

(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

15. Juni 2017 (15.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/097397 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 1/08 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/001939

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. November 2016 (18.11.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 016 016.8

10. Dezember 2015 (10.12.2015)

DE

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **WESEMANN, Lars**; Johannes-Stoeffler-Strasse
9, 72074 Tuebingen (DE). **KLEIH, Matthias**;
Friedrichstrasse 26, 73770 Denkendorf (DE). **MAYER,**
Hermann, August; Viktor-Renner-Strasse 44, 72076
Tuebingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KW, 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, MZ, 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,
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)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung : METALLKOMPLEXE

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

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



WO 2017/097397 A1

Metallkomplexe

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe, welche sich für den Einsatz, insbesondere als Emitter, in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Aufgrund der Seltenheit der Metalle Iridium und Platin wäre es jedoch wünschenswert, zur Ressourcenschonung Metallkomplexe mit anderen Metallen zur Verfügung zu haben, die als Emitter in OLEDs eingesetzt werden können.

10

15

20

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

25

Überraschend wurde gefunden, dass die unten näher beschriebenen Kupferchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen.

30

Die erfindungsgemäßen Komplexe sind thermisch stabil und besitzen ein geringes Molekulargewicht, was sich positiv auf die Sublimierbarkeit der Verbindungen sowohl bei der Aufreinigung wie auch bei der Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen aus der Gasphase auswirkt. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen,

35

welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

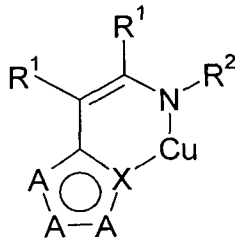
Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1),

5



enthaltend eine Struktur Cu(L) der folgenden Formel (2),

10



15

Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

Cu ist Kupfer in der Oxidationsstufe +1;

X ist ein neutrales Stickstoffatom, NR³, O oder S;

25

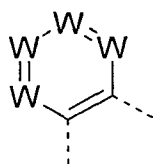
A ist, wenn X für ein neutrales Stickstoffatom steht, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR³ oder N und außerdem steht genau ein A für CR³=CR³, NR³, O oder S;
oder ist, wenn X für NR³, O oder S steht, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR³ oder N, mit der Maßgabe, dass maximal zwei A für N stehen;

30

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R³)₂, OR³, CN, COOR³, C(=O)N(R³)₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, OSO₂R³, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-,

35

Alkenyl- bzw. Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden; oder die beiden Reste R^1 stellen zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Gruppe der folgenden Formel (3) dar,



Formel (3)

wobei W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^3 oder N steht, mit der Maßgabe, dass maximal zwei W für N stehen, und die beiden gestrichelten Bindungen die Verknüpfung mit dem Stickstoffatom bzw. der Heteroarylgruppe im Liganden darstellt;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^3)_2$, $C=O$, NR^3 , O, S oder $CONR^3$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^4)_2$, OR^4 , CN, $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, OSO_2R^4 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^4)_2$, $C=O$, NR^4 , O, S oder $CONR^4$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^4 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

L' ist ein mono- oder bidentater Ligand;

n ist 1 oder 2, wobei $n = 1$ ist, wenn L' ein bidentater Ligand ist.

In der Struktur der Formel (2) bedeutet der eingezeichnete Kreis in dem Fünfring ein 6π -Elektronensystem, wie allgemein in der organischen Chemie gebräuchlich.

Auch wenn dies bereits aus der Definition von R^2 hervorgeht, sei nochmals explizit hervorgehoben, dass R^2 nicht mit benachbarten Resten ein Ringsystem bilden kann.

Erfindungsgemäß koordiniert der Ligand in der Struktur der Formel (2) über ein anionisches Stickstoffatom und das neutrale Atom X des heteroaromatischen Fünf- bzw. Sechsrings an das Kupfer, so dass es sich bei dem Liganden um einen monoanionisch koordinierenden Liganden handelt.

5

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Bevorzugt enthält die Heteroarylgruppe 1, 2 oder 3 Heteroatome, von denen nicht mehr als eines ausgewählt ist aus O oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

10

15

20

25

30

35

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

sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl oder Terphenyl, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

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

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die

15 Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]-

20 octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden

25 beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder

30

35

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.

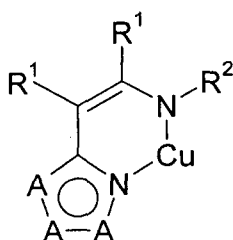
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60
5 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten
Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am
Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispiels-
weise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,
Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren,
10 Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen,
Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spiro-
bifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder
trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder
trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroiso-
15 truxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Iso-
indol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Iso-
chinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin,
Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
20 Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-
imidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-
thiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin,
1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren,
25 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,
Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-
carbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol,
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-Thia-
30 diazol, 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 Benzo-
thiadiazol.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch gekenn-
35 zeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Außer

dem Liganden L sind in den erfindungsgemäßen Verbindungen noch ein oder zwei weitere Liganden L' an das Cu koordiniert. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen Cu(I)-Komplexe sind und der Ligand L monoanionisch ist, ist es daher bevorzugt, wenn alle Liganden L' neutral sind. Dabei entspricht die Koordinationszahl bevorzugt insgesamt der für Cu(I) üblichen Koordinationszahl, also vier oder bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden L' auch drei. Wenn L' ein bidentater Ligand ist, ist $n = 1$, was zu einer Koordinationszahl von vier am Kupfer führt. Wenn L' ein monodentater Ligand ist, ist $n = 1$ oder 2, wobei $n = 1$ nur für sterisch anspruchsvolle Liganden L' bevorzugt sein kann, im Allgemeinen aber $n = 2$ bevorzugt ist.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Struktur Cu(L) der Formel (2) ausgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X für ein neutrales Stickstoffatom. Es handelt sich bei der Struktur der Formel (2) daher bevorzugt um eine Struktur der folgenden Formel (4),

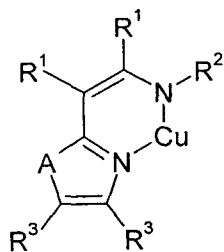


Formel (4)

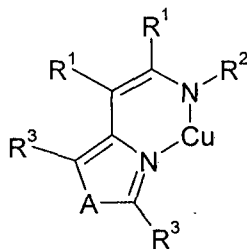
wobei A bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR³ oder N steht und außerdem genau ein A für CR³=CR³, NR³, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Dabei steht bevorzugt maximal ein Symbol A für ein Heteroatom. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind daher die Strukturen der Formeln (4a) bis (4h), wobei die Strukturen der Formeln (4d) bis (4h) besonders und die Struktur der Formel (4d) ganz besonders bevorzugt sind,

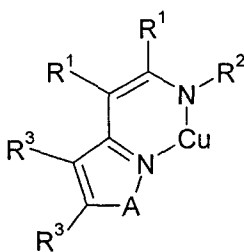
5



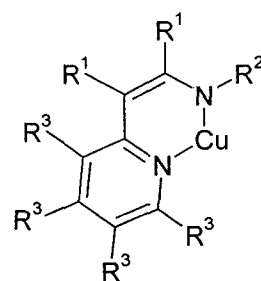
Formel (4a)



Formel (4b)

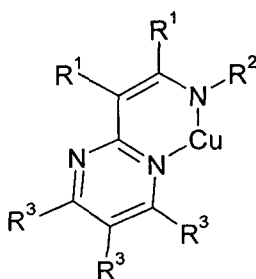


Formel (4c)

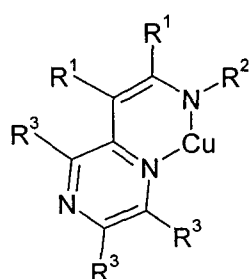


Formel (4d)

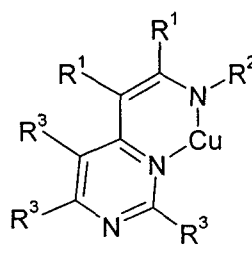
10



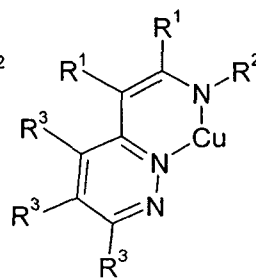
Formel (4e)



Formel (4f)



Formel (4g)



Formel (4h)

15

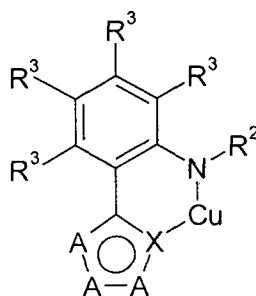
wobei A in Formel (4a) bis (4c) für NR^3 , O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

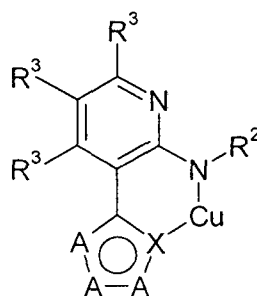
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen die beiden Gruppen R^1 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für eine Gruppe der Formel (3). Dabei steht bevorzugt maximal ein Symbol W in der Gruppe der Formel (3) für N, und besonders bevorzugt stehen alle Symbole W für CR^3 . Bevorzugt sind also die Strukturen der folgenden Formel (5a) bis (5e), wobei die Struktur der Formel (5a) besonders bevorzugt ist,

25

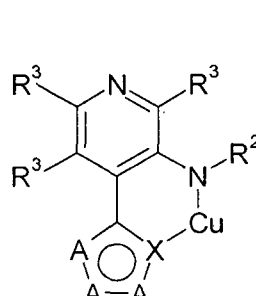
30



Formel (5a)

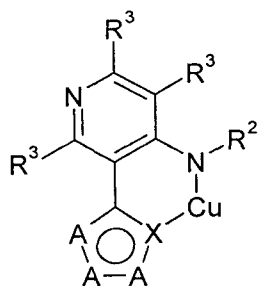


Formel (5b)

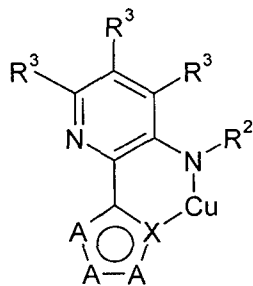


Formel (5c)

35



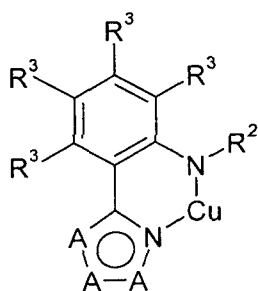
Formel (5d)



Formel (5e)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

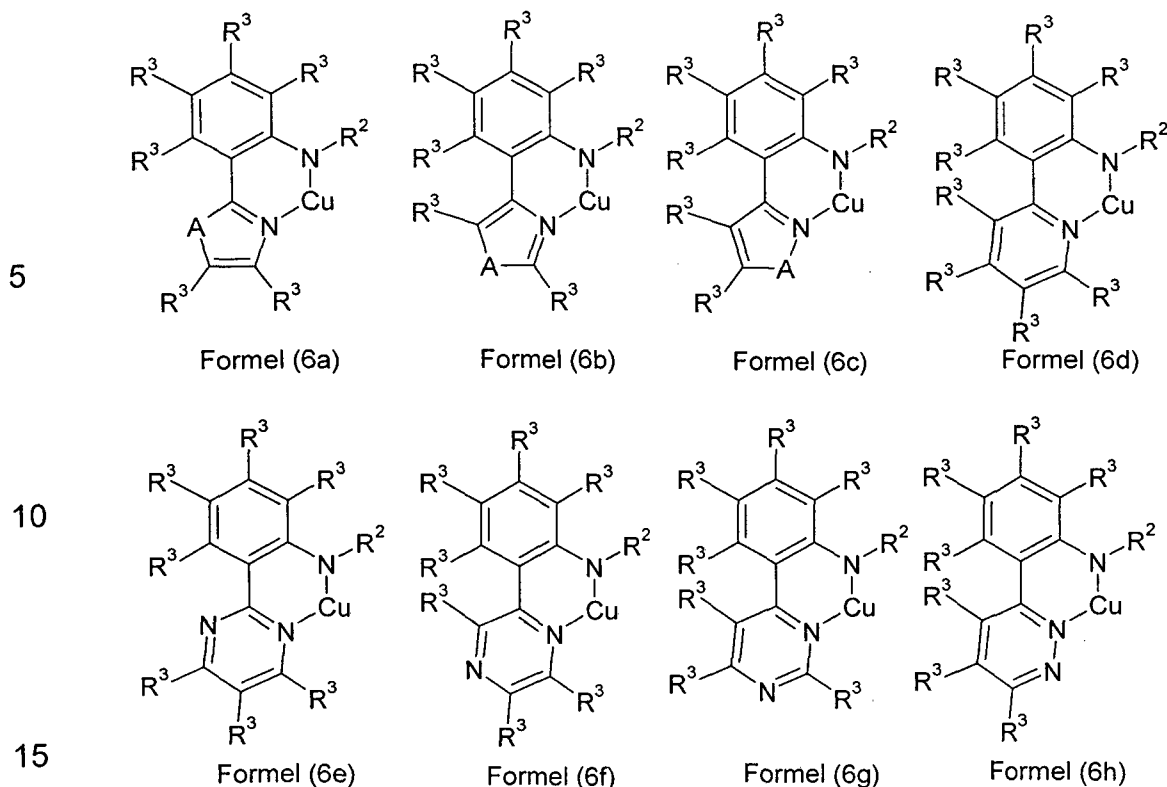
In einer bevorzugten Ausführungsform der Formel (5a) bis (5e) steht X für ein neutrales Stickstoffatom. Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Struktur der folgenden Formel (6),



Formel (6)

wobei A bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR³ oder N steht und außerdem genau ein A für CR³=CR³, NR³, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt sind die Strukturen der folgenden Formeln (6a) bis (6h), wobei die Struktur der Formel (6d) besonders bevorzugt ist,



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20 Wenn die Gruppen R^1 nicht zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für eine Gruppe der Formel (3) stehen, ist R^1 bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Substituent R^2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht R^2 für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere für ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann. Beispiele für geeignete aromatische Ringsysteme sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren oder Spirobifluorenyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen, oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^3 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, Cl, Br,

CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

5 Besonders bevorzugt treten die oben aufgeführten Bevorzugungen gleichzeitig auf. Besonders bevorzugt gilt also für die erfindungsgemäßen Strukturen der Formeln (2), (4), (4a) bis (4h), (5a) bis (5e), (6) und (6a) bis (6h):

10 R^1 ist, wenn die Gruppen R^1 nicht zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für eine Gruppe der Formel (3) stehen, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei
15 die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches
20 Ringsystem bilden;

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis
25 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^3
30 substituiert sein kann;

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10
35 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3

bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

Ganz besonders bevorzugt gilt für die erfindungsgemäßen Metallkomplexe:

R^1 ist, wenn die Gruppen R^1 nicht zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für eine Gruppe der Formel (3) stehen, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

Im Folgenden werden bevorzugte Liganden L' beschrieben. Wie oben beschrieben, sind die Liganden L' mono- oder bidentate Liganden, wobei neutrale Liganden bevorzugt sind, da dadurch neutrale Verbindungen der Formel (1) entstehen.

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

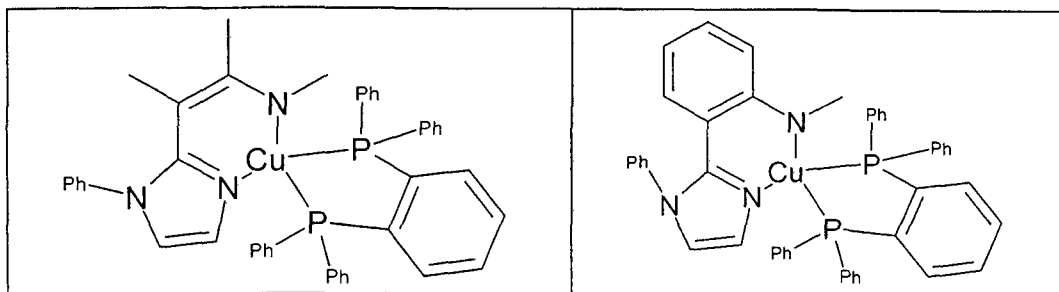
Bevorzugte neutrale, bidentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*iso*-

Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diiminen, wie
 z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-
 propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)-
 butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis-
 (*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methyl-
 phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis-
 (2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-
 methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan,
 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei
 Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, oder Diphos-
 phinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)-
 ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenylphosphino)butan, Bis-
 (dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethyl-
 phosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)-
 ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan,
 Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan oder Bis(*tert*-butylphosphino)propan.

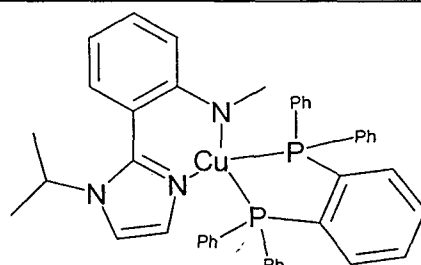
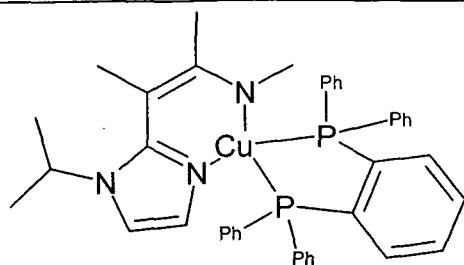
Besonders bevorzugte Liganden L' sind Mono- und Diphosphine, insbe-
 sondere Diphosphine.

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

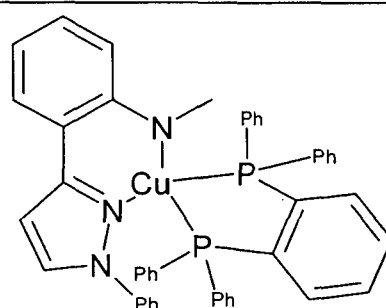
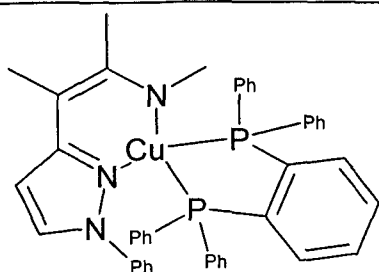
Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel
 (1) sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.



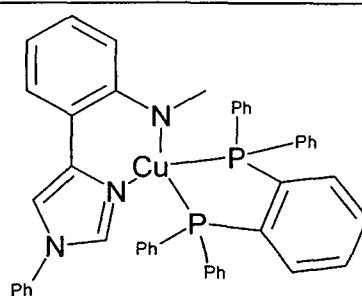
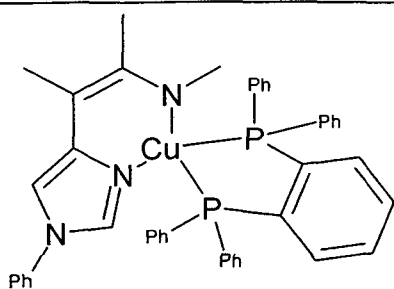
5



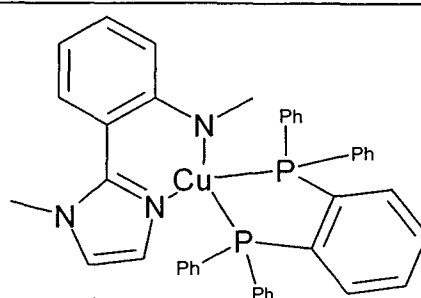
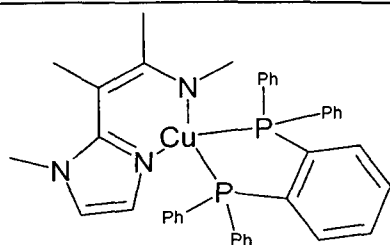
10



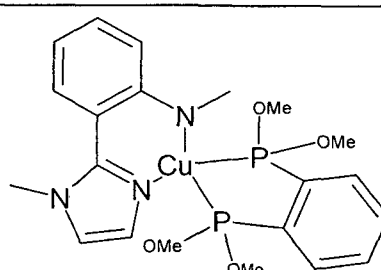
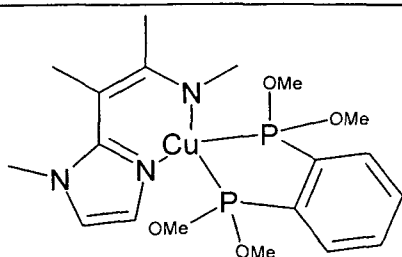
15



20



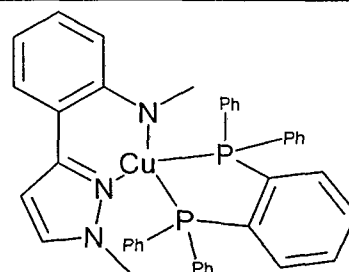
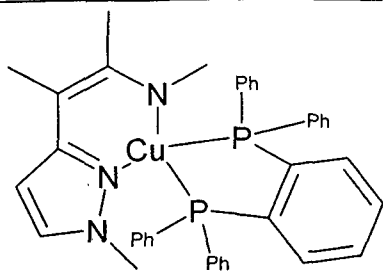
25



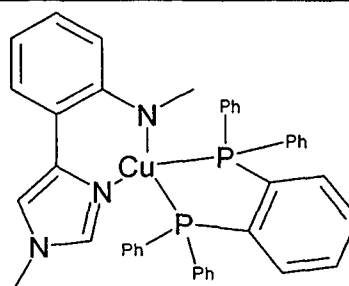
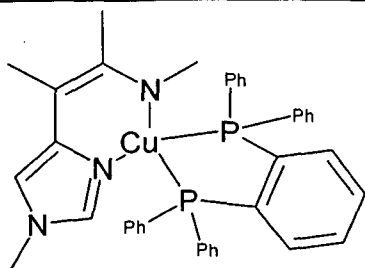
30

35

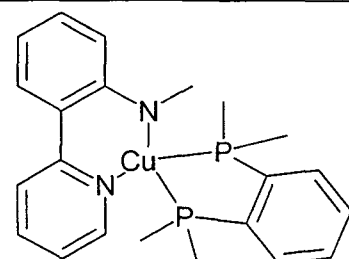
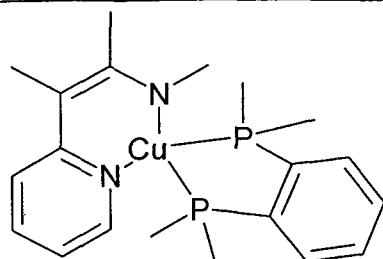
5



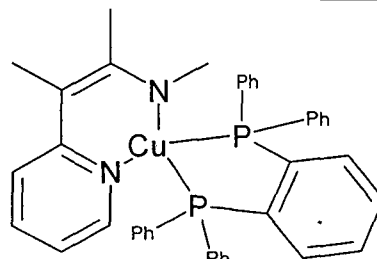
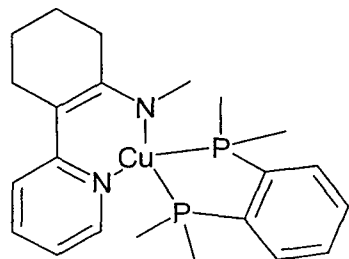
10



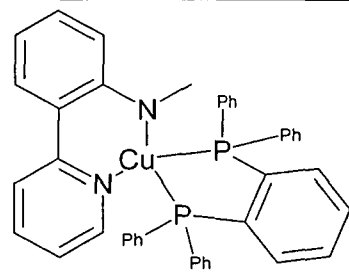
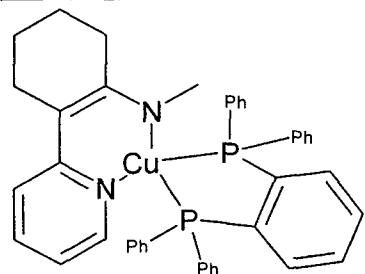
15



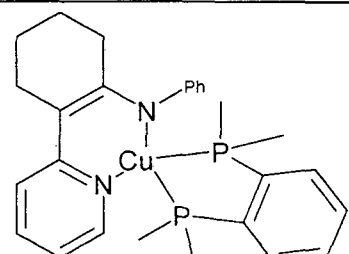
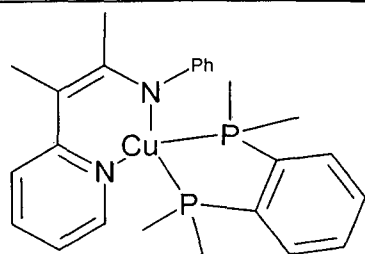
20



25

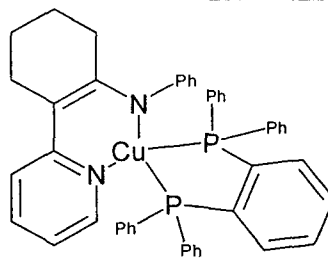
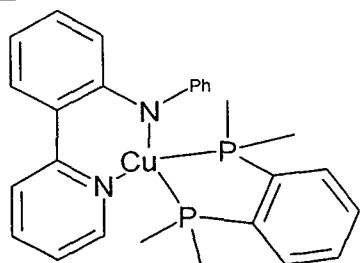


30

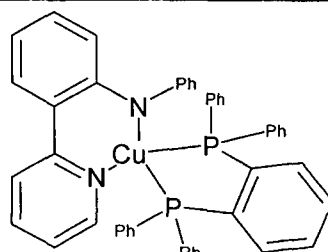
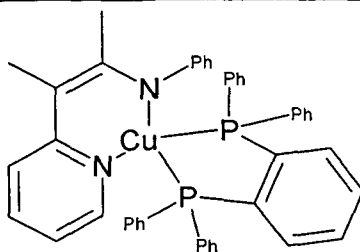


35

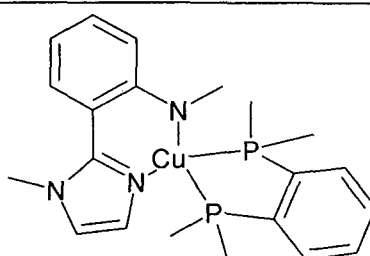
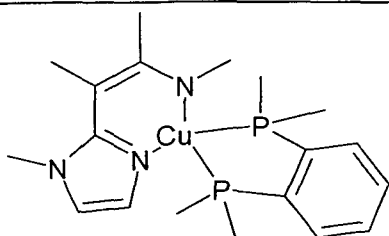
5



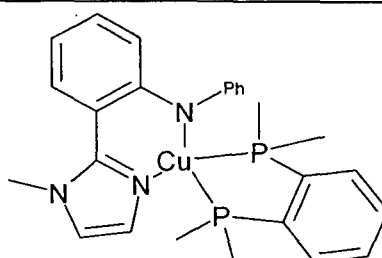
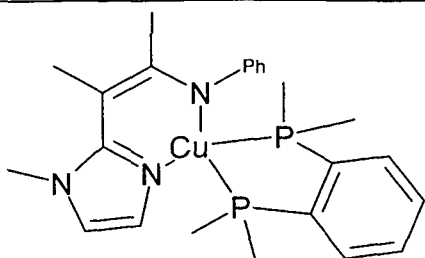
10



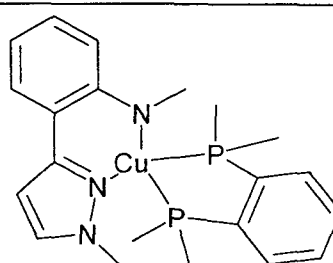
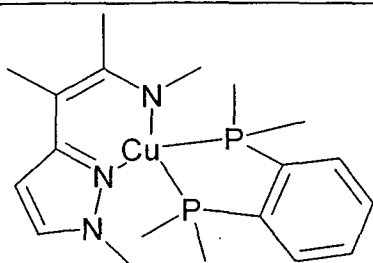
15



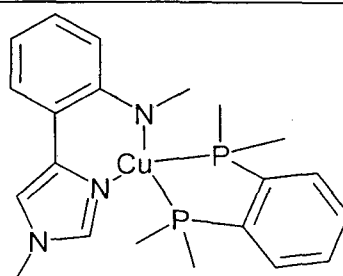
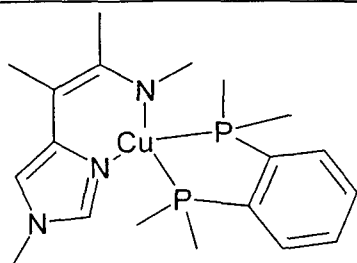
20



25

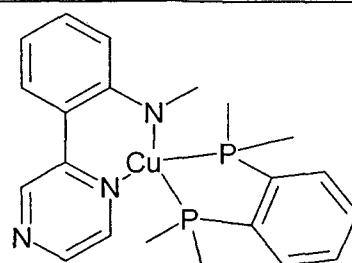
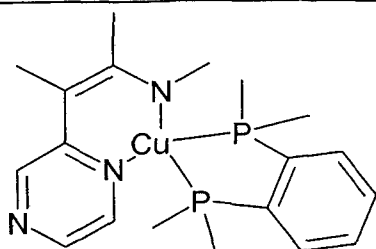


30

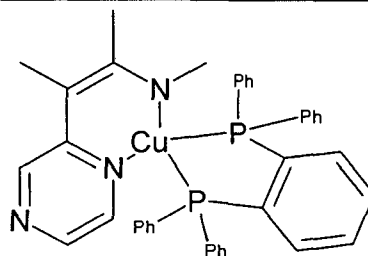
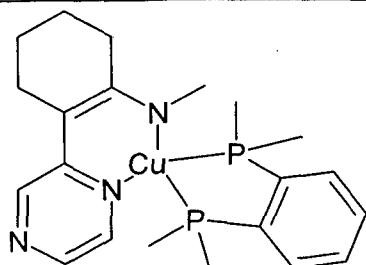


35

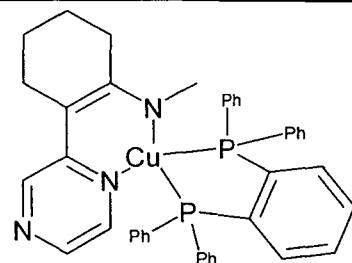
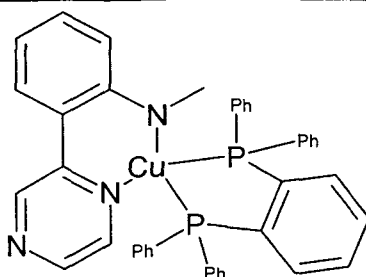
5



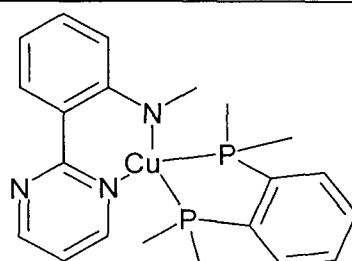
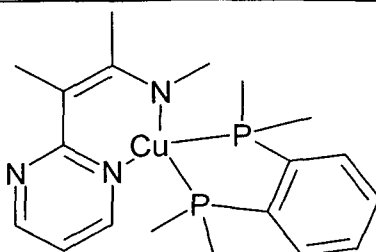
10



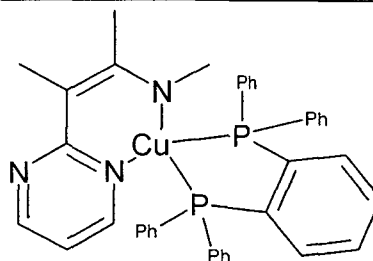
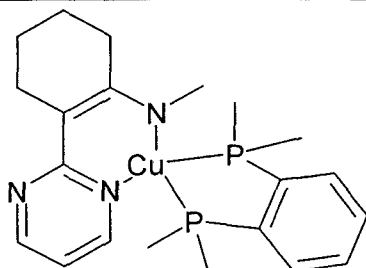
15



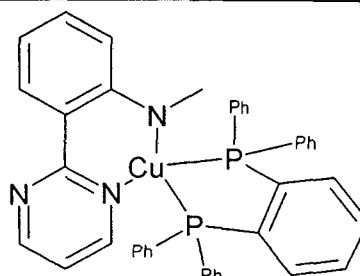
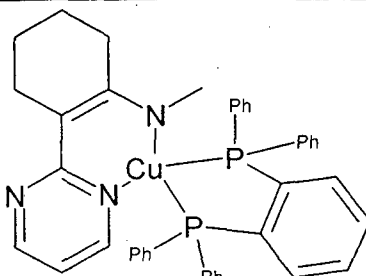
20



25

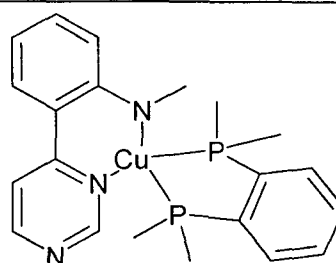
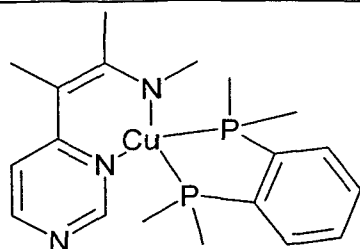


30

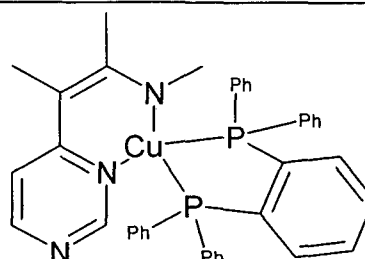
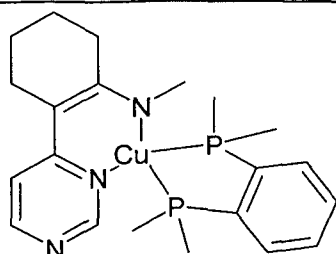


35

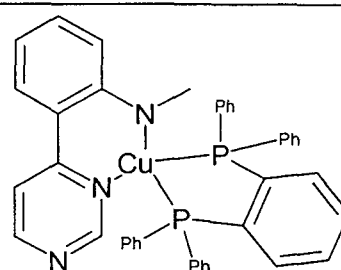
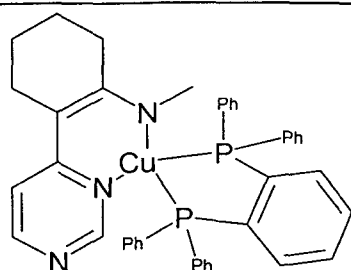
5



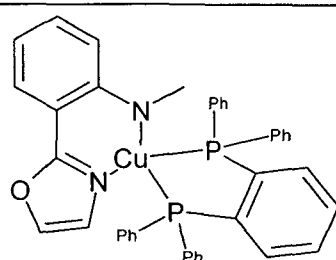
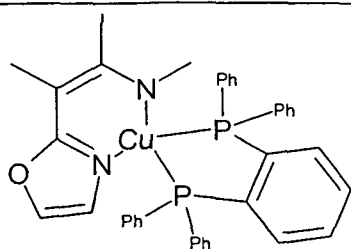
10



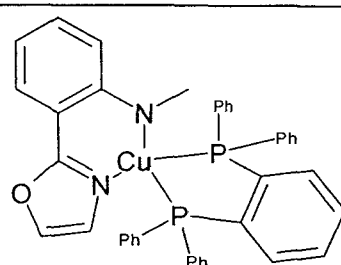
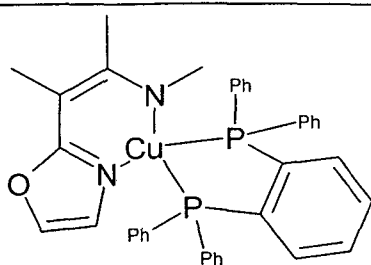
15



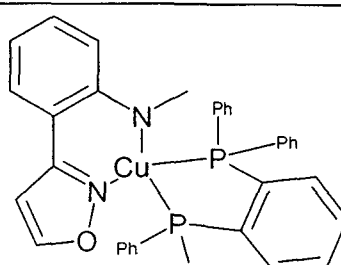
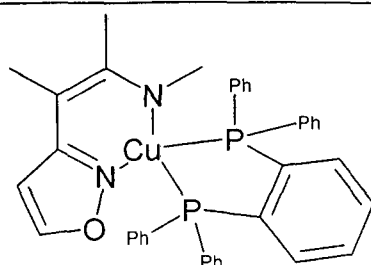
20



25

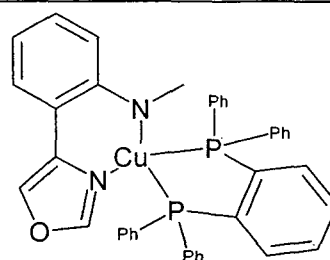
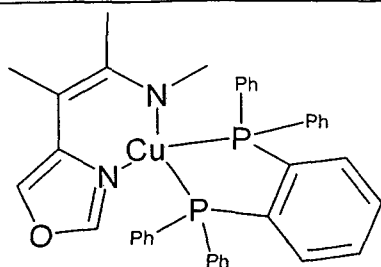


30

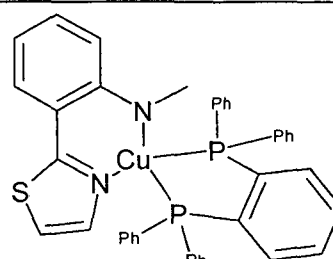
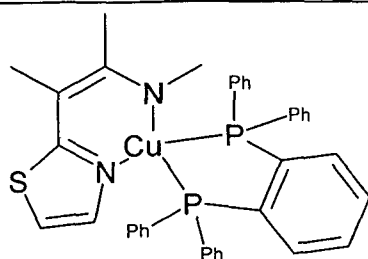


35

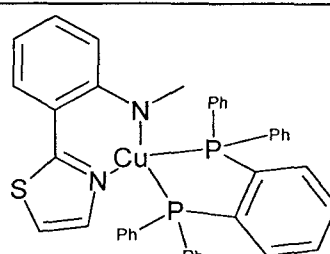
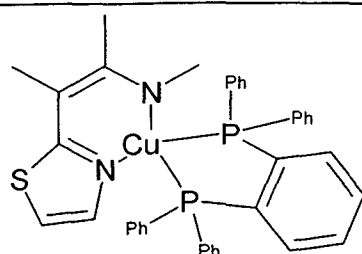
5



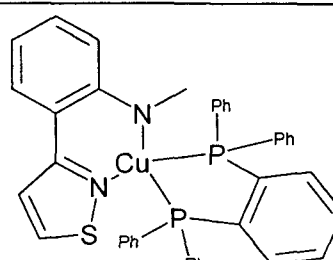
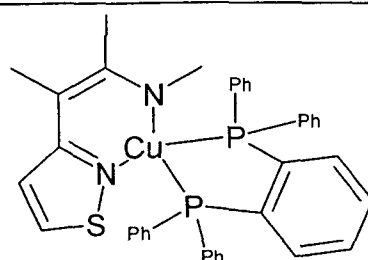
10



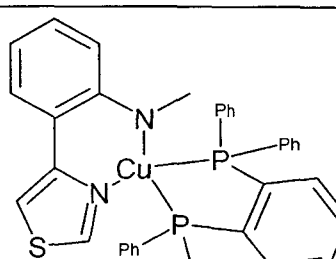
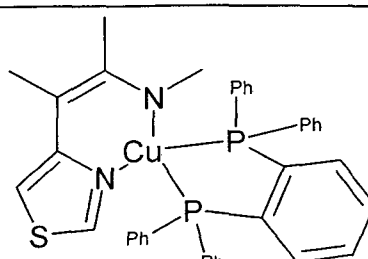
15



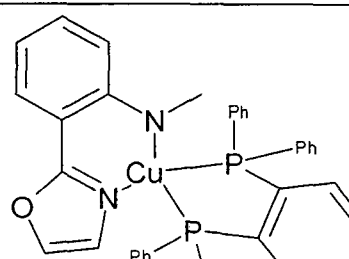
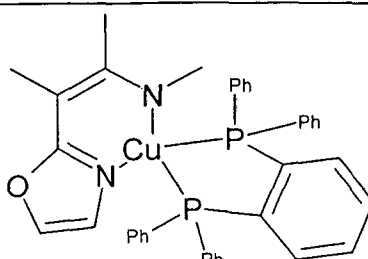
20



25

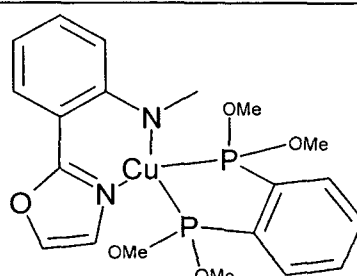
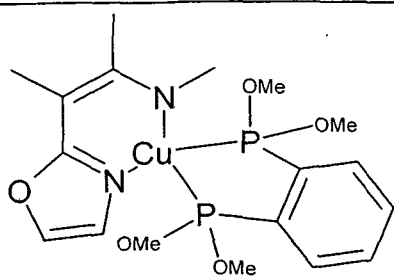


30

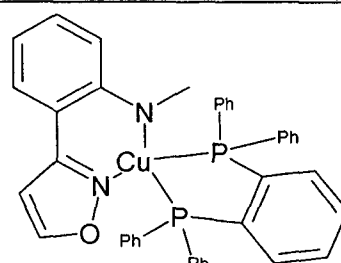
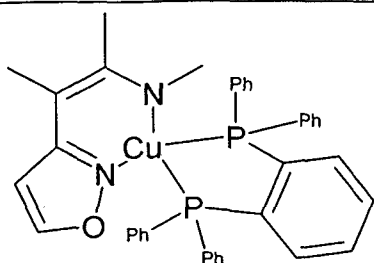


35

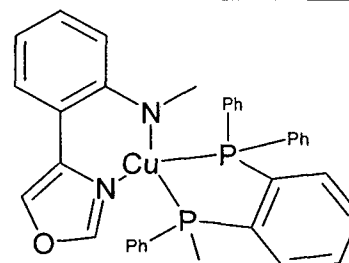
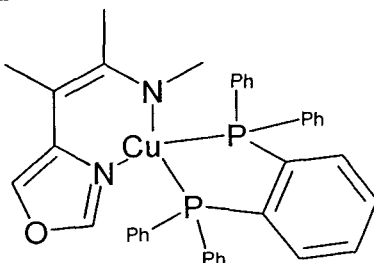
5



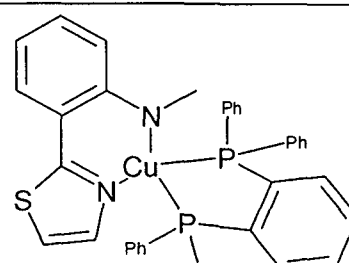
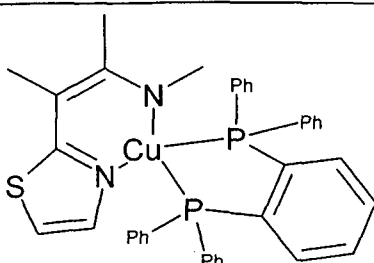
10



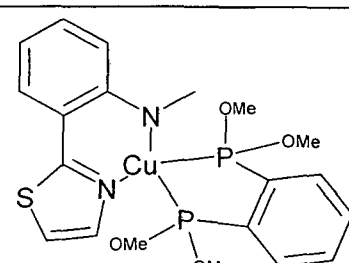
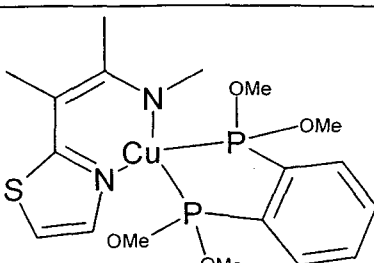
15



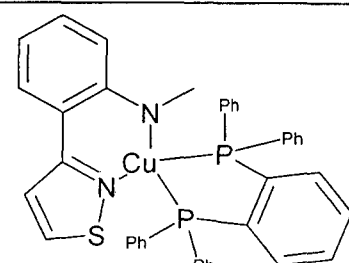
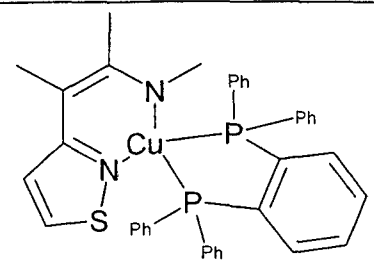
20



25

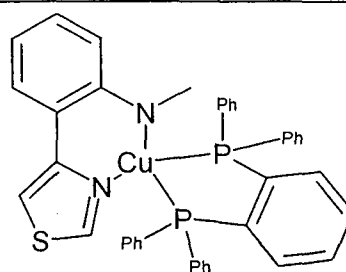
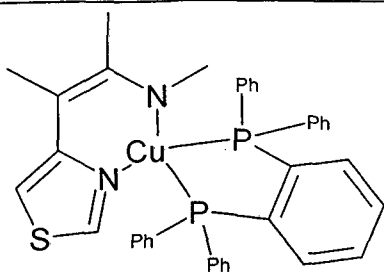


30

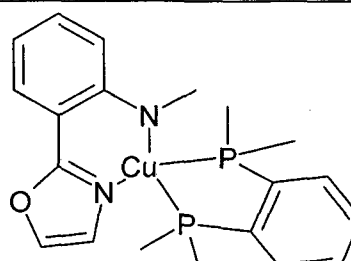
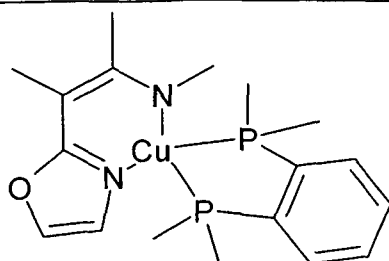


35

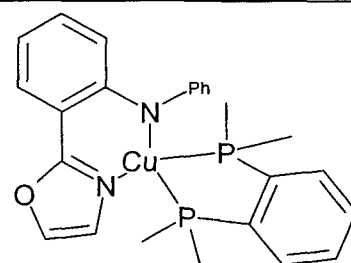
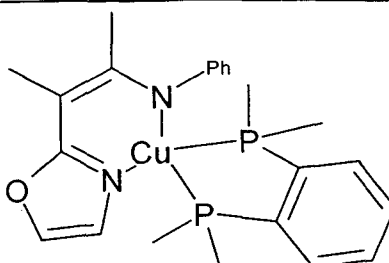
5



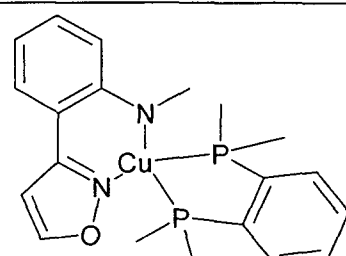
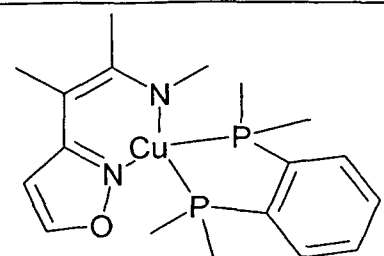
10



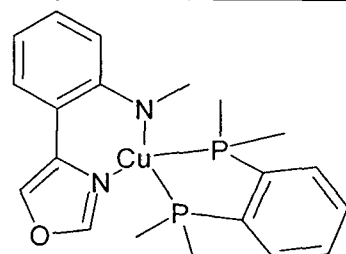
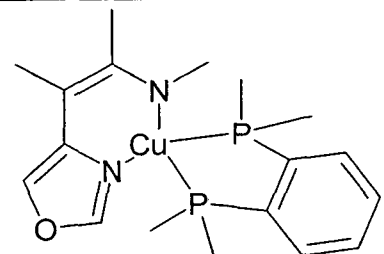
15



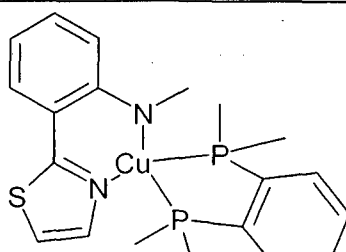
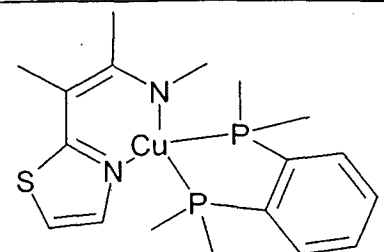
20



25

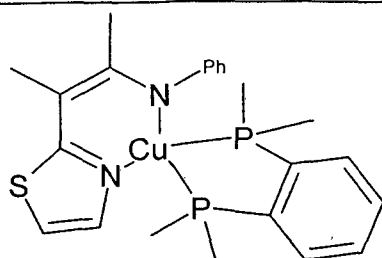


30

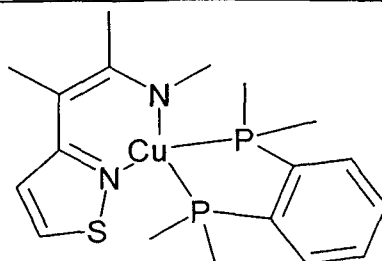


35

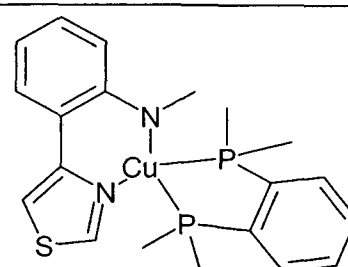
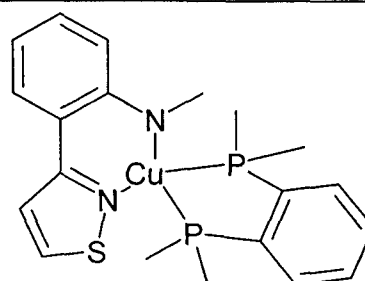
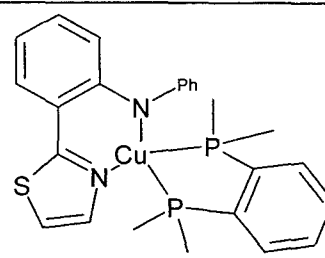
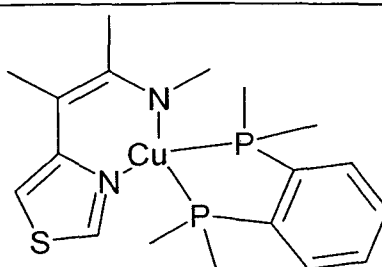
5



10



15



20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Umsetzung des entsprechenden freien Liganden L in protonierter oder deprotonierter Form und Liganden L' mit geeigneten Kupfersalzen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base. Das Verfahren kann auch in zwei Schritten durchgeführt werden, wobei in einem ersten Schritt der Ligand L deprotoniert wird und im zweiten Schritt mit einem geeigneten Kupfersalz umgesetzt wird. Geeignete und bevorzugte Kupfersalze für die Herstellung der entsprechenden Kupferkomplexe sind Cu-Mesityl, Cu-Amide, Cu[N(CH₂)₄] (Cu-Pyrrolidin) oder [Cu(NC-CH₃)₄]BF₄.

25

30

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

35

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Metallkomplexe erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus
5 zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Hexamethylindan, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol,
10 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropylnaphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.
20

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung
25 kann beispielsweise ein Lösemittel sein. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.
30

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen können in elektronischen Vorrichtungen als aktive Komponente verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung.
35

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine

elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO₃ oder

WO₃ oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

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

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann als Display oder für allgemeine Beleuchtungszwecke verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die erfindungsgemäße Verbindung als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der erfindungsgemäßen Verbindung und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1

und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Verbindung bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des Emitters. Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triaryllamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine

bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

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

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwen-

5 dungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (OSC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder

10 Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, bei-

15 spielsweise MoO₃ oder WO₃, oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

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

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

30 drastisch verkürzt.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien

35

in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von üblicherweise kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

15 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransfer-
20 druck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Insbesondere für die mehrkernigen erfindungsgemäßen Metallkomplexe ist aufgrund des hohen Molekulargewichts die Verarbeitung aus Lösung bevorzugt.

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

35

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

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

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen als emittierende Materialien, insbesondere als orange oder rot emittierende Verbindungen, weisen eine hohe Effizienz und Lebensdauer auf. Insbesondere ist so die Herstellung effizienter OLEDs unter Vermeidung der seltenen Metalle Iridium und Platin möglich.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind thermisch stabil und gut sublimierbar. Sie lassen sich daher sowohl durch Sublimation aufreinigen, wie auch bei der Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen durch Sublimation verarbeiten.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch gut in organischen Lösemitteln, insbesondere in polaren organischen Lösemitteln, löslich. Dies führt zu einer vereinfachten Aufreinigung während der Synthese der Komplexe. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Komplexe dadurch zur Herstellung von OLEDs in lösungsprozessierten Verfahren, beispielsweise Druckverfahren, eingesetzt werden.

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

Beispiele:

Die eingesetzten Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

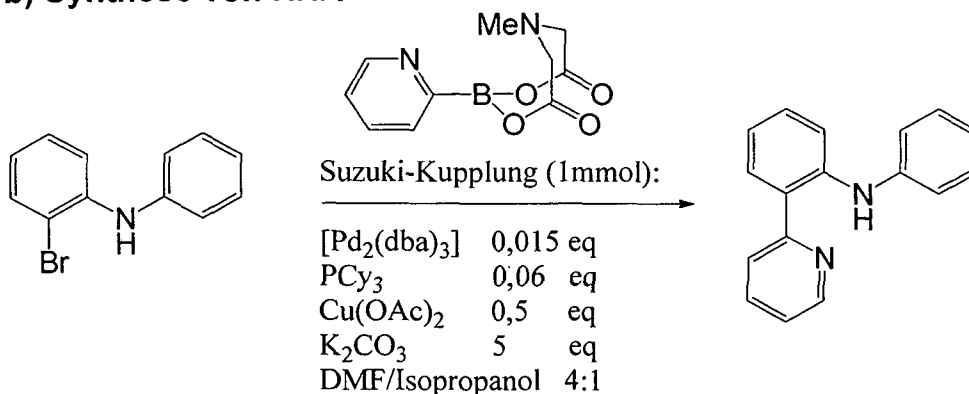
Ligandensynthese

Beispiel 1: Synthese des Liganden NHA

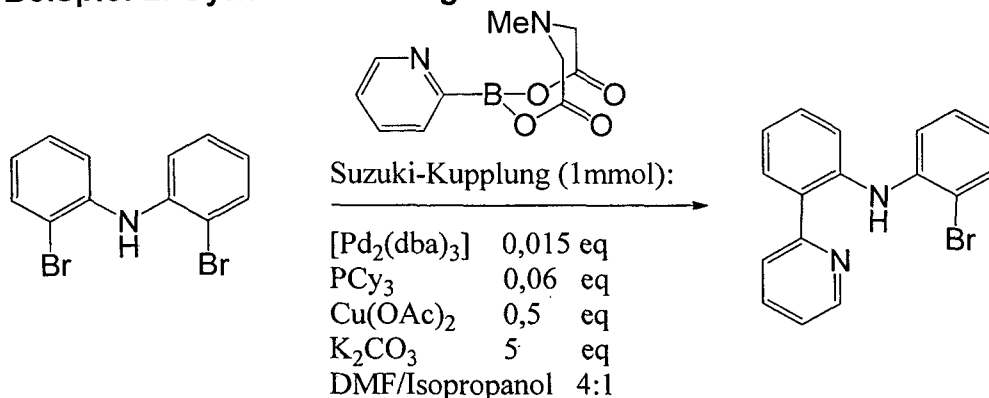
a) Synthese von 2-Bromo-N-phenylanilin

2-Bromo-N-phenylanilin wird durch Umsetzung von 1-Iodo-2-bromo-benzol mit Anilin unter Einsatz von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.005 Äquivalente), POP (Bis[2-(di-phenylphosphanyl)phenyl]ether) (0.0075 Äquivalente) und NaOtBu (1.4 Äquivalente) in Toluol bei 130 °C über 18 h erhalten (gemäß M. Buden et al., J. Org. Chem. 2009, 74(12), 4490-4498).

b) Synthese von NHA



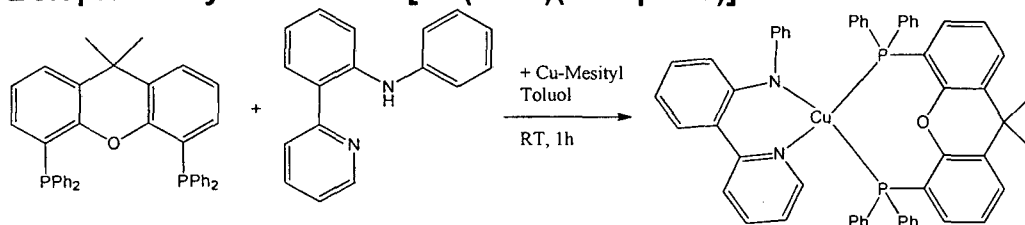
Die Synthese erfolgt analog zu D. Knapp et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6961-6963. In einem Autoklaven werden 257.42 mg (1.1 mmol) 6-Methyl-2-(pyridin-2-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dion, 248.12 mg (1 mmol) 2-Bromo-N-phenylanilin, 13.7 mg (0.015 mmol) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, 16.8 mg (0.06 mmol) PCy_3 , 90.8 mg (0.5 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und 691.0 mg (5 mmol) K_2CO_3 eingewogen und inertisiert und 40 ml DMF und 10 ml Isopropanol zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit H_2O gewaschen, dann die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Der Rückstand wird in einer Kieselgelsäule getrennt. Ausbeute 72%.

Beispiel 2: Synthese des Liganden NBrA

10 In einem Autoklaven werden 514.84 mg (2.2 mmol) 6-Methyl-2-(pyridin-2-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dion, 327.01 mg (1 mmol) Bis(2-bromophenyl)amin, 27.4 mg (0.03 mmol) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, 33.6 mg (0.12 mmol) PCy_3 , 181.6 mg (1 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und 1.38 g (10 mmol) K_2CO_3 eingewogen und inertisiert und 80 ml DMF und 20 ml Isopropanol zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit H_2O gewaschen, dann die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Der Rückstand wird in einer Kieselgelsäule getrennt. Ausbeute 64%.

15

20

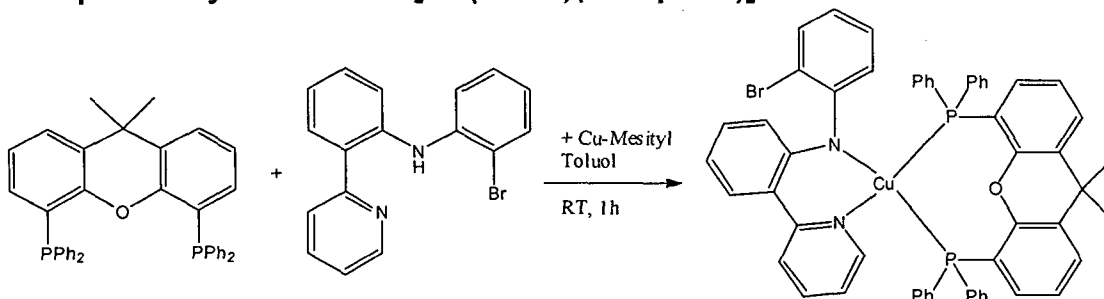
Komplexsynthesen**Beispiel 3: Synthese von $[\text{Cu}(\text{NHA})(\text{Xantphos})]$** 

Zu 246.3 mg (1 mmol) NHA (aus Beispiel 1) und 578.6 mg (1 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 182.7 mg (1 mmol) Cu-Mesityl und 20 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine stark rote Lösung. Diese wird filtriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen dunkelrote Kristalle. Diese lumineszieren unter UV-Bestrahlung (356 nm) intensiv rot, die Lösung

35

luminesziert ebenfalls intensiv rot. Ausbeute: 81 %. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{56}H_{45}CuN_2OP_2$: C, 75.79; H, 5.11; N, 3.16. Gefunden: C, 75.84; H, 4.96; N, 3.02.

Beispiel 4: Synthese von $[Cu(NBrA)(Xantphos)]$



Zu 325.2 mg (1 mmol) NBrA (aus Beispiel 2) und 578.6 mg (1 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 182.7 mg (1 mmol) Cu-Mesityl und 20 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine rote Lösung. Diese wird filtriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen dunkelrote Kristalle. Diese lumineszieren unter UV-Bestrahlung (356 nm) orange, die Lösung luminesziert ebenfalls orange. Ausbeute: 78 %. ^1H NMR(DCM- d_2 , 400.13 MHz): δ 8.22-8.38 (m, 1H), 7.62-7.66 (m, 1H), 7.56-7.60 (m, 1H), 7.40-7.43 (m, 1H), 7.31-7.34 (m, 1H), 6.98-7.27 (m, 27H), 6.83-6.88 (m, 1H), 6.69-6.74 (m, 1H), 6.39-6.48 (m, 1H), 6.32-6.36 (m, 1H), 6.10-6.16 (m, 1H), 5.96-5.99 (m, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.58 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR(DCM- d_2 , 100.13 MHz): δ 161.89, 154.71, 149.39, 138.54, 137.08, 134.37, 134.29, 133.71, 133.15, 132.94, 130.61, 130.51, 130.26, 130.01, 129.54, 129.07, 128.73, 128.65, 128.39, 127.54, 125.80, 125.56, 123.12, 120.03, 119.41, 118.16, 111.62, 36.51, 30.95, 25.32. $^{31}P\{^1H\}$ NMR(DCM- d_2 , 161.98 MHz): δ -17.06.

Devicebeispiele

Herstellung der OLEDs (Lösungs-prozessierte Devices)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können aus Lösung verarbeitet werden. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z.B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / PEDOT (80 nm) / Interlayer (80 nm) / Emissionsschicht (60 nm) / ETL (30 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der

Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine

5 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen,

10 werden die Substrate für 10 Minuten bei 180 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht

15 wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht (EML) werden die erfindungsgemäßen Emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 60 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die

20 lösungsprozessierten Devices enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol:M1:M2:Emitter) (20%:X%:Y%:10%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130 °C ausgeheizt. Darauf wird im Vakuum eine Elektronentransportschicht (ETL) aus (ETM1:ETM2) (50%:50%) aufgedampft.

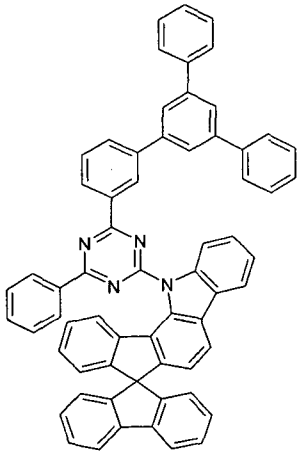
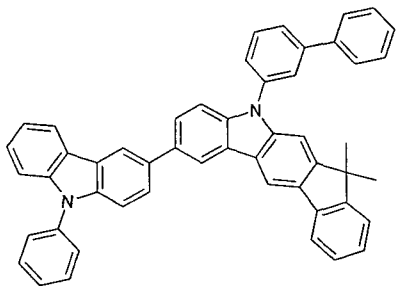
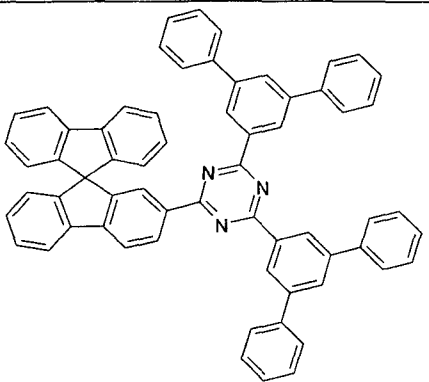
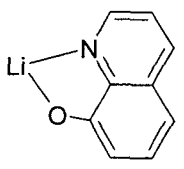
25 Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar) aufgedampft. Optional kann zunächst eine Lochblockierschicht und dann eine Elektronentransportschicht und dann erst die Kathode (z.B. Al oder LiF/Al) im Vakuum aufgedampft werden. Um das

30 Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 1 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 1: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter-Bsp.	X:Y [%]	EQE (%) 500 cd/m ²	Spannung (V) 500 cd/m ²	CIE x/y 500 cd/m ²
D-Bsp.1	Bsp.3	35:35	8.7	5.9	0.60 / 0.38
D-Bsp.2	Bsp.3	20:50	9.2	5.3	0.61 / 0.37
D-Bsp.3	Bsp.3	50:20	7.6	6.4	0.59 / 0.39
D-Bsp.4	Bsp.4	35:35	5.5	6.2	0.57 / 0.41

Tabelle 2: Strukturformeln der verwendeten Materialien

 1616231-60-7	 1466520-87-5
M1	M2
 ETM1	 ETM2

Beschreibung der Figuren

Figur 1: Einkristallstruktur von [Cu(NHA)(Xantphos)] aus Beispiel 3

Figur 2: Lumineszenzeigenschaften von [Cu(NHA)(Xantphos)] aus
Beispiel 3:

a) Lumineszenz im Feststoff: Der Feststoff zeigt rote Emission mit einem Emissionsmaximum bei 609 nm.

b) Lumineszenz in Lösung in Dichlormethan: Die Lösung zeigt rote Emission mit einem Emissionsmaximum bei 597 nm.

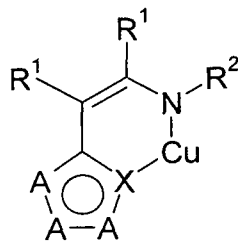
c) Lumineszenz in einer Polystyrol-Matrix: Die Verbindung in einer Polystyrol-Matrix zeigt rote Emission mit einem Emissionsmaximum bei 594 nm.

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß der Formel (1),



enthaltend eine Struktur Cu(L) der folgenden Formel (2),



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Cu ist Kupfer in der Oxidationsstufe +1;

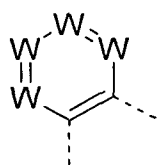
X ist ein neutrales Stickstoffatom, NR³, O oder S;

A ist, wenn X für ein neutrales Stickstoffatom steht, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR³ oder N und außerdem steht genau ein A für CR³=CR³, NR³, O oder S;

oder ist, wenn X für NR³, O oder S steht, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR³ oder N, mit der Maßgabe, dass maximal zwei A für N stehen;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R³)₂, OR³, CN, COOR³, C(=O)N(R³)₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, OSO₂R³, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- bzw. Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere

nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, NR^2 , O , S oder CONR^2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden; oder die beiden Reste R^1 stellen zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, eine Gruppe der folgenden Formel (3) dar,



Formel (3)

wobei W gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^3 oder N steht, mit der Maßgabe, dass maximal zwei W für N stehen, und die beiden gestrichelten Bindungen die Verknüpfung mit dem Stickstoffatom bzw. der Heteroarylgruppe im Liganden darstellt;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, NR^3 , O , S oder CONR^3 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , $\text{N}(\text{R}^4)_2$, OR^4 , CN , $\text{Si}(\text{R}^4)_3$, $\text{B}(\text{OR}^4)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^4$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^4)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^4$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^4$, OSO_2R^4 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20

C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^4)_2$, $C=O$, NR^4 , O , S oder $CONR^4$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

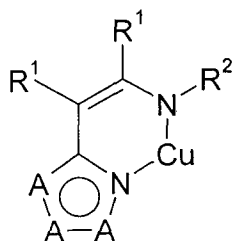
R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^4 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

L' ist ein mono- oder bidentater Ligand;

n ist 1 oder 2, wobei $n = 1$ ist, wenn L' ein bidentater Ligand ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese elektrisch neutral ist.

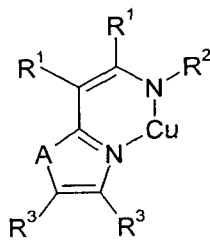
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur $Cu(L)$ für eine Struktur der Formel (4) steht,



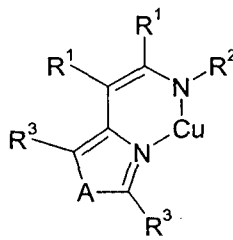
Formel (4)

wobei A bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR³ oder N steht und außerdem genau ein A für CR³=CR³, NR³, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

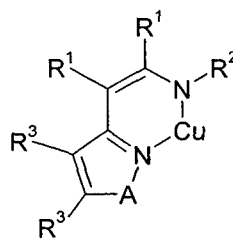
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur Cu(L) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (4a) bis (4h),



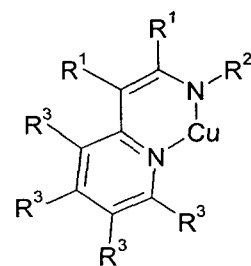
Formel (4a)



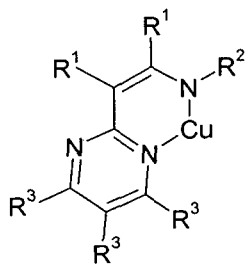
Formel (4b)



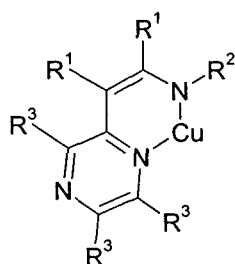
Formel (4c)



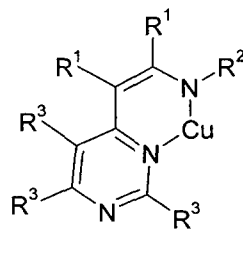
Formel (4d)



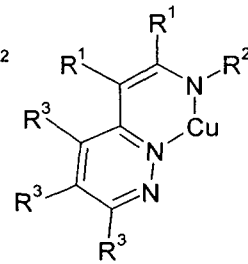
Formel (4e)



Formel (4f)



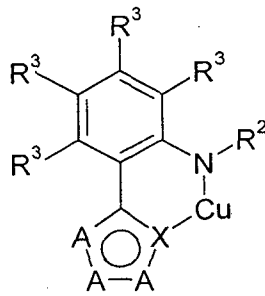
Formel (4g)



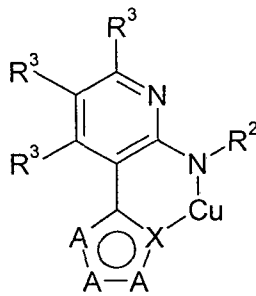
Formel (4h)

wobei A in Formel (4a) bis (4c) für NR³, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

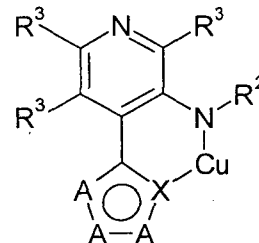
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur Cu(L) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (5a) bis (5e),



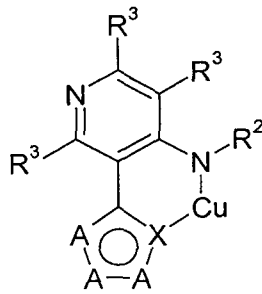
Formel (5a)



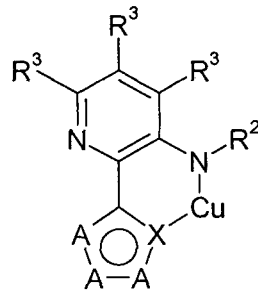
Formel (5b)



Formel (5c)



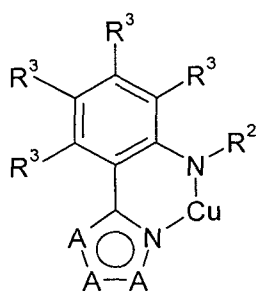
Formel (5d)



Formel (5e)

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

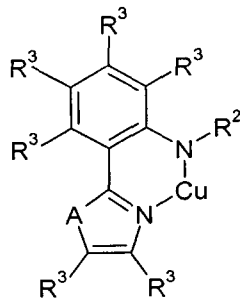
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur Cu(L) für eine Struktur der Formel (6) steht,



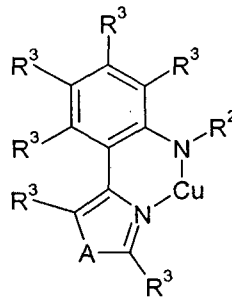
Formel (6)

wobei A bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR³ oder N steht und außerdem genau ein A für CR³=CR³, NR³, O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

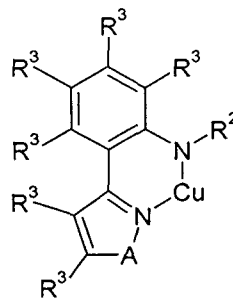
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur Cu(L) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (6a) bis (6h),



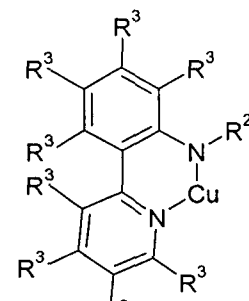
Formel (6a)



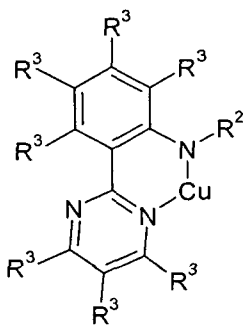
Formel (6b)



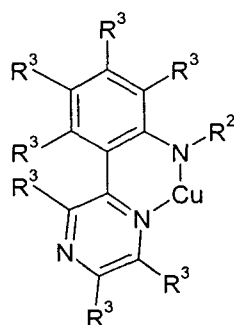
Formel (6c)



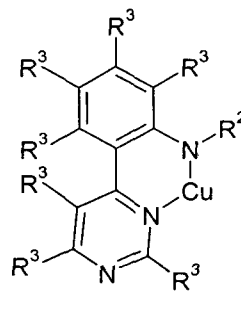
Formel (6d)



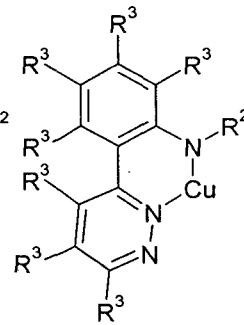
Formel (6e)



Formel (6f)



Formel (6g)



Formel (6h)

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

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass gilt:

R¹ ist, wenn die Gruppen R¹ nicht zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für eine Gruppe der Formel (3) stehen, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6

bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

5

R^2 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann;

10

15

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

20

25

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass L' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Monoaminen, Monophosphinen, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Diaminen, Iminen, Diimininen oder Diphosphinen.

30

35

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch Umsetzung des freien Liganden L in protonierter oder deprotonierter Form und Liganden L' mit Kupfersalzen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base.

5 11. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder ein Lösemittel.

10 12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in einer elektronischen Vorrichtung.

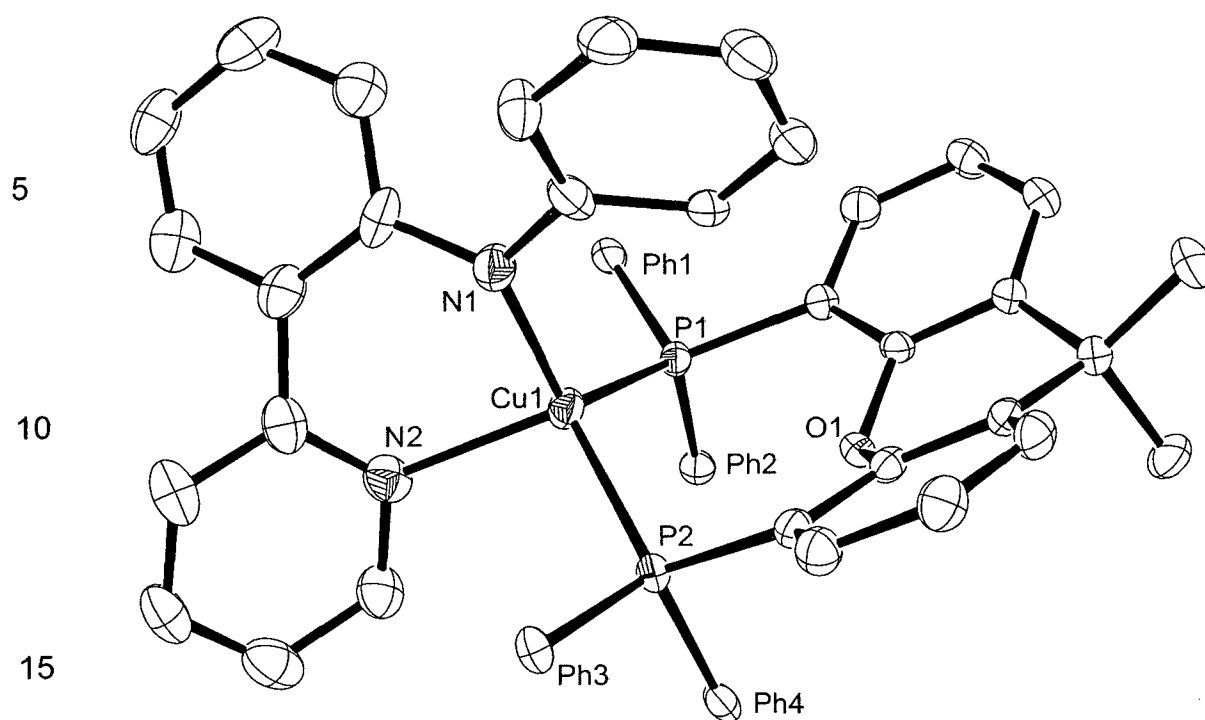
13. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

15 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen licht-emittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen
20 oder organischen Laserdioden.

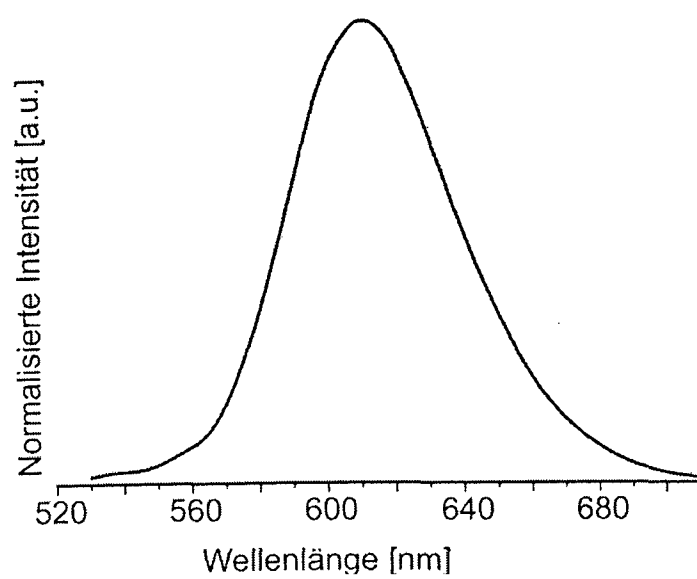
25 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.

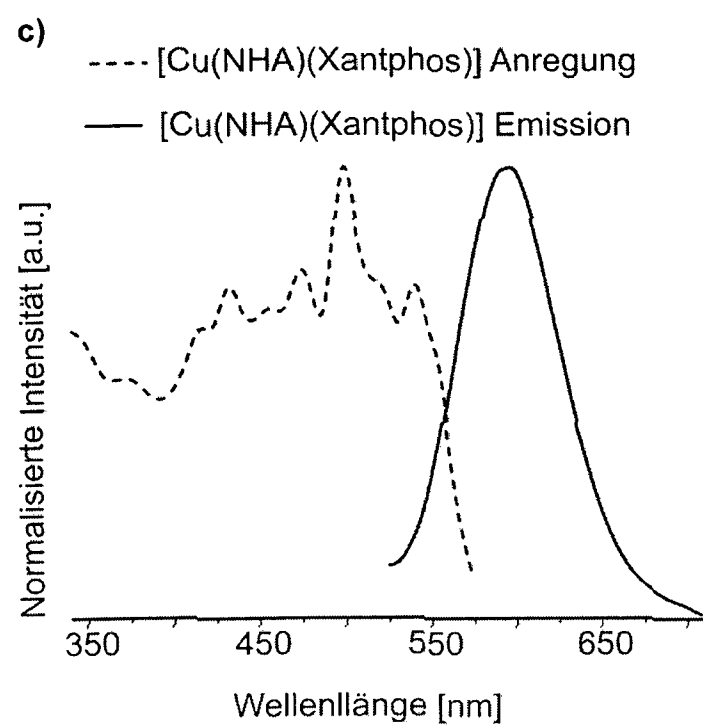
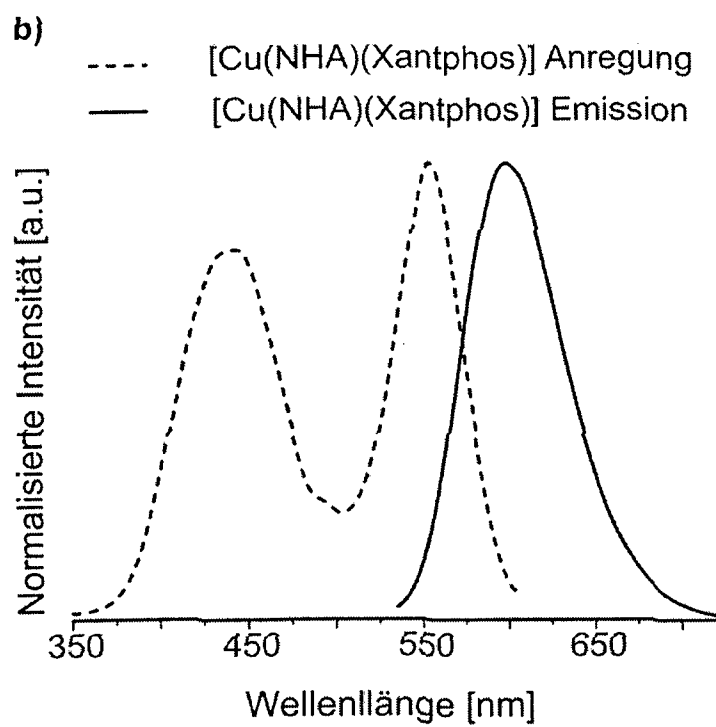
30

35

Figur 1:**Figur 2:****a)**

— [Cu(NHA)(Xantphos)] Emission.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/001939A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F1/08 H01L51/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2012 020167 A1 (UNIV EBERHARD KARLS [DE]; MERCK PATENT GMBH [DE]) 17 April 2014 (2014-04-17) the whole document -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2017

Date of mailing of the international search report

26/01/2017

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

Diederer, Jeroen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/001939

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102012020167 A1	17-04-2014	CN 104736544 A	24-06-2015
		DE 102012020167 A1	17-04-2014
		EP 2906567 A1	19-08-2015
		JP 2016501830 A	21-01-2016
		KR 20150067367 A	17-06-2015
		US 2015280147 A1	01-10-2015
		WO 2014067598 A1	08-05-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F1/08 H01L51/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2012 020167 A1 (UNIV EBERHARD KARLS [DE]; MERCK PATENT GMBH [DE]) 17. April 2014 (2014-04-17) das ganze Dokument -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/2017

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

Diederer, Jeroen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/001939

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012020167 A1	17-04-2014	CN 104736544 A	24-06-2015
		DE 102012020167 A1	17-04-2014
		EP 2906567 A1	19-08-2015
		JP 2016501830 A	21-01-2016
		KR 20150067367 A	17-06-2015
		US 2015280147 A1	01-10-2015
		WO 2014067598 A1	08-05-2014
