



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2008 033 929 A1 2010.01.21

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2008 033 929.6

(22) Anmeldetag: 18.07.2008

(43) Offenlegungstag: 21.01.2010

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07F 15/00** (2006.01)

*C07F 19/00* (2006.01)

*H01L 51/54* (2006.01)

*H01L 51/56* (2006.01)

*C09K 11/06* (2006.01)

(71) Anmelder:

Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

Cola, Luisa De, Prof., 48143 Münster, DE;  
Hartmann, David, 97531 Theres, DE; Sarfert,  
Wiebke, 91074 Herzogenaurach, DE; Schmid,  
Günter, Dr., 91334 Hemhofen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

WO 2009/0 00 673 A2

WO 2006/0 24 997 A1

WO 2006/008976 A1 (siehe englisches  
Familienmitglied US 2008/ 0038586 A1)

E. Orselli "Blue-Emitting Iridium Complexes...",  
Inorg. Chem. 2007 , 46, 11082- 11093

B. Mehmetaj et al. "Syntheses, Characterization,  
X-ray Crystal Structure...", Eur. J. Inorg. Chem.  
2002, 1765-1771

L. De Cola et al. "Electronic energy transfer in  
bimetallic Ru-Os analogues..." Chem. Phys.  
Lett. 1991, 178, 491-6

J.H. van Diemen et al. "Electrochemical and  
Photophysical Properties...", Inorg. Chem.  
1992, 31, 3518-3522

R. Hage, H.E.B. Lempers, J.G. Haasnoot, J.  
Reedijk, F.M. Weldon, J.G. Vos, "Homo-and  
Heteronuclear Ruthenium and Osmium  
Complexes [...]", Inorg. Chem. 1997, 36,  
3139-3145

C. Richardson, C.M. Fitchett, F.R. Keene, P.J. Steel,  
"4,5-Di(2-pyridyl)-1,2,3-triazolate:[...]", Dalton.  
Trans., 2008, 2534-2537

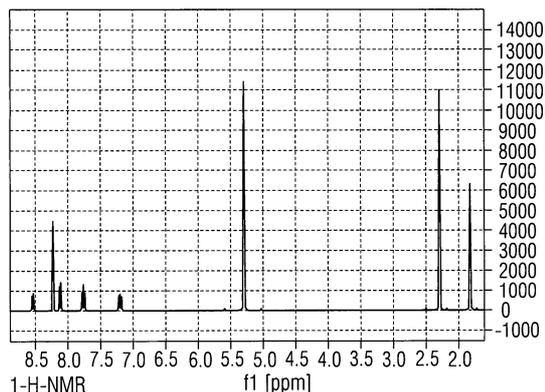
M. Obata et al. "Synthesis, structural  
characterization and photophysical properties  
of 4-(2-pyridyl)-1,2,3-triazole rhenium(I)  
complexes", Dalton Trans. 2008, 3292-3300

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und strahlungsemitterndes Bauelement**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und ein strahlungsemitterndes Bauelement, insbesondere eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle (organic light emitting electrochemical cell OLEEC). Einige der hier erstmals gezeigten blauen Emitter, insbesondere die hier vorgestellte Klasse der Iridium-Komplexverbindungen, sind die bluesten Emitter, die zurzeit überhaupt existieren.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und ein strahlungsemitterendes Bauelement, insbesondere eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle (organic light emitting electrochemical cell OLEEC).

**[0002]** Ganz generell haben organische elektrolumineszente Elemente zumindest eine organische Schicht, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Sobald Spannung an die Elektroden angelegt wird, werden Elektronen von der Kathode in die untersten unbesetzten Molekülorbitale der organischen Licht emittierenden Schicht injiziert und wandern auf die Anode zu. Korrespondierend dazu werden Löcher von der Anode in die obersten besetzten Molekülorbitale der organischen Schicht injiziert und wandern entsprechend zur Kathode. In den Fällen, wo sich wanderndes Loch und wanderndes Elektron innerhalb der organischen Licht emittierenden Schicht auf einem lichtemittierenden Stoff treffen, entsteht ein Exciton, das unter Lichtemission zerfällt. Damit das Licht überhaupt aus dem elektrolumineszierenden Element austreten kann, muss zumindest eine Elektrode transparent sein, in den meisten Fällen ist das eine Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid, die als Anode eingesetzt wird. Die ITO-Schicht wird normalerweise auf einem Glasträger abgeschieden.

**[0003]** In den organischen Licht emittierenden Dioden (OLEDs) wird, insbesondere bei den mit so genannten small molecules aufgebauten OLEDs, ein so genannter Multilayer-Aufbau realisiert, weil zusätzlich zu der Licht emittierenden Schicht auch noch effizienz erhöhende Schichten wie Loch- und/oder Elektroneninjektionsschichten zwischen den Elektroden zum besseren Übergang der Ladungsträger angeordnet werden. Oftmals werden dabei hochreaktive Materialien eingesetzt, so dass für die Lebensdauer des licht emittierenden Elements unter anderem die Verkapselung eine entscheidende Rolle spielt, da sie die Hilfsschichten vor Zersetzung bewahrt.

**[0004]** Alternativ dazu gibt es die so genannten organischen Licht emittierenden elektrochemischen Zellen (OLEECs) die einfacher als die OLEDs aufgebaut sind und die in den meisten Fällen durch ein einfaches Einbringen einer organischen Schicht zwischen zwei Elektroden und nachfolgendes Verkapseln realisierbar ist. Die aktive Schicht einer OLEEC ist in der Regel aus einem Material, das eine Mischung aus einem Ionenleiter/Elektrolyten oder auch einer völlig inerten Matrix (Isolator) mit einer emittierenden Spezies ist. Dafür geeignet sind ionische Übergangsmetallkomplexe (ionized transition metal complexes, kurz: iTMC), wie beispielsweise Ruthenium-tris-bipyridin-hexafluorophosphate in polymeren Matrizen. Es gibt jedoch noch keine ausreichende Auswahl an geeigneten Materialien, insbesondere mangelt es an Materialien, die blau emittieren.

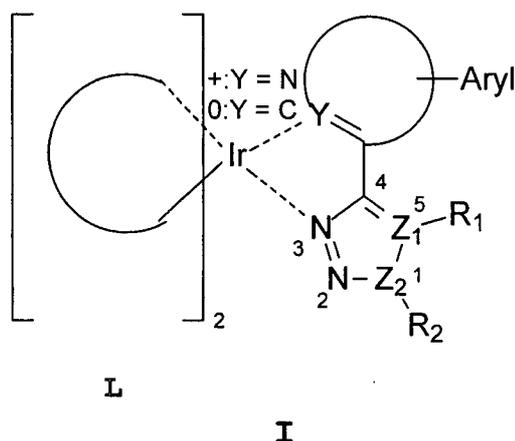
**[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Materialklasse zu schaffen, die für den Einsatz in OLEEC-Zellen geeignet ist, sowie eine Synthese dazu anzugeben, des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung eine OLEEC-Zelle anzugeben, die unter Verwendung der Materialklasse aufgebaut ist sowie die Verwendung der Materialklasse in OLEEC-Zellen.

**[0006]** Der Gegenstand der Erfindung und die Lösung der Aufgabe werden durch die Ansprüche, die Beschreibung, und die Figuren offenbart.

**[0007]** Entsprechend ist Gegenstand der Erfindung eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung, die zumindest ein metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das metallische Zentralatom koordinierten Liganden umfasst, der einen zweizähligen Liganden mit einer Triazoleinheit enthält. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein strahlungsemitterendes Bauelement, umfassend -ein Substrat, eine erste Elektroden-schicht auf dem Substrat, zumindest eine organische emittierende Schicht auf der ersten Elektroden-schicht und eine zweite Elektroden-schicht auf der organischen emittierenden Schicht, wobei die organische emittierende Schicht eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung umfasst. Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer phosphoreszenten Metallkomplexverbindung mit den Verfahrensschritten

- A) Bereitstellen einer Zentralatomverbindung eines metallischen Zentralatoms, aufweisend an das Zentralatom koordinierte Austauschliganden,
- B) Mischen der Zentralatomverbindung und eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten Liganden zur Bildung der Metallkomplexverbindung, wobei der Austauschligand durch den Liganden, der zweizählig am Zentralatom koordiniert und eine Triazoleinheit umfasst, ersetzt wird.

**[0008]** Insbesondere handelt es sich um eine Materialklasse eines Metallkomplexes der folgenden allgemeinen Struktur I:



**[0009]** Dabei hat der Komplex zwei bekannte Liganden L (links dargestellt), die unabhängig voneinander ausgewählt werden können und gleich oder ungleich sein können und vorzugsweise zweizählig komplexieren, insbesondere über einen Kohlenstoff und ein Stickstoffatom, wobei diese bekannten Liganden L beispielsweise nach einer Ausführungsform der Erfindung die klassischen und auch handelsüblichen Emitter mit Phenylpyridinliganden, zum Blauschiff beispielsweise mit Fluor substituiert, sind. Bekannte Komplexe mit Iridium als Zentralatom sind das 2,4-difluorphenyl-2-pyridyl-Iridium (III)-picolinate (FlrPic) oder Flr<sub>6</sub>.

**[0010]** Nach einer weiteren Ausführungsform der Materialklasse sind die beiden links vom Metallatom gezeigten und bereits Literatur bekannten Liganden L vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Dokumenten: WO 2005/097942 A1, WO 2006/013738 A1, WO 2006/098120 A1, WO 2006/008976 A1, WO 2005/097943 A1, WO 2006/008976 A1 (Konica Minolta) oder US 6,902,830, US 7,001,536, US 6,830,828, WO 2007/095118 A2, US 2007 0 190 359 A1 (UDC), EP 1 486 552 B1, beispielhaft genannt seien dabei das 2-Phenyl-pyridin oder das 2-Phenylimidazol sowie verwandte und ähnliche Strukturen, wie beispielsweise das Phenanthridin.

**[0011]** Nach weiteren vorteilhaften Ausführungsformen können die beiden bekannten Liganden L beispielsweise über eine Carbenfunktionalität verfügen, die als Quelle tiefer blauer Emission dient. Beispiele für diese Liganden L sind in den Veröffentlichungen WO 2005/19373 or EP 1 692 244 B1 zu finden.

**[0012]** Weitere Beispiele möglicher Liganden L sind aus den Veröffentlichungen EP 1 904 508 A2, WO 2007/004113 A2, WO 2007/004113 R4A3 bekannt, wobei diese Liganden L auch im Rahmen von geladenen Metallkomplexen, die zumindest einen Phenylpyridin Ligand mit entsprechenden Donorgruppen wie Dimethylamino haben, gezeigt werden. Diese Verbindungen zeigen ein erhöhtes LUMO Niveau des Komplexes, wobei Akzeptorgruppen wie beispielsweise 2,4 Difluoro, in den Phenylring eingeführt werden, um das Niveau des HOMO-Orbitals zu erniedrigen. Es wird gezeigt, dass man durch die Variation der Liganden und deren Substituenten die Emissionsfarbe durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch variieren kann.

**[0013]** Zusätzlich zu den Liganden L hat der Metallkomplex gemäß der Strukturformel I zumindest einen Triazol-Liganden, entweder ein 1,2,3- oder ein 1,2,4-Triazol. Die Triazol-Einheit hat in Ortho-Position zu den zwei sich benachbarten Stickstoffen des Triazol-Ringes einen heteroaromatischen oder einen aromatischen Substituenten. Somit entsteht eine Struktur der allgemeinen Formel I.

**[0014]** Die 1,2,3-Triazol-Verbindungen werden erhalten mit Z<sub>2</sub> = N und Z<sub>1</sub> = C, wie in **Fig. 2a** gezeigt, wohingegen die 1,2,4-Triazol-Verbindungen bei Z<sub>2</sub> = C und Z<sub>1</sub> = N entstehen. Das Ring-Nummerierungssystem wurde anhand der 1,2,3-Triazole entwickelt und wird im Sinne der vorliegenden Beschreibung wie gezeigt verwendet. Dabei werden offensichtlich die 1,2,4 Triazole aus den 1,2,3-Triazolen durch Austausch der C und N Substituenten Z erhalten. In beiden Fällen wird das Kohlenstoffatom, das den Substituenten, der die Zweizähligkeit des gesamten Liganden bewirkt und der bevorzugt ein Arylsubstituent ist, mit 4 nummeriert.

**[0015]** Bevorzugt ist M = Iridium. Möglich sind aber auch Metalle, wie Re, Ru, Rh, Os, Pd, Pt, Au, Hg und Cu. Die Stöchiometrie der entsprechenden Komplexe wird dann je nach Koordinationssphäre des jeweiligen Zentralatoms variieren, insbesondere deshalb, weil nicht alle Metalle oktaedrische Komplexe wie das Iridium bilden.

**[0016]** Bevorzugt ist Y gleich Stickstoff. Damit sind die heterotriazol-Liganden neutral im Hinblick auf die innere Koordinationssphäre. Geladene Substituenten oder Substituenten, die Ladung stabilisieren können, also „chargeable“ sind, können in den äußeren Positionen angebracht werden. Der heteroaromatische Ring enthält

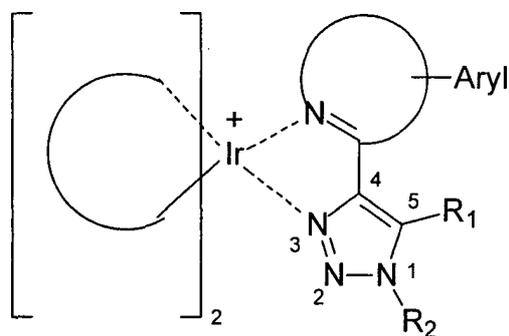
in ortho-Position zu dem Brücken-Kohlenstoffatom ein Stickstoffatom, das neben dem Stickstoffatom 2 in der Triazoleinheit, das zweite chelatisierende Atom des Liganden ist. Für den Fall dass  $Y = C$  ist, entsteht die klassische cyclometallierte Verbindung, wobei der Triazol-Ligand formal negativ geladen ist.

**[0017]** Damit werden für den Fall  $M = Ir$  neutrale Spezies erhalten. Optional können beide aromatischen Einheiten noch über eine zweite Brücke verbunden sein.

**[0018]** Nach einer anderen Ausführungsform der Materialklasse sind  $R_1$  und/oder  $R_2$  mit anderen Resten  $R_1'$  und/oder  $R_2'$  eines weiteren Metallkomplexes verbunden. Die verbindende Gruppe kann dabei aus den unten genannten Beispielen entnommen werden. Falls höher funktionale Verbindungsglieder gewählt werden, hat man Zugang zu höher vernetzten Komplexen bis hin zu Polymeren Komplexen. Auf der anderen Seite kann eine Brücke auch über einen der bekannten Liganden L zu einem oder mehreren weiteren Komplexen mit Liganden und Zentralatomen gebildet werden. Auch über diese Seite ist also ein Zugang zu oligomeren und polymeren Verbindungen möglich.

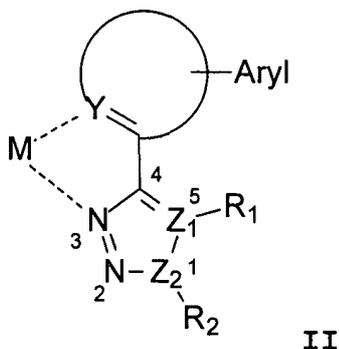
**[0019]** M kann auch Re, Os, Pt, Au, Hg sowie Ru, Rh, Pd und Ag, Cu sein.

**[0020]** Für den Fall, dass Y und  $Z_1$  beide gleich N sind, entsteht die folgende Struktur Ia



Ia

**[0021]** Bevorzugt umfasst die Metallkomplexverbindung nach der Erfindung eine Gruppe der Strukturformel II



II

wobei

$M = Ir, Re, Os, Pt, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu$

$Y, Z = N$  oder  $C$

$R =$  unabhängig voneinander- H, verzweigte Alkylreste, unverzweigte Alkylreste, kondensierte Alkylreste, ringförmige Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte unverzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte verzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte ringförmige Alkylreste, Alkoxygruppen, Amine, Amide, Ester, Carbonate, Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte Aromaten, Heteroaromaten, kondensierte Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Aromaten, Heterocyclen, vollständig oder teilweise substituierte Heterocyclen, kondensierte Heterocyclen, Halogene, Pseudohalogene

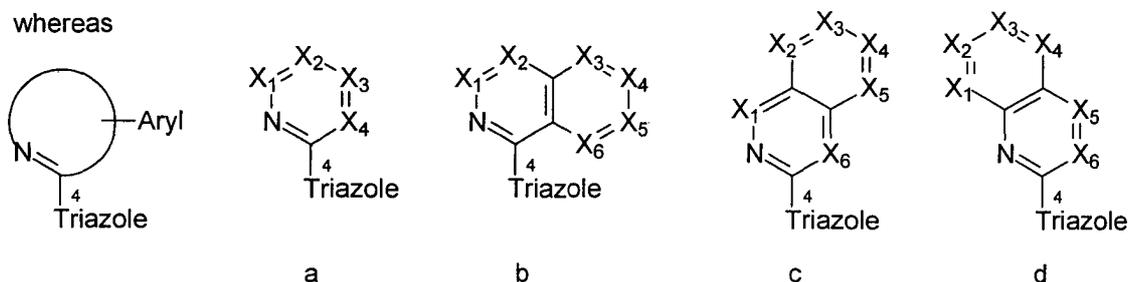
und

Aryl = ein beliebiger, teilweise oder vollständig substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist, der auch kondensiert sein kann, eine Brücke zu einer weiteren Verbindung knüpfen kann, und/oder kondensiert oder anneliert mit weiteren Aromaten oder Heteroaromaten, sowie verbunden mit weiteren cyclischen

Verbindungen, vorliegen kann.

**[0022]** Im Folgenden werden einige Beispiele für die Ringstruktur des in ortho-Position zu den zwei benachbarten Stickstoffen des Triazolrings stehenden Heteroaromaten, beispielsweise einem 6-gliedrigen Ring, gegeben. Im einfachsten Fall handelt es sich um einen Pyridinring oder ein Derivat davon:

whereas



X bedeutet entweder den Rest -C-R, wobei R einer der untenstehenden Substituenten oder ein Stickstoffatom mit einem freien Elektronenpaar ist.

**[0023]** Beispiele für den Substituenten "a" am Triazol sind:

Pyridin Derivate, wobei  $X_1, X_2, X_3, X_4$  allesamt Reste -C-R sind, wobei alle R unabhängig voneinander und einer der untenstehenden Substituenten sind.

Pyrimidin Derivate, wobei  $X_2 = N$  oder  $X_4 = N$ , alle anderen Reste -C-R sind.

Pyrazin Derivate, wobei  $X_3 = N$ , alle anderen -C-R sind.

Pyridazin Derivate, wobei  $X_1 = N$ , alle anderen -C-R sind.

1,3,5-Triazine Derivate, wobei  $X_2 = N$  and  $X_4 = N$ , alle anderen -C-R sind.

**[0024]** Beispiele für den Substituenten "b" am Triazol sind:

Iso-chinolin Derivate, wobei alle X die Reste -C-R mit einer Verbindung zum Triazol Liganden in Position 1 sind

Chinazolin Derivate, wobei  $X_2 = N$ , und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind.

Phthalazin Derivate, wobei  $X_1 = N$ , und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind.

**[0025]** Beispiele für den Substituenten "c" am Triazol sind:

Isochinolin-Derivate, die strukturelle Isomere zu den Isochinolin-Derivaten der oben zu den Substituenten „b" am Triazol genannten Derivaten sind.

**[0026]** Beispiele für den Substituenten "d" am Triazol sind:

Chinolin Derivate, wobei alle X Reste vom Typ -C-R sind.

Chinoxaline Derivate, wobei  $X_5 = N$  ist und alle anderen des Typs -C-R sind,

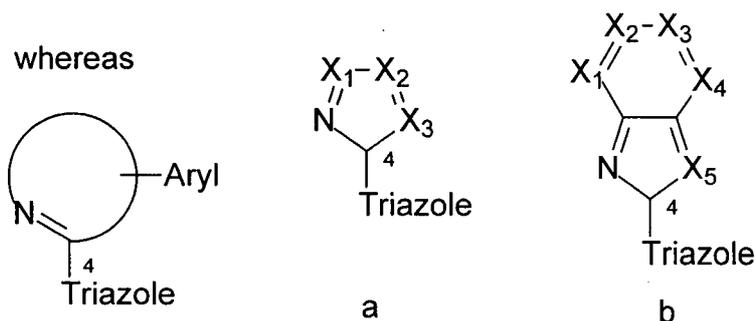
Chinazoline Derivate mit  $X_6 = N$  ist und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind.

**[0027]** Höher kondensierte Systeme können analog hergestellt werden, beispielsweise Pteridin, Acridin, Phenazin, Phenanthridin und/oder Purin und Derivate davon sowie Verbindungen mit zusätzlichen Heteroatomen wie Sauerstoff oder Schwefel in dem kondensierten Ring, der das koordinierende Stickstoffatom trägt.

**[0028]** Im Folgenden werden einige Beispiele für die Ringstruktur des in ortho-Position zu den zwei benachbarten Stickstoffen des Triazolrings stehenden Heteroaromaten, beispielsweise einem 5-gliedrigen Ring, gegeben:

Im einfachsten Fall ist wieder der 6-gliedrige Ring ein Pyridinring. Hier werden Beispiele für Hetero-Fünfring substituierte Triazole gegeben:

whereas



**[0029]** Beispiele für den Substituenten "a" am Triazol sind:

Oxazol Derivate, wobei  $X_3 = O$  oder  $X_2 = O$ , und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind;

Thiazol Derivate, wobei  $X_3 = S$  oder  $X_2 = S$ , und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind.

Isoxazol Derivate, wobei  $X_1 = O$  und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind.

Isothiazol Derivate, wobei  $X_1 = S$ , und alle anderen Reste vom Typ -C-R sind.

Imidazol Derivate, wobei  $X_1, X_2$  Reste vom Typ -C-R sind und  $X_3$  ein Rest vom Typ N-R ist.

Pyrazol Derivate, wobei  $X_2, X_3$  Reste vom Typ C-R und  $X_1$  ein Rest des Typs N-R ist.

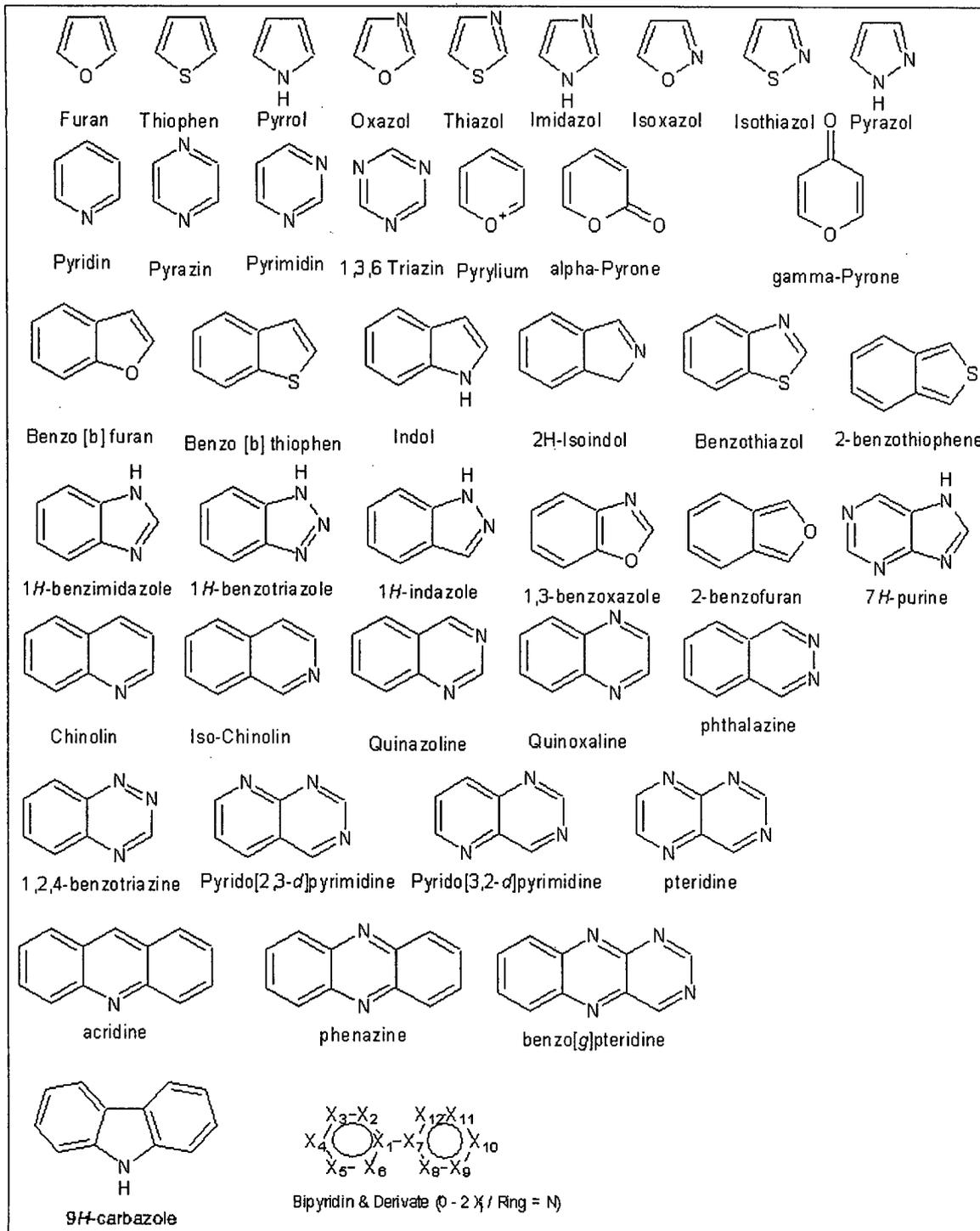
Tetrazol Derivate, wobei  $X_1, X_2, X_3$  alle = N sind.

**[0030]** Beispiele für den Substituenten "b" am Triazol sind:

Benzimidazol Derivate, wobei X vom Typ N-R und  $X_1, X_2, X_3, X_4$  Reste vom Typ -C-R sind. Weitere Stickstoffatome können in den angegliederten Benzolring enthalten sein, somit entstehen Benzimidazolanalogue Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazin- oder Pyridazin-Ring, durch Substitution des C-R durch Stickstoff. Beispielsweise sind Purin-Derivate:  $X_5$  ist ein Rest des Typs N-R und  $X_1, X_3$  sind vom Typ N und  $X_4$  sind vom Typ -C-R.

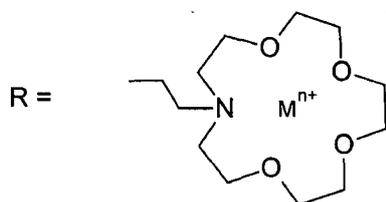
**[0031]** Alle Substituenten R können unabhängig voneinander H, Methyl-, Ethyl- oder generell lineare oder verzweigt, kondensierte (Decahydronaphthyl-, Adamantyl-), cyclische (Cyclohexyl-) oder ganz oder teilweise substituierte Alkylreste (C1-C20) sein. Die Alkylgruppen können funktionelle Gruppen wie Ether (Ethoxy-, Methoxy-, etc.), Ester-, Amid-, Carbonate etc. or Halogene, bevorzugt F sein. R ist nicht auf Reste vom Alkyl-Typ beschränkt, sondern kann substituierte oder unsubstituierte aromatische Systeme wie Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Phenanthryl etc. und Benzyl etc haben.

**[0032]** Eine Zusammenstellung von grundlegenden aromatischen Systemen wird in der nachfolgenden Tabelle gezeigt.



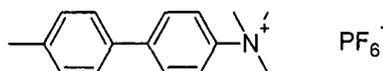
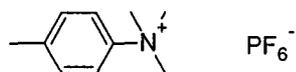
[0033] Hier wurden der Einfachheit halber nur die grundlegenden Strukturen gezeigt. Substitutionen können hier an jeder Position mit einer potentiellen Bindungvalenz auftreten.

[0034] Ebenso gut kann der Rest R organometallischer Natur sein, beispielsweise Ferrocenyl-, Phtalacyanyl- oder Metallkationen, beispielsweise von einem funktionalisierten Kronenether, wie unten gezeigt, umgeben.

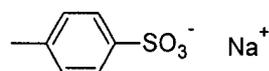
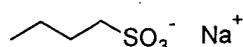


**[0035]** Schließlich kann der Rest R auch geladen sein und somit entweder Ladung in einen bis dato ungeladenen Komplex bringen, was für OLEEC-Anwendungen vorteilhaft ist, oder einen geladenen Komplex neutralisieren und ihn damit für OLED Anwendungen zugänglich machen.

**[0036]** Beispiele für geladene Reste R sind:

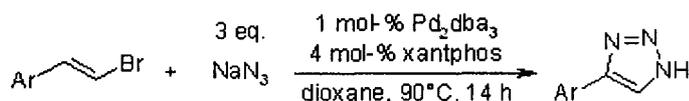


R =



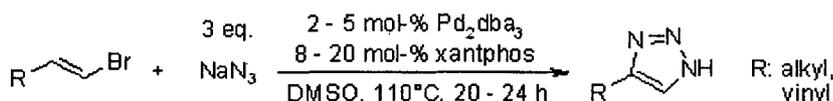
**[0037]** Zur Synthese der 1,2,3-Triazole gibt es verschiedene Ansätze, wobei einige hier über Zitate zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht werden:

Synthesebeispiel 1:



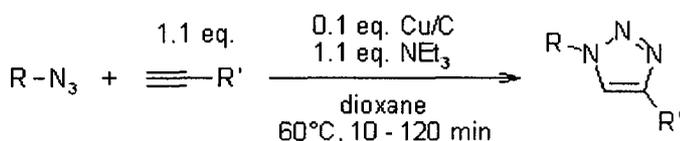
**[0038]** Die Palladium-katalysierte Synthese des 1H-Triazoles aus Alkenyl-Halogenen und NatriumAzid ist eine komplett neue Reaktion im Zusammenhang mit Palladium-Chemie. Siehe dazu J. Barluenga, C. Valdés, G. Beltrán, M. Escribano, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6893–6896.

Synthesebeispiel 2:



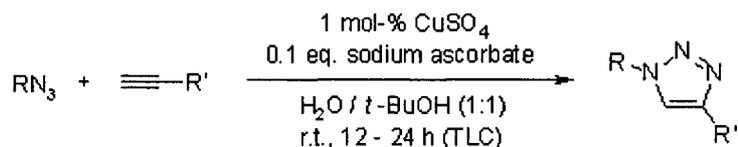
J. Barluenga, C. Valdés, G. Beltrán, M. Escribano, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6893–6896.

Synthesebeispiel 3:



**[0039]** Dies ist eine hocheffektive Chemie zwischen Aziden und endständigen Alkinen, die heterogen durch Kupfer-nanopartikel auf spezielle Kohle katalysiert werden kann. Die Reaktion kann durch den stöchiometrischen Zusatz von Et<sub>3</sub>N, durch Temperaturerhöhung oder durch Einsatz von Mikrowelle beschleunigt werden. B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 8235–8238.

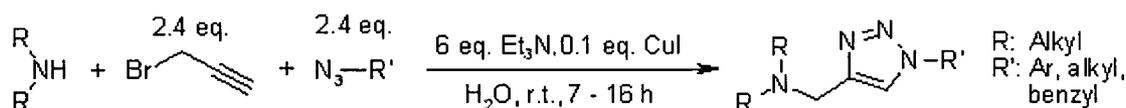
## Synthesebeispiel 4:



**[0040]** Die Kupfer-katalysierte stufenweise Cycloaddition von Aziden an terminale Alkine eröffnet ein breites Spektrum und ermöglicht die Herstellung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen in hohen Ausbeuten und mit hoher Regioselektivität.

V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*, 2002, 114, 2708–2711.

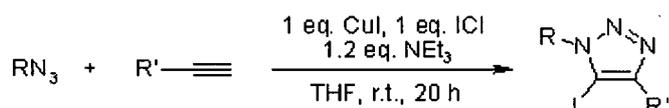
## Synthesebeispiel 5:



**[0041]** Eine Kupfer (I) katalysierte drei-Komponentenreaktion von Aminen mit Propargyl Halogeniden und Aziden führt in Wasser zu 1-substituierten-1H-1,2,3-triazol-4-ylmethyl)-dialkylaminen. Ein synthetischer Vorteil ist neben der hohen Selektivität die geringe Umweltbelastung ein breites Feld an Edukten (substrate scope) sowie milde Reaktionsbedingungen und gute Ausbeuten.

Z.-Y. Yan, Y.-B. Zhao, M.-J. Fan, W.-M. Liu, Y.-M. Liang, *Tetrahedron*, 2005, 61, 9331–9337.

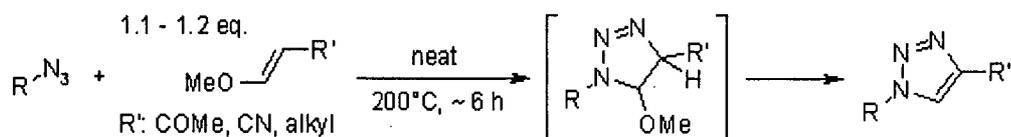
## Synthesebeispiel 6:



**[0042]** Dies ist eine Methode für die regiospezifische Synthese von 1,4,5-trisubstituierten-1,2,3-Triazol, die durch Kupfer (I)-Jodid katalysiert wird. Das ist das erste Beispiel für eine regiospezifische Synthese von 5-iodo-1,4-disubstituierten-1,2,3-Triazolen, die noch weiterentwickelt werden kann, so dass 1,4,5-trisubstituierte-1,2,3-Triazol-Derivate resultieren.

Y.-M. Wu, J. Deng, Y. L. Li, Q.-Y. Chen, *Synthesis*, 2005, 1314–1318.

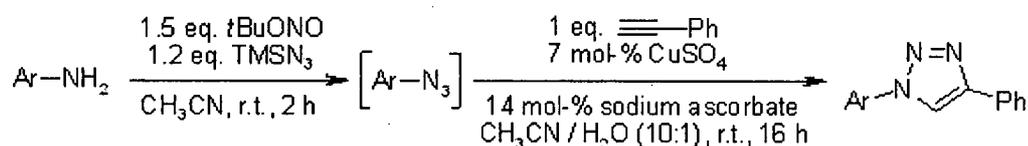
## Synthesebeispiel 7:



**[0043]** 1,2,3-Triazole wurden in mittleren bis guten Ausbeuten durch die Cycloaddition von Alkyl Aziden auf Enolethern unter lösungsmittelfreien Bedingungen hergestellt. Diese Reaktion kann den Zugang zu ringanelierten Triazolen, die über Alkin-Azid-Cycloadditionen unzugänglich sind, eröffnen. Zudem kann die Reaktion leicht vom Labormaßstab hochskaliert werden. Die so hergestellten 1,2,3-Triazole können leicht derivatisiert werden.

D. R. Rogue, J. L. Neill, J. W. Antoon, E. P. Stevens, *Synthesis*, 2005, 2497–2502.

## Synthesebeispiel 8:

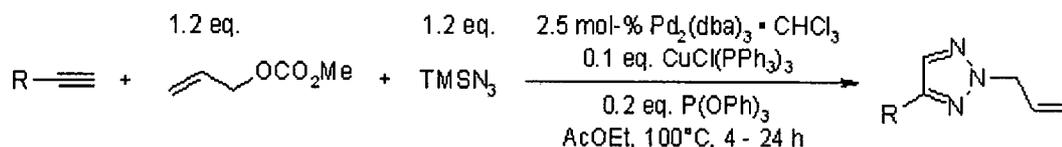


**[0044]** Die Synthese von aromatischen Aziden aus den korrespondierenden Aminen wird unter milden Bedin-

gungen durchgeführt mit tert.-Butyl-Nitrit und Azidotrimethylsilan. 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole von verschiedensten aromatischen Aminen können so in excellenten Ausbeuten erhalten werden, ohne dass die Azid-Zwischenstufe isoliert werden muss.

K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.*, 2007, 9, 1809–1811.

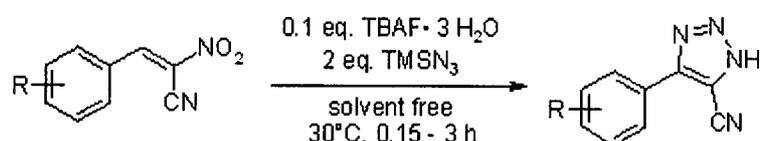
#### Synthesebeispiel 9:



**[0045]** Es wurden Triazole über eine dreikomponentige Kupplungsreaktion mit einem inaktivierten endständigen Alkin, einem Allylcarbonat und einem Trimethylsilyl-Azid unter Palladium (0)- und Kupfer(I) bimetallischen Katalyse hergestellt. Die Deallylation der erhaltenen Triazole wird auch beschrieben.

S. Kamijo, T. Jin, Z. Huo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7786–7787.

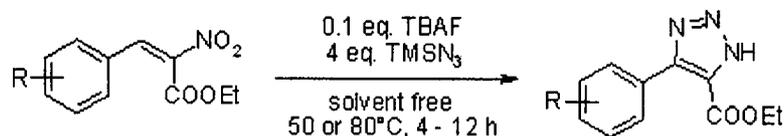
#### Synthesebeispiel 10:



**[0046]** Es handelt sich um eine TBAF-katalysierte [3 + 2] Cycloaddition eines 2-aryl-1-cyano- oder 2-aryl-1-carbomethoxy-1-nitroethen mit  $\text{TMSN}_3$  unter lösungsmittelfreien Bedingungen, die die Herstellung von 4-aryl-5-cyano- oder 4-aryl-5-carbomethoxy-1H 1,2,3-Triazolen unter milden Reaktionsbedingungen mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten ermöglicht.

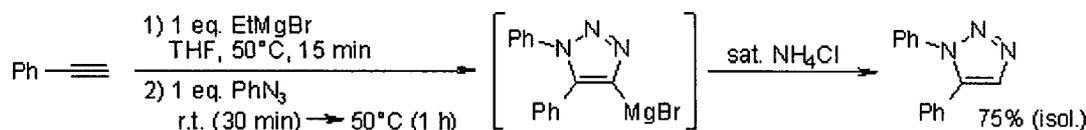
D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, E. Zunino, L. Vaccaro, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 6526–6529.

**[0047]** Oder:



D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, E. Zunino, L. Vaccaro, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 6526–6529.

#### Synthesebeispiel 11:

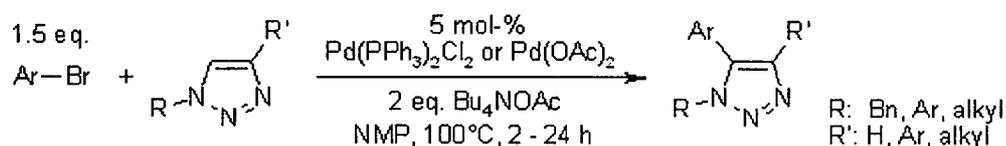


**[0048]** Über sehr effektive Cycloadditionen wurden Triazol-basierte Monophosphin-Liganden hergestellt.

**[0049]** Palladium Komplexe daraus sind sehr effektive Katalysatoren für die Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion sowie die Aminierungsreaktionen von Arylchloriden.

D. Liu, W. Gao, Q. Dai, X. Zhang, *Org. Lett.*, 2005, 7, 4907–4910.

#### Synthesebeispiel 12:



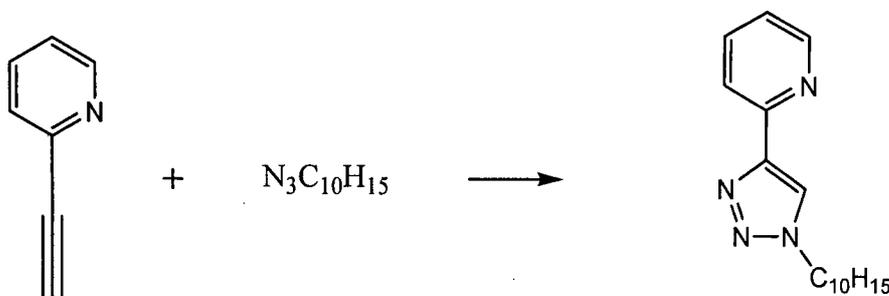
**[0050]** Eine hocheffiziente Methode zur Synthese von multisubstituierten 1,2,3-Triazolen über eine direkte Palladiumkatalysierte C-5 Arylierungsreaktion wird vorgestellt.

S. Chuprakov, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, 2007, 9, 2333–2336.

**[0051]** Im Weiteren werden noch beispielhaft einzelne Synthesebeispiele im Detail beschrieben.

Beispiel 1: Synthese von  $[F2(ppy)Ir(adamantyltriazolylpyridin)]BF_4$ :

a) Herstellung des Liganden:



2-ethynylpyridine

1-azidoadamantane

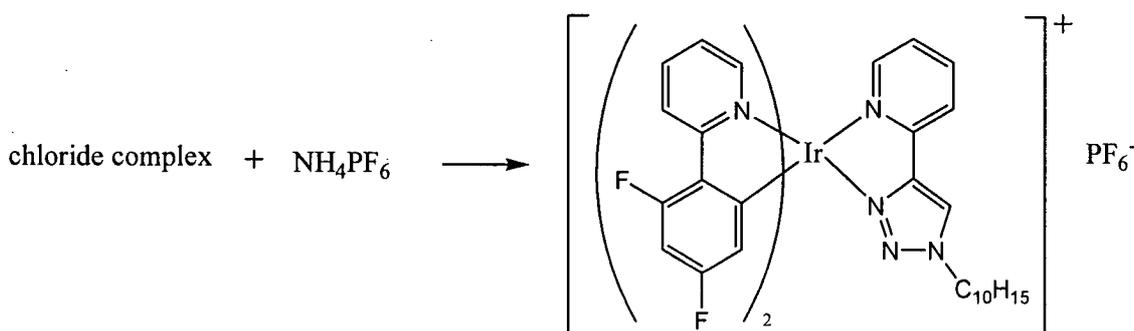
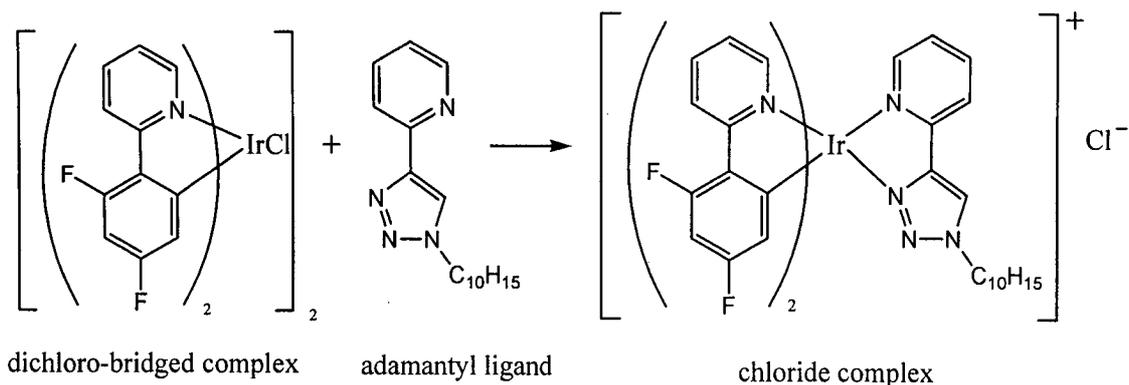
adamantyl ligand

**[0052]** Beschreibung: 1 äquivalent einer Azid-Komponente und 1 Äquivalent 2-Ethylpyridin werden mit einer katalytischen Menge an Kupferbromid und Pentamethyldiethylentriamin (beide mit ca. 0,04 Äquivalenten) in einem frisch destillierten sauerstofffreien Tetrahydrofuran (6 ml) gerührt. Die Mischung reagiert 12 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird der Feststoff über Säulenchromatographie in Hexan/Ether 20/80 als mobiler Phase, gereinigt. Man erhält eine weiße kristalline Verbindung.

**[0053]** In [Fig. 1](#) wird das  $^1H$ -Protonenspektrum der Verbindung gezeigt.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.54 (d,  $J = 4.2$ , 1H), 8.23 (s, 1H), 8.13 (d,  $J = 8.0$ , 1H), 7.77 (t,  $J = 9.0$ , 1H), 7.24–7.18 (m, 1H), 2.29 (s, 9H), 1.82 (s, 6H). HRMS berechnet für  $(C_{17}H_{20}N_4)H$  281.1761 [MH], gefunden 281.1648.

b) Umsetzung des Liganden mit der chloroverbrückten Iridium-Ausgangsverbindung.

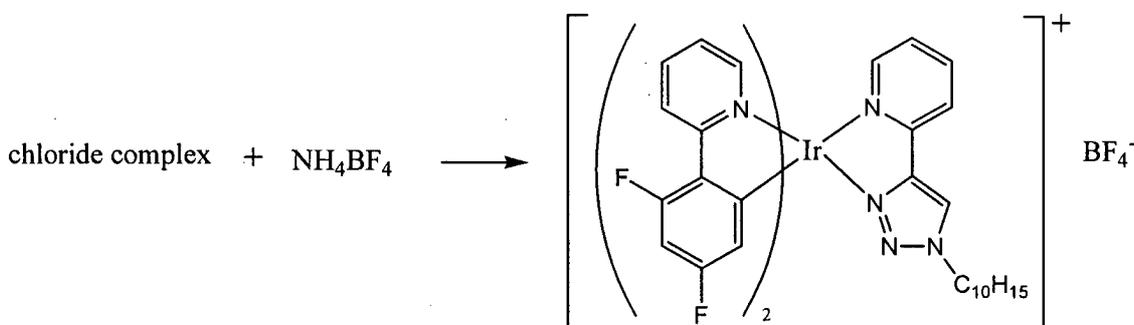


**[0054]** 1 Äquivalent des dichloroverbrückten Iridiumkomplexes und 2.2 Äquivalente des Adamantyliganden werden in 30 ml Dichloromethan und 10 ml Methanol gelöst. Die Mischung wird dann in einen 2-Hals-Rundkolben gegeben und reagiert dort in 4 Stunden bei 45°C unter Stickstoffatmosphäre ab. Nach dem Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der überschüssige Ligand wird chromatographisch über ein Silicat-Pulver mit Ethyl-Azetat und Methanol als mobiler Phase abgetrennt. Das gereinigte Produkt in Form seines Chlorids wird in Methanol wieder gelöst. Dann wird eine gesättigte Lösung an  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol zugegeben. Die Mischung wird für einige Stunden gerührt dann unter vermindertem Druck konzentriert um den gelben Feststoff auszufällen, der dann 3 × mit Wasser (3 × 20 ml) und 2 × mit kaltem Methanol (2 × 20 ml) gewaschen wird.

**[0055]** Die [Fig. 2](#) bis [Fig. 5](#) zeigen die jeweiligen NMR-Spektren der Verbindung.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.69 (s, 1H), 10.27–10.16 (m, 3H), 10.00 (t,  $J = 6$ , 1H), 9.81–9.70 (m, 3H), 9.46 (d,  $J = 6$ , 1H), 9.41 (d,  $J = 6$ , 1H), 9.28 (t,  $J = 6$ , 1H), 9.01 (t,  $J = 9.0$ , 1H), 8.95 (t,  $J = 9.0$ , 1H), 8.58–8.40 (m, 2H), 7.66 (t,  $J = 9$ , 2H), 4.13 (s, 9H), 3.69 (s, 6H). HRMS berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{IrN}_6$  853.2254 [ $\text{M-PF}_6$ ], gefunden 853.2171.

c) Umsetzung des Chlorids zum Tetrafluoroborat:



**[0056]** Um das Tetrafluoroborat zu erhalten, wird ein Äquivalent des Chlorid-Komplexes, der wie oben beschrieben erhalten werden kann, in Azeton gelöst. Zu dieser Lösung werden 3 Äquivalente Ammoniumtetrafluoroborat, die in einem Minimum an Wasser gelöst vorliegen, zugegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, dann wird ein weißes Pulver abfiltriert, das vermutlich ein Überschuss an Ammoniumtetrafluoroborat ist,

und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der erhaltene Feststoff wird teilweise in Wasser gelöst und der unlösliche Teil wird filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Schließlich wird er in Dichlormethan gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet.

[0057] [Fig. 6](#) bis [Fig. 8](#) zeigen die NMR-Spektren des Tetrafluoroborats.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.28 (s, 1H), 8.68 (d,  $J = 8.0$ , 1H), 8.28 (d,  $J = 8.0$ , 2H), 8.05 (t,  $J = 7.1$ , 1H), 7.80 (t,  $J = 9.0$ , 2H), 7.73 (d,  $J = 3.0$ , 1H), 7.50 (d,  $J = 6.0$ , 1H), 7.44 (d,  $J = 6.0$ , 1H), 7.29 (t,  $J = 6.0$ , 1H), 7.08 (t,  $J = 6.0$ , 1H), 7.01 (t,  $J = 6.0$ , 1H), 6.59–6.44 (m, 2H), 5.72–5.60 (m, 2H), 2.19 (s, 9H), 1.72 (s, 6H). HRMS berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{IrN}_6$  853.2254 [M-BF<sub>4</sub>], gefunden 853.2148.

[0058] [Fig. 9](#) bis [Fig. 10](#) zeigen Spektren von [F2(ppy)Ir(adamantyltriazolypyridin)]PF<sub>6</sub>; ein Photolumineszenz-Spektrum ([Fig. 9](#)) und ein Elektrolumineszenzspektrum ([Fig. 10](#)).

[0059] [Fig. 11](#) zeigt die Licht-Strom-Spannungs-Charakteristik der Verbindung [F2(ppy)Ir(adamantyltriazolypyridin)]PF<sub>6</sub>.

[0060] [Fig. 12](#) zeigt ein Elektrolumineszenz Spektrum der Tetrafluoroborat-Verbindung [F2(ppy)Ir(adamantyltriazolypyridin)]BF<sub>4</sub>.

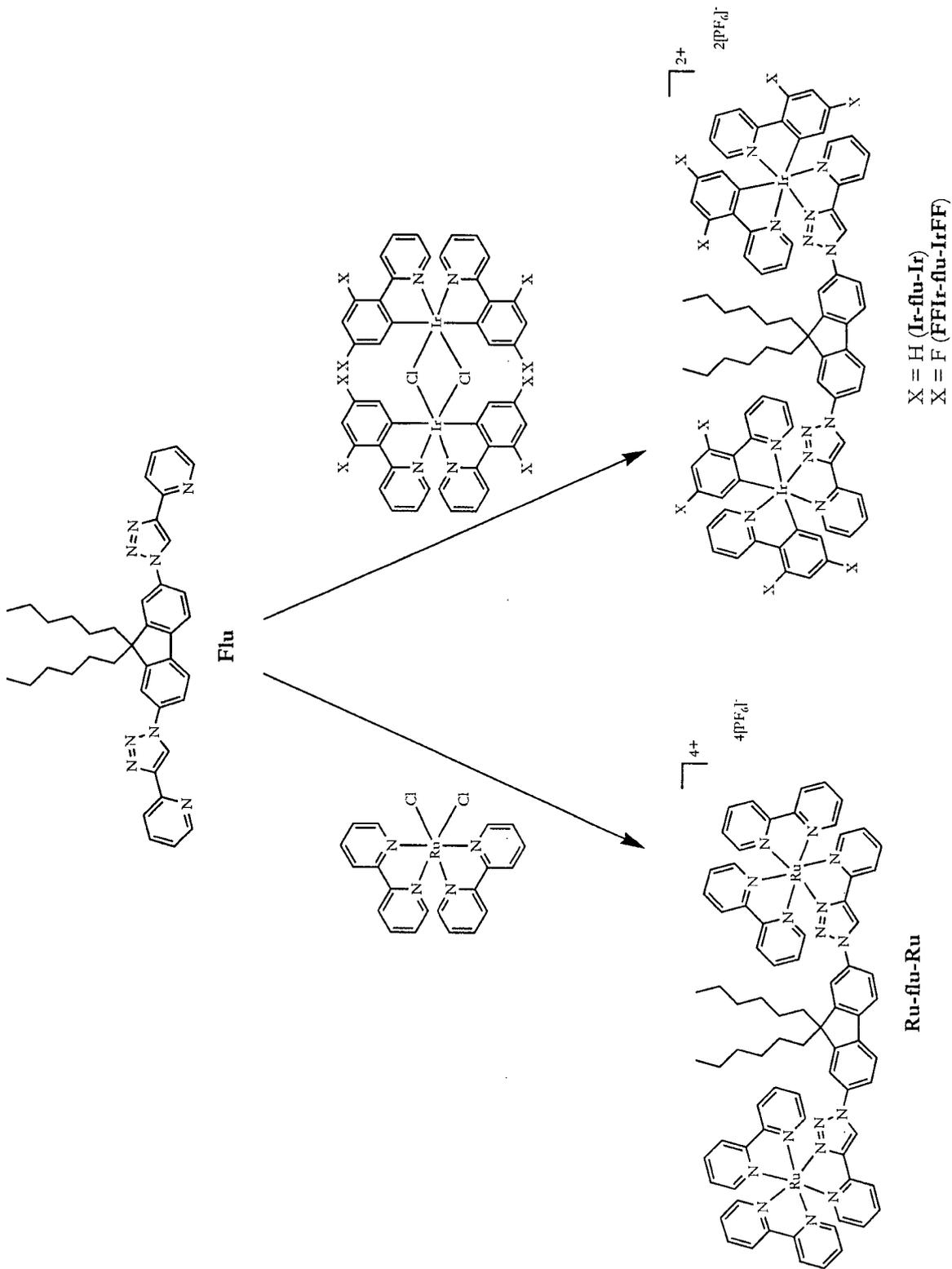
[0061] [Fig. 13](#) zeigt wieder eine Licht-Strom-Spannungs-Charakteristik, diesmal der Verbindung [F2(ppy)Ir(adamantyltriazolypyridin)]BF<sub>4</sub>.

[0062] [Fig. 14](#) zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR für die Verbindung Bis-(2,4-difluorophenyl-pyridyl) (4-pyridyl-1-phenyl-triazole) iridium (III)-tetrafluoroborat.

[0063] In Tabelle 1 werden die Redoxpotentiale der verbrückten Iridium (III) Verbindungen gezeigt.

Compound	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{Ox}}$ (V)
Flu	-1.72; -2.06	-
Ir-flu-Ir	-2.05 <sup>b</sup>	0.88
FFIr-flu-IrFF	-1.96 <sup>b</sup>	1.21
Ru-flu-Ru	-1.76; -1.94 <sup>c</sup>	0.93
<sup>a</sup> .Scanrate 100 mV/s <sup>b</sup> Irreversibel. <sup>c</sup> Adsorption an der Elektrode.		

[0064] Die Messungen wurden in wasserfreiem Acetonitril durchgeführt (für die Komplexe), und in THF für die Liganden, (Flu) die Werte wurden gegenüber Ferrocen/Ferrocenium als internem Standard gemessen.

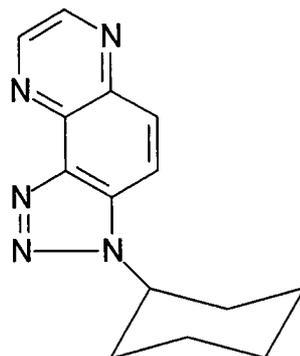
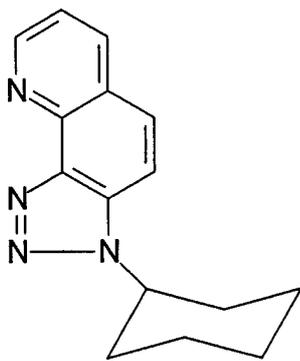


[0065] [Fig. 15](#) zeigt ein Absorptionsspektrum einer verbrückten Iridium (III)-Triazol Verbindung.

[0066] [Fig. 16](#) zeigt ein Photolumineszenzspektrum der verbrückten Iridium (III)-Verbindung wie oben beschrieben, bei einer Temperatur von 77 Kelvin und

[0067] [Fig. 17](#) zeigt ein weiteres Photolumineszenzspektrum der verbrückten Iridium (III)-Verbindung bei Raumtemperatur.

[0068] Im Folgenden werden noch Strukturen von zwei Triazol-Liganden gemäß der Erfindung gezeigt, die beispielsweise gemäß der Erfindung eingesetzt werden. Es werden damit kräftig blaue Emitter erzeugt.



**[0069]** Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Triazolligandensystem, das einsetzbar ist zur Erzeugung von blauen und grünen Emittern, die in organischen Licht emittierenden elektrochemischen Zellen OLEECs einsetzbar sind. Einige der hier erstmals gezeigten blauen Emittler, insbesondere die hier vorgestellte Klasse der Iridium-komplexverbindungen, sind die blauensten Emittler, die zurzeit überhaupt existieren.

**[0070]** Die Erfindung betrifft eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung, Verfahren zur Herstellung dazu und ein strahlungsemitterendes Bauelement, insbesondere eine lichtemittierende organische elektrochemische Zelle (organic light emitting electrochemical cell OLEEC).

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

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

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 2005/097942 A1 [\[0010\]](#)
- WO 2006/013738 A1 [\[0010\]](#)
- WO 2006/098120 A1 [\[0010\]](#)
- WO 2006/008976 A1 [\[0010\]](#), [\[0010\]](#)
- WO 2005/097943 A1 [\[0010\]](#)
- US 6902830 [\[0010\]](#)
- US 7001536 [\[0010\]](#)
- US 6830828 [\[0010\]](#)
- WO 2007/095118 A2 [\[0010\]](#)
- US 20070190359 A1 [\[0010\]](#)
- EP 1486552 B1 [\[0010\]](#)
- WO 2005/19373 [\[0011\]](#)
- EP 1692244 B1 [\[0011\]](#)
- EP 1904508 A2 [\[0012\]](#)
- WO 2007/004113 A2 [\[0012\]](#)
- WO 2007/004113 A3 [\[0012\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- J. Barluenga, C. Valdés, G. Beltrán, M. Escribano, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6893–6896 [\[0038\]](#)
- J. Barluenga, C. Valdés, G. Beltrán, M. Escribano, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6893–6896 [\[0038\]](#)
- B. H. Lipshutz, B. R. Taft, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 8235–8238 [\[0039\]](#)
- V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*, 2002, 114, 2708–2711 [\[0040\]](#)
- Z.-Y. Yan, Y.-B. Zhao, M.-J. Fan, W.-M. Liu, Y.-M. Liang, *Tetrahedron*, 2005, 61, 9331–9337 [\[0041\]](#)
- Y.-M. Wu, J. Deng, Y. L. Li, Q.-Y. Chen, *Synthesis*, 2005, 1314–1318 [\[0042\]](#)
- D. R. Rogue, J. L. Neill, J. W. Antoon, E. P. Stevens, *Synthesis*, 2005, 2497–2502 [\[0043\]](#)
- K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.*, 2007, 9, 1809–1811 [\[0044\]](#)
- S. Kamijo, T. Jin, Z. Huo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7786–7787 [\[0045\]](#)
- D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, E. Zunino, L. Vaccaro, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 6526–6529 [\[0046\]](#)
- D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, E. Zunino, L. Vaccaro, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 6526–6529 [\[0047\]](#)
- D. Liu, W. Gao, Q. Dai, X. Zhang, *Org. Lett.*, 2005, 7, 4907–4910 [\[0049\]](#)
- S. Chuprakov, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Org. Lett.*, 2007, 9, 2333–2336 [\[0050\]](#)

### Patentansprüche

1. Phosphoreszente Metallkomplexverbindung, die zumindest ein metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das metallische Zentralatom koordinierten Liganden umfasst, der einen zweizähligen Liganden mit einer Triazoleinheit enthält.

2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei die Triazol-Einheit ausgewählt ist aus der Gruppe der 1,2,3-Triazole und der 1,2,4-Triazole.

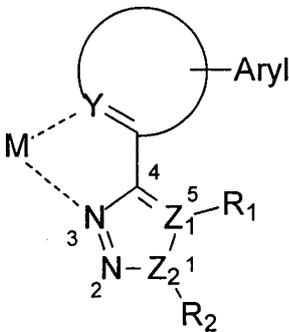
3. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die verbrückt ist.

4. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das metallische Zentralatom ausgewählt ist aus der Gruppe folgender Metalle: Ir, Re, Os, Pt, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu.

5. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Triazol-Einheit in 4-Stellung substituiert ist.

6. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Triazoleinheit in 4-Stellung Aryl-substituiert ist.

7. Verbindung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die die Strukturformel



aufweist, wobei gilt:

M = Ir, Re, Os, Pt, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu

Y, Z = N oder C

R = unabhängig voneinander -H, verzweigte Alkylreste, unverzweigte Alkylreste, kondensierte Alkylreste, ringförmige Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte unverzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte verzweigte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Alkylreste, vollständig oder teilweise substituierte ringförmige Alkylreste, Alkoxygruppen, Amine, Amide, Ester, Carbonate, Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte Aromaten, Heteroaromaten, kondensierte Aromaten, vollständig oder teilweise substituierte kondensierte Aromaten, Heterocyclen, vollständig oder teilweise substituierte Heterocyclen, kondensierte Heterocyclen, Halogene, Pseudohalogene  
und

Aryl = ein beliebiger, teilweise oder vollständig substituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist, der auch kondensiert sein kann, eine Brücke zu einer weiteren Verbindung knüpfen kann, und/oder kondensiert oder anneliert mit weiteren Aromaten oder Heteroaromaten, sowie verbunden mit weiteren cyclischen Verbindungen, vorliegen kann.

8. Verbindung nach dem vorherigen Anspruch, wobei R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> zusätzlich an M koordiniert sind.

9. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, die mehrkernig ist und zumindest zwei metallische Zentralatome M aufweist.

10. Verbindung nach dem vorherigen Anspruch, wobei die zumindest zwei metallischen Zentralatome M über eine Metall-Metall-Wechselwirkung aneinander koordiniert sind.

11. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche 9 oder 10, wobei die zumindest zwei metallischen Zentralatome M über zumindest einen zusätzlichen Brückenliganden verbunden sind.

12. Strahlungsemitterendes Bauelement, umfassend

- ein Substrat,
- eine erste Elektrodenschicht auf dem Substrat,
- zumindest eine organische emittierende Schicht auf der ersten Elektrodenschicht und eine zweite Elektrodenschicht auf der organischen emittierenden Schicht, wobei die organische emittierende Schicht eine phosphoreszente Metallkomplexverbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 umfasst.

13. Bauelement nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die phosphoreszente Metallverbindung in einem Matrixmaterial vorhanden ist.

14. Bauelement nach einem der Ansprüche 12 oder 13, das bei Anlegen einer Spannung Licht einer Farbe emittiert, die ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend die Farben grün, blaugrün, hellblau, tiefblau, blau.

15. Bauelement nach den vorhergehenden Ansprüchen 12 bis 14, wobei das Substrat und die erste Elektrodenschicht transparent sind.

16. Verfahren zur Herstellung einer phosphoreszenten Metallkomplexverbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 mit den Verfahrensschritten

A) Bereitstellen einer Zentralatomverbindung eines metallischen Zentralatoms, aufweisend an das Zentralatom koordinierte Austauschliganden,

B) Mischen der Zentralatomverbindung und eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten Liganden zur Bildung der Metallkomplexverbindung, wobei der Austauschligand durch den Liganden, der zweizählig am Zentralatom koordiniert und eine Triazoleinheit umfasst, ersetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Metallkomplexverbindung säulenchromatographisch gereinigt wird.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

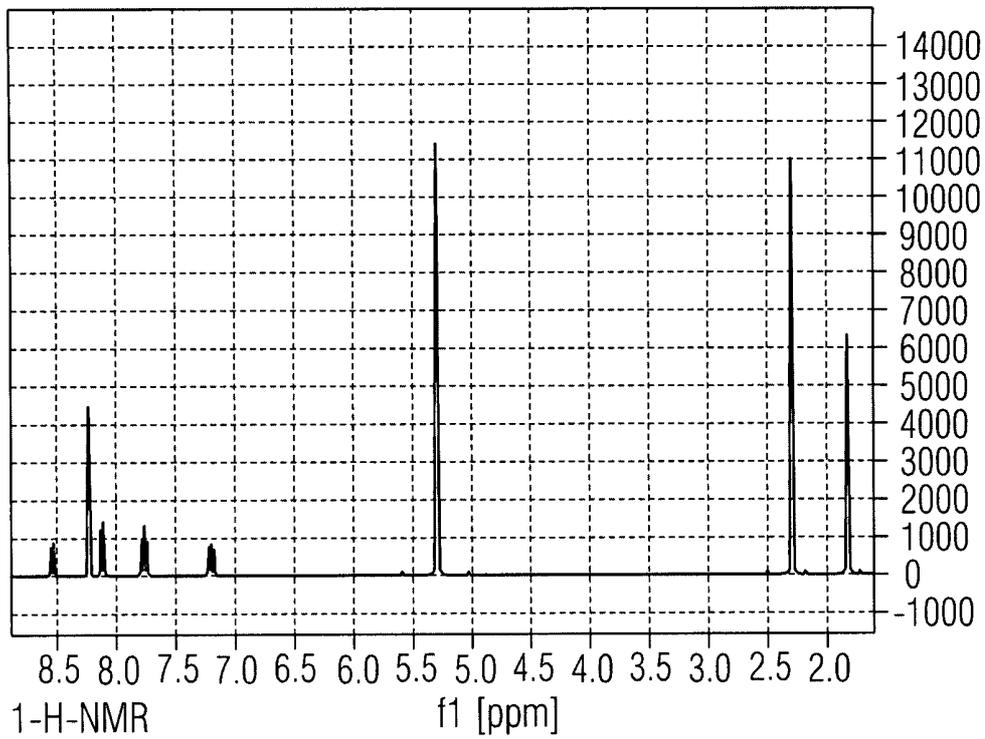


FIG 2

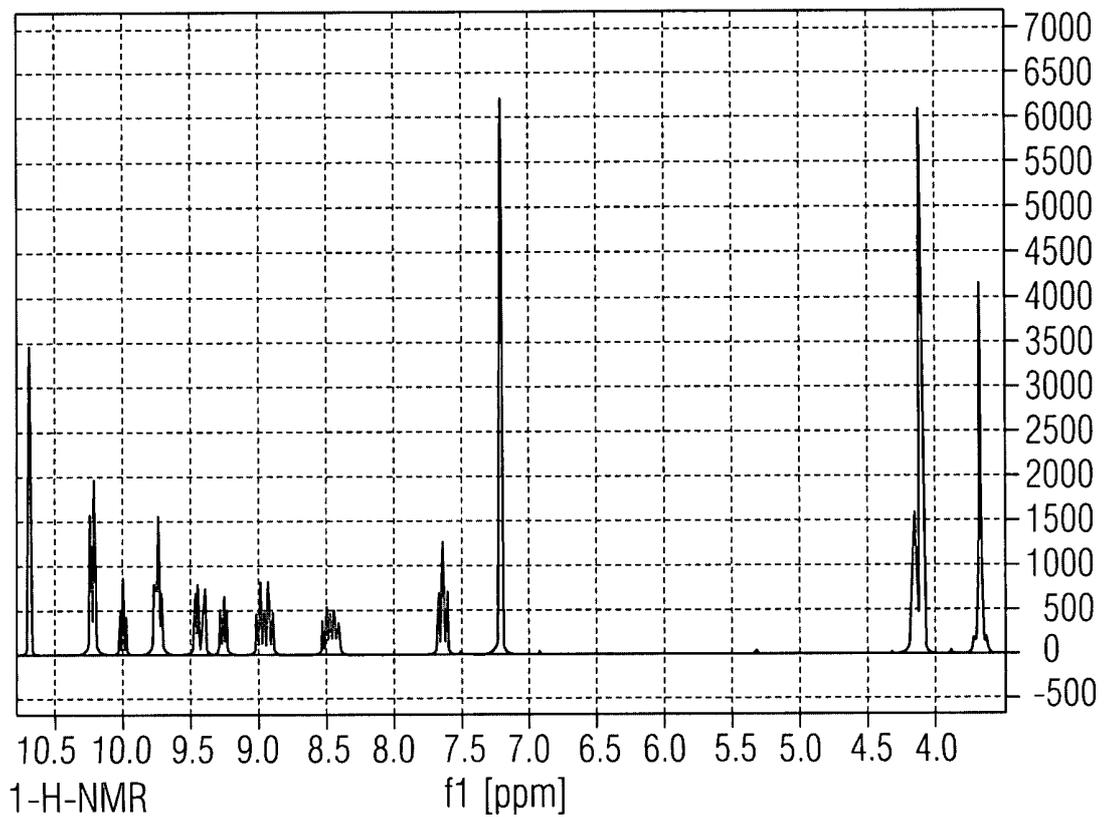


FIG 3

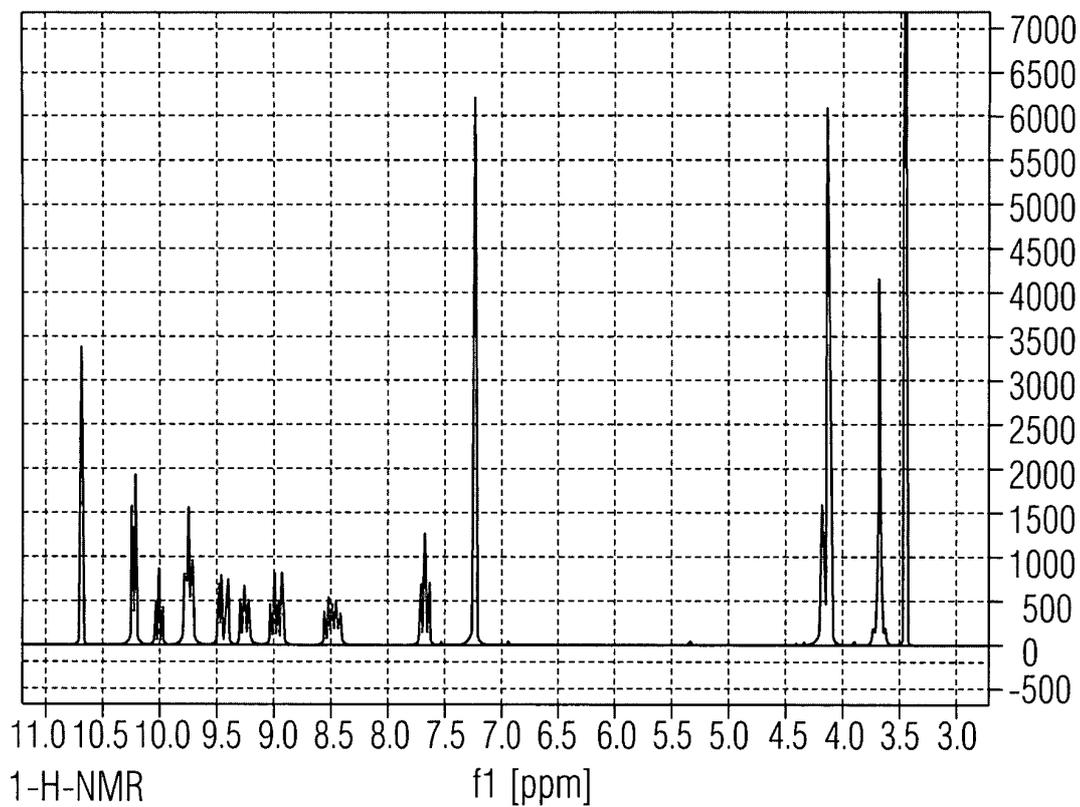


FIG 4

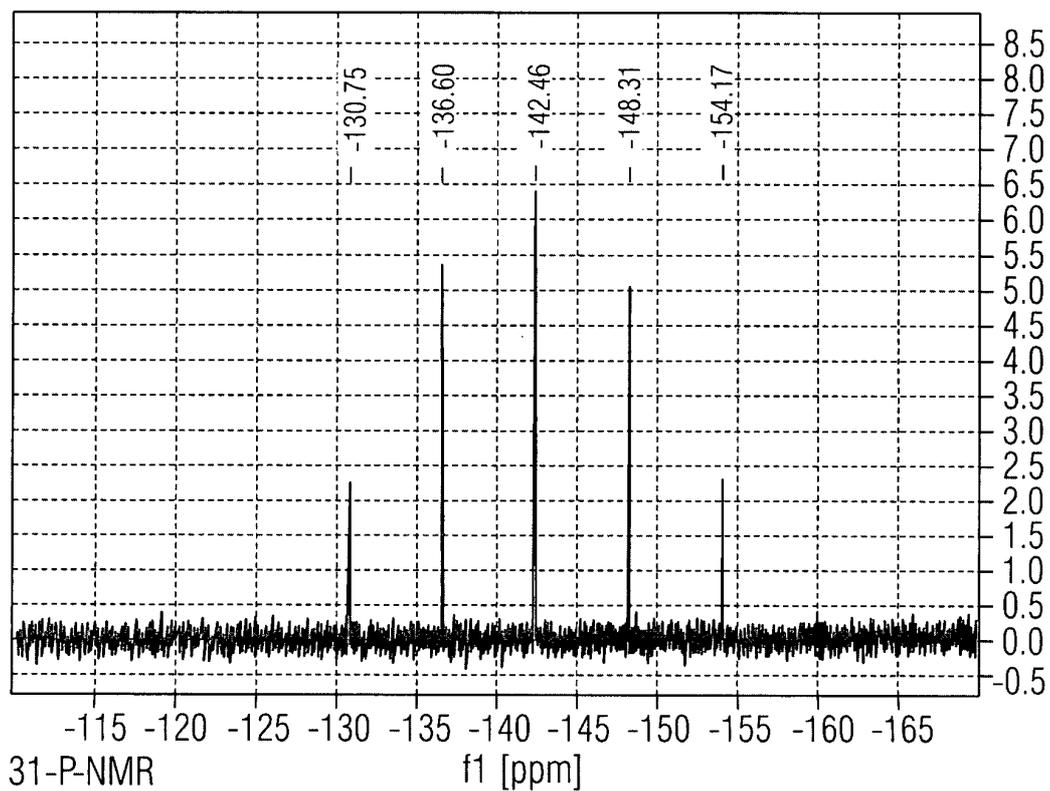


FIG 5

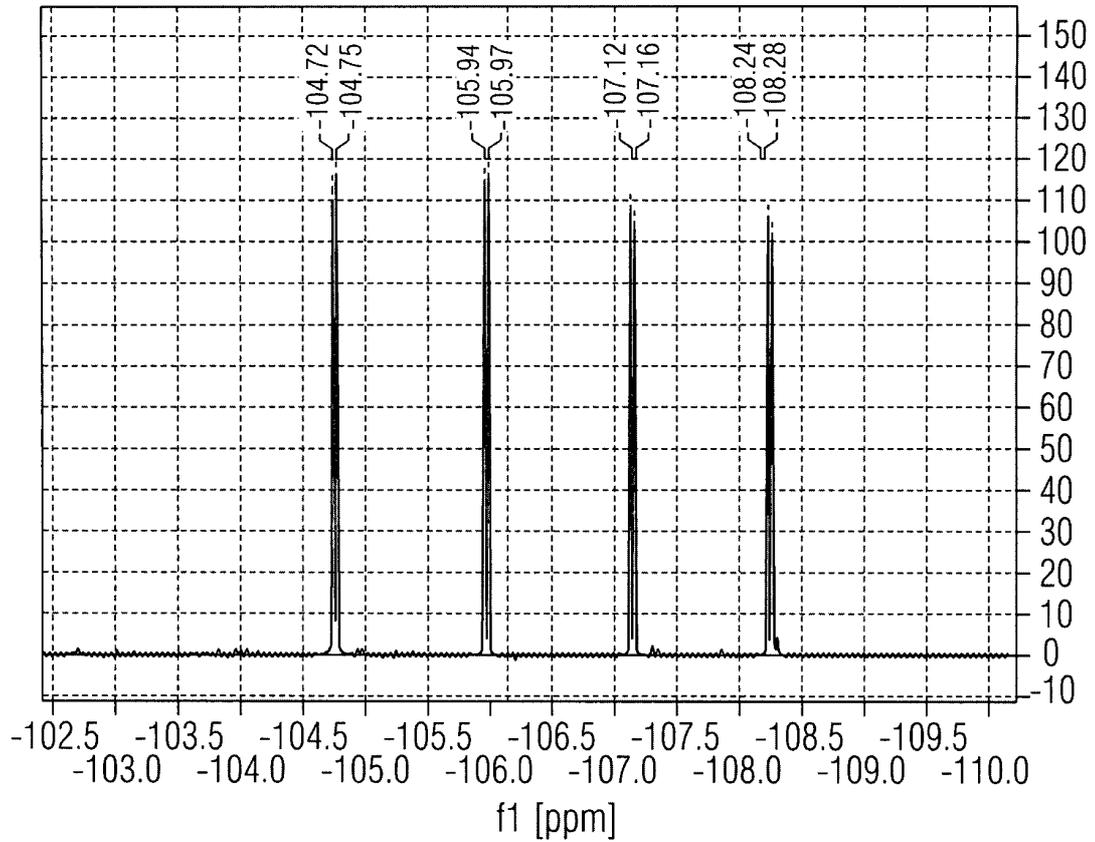


FIG 6

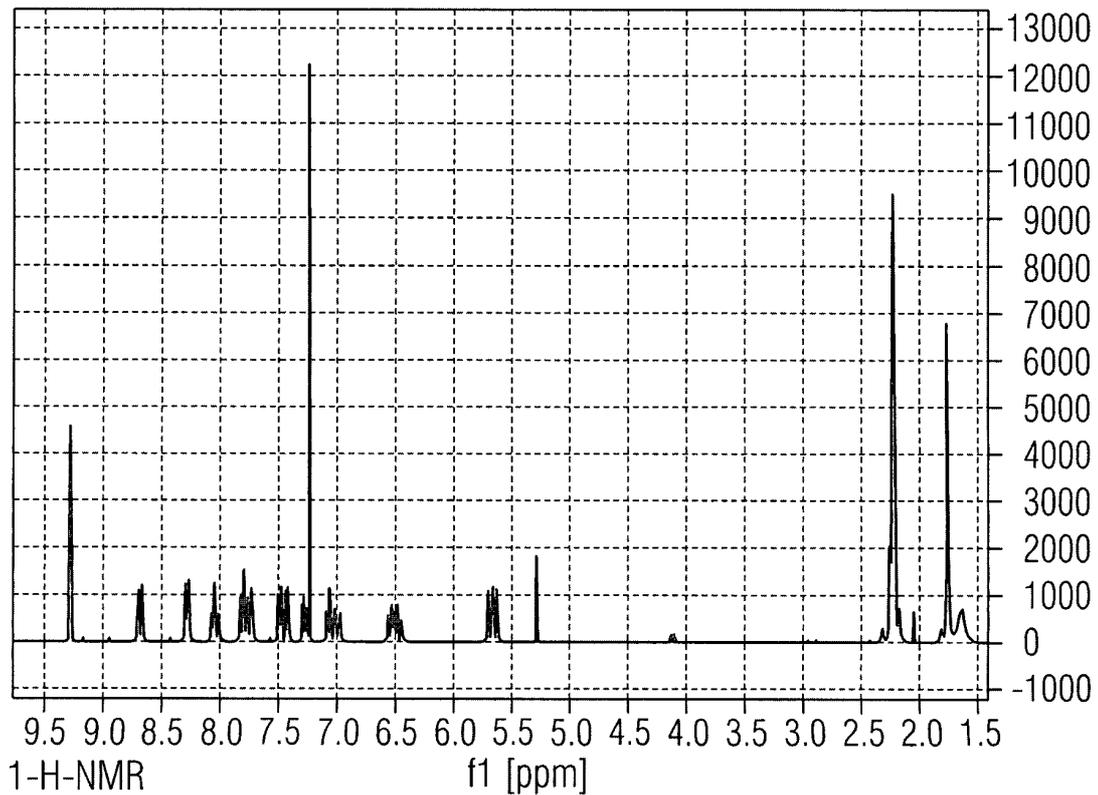


FIG 7

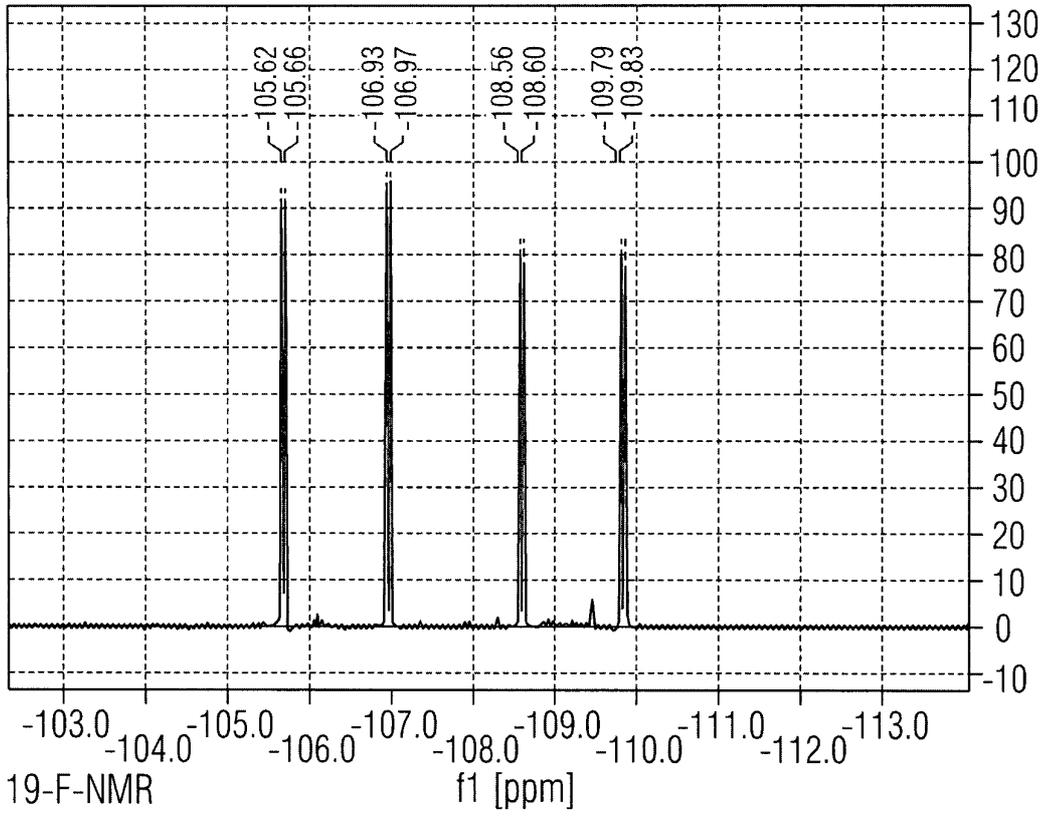


FIG 8

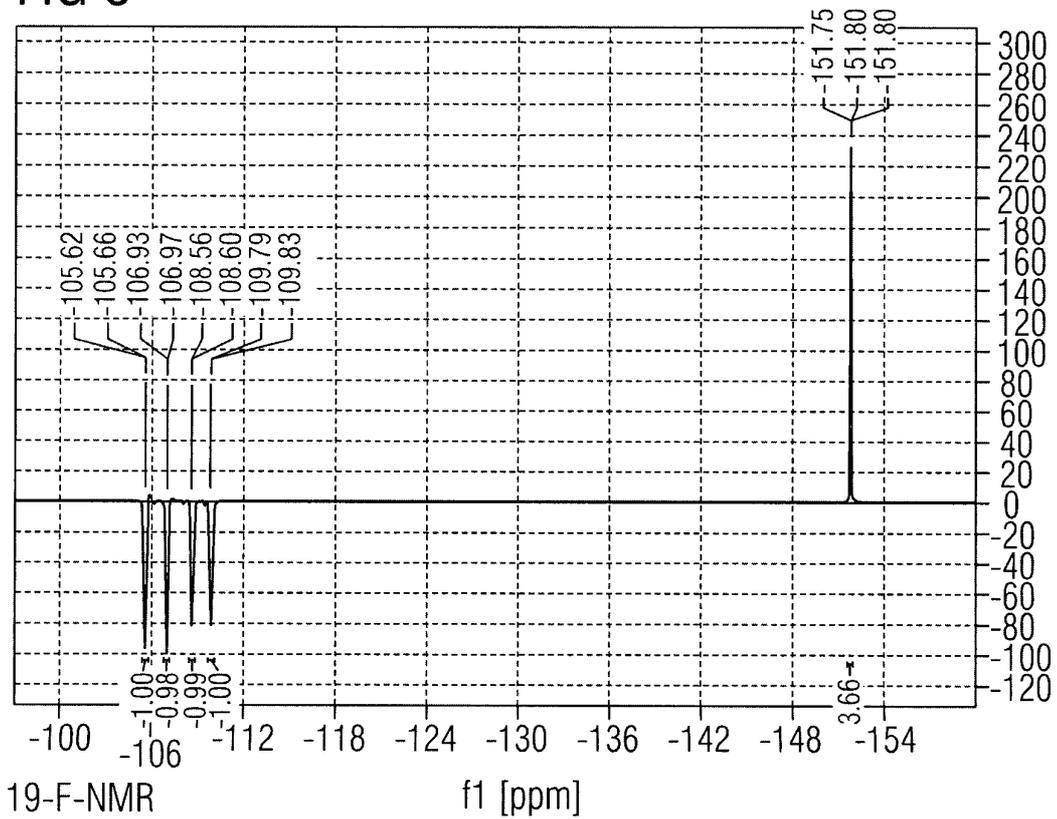


FIG 9

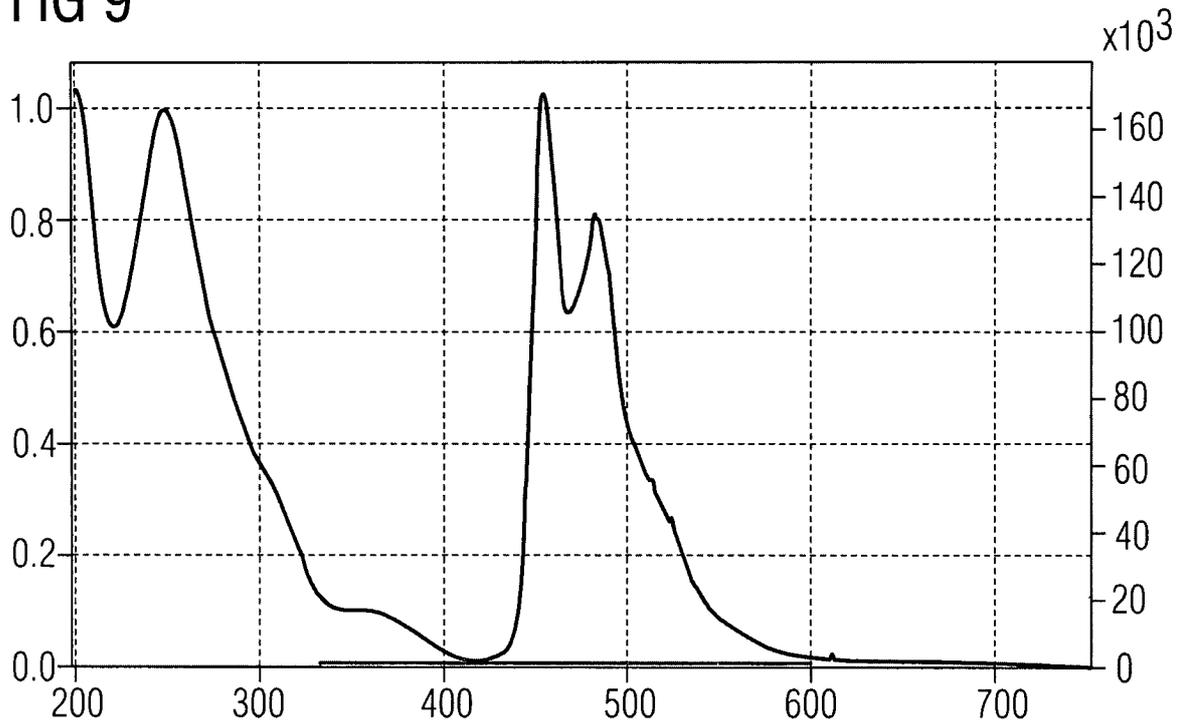


FIG 10

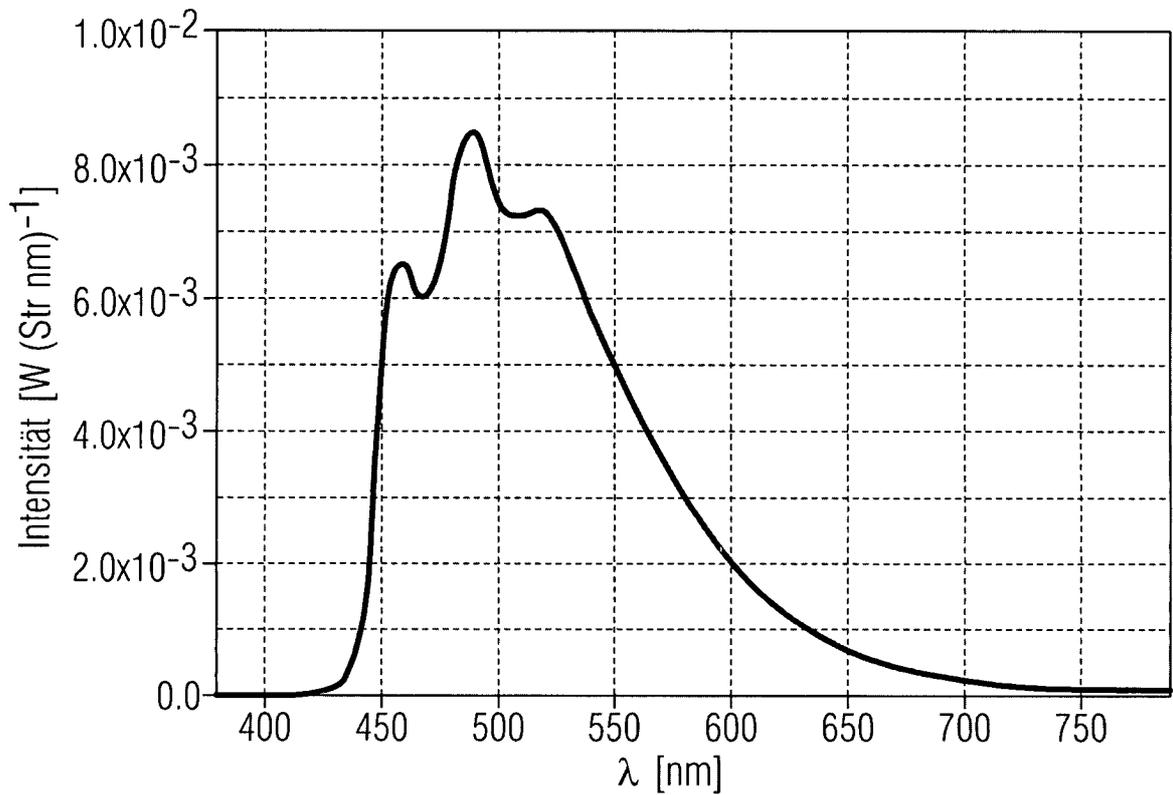


FIG 11

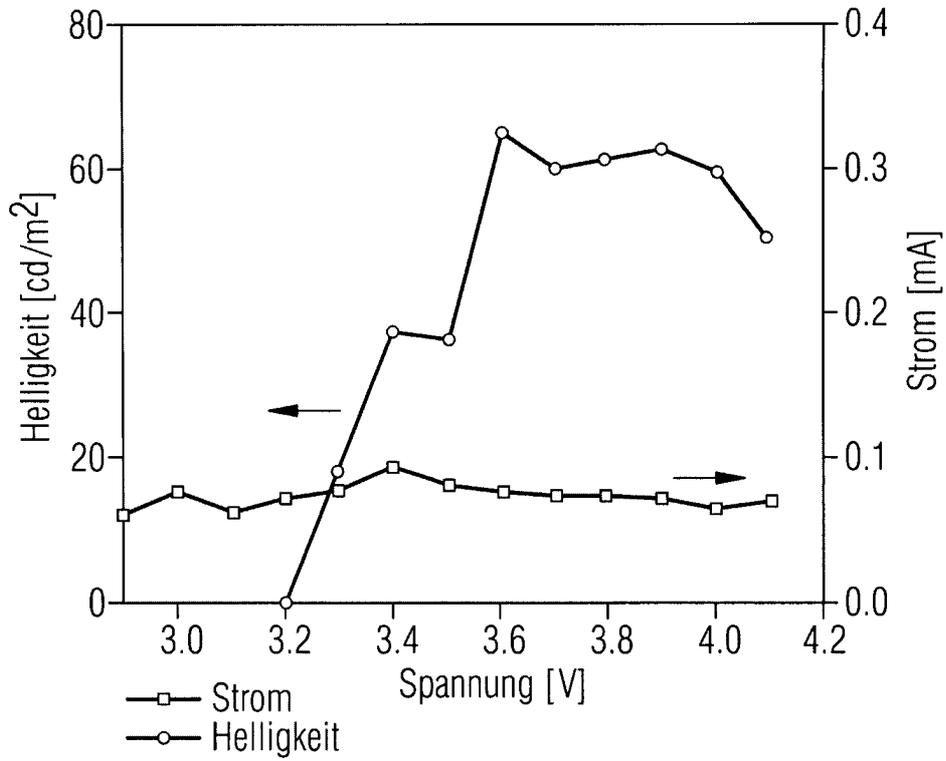


FIG 12

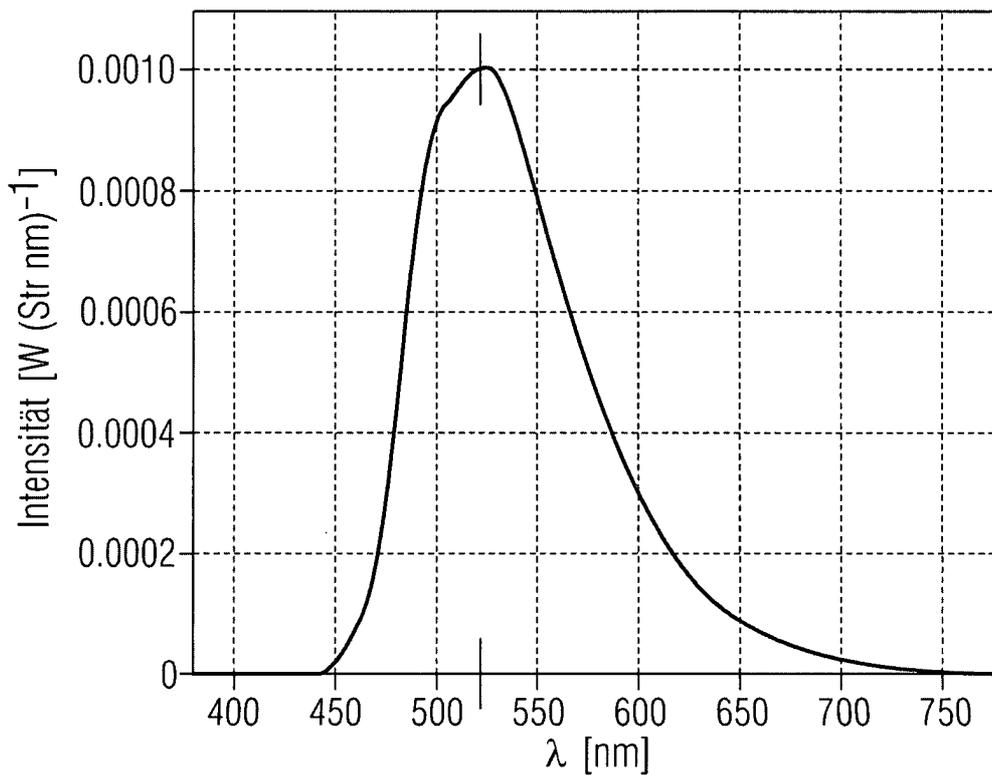


FIG 13

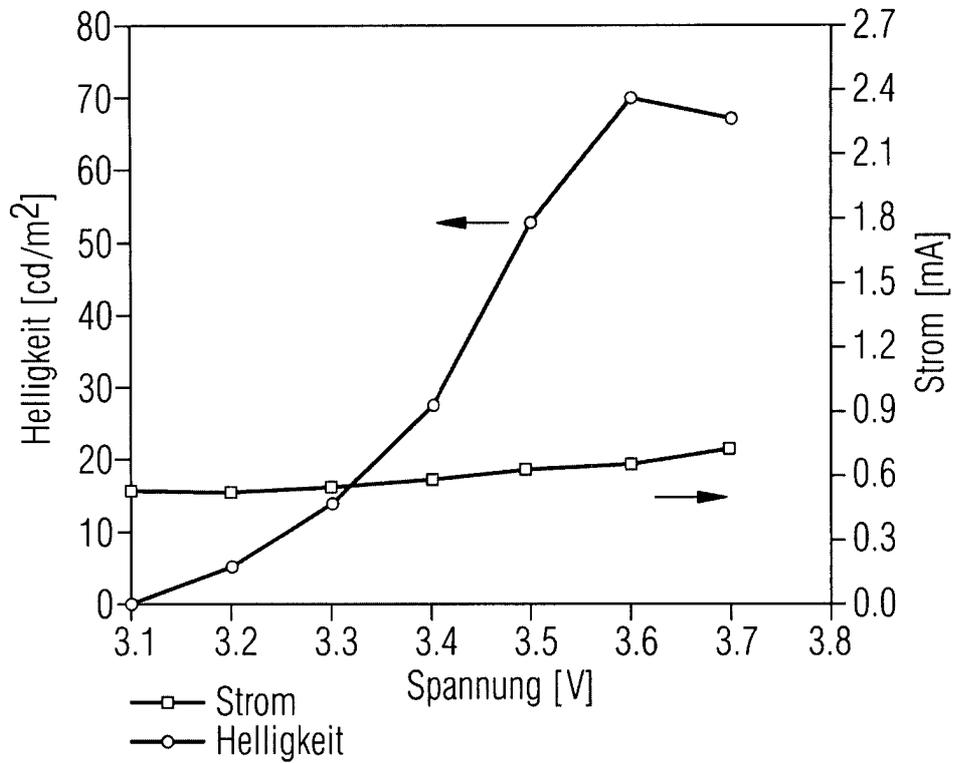
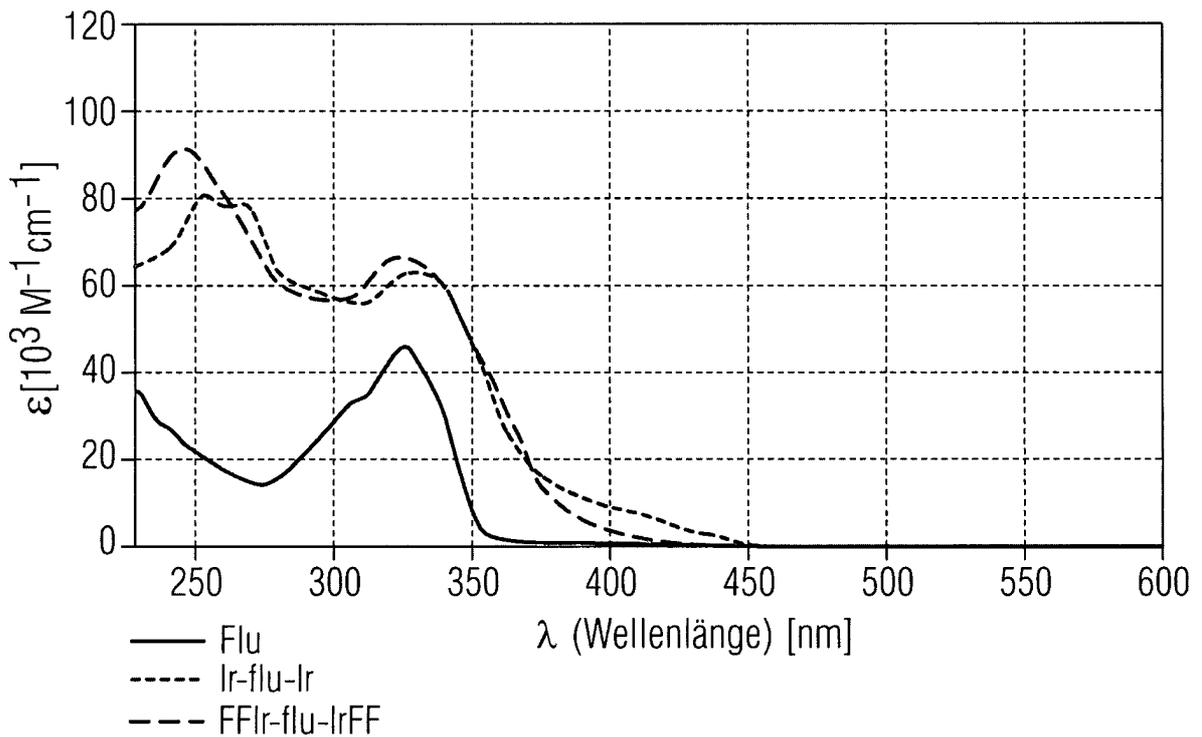


FIG 15



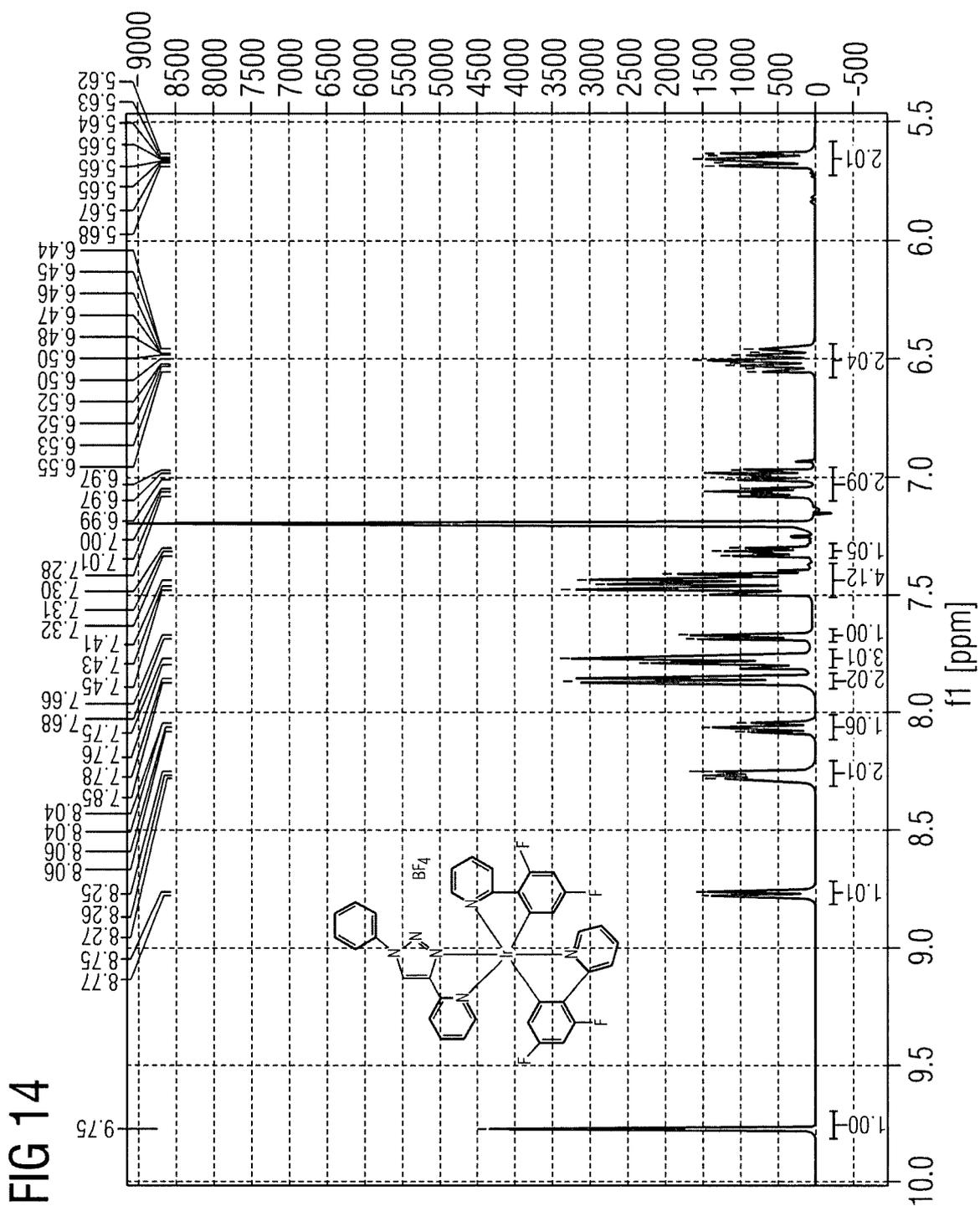


FIG 16

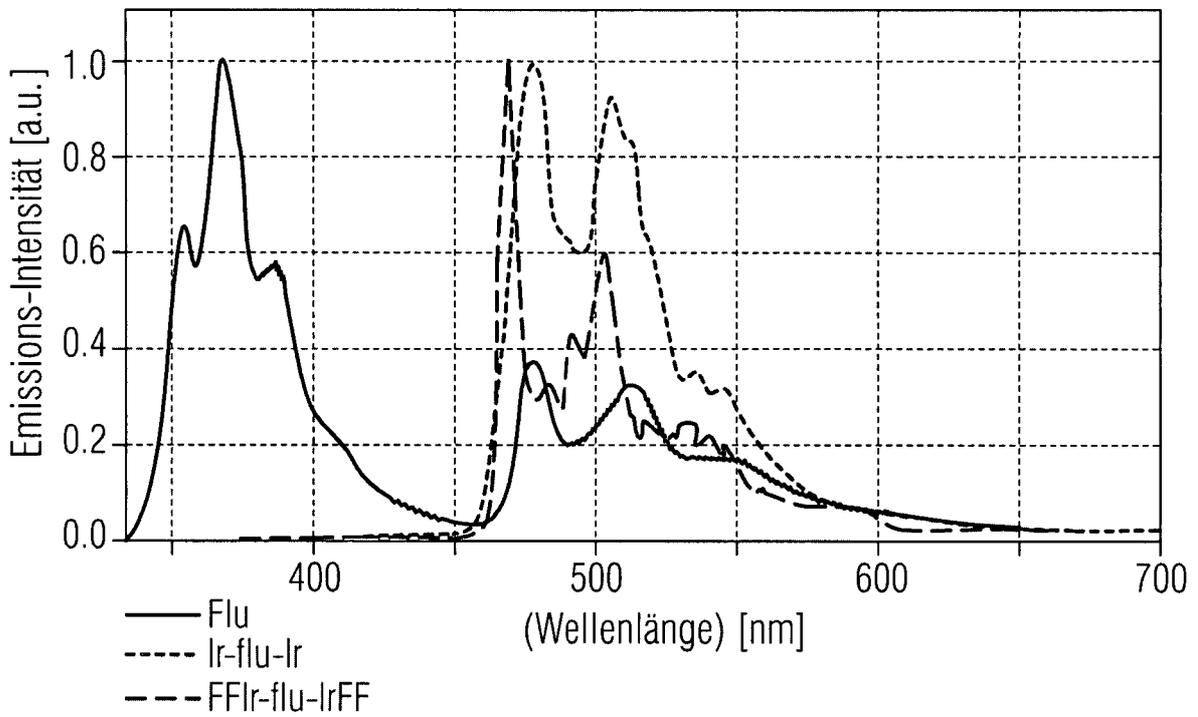


FIG 17

