(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
16. September 2010 (16.09.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/102709 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 471/16 (2006.01) *C07C 211/48* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
C07C 211/65 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000913

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2010 (15.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 013 041.1 13. März 2009 (13.03.2009) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Hallgartenstrasse 61, 60389 Frankfurt am Main (DE). **JOOSTEN, Dominik** [DE/DE]; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt am Main (DE). **PFLUMM, Christof** [DE/DE]; Merianstrasse 23, 60316 Frankfurt am Main (DE). **GERHARD, Anja** [DE/DE]; Im Bruehl 101, 63329 Egelsbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) **Bezeichnung** : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) **Abstract**: The present invention relates to metal complexes of the general formulas I to V, in particular as emitting molecules in organic electronic devices, to ligands of the general formulas Ia to Va, and to the use thereof for producing metal complexes, a coating, and an electronic device comprising the compounds according to the invention, and to a method for producing the compounds according to the invention.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe der allgemeinen Formeln I bis V, insbesondere als Emittermoleküle in organischen elektronischen Vorrichtungen, Liganden der allgemeinen Formeln Ia bis Va und deren Verwendung zur Herstellung von Metallkomplexen, eine Schicht, sowie eine elektronische Vorrichtung, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

WO 2010/102709 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetall-Komplexe der allgemeinen Formeln I bis V, insbesondere als Emittermoleküle in organischen elektronischen Vorrichtungen, Liganden der allgemeinen Formeln Ia bis Va und deren Verwendung zur Herstellung eines Metallkomplexes, eine Schicht, sowie eine elektronische Vorrichtung, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Chelatkomplexe und Organometallverbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), gibt es trotz der bereits erzielten Erfolge noch weiteren Verbesserungsbedarf.

In den letzten Jahren wurden zunehmend metallorganische Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen, diskutiert (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., **1999**, *75*, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung, eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, und eine hohe Farbreinheit zu nennen.

Neben den individuellen, für jedes Material spezifischen Schwachpunkten besitzt die Klasse der bekannten Metallkomplexe generelle Schwachpunkte, die im Folgenden kurz aufgezeigt werden:

- Viele der bekannten Metallkomplexe besitzen eine geringe thermische Stabilität. Diese führt bei einer Vakuumdeposition immer zur Freisetzung organischer Pyrolyseprodukte, die zum Teil schon in geringen Mengen die operative Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern.

- Ebenso bedingt die Wechselwirkung der Komplexeinheiten im Feststoff, insbesondere bei planaren Komplexen von d^8-Metallen wie Platin(II), die Aggregation der Komplexeinheiten in der Emitterschicht, sofern der Dotierungsgrad etwa 0.1 % überschreitet, was nach derzeitigem Stand der Technik der Fall ist. Diese Aggregation führt bei Anregung (optisch oder elektrisch) zur Bildung sogenannter Exzimere bzw. Exziplexe. Diese Aggregate weisen häufig eine unstrukturierte breite Emissionsbande auf, was die Erzeugung von reinen Grundfarben (RGB) erheblich erschwert bzw. vollständig unmöglich macht. In der Regel sinkt auch die Effizienz für diesen Übergang.

- Aus dem oben gesagten geht außerdem hervor, dass die Emissionsfarbe stark vom Dotierungsgrad abhängt, einem Parameter, der insbesondere in großen Produktionsanlagen nur mit erheblichem technischen Aufwand exakt kontrolliert werden kann.

- Bislang sind keine blau phosphoreszierenden Metallkomplexe bekannt, welche die Anforderungen für hochwertige und langlebige Produkte, insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und auf die Farbkoordinaten erfüllen.

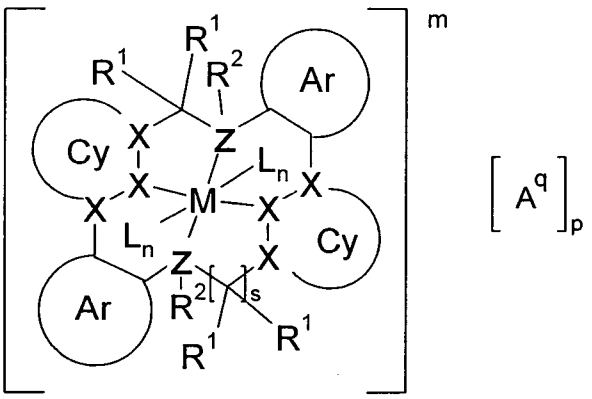
Bekannt in der OLED-Technologie sind Metall-Komplexe der Übergangsmetalle der 10. Gruppe (Ni, Pd, Pt), in denen das Zentralmetall über zwei aromatische N- und zwei C-Atome (WO 2004/108857, WO 2005/042550, WO 2005/042444, US 2006/0134461 A1) oder zwei iminartige N-Atome in Kombination mit zwei phenolischen O-Atomen (WO 2004/108857) oder über zwei aromatische N- und zwei basische N-Atome (WO 2004/108857) gebunden ist. Die bekannten Verbindungen weisen unter anderem Elektrolumineszenz im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf.

Trotzdem besteht nach wie vor der Bedarf an weiteren Verbindungen, welche die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und die vorzugsweise im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums Elektrolumineszenz zeigen und gegebenenfalls auch in Substanz als Licht-emittierende Schicht einsetzbar sind.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit in der Bereitstellung solcher Verbindungen.

Überraschend wurde gefunden, dass die im Folgenden beschriebenen Komplexe mit aminartigen N-Atomen, auch in Kombination mit aromatischen C-Atomen als Phosphoreszenz-Emitter in OLEDs eine hohe operative Lebensdauer und durch Verbrückung dieser Liganden eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung erreichen.

Die vorliegende Erfindung stellt zur Lösung der genannten Aufgabe Verbindungen der allgemeinen Formel I bereit:



Formel I .

Die in Formel I verwendeten Symbole und Indizes haben die folgenden Bedeutungen:

M ist ein Metall oder ein Metallion;

L ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein neutraler, kationischer oder anionischer Ligand;

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

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P;

Cy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono- oder polycyclisches nicht-aromatisches Ringsystem mit 4 bis 60 Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder eine mono- oder polycyclische Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die mit X bezeichneten Atome Bestandteile der cyclischen Gruppe Cy sind;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine mono- oder polycyclische Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die C-Atome, die an X bzw. Z binden, Bestandteile der Gruppe Ar sind;

R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus

H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2,

einer geradkettigen C_{1-40}-Alkylgruppe, C_{1-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{1-40}-alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-40}-Alkylgruppe, C_{3-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{3-40}-alkoxygruppe,

die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann,

wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^5C=CR^5$, C≡C, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2, NR^5, O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können, und

wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können,

einem mono- oder polycylischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,

das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann,

wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^1 jeweils ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Einheit G miteinander verknüpft sein können,

einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,

die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, und

einer Kombination dieser Gruppen,

wobei eines der R^1 mit einem L verknüpft sein kann, so dass ein fünf- oder sechszähniger Ligand ensteht; oder

wobei eines der R^1 mit einem L und einem gegenüberliegenden R^1 oder R^2 verknüpft sein kann, so dass ein fünf- oder sechszähniger Ligand in Form eines Käfigs entsteht;

oder

zwei benachbarte R^1 bilden zusammen eine Oxo-Gruppe =O, eine Gruppe =NH oder eine Gruppe $=NR^5$, oder

zwei benachbarte R^1 bilden zusammen mit dem Atom bzw. den Atomen, an die sie binden, einen 5- oder 6-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, der mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann,

wobei ein oder mehrere der Ring-CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sein können;

R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus

einem nicht-bindenden Elektronenpaar, H, D,

einer geradkettigen C_{1-40}-Alkylgruppe, C_{1-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{1-40}-alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-40}-Alkylgruppe, C_{3-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{3-40}-alkoxygruppe,

die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann,

wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^5C=CR^5$, C≡C, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2, NR^5, O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können, und

wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können,

einem mono- oder polycylischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen,

das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann,

einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,

die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, und

einer Kombination dieser Gruppen; oder

für den Fall, dass Z gleich N ist, kann R^2 weiterhin gleich O sein, wobei ein Aminoxid gebildet wird;

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono- oder polycylisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^3 jeweils ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Einheit G miteinander verknüpft sein können;

R^4 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

F, Cl, Br, I, CN,

einer geradkettigen C_{1-20}-Alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-20}-Alkylgruppe,
oder
zwei benachbarte R^4 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie binden, einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen aliphatischen Ring, wobei ein oder mehrere der Ring-CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sein können;

R^5 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen C_{1-20}-Alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-20}-Alkylgruppe, in der jeweils ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem mono- oder polycylischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^5 jeweils ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme miteinander verknüpft sein können, oder
zwei benachbarte R^5 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie binden, einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen aliphatischen Ring, wobei ein oder mehrere der Ring-CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sein können;

G stellt eine bivalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^5)_2$-, $C(R^5)_2$-$C(R^5)_2$, C=O, NR^5, PR^5, O und S besteht;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1;

m kennzeichnet die Ladung des Komplexes und kann +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 oder -4 sein;

A^q ist ein beliebiges Gegenion, wobei q die Ladung von A darstellt und -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 oder +4 sein kann;

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

s ist 0 oder 1, wobei für s = 0 an das entsprechende Z noch eine weitere Gruppe R^2 gebunden ist und an das entsprechende X noch eine Gruppe R^1 gebunden ist.

Dabei sind m, q und p so gewählt, dass insgesamt eine ladungsneutrale Verbindung entsteht, das heißt, das Produkt des Index p mit der Ladung q des Gegenions ist gleich der Ladung m des Komplexes.

Folgende allgemeine Definitionen finden ferner innerhalb dieser Erfindung Anwendung:

Unter einem mono- oder polycylischen nicht-aromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein aliphatisches Ringsystem mit 4 bis 60 Ringatomen, bevorzugt 5 bis 20 Ringatomen, besonders bevorzugt 5 oder 6 Ringatomen, das bis zu drei, bevorzugt bis zu 2, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2 Heteroatome ausgewählt aus N, O, S, vorzugsweise N, enthalten kann. Erfindungsgemäße Beispiele sind 1,2-Diazacyclopentan bzw. bevorzugt 1,3-Diazacyclopentan.

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 59 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

Unter einem mono- oder polycylischen aromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise

nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise C, O, N, etc., verbunden sein können. Diese aromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z. B. Benzol, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Benzanthracen, Benzphenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren und Inden.

Unter einem mono- oder polycylischen heteroaromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, bevorzugt 5 bis 30 Ringatomen, besonders bevorzugt 5 bis 14 Ringatomen. Das heteroaromatische Ringsystem enthält mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S (die verbleibenden Atome sind Kohlenstoff). Unter einem heteroaromatischen Ringsystem soll zudem ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise C, O, N, etc., verbunden sein können. Diese heteroaromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z. B. Pyridyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können, oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z. B. 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thia-

diazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Besonders bevorzugt sind Imidazol, Benzimidazol und Pyridin.

Die mono- oder polycyclischen nichtaromatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme, Arylgruppen und Heteroarylgruppen können einen oder mehrere Substituenten tragen, wie oben beschrieben.

Unter einer Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen versteht man eine Gruppe, die über ein O-Atom ein wie oben definiertes mono- oder polycylisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen trägt. Die Aryloxy- bzw. Heteroaryloxygruppe kann ebenso einen oder mehrere Substituenten tragen, die oben definiert sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer geradkettigen, verzweigten oder cyclischen C_{1-20}-Alkylgruppe bzw. C_{1-40}-Alkylgruppe eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 40 C-Atomen verstanden. Cyclische Alkylgruppen können mono-, bi- oder polycyclische Alkylgruppen sein. Einzelne -CH- oder $-CH_2$-Gruppen können durch N, NH, O oder S substituiert sein. Bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl

und 2,2,2-Trifluorethyl. Bevorzugte Alkenylgruppen sind Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl. Bevorzugte Alkinylgruppen sind Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl und Octinyl. Unter einer C_1- bis C_{40}-Alkoxygruppe bzw. Thioalkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy bzw. die ensprechenden Schwefel-Analoga verstanden. Die Alkylgruppen, Alkoxygruppen bzw. Thioalkylgruppen können zudem durch einen oder mehrere wie oben definierte Reste R^3 substituiert sein.

Ein 5-, 6-, 7- oder 8-gliedriger aliphatischer Ring kann ein Ring sein, der nur aus CH_2-Einheiten besteht, es können aber auch ein oder mehrere der CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sein. Optional ist es auch möglich, dass ein oder mehrere der H-Atome durch einen wie oben definierten Rest R^4 ersetzt ist. Besonders bevorzugt ist Cyclopentyl oder 1,3-Dioxocyclopentyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall M ein Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallion oder ein Hauptgruppenmetall bzw. Hauptgruppenmetallion.

Wenn M ein Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallion ist, ist es vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au und Zn besteht. M kann ungeladen oder geladen sein. Ist M gleich Ni oder Pd, so befindet es sich vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2. Ist M gleich Pt, so befindet es sich vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 oder +4. Ist M gleich Rh, Ir oder Au, so befindet es sich vorzugsweise in der Oxidationsstufe +3. Besonders bevorzugt sind Komplexe mit M gleich Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag und Au, und außerordentlich bevorzugt sind Ir und Pt.

Wenn M ein Hauptgruppenmetall bzw. ein Hauptgruppenmetallion ist, so ist es vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Al, Ga und In. Wenn M ein Hauptgruppenmetall bzw. ein Hauptgruppenmetallion ist, dann erfolgt die Koordination

des cyclischen Liganden an das Metall bevorzugt über vier Stickstoffatome.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol Z in Verbindungen der Formel (I) für N.

Der Komplex der Formel I kann geladen oder neutral vorliegen. Alle Ladungszahlen, in Abhängigkeit von Oxidationsstufe des Metalls und der Beschaffenheit des Liganden, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 und -4 können hier vorkommen, wie durch den Index m gekennzeichnet. Bevorzugt liegt der Komplex in den Ladungszahlen +3 bis -3, besonders bevorzugt +2 bis -2, stärker bevorzugt +1 bis -1 und ganz besonders bevorzugt neutral vor. Das Symbol A kennzeichnet das bzw. die entsprechenden Gegenionen, wobei diese entsprechend in den Ladungszahlen -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 oder +4 vorkommen. Dies wird durch den Index q zum Ausdruck gebracht. Die Gegenionen können auch mehr als einmal auftreten, wie durch den Index p zum Ausdruck gebracht. Mögliche Gegenionen sind Metallkomplexe der Verbindung der Formel I, die eine entsprechend entgegengesetzte Ladung aufweisen. Des Weiteren bevorzugte Gegenionen sind Alkali- oder Erdalkalikationen, Iodid, Bromid, Chlorid, Cyanid, Hexafluorophosphat und Tetrafluoroborat.

Die Einheit Cy ist vorzugsweise eine Aryl- oder Heteroarylgruppe oder ein cyclisches Carben, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Biphenyl, Pyridyl, 1,3-Diazolyl, welches als Carben an M bindet, 1,3-Diazocyclopentyl, welches als Carben an M bindet, und Benzo-1,3-diazolyl, welches als Carben an M bindet, besteht.

Die Einheit Ar ist vorzugsweise eine Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Phenanthryl und Pyridyl besteht, wobei diese Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können.

In einer weiteren Ausführungsform ist R^1, welches in der verbrückenden Einheit $C(R^1)_2$ gebunden ist, vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, einer C_{1-8}-

Alkylgruppe und einem mono- oder polycyclischen 5- bis 20-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem besteht,

wobei eines der R^1 mit einem L verknüpft sein kann, so dass ein fünf oder sechszähniger Ligand entsteht,

wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^1 jeweils ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Einheit G miteinander verknüpft sein können,

wobei G eine Einheit –O-, $-CH_2-$ oder $-C(CH_3)_2-$ ist;

oder zwei benachbarte R^1 bilden zusammen eine Oxo-Gruppe,

oder zwei benachbarte R^1 bilden zusammen eine bivalente Einheit $-O-(CH_2)_m-O-$ oder $-CH_2-(CH_2)_m-CH_2-$, wobei m gleich 1 oder 2 ist.

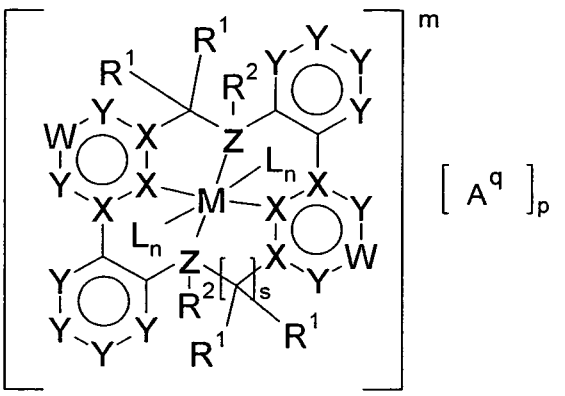
Durch den Begriff „C_{1-8}-Alkylgruppe" sollen erfindungsgemäß alle Verbindungen erfasst werden, die unter die atomanzahlmäßige Schnittmenge des oben als „C_{1-40}-Alkylgruppe" definierten Begriffs fallen. Die darunter fallenden bevorzugten Gruppen sind hier ebenso bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform ist R^2 vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus einem nicht-bindenden Elektronenpaar, H, einer C_{1-6}-Alkylgruppe und einer Benzylgruppe besteht.

In einer noch weiteren Ausführungsform sind die Substituenten R^1 an Cy und Ar aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN und einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, besteht. Weiterhin bevorzugt sind die Substituenten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann.

Durch den Begriff „C_{1-10}-Alkylgruppe" sollen erfindungsgemäß alle Verbindungen erfasst werden, die unter die atomanzahlmäßige Schnittmenge des oben als „C_{1-40}-Alkylgruppe" definierten Begriffs fallen. Die darunter fallenden bevorzugten Gruppen sind hier ebenso bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der Formel I vorzugsweise eine Verbindung der folgenden Formel II:



Formel II

wobei die Symbole M, L, X, Z, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m, p, q und s die gleichen Bedeutungen haben, wie in den vorstehenden Ausführungsformen definiert, und die übrigen Symbole die folgende Bedeutungen haben:

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^6 oder N; oder genau ein Y pro Cyclus ist NR^6, S oder O, wenn in diesem Cyclus die Gruppe W für eine Bindung steht;

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder nicht vorhanden, so dass eine kovalente Bindung zwischen den beiden an W bindenden Y gebildet wird, oder ist CR^6 oder N, mit der Maßgabe, dass maximal zwei Vertreter aus der aus Y=W-Y bildenden Einheit Stickstoffatome sein können;

R^6 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, einer C_{6-18}-Arylgruppe bzw. C_{1-18}-Heteroarylgruppe, die jeweils eine oder mehrere C_{1-6}-Alkylgruppen als Substituenten tragen kann, einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe, einer C_{1-10}-Alkoxygruppe, einer C_{6-18}-

Aryloxygruppe und einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroaryloxygruppe besteht, oder zwei vicinal-ständige R^6 bilden miteinander eine bivalente Gruppe $-CR^7=CR^7-CR^7=CR^7-$, oder zwei vicinal-ständige R^6 liegen unter Bildung eines aliphatischen Ringsystems miteinander verknüpft vor;

R^7 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, einer C_{6-18}-Arylgruppe, die eine C_{1-6}-Alkylgruppe als Substituenten tragen kann, einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe, einer C_{1-10}-Alkoxygruppe, einer C_{6-18}-Aryloxygruppe und einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroaryloxygruppe besteht, oder zwei vicinal-ständige R^7 bilden miteinander eine bivalente Gruppe $-CR^8=CR^8-CR^8=CR^8-$;

R^8 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein und mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, einer C_{6-18}-Arylgruppe, die eine C_{1-6}-Alkylgruppe als Substituenten tragen kann, einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe, einer C_{1-10}-Alkoxygruppe, einer C_{6-18}-Aryloxygruppe und einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroaryloxygruppe besteht.

Dabei steht in der Formel II der Kreis jeweils für ein 6π-Elektronensystem, wie allgemein in der organischen Chemie üblich.

Durch den Begriff „C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können" sollen erfindungsgemäß alle Verbindungen erfasst werden, die unter die atomanzahlmäßige Schnittmenge des oben als „C_{1-40}-Alkylgruppe" definierten Begriffs fallen. Zudem können eines oder mehrere der H-Atome durch F ersetzt sein. Bevorzugte Gruppen sind hier Methyl, i-Propyl, i-Butyl, t-Butyl, t-Pentyl, neo-Pentyl und Trifluormethyl.

Unter einer C_{6-18}-Arylgruppe, die eine C_{1-6}-Alkylgruppe tragen kann, werden alle Verbindungen verstanden, die eine monocyclische oder aus

kondensierten Ringen bestehende polycyclische aromatische Einheit mit 6 bis 18 C-Atomen umfassen, die zudem mit einer oder mehrerer C_{1-6}-Alkylgruppen substituiert sein kann. Bevorzugte Beispiele sind Phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-t-Butylphenyl und 1- oder 2-Naphthyl.

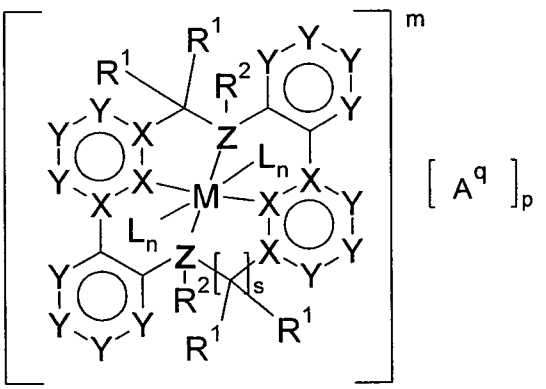
Unter einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe versteht man ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 Ringatomen wie oben definiert.

Durch den Begriff „C_{1-10}-Alkoxygruppe" sollen erfindungsgemäß alle Verbindungen erfasst werden, die unter die atomanzahlmäßige Schnittmenge des oben als „C_{1-40}-Alkoxygruppe" definierten Begriffs fallen. Die darunter fallenden bevorzugten Gruppen sind hier ebenso bevorzugt.

Der Begriff C_{6-10}-Aryloxygruppe soll aromatische Verbindungen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen umfassen, die über ein O-Atom gebunden sind. Beispiele hierfür sind Phenyloxy oder Naphthyloxy.

Das aliphatische Ringsystem hat die gleiche Bedeutung wie vorstehend definiert.

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der Formel I vorzugsweise eine Verbindung der folgenden Formel III:



Formel III

wobei die Symbole M, L, X, Y, Z, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m und q die gleichen Bedeutungen haben, wie vorstehend definiert.

In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass die Verbindung gemäß Formel III eine Verbindung ist, worin X ein Kohlenstoffatom ist, und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^6 ist, wobei R^6 die gleiche Bedeutung hat, wie vorstehend definiert.

In einer noch weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass die Verbindung gemäß Formel III eine Verbindung ist, worin mindestens ein Vertreter der beiden X ein Stickstoff und der andere ein Kohlenstoffatom ist, und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^6 ist, wobei R^6 die gleiche Bedeutung hat, wie vorstehend definiert.

In einer noch weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass die Verbindung gemäß Formel III eine Verbindung ist, worin X ein Kohlenstoffatom ist, und mindestens ein Vertreter aus Y ein Stickstoffatom ist und die anderen Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^6 stehen.

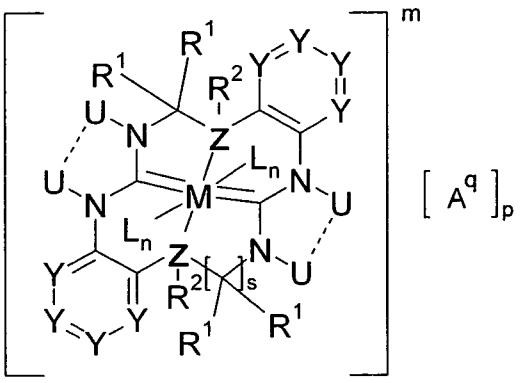
In noch einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn pro Cyclus maximal eine Gruppe Y für N steht.

In Formel III können zwei vicinal-ständige R^6 eine bivalente Gruppe $-CR^7=CR^7-CR^7=CR^7-$ bilden, wobei R^7 die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend definiert, oder zwei vicinal-ständige R^6 können unter Bildung eines aliphatischen Ringsystems mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen miteinander verknüpft vorliegen, oder mindestens ein Vertreter der R^6 stellt eine Gruppe dar, die ausgewählt ist aus H, D, F, CN, CF_3, Me, i-Propyl, t-Butyl, Phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, Phenyloxy oder Diphenylamin, und die anderen Vertreter stellen ein Wasserstoffatom oder D dar.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind zwei Reste R^6, die nicht an dieselbe aromatische Einheit binden, verschieden von H, und zwar besonders bevorzugt so, dass die erfindungsgemäße Verbindung eine 2-zählige Drehachse besitzt.

Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel III, worin Y jeweils gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder CH ist, ganz besonders bevorzugt CH.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der Formel I vorzugsweise eine Verbindung der folgenden Formel IV:

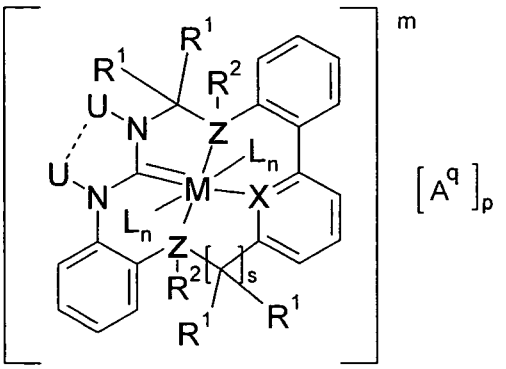


Formel IV

wobei die Symbole M, L, Y, Z, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m, p und q die gleichen Bedeutungen haben, wie vorstehend definiert, und die gestrichelten Linien entweder ein kovalente Einfachbindung oder eine kovalente Doppelbindung darstellen, wobei im Fall, dass die gestrichelte Linie eine kovalente Einfachbindung darstellt, U jeweils eine CH_2- oder $C(R^5)_2$-Einheit ist, und für den Fall, dass die gestrichelte Linie eine kovalente Doppelbindung darstellt, U eine Einheit CR^6 ist, wobei R^5 und R^6 wie vorstehend definiert sind.

Zwei vicinal-ständige R^5 bzw. R^6 können zusammen eine bivalente Gruppe -CH=CH-CH=CH- bilden.

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der Formel I vorzugsweise eine Verbindung der folgenden Formel V:



Formel V

wobei die Symbole M, L, Z, X, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m und q die gleichen Bedeutungen haben, wie vorstehend definiert, und U gleich CR^6 ist, wobei R^6 wie vorstehend definiert ist.

Zwei vicinal-ständige R^6 können vorzugsweise zusammen eine bivalente Gruppe -CH=CH-CH=CH- bilden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in den oben genannten Formeln I bis III und V vorzugsweise X, welches an das Metall koordiniert, gleich N, Z gleich N, R^2 ein nicht-bindendes Elektronenpaar und M gleich Pt, insbesondere Pt(II).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in den oben genannten Formeln I bis III und V vorzugsweise X, welches an das Metall koordiniert, gleich C und M gleich Pt, insbesondere Pt(II).

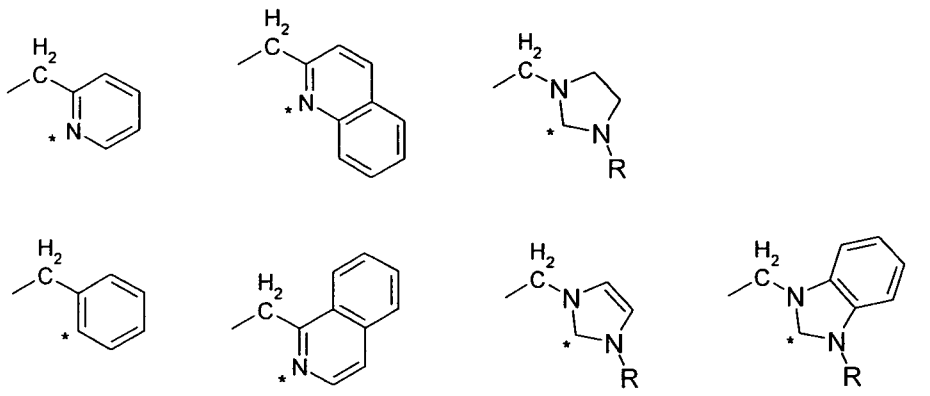
Der Ligand L ist in allen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht:

CO, NO, SH, OH, Carbenen, wie z.B. Arduengo-carbenen, Isonitrilen, wie z. B. tert-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Phenylisonitril, Mesitylisonitril, 2,6-Dimethylphenylisonitril, 2,6-Di-iso-propylphenylisonitril, 2,6-Di-tert-butylphenylisonitril, Aminen, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-tert-butylphosphin,

Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-tert-butylarsin, Triphenylarsinin, 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, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F, Cl, Br und I, Alkylacetyliden, wie z. B. Methyl-C≡C–, tert-Butyl-C≡C–, Aryl- und Heteroarylacetyliden, wie z. B. Phenyl-C≡C–, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, iso-Propanolat, tert-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, iso-Propanthiolat, tert-Thiobutylat, Thiophenolat, Amiden, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-iso-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C_{1-20}-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C_{1-10}-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C_{1-4}-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden vorzugsweise C_{6-18}-Arylgruppen verstanden. Die vorstehenden Definitionen dieser Gruppen sollen auch hier gelten.

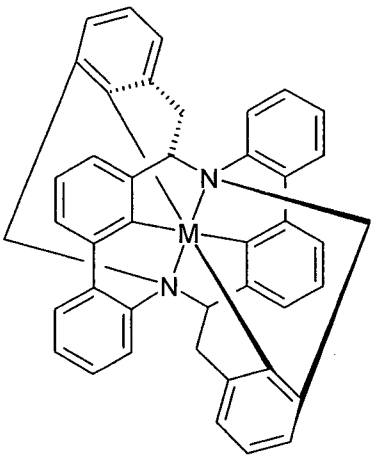
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in den oben genannten Formeln I bis V jeweils ein R^1 mit jeweils einem L verknüpft, wobei ein 5- oder 6-zähniger Ligand gebildet wird. Bevorzugte Einheiten aus $-R^1-L$ sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus Folgendem besteht:

$-CH_2CH_2PMe_2$, $-CH_2CH_2PPh_2$, $-CH_2CH_2O^-$, $-CH_2CH_2S^-$, $-CH_2COO^-$, $-CH_2COS^-$,



wobei die mit * gekennzeichnete Position an das Metall koordiniert ist.

Des Weiteren ist es eine bevorzugte Ausführungsform, dass in den oben genannten Formeln I bis V jeweils ein R^1 mit einem Ligand L und einem gegenüberliegenden R^2 verknüpft ist. Vorzugsweise findet die Verknüpfung von R^1 und R^2 so statt, dass L mit diesen beiden Resten verbunden ist. Auf diese Weise wird ein fünf- oder sechszähniger Ligand in Form eines Käfigs gebildet. Ein Beispiel für einen Komplex mit einem sechszähnigen Käfig-Ligand zeigt die folgende Formel VI:



Formel VI

Der Komplex der Formel VI soll nicht einschränkend verstanden werden. An den entsprechenden Positionen des Liganden der Formel VI können die gleichen Reste gebunden sein, wie sie für die oben genannten Formeln I bis V beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können positiv, negativ oder ungeladen sein. Besonders bevorzugt sind sie ladungsneutral, d. h. besonders bevorzugt ist m = 0 und das Gegenion A ist nicht vorhanden, also p = 0.

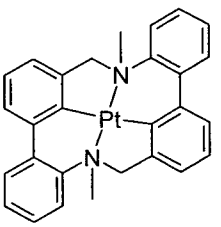
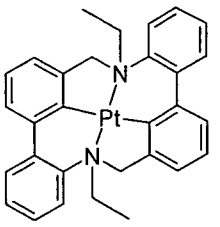
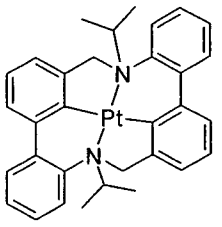
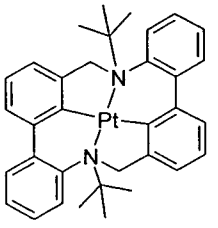
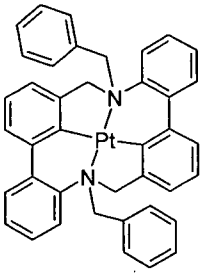
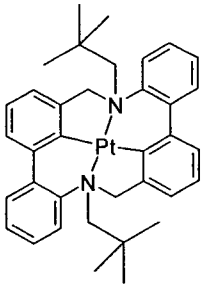
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index s = 1. Es handelt sich also bevorzugt um einen makrocyclischen Liganden.

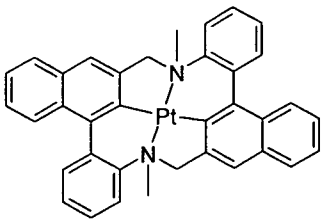
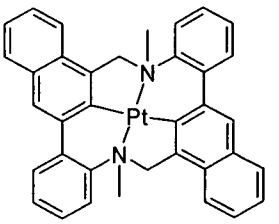
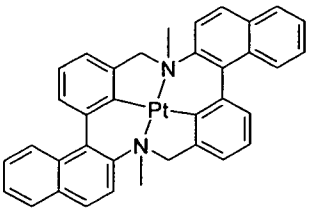
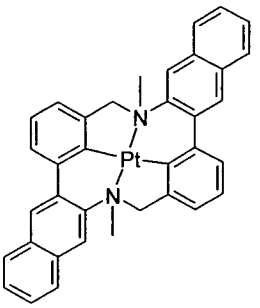
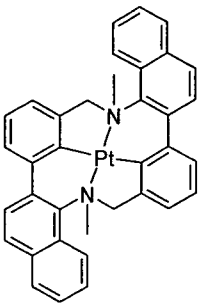
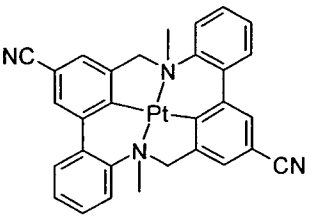
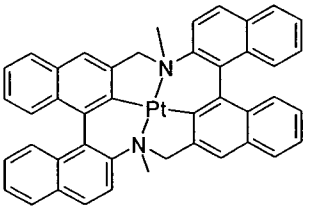
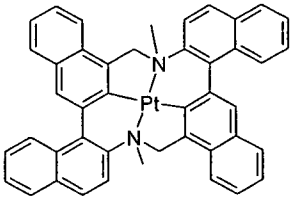
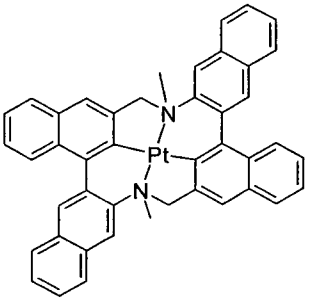
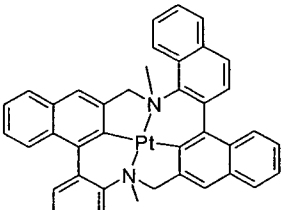
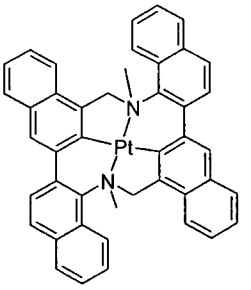
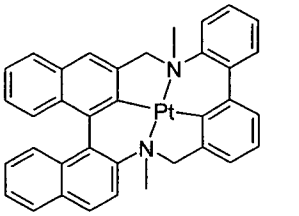
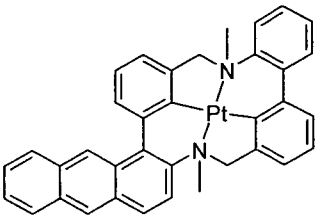
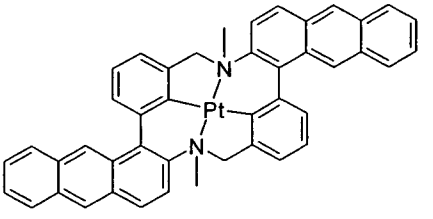
Es ist zudem bevorzugt, dass die Indizes und Reste in den Formeln I bis V so gewählt sind, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen ein Inversionszentrum oder eine 2-zählige Drehachse aufweisen.

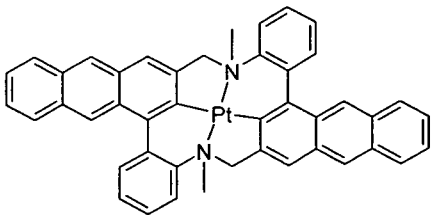
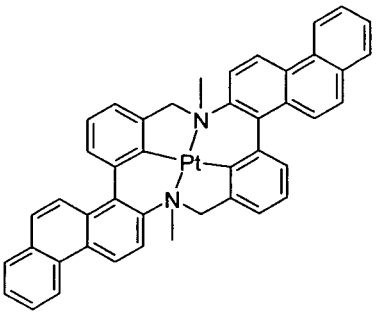
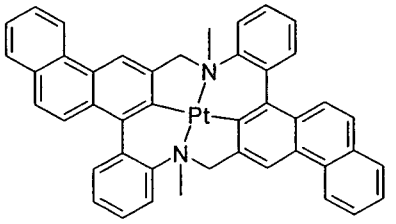
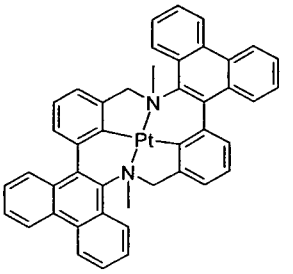
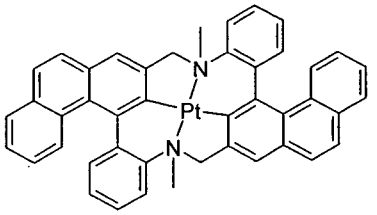
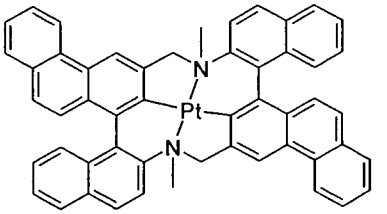
Zudem ist es vorteilhaft, dass das Dipolmoment der erfindungsgemäßen Verbindungen 3 Debye oder weniger, bevorzugt 1 Debye oder weniger und besonders bevorzugt 0,1 Debye oder weniger ist.

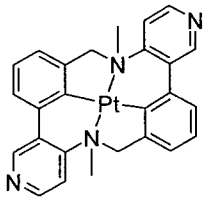
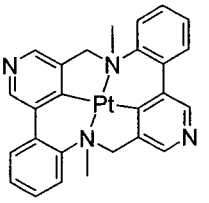
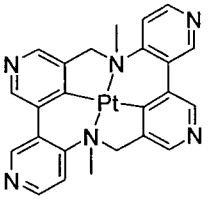
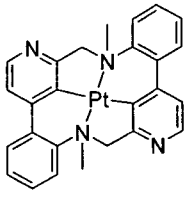
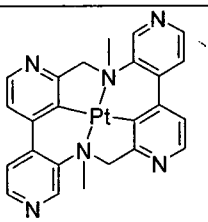
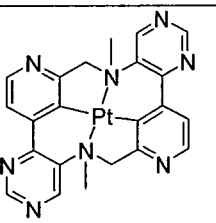
Besonders bevorzugt sind neben den oben genannten bevorzugten Verbindungen ferner die in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigten Verbindungen:

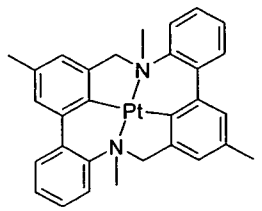
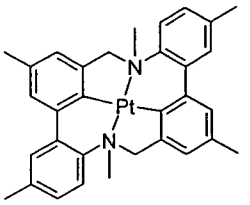
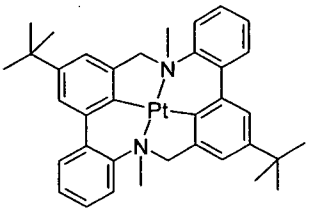
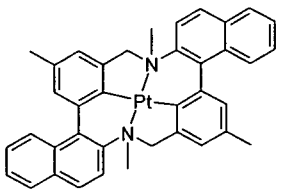
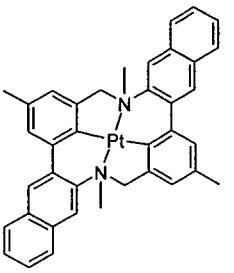
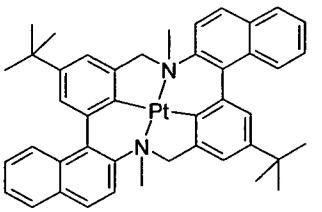
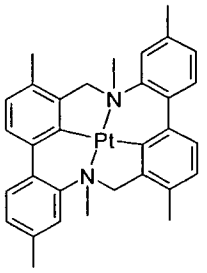
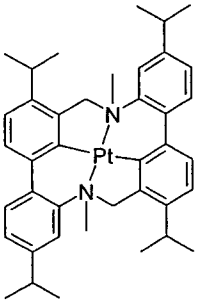
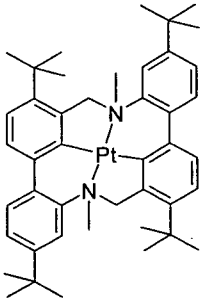
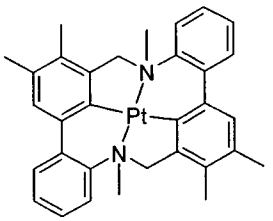
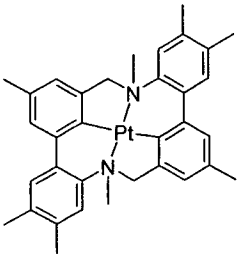
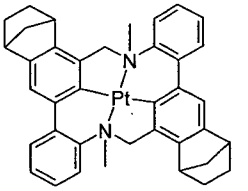
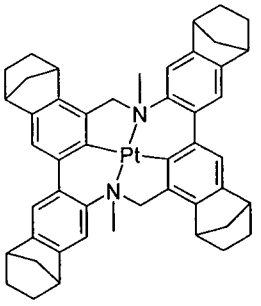
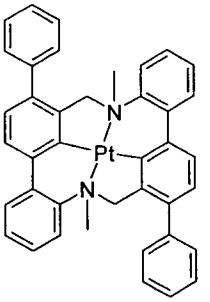
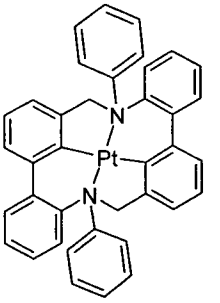
Tabelle 1:

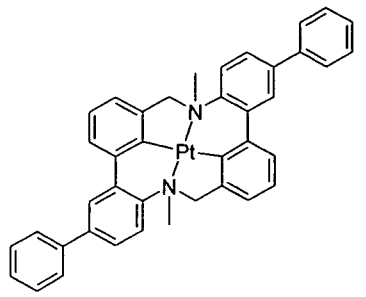
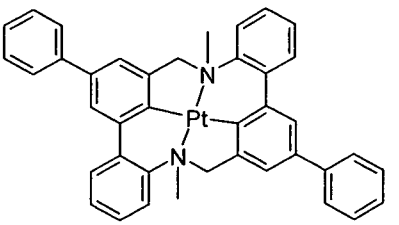
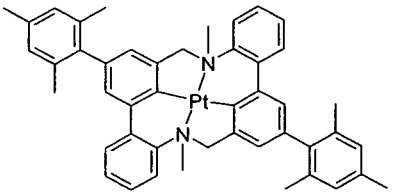
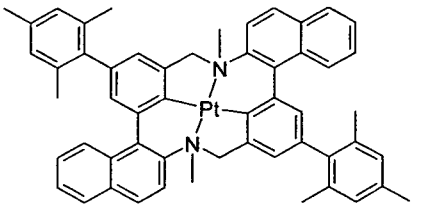
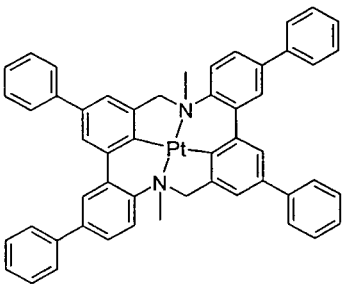
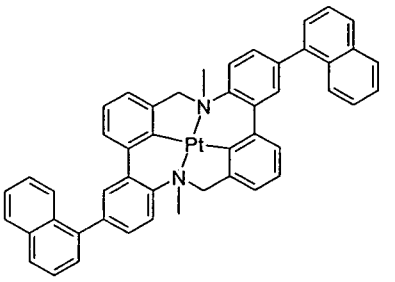
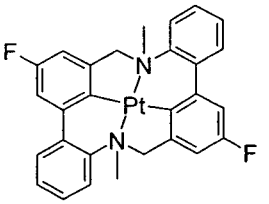
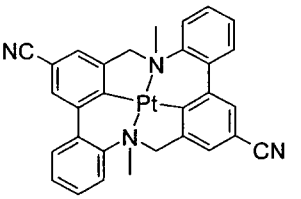
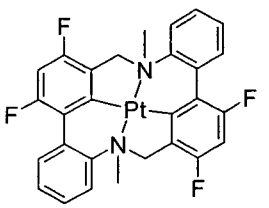
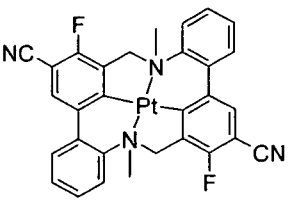
		
(1)	(2)	(3)
		
(4)	(5)	(6)

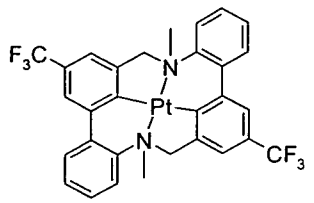
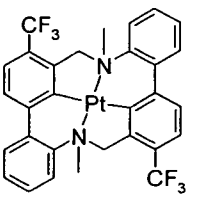
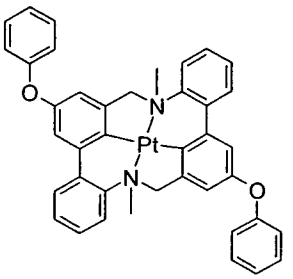
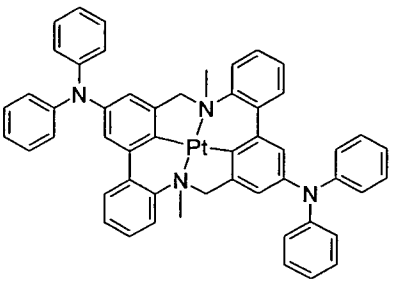
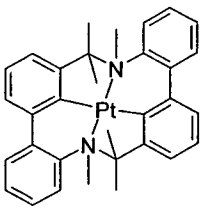
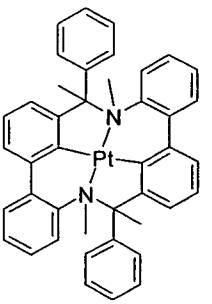
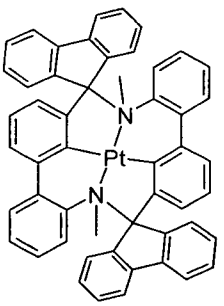
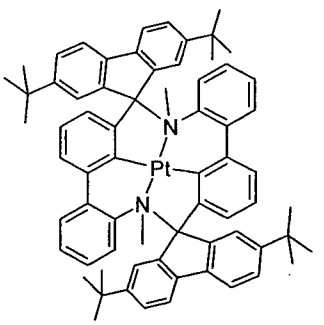
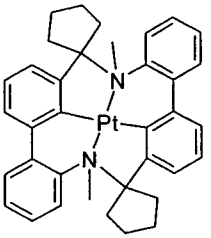
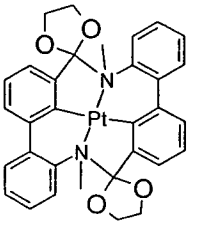
		
(7)	(8)	(9)
		
(10)	(11)	(12)
		
(13)	(14)	(15)
		
(16)	(17)	(18)
		
(19)	(20)	

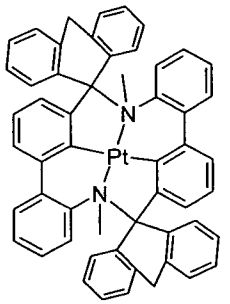
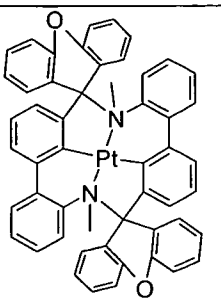
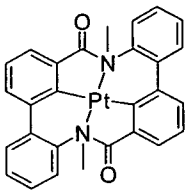
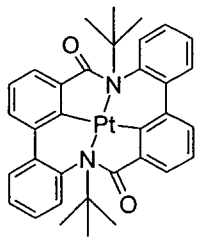
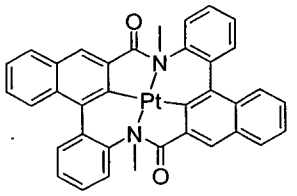
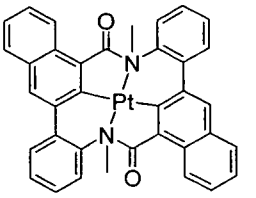
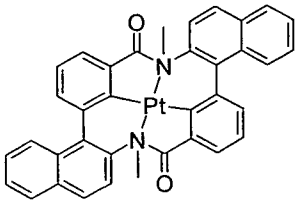
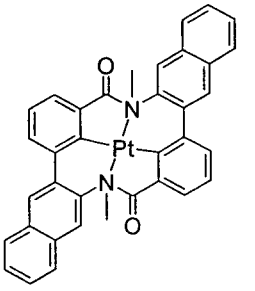
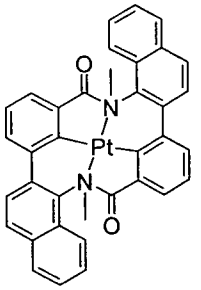
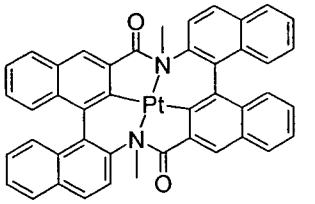
	
(21)	(22)
	
(23)	(24)
	
(25)	(26)

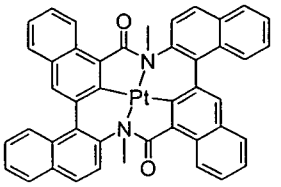
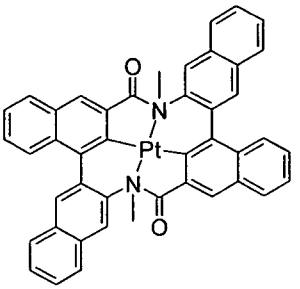
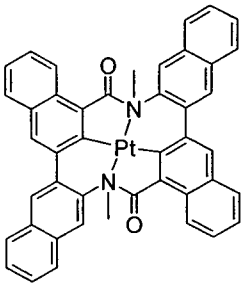
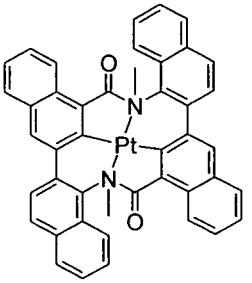
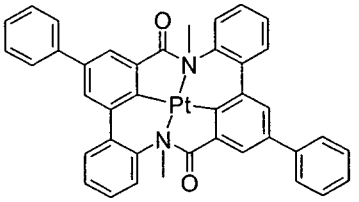
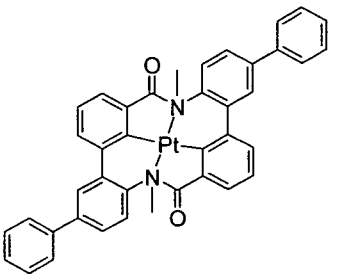
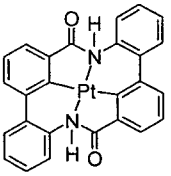
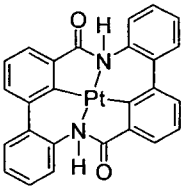
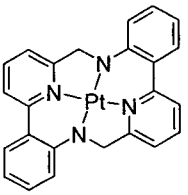
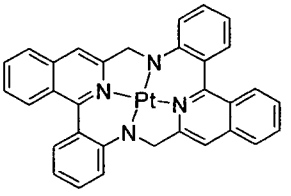
		
(27)	(28)	(29)
		
(30)	(31)	(32)

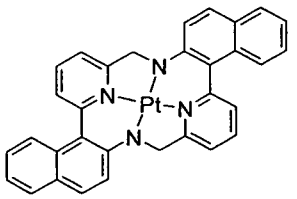
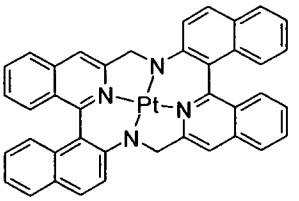
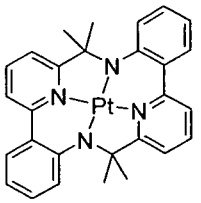
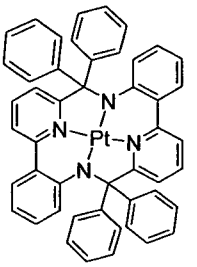
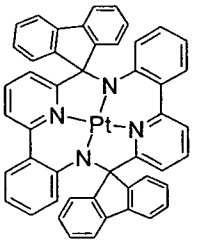
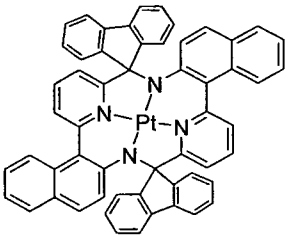
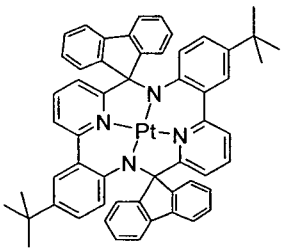
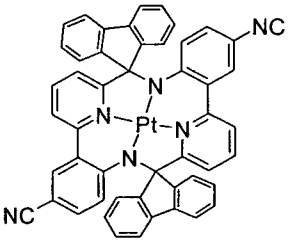
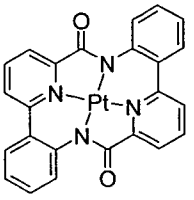
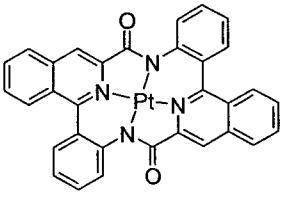
		
(33)	(34)	(35)
		
(36)	(37)	(38)
		
(39)	(40)	(41)
		
(42)	(43)	(44)
		
(45)	(46)	(47)

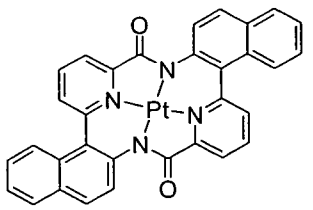
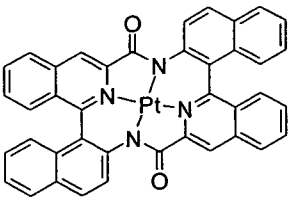
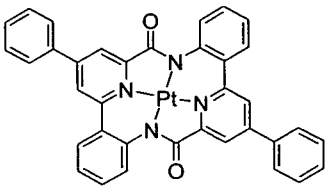
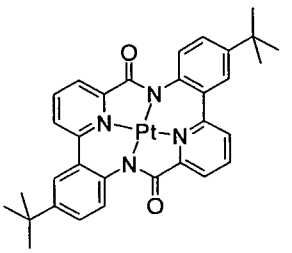
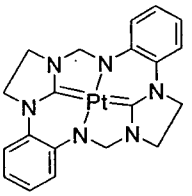
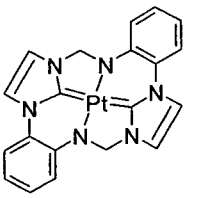
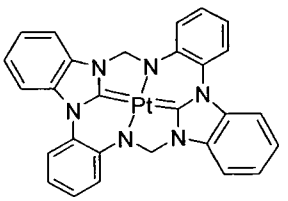
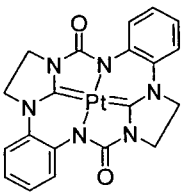
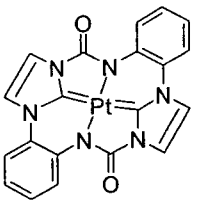
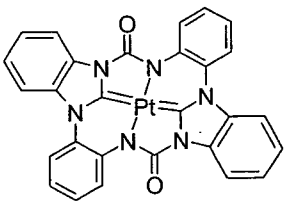
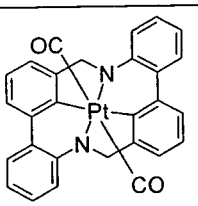
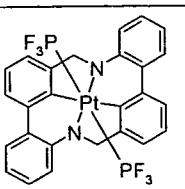
	
(48)	(49)
	
(50)	(51)
	
(52)	(53)
	
(54)	(55)
	
(56)	(57)

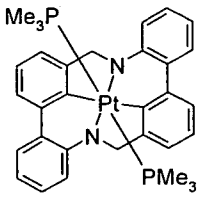
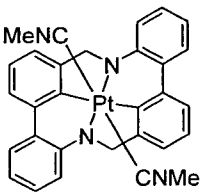
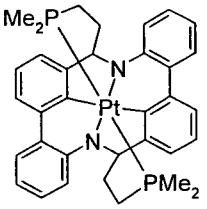
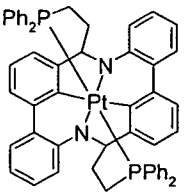
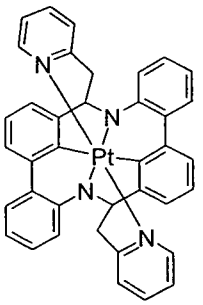
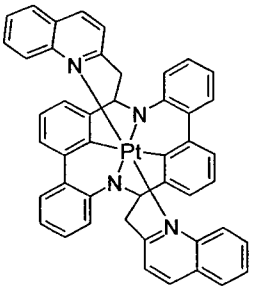
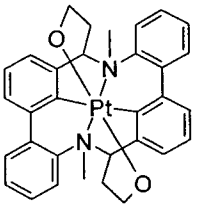
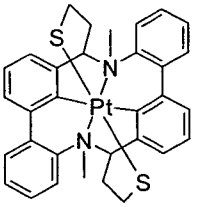
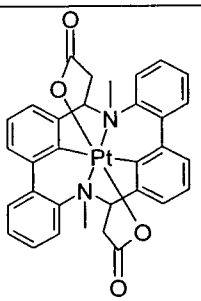
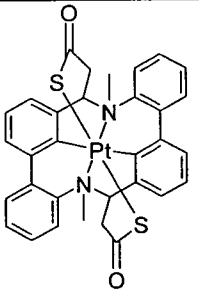
	
(58)	(59)
	
(60)	(61)
	
(62)	(63)
	
(64)	(65)
	
(66)	(67)

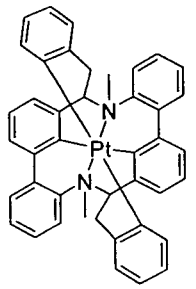
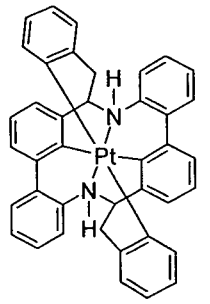
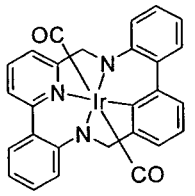
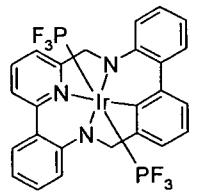
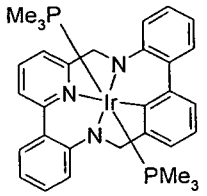
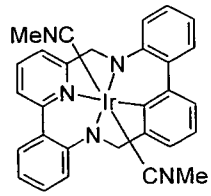
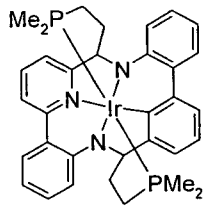
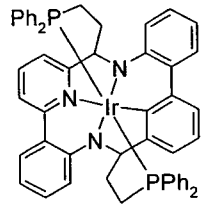
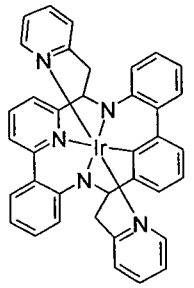
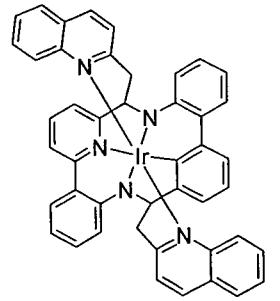
	
(68)	(69)
	
(70)	(71)
	
(72)	(73)
	
(74)	(75)
	
(76)	(77)

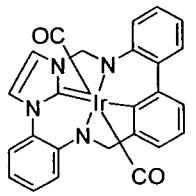
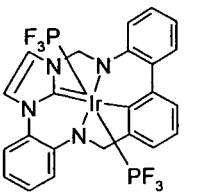
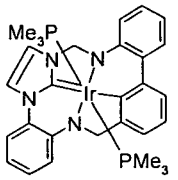
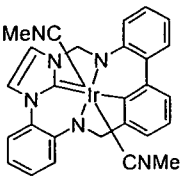
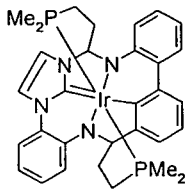
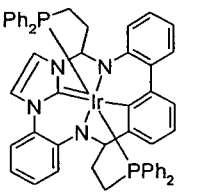
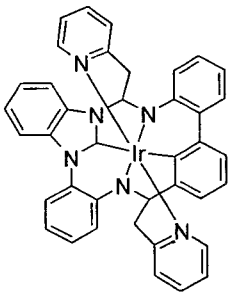
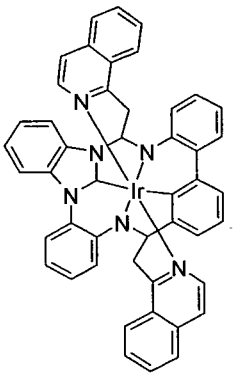
	
(78)	(79)
	
(80)	(81)
	
(82)	(83)
	
(84)	(85)
	
(86)	(87)

	
(88)	(89)
	
(90)	(91)
	
(92)	(93)
	
(94)	(95)
	
(96)	(97)

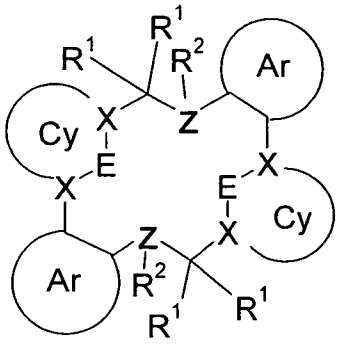
	
(98)	(99)
	
(100)	(101)
	
(102)	(103)
	
(104)	(105)
	
(106)	(107)
	
(108)	(109)

	
(110)	(111)
	
(112)	(113)
	
(114)	(115)
	
(116)	(117)
	
(118)	(119)

	
(120)	(121)
	
(122)	(123)
	
(124)	(125)
	
(126)	(127)
	
(128)	(129)

	
(130)	(131)
	
(132)	(133)
	
(134)	(135)
	
(136)	(137)

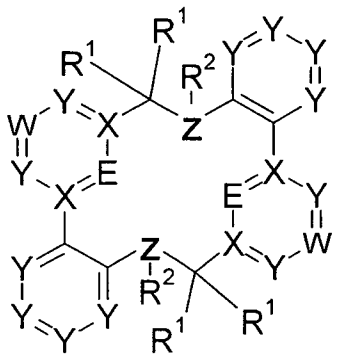
Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen Liganden der allgemeinen Formel Ia:



Formel Ia

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen haben, wie vorstehend bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen definiert, und E gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CH oder N steht.

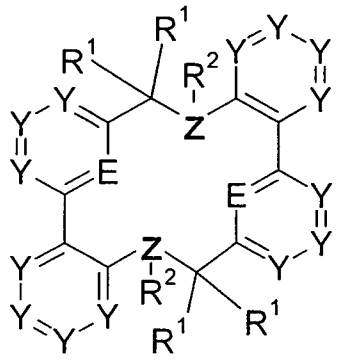
In einer weiteren Ausführungsform ist der Ligand der Formel Ia vorzugsweise ein Ligand der folgenden Formel IIa:



Formel IIa

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen haben, wie vorstehend bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen definiert, und E die oben genannte Bedeutung aufweist.

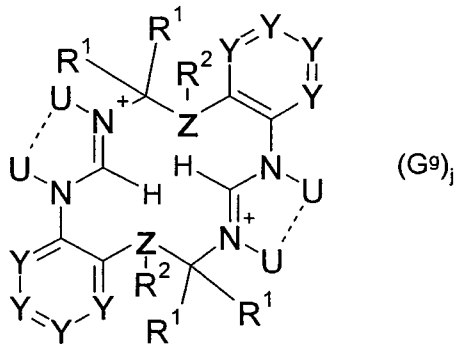
In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Ligand der Formel IIa vorzugsweise ein Ligand der folgenden Formel IIIa:



Formel IIIa

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleiche Bedeutung haben, wie vorstehend bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen definiert, und E die oben genannten Bedeutungen aufweist.

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Ligand der Formel IIa vorzugsweise ein Ligand der folgenden Formel IVa:

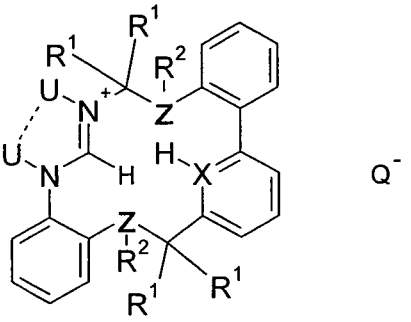


Formel IVa

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen haben wie vorstehend bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen definiert, und G ein beliebiges Anion mit der Ladung g ist, wobei g gleich -1 oder -2 und j gleich 1 oder 2 ist. Dabei ist die Verbindung der Formel IVa nach außen neutral.

Beispiele für diese Anionen sind Bromid, Iodid, PF_6^-, BF_4^-, Sulfat und Oxalat.

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Ligand der Formel IIa vorzugsweise ein Ligand der folgenden Formel Va:



Formel Va

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen haben, wie vorstehend bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen definiert, und Q^- ein beliebiges Anion ist.

Bevorzugte Anionen sind Bromid, Iodid, PF_6^- und BF_4^-.

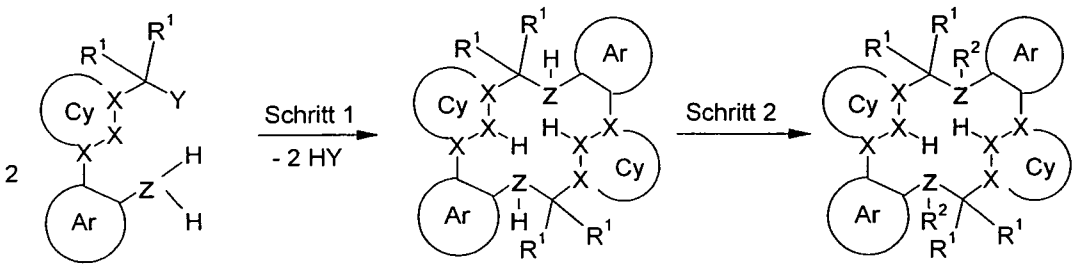
Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Liganden gemäß Formeln Ia bis Va zur Herstellung eines Metallkomplexes. Besonders bevorzugte Metallkomplexe sind hierbei die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I bis V.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formeln I bis V.

Die Ligandensynthese kann zum Beispiel wie nachfolgend in Schema 1 allgemein dargestellt durch Cyclokondensation (Schritt 1) zweier identischer oder verschiedener Ligandenvorstufen, die mit geeigneten Abgangsgruppen Y versehen sind, erfolgen. Beispiele für die Abgangsgruppen Y sind die folgenden: OH, NH_2, NH_3^+, OTos, OMes, Triflat, Cl, Br, I, Carboxylat, usw.. Dazu können Kondensationsreagenzien, z. B. wasser- oder säurebindende Hilfsmittel, oder auch Katalysatoren zugesetzt werden. Die beim Einsatz verschiedener Ligandenvorstufen auftretenden Isomere können durch gängige Verfahrensweisen wie fraktionierte Umkristallisation oder Chromatographie getrennt werden. In einem zweiten

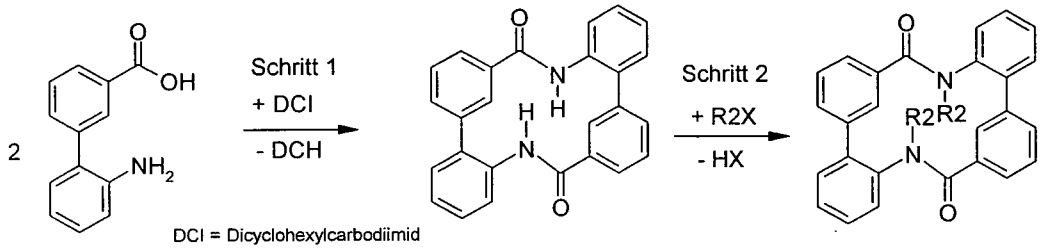
Schritt (Schritt 2) können dann gegebenenfalls die Reste R^2 an Z eingeführt werden. Dies kann durch nukleophile Substitution (z. B. via Alkylierung), Salzmetathese oder durch Kupplungsreaktionen (z. B. Hartwig-Buchwald-Reaktion) oder andere erfolgen.

Schema 1:

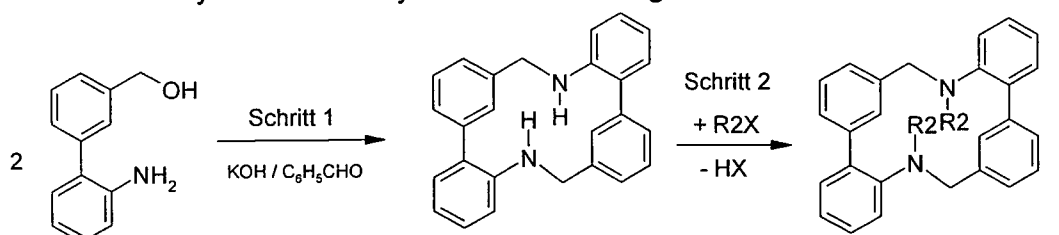


Zur Verdeutlichung des allgemeinen Syntheseschemas 1 werden im Folgenden zwei spezielle Beispiele in den Schemata 2 und 3 gezeigt.

Schema 2: Synthese von cyclischen Amid-Liganden:



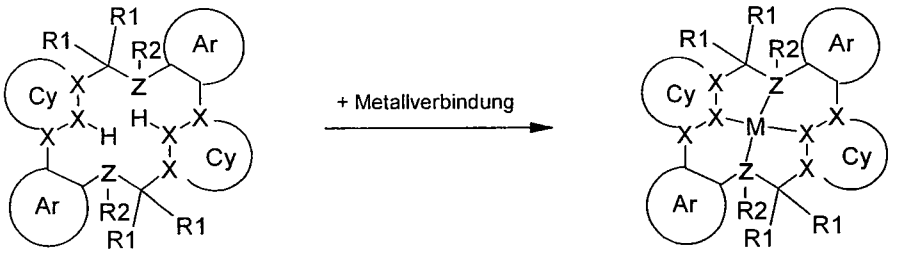
Schema 3: Synthese von cyclischen Amin-Liganden:



Eine allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Metallkomplexe gemäß Formel I, II, III, IV oder V ist in den Methoden A und B dargestellt, die in den folgenden Schemata 4 und 5 gezeigt werden. Die Umsetzung des cyclischen Liganden mit einer entsprechenden Metallverbindung, welche gewöhnlich als Lösung eines geeigneten Metallsalzes, beispiels-

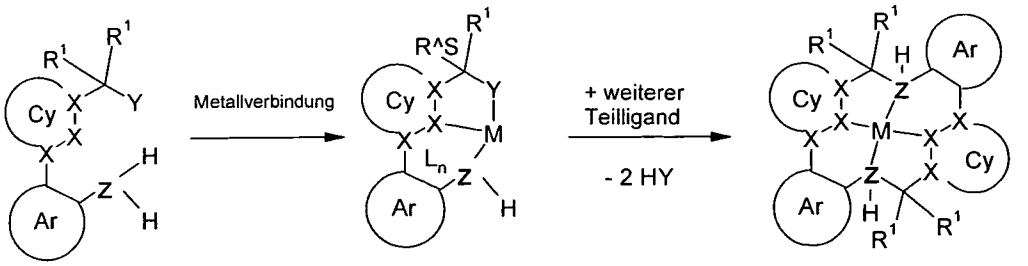
weise K_2PtCl_4, K_2PdCl_4, $Pt(DMSO)_2Cl_2$, $IrCl_3$, $Ir(acac)_3$, $Na[Ir(acac)_2Cl_2)]$, $AuCl_3$ oder in Form einer metallorganischen Vorstufe bzw. Komplexverbindung, beispielsweise $Pt(CH_3)_2Cl_2$, $Pt(PPh_3)_4$, $Pt(dmso)_2Me_2$, $Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$, $[Ir(COD)Cl]_2$ oder $Ir(COD)_2BF_4$ eingesetzt wird, führt zu den erfindungsgemäßen Metallverbindungen. Die Reaktion kann in Gegenwart von Säuren (Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure, Organocarbonsäuren, usw.) oder Basen (Organocarboxylaten, Carbonaten, Phosphaten, Alkoholaten, Alkoxiden, usw.) erfolgen. Gegebenenfalls werden zur Aktivierung der ortho-Metallierung Lewissäuren (Aluminiumhalogenide, Silbersalze, usw.) zugesetzt.

Schema 4: Methode A



Neben der in Schema 4 gezeigten Methode können die Metallkomplexe auch durch eine zweite Methode B in einer Templatsynthese, ausgehend von Ligandenvorstufen in Gegenwart einer Metallverbindung, in einem Schritt dargestellt werden. Diese Methode B ist im folgenden Schema 5 gezeigt. In der Templatsynthese koordiniert zunächst eine oder aber beide Ligandenvorstufen an die Metallverbindung, in einem zweiten Schritt findet dann unter Abspaltung geeigneter Abgangsgruppen Y die Cyclisierung statt. Dabei können die als Intermediate gebildeten orthometallierten Metallkomplexe 1 entweder isoliert und dann weiter umgesetzt werden, oder die Reaktion wird ohne Isolierung bis zu den erfindungsgemäßen Metallkomplexen durchgeführt.

Schema 5: Methode B



Durch Methode B können gezielt unsymmetrische erfindungsgemäße Metallkomplexe, bestehend aus zwei verschiedenen Ligandenvorstufen, erhalten werden, ohne dass die oben beschriebenen Trennverfahren angewendet werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere als emittierende Verbindung. Als elektronische Vorrichtung können erfindungsgemäß organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) oder polymere Elektrolumineszenzvorrichtungen (PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs) dienen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Ladungstransportmaterial und/oder Ladungsinjektionsmaterial, vorzugsweise in einer entsprechenden Schicht. Dies können sowohl Lochtransportschichten, Lochinjektionsschichten, Elektronentransportschichten oder Elektroneninjektionsschichten sein. Auch der Einsatz als Ladungsblockiermaterial ist möglich.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, wie z. B. organische Elektrolumineszenzvorrichtungen oder polymere Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organische integrierte

Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs, PLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V, wie oben definiert. Dabei enthält die organische elektronische Vorrichtung Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die Vorrichtung kann jedoch auch anorganische Materialien enthalten.

Bevorzugt liegt die Verbindung der Formel I, II III, IV oder V in der elektronischen Vorrichtung innerhalb einer Schicht vor.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Schicht, enthaltend eine Verbindung der Formel I, II, III, IV oder V wie oben definiert.

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, Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso kann zwischen zwei emittierende Schichten eine Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweist. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können Verbindungen der allgemeinen Formel I, II, III, IV oder V, wie oben definiert, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel I, II, III, IV oder V als emittierende Verbindung in einer

emittierenden Schicht oder als Ladungstransportverbindung in einer Ladungstransportschicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel I, II, III, IV oder V, wie oben definiert, enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, wobei weiße Emission durch CIE-Farbkoordinaten im Bereich von 0.28/0.29 bis 0.45/0.41 charakterisiert ist, 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 05/011013). Dabei kann es sich auch um eine Hybrid-weiße OLED handeln, welches sowohl fluoreszierende wie auch phosphoreszierende Emitter enthält.

Wenn die Verbindung gemäß Formel I, II, III, IV oder V als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel I, II, III, IV oder V und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel I, II, III, IV oder V bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Bevorzugte Matrixmaterialien sind Carbazolderivate (z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), mCBP oder Verbindungen gemäß WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851), Triarylamine, Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP

1731584, JP 2005/347160), Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008033943.1), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 05/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 07/137725), Silane (z. B. gemäß WO 05/111172), Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008036982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe (z. B. gemäß WO 09/062578), Aluminiumkomplexe (z. B. BAlq) oder Diazasilol- und Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008056688.8.

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

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

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

nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für die Verarbeitung von Polymeren.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V, wie oben definiert, angewandt werden.

Es sind auch Hybridverfahren möglich, bei denen eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Gruppen substituiert bzw. funktionalisiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V, wie oben definiert, wobei eine oder mehrere Bindungen der Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel I, II, III, IV oder V bildet der Komplex daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die funktionalisierten Verbindungen der Formeln I, II, III, IV oder V homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V bevorzugt zu 0.01 bis 50 mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 20 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder

WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Der Anteil dieser Einheiten insgesamt liegt bevorzugt im Bereich von mindestens 50 mol%. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

Solche Polymere, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel I, II, III, IV oder V können zur Herstellung von PLEDs Verwendung finden, insbesondere als Emitterschicht in PLEDs. Die Erzeugung einer polymeren Emitterschicht kann beispielsweise durch Beschichtung aus Lösung (Spin-Coating oder Druckverfahren) erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Lösung bzw. Formulierung enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex und mindestens ein Lösemittel, bevorzugt ein organisches Lösemittel.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die damit hergestellten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- Im Gegensatz zu vielen Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.

- Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V als emittierende Materialien weisen eine exzellente Lebensdauer auf.

- Es sind blau, rot und grün phosphoreszierende Komplexe zugänglich, welche eine tiefblaue, effiziente rote oder auch grüne Emissionsfarbe aufweisen. Insbesondere bei blau phosphoreszierenden Vorrichtungen gibt es gegenüber dem Stand der Technik noch Verbesserungsbedarf, vor allem hinsichtlich der Farbkoordinaten und der Lebensdauer.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven bei gleichzeitig niedriger Einsatzspannung.

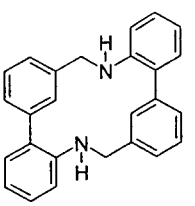
Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen synthetisieren und diese in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

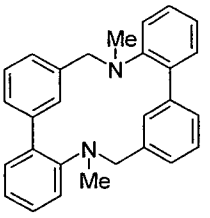
Beispiel 1: Ligand 1



33.4 g (168 mmol) 2-Amino-3´-hydroxymethylbiphenyl – dargestellt aus 2-Amino-biphenyl-3´-carbonsäure durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF, 1.8 g (17 mmol) Benzaldehyd und 1.9 g (34 mmol) KOH werden in 1500 ml Diphenylether in einer Apparatur mit luftgekühlter

Destillationsbrücke unter Rückfluss erhitzt, der siedende Diphenylether wird abdestilliert und kontinuierlich durch frischen Diphenylether ersetzt, wobei die Wasserentwicklung nach Abdestillieren von 1000 ml Diphenylether beendet ist. Man destilliert den restlichen Diphenylether weitgehend ab, nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf, wäscht zweimal mit 500 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Dichlormethan im Vakuum. Das so erhaltene Öl wird an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan) chromatographiert, wobei oligomere und polymere Anteile am Start liegen bleiben und das Produkt mit einem Rf = 0.6 eluiert. Die Abtrennung von Diphenyletheranteilen erfolgt durch Umkristallisation des öligen Produkts unter Erwärmen durch Zugabe von 20 ml Essigsäureethylester und 100 ml Methanol. Ausbeute: 10.5 g (29 mmol), 34.5 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 97 %ig.

Beispiel 2: Ligand 2

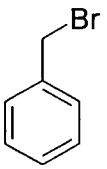
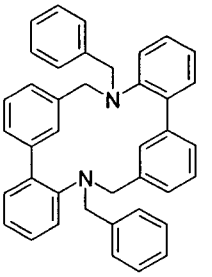
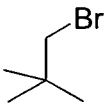
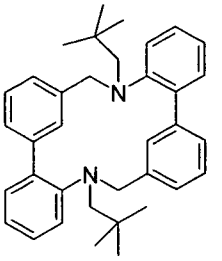
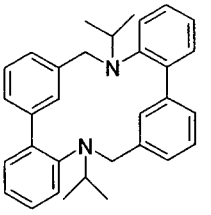
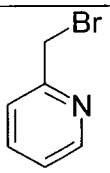
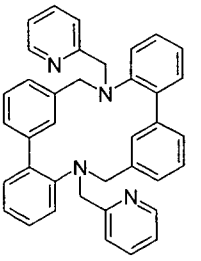


Ein Gemisch aus 3.6 g (10 mmol) Ligand 1, 5.5 g (40 mmol) Kaliumcarbonat, 7.5 ml (120 mmol) Methyliodid und 60 ml Acetonitril wird 24 h bei 50 °C gerührt. Das Acetonitril wird im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Dichlormethans im Vakuum erhaltene Öl wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute: 3.0 g (8 mmol), 83.2 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 99 %ig.

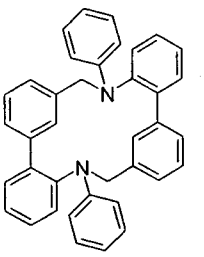
Beispiele 3 bis 6:

Analog zu Beispiel 2 werden unter Einsatz der entsprechenden Bromide bzw. Iodide in den Beispielen 3 bis 6 die in Tabelle 2 gezeigten Liganden 3 bis 6 erhalten.

Tabelle 2:

Beispiel	Bromid	Ligand	Ausbeute
3		 Ligand 3	78.3 %
4		 Ligand 4	84.0 %
5		 Ligand 5	62.1 %
6		 Ligand 6	37.0 %

Beispiel 7: Ligand 7

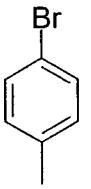
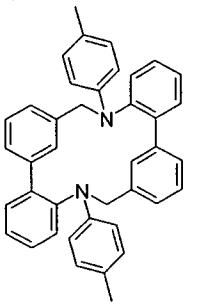
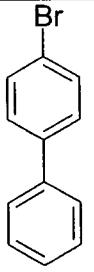
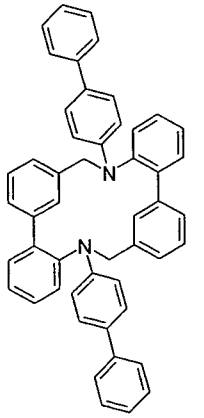


Ein Gemisch aus 9.1 g (25 mmol) Ligand 1, 11.8 g (75 mmol) Brombenzol, 5.8 g (60 mmol) Natrium-tert-butanolat in 200 ml Toluol wird mit 457 mg (1.5 mmol) Tri-o-tolylphosphin und 225 mg (1.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 200 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab, trocknet diese über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett ab, zieht das Toluol im Vakuum ab und kristallisiert das Öl aus Essigsäureethylester / Ethanol um. Ausbeute: 7.2 g (14 mmol), 56.0 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 99 %ig.

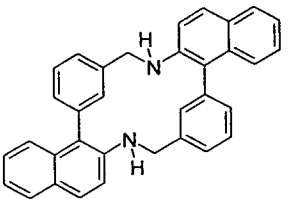
Beispiele 8 und 9:

Analog zu Beispiel 7 werden unter Einsatz der entsprechenden Bromide in den Beispielen 8 und 9 die in Tabelle 3 gezeigten Liganden 8 und 9 erhalten.

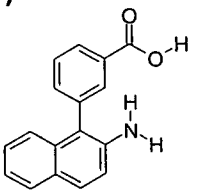
Tabelle 3:

Beispiel	Bromid	Ligand	Ausbeute
8		 Ligand 8	60.1 %
9		 Ligand 9	84.0 %

Beispiel 10: Ligand 10

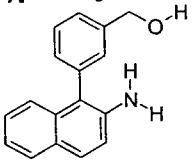


A: 3-(2-Amino-naphthalin-1-yl)benzoesäure



Ein gut gerührtes Gemisch aus 22.2 g (100 mmol) 1-Brom-2-amino-naphthalin [20191-75-7], 18.3 g (110 mmol) 3-Carboxybenzolboronsäure [25487-66-5], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat und 645 mg (2 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 300 ml Wasser wird mit einer frisch hergestellten Lösung von 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat, 106 mg (1 mmol) Natriumcarbonat und 186 mg (0.5 mmol) Ethylendiamin-tetraessigsäure-dinatrium-dihydrat in 50 ml Wasser versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird durch Zugabe von Essigsäure auf pH = 3-4 eingestellt, der Feststoff wird abgesaugt, mehrmals mit 5 Gew.-%iger Essigsäure gewaschen, im Vakuum getrocknet und dann einer Azeotrop-Trocknung mit Toluol unterzogen. Ausbeute: 23.8 g (90 mmol), 90.4 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 98 %ig.

B: 3-(2-Amino-naphthalin-1-yl)phenyl-methanol



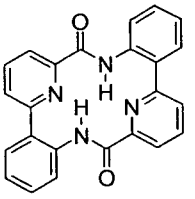
Eine Lösung von 3.8 g (100 mmol) Lithiumalminiumhydrid in 500 ml THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 13.2 g (50 mmol) 3-(2-Amino-naphthalin-1-yl)benzoesäure in 300 ml THF versetzt. Nach vollendeter Zugabe rührt man noch 2 h unter Rückfluss nach, lässt erkalten, gibt dann tropfenweise 4 ml Wasser, 4 ml 15 Gew.-%ige NaOH-Lösung und 12 ml Wasser zu, rührt 30 min. nach, saugt von den ausgefallenen Salzen ab,

wäscht diese dreimal mit je 100 ml THF und entfernt das THF im Vakuum. Ausbeute: 11.2 g (90 mmol), 89.8 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 95 %ig.

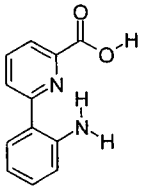
C: Ligand 10:

Darstellung analog zu Bsp. 1, wobei statt 168 mmol 2-Amino-3´-hydroxymethylbiphenyl 100 mmol 3-(2-Amino-naphthalin-1-yl)phenyl-methanol eingesetzt und die übrigen Reagenzien und Lösemittel proportional angepasst werden. Ausbeute: 6.4 g (14 mmol), 27.7 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 99 %ig.

Beispiel 11: Ligand 11



A: 6-(2-Amino-phenyl)-pyridin-2-carbonsäure



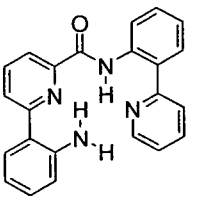
Darstellung analog Bsp. 10, A wobei statt 110 mmol 3-Carboxybenzol-boronsäure 110 mmol 2-Amino-phenyl-boronsäure [5570-18-3] und statt 100 mmol 1-Brom-2-amino-naphthalin 100 mmol 6-Brom-pyridin-2-carbonsäure [21190-87-4] verwendet werden. Ausbeute: 17.5 g (82 mmol), 81.7 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 99 %ig.

C: Ligand 11:

Eine Lösung von 5.4 g (25 mmol) 6-(2-Amino-phenyl)-pyridin-2-carbon-säure und 12.2 g (100 mmol) 4-Dimethyl-amino-pyridin wird tropfenweise mit einer Lösung von 10.3 g (50 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 100 ml DMSO versetzt und anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 300 ml Essigsäureethylester auf, wäscht die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Essigsäureethylester : Methanol 3:1 an Kieselgel chromato-

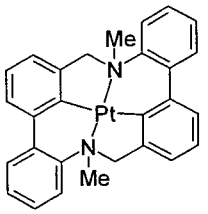
graphiert. Ausbeute: 872 mg (2 mmol), 17.8 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 99 %ig.

Beispiel 12: Ligand 12



Eine Lösung von 5.4 g (25 mmol) 6-(2-Amino-phenyl)-pyridin-2-carbonsäure, 17.0 g (100 mmol) 2-(2-Pyridyl)anilin [29528-30-1] und 12.2 g (100 mmol) 4-Dimethyl-amino-pyridin wird tropfenweise mit einer Lösung von 6.2 g (30 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 100 ml DMSO versetzt und anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 300 ml Essigsäureethylester auf, wäscht die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit Essigsäureethylester : Methanol 3:1 an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 4.7 g (51 mmol), 51.3 %; Reinheit n. ^{1}H-NMR ca. 99 %ig.

Beispiel 13: Pt-Ligand 2

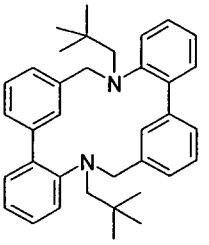
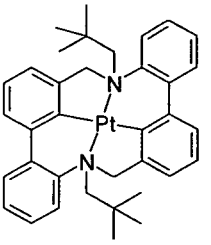
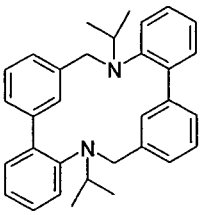
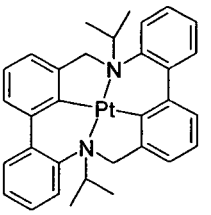
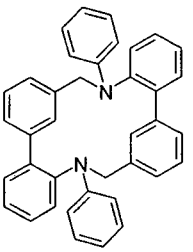
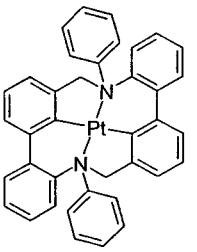
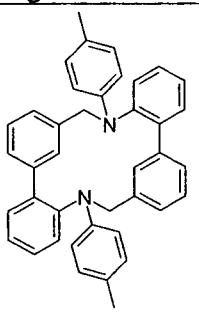
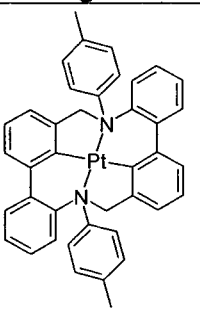


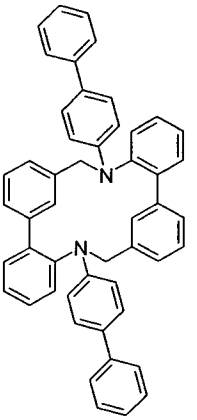
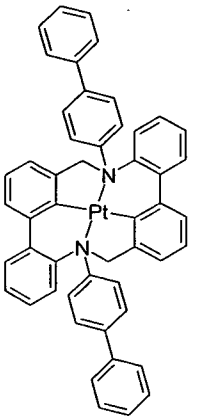
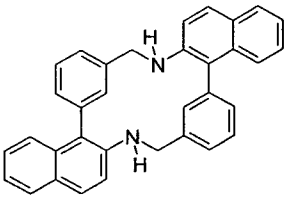
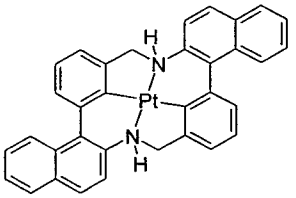
Eine Suspension von 3.9 g (10 mmol) Ligand 2, 4.2 g (10 mmol) Dikaliumtetrachloro-platinat(II) und 3.3 g (50 mmol) Lithiumacetat in 50 ml Eisessig wird 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der Eisessig im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Der so erhaltene Feststoff wird anschließend aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert und dann im Vakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, T = 330 °C) sublimiert. Ausbeute: 675 mg (1.1 mmol), 11.5 %; Reinheit 99.9 %ig nach HPLC.

Beispiele 14 bis 19:

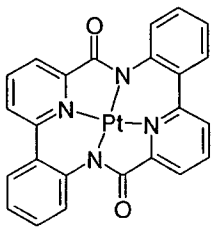
Analog werden die folgenden Platinkomplexe aus den entsprechenden Liganden erhalten.

Tabelle 4:

Beispiel	Ligand	Platinkomplex	Ausbeute
14	 Ligand 4	 Pt-Ligand 4	15.7 %
15	 Ligand 5	 Pt-Ligand 5	9.0 %
16	 Ligand 7	 Pt-Ligand 7	16.1 %
17	 Ligand 8	 Pt-Ligand 8	17.8 %

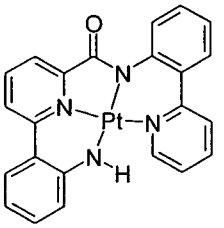
18			11.4 %
	Ligand 9	Pt-Ligand 9	
19			4.6 %
	Ligand 10	Pt-Ligand 10	

Beispiel 20: Pt-Ligand 11



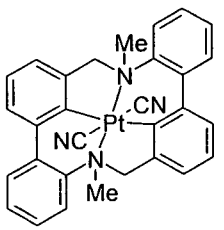
Eine auf –10 °C gekühlte Lösung von 3.9 g (10 mmol) Ligand 11 in 100 ml THF wird tropfenweise mit 12.5 ml (20 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und weitere 30 min. bei -10 °C gerührt. Dann tropft man eine Lösung von 4.7 g (10 mmol) Bis-benzonitril-platin(II)chlorid in 50 ml THF zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 24 h nach. Man entfernt das THF im Vakuum und chromatographiert den Rückstand mit Aceton an Kieselgel. Der so erhaltene Feststoff wird anschließend aus Aceton/Hexan umkristallisiert und dann im Vakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, T = 340 °C) sublimiert. Ausbeute: 920 mg (1.6 mmol), 15.7 %; Reinheit 99.9 %ig nach HPLC.

Beispiel 21: Pt-Ligand 12



Eine auf – 10 °C gekühlte Lösung von 3.7 g (10 mmol) Ligand 12 in 200 ml THF wird tropfenweise mit 12.5 ml (20 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und weitere 30 min. bei -10 °C gerührt. Dann tropft man eine Lösung von 4.7 g (10 mmol) Bis-benzonitril-platin(II)chlorid in 50 ml THF zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 24 h nach. Man entfernt das THF im Vakuum und chromatographiert den Rückstand mit Aceton an Kieselgel. Der so erhaltene Feststoff wird anschließend aus Aceton/Hexan umkristallisiert und dann im Vakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, T = 340 °C) sublimiert. Ausbeute: 1.4 g (2.5 mmol), 25.0 %; Reinheit 99.9 %ig nach HPLC.

Beispiel 22: Pt-Ligand 2 $(CN)_2$



Eine Lösung von 584 mg (1.0 mmol) Pt-Ligand 2 in 50 ml Dichlormethan wird tropfenweise mit 10 ml einer 0.1 M Lösung von Brom in Dichlormethan versetzt und dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Dichlormethan im Vakuum, nimmt den Rückstand in 5 ml DMSO auf, gibt 293 mg (6 µmol) Natriumcyanid zu, rührt 24 h bei 80 °C, lässt erkalten und gibt dann unter Rühren 50 ml Methanol zu. Man saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 5 ml Methanol und trocknet im Hochvakuum ($p = 1 \times 10^{-5}$ mbar, T = 200 °C). Ausbeute: 473 mg (0.7 mmol), 74.4 %; Reinheit 99.5 %ig nach HPLC.

Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen

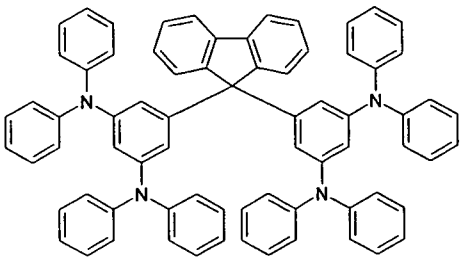
Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 allgemein beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

Das Devicebeispiel 23 beschreibt den Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial (bzw. Matrix) 3,6-Bis-N-Carbazolyl-dibenzofuran M und dem blau emittierenden Gastmaterial (Dotanden) 10 % fac-Tris[2-(2-pyridinyl)(5-cyanophenyl)]-iridium(III) TEB 1 besteht.

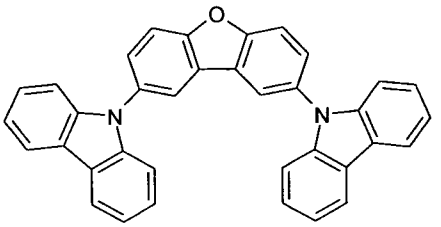
Des Weiteren werden OLEDs mit identischem Aufbau und dem erfindungsgemäßen Dotanden aus den oben genannten Beispielen beschrieben (Devicebeispiele 24 bis 33). Dabei wird der folgende Device-Aufbau verwendet:

Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren;
Lochtransportschicht (HTL)	5 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl);
Elektronenblockierschicht (EBL)	15 nm EBL (9,9-Bis-(3,5-diphenylaminophenyl)fluoren);
Emissionsschicht (EML)	40 nm Wirtsmaterial: 3,6-Bis-N-Carbazolyl-dibenzofuran M;
Dotand:	10 Vol.% Dotierung; Verbindungen s. Tabelle 5;
Elektronenleiter (ETL)	20 nm BAlq;
Kathode	1 nm LiF, darauf 100 nm Al.

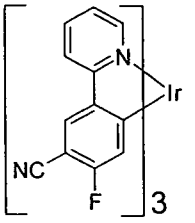
Die Strukturen von EBL, M und TEB sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.



EBL



M



TEB1

Zur Charakterisierung dieser OLEDs werden die Elektrolumineszenzspektren, die externe Quanteneffizienz (gemessen in %) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), bestimmt.

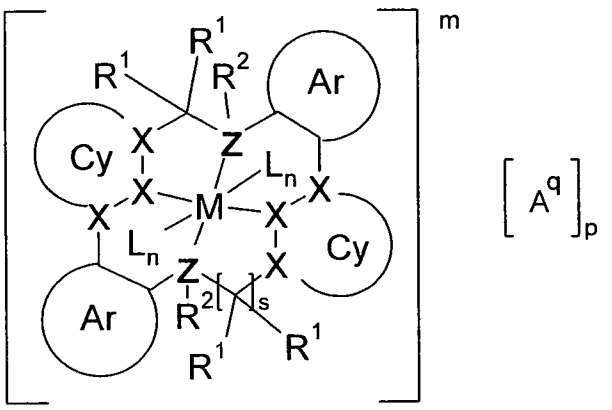
Wie man Tabelle 5 entnehmen kann, zeigen die erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen in den externen Quanteneffizienzen (EQE), Spannungen und Farbkoordinaten ein vergleichbares bzw. überlegenes Verhalten gegenüber den Vergleichsdevices mit dem Dotanden TEB 1 gemäß dem Stand der Technik.

Tabelle 5: Device-Ergebnisse

Device-beispiel	**Dotand**	**EQE bei 100 cd/m² [%]**	**Spannung bei 100 cd/m² [V]**	**CIE x / y**
23 Vergleich	TEB 1	8.3	6.6	0.16 / 0.25
24	Pt-Ligand 2 (aus Bsp. 13)	11.2	6.1	0.15 / 0.23
25	Pt-Ligand 4 (aus Bsp. 14)	7.2	6.9	0.15 / 0.23
26	Pt-Ligand 5 (aus Bsp. 15)	8.1	6.7	0.16/ 0.25
27	Pt-Ligand 7 (aus Bsp. 16)	9.0	5.9	0.17 / 0.26
28	Pt-Ligand 8 (aus Bsp. 17)	8.8	6.1	0.16 / 0.25
29	Pt-Ligand 9 (aus Bsp. 18)	9.1	5.7	0.16 / 0.26
30	Pt-Ligand 10 (aus Bsp. 19)	12.3	5.4	0.32 / 0.65
31	Pt-Ligand 11 (aus Bsp. 20)	3.1	7.9	0.22 / 0.54
32	Pt-Ligand 12 (aus Bsp. 21)	1.6	8.1	0.23 / 0.51
33	Pt-Ligand 2 $(CN)_2$ (aus Bsp. 22)	0.9	7.9	0.14 / 0.17

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel I



Formel I

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

M ist ein Metall oder ein Metallion;

L ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein neutraler, kationischer oder anionischer Ligand;

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

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P;

Cy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono- oder polycyclisches nicht-aromatisches Ringsystem mit 4 bis 60 Ringatomen, welches mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder eine mono- oder polycyclische Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die mit X bezeichneten Atome Bestandteile der cyclischen Gruppe Cy sind;

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine mono- oder polycyclische Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 60 Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass die C-Atome, die an X bzw. Z binden, Bestandteile der Gruppe Ar sind;

R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus
H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2,
einer geradkettigen C_{1-40}-Alkylgruppe, C_{1-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{1-40}-alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-40}-Alkylgruppe, C_{3-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{3-40}-alkoxygruppe,
die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann,
wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^5C=CR^5$, C≡C, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2, NR^5, O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können, und
wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können,
einem mono- oder polycylischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,
das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann,
wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^1 jeweils ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Einheit G miteinander verknüpft sein können,
einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,
die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, und
einer Kombination dieser Gruppen,
wobei eines der R^1 mit einem L verknüpft sein kann, so dass ein fünf- oder sechszähniger Ligand ensteht; oder

wobei eines der R^1 mit einem L und einem gegenüberliegenden R^1 oder R^2 verknüpft sein kann, so dass ein fünf- oder sechszähniger Ligand in Form eines Käfigs entsteht;
oder
zwei benachbarte R^1 bilden zusammen eine Oxo-Gruppe =O, eine Gruppe =NH oder eine Gruppe $=NR^5$, oder
zwei benachbarte R^1 bilden zusammen mit dem Atom bzw. den Atomen, an die sie binden, einen 5- oder 6-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, der mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann,
wobei ein oder mehrere der Ring-CH_2-Gruppen durch O, S oder NR^2 ersetzt sein können;

R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus
einem nicht-bindenden Elektronenpaar, H, D,
einer geradkettigen C_{1-40}-Alkylgruppe, C_{1-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{1-40}-alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-40}-Alkylgruppe, C_{3-40}-Alkoxygruppe oder Thio-C_{3-40}-alkoxygruppe,
die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann,
wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch $R^5C=CR^5$, C≡C, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^5$, $P(=O)(R^5)$, SO, SO_2, NR^5, O, S oder $CONR^5$ ersetzt sein können, und
wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können,
einem mono- oder polycylischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen,
das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann,
einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,
die mit einem oder mehreren Resten R^4 substituiert sein kann, und

einer Kombination dieser Gruppen; oder
für den Fall, dass Z gleich N ist, kann R^2 weiterhin gleich O sein, wobei ein Aminoxid gebildet wird;

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono- oder polycylisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^3 jeweils ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme durch eine Einfachbindung oder eine bivalente Einheit G miteinander verknüpft sein können;

R^4 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
einer geradkettigen C_{1-20}-Alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-20}-Alkylgruppe,
oder
zwei benachbarte R^4 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie binden, einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen aliphatischen Ring,
wobei ein oder mehrere der Ring-CH_2-Gruppen durch O, S oder NR^2 ersetzt sein können;

R^5 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, einer geradkettigen C_{1-20}-Alkylgruppe oder einer verzweigten oder cyclischen C_{3-20}-Alkylgruppe, in der jeweils ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem mono- oder polycylischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, wobei für den Fall, dass zwei benachbarte R^5 jeweils ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, diese beiden Ringsysteme miteinander verknüpft sein können, oder
zwei benachbarte R^5 bilden zusammen mit den Atomen, an die sie binden, einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen aliphatischen Ring,

wobei ein oder mehrere der Ring-CH_2-Gruppen durch O, S oder NH ersetzt sein können;

G stellt eine bivalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $C(R^5)_2$, $C(R^5)_2$-$C(R^5)_2$, C=O, NR^5, PR^5, O und S besteht;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1;

m kennzeichnet die Ladung des Komplexes und kann +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 oder -4 sein;

A^q ist ein beliebiges Gegenion, wobei q die Ladung von A darstellt und -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 oder +4 sein kann;

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

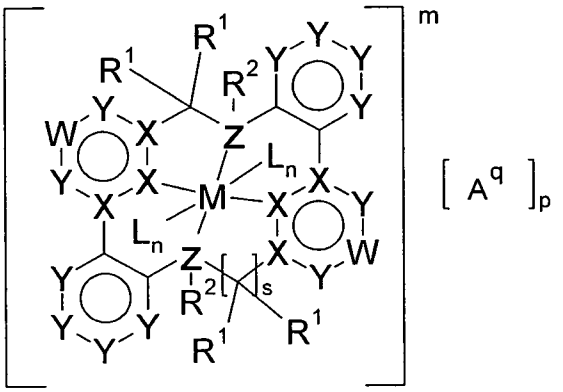
s ist 0 oder 1, wobei für s = 0 an das entsprechende Z noch eine weitere Gruppe R^2 gebunden ist und an das entsprechende X noch eine Gruppe R^1 gebunden ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M ein Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallion ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au und Zn, oder dass das Metall M ein Hauptgruppenmetall bzw. Hauptgruppenmetallion ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Al, Ga oder In.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit Cy eine Aryl- und Heteroarylgruppe und ein cyclisches Carben mit jeweils 5 bis 16 Ringatomen ist, die bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Biphenyl, Pyridyl, 1,3-Diazolyl, 1,3-Diazocyclopentyl und Benzo-1,3-diazolyl besteht, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit Ar eine Einheit ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Phenanthryl und Pyridyl besteht, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein können.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Verbindung der Formel I eine Verbindung der folgenden Formel II ist:



Formel II

wobei die Symbole M, L, X, Z, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m, p, q und s die gleichen Bedeutungen haben wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, und die übrigen Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR^6 oder N; oder genau ein Y pro Cyclus ist NR^6, S oder O, wenn in diesem Cyclus die Gruppe W für eine Bindung steht;

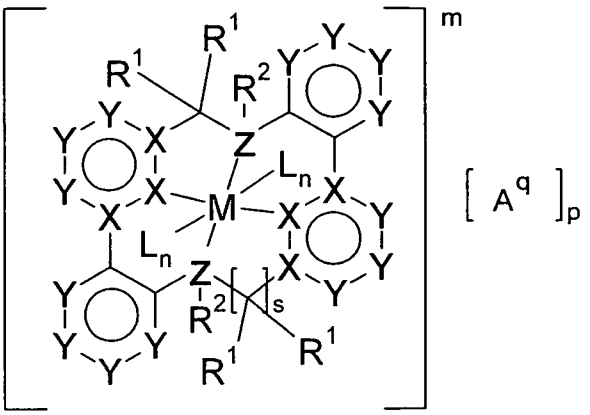
W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder nicht vorhanden, so dass eine kovalente Bindung zwischen den beiden an W bindenden Y gebildet wird, oder ist CR^6 oder N, mit der Maßgabe, dass maximal zwei Vertreter aus der aus Y=W-Y bildenden Einheit Stickstoffatome sein können;

R^6 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, einer C_{6-18}-Arylgruppe bzw. C_{1-18}-Heteroarylgruppe, die jeweils eine oder mehrere C_{1-6}-Alkylgruppen als Substituenten tragen kann, einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe, einer C_{1-10}-Alkoxygruppe, einer C_{6-18}-Aryloxygruppe und einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroaryloxygruppe besteht, oder zwei vicinal-ständige R^6 bilden miteinander eine bivalente Gruppe $-CR^7=CR^7-CR^7=CR^7-$, oder zwei vicinal-ständige R^6 liegen unter Bildung eines aliphatischen Ringsystems miteinander verknüpft vor;

R^7 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, einer C_{6-18}-Arylgruppe, die eine C_{1-6}-Alkylgruppe als Substituenten tragen kann, einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe, einer C_{1-10}-Alkoxygruppe, einer C_{6-18}-Aryloxygruppe und einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroaryloxygruppe besteht, oder zwei vicinal-ständige R^7 bilden miteinander eine bivalente Gruppe $-CR^8=CR^8-CR^8=CR^8-$;

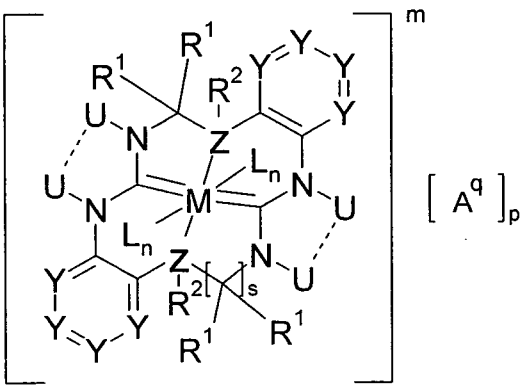
R^8 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt, die aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, einer C_{1-10}-Alkylgruppe, bei der ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, einer C_{6-18}-Arylgruppe, die eine C_{1-6}-Alkylgruppe als Substituenten tragen kann, einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroarylgruppe, einer C_{1-10}-Alkoxygruppe, einer C_{6-18}-Aryloxygruppe und einer 5- bis 18-gliedrigen Heteroaryloxygruppe besteht.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Verbindung der Formel I eine Verbindung der folgenden Formel III, IV oder V ist:



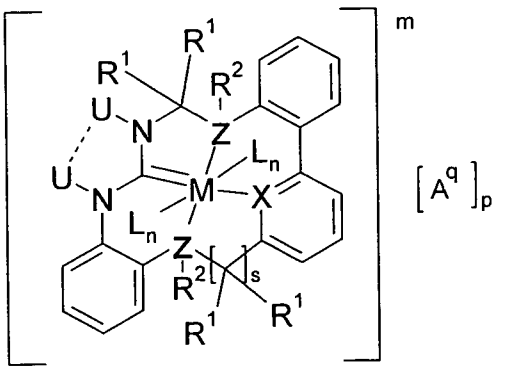
Formel III

wobei die Symbole M, L, X, Y, Z, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m, p, q und s die gleichen Bedeutungen haben, wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, und Y bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR^6 steht;



Formel IV

wobei die Symbole M, L, Y, Z, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m, p, q und s die gleichen Bedeutungen haben, wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, und die gestrichelten Linien entweder ein kovalente Einfachbindung oder eine kovalente Doppelbindung darstellen, wobei im Fall, dass die gestrichelte Linie eine kovalente Einfachbindung darstellt, U jeweils eine CH_2- oder $C(R^5)_2$-Einheit ist, und für den Fall, dass die gestrichelte Linie eine kovalente Doppelbindung darstellt, U eine Einheit CR^6 ist, wobei R^5 und R^6 wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert sind;



Formel V

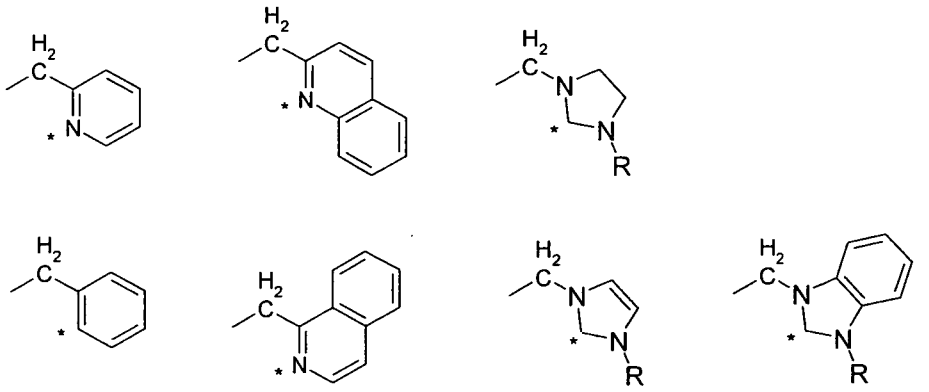
wobei die Symbole M, L, Z, X, A, R^1 und R^2 und die Indices n, m, p, q und s die gleichen Bedeutungen haben, wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, und U gleich CR^6 ist, wobei R^6 wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert ist.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X, welches an das Metall koordiniert, gleich N, Z gleich N, R^2 ein nicht-bindendes Elektronenpaar und M gleich Pt ist oder dass das Symbol X, welches an das Metall koordiniert, gleich C und M gleich Pt ist.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L gleich oder verschieden bei jedem Auftreten aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Folgendem besteht:
CO, NO, SH, OH, Carbenen, Isonitrilen, Aminen, Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Hydrid, Deuterid, F, Cl, Br, I, Alkylacetyliden, Arylacetyliden, Heteroarylacetyliden, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amiden, Carboxylaten, anionischen stickstoffhaltigen Heterocyclen und anionischen Aromaten;

oder dass R^1 und L zusammen eine Einheit bilden, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus folgendem besteht:

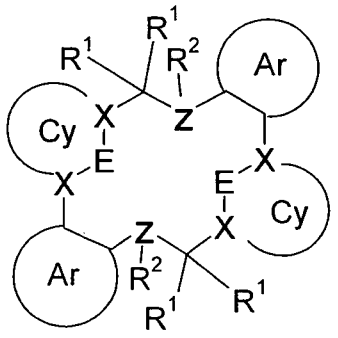
$-CH_2CH_2PMe_2$, $-CH_2CH_2PPh_2$, $-CH_2CH_2O^-$, $-CH_2CH_2S^-$, $-CH_2COO^-$, $-CH_2COS^-$,



wobei die durch * gekennzeichnete Position an das Metall M koordiniert ist.

9. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei eine oder mehrere Bindungen der Verbindungen gemäß Formel I, II, III, IV oder V zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

10. Verbindung der allgemeinen Formel Ia:



Formel Ia

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen haben, wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert, und E gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CH oder N steht.

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der freie Ligand mit einem entsprechenden Metallsalz zum Komplex umgesetzt wird.

12. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) oder polymeren Elektrolumineszenzvorrichtungen (PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (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), insbesondere aber in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs).

13. Schicht enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

14. Elektronische Vorrichtung, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen oder polymere Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht oder als Ladungstransportverbindung in einer Ladungstransportschicht bzw. Ladungsinjektionsschicht eingesetzt wird.

16. Formulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens ein Lösemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D471/16 H01L51/00 C07C211/65 C07C211/48 C07F15/00
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)
C07D H01L C07C C07F

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/042550 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; GERHARD ANJ) 12 May 2005 (2005-05-12) cited in the application the whole document claim 8	1-16

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
22 April 2010	06/05/2010

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/000913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005042550 A1	12-05-2005	CN 1894269 A	10-01-2007
		DE 10350722 A1	25-05-2005
		EP 1678190 A1	12-07-2006
		JP 2007519614 T	19-07-2007
		KR 20060111456 A	27-10-2006
		US 2007082284 A1	12-04-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000913

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D471/16 H01L51/00 C07C211/65 C07C211/48 C07F15/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D H01L C07C C07F

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/042550 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; GERHARD ANJ) 12. Mai 2005 (2005-05-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Anspruch 8	1-16

☐ 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" älteres Dokument, 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. April 2010	06/05/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bader, Karl Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000913

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005042550 A1	12-05-2005	CN 1894269 A	10-01-2007
		DE 10350722 A1	25-05-2005
		EP 1678190 A1	12-07-2006
		JP 2007519614 T	19-07-2007
		KR 20060111456 A	27-10-2006
		US 2007082284 A1	12-04-2007