildschirmen eine sehr preiswerte Fertigung ermöglicht. Diese neue Technik basiert auf dem Prinzip der *OLEDs*, den *Organic Light Emitting Diodes*, die in Figur 1 schematisch und vereinfacht dargestellt ist.

Derartige Bauteile bestehen vorwiegend aus organischen Schichten, wie in Figur 1 schematisch und vereinfacht gezeigt ist. Bei einer Spannung von z. B. 5 V bis 10 V treten aus einer leitenden Metallschicht, z. B. aus einer Aluminium-Kathode, negative Elektronen in eine dünne Elektronen-Leitungsschicht und wandern in Richtung der positiven Anode. Diese besteht z. B. aus einer durchsichtigen, aber elektrisch leitenden, dünnen Indium-Zinn-Oxid-Schicht, von der positive Ladungsträger, sog. Löcher, in eine organische Löcher-Leitungsschicht einwandern. Diese Löcher bewegen sich im Vergleich zu den Elektronen in entgegengesetzter Richtung, und zwar auf die negative Kathode zu. In einer mittleren Schicht, der Emitterschicht, die ebenfalls aus einem organischen Material besteht, befinden sich zusätzlich besondere Emitter-Moleküle, an denen oder in deren Nähe die beiden Ladungsträger rekombinieren und dabei zu neutralen, aber energetisch angeregten Zuständen der Emitter-Moleküle führen. Die angeregten Zustände geben dann ihre Energie als helle Lichtemission ab, z. B. in blauer, grüner oder roter Farbe. Auch Weiß-Licht-Emission ist realisierbar. Auf die Emitterschicht kann gegebenenfalls auch verzichtet werden, wenn die Emittermoleküle sich in der Loch- oder Elektronen-Leitungsschicht befinden.

Die neuen OLED-Bauelemente lassen sich großflächig als Beleuchtungskörper oder auch äußerst klein als Pixel für Displays gestalten. Entscheidend für den Bau hoch-effektiver OLEDs sind die verwendeten Leuchtmaterialien (Emitter-Moleküle). Diese können in verschiedener Weise realisiert werden, und zwar unter Verwendung rein organischer oder metall-organischer Moleküle sowie von Komplexverbindungen. Es lässt sich zeigen, dass die Lichtausbeute der OLEDs mit metall-organischen Substanzen, den sog. Triplett-Emittern, wesentlich größer sein kann als für rein organische Materialien. Aufgrund dieser Eigenschaft kommt der Weiterentwicklung der metall-organischen Materialien ein wesentlicher Stellenwert zu. Unter Einsatz von metallorganischen Komplexen mit hoher Emissionsquantenausbeute (Übergänge unter Einbeziehung der untersten Triplett-Zustände zu den Singulett-Grundzuständen) lässt sich eine besonders hohe Effizienz des Devices erzielen. Diese Materialien werden häufig als Triplett-Emitter oder phosphoreszierende Emitter bezeichnet.

Triplett-Emitter weisen ein großes Potential zur Lichterzeugung in Displays (als Pixel) und in Beleuchtungsflächen (z. B. als Leuchttapete) auf. Sehr viele Triplett-Emitter-Materialien wurden bereits patentiert und werden mittlerweile auch technologisch in ersten Devices eingesetzt. Die bisherigen Lösungen weisen Nachteile und Probleme auf, und zwar in folgenden Bereichen:

- Langzeitstabilität der Emitter in den OLED-Devices,
- Thermische Stabilität,
- Chemische Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff,
- Verfügbarkeit wichtiger Emissionsfarben,
- Fertigungstechnische Reproduzierbarkeit,
- Erreichbarkeit einer hohen Effizienz bei hohen Stromdichten,
- Erreichbarkeit sehr hoher Leuchtdichten,
- Hoher Preis der Emittermaterialien,
- Emittermaterialien sind toxisch und
- Synthesen sind aufwendig.

In den letzten Jahren werden als emittierende Materialien zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, jedoch immer noch erhebliche Probleme. So sind die physikalischen Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs im Hinblick auf die Stabilität der Metallkomplexe, Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer noch nicht ausreichend für die Verwendung von Triplettmittern in hochwertigen und langlebigen

Elektrolumineszenzvorrichtungen. Hier sind daher weitere Verbesserungen erforderlich. Auch bei anderen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendeten Verbindungen, wie beispielsweise Matrixmaterialien und Ladungstransportmaterialien, sind noch weitere Verbesserungen erforderlich.

Beschreibung der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die unten näher beschriebenen Metallchelatkomplexe zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Stabilität gegenüber Temperaturbelastung. Dies gilt insbesondere für grün und blau lumineszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Die Erfindung betrifft in einem Aspekt zweikernige Metall(I)komplexe der Form M_2X_2L , die eine Struktur gemäß Formel A aufweisen, wobei L einen vierzähligen Ligand darstellt. Die Formel A und die Struktur des Liganden L ist unten näher erläutert.

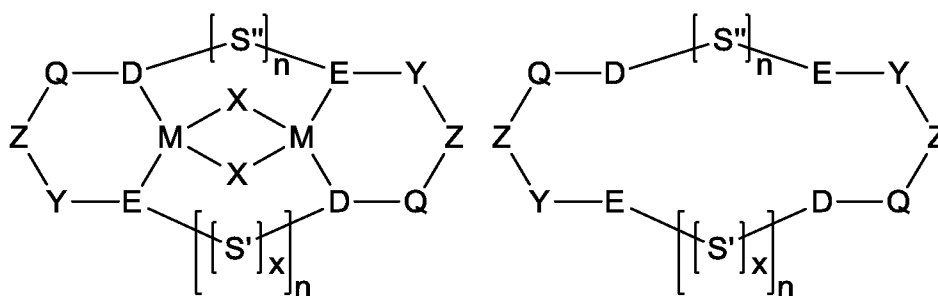
Die erfindungsgemäßen Komplexe zeichnen sich unter anderem durch folgende Vorteile aus:

Durch die Verwendung von vierzähligen chelatisierenden Liganden L treten bei Eintrag von thermischer Energie keine chemischen Reaktionen auf wie etwa die Abspaltung von labilen Liganden oder die Bildung von alternativen Strukturen.

Durch die Wechselwirkung von permanenten bzw. induzierten Dipolen steigt die nötige Energie, um Moleküle aus dem Festkörperverband in die Gasphase zu bringen. Das Dipolmoment wird durch das Inversionszentrum verringert, wodurch ein externes Dipolmoment von 0 Debye erzielt wird.

Neben Verdampfungsverfahren sind die beschriebenen Komplexe auch für die Flüssigprozessierung geeignet. Auch hierbei zeigen sich die Vorteile der vierzähligen Liganden, die auch in Lösung auftretende Dissoziationsprozesse wirksam unterdrücken können.

Die Erfindung betrifft in einem Aspekt zweikernige Metall(I)komplexe der Form M_2X_2L , die eine Struktur gemäß Formel A aufweisen oder von einer Struktur nach Formel A sind:



Formel A (links) und der zugrundeliegende Ligand L (rechts)

In Formel A (nachfolgend auch als M_2X_2L bezeichnet) steht L für einen tetradentaten Liganden, der sich aus zwei gleichen oder verschiedenen Untereinheiten $E\cap D$ zusammensetzt, die über mindestens eine Spacereinheit S'' (und optional S') verbunden sind, die D und E verbindet. Die Untereinheit $E\cap D$ bindet über ein Donoratom D^* und ein Donoratom E^* , die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C^* , O, S, As und Sb an den M_2X_2 -Kern, so dass sich ein 6-gliedriger Metallazyklus ausbildet, wobei die beiden Donoratome D^* und E^* verschieden voneinander sind und durch die drei Einheiten Q, Y, Z verbunden sind und somit eine zweizählige Untereinheit $E\cap D$ ergeben, und wobei in einer Ausführungsform die folgenden Kombinationen aus D^* und E^* zulässig sind:

$D^* =$	N	N	N	N	N	N	P	P	P	P	P	C^*	C^*	C^*
$E^* =$	P	C^*	O	S	As	Sb	N	C^*	O	As	Sb	N	P	O

$D^* =$	C^*	C^*	C^*	O	O	O	O	O	O	S	S	S	S	S
$E^* =$	S	As	Sb	N	P	C^*	S	As	Sb	N	C^*	O	As	Sb

$D^* =$	As	As	As	As	As	As	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb	Sb		
$E^* =$	N	P	C^*	O	S	Sb	N	P	C^*	O	S	As		

Die Spacereinheiten S'' und S' der Formel sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches jeweils die zwei Untereinheiten $E\cap D$ verbindet. Wenn D^* oder E^* ein Carben- C^* oder ein =O ist, ist die Spacereinheit S'' und S' nicht direkt daran gebunden, sondern über ein zusätzliches Atom A/G oder Y^{**} , wobei A/G und Y^{**} wie bei den Unterformeln I bis IX definiert ist. In einer Ausführungsform sind die Spacereinheiten S'' und S' bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR^1 , $B(R^1)_2$, $C(R^1)$, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)$, $Si(R^1)_2$, $C(=O)$, $C(=NR^1)$, N , NR^1 , $N(R^1)_2^+$, PR^1 , $P(R^1)_2^+$, AsR^1 , $As(R^1)_2^+$, $P(=O)R^1$, $As(=O)R^1$, $P(=S)R^1$, $As(=S)R^1$, O, S, $S(R^1)^+$, Se, Te, $S(=O)$, $S(=O)_2$, $Se(=O)$, $Se(=O)_2$, $Te(=O)$ oder $Te(=O)_2$.

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Deuterium, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, CF_3 , NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, CF_3 oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann,

oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können in einer Ausführungsform zwei oder mehrere dieser Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CF_3 oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CF_3 ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

In einer Ausführungsform können die Reste R^1 , welche in derselben Spacereinheit S'' oder S' gebunden sind, auch miteinander ein Ringsystem bilden. So können auch zwei Reste R^1 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, beispielsweise wenn die Spacereinheit S'' oder S' für $C(R^1)_2$ steht, miteinander ein Ringsystem bilden und so zu Spiro-Strukturen führen. Beispiele für mögliche Ringsysteme sind hier fluorenartige Gruppen, wenn beide Gruppen R^1 für Phenylgruppen stehen, die miteinander ein Ringsystem bilden, oder 1,3-Dioxolane, wenn beide Gruppen R^1 für Alkoxygruppen stehen, die miteinander ein Ringsystem bilden.

In einer weiteren Ausführungsform können auch Reste R^1 , welche an der Spacereinheit S'' oder S' gebunden sind, mit Resten R, welche an der Untereinheit E \cap D gebunden sind, miteinander ein Ringsystem bilden.

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 bis 20, insbesondere 3 bis 15, in einer Ausführungsform 4 bis 12.

x ist entweder 0 oder 1, wobei x = 0 bedeutet, dass der Spacer S' nicht vorhanden ist, aber auch keine direkte Bindung zwischen E und D vorhanden ist.

X steht unabhängig voneinander für Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und/oder N_3 , M steht unabhängig voneinander für Cu und Ag. C^* steht für ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom. Bei \cap handelt es sich um eine dreiteilige Einheit aus Q, Y und Z, die miteinander verbunden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise alkyllische und arylische Amine und Alkoxygruppen als Donor, bzw Carboxylate und deren Ester, Carbonyl, Nitril und CF_3 -Gruppen als Akzeptor. Beide

Einheiten E∩D können auch weiter substituiert und/oder anneliert sein und sind miteinander verbunden, so dass sich ein vierzähliger Ligand ergibt.

Q ist sowohl mit D als auch mit Z verbunden, wobei eine erste Bindung zwischen einem Atom Q* des Substituenten Q und einem Atom D* des Substituenten D ausgebildet wird, und wobei eine zweite Bindung zwischen einem Atom Q* des Substituenten Q und einem Atom Z* des Substituenten Z ausgebildet wird. Analoges gilt für Y, eine erste Bindung wird zwischen einem Atom Y* des Substituenten Y und einem Atom E* des Substituenten E ausgebildet, und eine zweite Bindung zwischen einem Atom Y* des Substituenten Y und einem Atom Z* des Substituenten Z ausgebildet. Analoges gilt für Z, eine erste Bindung wird zwischen einem Atom Z* des Substituenten Z und einem Atom Q* des Substituenten Q* ausgebildet, und eine zweite Bindung zwischen einem Atom Z* des Substituenten Z und einem Atom Y* des Substituenten Y ausgebildet. Q*, Y* und Z* sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, O, S und P.

Folgende Kombinationen direkt benachbarter Atome D*, E*, Q*, Y* und Z* sind in einer Ausführungsform der Erfindung nicht zulässig: P-N, N-As, N-Sb, O-O, P-P, P-As, P-Sb.

Jedes R ist unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkinyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind.

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 39 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Massgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 und höchstens 40 ergibt. Die Heteroatome sind insbesondere ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

Ein cyclisches Carben im Sinne dieser Erfindung ist eine cyclische Gruppe, welche über ein neutrales C-Atom an das Metall bindet. Dabei kann die cyclische Gruppe gesättigt oder ungesättigt sein. Möglich sind auch Arduengo-Carbene, also solche Carbene, bei welchen an das Carben-C-

Atom zwei Stickstoffatome gebunden sind. Dabei wird ein Fünfring-Arduengo-Carben bzw. ein anderes ungesättigtes Fünfring-Carben ebenfalls als eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung angesehen.

Unter einer Aralkylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Alkylgruppen verstanden, insbesondere die unten aufgeführten Alkylgruppen, welche mit einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, insbesondere einer der unten aufgeführten Aryl- oder Heteroarylgruppen, substituiert sind.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 59 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Massgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 und höchstens 60 ergibt. Die Heteroatome sind in einer Ausführungsform 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, wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C1- bis C40- Alkylgruppe bzw. C1- bis C20-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 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, Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C1- bis C40- Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über

beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Unter einer organischen elektronischen Vorrichtung wird eine elektronische Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße organische elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel A enthält. Dabei sind insbesondere organische elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organischen Leuchtdioden, 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), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel A.

Unter einem Donoratom im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Atom verstanden, das mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist und dadurch in der Lage ist, an ein Metallatom bzw. Metallion zu binden. Dabei kann das Donoratom neutral oder negativ oder positiv geladen sein. In

einer Ausführungsform ist das Donoratom neutral. Beispiele für neutrale Donoratome sind Phosphor oder Stickstoff, welcher in einem Heteroaromaten wie z. B. Pyridin gebunden ist, oder Kohlenstoff in Form eines Carbens. Weitere Beispiele für Donoratome sind Sauerstoff in Form eines Phenolats, Schwefel in Form eines Thiolats, Stickstoff in Form eines Nitrils, Amins, Imins, Amids oder Imids, Phosphor in Form eines Phosphins oder Phosphits oder Kohlenstoff in Form eines Isonitrils oder Acetylids.

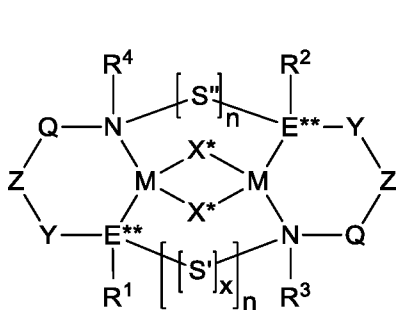
Beispiele für neutrale Donoratome sind Phosphor in Form eines Phosphins oder Phosphits oder Phosponits, Stickstoff in Form eines Amins oder Amids, Kohlenstoff in Form eines Carbens, Sauerstoff in Form eines oxidierten Kohlenstoffatom (Carbonyl-O) oder eines oxidierten Schwefelatoms (SO oder SO_2) oder eines oxidierten Phosphoratoms (POR_3), Schwefel in Form eines Thioethers.

Bei dem Liganden L handelt es sich um einen tetradentaten makrocyclischen Liganden, welcher über die Fragmente E und D an das Metall M bindet. Unter einem Makrocyclus im Sinne dieser Erfindung wird ein Cyclus verstanden, welcher mindestens 10 Ringatome aufweist. Der Ligand L weist in einer Ausführungsform vier Koordinationsstellen auf. Auch wenn der Komplex der Formel A bzw. der Ligand L planar gezeichnet sind, sind diese Strukturen nicht notwendigerweise planar.

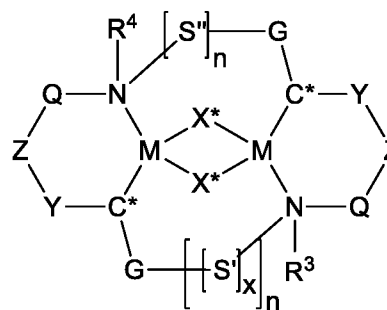
Aus der Unterschiedlichkeit von D und E resultiert ein unsymmetrischer Ligand und daraus folglich ein Komplex mit sehr niedriger Symmetrie (wenig Symmetrieoperationen möglich), der im Gegensatz zu hoch-symmetrischen Komplexen (viele Symmetrieoperationen möglich) eine sehr geringe Neigung hat zu kristallisieren. Da Materialien für optoelektronische Vorrichtungen wie OLEDs amorphe Schichten ausbilden müssen, da polykristalline Bereiche gebildete Excitonen strahlungslos löschen, sind Verbindungen mit einer hohen Kristallinität ungeeignet, da hierbei Entmischungseffekte und Konzentrationsquenching auftreten können. In nicht stabilen Filmen, die während des Betriebs der OLED kristallisieren, können die Korngrenzen der Kristalle als Fallenzustände agieren. Daher ist ein wichtiges Kriterium für die Entwicklung organischer Funktionsmaterialien optoelektronischer Vorrichtungen wie OLEDs die Beständigkeit des amorphen Zustandes. Thermische Beanspruchung während des Betriebes einer OLED kann zu einem Übergang des metastabilen amorphen Zustandes zum thermodynamisch stabilen Kristall führen. Dies hat weitreichende Konsequenzen für die Lebensdauer des Bauteiles. Die Korngrenzen einzelner Kristallite stellen Fehlstellen dar, an denen der Transport von Ladungsträgern zum Erliegen kommt. Ebenso führt die mit der Kristallisation einhergehende Umstrukturierung der Schichten zu einem verminderten Kontakt der Schichten untereinander und mit den Elektroden. Dies führt beim Betrieb mit der Zeit zum Auftreten von dunklen Stellen („dark spots“) und letztlich zur Zerstörung der OLED.

Der Ligand L kann optional substituiert sein, insbesondere mit funktionellen Gruppen, die den Ladungsträgertransport verbessern und/oder Gruppen, die die Löslichkeit des Metall(I)komplexes in den gängigen organischen Lösungsmitteln zur OLED-Bauteilherstellung erhöhen. Gängige organische Lösungsmittel umfassen, neben Alkoholen, Ethern, Alkanen sowie halogenierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Mesitylen, Xylol, Tetrahydrofuran, Phenetol, Propiophenon.

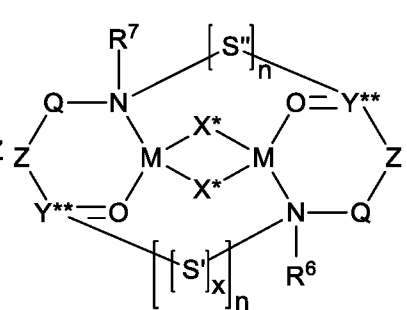
Spezielle Ausführungsformen der erfindungsgemäßen zweikernigen Metall(I)komplexe der Formel A werden durch die Verbindung der Formeln I bis IX dargestellt und im Folgenden erläutert.



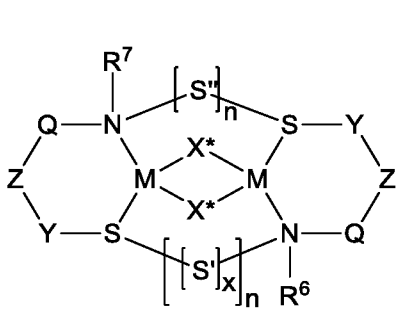
Formel I



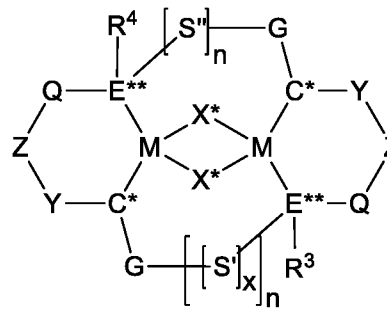
Formel II



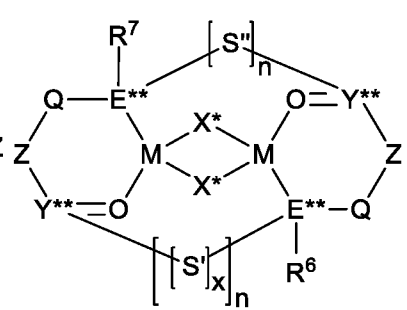
Formel III



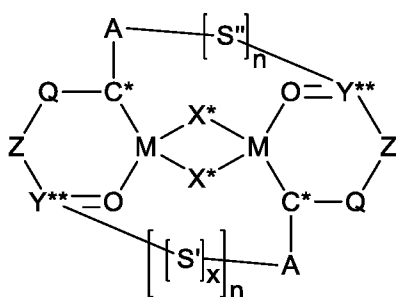
Formel IV



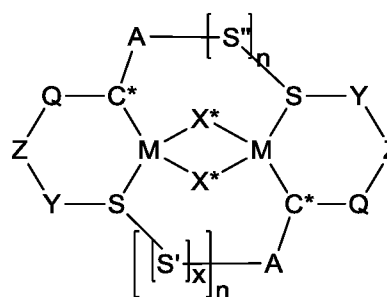
Formel V



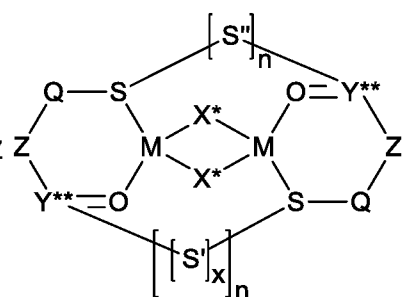
Formel VI



Formel VII



Formel VIII



Formel IX

mit:

X* = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und N₃;

M = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu und Ag;

E** = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, As und Sb;

C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom;

A und G = unabhängig voneinander Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

Q, Y und Z = unabhängig voneinander Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

Y** = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, PR, S, S(O);

Spacereinheit S'' und S' = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches jeweils die zwei Untereinheiten E∩D verbindet. Wenn das an das Metallzentrum M koordinierende Atom ein Carben-C*-Atom oder ein =O-Atom ist, ist die Spacereinheit S'' und S' nicht direkt daran gebunden, sondern über ein zusätzliches Atom A/G oder Y**. In einer Ausführungsform sind die Spacereinheiten S'' und S' bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR¹, B(R¹)₂⁻, C(R¹)₂⁻, C(R¹)₂, Si(R¹)⁻, Si(R¹)₂, C(=O), C(=NR¹), N⁻, NR¹, N(R¹)₂⁺, PR¹, P(R¹)₂⁺, AsR¹, As(R¹)₂⁺, P(=O)R¹, As(=O)R¹, P(=S)R¹, As(=S)R¹, O, S, S(R¹)⁺, Se, Te, S(=O), S(=O)₂, Se(=O), Se(=O)₂, Te(=O) oder Te(=O)₂.

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Deuterium, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, CN, CF₃, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder

CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, CF₃ oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme.

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CF₃ oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CF₃ ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

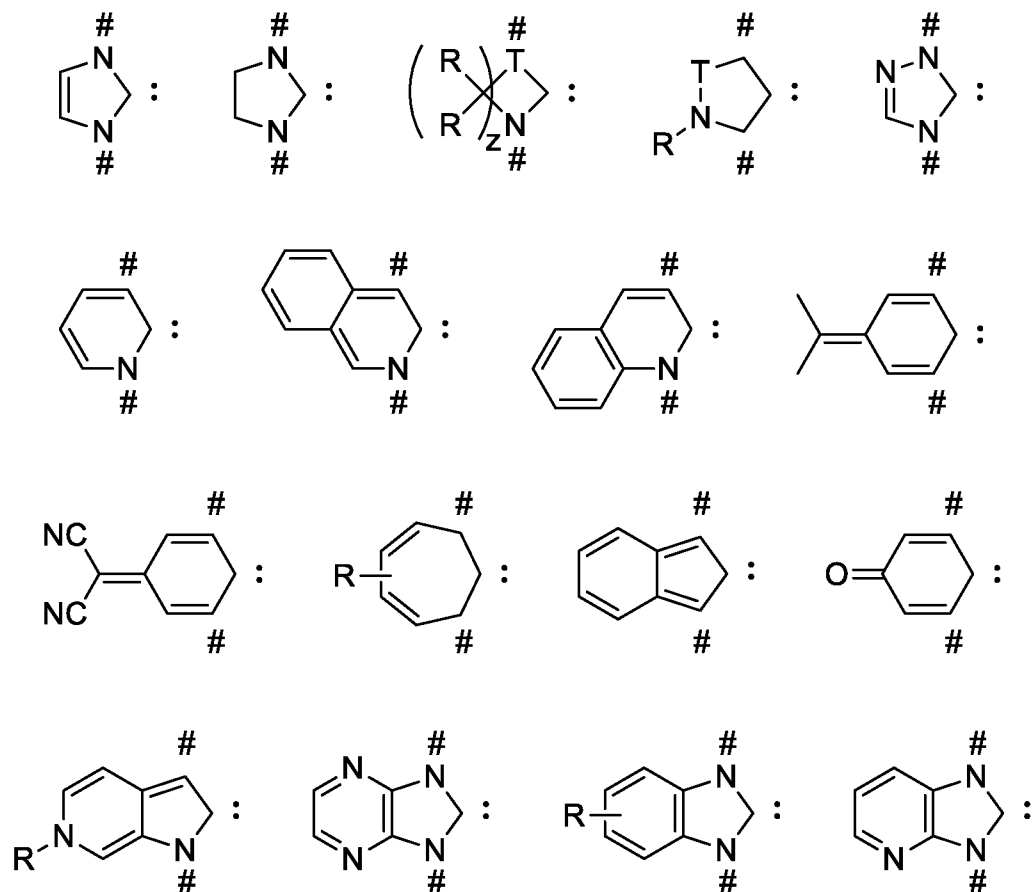
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 bis 20, insbesondere 3 bis 15, in einer Ausführungsform 4 bis 12.

x ist entweder 0 oder 1, wobei x = 0 bedeutet, dass der Spacer S' nicht vorhanden ist.

R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

R¹-R⁴, R⁶, R⁷ = jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind. Die Reste R²-R⁴, R⁶ und R⁷ können optional auch zu annelierten Ringsystemen führen.

Die Einheiten QC*A und YC*G sind in einer Ausführungsform unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



wobei die zwei Punkte „:“ für ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom stehen, das an das Metall koordiniert, und die Verknüpfung von Q mit Z und Y mit Z an einer der mit # gekennzeichneten Stellen stattfindet und somit A und G das andere Nachbaratom des Carben-Kohlenstoffatoms darstellt, das dann direkt mit der Spacereinheit S'' oder S' verbunden ist;

jedes weitere R ist unabhängig voneinander ebenfalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

T ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus CR₂, NR und SR, wobei jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und

Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkinyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

und z für die ganzen Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht.

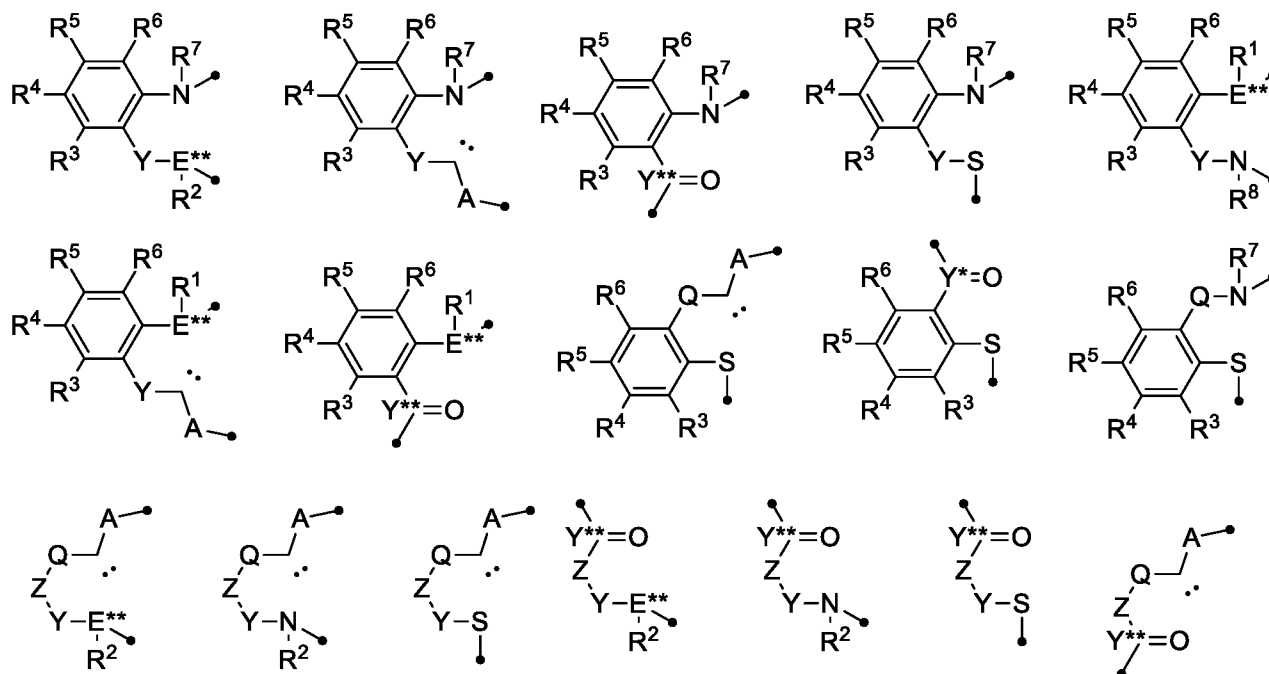
Der tetradentate Ligand L kann optional substituiert sein, insbesondere mit funktionellen Gruppen, die den Ladungsträgertransport verbessern und/oder Gruppen, die die Löslichkeit des Metall(I)komplexes in den gängigen organischen Lösungsmitteln zur OLED-Bauteilherstellung erhöhen. Gängige organische Lösungsmittel umfassen, neben Alkoholen, Ethern, Alkanen sowie halogenierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Mesitylen, Xylol, Tetrahydrofuran, Phenetol, Propiophenon.

Durch die Koordination des tetradentaten Liganden L wird die Stabilität und Rigidität des Metall(I)komplexes stark erhöht. Der große Vorteil bei der Verwendung von Kupfer als Zentralmetall ist dessen niedriger Preis, v. a. im Vergleich zu den sonst bei OLED-Emittern üblichen Metallen wie Re, Os, Ir und Pt. Zusätzlich spricht auch die geringe Toxizität des Kupfers für dessen Verwendung.

Hinsichtlich ihrer Verwendung in optoelektronischen Bauelementen zeichnen sich die erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe durch einen weiten Bereich von erzielbaren Emissionsfarben aus. Zudem ist die Emissionsquantenausbeute hoch, insbesondere größer als 50 %. Für Emitterkomplexe mit Cu-Zentralion, sind die Emissionsabklingzeiten erstaunlich kurz.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe in relativ hohen Emitterkonzentrationen ohne deutliche Quencheffekte verwendbar. Das heißt, im Emitter-Layer können Emitterkonzentrationen von 5 % bis 100 % verwendet werden.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei der Untereinheit E_nD des Liganden L in den Formeln A und I bis IX um folgende Liganduntereinheiten:



mit

E^{**} = ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, As und Sb,

$:$ = ein Carben-Kohlenstoffatom,

$\text{---}\bullet$ kennzeichnet die direkte Verbindungsstelle mit der Spacereinheit S'' und S' , wobei sowohl gleiche als auch verschiedene Untereinheiten $E \cap D$ über die Spacereinheit S'' und S' verbunden sein können (hierdurch entstehen unsymmetrische makrozyklische Liganden L),

A = unabhängig voneinander Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

Q, Y und Z = unabhängig voneinander Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

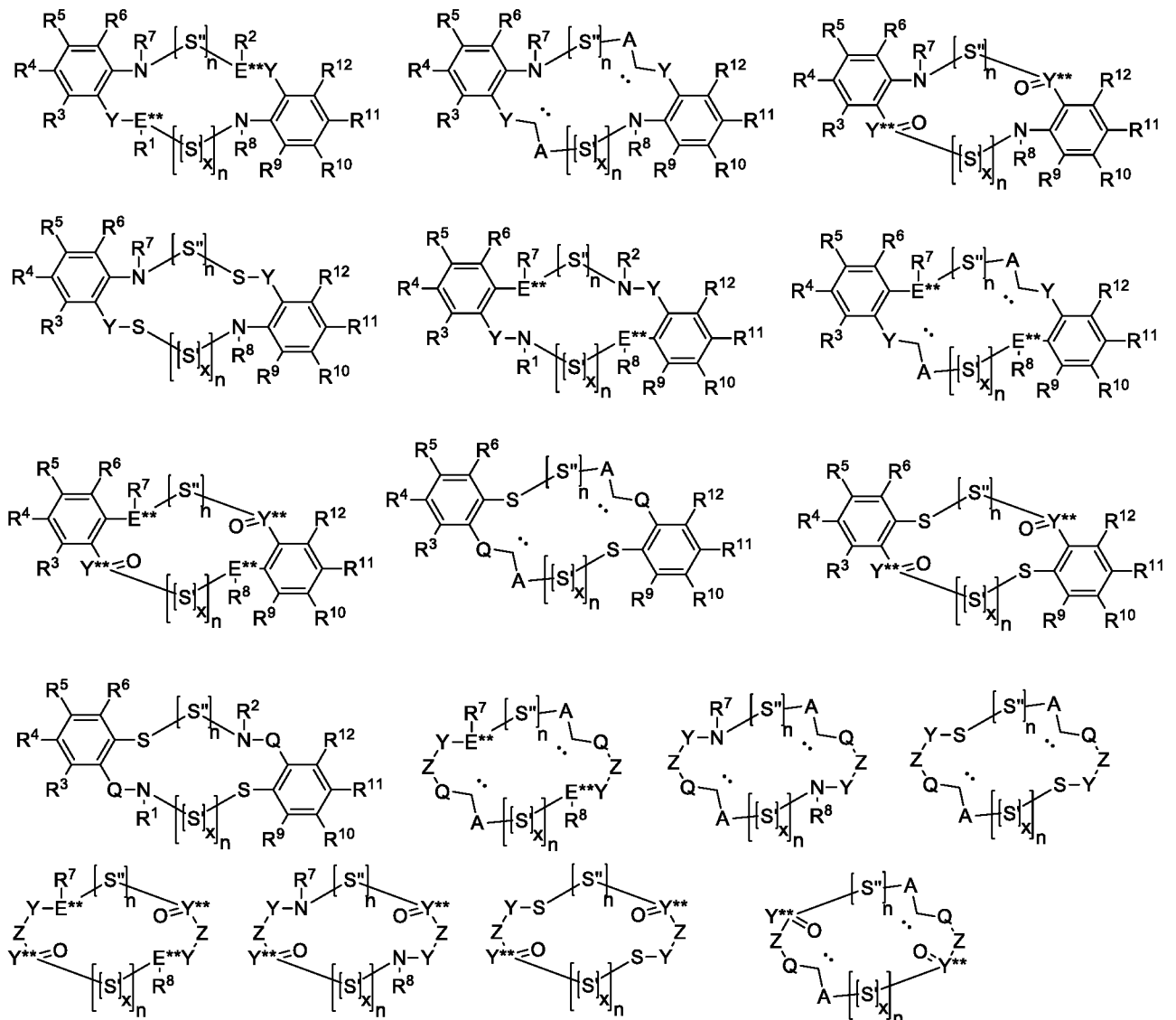
A und Q und G und Y können optional jeweils miteinander verbunden sein, sodass sich ein Imidazolidin- oder ein Imidazolderivat ausbildet und/oder mit der Einheit Z und/oder den Resten R^3 - R^8 auch zu annelierten Ringsystemen führen,

Y^{**} = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, PR, S, S(O);

R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- ($-NR_2$), Silizium- ($-SiR_3$) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

R^1 - R^8 können jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen sein und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- ($-NR_2$) oder Silizium- ($-SiR_3$) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind. R^3 - R^8 können optional auch zu annelierten Ringsystemen führen.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Liganden L in den Formeln A und I bis IX um folgende Liganden, wobei die oben aufgeführten Definitionen gelten:



Die Neutralität der Kupfer(I)-Komplexe der Formeln A bis IX wird gewährleistet, da beide Cu(I)-Ionen einfach positiv und die zwei überbrückenden Liganden X, die jeweils an beide Cu(I)-Ionen gebunden sind, einfach negativ geladen sind. Die erfindungsgemäßen zweikernigen neutralen Kupfer(I)-Komplexe weisen demgemäß zwei einfach negativ geladene überbrückende Liganden X und einen neutralen tetradentaten Liganden L, der über je zwei Donoratome der zwei gleichen oder verschiedenen Untereinheiten E[∩]D an ein Cu(I)-Ion koordiniert, auf.

Die Liganden X sind insbesondere monoanionische überbrückende Liganden, die jeweils an beide Metall(I)-Ionen gebunden sind. Die zwei Untereinheiten E[∩]D des tetradentaten Liganden L sind bidentat, weisen also zwei Koordinationsstellen auf, und koordinieren mit beiden Koordinationsstellen an dasselbe Metall M^{<1>} oder M^{<2>}.

Geeignete monoanionische Liganden X sind ausgewählt aus Cl, Br und I, Azid, Alkylalkinylen, wie z. B. Methyl-C≡C⁻, tert-Butyl-C≡C⁻, Aryl- bzw. Heteroarylalkinylen, wie z. B. Phenyl-C≡C⁻, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, iso-Propanthiolat, tert-Thiobutylat, Thiophenolat. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen insbesondere C1–C20-Alkylgruppen, insbesondere C1–C10-Alkylgruppen, insbesondere C1–C4-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel A und I bis X bzw. die oben aufgeführten Ausführungsformen werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung als aktive Komponente verwendet. Aktive Komponenten sind generell die organischen, metallorganischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Insbesondere als Emissionsmaterialien zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Eigenschaften, wie im Folgenden noch näher ausgeführt wird. Eine Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel A in einer Emissionsschicht.

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, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge Generation Layers) und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel A enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese insbesondere 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 eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigen. Insbesondere können

Dreischichtsysteme vorteilhaft sein, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

Wenn die Verbindung gemäß Formel A als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie insbesondere in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel A und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Vol.-%, in einer Ausführungsform zwischen 2 und 90 Vol.-%, in einer weiteren Ausführungsform zwischen 4 und 85 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel A bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Vol.-%, in einer Ausführungsform zwischen 98 und 10 Vol.-%, insbesondere zwischen 96 und 15 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 20 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Da die Verbindungen gemäß Formel A im Allgemeinen hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen, eignen sie sich weiterhin auch zum Einsatz als Reinschicht ohne die Verwendung eines Matrixmaterials. Somit enthält die emittierende Schicht in einer Ausführungsform ausschließlich die Verbindung gemäß Formel A, d. h. in einer Konzentration von 100%, und somit keinerlei weiteres Matrixmaterial.

Geeignete Matrixmaterialien sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der DE 102008033943 A, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der DE 102008036982, WO 07/063754 oder WO 08/056746, oder Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder gemäß der DE 102007053771. Es kann auch vorteilhaft sein, eine Mischung aus mehreren Matrixmaterialien als gemischte Matrix für die Verbindung gemäß Formel A zu verwenden. In einer Ausführungsform hat eine Komponente der Matrix dann elektronenleitende Eigenschaften, ist also beispielsweise ein aromatisches Keton oder ein Triazinderivat, und die andere Komponente der Matrix hat lochleitende Eigenschaften, ist also beispielsweise ein Carbazolderivat oder ein Arylamin.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung der Formel A als Co-Host für eine weitere lumineszierende Verbindung, die bei längerer Wellenlänge emittiert, verwendet. Dabei können als lumineszierende Verbindung, welche bei längerer Wellenlänge emittiert, generell alle

lumineszierende Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik bekannt sind, verwendet werden. So kann eine Verbindung der Formel A, welche im blauen Bereich emittiert, als Co-Host für eine grün lumineszierende Verbindung eingesetzt werden und eine Verbindung, welche im grünen Bereich emittiert, als Co-Host für eine rot lumineszierende Verbindung. Als weiterer Co-Host wird in einer Ausführungsform ein elektronenleitendes Matrixmaterial eingesetzt. Ein solcher Device-Aufbau ist beispielsweise allgemein in der Anmeldung DE 102008063470 A1 offenbart.

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

Die Erfindung betrifft auch eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, bei der eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapor Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapor Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

Weiterhin betrifft die Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, bei der eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, insbesondere LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder InkJet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Da die Verbindungen gemäß Formel A im Allgemeinen eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln aufweisen, eignen sie sich gut für die Verarbeitung aus Lösung. Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel A bzw. die oben aufgeführten Ausführungsformen angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die Verbindungen gemäß Formel A weisen sowohl eine hohe thermische Stabilität auf und sind neutral, eignen sich also gut für die Verarbeitung aus der Gasphase, weisen aber auch eine hohe Löslichkeit in einer großen Bandbreite organischer Lösemittel auf und sind daher auch sehr gut für die Verarbeitung aus Lösung geeignet.

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel A als emittierende Materialien weisen eine exzellente Lebensdauer auf.

3. Es sind blau lumineszierende Komplexe zugänglich, welche eine tiefblaue Emissionsfarbe und bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine hohe Lebensdauer aufweisen. Dies ist ein Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik, da bislang bei blau phosphoreszierenden Vorrichtungen noch Verbesserungsbedarf hinsichtlich der Farbkoordinaten und insbesondere der Lebensdauer gab.

Die zweizählige Untereinheit E \cap D und/oder die Spacereinheit S'' oder S' kann an geeigneten Stellen mit mindestens einer Funktions-Gruppe FG substituiert sein. So können sich direkte C_{FG}-C_{E \cap D} Bindungen bilden, wobei C_{E \cap D} ein C-Atom des E \cap D Liganden darstellt und C_{FG} ein C-Atom der Funktions-Gruppe. Ist das anbindende Atom ein Stickstoffatom, so ergeben sich N_{FG}-C_{E \cap D} Bindungen, wobei N_{FG} für das Stickstoffatom steht. Andererseits kann die Funktions-Gruppe über eine Brücke an den E \cap D Liganden angeknüpft werden, wobei sich z. B. Ether-, Thioether-, Ester-, Amid-, Methylen-, Silan-, Ethylen-, Ethin-Brücken anbieten. Damit können sich als Brücken beispielsweise folgende Funktionen ergeben: C_{FG}-O-C_{E \cap D}, C_{FG}-S-C_{E \cap D}, C_{FG}-C(O)-O-C_{E \cap D}, C_{FG}-C(O)-NH-C_{E \cap D}, C_{FG}-CH₂-C_{E \cap D}, C_{FG}-SiR'₂-C_{E \cap D}C_{N^{*}E}, C_{FG}-CH=CH-C_{E \cap D}, C_{FG}-C \equiv C-C_{E \cap D}, N_{FG}-CH₂-C_{E \cap D}.

Die Verfahren zur Verknüpfung der Funktionsgruppe an den E \cap D Ligand und/oder die Spacereinheit S'' oder S', entweder direkt oder über eine Brücke, sind dem Fachmann bekannt (Suzuki-, Still-, Heck-, Sonogashira-, Kumada-, Ullmann-, Buchwald-Hartwig-Kupplung sowie deren Varianten; (Thio)Veretherung, Veresterung, nucleophile und elektrophile Substitutionen am sp³-Kohlenstoff oder Aromaten, usw.). Beispielsweise illustriert der in der Literatur beschriebene Ligand (4,4'-Bis(5-(hexylthio)-2,2'-bithien-5'-yl)-2,2'-bipyridine) die Möglichkeit einer Anbindung eines elektronenleitenden Substituenten an einen bpy Liganden mittels einer Stille Kupplung (C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, ACS Nano 2009, 3, 3103).

In einer besonderen Ausführungsform kann der Rest R in den Formeln A bis IX auch ein elektronenleitender, lochleitender oder die Löslichkeit erhöhender Substituent sein.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Metall(I)komplexes. Dieses erfindungsgemäße Verfahren weist den Schritt des Durchführens einer Reaktion des tetradentaten Liganden L mit M(I)X auf, wobei

M = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu und Ag,

X = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und N₃,

L = ein tetradentater Ligand, zusammengesetzt aus zwei gleichen oder verschiedenen Untereinheiten E∩D, die über eine Spacereinheit S'' und optional S' verbunden sind, mit

E = RE* (wenn E* = N, P, As, Sb) oder E* (wenn E* = C*, O, S) mit E* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C*, O, S, As und Sb mit C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom und R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

D = RD* (wenn D* = N, P, As, Sb) oder D* (wenn D* = C*, O, S) mit D* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C*, O, S, As und Sb mit C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom und R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

wobei D und E verschieden voneinander sind

„∩“ = eine dreiteilige Einheit aus Q, Y und Z, die miteinander verbunden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und weitere allgemein bekannte Donor- und

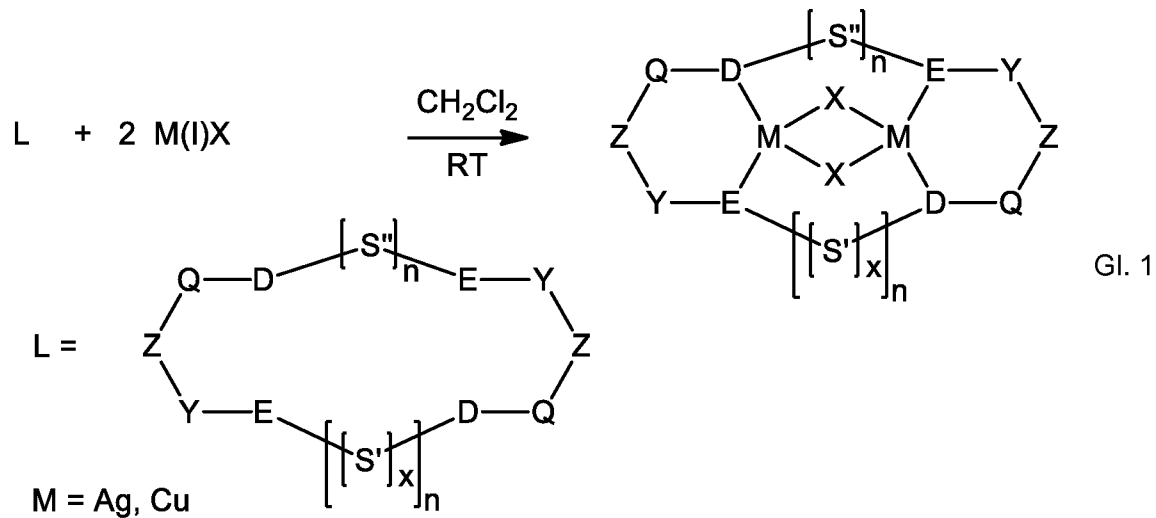
Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind. R ist unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- ($-\text{NR}_2$), Silizium- ($-\text{SiR}_3$) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen bzw. substituierte Alkyl- (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (auch verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind.

Der optional am Liganden L vorhandene mindestens eine Substituent zur Erhöhung der Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln und/oder zur Verbesserung des Ladungsträgertransports ist weiter unten beschrieben.

Die Reaktion wird in einer Ausführungsform in Dichlormethan (DCM) durchgeführt, wobei auch andere organische Lösungsmittel wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid oder Ethanol verwendet werden können. Durch die Zugabe von Diethylether oder Hexan oder Methyl-tert-butylether oder Pentan oder Methanol oder Ethanol oder Wasser zum gelösten Produkt kann ein Feststoff gewonnen werden. Letzteres kann durch Fällung oder Eindiffusion oder in einem Ultraschall-Bad durchgeführt werden.

Bei der Reaktion von tetradentaten L-Liganden mit M(I)X ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), insbesondere in Dichlormethan (DCM), insbesondere bei Raumtemperatur, entsteht der zweikernige 2:1-Komplex $\text{M}_2\text{X}_2\text{L}$, in dem jedes Metallatom durch je eine Untereinheit E \cap D des tetradentaten Liganden L zweifach koordiniert sowie durch die beiden Halogenid-Anionen überbrückt wird (Gl. 1).

Die Stabilität des hier beschriebenen Komplexes ist durch Verwendung eines tetradentaten Liganden L sehr groß (erkennbar beispielsweise durch Absorptions- und Emissionsmessungen des Komplexes in Lösung und als Filme) und zusätzlich die Rigidität des Komplexes stark erhöht. Der Komplex kann durch Fällen mit Et_2O als weißes, gelbes oder rotes mikrokristallines Pulver isoliert werden. Einkristalle können durch langsames Eindiffundieren von Et_2O in die Reaktionslösung erhalten werden. Sobald die Komplexe als Pulver oder Kristalle vorliegen, sind sie in gängigen organischen Lösungsmitteln teilweise schwer löslich bis unlöslich. Insbesondere bei niedrigen Löslichkeiten wurden Komplexe nur durch Elementar- und Röntgenstrukturanalysen identifiziert.



Hierbei handelt es sich um die oben aufgeführte allgemeine Formel A.

Substituenten zur Einführung unterschiedlicher Funktionalitäten

Die oben genannten Substituenten zur Einführung unterschiedlicher Funktionalitäten über die verschiedenen Liganden (beispielsweise Loch- und/oder Elektronenleiter) zur Gewährleistung eines guten Ladungsträgertransports können entweder einfach oder mehrfach am L-Liganden gebunden sein. Es können identische oder unterschiedliche Funktions-Gruppen verwendet werden. Die Funktions-Gruppen können symmetrisch oder unsymmetrisch vorhanden sein.

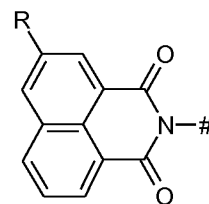
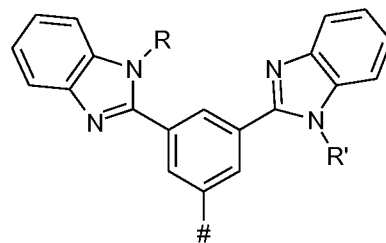
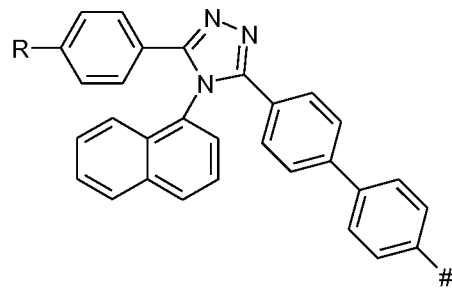
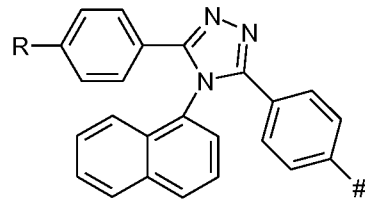
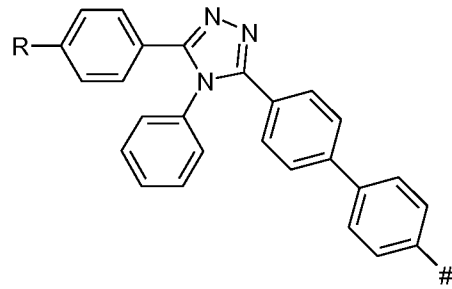
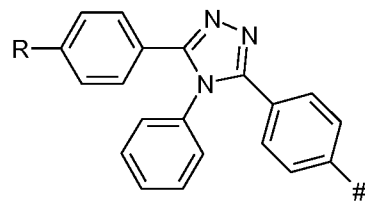
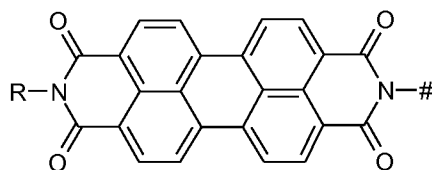
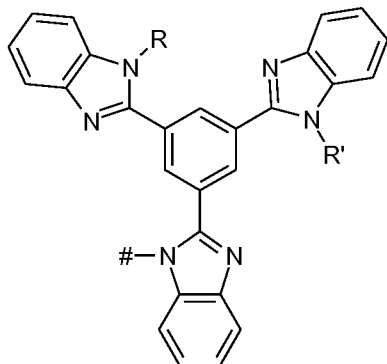
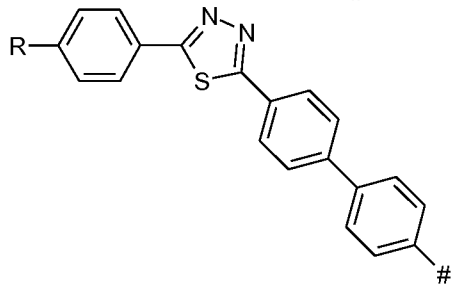
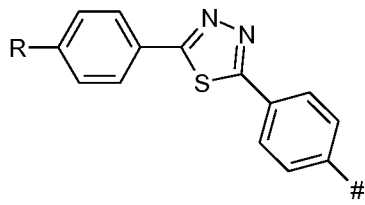
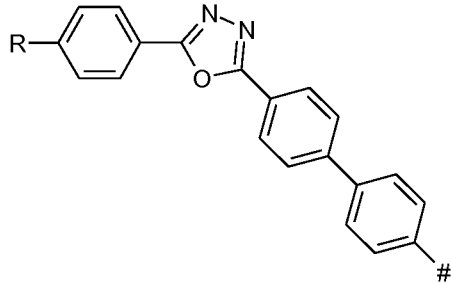
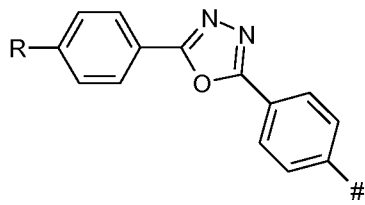
Elektronenleiter

Da es sich bei den Elektronenleiter-Materialien ausschließlich um aromatische Verbindungen handelt, ist eine Substitution mithilfe einer der gängigen Kupplungsreaktionen möglich. Als Kupplungsreaktionen kommen z. B. die Suzuki-, Still-, Heck-, Sonogashira-, Kumada-, Ullmann-, Buchwald-Hartwig-Kupplung sowie deren Varianten zu Einsatz.

Dabei geht man von einem mit Halogenid (Cl, Br, I), insbesondere Br, substituierten E \cap D-Liganden aus und setzt diesen mit dem entsprechenden, mit einer geeigneten Abgangsgruppe substituierten Elektronenleiter-Material um. Vorteilhaft ist die Durchführung einer Suzuki-Kupplung unter Verwendung der entsprechenden Arylboronsäuren und -estern, sowie die Buchwald-Hartwig-Kupplung für die Knüpfung von Aryl-N-Bindungen. Abhängig von den Funktions-Gruppen können auch weitere, gängige Verknüpfungsreaktionen angewandt werden, z. B. über eine Brücke zwischen Funktions-Gruppe FG und L-Ligand. Bei Anwesenheit von -OH Gruppen kommen hier z. B. Veresterungen und Etherbildung in Frage, bei -NH₂ Gruppen Imin- und Amidbildung, bei -COOH Gruppen Esterbildung. Entsprechend muss das Substitutionsmuster des L-Ligand

angepasst werden. Die entsprechenden Verfahren zur Anbringung der Funktions-Gruppen FG sind dem Fachmann bekannt.

Als Elektronentransport-Substituenten können beispielsweise folgende Gruppen verwendet werden (Verknüpfung findet an der mit # gekennzeichneten Stelle statt):



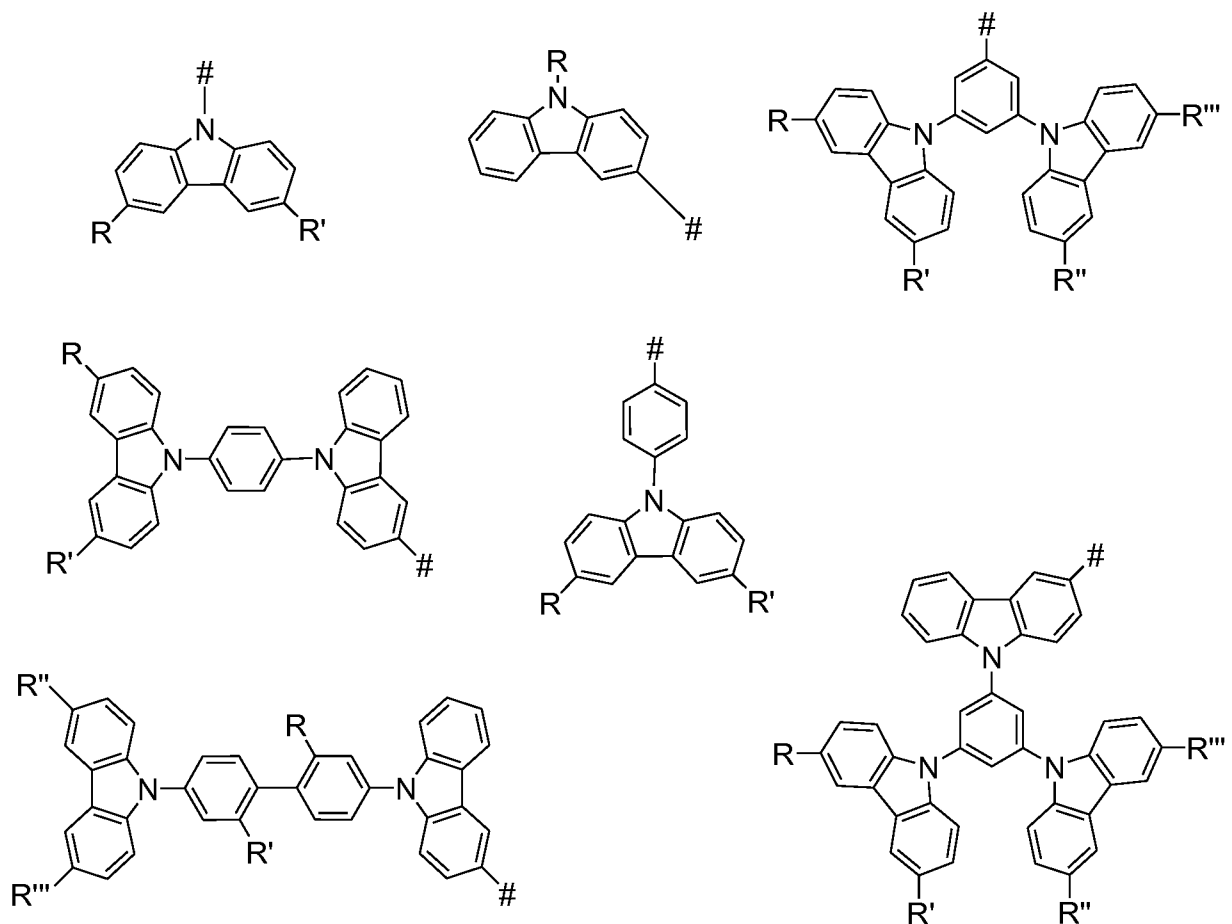
Bei den Substituenten R und R' handelt es sich um einen Alkyl-Rest [CH₃-(CH₂)_n-] (n = 0 – 20), der auch verzweigt oder mit Halogenen (F, Cl, Br, I) substituiert sein kann, oder um einen Aryl-Rest (insbesondere Phenyl), der mit Alkyl-Gruppen, Halogenen (F, Cl, Br, I), Silan- (-SiR'''₃) oder Ethergruppen -OR''' (R''' definiert wie R; die hier verwendeten Substituenten entsprechen nicht

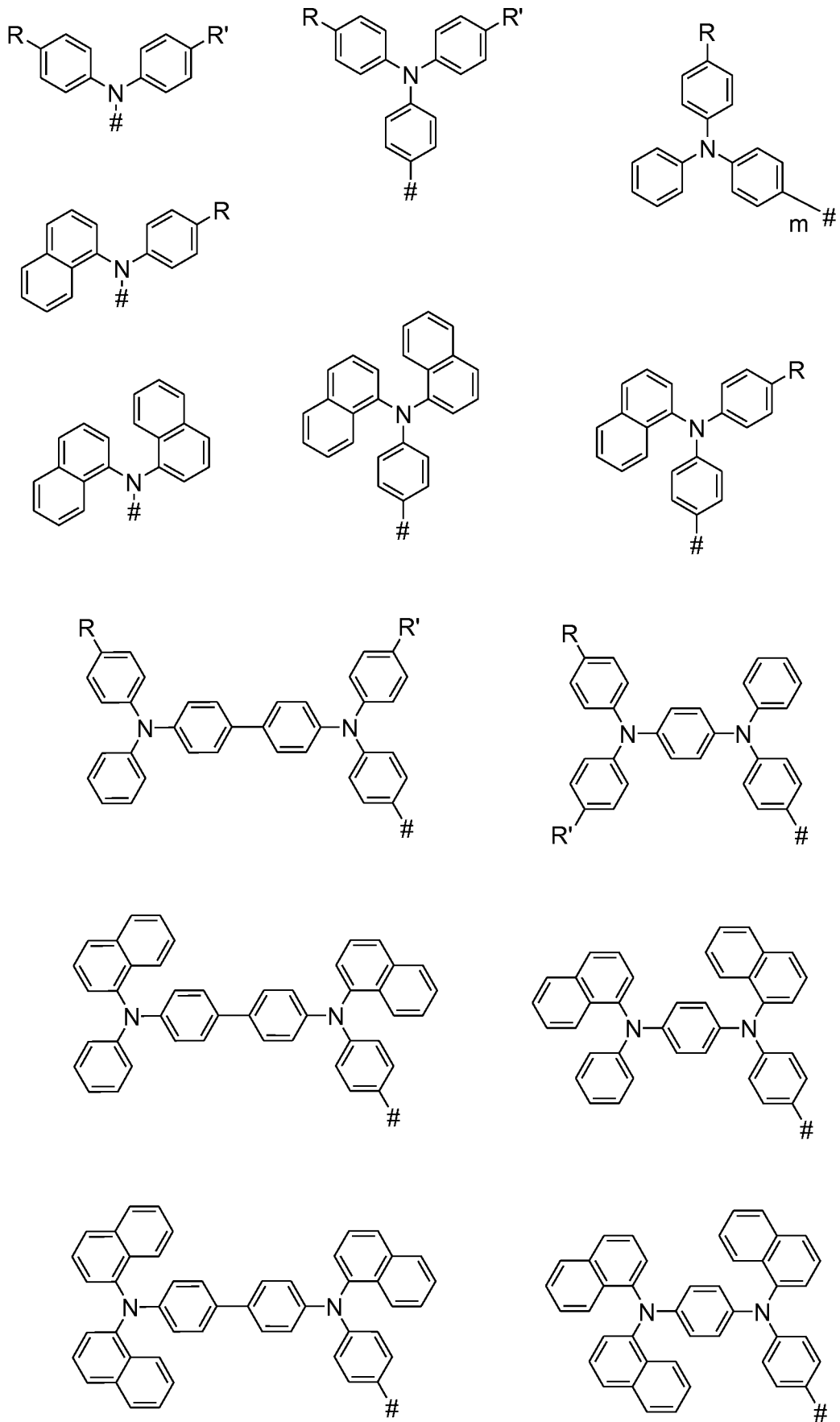
notwendiger Weise den Substituenten R und/oder R' der Formel A oder der Formeln I bis IX) substituiert sein kann. Ebenso kann es sich bei R um ungesättigte Gruppen wie Alkenyl- und Alkynyl-Gruppen handeln, die wiederum mit Alkyl-Gruppen, Halogenen (F, Cl, Br, I), Silan- (-SiR''₃) oder Ethergruppen -OR'' (R'' definiert wie R) substituiert sein können.

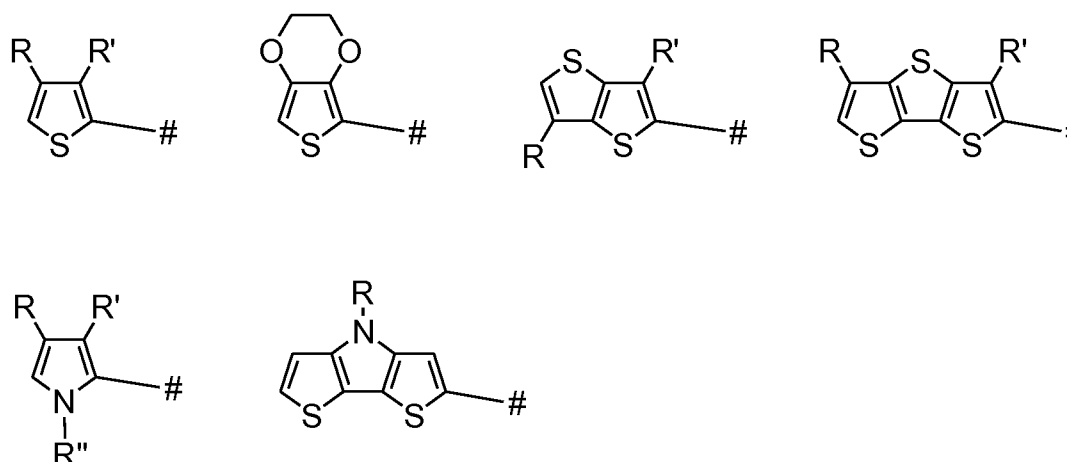
Lochleiter

Für den Lochleiter gelten analog die gleichen Aussagen wie für die Elektronenleiter. Auch hier wird die Verknüpfung des Lochleiters an den L-Liganden am einfachsten durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen verwirklicht; weitere Verknüpfungen, auch über eine Brücke, sind ebenfalls möglich.

Als Lochtransport-Substituenten können beispielsweise folgende Gruppen verwendet werden (Verknüpfung findet an der mit # gekennzeichneten Stelle statt):







Bei den oben gezeigten Substituenten R, R' und R'' handelt es sich um einen Alkyl-Rest [CH₃-(CH₂)_n] (n = 0 – 20), der auch verzweigt oder mit Halogenen (F, Cl, Br, I) substituiert sein kann, oder um einen Aryl-Rest (insbesondere Phenyl), der mit Alkyl-Gruppen, Halogenen (F, Cl, Br, I), Silan- (-SiR''')₃) oder Ethergruppen -OR''' (R''' definiert wie R; die oben für die Lochtransport-Substituenten verwendeten Substituenten entsprechen nicht notwendiger Weise den Substituenten R und/oder R' der Formel A oder der Formeln I bis IX) substituiert sein kann. Ebenso kann es sich bei R um ungesättigte Gruppen wie Alkenyl- und Alkynyl-Gruppen handeln, die wiederum mit Alkyl-Gruppen, Halogenen (F, Cl, Br, I), Silan- (-SiR''')₃) oder Ethergruppen -OR'' (R'' definiert wie R) substituiert sein können.

Zur Verwendung der Metall(I)-Komplexe als selbstkatalysierende Emittermaterialien zur Erzielung einer Quervernetzung mit einem zweiten Reaktanden können solche Funktionalitäten in der Peripherie des L-Liganden angebracht werden, die mit der entsprechend komplementären funktionellen Einheit des zweiten Reaktanden eine durch den Metall(I)-Komplex katalysierte Quervernetzung und somit Immobilisierung ermöglichen. Zusätzlich sorgt diese Quervernetzung für eine Stabilisierung und Fixierung der geometrischen Struktur der Metallkomplexe, wodurch eine Bewegung der Liganden und somit eine Strukturänderung der angeregten Moleküle verhindert und eine Effizienzminderung durch strahlungslose Relaxationspfade wirkungsvoll unterbunden wird. Beispielhaft für eine selbstkatalysierte Quervernetzungsreaktion ist die Kupfer-katalysierte Click-Reaktion zwischen einem terminalen oder aktivierten Alkin als erster Click-Gruppe und einem Azid als zweiter Click-Gruppe. Da der Metallkomplex-Emitter in dieser Ausführungsform mindestens zwei Alkin-Einheiten tragen muss, sind mindestens zwei der Untereinheiten D, E, Q, Y, Z in einer Ausführungsform mit mindestens je einer der oben genannten funktionellen Gruppe zur Erzielung einer Quervernetzung substituiert, während die für die Quervernetzung nicht aktiven übrigen Untereinheiten D, E, Q, Y, Z, die nicht mit mindestens je einer der oben genannten funktionellen Gruppe zur Erzielung einer Quervernetzung substituiert sind, optional mit einer anderen der oben

genannten funktionellen Gruppe zur Erhöhung der Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln und/oder zur Verbesserung des Ladungsträgertransports substituiert sein kann. Somit können unterschiedliche Funktionalitäten über die Peripherie der verschiedenen Liganden eingeführt werden (beispielsweise je eine Lochtransport- und Elektrontransport-Einheit zur Erzielung eines optimalen Ladungsträgertransports und/oder ein Substituent zur Erhöhung der Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln und/oder eine funktionelle Gruppe zur Erzielung einer Quervernetzung), wodurch eine sehr flexible Anpassung und Modifizierung der Metall(I)-Komplexe möglich ist.

Löslichkeit

Bei der Herstellung von opto-elektronischen Bauteilen mittels nass-chemischer Prozesse ist es vorteilhaft, die Löslichkeit gezielt einzustellen. Hierdurch kann das Auf- bzw. Anlösen einer bereits aufgetragenen Schicht vermieden werden. Durch das Einbringen spezieller Substituenten können die Löslichkeitseigenschaften stark beeinflusst werden. Dadurch ist es möglich, orthogonale Lösungsmittel zu verwenden, die jeweils nur die Substanzen des aktuellen Verarbeitungsschrittes lösen, aber nicht die Substanzen der darunter liegenden Schicht(en). Zu diesem Zweck können die Substituenten R^1 - R^{12} so gewählt werden, dass sie eine Abstimmung der Löslichkeiten erlauben. Folgende Möglichkeiten zur Auswahl entsprechender Substituenten sind gegeben:

Löslichkeit in unpolaren Medien

Unpolare Substituenten R^1 - R^{12} erhöhen die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und erniedrigen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. Unpolare Gruppen sind z. B. Alkylgruppen $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-]$ ($n = 1 - 30$), auch verzweigte oder zyklische, substituierte Alkylgruppen, z. B. mit Halogenen. Hierbei sind besonders hervorzuheben: teil- oder perfluorierte Alkylgruppen sowie perfluorierte Oligo- und Polyether, z. B. $[-(\text{CF}_2)_2-\text{O}]_n-$ und $(-\text{CF}_2-\text{O})_n-$ ($n = 2 - 500$). Weitere unpolare Gruppen sind: Ether $-\text{OR}^*$, Thioether $-\text{SR}^*$, unterschiedlich substituierte Silane $\text{R}^*_3\text{Si}-$ ($\text{R}^* = \text{Alkyl oder Aryl}$), Siloxane $\text{R}^*_3\text{Si}-\text{O}-$, Oligosiloxane $\text{R}^{**}(-\text{R}_2\text{Si}-\text{O})_n-$ ($\text{R}^{**} = \text{R}^*$, $n = 2 - 20$), Polysiloxane $\text{R}^{**}(-\text{R}^*_2\text{Si}-\text{O})_n-$ ($n > 20$); Oligo/polyphosphazene $\text{R}^{**}(-\text{R}^*_2\text{P}=\text{N}-)_n-$ ($n = 1 - 200$).

Löslichkeit in polaren Medien

Polare Substituenten R^1 - R^{12} erhöhen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. Diese können sein:

- Alkohol-Gruppen: $-\text{OH}$
- Carbonsäure-, Phosphonsäure-, Sulfonsäure-Reste sowie deren Salze und Ester ($\text{R}^* = \text{H, Alkyl, Aryl, Halogen}$; Kationen: Alkalimetalle, Ammonium-Salze):

$-\text{COOH}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{P}(\text{S})(\text{OH})_2$, $-\text{S}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{COOR}^*$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^*)_2$, $-\text{P}(\text{S})(\text{OR}^*)_2$, $-\text{S}(\text{O})(\text{OR}^*)_2$, $-\text{CONHR}^*$, $-\text{P}(\text{O})(\text{NR}^*_2)_2$, $-\text{P}(\text{S})(\text{NR}^*_2)_2$, $-\text{S}(\text{O})(\text{NR}^*_2)_2$

- Sulfoxide: $-\text{S}(\text{O})\text{R}^*$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^*$
- Carbonylgruppen: $-\text{C}(\text{O})\text{R}^*$
- Amine: $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}^*_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$,
- Hydroxylamine $=\text{NOR}^*$
- Oligoester, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{O}-)_n$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ ($n = 2 - 200$)
- Positiv geladene Substituenten: z. B. Ammonium-Salze $-\text{N}^+\text{R}^*_3\text{X}^-$, Phosphonium-Salze $-\text{P}^+\text{R}^*_3\text{X}^-$
- Negativ geladene Substituenten, z. B. Borate $-(\text{BR}^*_3)^-$, Aluminate $-(\text{AlR}^*_3)^-$ (als Kation kann ein Alkalimetall oder Ammoniumion fungieren).

Optional kann das Darstellungsverfahren den Schritt umfassen, dass der Ligand L mit mindestens einem der oben genannten Substituenten zur Erhöhung der Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel substituiert wird, wobei der Substituent in einer Ausführungsform der Erfindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus:

- langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Alkylketten einer Länge von C1 bis C30,
- langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Alkoxyketten einer Länge von C1 bis C30,
- verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Perfluoralkylketten einer Länge von C1 bis C30, und
- kurzkettigen Polyethern.

Optional kann das Darstellungsverfahren den Schritt umfassen, dass der Ligand L mit mindestens einer der o. g. funktionellen Gruppe zur Verbesserung des Ladungsträgertransports substituiert wird, wobei die funktionelle Gruppe an einer Untereinheit $\text{E}\cap\text{D}$ gleich oder verschieden sein kann von der funktionellen Gruppe an der anderen Untereinheit $\text{E}\cap\text{D}$, insbesondere verschieden, wobei der Substituent in einer Ausführungsform der Erfindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Elektronenleiter und Lochleiter.

Erfindungsgemäß sind auch Metall(I)komplexe, die durch ein derartiges Syntheseverfahren herstellbar sind.

Die Metall(I)komplexe der Formel A können erfindungsgemäß als Emitter-Materialien in einer Emitterschicht eines Licht-emittierenden optoelektronischen Bauelements eingesetzt werden.

Die Metall(I)komplexe der Formel A können erfindungsgemäß auch als Absorber-Materialien in einer Absorberschicht eines optoelektronischen Bauelements eingesetzt werden.

Unter der Bezeichnung „optoelektronische Bauelemente“ werden insbesondere verstanden:

- Organische Licht-emittierende Bauteile (organic light emitting diodes, OLEDs)
- Licht-emittierende elektrochemische Zellen (light emitting electrochemical cells, LECs, LEECs),
- OLED-Sensoren, insbesondere in nicht hermetisch nach außen abgeschirmten Gas- und Dampf-Sensoren,
- organische Solarzellen (organic solar cells, OSCs, organic photovoltaics, OPVs),
- Organische Feldeffekttransistoren und
- Organische Laser.

Der Anteil des Metall(I)komplexes in der Emitter- oder Absorber-Schicht in einem derartigen optoelektronischen Bauelement beträgt in einer Ausführungsform der Erfindung 100 %. In einer alternativen Ausführungsform beträgt der Anteil des Metall(I)komplexes in der Emitter- oder Absorber-Schicht 1 % bis 99 %.

Vorteilhafter Weise beträgt die Konzentration des Metall(I)komplexes als Emitter in optischen Licht emittierenden Bauelementen, insbesondere in OLEDs, zwischen 5 % und 80 %.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch optoelektronische Bauelemente, die einen hier beschriebenen Metall(I)komplex aufweisen. Dabei kann das optoelektronische Bauelement ausgeformt sein als ein organisch lichtemittierendes Bauelement, eine organische Diode, eine organische Solarzelle, ein organischer Transistor, als eine organische Licht-emittierende Diode, eine Licht-emittierende elektrochemische Zelle, ein organischer Feldeffekttransistor und als ein organischer Laser.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines optoelektronischen Bauelements, wobei ein erfindungsgemäßer Metall(I)komplex der hier beschriebenen Art verwendet wird. Bei diesem Verfahren wird insbesondere ein erfindungsgemäßer Metall(I)komplex auf einen Träger aufgebracht. Dieses Aufbringen kann nass-chemisch, mittels kolloidaler Suspension oder mittels Sublimation erfolgen, insbesondere nass-chemisch. Das Verfahren kann die folgenden Schritte aufweisen:

Aufbringung eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten ersten Emitterkomplexes auf einen Träger, und Aufbringung eines in einem zweiten Lösungsmittel gelösten zweiten Emitterkomplexes

auf den Träger;

wobei der erste Emitterkomplex nicht in dem zweiten Lösungsmittel löslich ist und der zweite Emitterkomplex nicht in dem ersten Lösungsmittel löslich ist; und wobei der erste Emitterkomplex und/oder der zweite Emitterkomplex ein erfindungsgemäßer Metall(I)komplex ist. Das Verfahren kann weiterhin den folgenden Schritt aufweisen: Aufbringung eines in dem ersten Lösungsmittel oder in einem dritten Lösungsmittel gelösten dritten Emitterkomplexes auf den Träger, wobei der dritte Metall(I)komplex ein erfindungsgemäßer Metall(I)komplex ist. Erstes und zweites Lösungsmittel sind dabei nicht identisch.

Die Erfindung betrifft in einem Aspekt ein Verfahren zur Veränderung der Emissions- und/oder Absorptionseigenschaften eines elektronischen Bauelements. Dabei wird ein erfindungsgemäßer Metall(I)komplex in ein Matrixmaterial zur Leitung von Elektronen oder Löchern in ein optoelektronisches Bauelement eingebracht.

Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Metall(I)komplexes, insbesondere in einem optoelektronischen Bauelement, zur Umwandlung von UV-Strahlung oder von blauem Licht in sichtbares Licht, insbesondere in grünes (490–575 nm), gelbes (575–585 nm), oranges (585–650 nm) oder rotes Licht (650–750 nm) (Down-Konversion).

In einer Ausführungsform ist die optoelektronische Vorrichtung eine Weißlicht-OLED, wobei der erste Emitterkomplex ein Rotlichtemitter ist, der zweite Emitterkomplex ein Grünlichtemitter ist und der dritte Emitterkomplex ein Blaulichtemitter ist. Der erste, zweite und/oder dritte Emitterkomplex ist in einer Ausführungsform ein erfindungsgemäßer Metall(I)komplex.

Die Erfindung betrifft auch ein optoelektronisches Bauelement, aufweisend ein Substrat, und mindestens eine lichtemittierende Schicht, die eine Verbindung gemäß Formel A aufweist, wobei die lichtemittierende Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

In einer Ausführungsform weist das optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel A aufweist, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird.

In einer Ausführungsform weist das optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die ausschließlich eine Verbindung gemäß Formel A in 100% Konzentration aufweist, wobei die Anode und die Kathode auf das

Substrat aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird.

In einer Ausführungsform weist das optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel A und ein Hostmaterial aufweist, dessen Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel A, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird.

In einer weiteren Ausführungsform weist das optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens je eine löcher- und elektroneninjizierende Schicht, und mindestens je eine löcher- und elektronentransportierende Schicht, und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel A und ein Hostmaterial aufweist, dessen Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel A, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht ist, und die löcher- und elektroneninjizierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht ist, und die löcher- und elektronentransportierende Schicht zwischen löcher- und elektroneninjizierende Schicht aufgebracht ist, und die lichtemittierende Schicht zwischen löcher- und elektronentransportierende Schicht aufgebracht ist.

In einer weiteren Ausführungsform weist das optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens je eine löcher- und elektroneninjizierende Schicht, und mindestens je eine löcher- und elektronentransportierende Schicht, und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel A und ein Hostmaterial aufweist, dessen Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel A, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht ist, und die löcher- und elektroneninjizierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht ist, und die löcher- und elektronentransportierende Schicht zwischen löcher- und elektroneninjizierende Schicht aufgebracht ist, und die lichtemittierende Schicht zwischen löcher- und elektronentransportierende Schicht aufgebracht ist.

Da die erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe mit unsubstituierten Liganden L in einigen organischen Lösungsmitteln z. T. schwer löslich sind, können sie ggf. nicht direkt aus diesen Lösungsmitteln verarbeitet werden. Aus diesem Grund sollten die Substanzen in einer für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen geeigneten Größe hergestellt bzw. auf diese

zerkleinert werden (< 20 nm bis 30 nm, mikrokristallines Pulver) oder mittels geeigneter Substituenten löslich gemacht werden.

Die erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe werden insbesondere aus Lösung prozessiert. Somit erfolgt die Herstellung der photoaktiven Schichten in einer Ausführungsform aus Lösung durch Spincoating oder Schlitzgießverfahren oder mit einem beliebigen Druckverfahren wie Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Ink-Jet-Druck.

Zur Erzielung einer besseren Löslichkeit in für eine OLED-Herstellung geeigneten Lösungsmitteln ist ein weiteres Ziel dieser Erfindung, die Emitter chemisch so zu verändern, dass diese in solchen Lösungsmitteln gut löslich sind. Geeignete Lösungsmittel für die OLED-Bauteilherstellung sind neben Alkoholen, Ethern, Alkanen sowie halogenierten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Mesitylen, Xylol, Tetrahydrofuran, Phenetol, Propiophenon.

Um die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe in organischen Lösungsmitteln zu verbessern, ist optional der Ligand L mit mindestens einem der oben genannten Substituenten substituiert. Der Substituent kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus:

- langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Alkylketten mit einer Länge von C1 bis C30, bevorzugt mit einer Länge von C3 bis C20, besonders bevorzugt mit einer Länge von C5 bis C15,
- langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen, Alkoxyketten einer Länge von C1 bis C30, bevorzugt mit einer Länge von C3 bis C20, besonders bevorzugt mit einer Länge von C5 bis C15,
- verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Perfluoralkylketten einer Länge von C1 bis C30, bevorzugt mit einer Länge von C3 bis C20, besonders bevorzugt mit einer Länge von C5 bis C15 und
- kurzkettigen Polyethern, wie z. B. Polymere der Form $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, mit $n < 500$. Beispiele hierfür sind Polyethylenglykole (PEG), die als chemisch inerte, wasserlösliche und nicht-toxische Polymere mit einer Kettenlänge von 3 bis 50 Wiederholungseinheiten eingesetzt werden können.

Die Alkylketten oder Alkoxyketten oder Perfluoralkylketten sind in einer Ausführungsform der Erfindung mit polaren Gruppen modifiziert, z. B. mit Alkoholen, Aldehyden, Acetale, Aminen, Amidine, Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureamide, Imide, Carbonsäurehalogenide, Carbonsäureanhydride, Ethern, Halogenen, Hydroxamsäuren, Hydrazine, Hydrazone, Hydroxylamine, Laktone, Laktame, Nitrilen, Isocyanide, Isocyanate, Isothiocyanate, Oxime,

Nitrosoaryle, Nitroalkyle, Nitroaryle, Phenole, Phosphorsäureestern und/oder Phosphonsäuren, Thiolen, Thioethern, Thioaldehyde, Thioketone, Thioacetale, Thiocarbonsäuren, Thioester, Dithiosäure, Dithiosäureester, Sulfoxide, Sulfone, Sulfonsäure, Sulfonsäureester, Sulfinsäure, Sulfinsäureester, Sulfensäure, Sulfensäureester, Thiosulfinsäure, Thiosulfinsäureester, Thiosulfonsäure, Thiosulfonsäureester, Sulfonamide, Thiosulfonamide, Sulfinamide, Sulfenamide, Sulfate, Thiosulfate, Sultone, Sultame, Trialkylsilyl- und Triarylsilyl-Gruppen sowie Trialkoxysilyl-Gruppen, die eine weitere Erhöhung der Löslichkeit zur Folge haben.

Eine sehr ausgeprägte Erhöhung der Löslichkeit wird ab mindestens einer C3-Einheit, verzweigt oder unverzweigt oder zyklisch, erreicht.

Um den Ladungsträgertransport zu den erfindungsgemäßen Metall(I)komplexen zu verbessern, ist optional der Ligand L mit mindestens einer der oben genannten funktionellen Gruppe zur Verbesserung des Ladungsträgertransports substituiert, wobei die funktionelle Gruppe an einer Untereinheit E \cap D gleich oder verschieden sein kann von der funktionellen Gruppe an der anderen Untereinheit E \cap D, insbesondere verschieden. Der Substituent kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Elektronenleiter und Lochleiter.

Die Substituenten des Liganden L der Metall(I)komplexe können an jeder Stelle der Struktur angeordnet sein.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Veränderung der Emissionsfarben der Metall(I)komplexe mittels elektronenschiebender oder -ziehender Substituenten oder mittels kondensierter N-Heteroaromaten. Die Begriffe elektronenschiebend und elektronenziehend sind dem Fachmann bekannt.

Beispiele für elektronenschiebende Substituenten sind insbesondere:

-Alkyl, -Phenyl, -CO₂(-), -O(-), -NH-Alkylgruppe, -N-(Alkylgruppe)₂, -NH₂, -OH, -O-Alkylgruppe, -NH(CO)-Alkylgruppe, -O(CO)-Alkylgruppe, -O(CO)-Arylgruppe, -O(CO)-Phenylgruppe, -(CH)=C-(Alkylgruppe)₂, -S-Alkylgruppe

Beispiele für elektronenziehende Substituenten sind insbesondere:

-Halogen, -(CO)H, -(CO)-Alkylgruppe, -(CO)O-Alkylgruppe, -(CO)OH, -(CO)Halogenid, -CF₃, -CN, -SO₃H, -NH₃(+), -N(Alkylgruppe)₃(+), -NO₂

Vorteilhafter Weise sind die elektronenschiebenden und –ziehenden Substituenten möglichst weit von der Koordinationsstelle des Liganden entfernt.

Somit kann durch geeignete Substitutionswahl innerhalb der Grundstruktur des L-Liganden ein sehr breiter Emissionsfarbbereich eingestellt werden.

Die Veränderung der Emissionsfarben der hier beschriebenen Metall(I)komplexe kann auch durch weitere Heteroatome wie N, O, S, sowie mittels kondensierter Aromaten erfolgen.

Die Verwendung kondensierter Aromaten wie beispielsweise Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl etc. ermöglicht Farbverschiebungen, zum Beispiel in den gelben bis tiefroten Spektralbereich. Die Erhöhung der Löslichkeit von Metall(I)komplexen mit kondensierten Aromaten kann ebenfalls durch Substitution(en) mit den oben beschriebenen Substituenten, langkettigen (verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen) Alkylketten einer Länge von C1 bis C30, bevorzugt mit einer Länge von C3 bis C20, besonders bevorzugt mit einer Länge von C5 bis C15, langkettigen (verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen) Alkoxyketten einer Länge von C1 bis C30, bevorzugt mit einer Länge von C3 bis C20, besonders bevorzugt mit einer Länge von C5 bis C15, langkettigen (verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen) Perfluoralkylketten einer Länge von C1 bis C30, bevorzugt mit einer Länge von C3 bis C20, besonders bevorzugt mit einer Länge von C5 bis C15 und kurz-kettigen Polyethern (Kettenlänge: 3-50 Wiederholungseinheiten) erfolgen.

In einer Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Metall(I)komplex mindestens einen Substituenten zur Erhöhung der Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel auf und/oder mindestens einen elektronenschiebenden und/oder mindestens einen elektronenziehenden Substituenten. Es ist auch möglich, dass ein die Löslichkeit verbessernder Substituent gleichzeitig entweder ein elektronenschiebender oder –ziehender Substituent ist. Ein Beispiel für einen derartigen Substituenten ist ein dialkyliertes Amin mit elektronenschiebender Wirkung über das Stickstoffatom und löslichkeits-erhöhender Wirkung durch die langkettigen Alkylgruppen.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Metall(I)komplexe als mikrokristalline Pulver können mehrere Techniken angewandt werden (A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* 2001, 35, 32):

Bottom-Up-Prozesse zur Synthese von mikrokristallinem Pulver:

- schnelle Injektion der Reaktionslösung in einen großen Überschuss eines geeigneten Fällungsmittel (z. B. Pentan, Diethylether). (Y. Sun, K. Ye, H. Zhang, J. Zhang, L. Zhao, B. Li, G. Yang, B. Yang, Y. Wang, S.-W. Lai, C.-M. Che, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5738)
- Feine Zerstäubung der Reaktionslösung in einer Vakuumkammer, eventuell unter erhöhter Temperatur (Sprühtrocknung). Dabei verdampft das Lösungsmittel und der Komplex bleibt in feinverteilter Form zurück.
- Im Gefriertrocknungsverfahren werden die Tropfen der Reaktionslösung in einem Kühlmittel (z. B. flüssiger Stickstoff) dispergiert, wobei das Material gefriert. Anschließend wird es im festen Zustand getrocknet.
- Co-Abscheidung der Komplexe und des Matrixmaterials auf dem Substrat direkt aus der Reaktionslösung.
- Synthese im Ultraschall-Bad.

Top-Down-Prozesse zur Zerkleinerung der Substanzen:

- Zerkleinerung durch Hochenergiekugelmöhlen. (Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton, L. Chaffron, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 278)
- Zerkleinerung durch hochintensiven Ultraschall.

Eine Isolierung der benötigten Partikelgröße kann durch Filtration mit geeigneten Filtern oder durch Zentrifugation erreicht werden.

Um eine homogene Verteilung der mikrokristallinen Pulver in der Matrix (z. B. des im Emitter-Layer verwendeten Matrixmaterials) zu erreichen, wird eine Suspension in einem Lösungsmittel zubereitet, in der sich das Matrixmaterial löst. Durch die üblichen Verfahren (z. B. Spin-Coating, Tintenstrahldruck, etc.) kann mit dieser Suspension das Matrixmaterial und das mikrokristalline Pulver auf ein Substrat aufgebracht werden. Um eine Aggregation der mikrokristallinen Pulver zu vermeiden, kann unter Umständen eine Stabilisierung der Teilchen durch oberflächenaktive Substanzen notwendig sein. Diese sind jedoch so zu wählen, dass die Komplexe nicht aufgelöst werden. Eine homogene Verteilung kann auch durch die oben erwähnte Co-Abscheidung der Komplexe zusammen mit dem Matrixmaterial direkt aus der Reaktionslösung erreicht werden.

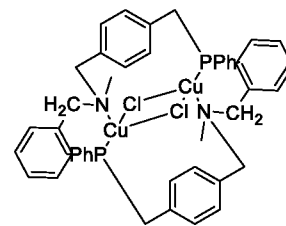
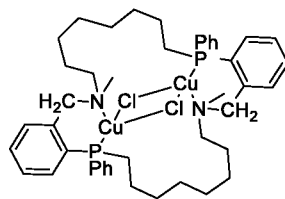
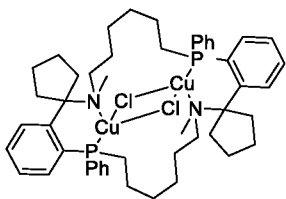
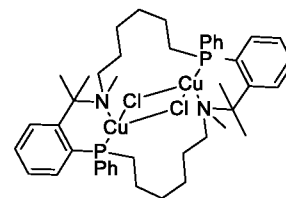
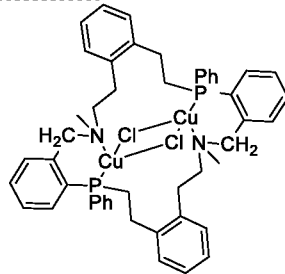
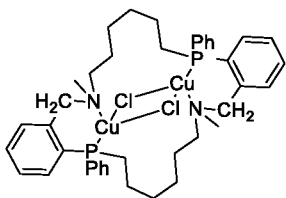
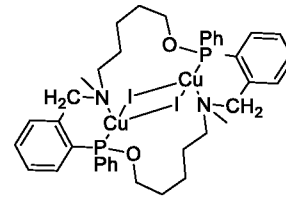
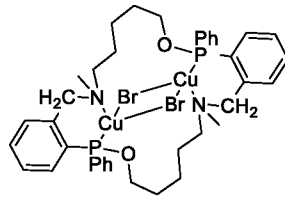
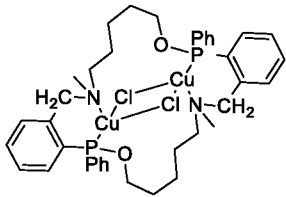
Da die beschriebenen Substanzen auch als Feststoffe eine hohe Emissionsquantenausbeute besitzen, können sie ausgehend von der Reaktionslösung auch direkt als dünne Schicht (100 % Emitterschicht) auf dem Substrat abgeschieden werden.

Figuren

- Figur 1:** Prinzipieller Aufbau eines OLEDs. Die Abbildung ist nicht maßstabsgerecht gezeichnet.
- Figur 2:** HOMO und LUMO von Molekül 1.
- Figur 3:** HOMO und LUMO von Molekül 2.
- Figur 4:** HOMO und LUMO von Molekül 3.

Beispiele

Erfindungsgemäße Beispiele:

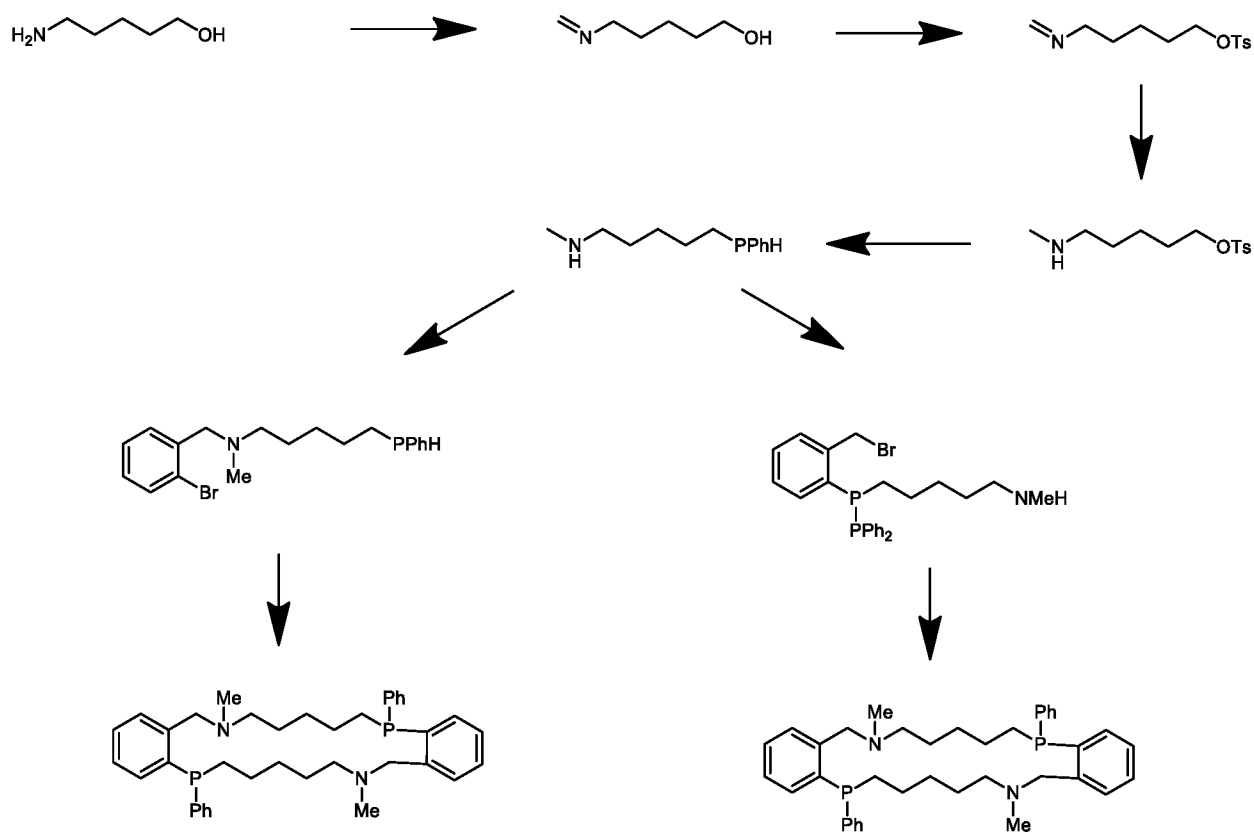


*Cl kann optional auch durch Br und I, Thiolat oder Acetylid ersetzt werden.

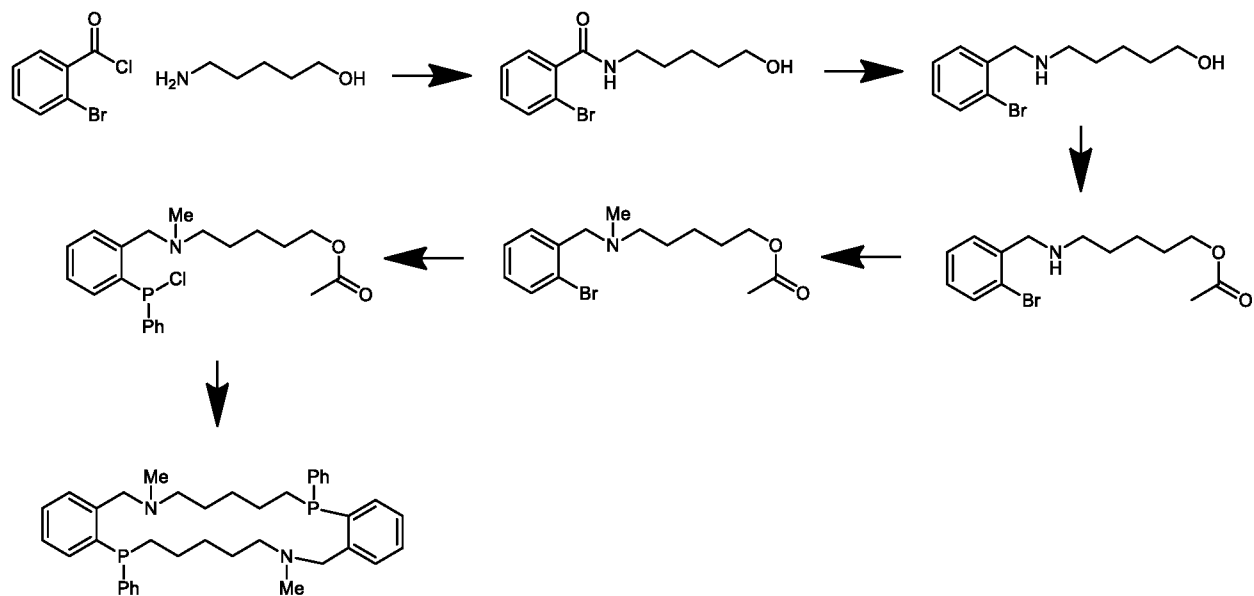
Synthesewege:

Die gezeigten chemischen Transformationen sind einzeln betrachtet allesamt Literatur-bekannt und dem Fachmann somit bekannt, z.B. für Route 1: Bildung eines Imins aus primären Aminen und Paraformaldehyd, Umwandlung von Alkoholen in Tosyl-geschützte Alkohole, Reduktion von Iminen zu sekundären Aminen, Buchwald-Hartwig-Aminierung von sekundären Aminen und/oder Phosphenen zu tertiären Aminen und/oder Phosphenen, Zyklodimerisierung (Templat-gestützt in Gegenwart von CuCl oder durch Zyklisierung unter Ultrahochverdünnungs-Bedingungen mittels Spritzenpumpe).

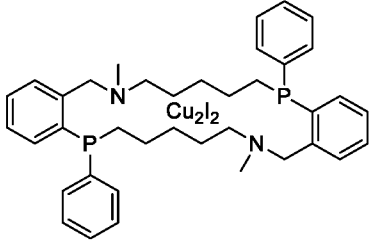
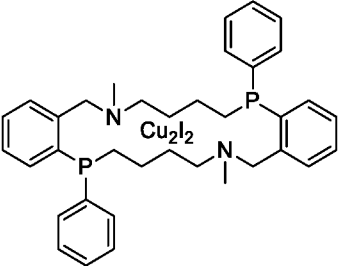
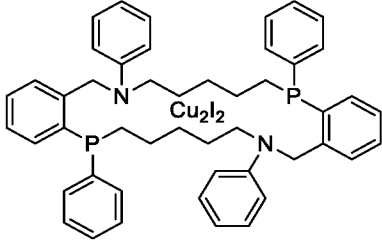
Route 1:



Route 2:



DFT-Ergebnisse

I. Molekül 1	II. Molekül 2	III. Molekül 3
		

Molekül 1

E_{HOMO}	-3.796 eV
E_{LUMO}	-1.795 eV
E_{Gap}	2.001 eV
Dipolmoment	0.005 D
$E_{\text{Ionisation (vert.)}}$	5.822 eV
$E_{\text{Triplett } \Delta\text{SCF}}$	2.622 eV
$E_{\text{Phosphoreszenz } \Delta\text{SCF}}$	2.198 eV
$\lambda_{\text{Phosphoreszenz } \Delta\text{SCF}}$	564 nm
Cu-Cu-Abstand (S_0)	2.59 Å
Cu-Cu-Abstand (T_1)	2.79 Å

Molekül 2

E_{HOMO}	-3.777 eV
E_{LUMO}	-1.908 eV
E_{Gap}	1.869 eV
Dipolmoment	1.620 D
$E_{\text{Ionisation (vert.)}}$	5.682 eV
$E_{\text{Triplett } \Delta\text{SCF}}$	2.545 eV
$E_{\text{Phosphoreszenz } \Delta\text{SCF}}$	2.069 eV
$\lambda_{\text{Phosphoreszenz } \Delta\text{SCF}}$	599 nm
Cu-Cu-Abstand (S_0)	2.47 Å

Cu-Cu-Abstand (T_1) 2.42 Å

Molekül 3

E_{HOMO}	-3.869 eV
E_{LUMO}	-1.824 eV
E_{Gap}	2.045 eV
Dipolmoment	0.006 D
$E_{\text{Triplett } \Delta\text{SCF}}$	2.863 eV
$E_{\text{Phosphoreszenz } \Delta\text{SCF}}$	2.131 eV
$\lambda_{\text{Phosphoreszenz } \Delta\text{SCF}}$	582 nm
Cu-Cu-Abstand (S_0)	2.60 Å
Cu-Cu-Abstand (T_1)	2.85 Å

Strukturelle Details:

Planare Cu_2I_2 -Einheit

Grundzustandsstruktur von Molekül 1 als Beispiel:

Cu-Cu-Abstand	2.59 Å
Cu-I-Abstand	2.74 Å / 2.64 Å
I-Cu-Cu-I-	180°
Diederwinkel	
Cu-N	2.42 Å
Cu-P	2.28 Å
N-Cu-P-Winkel	99°

Details zur Rechenmethode:

Für die Bestimmung der HOMO-/LUMO-Lagen wurde Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des BP86-Funktional (Becke, A. D. *Phys. Rev. A*1988, 38, 3098–3100; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*1986, 33, 8822–8827) und des def2-SV(P)-Basissatzes (Weigend, F.; Ahlrichs, R.

Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297–3305; Rappoport, D.; Furche, F. *J. Chem. Phys.* 2010, 133, 134105/1–134105/11) verwendet. Zur numerischen Integration kam das m4-Grid zum Einsatz und die resolution-of-identity-Näherung (RI) wurde in allen Rechnungen verwendet. (Häser, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 104–111; Weigend, F.; Häser, M. *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 331–340; Sierka, M.; Hogeckamp, A.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 9136–9148) Die Grenzorbitale in den Beispielen wurden für die optimierten Grundzustandsgeometrien berechnet. Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket (Version 6.5) durchgeführt. (TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>)

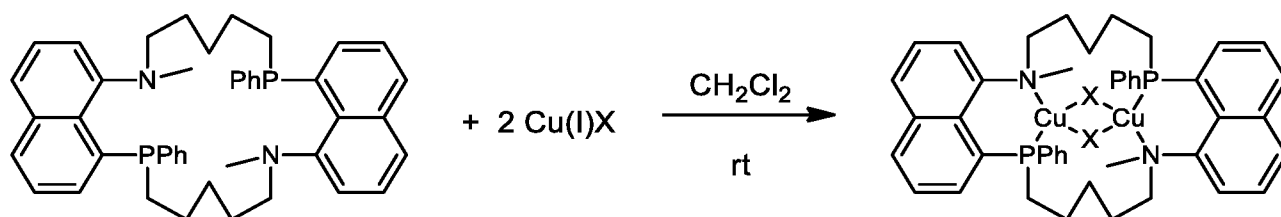
In den weiteren hier gezeigten Beispielen sind die E∩D-Einheiten des Liganden L eine Amin-Phosphineinheit (mit E = PPh₂ und D = NMe₂ bzw. E = PPh₂ und D = N(CH₂)₄), eine Amin-Thioethereinheit (mit E = SPh und D = NMe₂), eine Phosphin-Carbeneinheit (mit E = PPh₂ und D = C*), eine Amin-Carbeneinheit (mit E = NMe₂ und D = C*) oder eine Thioether-Carbeneinheit (mit E = SPh und D = C*).

Die gestrichelt gezeichnete Doppelbindung im Carbenliganden bedeutet, dass entweder nur eine Einfachbindung vorliegt und somit ein Imidazolidin-Carben verwendet wird, oder dass alternativ eine Doppelbindung vorliegt und somit ein Imidazol-Carben eingesetzt wird.

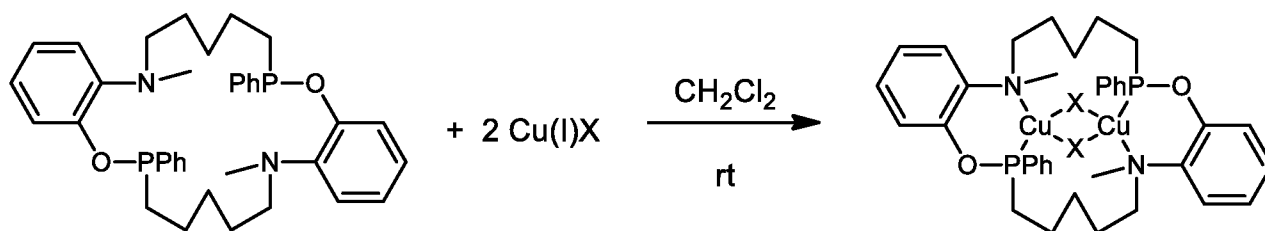
Weitere Beispiele für Komplexe der Form M₂X₂L

IV. E∩D = PhPMeNNaphtyl, S = C₅H₁₀, X = Cl, Br, I, CN: Cu₂Cl₂(PhPMeNNaphtylC₅H₁₀)₂ (4a),
 Cu₂Br₂(PhPMeNNaphtylC₅H₁₀)₂ (4b), Cu₂I₂(PhPMeNNaphtylC₅H₁₀)₂ (4c),
 Cu₂CN₂(PhPMeNNaphtylC₅H₁₀)₂ (4d)

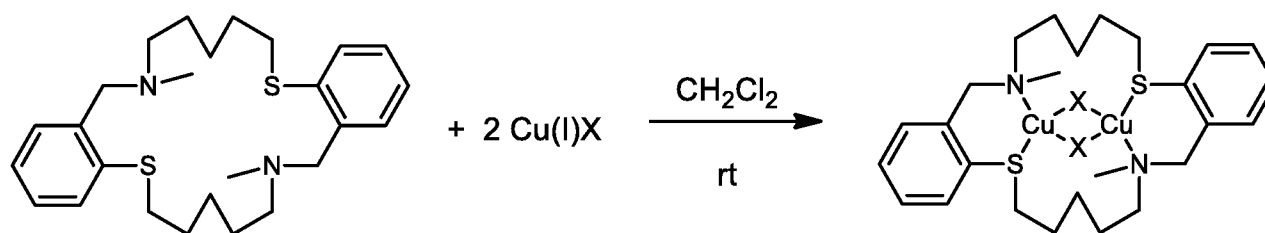
Bei den Verbindungen 4a-d handelt es sich um weiße, feinkristalline Feststoffe.



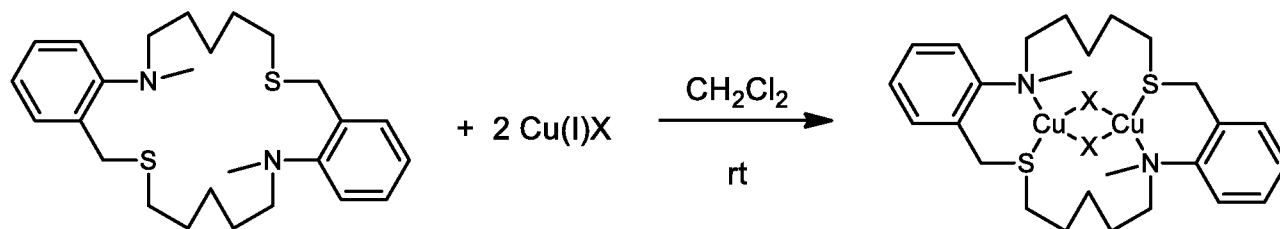
V. E∩D = PhPOMeNPhenyl, S = C₅H₁₀, X = Cl, Br, I: Cu₂Cl₂(PhPOMeNPhenylC₅H₁₀)₂ (5a), Cu₂Br₂(PhPOMeNPhenylC₅H₁₀)₂ (5b), Cu₂I₂(Ph₂POMe₂NPhenylC₅H₁₀)₂ (5c)



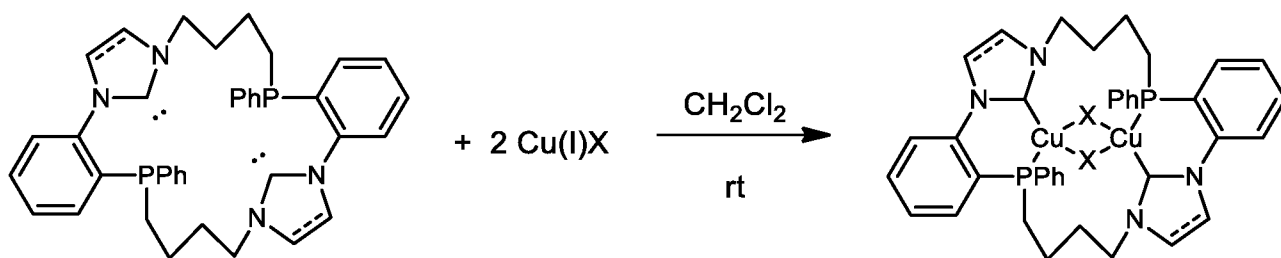
VI. E∩D = PhSMenBenzyl, S = C₅H₁₀, X = Cl, Br, I: Cu₂Cl₂(PhSMenBenzylC₅H₁₀)₂ (6a), Cu₂Br₂(PhSMenBenzylC₅H₁₀)₂ (6b), Cu₂I₂(PhSMenBenzylC₅H₁₀)₂ (6c)



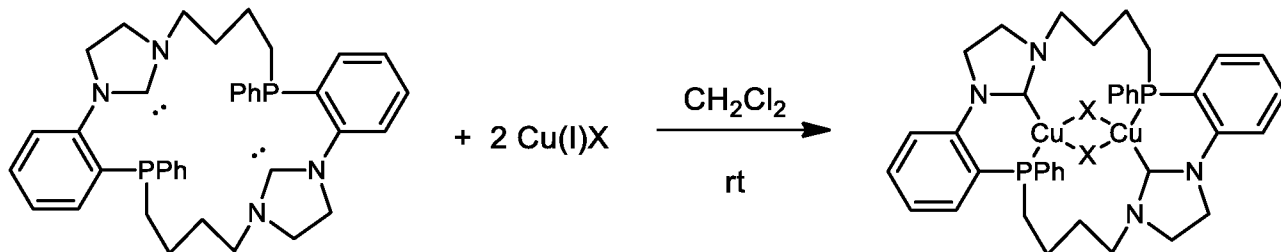
VII. E∩D = MeNPhSBenzyl, S = C₅H₁₀, X = Cl, Br, I: Cu₂Cl₂(MeNPhSBenzylC₅H₁₀)₂ (7a), Cu₂Br₂(MeNPhSBenzylC₅H₁₀)₂ (7b), Cu₂I₂(MeNPhSBenzylC₅H₁₀)₂ (7c)



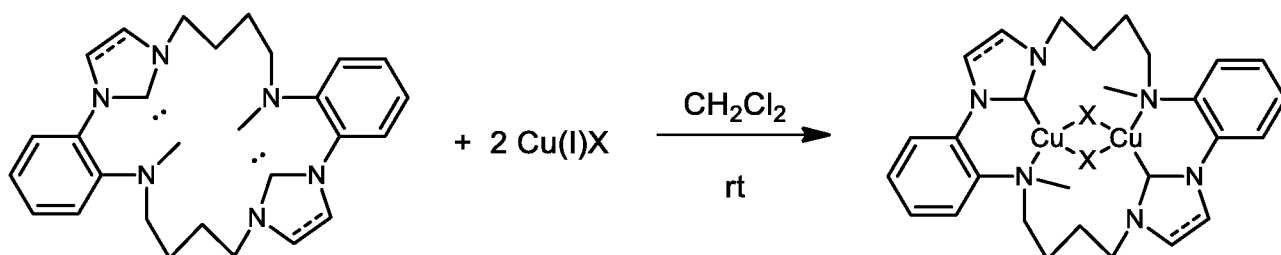
VIII. E∩D = PhPNHCPhenyl, S = C₄H₈, X = Cl, Br, I: Cu₂Cl₂(PhPNHCPhenylC₄H₈)₂ (8a), Cu₂Br₂(PhPNHCPhenylC₄H₈)₂ (8b), Cu₂I₂(PhPNHCPhenylC₄H₈)₂ (8c)



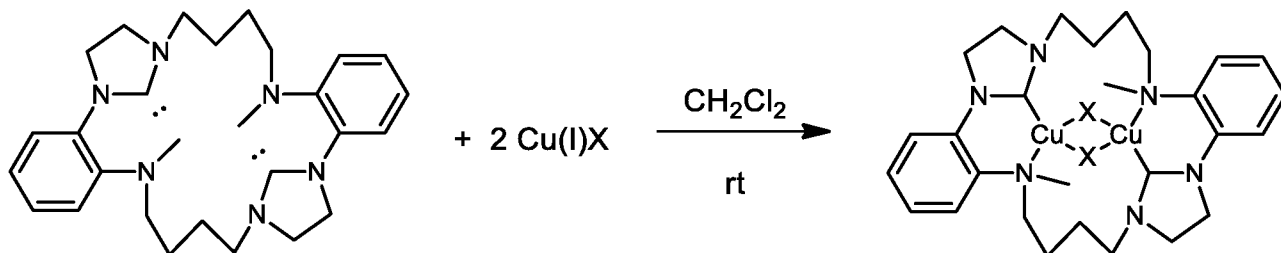
Eine Ausführungsform betrifft die folgende Reaktion:



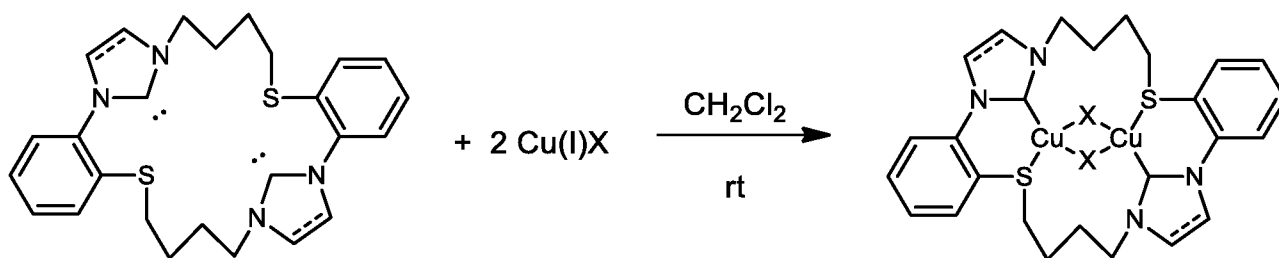
IX. E \cap D = MeNNHCPHENYL, S = C₄H₈, X = Cl, Br, I: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{MeNNHCPHENYLIC}_4\text{H}_8)_2$ (9a), $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{MeNNHCPHENYLIC}_4\text{H}_8)_2$ (9b), $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{MeNNHCPHENYLIC}_4\text{H}_8)_2$ (9c)



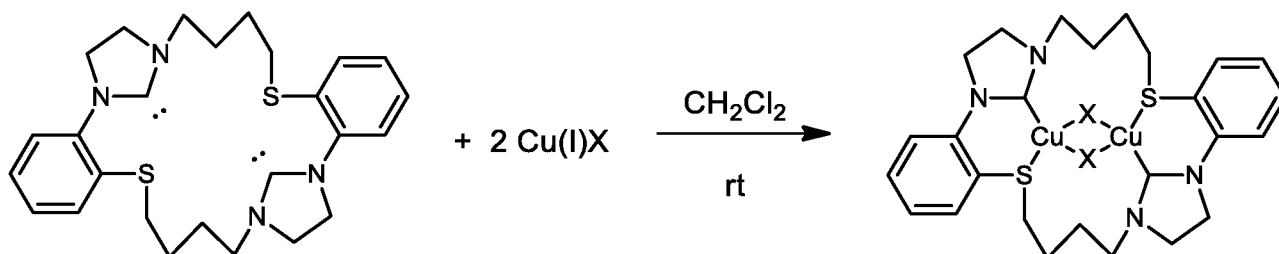
Eine Ausführungsform betrifft die folgende Reaktion:



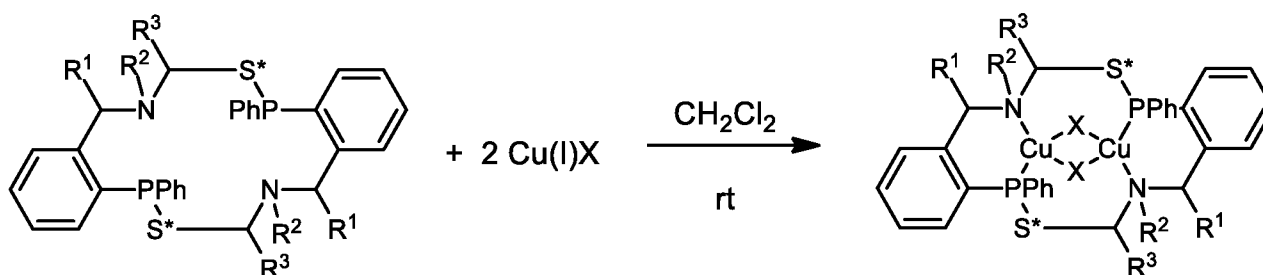
X. E \cap D = PhSNHCPHENYL, S = C₄H₈, X = Cl, Br, I: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PhSNHCPHENYLIC}_4\text{H}_8)_2$ (10a), $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PhSNHCPHENYLIC}_4\text{H}_8)_2$ (10b), $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PhSNHCPHENYLIC}_4\text{H}_8)_2$ (10c)



Eine Ausführungsform betrifft die folgende Reaktion:



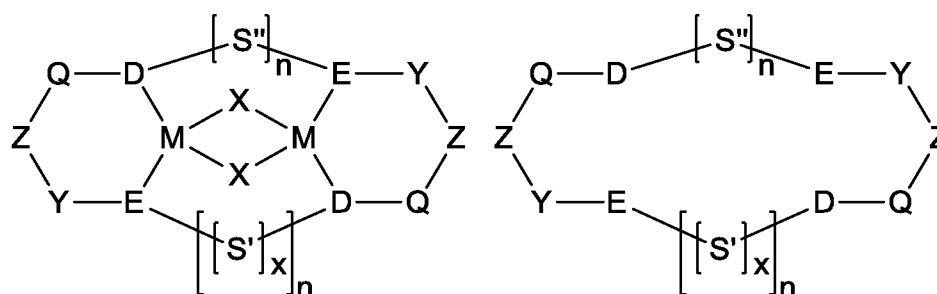
Weitere Beispiele mit $E\Omega D = \text{PhPNR}_2\text{BenzylR}_1\text{CHR}_3$, $X = \text{Cl, Br, I}$:



Beispiel	R ¹	R ²	R ³	S [*]
XI	-(CH ₂) ₃ -		H	-(CH ₂) ₄ -
XII	R ¹ mit R ³ durch -(CH ₂) ₂ - verknüpft	Me	-	-(CH ₂) ₄ -
XIII	H	-(CH ₂) ₃ -		-(CH ₂) ₄ -
XIV	H	-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₄ -
XV	H	-(CH ₂)O(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₄ -
XVI	H	-(CH(CH ₃)O-(CH(CH ₃)(CH ₂)-		-(CH ₂) ₄ -
XVII	H	Ph	H	-(CH ₂) ₄ -
XVIII	Me	-(CH ₂) ₃ -		-(CH ₂) ₄ -
XIX	Me	-(CH ₂)O(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₄ -

Ansprüche

1. Metall(I)komplex aufweisend eine Struktur der Formel A



Formel A (links) und der zugrundeliegende Ligand L (rechts)

mit

M = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu und Ag;

X = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und N₃;

L = ein tetradentater Ligand, zusammengesetzt aus zwei gleichen oder verschiedenen Untereinheiten E∩D, die über eine Spacereinheit S'' und optional S' verbunden sind, mit

E = RE* (wenn E* = N, P, As, Sb) oder E* (wenn E* = C*, O, S) mit E* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C*, O, S, As und Sb mit C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom und R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

D = RD* (wenn D* = N, P, As, Sb) oder D* (wenn D* = C*, O, S) mit D* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C*, O, S, As und Sb mit C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom und R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂),

Silizium- ($-\text{SiR}_3$) oder Schwefelatome ($-\text{SR}$) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

wobei D und E verschieden voneinander sind;

„ \cap “ = eine dreiteilige Einheit aus Q, Y und Z, die miteinander verbunden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

S'' und S' = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches jeweils die zwei Untereinheiten E \cap D verbindet; bevorzugt sind S'' und S' bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR^1 , $\text{B}(\text{R}^1)_2^-$, $\text{C}(\text{R}^1)^-$, $\text{C}(\text{R}^1)_2$, $\text{Si}(\text{R}^1)^-$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}(\text{=O})$, $\text{C}(\text{=NR}^1)$, N^- , NR^1 , $\text{N}(\text{R}^1)_2^+$, PR^1 , $\text{P}(\text{R}^1)_2^+$, AsR^1 , $\text{As}(\text{R}^1)_2^+$, $\text{P}(\text{=O})\text{R}^1$, $\text{As}(\text{=O})\text{R}^1$, $\text{P}(\text{=S})\text{R}^1$, $\text{As}(\text{=S})\text{R}^1$, O, S, $\text{S}(\text{R}^1)^+$, Se, Te, $\text{S}(\text{=O})$, $\text{S}(\text{=O})_2$, $\text{Se}(\text{=O})$, $\text{Se}(\text{=O})_2$, $\text{Te}(\text{=O})$ oder $\text{Te}(\text{=O})_2$; wobei, wenn D* oder E* ein Carben-C* oder ein =O ist, die Spacereinheit S'' und S' nicht direkt, sondern über ein zusätzliches Atom A/G oder Y** daran gebunden ist;

A und G = unabhängig voneinander Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR, O, S und PR sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

Y** = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, PR, S, S(O);

R^1 = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Deuterium, F, Cl, Br, I, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, CN, CF_3 , NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{C}(\text{=O})\text{R}^2$, $\text{P}(\text{=O})(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(\text{=O})\text{R}^2$, $\text{S}(\text{=O})_2\text{R}^2$, OSO_2R^2 , eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder

Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F , Cl , Br , I , CN , CF_3 oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; optional bilden zwei oder mehrere dieser Substituenten R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem;

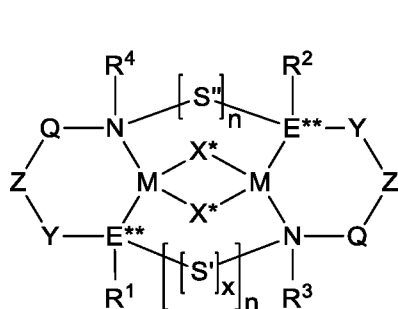
R^2 = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , F , CF_3 oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CF_3 ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

n = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 bis 20;

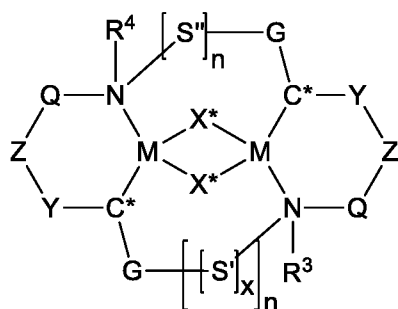
x = entweder 0 oder 1, wobei $x = 0$ bedeutet, dass der Spacer S' nicht vorhanden ist, aber auch keine direkte Bindung zwischen E und D vorhanden ist;

wobei optional der Ligand L mindestens einen Substituenten zur Verbesserung des Ladungsträgertransports und/oder zur Erhöhung der Löslichkeit des Metall(I)komplexes in einem organischen Lösungsmittel aufweist.

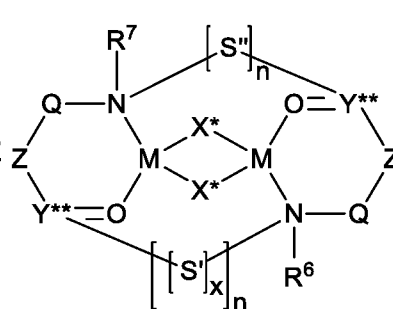
2. Metall(I)komplex nach Anspruch 1, aufweisend eine Struktur der Formeln I bis IX



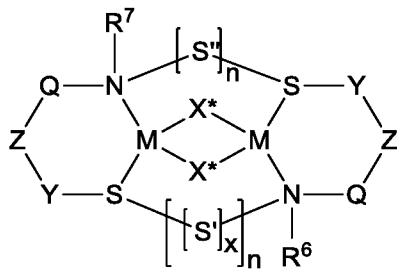
Formel I



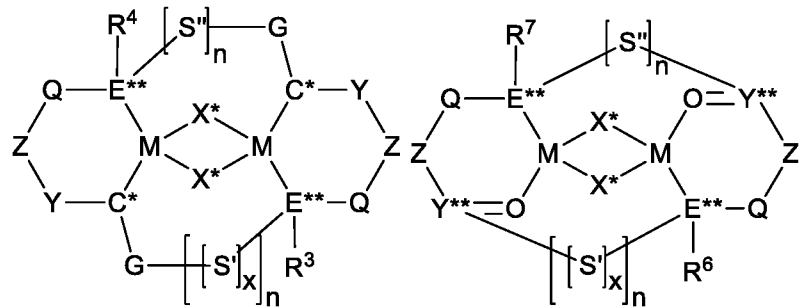
Formel II



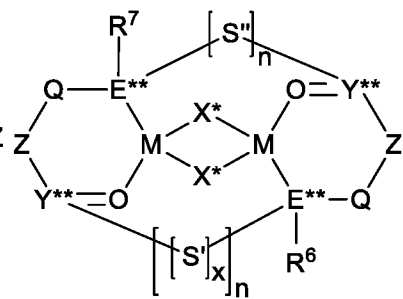
Formel III



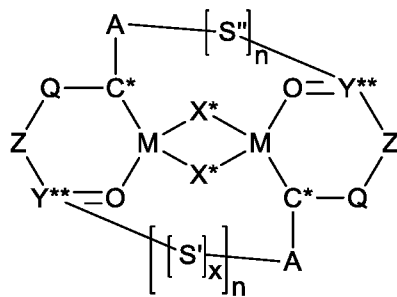
Formel IV



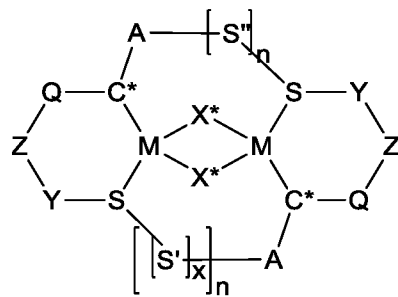
Formel V



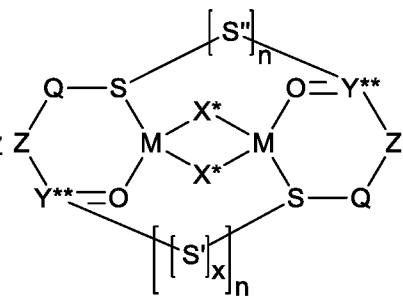
Formel VI



Formel VII



Formel VIII



Formel IX

mit:

X* = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und N₃;

E** = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, As und Sb;

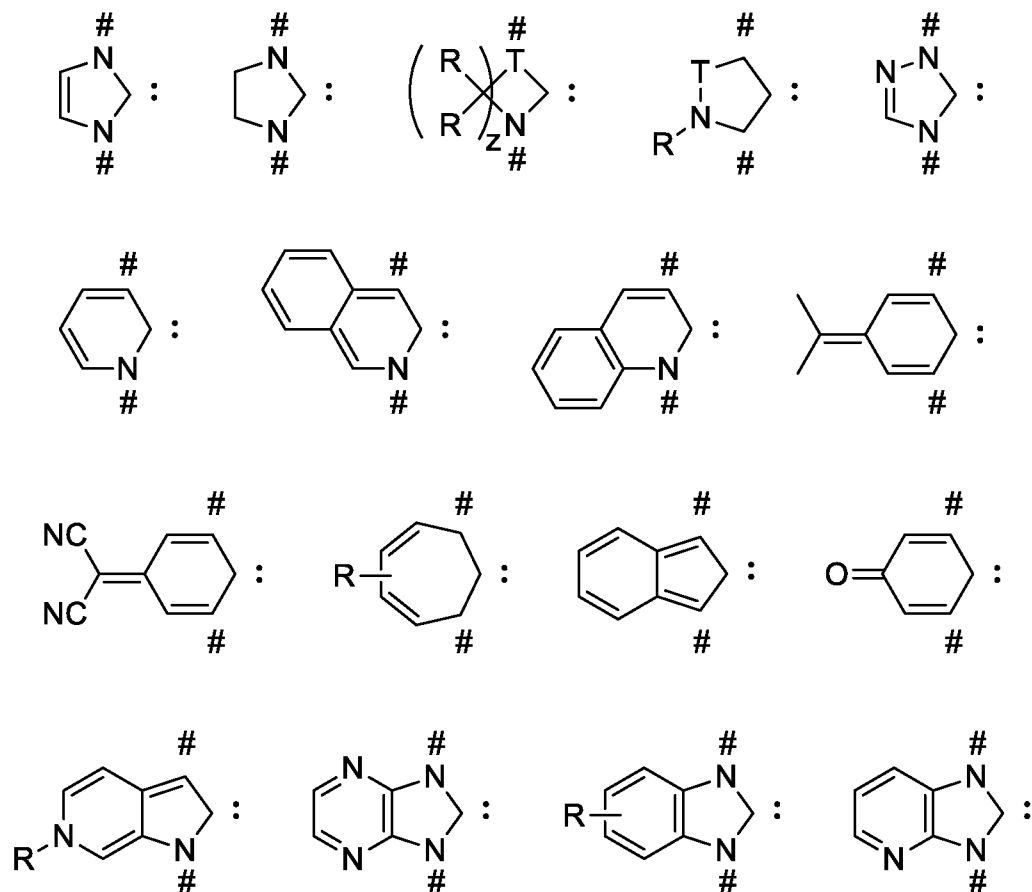
C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom;

S'' und S' = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden BR¹, B(R¹)₂⁻, C(R¹)⁻, C(R¹)₂, Si(R¹)⁻, Si(R¹)₂, C(=O), C(=NR¹), N⁻, NR¹, N(R¹)₂⁺, PR¹, P(R¹)₂⁺, AsR¹, As(R¹)₂⁺, P(=O)R¹, As(=O)R¹, P(=S)R¹, As(=S)R¹, O, S, S(R¹)⁺, Se, Te, S(=O), S(=O)₂, Se(=O), Se(=O)₂, Te(=O) oder Te(=O)₂;

R¹-R⁴, R⁶, R⁷ = jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind; wobei die Reste R¹-R⁴, R⁶, R⁷ optional zu annelierten Ringsystemen führen,

wobei im Übrigen die in Anspruch 1 angegebenen Definitionen gelten.

3. Metall(I)komplex nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Einheit QC*A und YC*G unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus



wobei

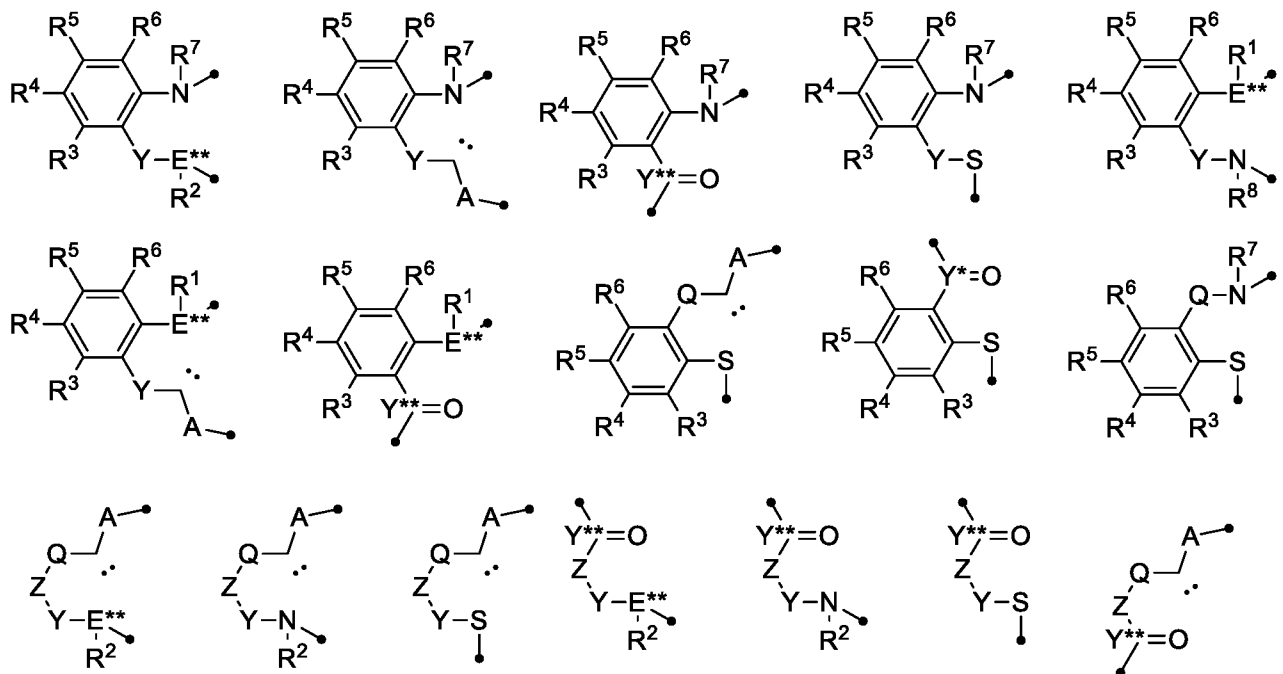
die zwei Punkte „:“ für ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom stehen, das an das Metall koordiniert, und die Verknüpfung von Q mit Z und Y mit Z an einer der mit # gekennzeichneten Stellen stattfindet und somit A und G das andere Nachbaratom des Carben-Kohlenstoffatoms darstellt, das dann direkt mit der Spacereinheit S verbunden ist;

jedes weitere R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

T ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus CR₂, NR und SR, wobei jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroaryl- Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

z für die ganzen Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht.

4. Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 3, wobei die Untereinheit E∩D des Liganden L unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



mit

E** = ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, As und Sb;

: = ein Carben-Kohlenstoffatom;

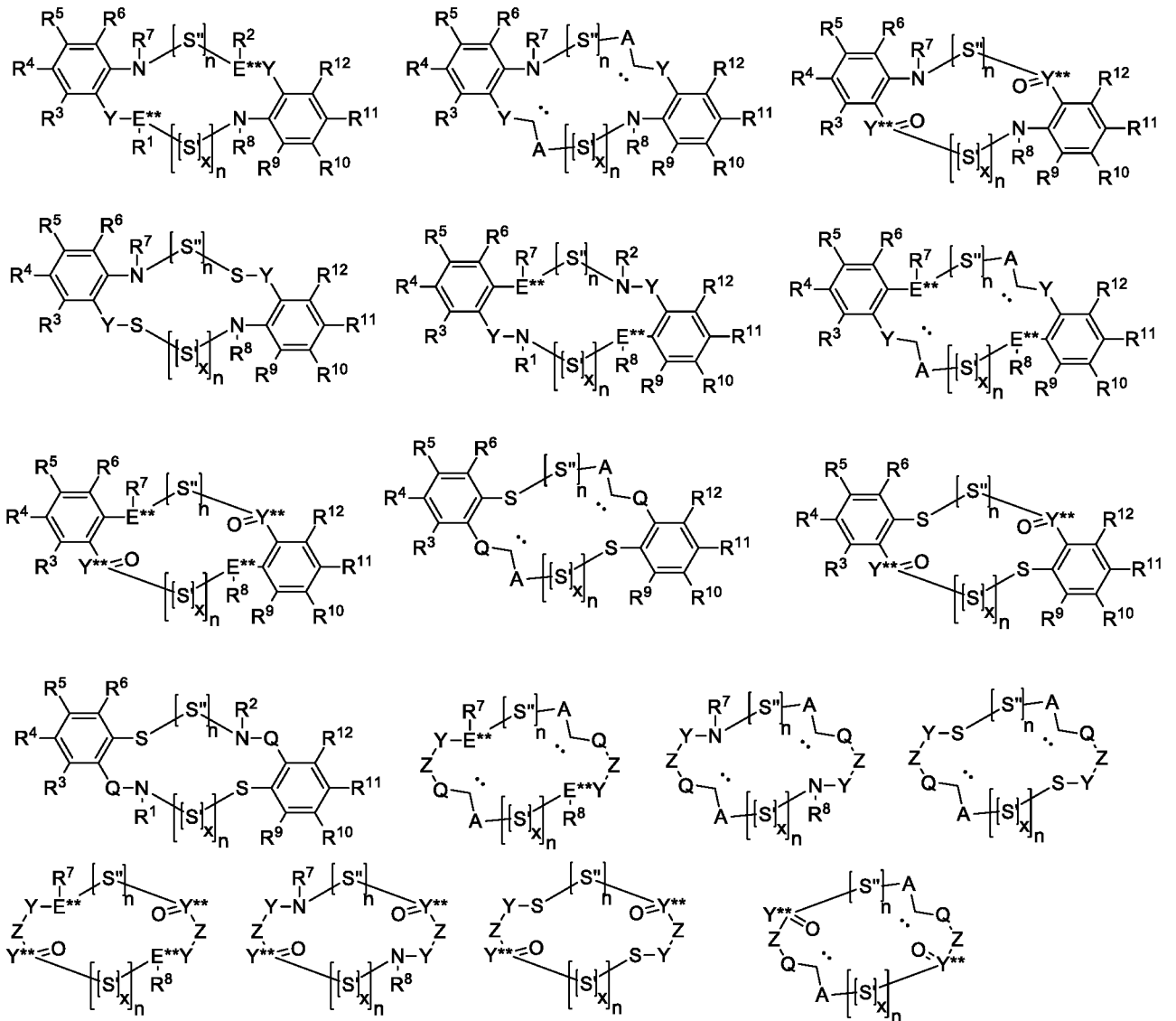
—• kennzeichnet die direkte Verbindungsstelle mit der Spacereinheit S'' und S', wobei sowohl gleiche als auch verschiedene Untereinheiten E∩D über die Spacereinheit S'' und S' verbunden sein können (hierdurch entstehen unsymmetrische makrozyklische Liganden L);

wobei A und Q und G und Y optional jeweils miteinander verbunden sind, sodass sich ein Imidazolidin- oder ein Imidazolderivat ausbildet und/oder mit der Einheit Z und/oder den Resten R^3 - R^8 zu annelierten Ringsystemen führt;

R^1 - R^8 können jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen sein und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂) oder Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind; wobei R^3 - R^8 optional zu annelierten Ringsystemen führen;

wobei im Übrigen die in den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Definitionen gelten.

5. Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 4, wobei der Ligand L ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



mit

wobei A und Q und G und Y optional jeweils miteinander verbunden sind, sodass sich ein Imidazolidin- oder ein Imidazolderivat ausbildet und/oder mit der Einheit Z und/oder den Resten R³-R⁸ zu annelierten Ringsystemen führt;

R¹-R¹² können jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen sein und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂) oder Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF₃-Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind; wobei R³-R⁸ optional zu annelierten Ringsystemen führen,

wobei im Übrigen die in Anspruch 4 angegebenen Definitionen gelten.

6. Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 5, wobei der Substituent zur Erhöhung der Löslichkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen langkettigen Alkylketten einer Länge von C1 bis C30,
- verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen langkettigen Alkoxyketten einer Länge von C1 bis C30,
- verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen langkettigen Perfluoralkylketten einer Länge von C1 bis C30, und
- kurzkettigen Polyethern mit einer Kettenlänge von 3-50 Wiederholungseinheiten.

7. Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 6, wobei der Substituent zur Verbesserung des Ladungsträgertransports ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Elektronenleiter und Lochleiter.

8. Verfahren zur Herstellung eines Metall(I)komplexes nach Anspruch 1 bis 7, aufweisend den Schritt:

Durchführen einer Reaktion von L mit M(I)X,

wobei

M = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu und Ag,

X = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, CN, OCN, SCN, Alkynyl, Thiolat und N₃;

L = ein tetradentater Ligand, zusammengesetzt aus zwei gleichen oder verschiedenen Untereinheiten E∩D, die über eine Spacereinheit S'' und optional S' verbunden sind, mit

E = RE* (wenn E* = N, P, As, Sb) oder E* (wenn E* = C*, O, S) mit E* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C*, O, S, As und Sb mit C* = ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom und R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- (-OR), Stickstoff- (-NR₂), Silizium- (-SiR₃) oder Schwefelatome (-SR) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-

Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

$D = \text{RD}^*$ (wenn $D^* = \text{N, P, As, Sb}$) oder D^* (wenn $D^* = \text{C}^*, \text{O, S}$) mit D^* unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, wobei N kein Imin-Stickstoffatom oder Teil eines N-heteroaromatischen Rings ist, P, C^* , O, S, As und Sb mit $\text{C}^* =$ ein divalentes Carben-Kohlenstoffatom und R = unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen und Substituenten, die direkt oder über Sauerstoff- ($-\text{OR}$), Stickstoff- ($-\text{NR}_2$), Silizium- ($-\text{SiR}_3$) oder Schwefelatome ($-\text{SR}$) gebunden sind sowie Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkynyl-Gruppen oder substituierte Alkyl- (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenyl-Gruppen (mit Substituenten wie Halogene oder Deuterium, Alkylgruppen (unverzweigt, verzweigt oder zyklisch), Heteroalkyl-, Aryl-, Heteroarylgruppen), und weitere allgemein bekannte Donor- und Akzeptor-Gruppen, wie beispielsweise Amine, Carboxylate und deren Ester, und CF_3 -Gruppen, die optional weiter substituiert und/oder anneliert sind;

wobei D und E verschieden voneinander sind;

S'' und S' = bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Reaktion in Dichlormethan oder Acetonitril oder Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid oder Ethanol durchgeführt wird, optional weiterhin aufweisend den Schritt der Zugabe von Diethylether, Pentan, Hexan, Methyl-tert-butylether, Methanol, Ethanol und/oder Wasser zur Gewinnung des Metall(I)komplexes in Form eines Feststoffs.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, weiterhin aufweisend den Schritt der Substitution des Liganden L mit mindestens einem Substituenten zur Erhöhung der Löslichkeit, der ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus:

- langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Alkylketten einer Länge von C1 bis C30,
- langkettigen, verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Alkoxyketten einer Länge von C1 bis C30,
- verzweigten oder unverzweigten oder zyklischen Perfluoralkylketten einer Länge von C1 bis C30, und
- kurzkettigen Polyethern.

11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, weiterhin aufweisend den Schritt der Substitution des Liganden L mit mindestens einer funktionellen Gruppe zur Verbesserung des Ladungsträgertransports, die ausgewählt ist aus Elektronenleiter und Lochleiter.

12. Verwendung eines Metall(I)komplexes nach Anspruch 1 bis 7 als Emitter oder Absorber in einem optoelektronischen Bauelement, das durch ein Vakuumverdampfungsverfahren oder aus Lösung hergestellt wird, wobei das optoelektronische Bauelement insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Organischen Licht-emittierenden Bauteilen (OLEDs),
- Licht-emittierenden elektrochemischen Zellen,
- OLED-Sensoren, insbesondere in nicht hermetisch nach außen abgeschirmten Gas- und Dampf-Sensoren,
- organischen Solarzellen,
- Organischen Feldeffekttransistoren,
- Organischen Lasern und
Down-Konversions-Elementen.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Metall(I)komplexes am Emitter oder Absorber 100 % beträgt.

14. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Metall(I)komplexes am Emitter oder Absorber 1 % bis 99 % beträgt.

15. Optoelektronisches Bauelement, aufweisend einen Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 7, wobei das optoelektronische Bauelement insbesondere ausgeformt ist als ein Bauelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischem lichtemittierendem Bauelement, organischer Diode, organischer Solarzelle, organischem Transistor, organischer lichtemittierender Diode, Licht-emittierender elektrochemischer Zelle, organischem Feldeffekttransistor und organischem Laser.

16. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 7 als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht eingesetzt ist, wobei er entweder als Reinschicht oder in Kombination mit einem Matrixmaterial eingesetzt wird.

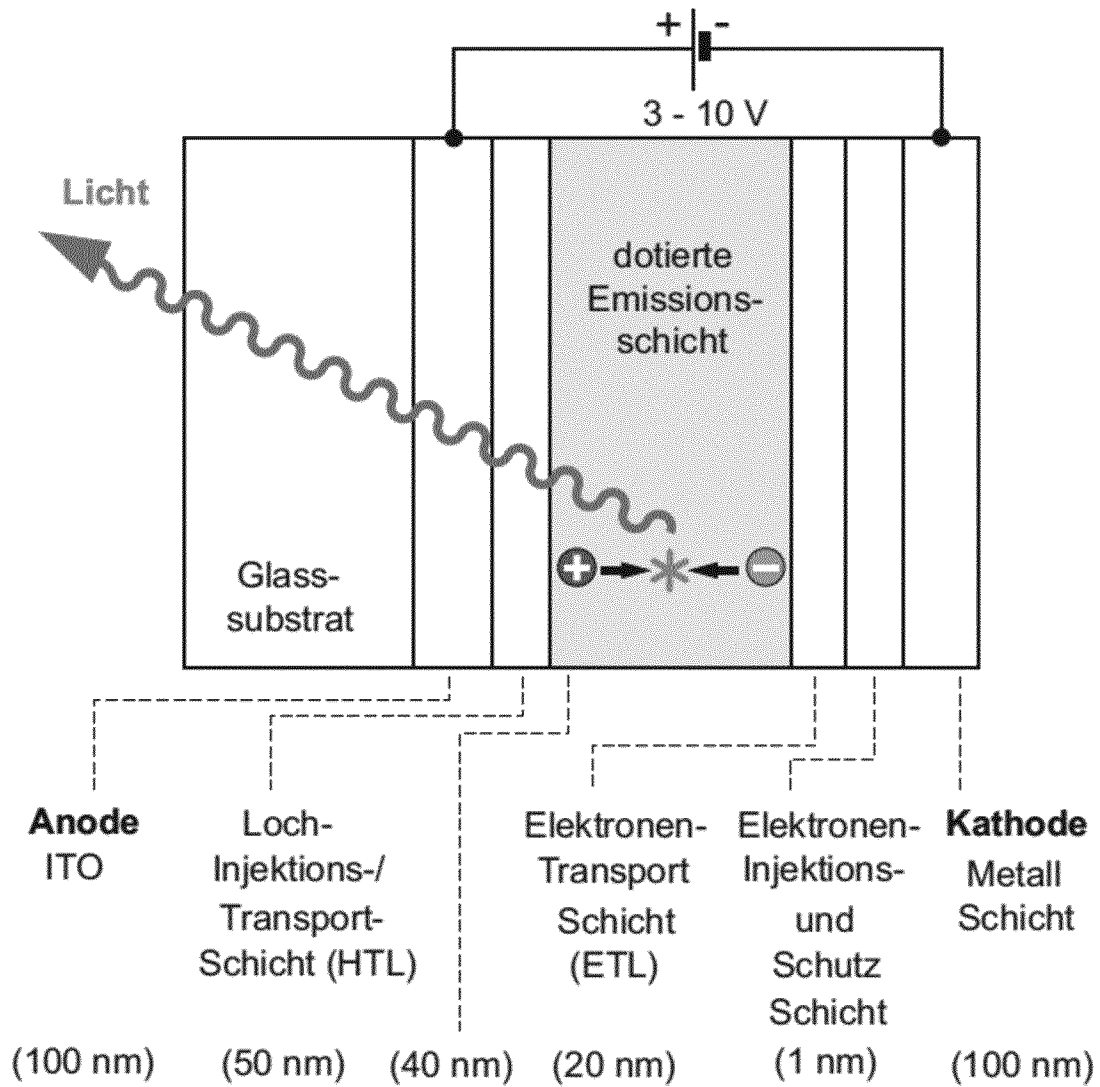
17. Lichtemittierendes Material, aufweisend einen Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 7 ein Hostmaterial, wobei die Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus des Hostmaterials energetisch höher liegen als die Triplett (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus des Metall(I)komplexes, und wobei das lichtemittierende Material Fluoreszenz oder thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz emittiert, und einen $\Delta E(S1-T1)$ -Wert zwischen dem untersten angeregten Singulett (S1)- und dem darunter liegenden Triplett (T1)-Zustand von kleiner als 2000 cm^{-1} aufweist.

18. Verfahren zur Herstellung eines optoelektronischen Bauelements, wobei ein Metall(I)komplex nach Anspruch 1 bis 7 verwendet wird.

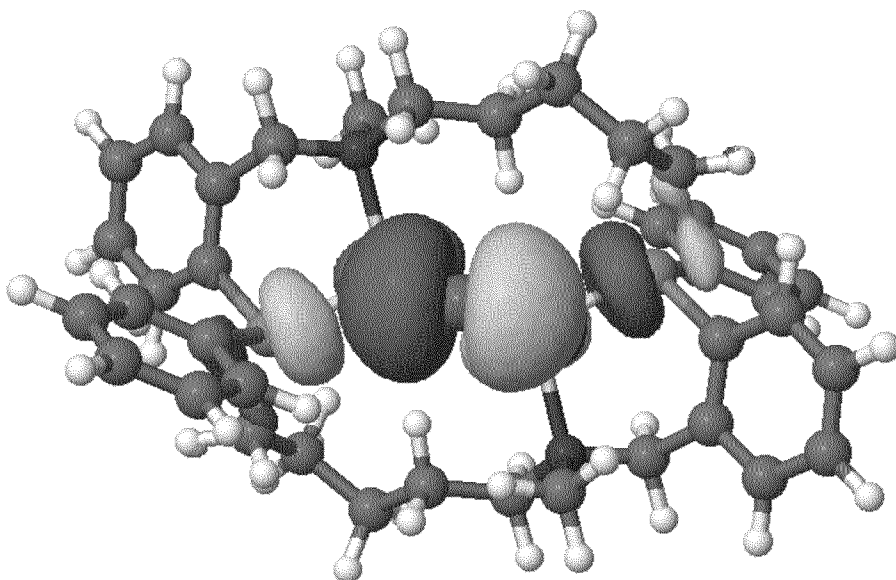
19. Verfahren nach Anspruch 18, gekennzeichnet durch das Aufbringen eines Metall(I)komplexes nach Anspruch 1 bis 7 auf einen Träger, wobei das Aufbringen insbesondere nass-chemisch, mittels kolloidaler Suspension oder mittels Sublimation erfolgt.

Figuren

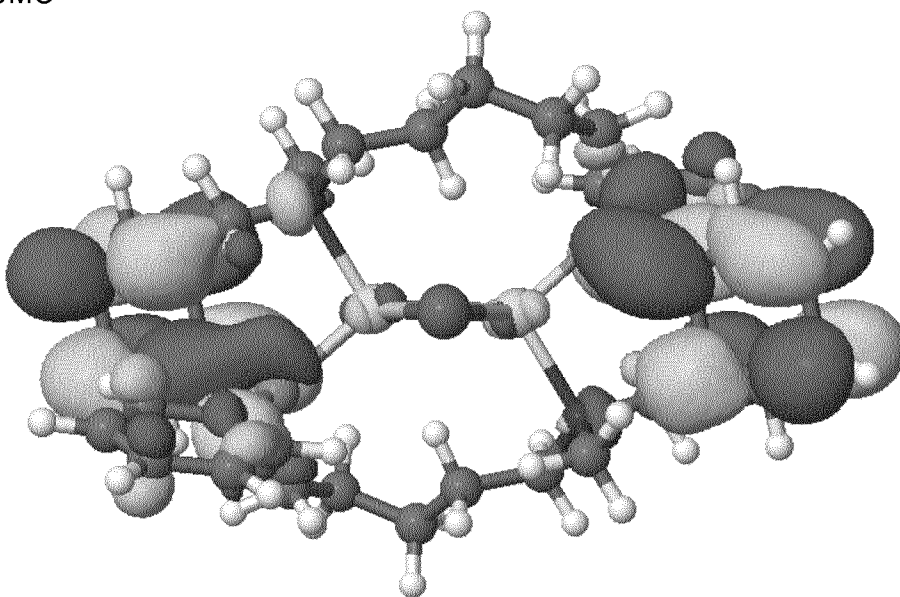
Figur 1



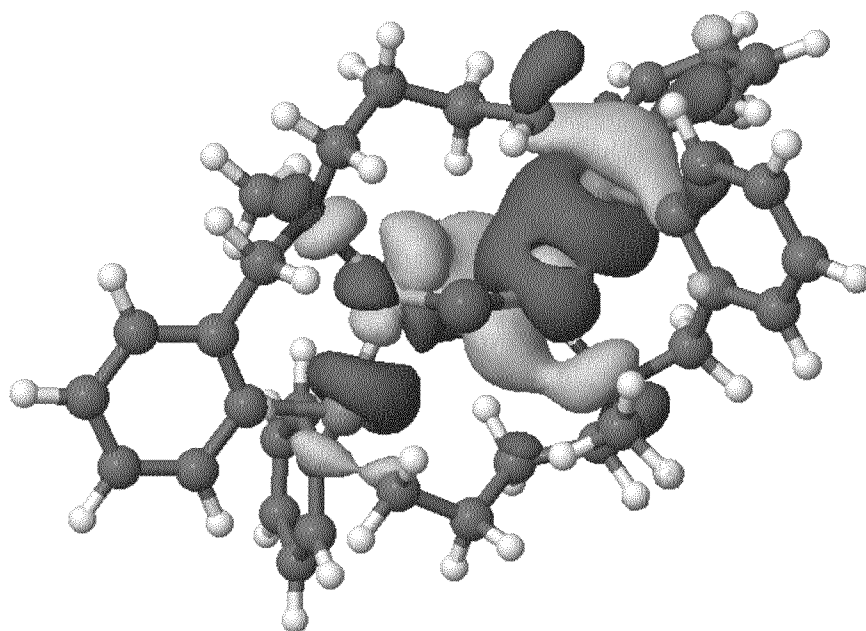
Figur 2
HOMO



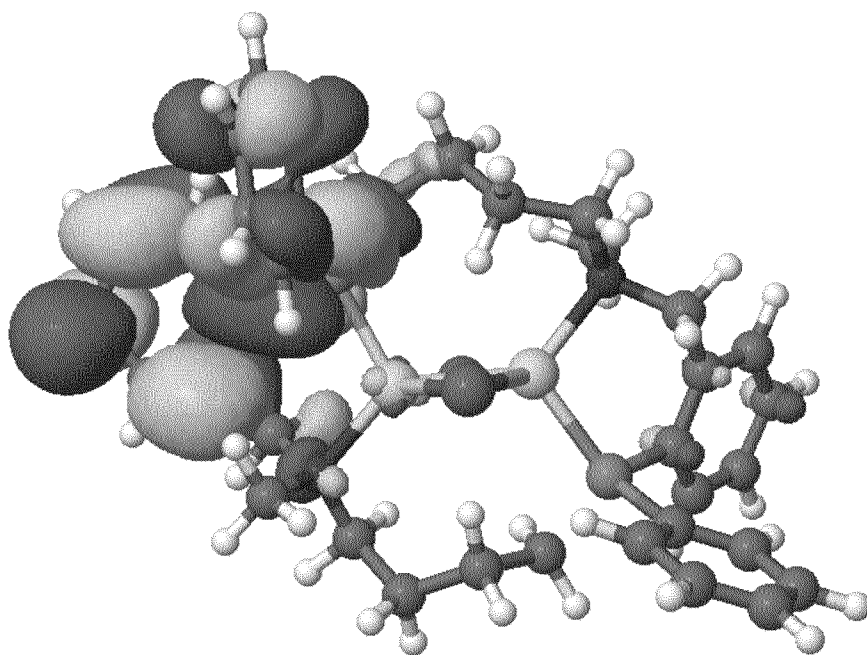
LUMO



Figur 3
HOMO

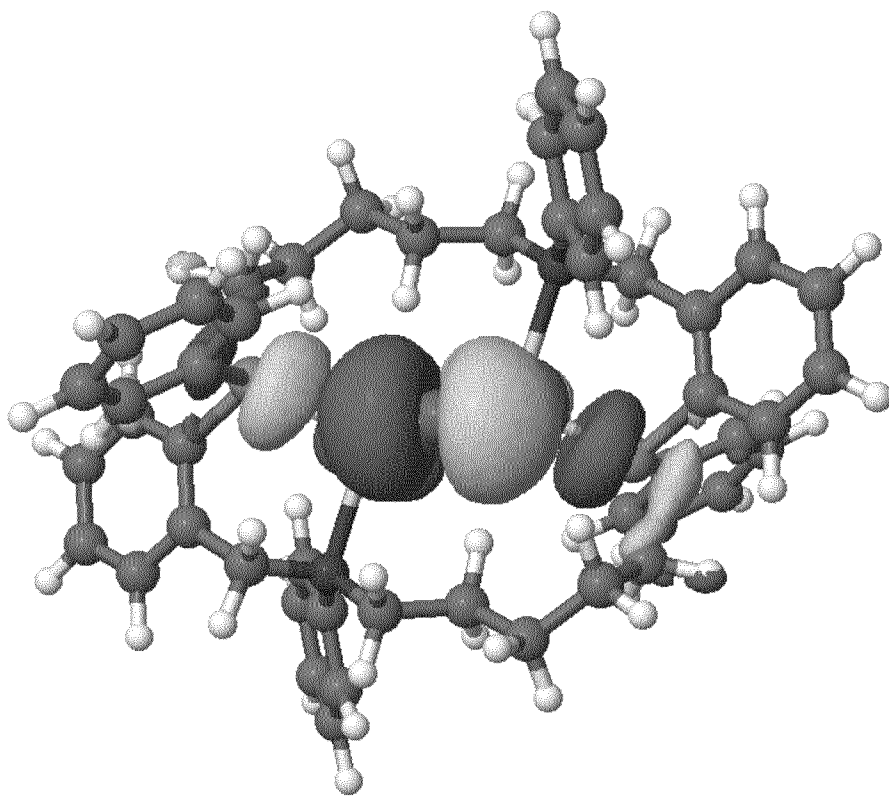


LUMO

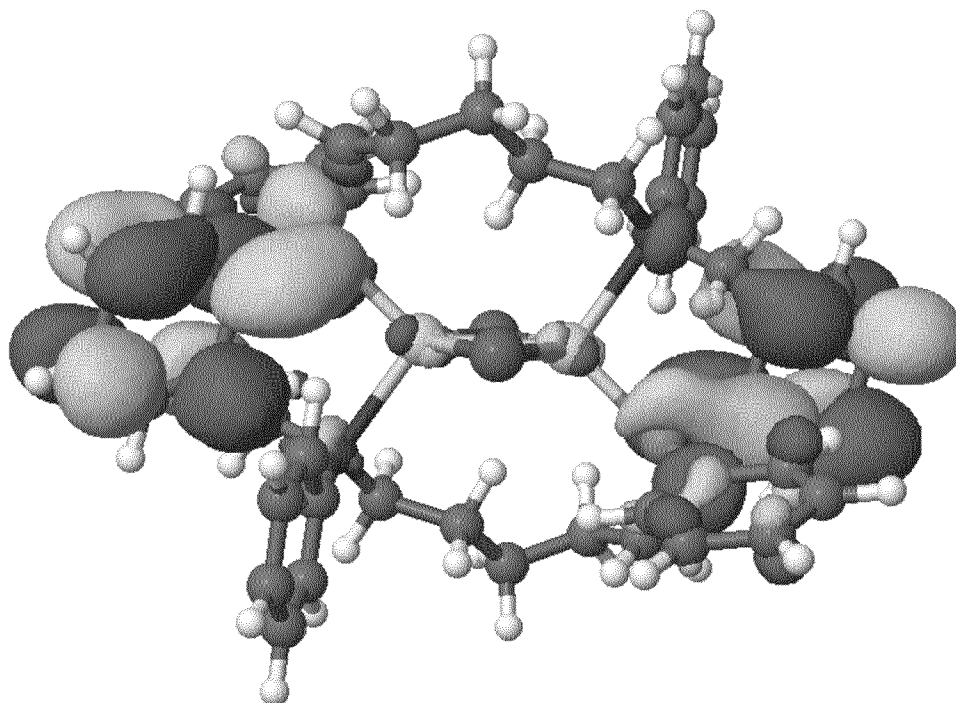


Figur 4

HOMO



LUMO



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07F9/50 C07F9/6561 C07F1/08 H01L51/50
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07F H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, 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.
A	HONG-YU ZHANG ET AL: "Di- and Tetranuclear Metal Complexes with Phenoxo Bridges: Synthesis, Structures, and Photoluminescent and Electroluminescent Properties", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 45, no. 4, 1 February 2006 (2006-02-01), pages 1745-1753, XP055176228, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic051531x abstract	1-19
X,P	----- EP 2 749 563 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 2 July 2014 (2014-07-02) the whole document -----	1-19

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 26 August 2015	Date of mailing of the international search report 03/09/2015
--	---

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 Eberhard, Michael
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2749563	A1	02-07-2014	CA 2886215 A1	03-07-2014
			EP 2749563 A1	02-07-2014
			TW 201437215 A	01-10-2014
			WO 2014102079 A1	03-07-2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064422

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F9/50 C07F9/6561 C07F1/08 H01L51/50 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HONG-YU ZHANG ET AL: "Di- and Tetranuclear Metal Complexes with Phenoxo Bridges: Synthesis, Structures, and Photoluminescent and Electroluminescent Properties", INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 45, Nr. 4, 1. Februar 2006 (2006-02-01), Seiten 1745-1753, XP055176228, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic051531x Zusammenfassung	1-19
X,P	EP 2 749 563 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 2. Juli 2014 (2014-07-02) das ganze Dokument	1-19
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "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 26. August 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03/09/2015
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 Eberhard, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/064422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 2749563	A1	02-07-2014	CA 2886215 A1	03-07-2014
			EP 2749563 A1	02-07-2014
			TW 201437215 A	01-10-2014
			WO 2014102079 A1	03-07-2014
