



(10) **DE 10 2012 020 167 A1** 2014.04.17

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 020 167.2**

(22) Anmeldetag: **13.10.2012**

(43) Offenlegungstag: **17.04.2014**

(51) Int Cl.: **C07F 1/00 (2006.01)**

**C07F 3/06 (2006.01)**

**C07F 1/08 (2006.01)**

**C07F 9/655 (2006.01)**

**H01L 51/00 (2006.01)**

**C09K 11/06 (2006.01)**

**H01L 51/54 (2006.01)**

**H01L 27/28 (2006.01)**

**H01S 5/36 (2006.01)**

(71) Anmelder:

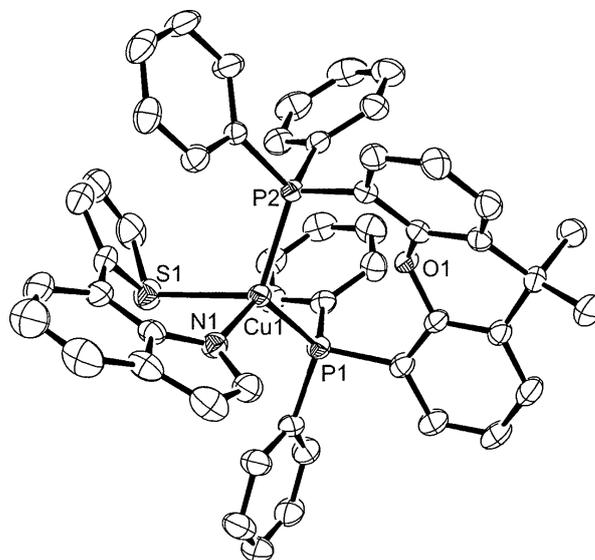
**Eberhard Karls Universität Tübingen, 72074,  
Tübingen, DE; Merck Patent GmbH, 64293,  
Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:

**Wesemann, Lars, Prof. Dr., 72072, Tübingen, DE;  
Kleih, Matthias, 73770, Denkendorf, DE; Mayer,  
Hermann August, Prof. Dr., 72076, Tübingen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metallkomplexe**



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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe, welche sich für den Einsatz als Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen, sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Metallkomplexe enthalten.

**[0002]** Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettemission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im kürzerwelligen Bereich, also grün und insbesondere blau, emittieren.

**[0003]** Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettemitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Insbesondere für blaue Emission sind jedoch noch Verbesserungen dieser Komplexe wünschenswert. Weiterhin sind Iridium und Platin seltene Metalle, so dass es für einen ressourcenschonenden Einsatz wünschenswert wäre, Metallkomplexe basierend auf weiter verbreiteten Metallen einsetzen zu können und die Verwendung von Ir bzw. Pt vermeiden zu können.

**[0004]** Aus WO 2010/086089 sind Metallkomplexe bekannt, welche als Liganden Imidazo-isochinolin-Derivate enthalten. Mit derartigen Komplexen wurden bereits gute Fortschritte in der Entwicklung blauer Triplettemitter erzielt. Jedoch sind auch hier noch weitere Verbesserungen hinsichtlich Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer wünschenswert.

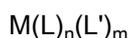
**[0005]** Aus der WO 2011/116857 sind Metallkomplexe bekannt, welche neutrale N,N-Liganden enthalten, welche mit dem Metall ein 6-Ring-Chelat bilden. Komplexe mit monoanionischen N,N-Liganden sind nicht offenbart.

**[0006]** Aus WO 2006/061182 sind Iridium- und Platinkomplexe bekannt, welche ortho-metallierte Liganden enthalten, welche mit dem Metall ein 6-Ring-Chelat bilden. Komplexe mit Kupfer, Silber, Gold, Ruthenium oder Hauptgruppenelementen sind nicht offenbart.

**[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emitter für die Verwendung in OLEDs eignen, um so dem Fachmann eine größere Wahlmöglichkeit an Materialien für die Herstellung von OLEDs zu ermöglichen. Insbesondere ist es die Aufgabe, Emitter bereitzustellen, welche sich, je nach genauer Struktur und Substitution, auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen. Weiterhin ist es auch die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Metallkomplexe auf Basis anderer Metalle als Iridium oder Platin bereitzustellen, die sich für die Verwendung in OLEDs eignen und dort zu vorteilhaften Eigenschaften führen.

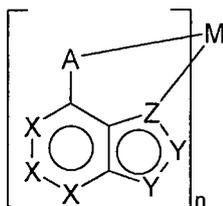
**[0008]** Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und zu Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0009]** Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur  $M(L)_n$  der Formel (2) enthält, wobei L ein monoanionischer Ligand ist:



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist Cu, Ag, Au, Ru, Zn, Al, Ga oder In;

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

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder genau eine Gruppe Y steht für -CR=CR- oder -CR=N-, so dass ein heteroaromatischer Sechsering entsteht;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, O oder S, mit der Maßgabe, dass Z für N steht, wenn eine Gruppe Y für -CR=CR- oder -CR=N- steht;

A ist eine koordinierende Gruppe, die an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Substituenten R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OH, COOH, C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, C≡C, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO<sub>2</sub> ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R<sup>2</sup> miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

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

L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein beliebiger Coligand bzw. ist eine koordinierende Gruppe, wenn L' über V mit L verknüpft ist;

n ist 1, 2 oder 3;

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

dabei können auch ein oder zwei Substituenten R oder R<sup>1</sup> an dem Liganden L zusätzlich an das Metall M binden und so einen tri- oder tetradentaten Liganden bilden;

weiterhin kann der Ligand L mit einem Liganden L' über eine oder zwei verbrückende Einheiten V verknüpft sein und so einen linearen tri- oder tetradentaten Liganden bilden.

**[0010]** Wie oben beschrieben, ist L ein monoanionischer Ligand. Dies bezieht sich erfindungsgemäß jedoch nur auf die Struktur des in Formel (2) gezeichneten Liganden, das heißt, entweder die koordinierende Einheit A oder das koordinierende Atom Z ist negativ geladen. Wenn zusätzlich Substituenten R und/oder R<sup>1</sup> an M koordinieren, so können diese auch negativ geladen sein, so dass insgesamt ein mehrfach anionischer Ligand entsteht. Dasselbe gilt, wenn L' eine koordinierende Gruppe ist, die über eine Gruppe V an L gebunden ist. Auch diese kann negativ geladen sein, so dass insgesamt ein mehrfach anionischer Ligand entsteht.

**[0011]** Dabei werden die Indizes n und m so gewählt, dass die Koordinationszahl am Metall M insgesamt der für dieses Metall üblichen Koordinationszahl entspricht. Dies ist für die Metalle der vorliegenden Erfindung üblicherweise die Koordinationszahl 2, 3, 4 oder 6. Es ist generell bekannt, dass Metallkoordinationsverbindungen abhängig vom Metall und von der Oxidationsstufe des Metalls unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen, also eine unterschiedliche Anzahl von Liganden binden. Da die bevorzugten Koordinationszahlen von Metallen bzw. Metallionen in verschiedenen Oxidationsstufen zum allgemeinen Fachwissen des Fachmanns auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie bzw. der Koordinationschemie gehören, ist es für den Fachmann ein Leichtes, je nach Metall und dessen Oxidationsstufe und je nach genauer Struktur des Liganden L eine geeignete Anzahl Liganden zu verwenden und somit die Indizes n und m geeignet zu wählen.

**[0012]** Dabei deutet der Kreis in der Struktur der Formel (2) ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System an, wie in der organischen Chemie üblich. Auch wenn in dieser Struktur vereinfachend zwei Kreise eingezeichnet sind, bedeutet dies jedoch dennoch, dass es sich um ein einziges heteroaromatisches System handelt.

**[0013]** Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

**[0014]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl oder Terphenyl, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

**[0015]** Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

**[0016]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

**[0017]** Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzfluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

**[0018]** Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladungen der Liganden L und L' so gewählt werden, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms M kompensieren. Wie oben beschrieben, ist der Ligand L erfindungsgemäß monoanionisch.

**[0019]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu(I), Ag(I), Au(I), Ru(II), Zn(II), Al(III), Ga(III) und In(III), besonders bevorzugt Cu(I) oder Zn(II), ganz besonders bevorzugt Cu(I).

**[0020]** In einer Ausführungsform der Erfindung ist M dreifach koordiniert und der Index  $n = 1$ . In diesem Fall ist  $m = 1$ , und es ist noch ein weiterer monodentater Ligand L' an M koordiniert.

**[0021]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist M ein tetrakoordiniertes Metall, und der Index n steht für 1 oder 2. Wenn der Index  $n = 1$  ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L', bevorzugt ein bidentater Ligand L', an das Metall M koordiniert. Wenn der Index  $n = 2$  ist, ist der Index  $m = 0$ .

**[0022]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist M ein hexakoordiniertes Metall, und der Index n steht für 1, 2 oder 3. Wenn der Index  $n = 1$  ist, sind noch zwei bidentate oder vier monodentate oder ein bidentater und zwei monodentate Liganden L', bevorzugt zwei bidentate Liganden L', an das Metall M koordiniert. Wenn der Index  $n = 2$  ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L', bevorzugt ein bidentater Ligand L', an das Metall M koordiniert. Wenn der Index  $n = 3$  ist, ist der Index  $m = 0$ .

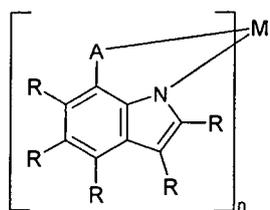
**[0023]** Entsprechendes gilt, wenn L' kein eigenständiger Ligand ist, sondern eine koordinierende Gruppe, die über eine Gruppe V an L gebunden ist.

**[0024]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe X für N, und die anderen Gruppen X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X für CR.

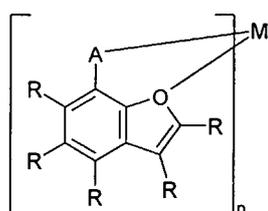
**[0025]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht maximal eine Gruppe Y für N. Besonders bevorzugt stehen entweder beide Gruppen Y für CR, oder eine Gruppe Y steht für CR, und die andere Gruppe Y steht für  $-CR=CR-$ .

**[0026]** Besonders bevorzugt steht insgesamt maximal eine der Gruppen X oder Y für N, oder alle Gruppen X und eine Gruppe Y stehen für CR und die andere Gruppe Y steht gleichzeitig für  $-CR=N-$ . Ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X und eine Gruppe Y für CR, und die andere Gruppe Y steht gleichzeitig für CR oder  $-CR=CR-$ .

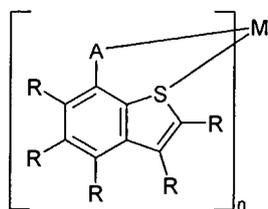
**[0027]** Bevorzugte Teilstrukturen der Formeln (2) sind daher die Teilstrukturen der folgenden Formeln (3) bis (6),



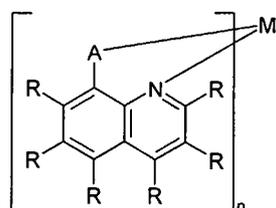
Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

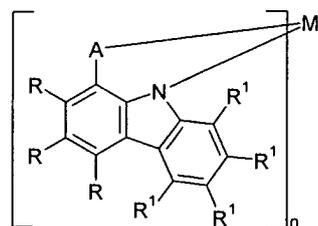


Formel (6)

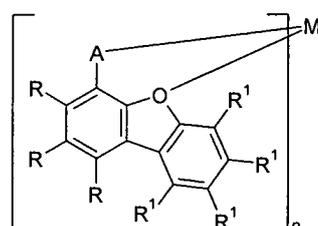
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

**[0028]** Dabei koordiniert der Ligand in Formel (3) über ein negativ geladenes Stickstoffatom und in den Formel (4), (5) und (6) über ein neutrales Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Stickstoffatom. Entsprechend ist in der Teilstruktur der Formel (3) A eine neutrale Gruppe, die an M koordiniert, während A in den Teilstrukturen der Formeln (4), (5) und (6) eine negativ geladene Gruppe darstellt, die an M koordiniert.

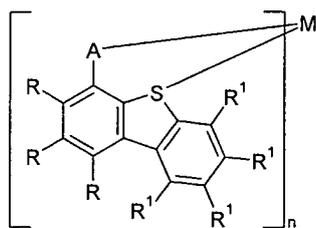
**[0029]** Wenn Reste R miteinander einen Ring bilden, so können sich daraus Strukturen ergeben, wie sie exemplarisch in den folgenden Formeln (3a), (4a), (5a), (6a) und (6b) dargestellt sind:



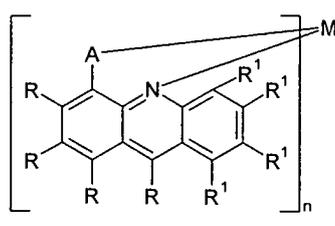
Formel (3a)



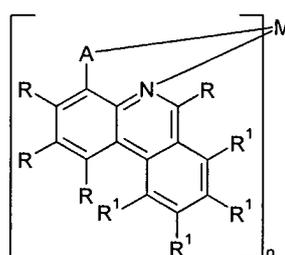
Formel (4a)



Formel (5a)



Formel (6a)



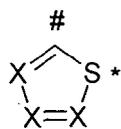
Formel (6b)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

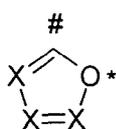
**[0030]** Die oben genannten Strukturen der Formeln (3a) bis (6b) stellen nur exemplarisch die Ringbildung dar. Ganz analog sind andere Ringbildungen zwischen benachbarten Resten R möglich, beispielsweise unter Bildung eines aliphatischen Rings.

**[0031]** Bevorzugt steht A für eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, die über ein Heteroatom an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Besonders bevorzugt hat die Heteroarylgruppe 5 bis 10 aromatische Ringatome, ganz besonders bevorzugt 5 oder 6 aromatische Ringatome, und kann jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

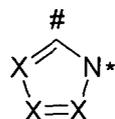
**[0032]** Bevorzugte Gruppen A, die an M koordinieren, sind ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (7) bis (41), wobei die mit # gekennzeichnete Position jeweils die Bindung an den Rest des Liganden L kennzeichnet und die Position, an der die Gruppe an M koordiniert, durch \* gekennzeichnet ist.



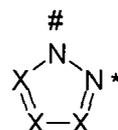
Formel (7)



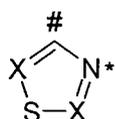
Formel (8)



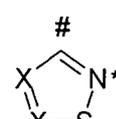
Formel (9)



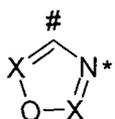
Formel (10)



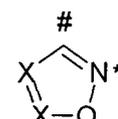
Formel (11)



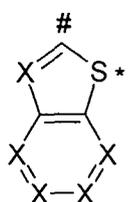
Formel (12)



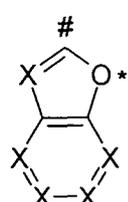
Formel (13)



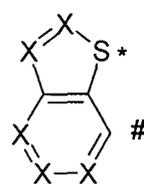
Formel (14)



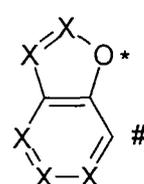
Formel (15)



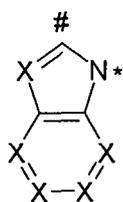
Formel (16)



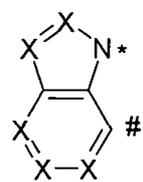
Formel (17)



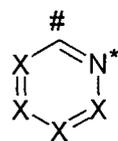
Formel (18)



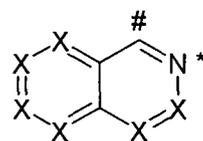
Formel (19)



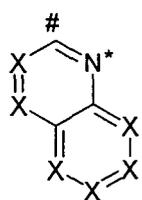
Formel (20)



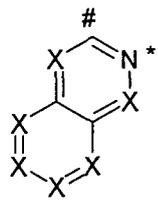
Formel (21)



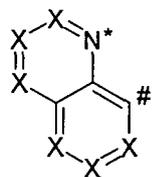
Formel (22)



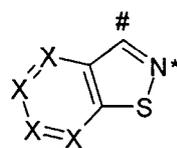
Formel (23)



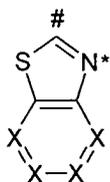
Formel (24)



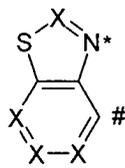
Formel (25)



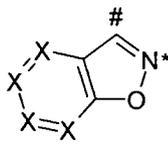
Formel (26)



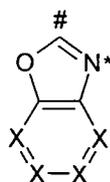
Formel (27)



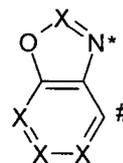
Formel (28)



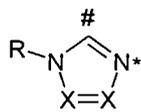
Formel (29)



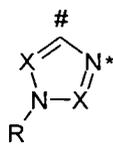
Formel (30)



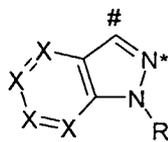
Formel (31)



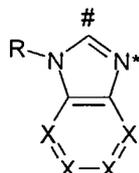
Formel (32)



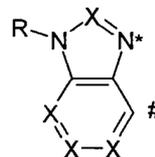
Formel (33)



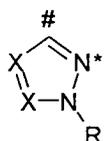
Formel (34)



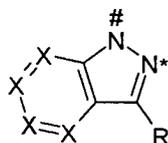
Formel (35)



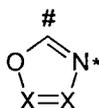
Formel (36)



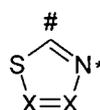
Formel (37)



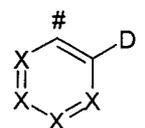
Formel (38)



Formel (39)



Formel (40)



Formel (41)

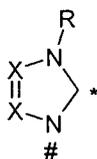
wobei X und R dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

D steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $NR^-$ ,  $PR^-$ ,  $NR_2$ ,  $PR_2$ ,  $COO^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $-C(=O)R$ ,  $-CR(=NR)$  oder  $-N(=CR_2)$ .

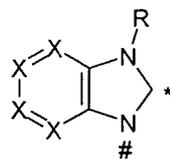
**[0033]** Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

**[0034]** Weitere bevorzugte koordinierende Gruppen A sind Carbene, Phosphine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Amine oder Imin.

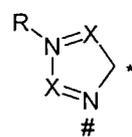
**[0035]** Eine Übersicht über geeignete Carbenliganden kann der Literatur entnommen werden (F. E. Hahn, M. C. Jahnke, Angew. Chem. 2008, 120, 3166–3216). Besonders geeignete Carbene sind die Strukturen der folgenden Formeln (42) bis (44),



Formel (42)



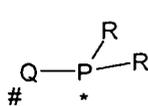
Formel (43)



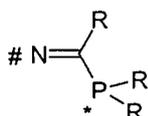
Formel (44)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

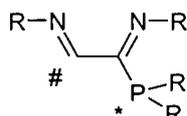
**[0036]** Geeignete Phosphine, Phosphinoxide und Phosphinsulfide sind die Strukturen der folgenden Formeln (45) bis (55),



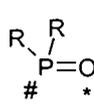
Formel (45)



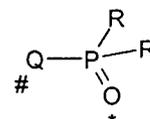
Formel (46)



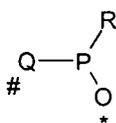
Formel (47)



Formel (48)



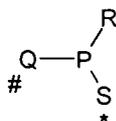
Formel (49)



Formel (50)



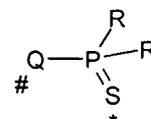
Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)



Formel (54)



Formel (55)

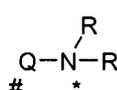
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Q für eine bivalente Gruppe steht, welche bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylengruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S, BR<sup>1</sup> oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können, oder einem bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder einer Kombination aus zwei der vorstehend genannten Gruppen.

**[0037]** Bevorzugte Gruppen Q sind ortho-verknüpfte Arylen- bzw. Heteroarylengruppen, die durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können, wie z. B. 1,2-Phenylen, 1,2-Pyrrol, etc., 2,2'-verknüpfte Biaryl- bzw. Biheteroarylgruppen, wie z. B. 2,2'-Biphenyl, kondensierte Arylen- bzw. Heteroarylengruppen, wie z. B. 1,7-Indol, oder Alkylengruppen mit 1 bis 3 C-Atomen, in denen CH<sub>2</sub>-Gruppen auch durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, C=O, NR<sup>1</sup>, O oder S ersetzt sein können. Diese Gruppen können jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein.

**[0038]** Geeignete Amine und Imine sind die Strukturen der folgenden Formeln (56) und (57),



Formel (56)



Formel (57)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

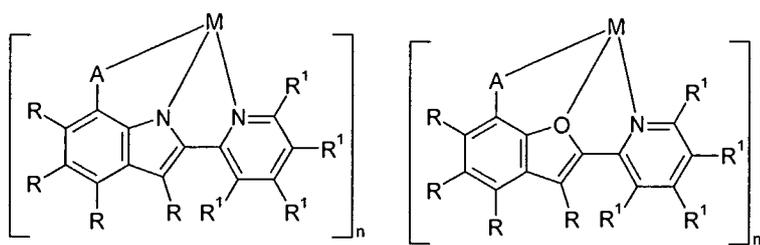
**[0039]** Wie oben beschrieben, ist der Ligand L insgesamt negativ geladen. Es ist daher bevorzugt, wenn in der Struktur der Formel (3) die koordinierende Gruppe A für eine Gruppe der oben genannten Formeln (7), (8), (10) bis (18), (21) bis (40) bis (49), (53), (54), (56) oder (57), sofern D eine neutrale Gruppe darstellt, steht. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn in der Struktur der oben genannten Formel (4), (5) und (6) die koordinierende Gruppe A für eine Gruppe der oben genannten Formeln (9), (19), (20), (41), (50) bis (52) oder (55), sofern D eine anionische Gruppe darstellt, steht.

**[0040]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Substituenten R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste

R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F,  $N(R^1)_2$ , einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

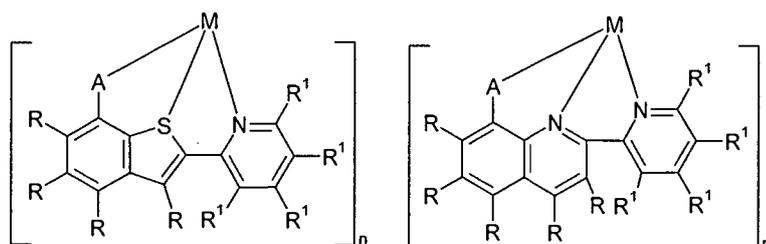
**[0041]** Weiterhin ist es möglich, dass ein oder zwei Substituenten R bzw.  $R^1$  eine Gruppe darstellen, die ebenfalls an das Metall M koordiniert bzw. bindet. Bevorzugte koordinierende Gruppen R sind Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, beispielsweise Phenyl oder Pyridyl, Aryl- oder Alkylcyanide, Aryl- oder Alkylisocyanide, Amine oder Amide, Alkohole oder Alkoholate, Thioalkohole oder Thioalkoholate, Phosphine, Phosphite, Carbonylfunktionen, Carboxylate, Carbamide oder Aryl- oder Alkylacetylde.

**[0042]** Hier sind beispielsweise die Teilstrukturen ML der folgenden Formeln (58) bis (61) zugänglich:



Formel (58)

Formel (59)



Formel (60)

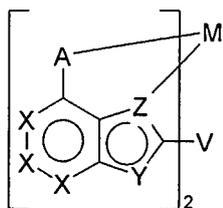
Formel (61)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen aufweisen, wie oben beschrieben.

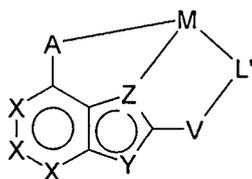
**[0043]** Die Formeln (58) bis (61) zeigen exemplarisch, wie ein Substituent R zusätzlich an das Metall koordinieren kann. Ganz analog sind ohne weiteres erfindarisches Zutun auch andere an das Metall koordinierende Gruppen R zugänglich, beispielsweise andere Heteroarylgruppen, aber auch Phosphine, Amine, etc.. Ebenso kann die koordinierende Gruppe R an die Gruppe A gebunden sein.

**[0044]** Wie oben beschrieben, kann auch statt einem der Reste R eine verbrückende Einheit V vorhanden sein, die den Liganden L mit einem weiteren Liganden L bzw.  $L'$  verknüpft, so dass die Liganden insgesamt dreizähligen oder vierzähligen Charakter aufweisen. Es können auch zwei solcher verbrückenden Einheiten V vorhanden sein. Dies führt zur Bildung makrocyclischer Liganden. In diesen Fällen steht  $L'$  nicht für einen weiteren Liganden, sondern für eine koordinierende Gruppe, wobei geeignete koordinierende Gruppen hier die Gruppen der oben genannten Formeln (7) bis (57) sind.

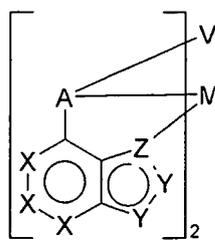
**[0045]** Bevorzugte Strukturen mit mehrzähligen Liganden sind die Metallkomplexe der folgenden Formeln (62) bis (67),



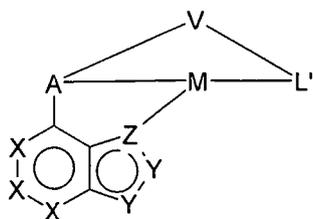
Formel (62)



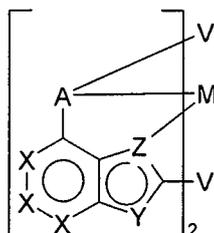
Formel (63)



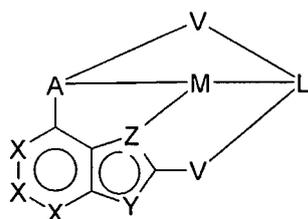
Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)

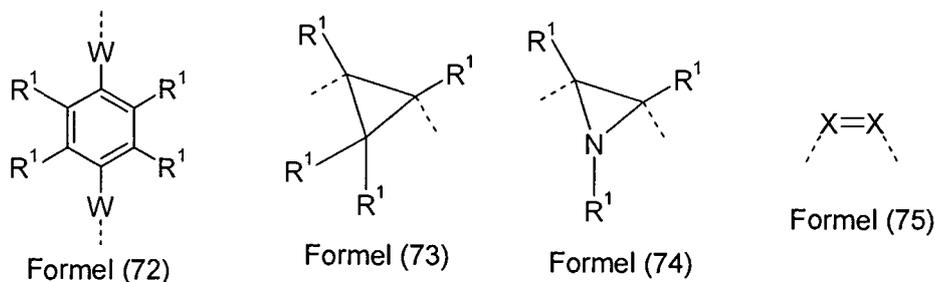
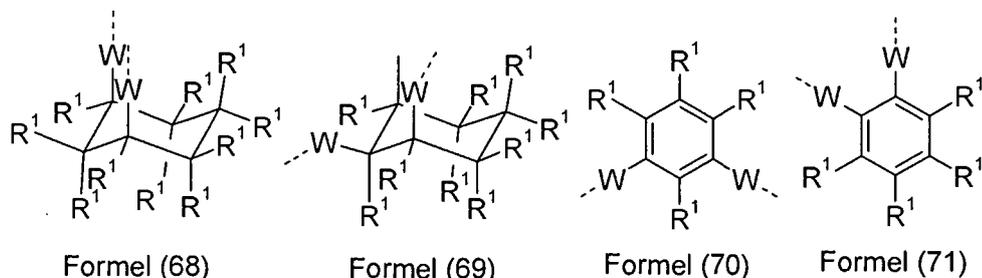


Formel (67)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, wobei V bevorzugt eine Einfachbindung oder eine verbrückende Einheit darstellt, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet. Dabei kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L bzw. L' muss nicht identisch sein. Die verbrückende Einheit V kann neutral oder geladen sein. Bevorzugt ist V neutral. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass insgesamt ein neutraler Komplex entsteht. Dabei gelten für die Liganden die oben für die Teilstruktur  $ML_n$  genannten Bevorzugungen und n ist bevorzugt 2.

**[0046]** Die genaue Struktur und chemische Zusammensetzung der Gruppe V hat keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes, da die Aufgabe dieser Gruppe im Wesentlichen darin liegt, durch die Verbrückung von zwei Liganden L miteinander bzw. von L mit L' die chemische und thermische Stabilität der Komplexe zu erhöhen.

**[0047]** V ist bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus  $BR^1$ ,  $B(R^1)_2^-$ ,  $C(R^1)_2$ ,  $C(=O)$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ ,  $PR^1$ ,  $P(R^1)_2^+$ ,  $P(=O)(R^2)$ , O, S oder eine Einheit gemäß Formel (68) bis (77),



wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten, W bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $C(R^1)_2$ ,  $BR^1$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $NR^1$ ,  $PR^1$ ,  $P(=O)R^1$ , O, S, 1,2-Vinylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, und  $Y^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $C(R^2)_2$ ,  $N(R^2)$ , O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole jeweils die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

**[0048]** Im Folgenden werden bevorzugte Liganden L' beschrieben, wie sie in Formel (1) vorkommen, wenn es sich dabei um separate Liganden und nicht um koordinierende Gruppen, die über V an L gebunden sind, handelt.

**[0049]** Die Liganden L sind bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale Liganden. Sie können monodentat oder bidentat sein und sind bevorzugt bidentat, weisen also bevorzugt zwei Koordinationsstellen auf. Wie oben beschrieben, können die Liganden L' auch über eine verbrückende Gruppe V an L gebunden sein.

**[0050]** Bevorzugte neutrale, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyaniden, wie z. B. Methylisonitril, Arylisocyaniden, wie z. B. Benzoisonitril, Aminen, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, insbesondere Halogenphosphine, Trialkylphosphine, Triarylphosphine oder Alkylarylphosphine, wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-tert-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Dimethylphenylphosphin, Methylphenylphosphin, Bis(tert-butyl)phenylphosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-tert-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibinen, wie z. B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-tert-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbenen, insbesondere Arduengo-Carbenen.

**[0051]** Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$ , Alkylacetylenen, wie z. B. Methyl- $C\equiv C^-$ , tert-Butyl- $C\equiv C^-$ , Arylacetylenen, wie z. B. Phenyl- $C\equiv C^-$ , 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, Amidene, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-iso-propylamid, Morpholid, Car-

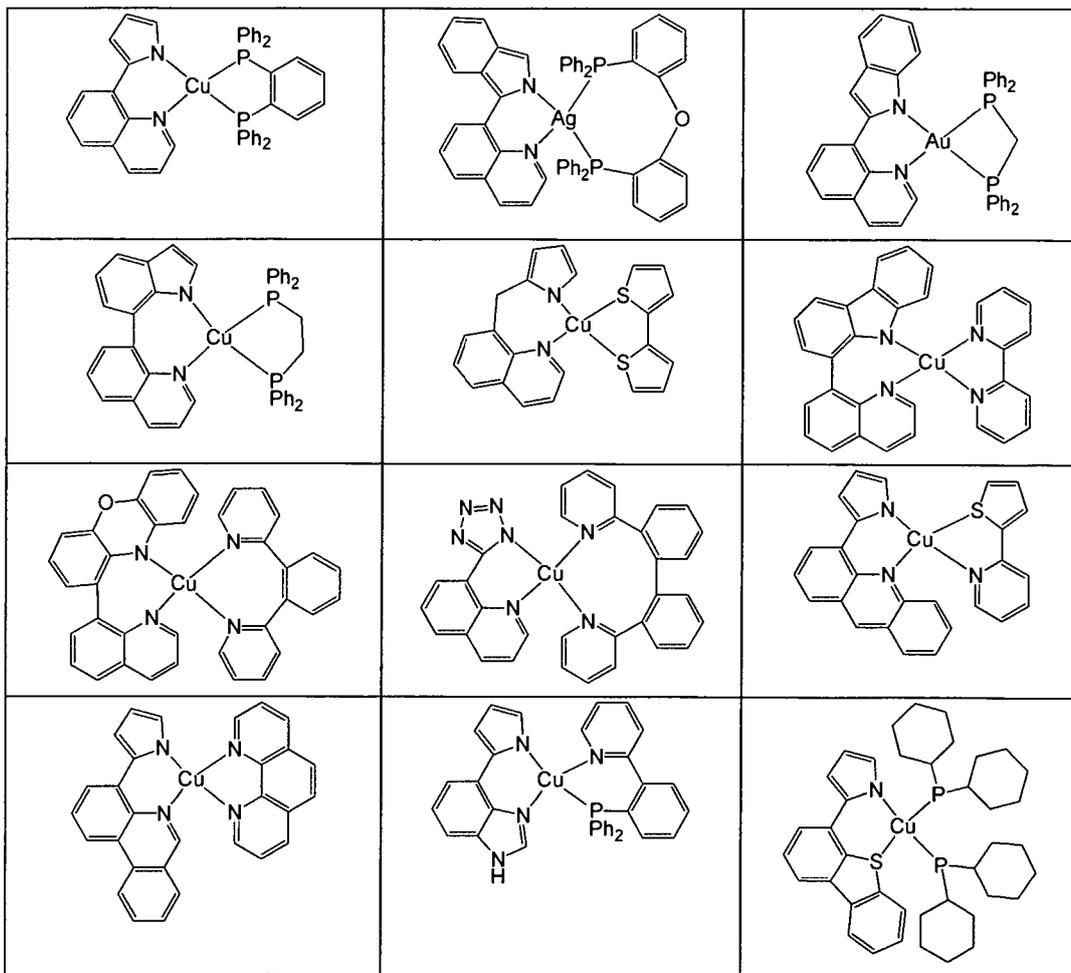
boxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

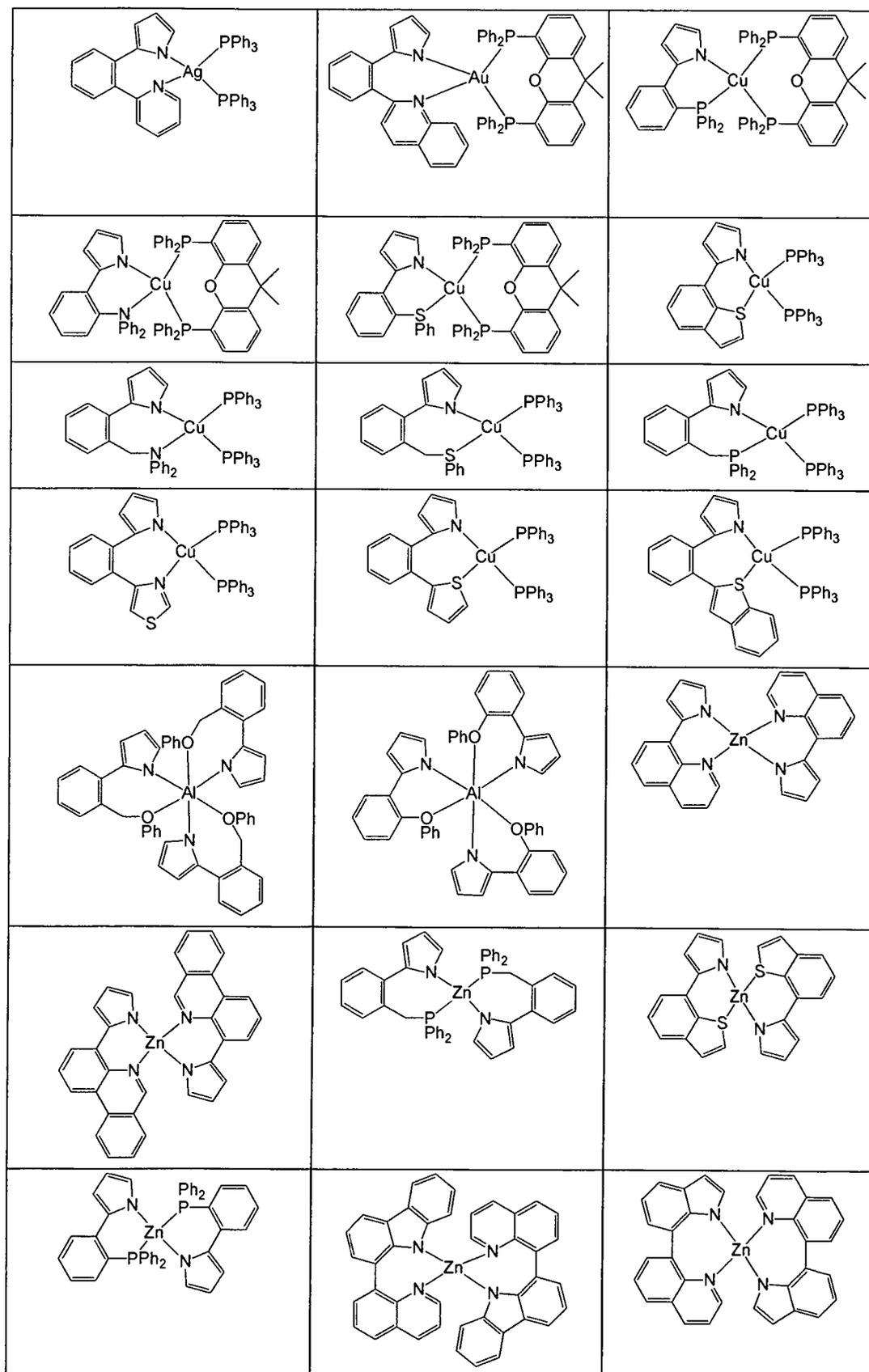
**[0052]** Bevorzugte neutrale oder monoanionische, bidentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2,6-Di-iso-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(iso-Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Tert-Butylimino)ethyl]pyridin, Diiminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(isopropylimino)ethan, 1,2-Bis(tert-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(iso-propylimino)butan, 2,3-Bis(tert-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-iso-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-iso-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2, 2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenylphosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-tert-butylphosphino)methan, Bis(di-tert-butylphosphino)ethan, Bis(tert-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoylmethan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

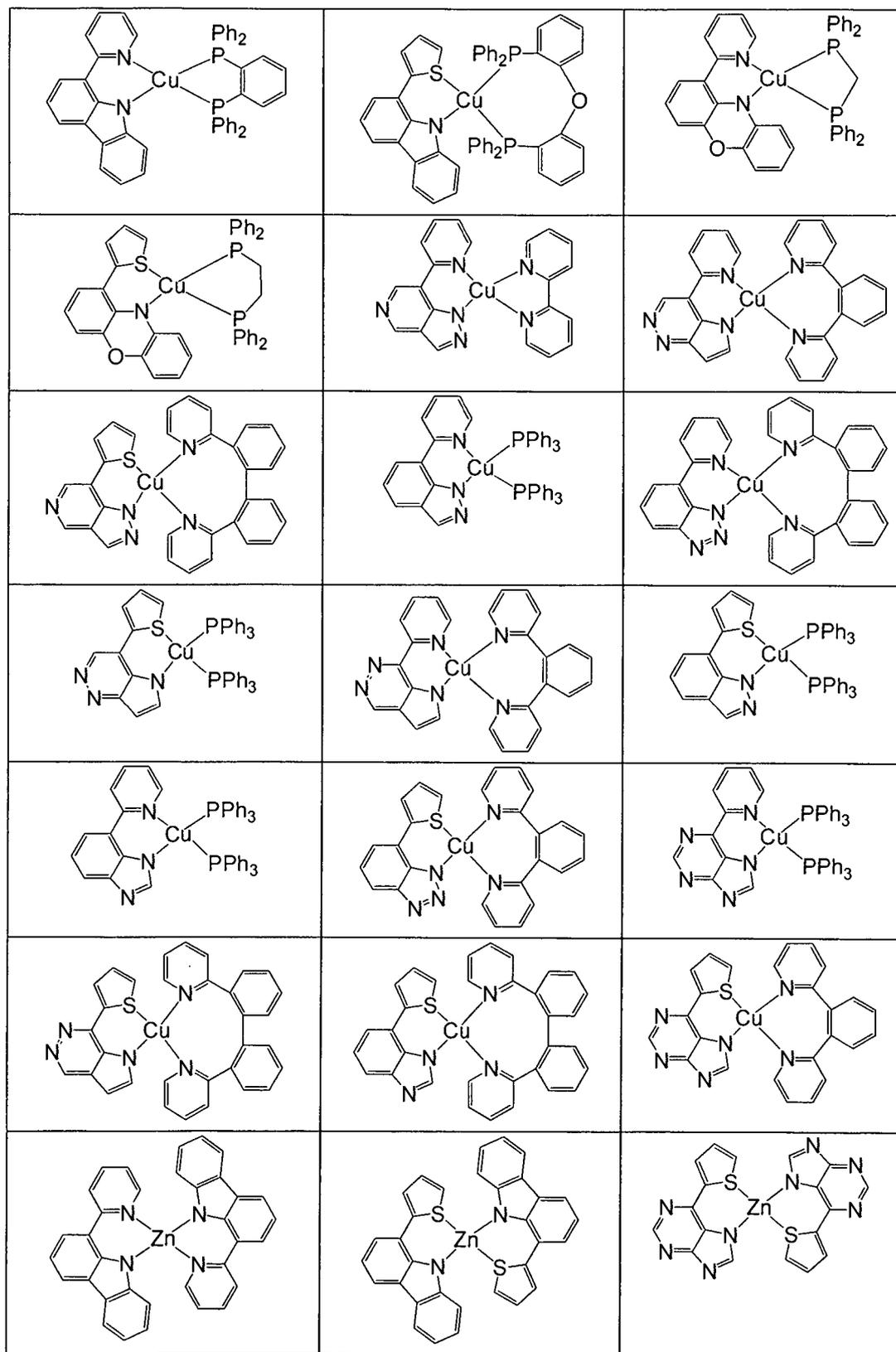
**[0053]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Liganden L' um einen neutralen, bidentaten Liganden, insbesondere um ein Diphosphin.

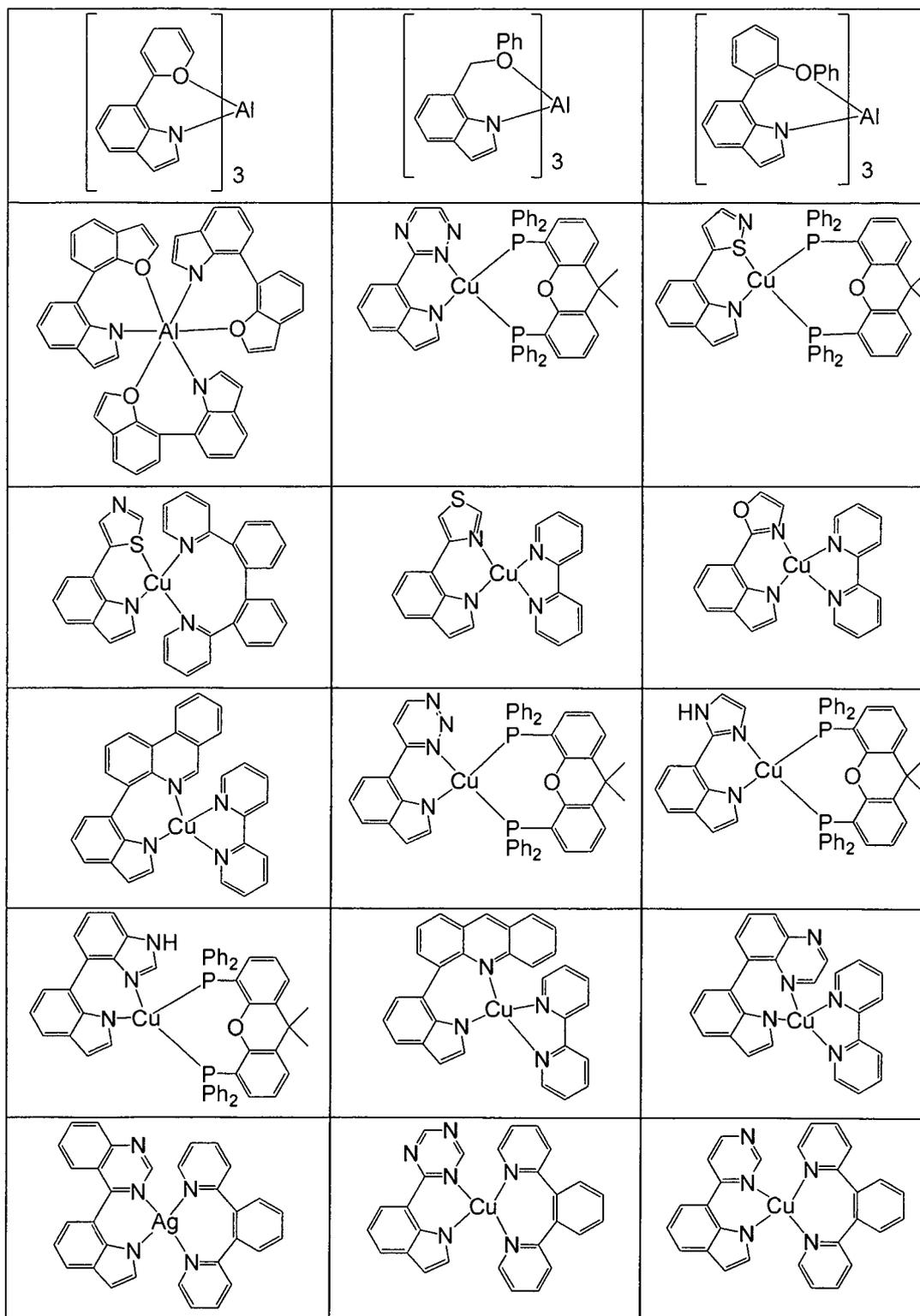
**[0054]** Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

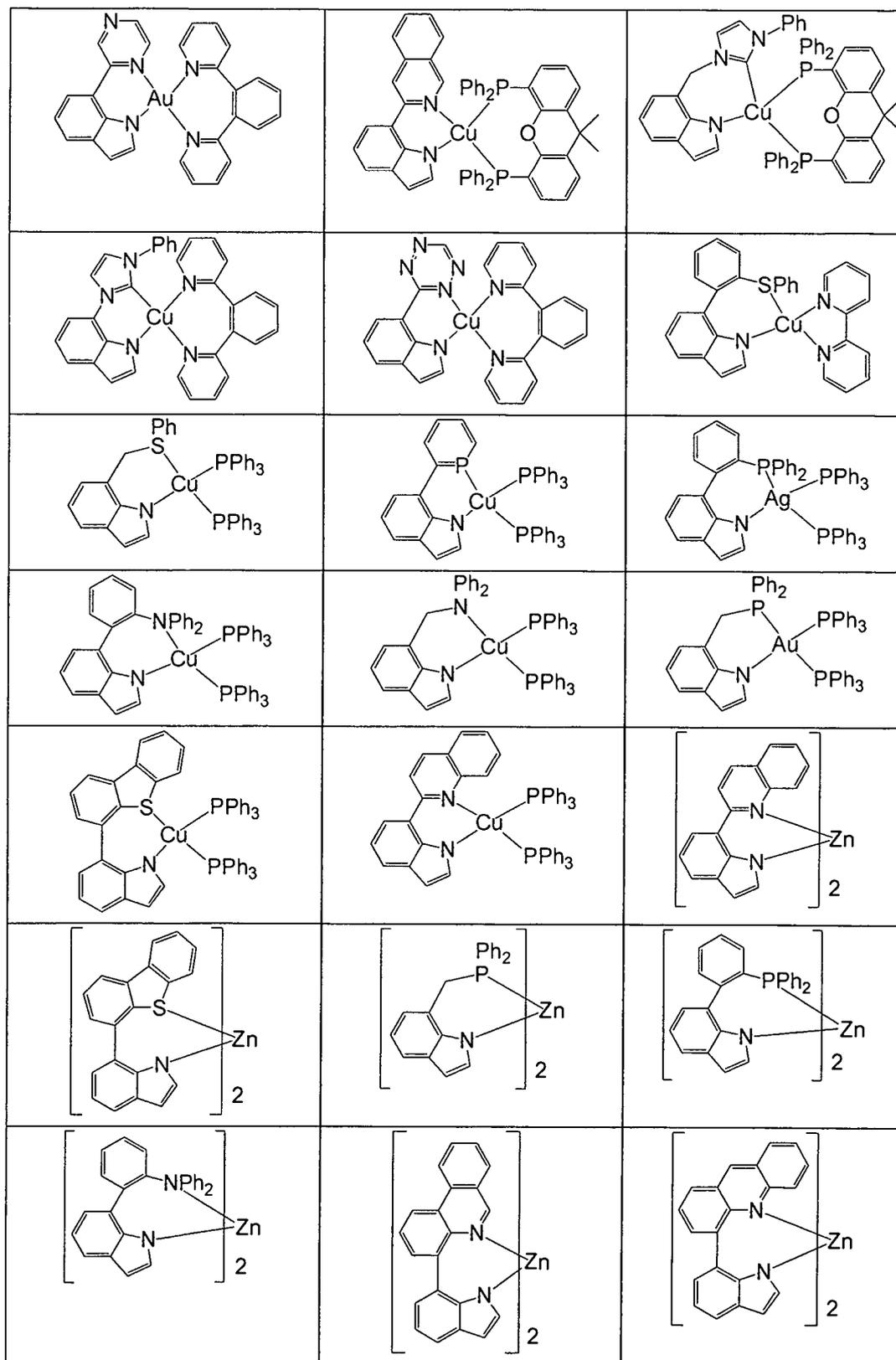
**[0055]** Beispiele für erfindungsgemäße Metallkomplexe sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen:

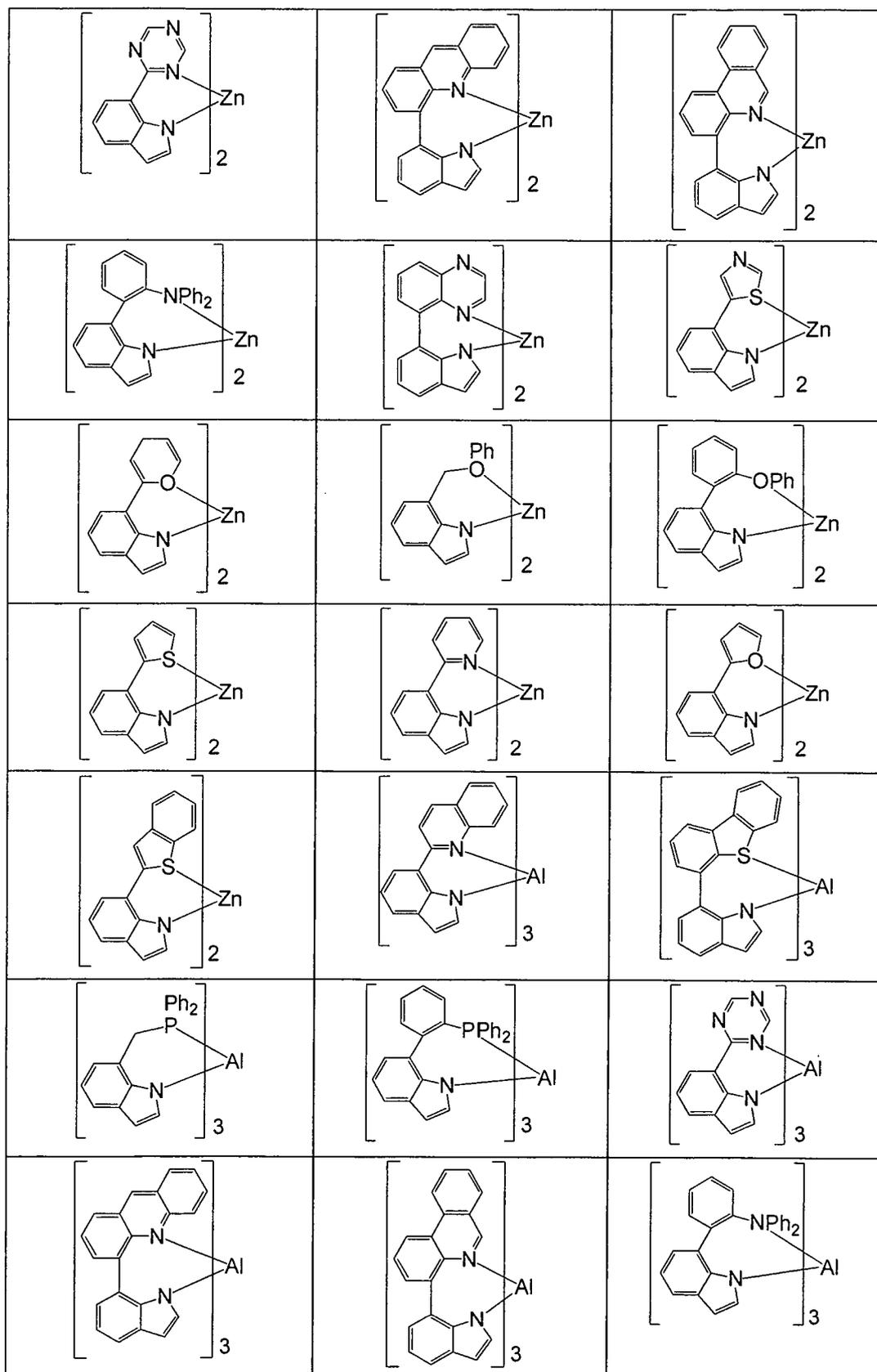


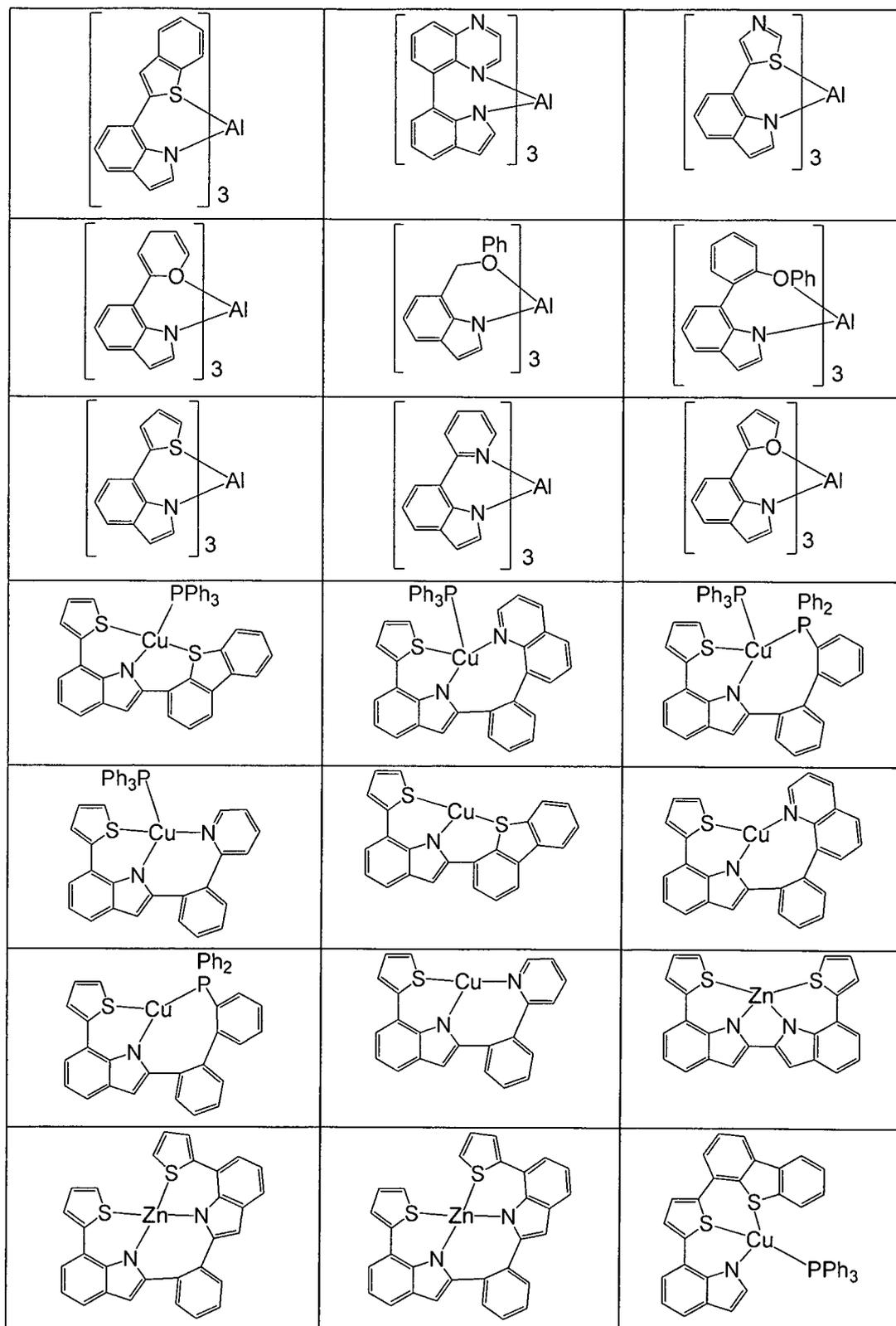


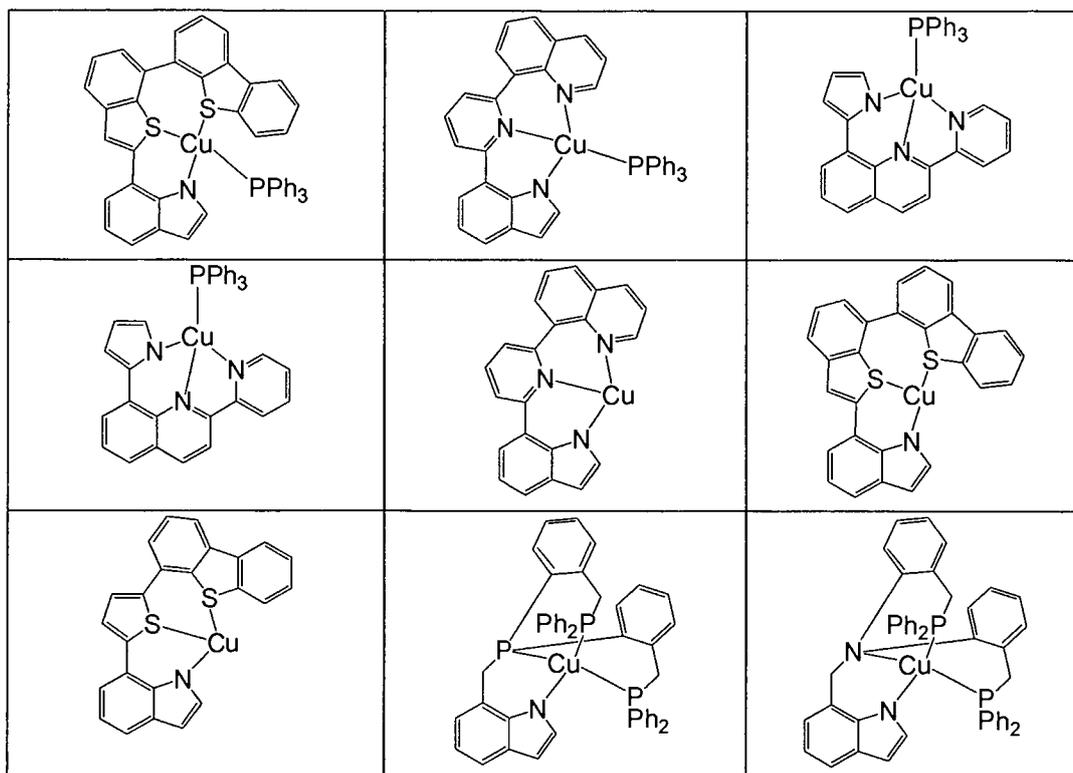












**[0056]** Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Es haben sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders geeignet herausgestellt.

**[0057]** Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden, gegebenenfalls in deprotonierter Form, und gegebenenfalls weiterer Liganden L' mit geeigneten Metallsalzen oder Metallkomplexen. Die Deprotonierungsreaktion des Liganden kann entweder in situ erfolgen, beispielsweise wenn ein Metallsalz mit einem basischen Anion eingesetzt wird, oder aus dem Liganden wird bereits vor der Reaktion mit dem Metall durch Deprotonierung das entsprechende Anion hergestellt.

**[0058]** Die Deprotonierungsreaktion des Liganden kann in situ oder vor der Umsetzung des Liganden mit dem Metall erfolgen.

**[0059]** Soll die Deprotonierung des Liganden in situ erfolgen, wird beispielsweise ein Metallkomplex mit einem basischen Liganden, der nach seiner Protonierung bevorzugt einen wenig nukleophilen Charakter besitzt, verwendet. Geeignete Kupfer-Edukte sind beispielsweise Kupfer-Mesityl, verschiedene Kupfer-Amide, Kupfer-Phosphide, Kupfer-Alkoxide, Kupfer-Acetat, etc.. Geeignete Silber-Edukte sind beispielsweise Silber-Mesityl, verschiedene Silber-Amide, Silber-Phosphide, Silber-Alkoxide, etc.. Geeignete Gold-Edukte sind beispielsweise Gold-Mesityl, verschiedene Gold-Amide, Gold-Phosphide, Gold-Alkoxide, etc.. Geeignete Zink-Edukte sind beispielsweise Dimethylzink, verschiedene Zink-Amide, Zink-Phosphide, Zink-Alkoxide etc.. Geeignete Aluminium-Edukte sind beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, verschiedene Aluminium-Alkoxide, etc..

**[0060]** Soll die Deprotonierung des Liganden vor der Umsetzung mit dem Metall M erfolgen, wird bevorzugt ein Alkalisalz mit basischem Anion, das nach seiner Protonierung bevorzugt einen wenig nukleophilen Charakter besitzt und besonders bevorzugt in protonierter Form eine flüchtige Verbindung ist, verwendet. Dadurch wird das entsprechende Alkali-Salz des Liganden erzeugt, welches dann mit einem Metallsalz (z. B.  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ ) zum Metallkomplex umgesetzt wird. Geeignete Salze für die Deprotonierung sind beispielsweise Natrium-tert-butanolat, Kalium-tert-butanolat, Lithiumpiperidid, Bis(trimethylsilyl)amide (z. B.  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ), etc..

**[0061]** Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Ebenso kann die Synthese im Autoklaven durchgeführt werden.

**[0062]** Durch diese Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation, Sublimation oder, falls erforderlich, Chromatographie, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99% (bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR und/oder HPLC) erhalten.

**[0063]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, löslich gemacht werden. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

**[0064]** Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

**[0065]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

**[0066]** Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren.

**[0067]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

**[0068]** Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) 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 (1) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen

99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

**[0069]** Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des Emitters.

**[0070]** Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholdderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

**[0071]** Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

**[0072]** Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplett-Emittern zusammen mit einer Matrix einzusetzen. Dabei dient der Triplett-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den Triplett-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum. So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Komplexe gemäß Formel (1) als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettmitter, beispielsweise für grün oder rot emittierende Triplettmitter, eingesetzt werden.

**[0073]** Eine weitere bevorzugte Anwendungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist als Matrixmaterial für emittierende Verbindungen, insbesondere für Triplett-Emitter, in einer emittierenden Schicht. Dies gilt insbesondere, wenn M für Zn steht.

**[0074]** Geeignete Triplett-Emitter sind hier alle Verbindungen, wie sie gemäß dem Stand der Technik als Triplett-Emitter eingesetzt werden, insbesondere Verbindungen, deren Triplett-Energie kleiner ist als die Triplett-Energie der Verbindung gemäß Formel (1), die als Matrixmaterial eingesetzt wird.

**[0075]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial oder als Elektronenblockiermaterial.

**[0076]** Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

**[0077]** Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere.

**[0078]** In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erfinderschaftliches Zutun jedes dieser Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

**[0079]** Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

**[0080]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von üblicherweise kleiner 10<sup>-5</sup> mbar, bevorzugt kleiner 10<sup>-6</sup> mbar aufgedampft. Es ist auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, beispielsweise kleiner 10<sup>-7</sup> mbar.

**[0081]** 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<sup>-5</sup> 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).

**[0082]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITT (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

**[0083]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybridsystem hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) und ein Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

**[0084]** Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

**[0085]** Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Effizienz auf.
3. Mit den erfindungsgemäßen Metallkomplexen sind auch organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zugänglich, welche im blauen Farbbereich phosphoreszieren. Insbesondere blaue Phosphoreszenz ist gemäß dem Stand der Technik nur sehr schwierig mit guten Effizienzen und Lebensdauern zu verwirklichen.
4. Die erfindungsgemäßen Komplexe sind insbesondere auch mit Kupfer zu realisieren, was es ermöglicht, auf die seltenen Metalle Iridium und Platin zu verzichten.

**[0086]** Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

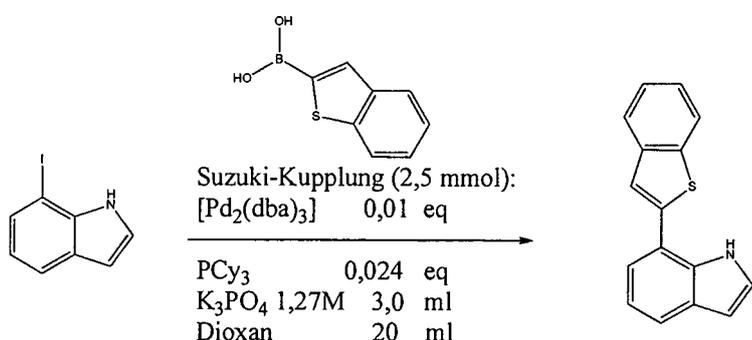
**[0087]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

Beispiele:

**[0088]** Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

#### Teil 1: Ligandensynthesen

##### Beispiel 1: Synthese des Liganden 7-BTpln

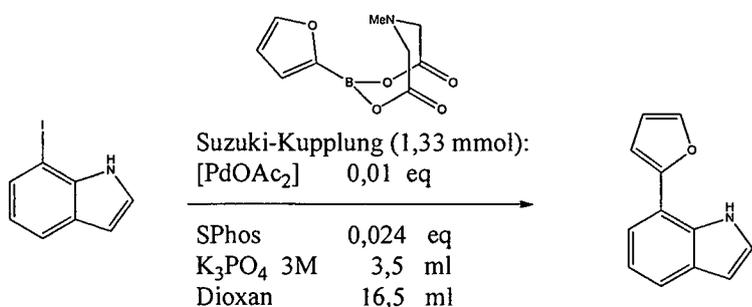


**[0089]** In einem 70 ml Autoklaven werden 446,5 mg benzo[b]thiophen-2-ylboronsäure (2,51 mmol), 554,2 mg 7-Iodindol (2,28 mmol), 20,9 mg  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (0,023 mmol) und 15,3 mg  $\text{PCy}_3$  (0,055 mmol) eingewogen, inertisiert, 20 ml Dioxan zugegeben und 3,05 ml 1,27 M  $\text{K}_3\text{PO}_4$ -Lsg. zugetropft. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und 3× mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, dann die wässrige Phase 3× mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan: Hexan) 3:7,  $R_f = 0.25$ ). Ausbeute 84%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.73-8.92 (m, 1H), 7.92-7.96 (m, 1H), 7.87-7.90 (m, 1H), 7.72-7.75 (m, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.49-7.53 (m, 1H), 7.44-7.49 (m, 1H), 7.39-7.44 (m, 1H), 7.29-7.31 (m, 1H), 7.23-7.28 (m, 1H), 6.68-6.71 (m, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  142.09, 141.07, 139.86, 133.79, 129.38, 125.49, 125.28, 124.96, 124.06, 122.76, 122.72, 121.77, 121.49, 120.72, 118.83, 103.72.

##### Beispiel 2: Synthese des Liganden 7-Fuln



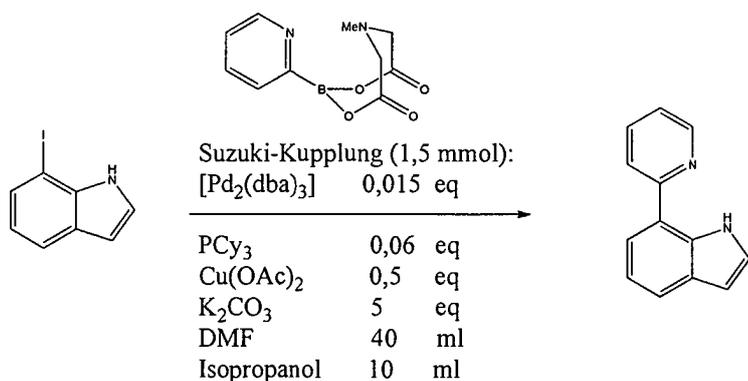
**[0090]** In einem 30 ml Glasgefäß werden 297,7 mg 2-(Furan-2-yl)-6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborolan-4,8-dion (1,33 mmol), 324,1 mg 7-Iodindol (1,33 mmol), 15 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0,066 mmol) und 54,7 mg SPhos (0,133 mmol) eingewogen, inertisiert, 16,5 ml Dioxan zugegeben und 3,5 ml 3 M  $\text{K}_3\text{PO}_4$ -Lösung zugetropft. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 2 h bei 100°C stark gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, 2× mit  $\text{H}_2\text{O}$  und 1× mit konzentrierter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, dann die wässrige Phase 3×

mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan: Hexan 3:7,  $R_f = 0.31$ ). Ausbeute 64%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  9.40 (bs,  $W_{1/2} = 27.87$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.79$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.86$  Hz, 1H), 7.49 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.45$  Hz)  $^3J_{\text{HH}} = 0.88$  Hz, 1H), 7.34 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.80$  Hz, 1H), 7.17 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.59$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.44$  Hz, 1H), 6.60-6.63 (m, 2H).

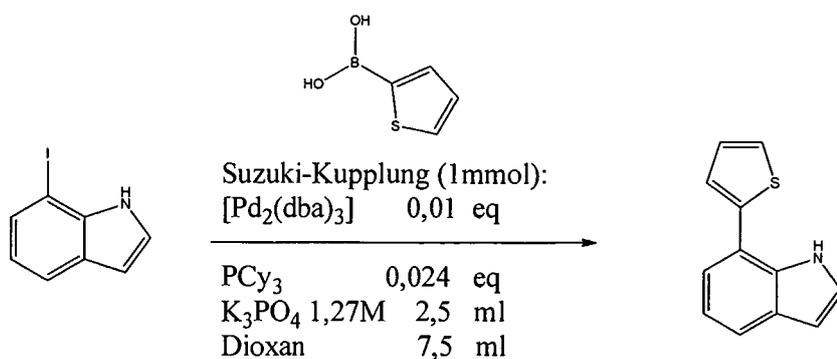
$^{13}\text{C NMR}$ (DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  154.77, 142.14, 131.97, 129.69, 125.40, 120.89, 120.34, 118.27, 115.08, 112.23, 105.61, 102.93.

## Beispiel 3: Synthese des Liganden 7-PyIn



**[0091]** In einem 70 ml Autoklaven werden 351,0 mg 6-methyl-2-(pyridin-2-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (1,5 mmol), 243,0 mg 7-Iodindol (1 mmol), 13,7 mg  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (0,015 mmol), 16,8 mg  $\text{PCy}_3$  (0,06 mmol), 90,8 mg  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  und 691 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eingewogen, inertisiert, 40 ml N,N-Dimethylmethanamid und 10 ml Isopropanol zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und 3× mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, dann die wässrige Phase 3× mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan:Hexan 4:6,  $R_f = 0.56$ ). Ausbeute 76%.

## Beispiel 4: Synthese des Liganden 7-TpIn

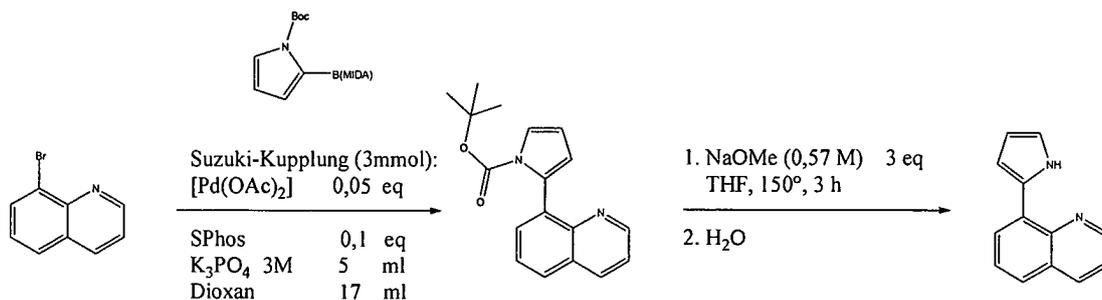


**[0092]** In einem 70 ml Autoklaven werden 804 mg 2-Thienylboronsäure (5,71 mmol), 1,388 g 7-Iodindol (6,28 mmol), 52 mg  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (0,057 mmol) und 39 mg  $\text{PCy}_3$  (0,14 mmol) eingewogen, inertisiert, 50 ml Dioxan und 8 ml 1,27 M  $\text{K}_3\text{PO}_4$ -Lösung zugegeben. Der Autoklav wird verschlossen und der Inhalt 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und 3× mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, dann die wässrige Phase 3× mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Dichlormethan: Hexan 2:8,  $R_f = 0.17$ ). Ausbeute 82%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.61-8.80 (m, 1H), 7.67-7.71 (m, 1H), 7.40-7.45 (m, 3H), 7.27-7.29 (m, 1H), 7.23-7.25 (m, 1H), 7.20-7.23 (m, 1H), 6.67-6.69 (m, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  141.79, 133.65, 129.26, 128.56, 125.41, 125.34, 125.01, 122.19, 121.06, 120.69, 118.93, 103.65.

## Beispiel 5: Synthese des Liganden 8-PyQ (8-(1H-pyrrol-2-yl)chinolin)

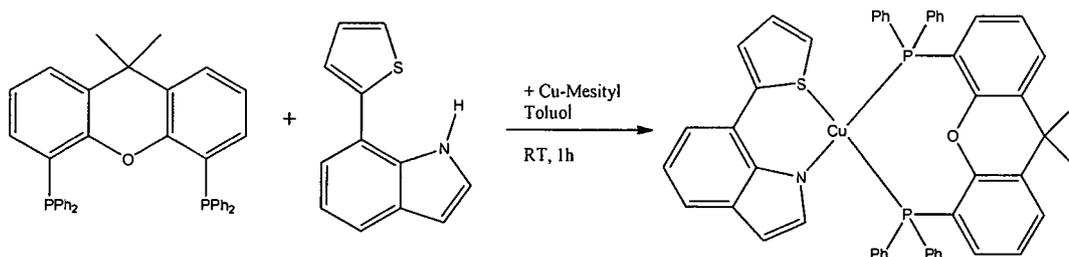


**[0093]** Schritt a) In einem 20 ml Mikrowellen-Glasgefäß werden 1,06 g N-Boc-6-methyl-2-(1H-pyrrol-2-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (3,28 mmol), 568 mg 8-Bromochinolin (2,73 mmol), 31 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,14 mmol) und 112 mg SPhos (0,28 mmol) eingewogen, inertisiert, 17 ml Dioxan zugegeben und 5 ml 3 M K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung zugetropft. Das Gefäß wird verschlossen und der Inhalt 21 h in der Mikrowelle bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, 2× mit H<sub>2</sub>O gewaschen, die wässrige Phase 3× mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und am Vakuum konzentriert. Das Produkt (N-Boc-8-PyQ) wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Aceton: Hexan 3:7, R<sub>f</sub> = 0.85).

**[0094]** Schritt b) In einem 30 ml Druckgefäß wird das in Schritt a) erhaltene N-Boc-8-PyQ unter Schutzgasatmosphäre in 8 ml THF gelöst und anschließend 12 ml NaOMe-Lsg. (0,57 M in Methanol) zugegeben. Das Gefäß wird druckdicht verschlossen und in einer Mikrowelle 3 h bei 150°C gerührt. Der Druck steigt dabei kontinuierlich auf 18 bar an. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Reaktionsgemisch in 60 ml H<sub>2</sub>O gegeben, dann dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Vakuum konzentriert. Das Produkt wird mit Hilfe einer Kieselgel-Säule isoliert (Aceton: Hexan 3:7, R<sub>f</sub> = 0.91). Ausbeute 73%.  
<sup>1</sup>H NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 400.13 MHz): δ 12.41-12.83 (m, 1H), 8.91-8.95 (m, 1H), 8.20-8.23 (m, 1H), 8.11-8.15 (m, 1H), 7.62-7.65 (m, 1H), 7.53-7.57 (m, 1H), 7.43-7.47 (m, 1H), 6.99-7.02 (m, 1H), 6.87-6.91 (m, 1H), 6.29-6.33 (m, 1H).  
<sup>13</sup>C NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 100.13 MHz): δ 149.32, 145.08, 137.68, 131.97, 129.80, 129.55, 127.36, 125.61, 125.44, 121.49, 119.53, 109.45, 107.57.

## Teil 2: Komplexsynthesen

## Beispiel 6: Synthese von [Cu(7-Tpln)(Xantphos)]



**[0095]** Zu 38,2 mg (0,19 mmol) 7-Tpln und 110,9 mg (0,19 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 35,0 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe/orange Lösung und ein gelber Feststoff. Der Feststoff wird abfiltriert, die Lösung am Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv weiß, die Lösung intensiv blau. Ausbeute: 92%.

<sup>1</sup>H NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 400.13 MHz): δ 7.60-7.63 (m, 2H), 7.56-7.59 (m, 1H), 7.23-7.28 (m, 2H), 7.15-7.20 (m, 2H), 6.95-7.15 (m, 20H), 6.84-6.89 (m, 2H), 6.43-6.50 (m, 3H), 6.35-6.37 (m, 1H), 6.16-6.19 (m, 1H), 1.73 (s, 6H).

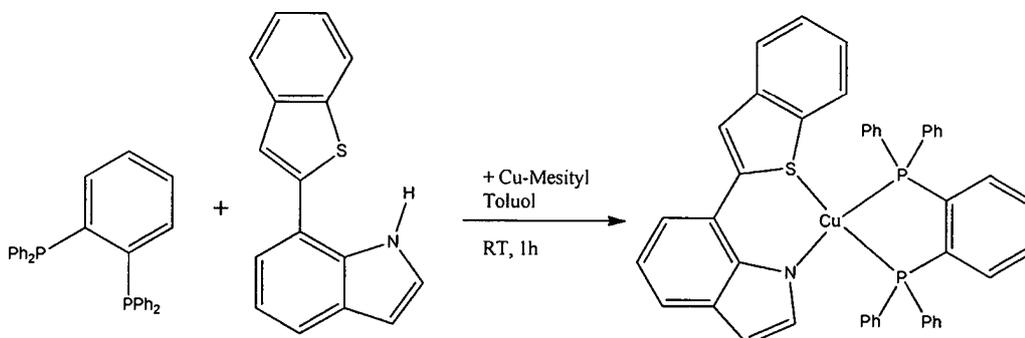
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 100.13 MHz): δ 155.46, 144.58, 143.53, 138.32, 134.48, 134.16, 133.64, 131.76, 130.18, 129.83, 128.82, 128.61, 126.99, 125.16, 123.33, 122.07, 121.60, 120.85, 120.24, 117.42, 116.01, 100.24, 36.48, 28.47, 28.39.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 161.98 MHz): δ -15.19.

**[0096]** Fig. 1 zeigt die Kristallstruktur von [Cu(7-Tpln)(Xantphos)].

**[0097]** Fig. 2 zeigt das Fluoreszenzspektrum von [Cu(7-Tpln)(Xantphos)] (a: Lösungsspektrum in Dichlormethan, b: Feststoffspektrum, c: Fluoreszenzspektrum in Polystyrolmatrix). Das Lösungsspektrum weist ein Emissionsmaximum bei 458 nm auf, das Feststoffspektrum ein Emissionsmaximum bei 475 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 457 nm.

Beispiel 7: Synthese von [Cu(7-BTpln)(dppb)]



**[0098]** Zu 34,0 mg (0,14 mmol) 7-BTpln und 60,9 mg (0,14 mmol) dppb werden in einer Glovebox 24,9 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv gelb. Ausbeute: 61%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  7.61-7.66 (m, 2H), 7.48-7.51 (m, 4H), 7.46-7.47 (m, 1H), 7.45-7.46 (m, 1H), 7.38-7.39 (m, 1H), 7.21-7.23 (m, 1H), 7.08-7.20 (m, 20H), 6.86-6.90 (m, 1H), 6.80-6.84 (m, 1H), 6.56-6.57 (m, 1H), 6.23-6.26 (m, 1H).

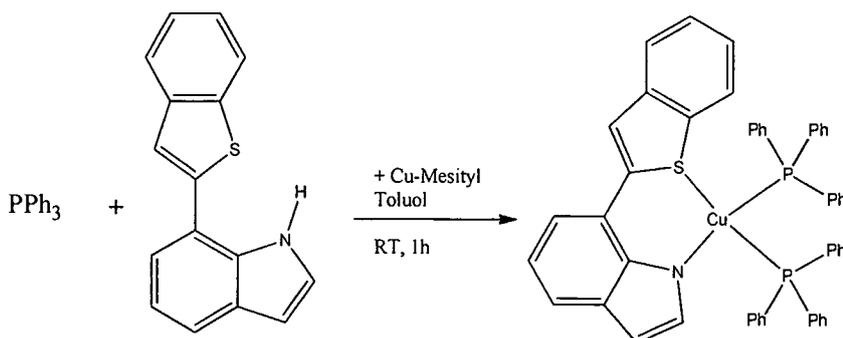
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  142.66, 142.34, 141.53, 139.68, 135.11, 134.65, 133.51, 132.09, 131.20, 130.14, 129.19, 125.69, 124.38, 124.08, 123.78, 122.42, 121.90, 121.17, 120.59, 120.23, 117.96, 116.16, 100.68.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 161.98 MHz):  $\delta$  -9.38.

**[0099]** Fig. 3 zeigt die Kristallstruktur von [Cu(7-BTpln)(dppb)].

**[0100]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 501 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 526 nm.

Beispiel 8: Synthese von [Cu(7-BTpln)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



**[0101]** Zu 36,2 mg (0,15 mmol) 7-BTpln und 76,2 mg (0,29 mmol) PPh<sub>3</sub> werden in einer Glovebox 26,5 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv blau, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv blau. Ausbeute: 81%.

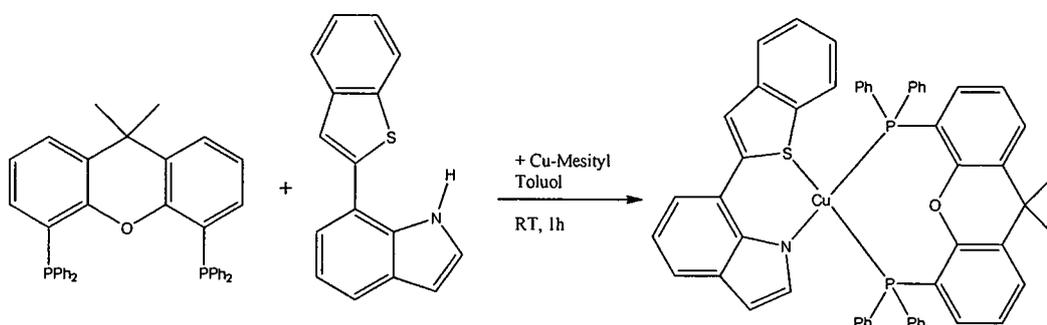
$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  7.65-7.67 (m, 1H), 7.58-7.61 (m, 1H), 7.28-7.35 (m, 8H), 7.18 (m, 1H), 7.15-7.18 (m, 1H), 7.09-7.14 (m, 13H), 6.96-7.03 (m, 12H), 6.86-6.93 (m, 2H), 6.52-6.53 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  144.02, 143.79, 141.52, 138.96, 138.40, 134.09, 133.67, 132.37, 130.18, 129.05, 125.51, 124.13, 123.79, 122.96, 121.06, 120.37, 120.18, 118.21, 116.39, 100.89.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 161.98 MHz):  $\delta$  -1.98.

**[0102]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 483 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 476 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 478 nm.

Beispiel 9: Synthese von [Cu(7-BTpn)(Xantphos)]



**[0103]** Zu 37,8 mg (0,15 mmol) 7-BTpn und 87,7 mg (0,15 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 27,7 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert, und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv blau, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv blau. Ausbeute: 85%.

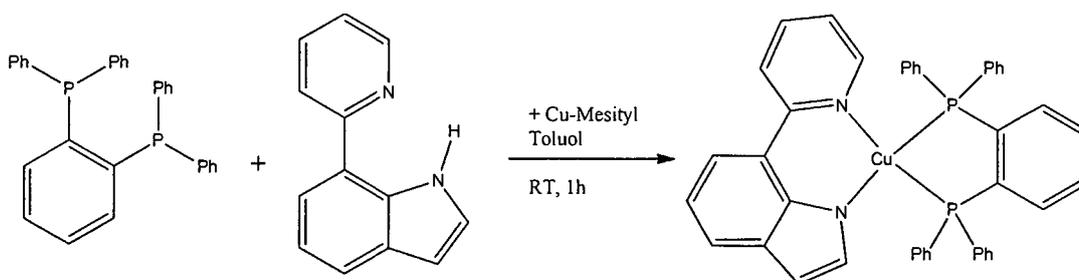
$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  7.60-7.63 (m, 1H), 7.54-7.57 (m, 2H), 7.40-7.44 (m, 1H), 7.17-7.26 (m, 5H), 7.10-7.12 (m, 1H), 6.98-7.09 (m, 12H), 6.87-6.96 (m, 10H), 6.77-6.80 (m, 1H), 6.42-6.47 (m, 2H), 6.32-6.33 (m, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.59 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  155.27, 144.24, 143.63, 141.35, 138.65, 133.90, 132.91, 132.39, 132.03, 131.51, 129.90, 129.53, 128.79, 128.75, 127.09, 125.19, 125.13, 123.98, 123.73, 122.54, 121.65, 120.98, 120.41, 117.97, 116.05, 100.24, 36.42, 29.95, 26.86.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 161.98 MHz):  $\delta$  -15.67.

**[0104]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 487 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 480 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 464 nm.

Beispiel 10: Synthese von [Cu(7-PyIn)(dppb)]



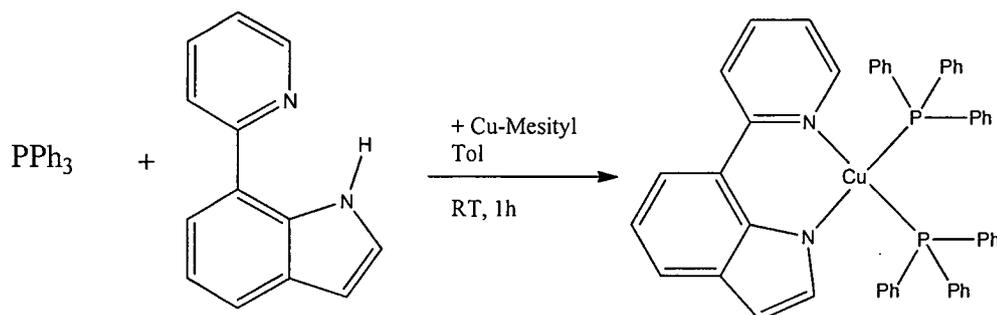
**[0105]** Zu 48,5 mg (0,25 mmol) 7-PyIn und 111,5 mg (0,25 mmol) dppb werden in einer Glovebox 45,6 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird filtriert und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange-rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv orange. Ausbeute: 71%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.09-8.12 (m, 1H), 7.71-7.73 (m, 1H), 7.51-7.59 (m, 7H), 7.38-7.40 (m, 1H), 7.17-7.35 (m, 20H), 6.90-6.94 (m, 1H), 6.59-6.61 (m, 1H), 6.38-6.43 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  159.88, 152.01, 143.64, 143.32, 143.11, 143.00, 140.47, 138.54, 136.98, 135.23, 133.61, 130.92, 129.06, 122.84, 122.62, 122.04, 119.78, 119.07, 115.86, 99.81.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 161.98 MHz):  $\delta$  -11.81.

**[0106]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 532 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 524 nm.

Beispiel 11: Synthese von  $[\text{Cu}(7\text{-PyIn})(\text{PPh}_3)_2]$ 

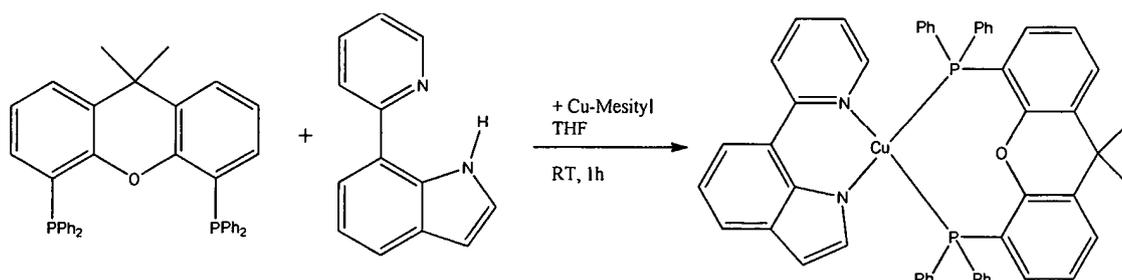
**[0107]** Zu 40,3 mg (0,21 mmol) 7-PyIn und 108,8 mg (0,42 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden in einer Glovebox 37,9 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird filtriert, am Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv orange. Ausbeute: 77%.

$^1\text{H NMR}(\text{DCM-d}_2, 400.13 \text{ MHz})$ :  $\delta$  8.20-8.23 (m, 1H), 8.13-8.16 (m, 1H), 7.76-7.79 (m, 1H), 7.65-7.71 (m, 1H), 7.56-7.59 (m, 1H), 7.23-7.38 (m, 31H), 6.99-7.03 (m, 1H), 6.74-6.79 (m, 1H), 6.53-6.54 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{DCM-d}_2, 100.13 \text{ MHz})$ :  $\delta$  159.85, 151.81, 142.90, 140.28, 137.54, 135.33, 134.19, 133.39, 129.92, 129.06, 123.81, 122.63, 121.90, 120.41, 119.60, 116.25, 100.30.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{DCM-d}_2, 161.98 \text{ MHz})$ :  $\delta$  -1.67.

**[0108]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 565 nm auf.

Beispiel 12: Synthese von  $[\text{Cu}(7\text{-PyIn})(\text{Xantphos})]$ 

**[0109]** Zu 17,8 mg (0,09 mmol) 7-PyIn und 53,0 mg (0,09 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 16,7 mg Cu-Mesityl und 3 ml THF gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird abfiltriert, am Vakuum konzentriert, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen orange Kristalle. Diese leuchtet unter dem UV (356 nm) intensiv orange, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv orange. Ausbeute: 79%.

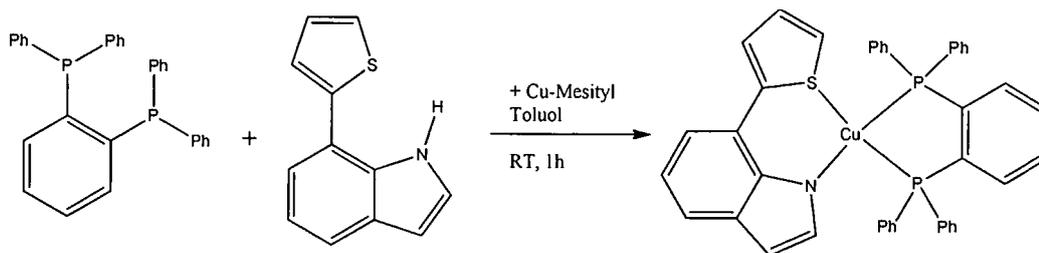
$^1\text{H NMR}(\text{DCM-d}_2, 400.13 \text{ MHz})$ :  $\delta$  8.06-8.10 (m, 1H), 8.02-8.06 (m, 1H), 7.65-7.68 (m, 1H), 7.60-7.63 (m, 2H), 7.55-7.59 (m, 1H), 7.43-7.46 (m, 1H), 7.18-7.23 (m, 2H), 6.96-7.17 (m, 20H), 6.92-6.96 (m, 1H), 6.69-6.71 (m, 1H), 6.56-6.59 (m, 1H), 6.43-6.47 (m, 2H), 6.21-6.23 (m, 1H), 1.77 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{DCM-d}_2, 100.13 \text{ MHz})$ :  $\delta$  160.62, 155.87, 150.70, 139.46, 137.15, 134.43, 134.15, 133.81, 131.41, 129.69, 129.45, 128.70, 126.43, 124.98, 123.96, 123.00, 122.90, 122.82, 122.24, 120.10, 119.09, 115.64, 99.12, 36.70, 28.33, 28.05.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{NMR}(\text{DCM-d}_2, 161.98 \text{ MHz})$ :  $\delta$  -16.04.

**[0110]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 582 nm auf.

## Beispiel 13: Synthese von [Cu(7-Tpln)(dppb)]



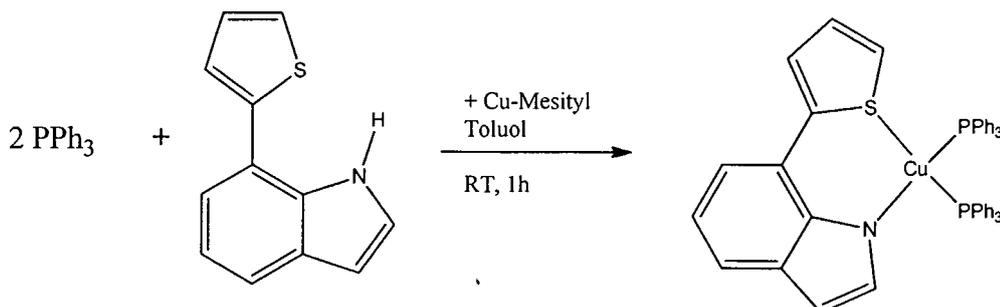
**[0111]** Zu 46,3 mg (0,23 mmol) 7-Tpln und 103,7 mg (0,23 mmol) dppb werden in einer Glovebox 42,5 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) gelb. Ausbeute: 68%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  7.53-7.56 (m, 1H), 7.51-7.53 (m, 1H), 7.45-7.46 (m, 1H), 7.25-7.29 (m, 10H), 7.15-7.22 (m, 9H), 7.04-7.10 (m, 5H), 6.75-6.84 (m, 3H), 6.53-6.54 (m, 1H), 6.16-6.18 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  142.27, 139.14, 135.06, 133.72, 132.09, 131.31, 130.69, 130.27, 129.48, 129.19, 127.77, 125.66, 123.89, 123.20, 122.28, 120.36, 117.35, 116.10, 100.62.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 161.98 MHz):  $\delta$  -9.12.

**[0112]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 504 nm auf und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 528 nm.

Beispiel 14: Synthesen von [Cu(7-Tpln)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

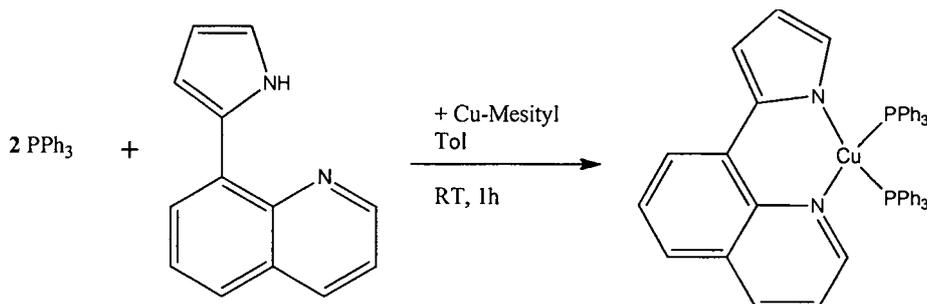
**[0113]** Zu 46,3 mg (0,23 mmol) 7-Tpln und 121,9 mg (0,46 mmol) PPh<sub>3</sub> werden in einer Glovebox 42,5 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird filtriert, im Vakuum getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet. Es entstehen gelbe Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv blau, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv blau. Ausbeute: 88%.

$^1\text{H NMR}$ (DCM- $d_2$ , 400.13 MHz):  $\delta$  7.59-7.62 (m, 1H), 7.31-7.38 (m, 7H), 7.17-7.22 (m, 12H), 7.08-7.14 (m, 14H), 6.84-6.90 (m, 2H), 6.59-6.61 (m, 1H), 6.51-6.52 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 100.13 MHz):  $\delta$  144.40, 143.42, 138.70, 134.17, 133.97, 132.24, 130.19, 129.18, 129.07, 123.71, 122.70, 120.50, 120.36, 117.65, 116.33, 100.88.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR(DCM- $d_2$ , 161.98 MHz):  $\delta$  -1.92.

**[0114]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 469 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 468 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 457 nm.

Beispiel 15: Synthese von [Cu(8-PyQ)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

**[0115]** Zu 40,8 mg (0,21 mmol) 8-PyQ und 110,2 mg (0,42 mmol) PPh<sub>3</sub> werden in einer Glovebox 38,4 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine rote Lösung. Diese wird abfiltriert und das Lösemittel langsam abdampfen gelassen. Es entstehen rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv rot, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv rot. Ausbeute: 78%.

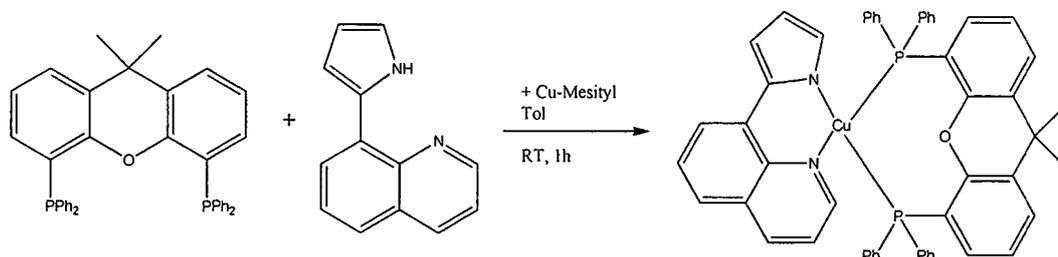
<sup>1</sup>H NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 400.13 MHz): δ 8.37-8.39 (m, 1H), 8.26-8.29 (m, 1H), 8.14-8.17 (m, 1H), 7.50-7.55 (m, 1H), 7.45-7.48 (m, 1H), 7.30-7.39 (m, 30H), 7.03-7.07 (m, 1H), 6.96-6.97 (m, 1H), 6.91-6.93 (m, 1H), 6.23-6.25 (m, 1H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 100.13 MHz): δ 152.64, 143.06, 139.65, 137.13, 135.59, 135.30, 134.26, 133.67, 131.17, 129.98, 129.16, 128.07, 127.90, 123.30, 120.27, 109.55, 109.45.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 161.98 MHz): δ -0.79.

**[0116]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 645 nm auf, das Spektrum in Lösung in Dichlormethan ein Emissionsmaximum bei 617 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 582 nm.

## Beispiel 16: Synthese von [Cu(8-PyQ)(Xantphos)]



**[0117]** Zu 37,8 mg (0,20 mmol) 8-PyQ und 112,6 mg (0,20 mmol) Xantphos werden in einer Glovebox 35,6 mg Cu-Mesityl und 3 ml Toluol gegeben. Es entsteht eine rote Lösung. Diese wird abfiltriert und das Lösemittel langsam abdampfen gelassen. Es entstehen rote Kristalle. Diese leuchten unter dem UV (356 nm) intensiv rot, die Lösung leuchtet ebenfalls intensiv rot. Ausbeute: 74%.

<sup>1</sup>H NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 400.13 MHz): δ 8.16-8.20 (m, 2H), 7.91-7.94 (m, 1H), 7.58-7.61 (m, 2H), 7.48-7.52 (m, 1H), 7.34-7.37 (m, 1H), 7.10-7.22 (m, 8H), 7.06-7.08 (m, 2H), 6.96-7.05 (m, 12H), 6.81-6.82 (m, 1H), 6.67-6.71 (m, 1H), 6.40-6.45 (m, 2H), 6.32-6.33 (m, 1H), 5.99-6.01 (m, 1H), 1.79 (s, 3H), 1.73 (s, 3H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 100.13 MHz): δ 155.82, 150.34, 138.20, 134.20, 133.84, 133.03, 132.76, 132.66, 131.70, 131.42, 129.68, 129.48, 128.69, 128.54, 128.41, 127.97, 127.64, 126.47, 125.02, 122.61, 119.70, 109.37, 108.89, 36.69, 30.27, 27.82.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR(DCM-d<sub>2</sub>, 161.98 MHz): δ -15.50.

**[0118]** Das Fluoreszenzspektrum des Feststoffs weist ein Emissionsmaximum bei 557 und 606 nm auf, das Spektrum in Lösung in Toluol ein Emissionsmaximum bei 603 nm und das Spektrum in Polystyrolmatrix ein Emissionsmaximum bei 568 und 618 nm.

## Herstellung der OLEDs

## 1) Vakuum-prozessierte Devices:

**[0119]** Die Herstellung erfindungsgemäßer OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

**[0120]** In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat/Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 3% NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm/Lochtransportschicht 2 (HTL2)/Elektronenblockierschicht (EBL)/Emissionsschicht (EML)/optionale Lochblockierschicht (HBL)/Elektronentransportschicht (ETL)/optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

**[0121]** Zunächst werden vakuumprozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M3:M2:Bsp. (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M3 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und der Cu-Emitter gemäß Bsp. in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

**[0122]** Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die externe Quanteneffizienz (in %) und die Spannung (gemessen bei 300 cd/m<sup>2</sup> in V) bestimmt aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien).

**[0123]** Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs einsetzen.

Tabelle 1: Aufbau der OLED

Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
D-Bsp.1	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M4:Bsp.6 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.2	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M4:Bsp.7 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.3	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M2:M4:Bsp.9 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.4	HTM 180 nm	---	M1:M6:Bsp.10 (35%:40%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.5	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M4:Bsp.12 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.6	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.13 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm
D-Bsp.7	HTM 180 nm	EBM 20 nm	M1:M3:Bsp.16 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 25 nm

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 300 cd/m <sup>2</sup>	Spannung (V) 300 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 300 cd/m <sup>2</sup>
D-Bsp. 2	11.2	4.5	0.33/0.58
D-Bsp. 3	9.0	4.5	0.17/0.28
D-Bsp. 4	10.9	4.1	0.58/0.33
D-Bsp. 5	13.3	4.3	0.41/0.46
D-Bsp. 6	9.8	4.0	0.36/0.56
D-Bsp. 7	8.7	4.2	0.60/0.31

## 2) Lösungs-prozessierte Devices:

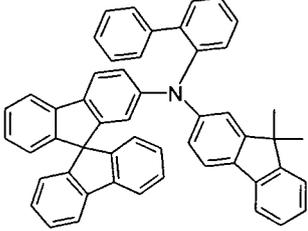
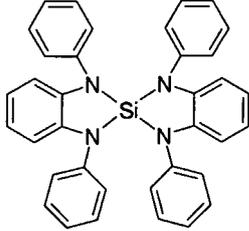
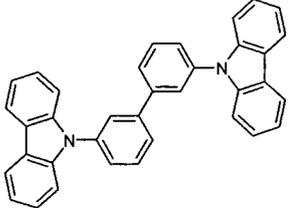
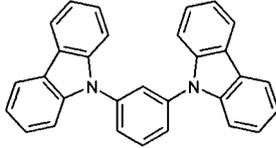
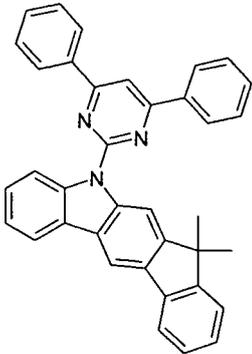
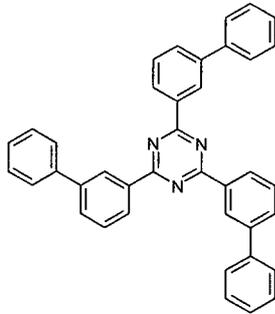
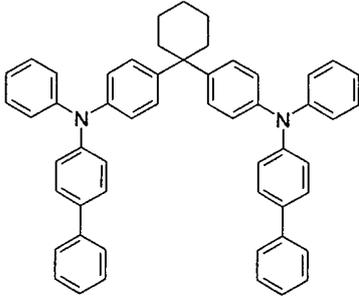
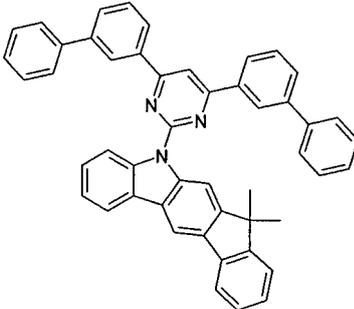
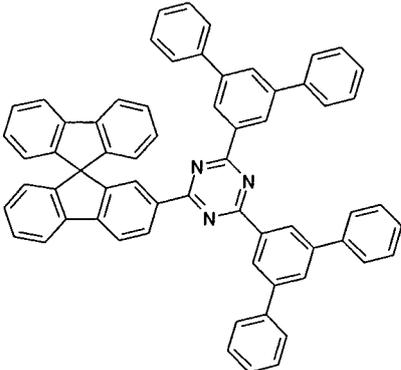
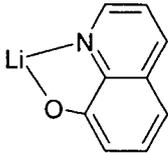
## A: Aus löslichen Funktionsmaterialien

**[0124]** Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat/ITO/PEDOT (80 nm)/Interlayer (80 nm)/Emissionsschicht (80 nm)/Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083 sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion, in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol):M5:M6:Bsp. (25%:25%:40%:10%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130°C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium (5 nm) und dann Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99.99% (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o. a., typischer Aufdampfdruck  $5 \times 10^{-6}$  mbar) aufgedampft. Optional kann zunächst eine Lockblockierschicht und dann eine Elektronentransportschicht und dann erst die Kathode (z. B. Al oder LiF/Al) im Vakuum aufgedampft werden. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter-Bsp.	EQE (%) 300 cd/m <sup>2</sup>	Spannung (V) 300 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 300 cd/m <sup>2</sup>
D-Bsp. 8	Bsp.8	6.4	5.0	0.17/0.34
D-Bsp. 9	Bsp.11	7.6	4.9	0.59/0.35
D-Bsp. 10	Bsp.14	4.9	5.4	0.17/0.29
D-Bsp. 10	Bsp.15	5.5	5.1	0.66/0.33

Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien

	
<p>HTM</p>	<p>EBM</p>
	
<p>M1</p>	<p>M2</p>
	
<p>M3</p>	<p>M4 = HBM</p>
	
<p>M5</p>	<p>M6</p>
	
<p>ETM1</p>	<p>ETM2</p>

Beschreibung der Figuren:

**[0125] Fig. 1:** Kristallstruktur von [Cu(7-Tpln)(Xantphos)].

**[0126] Fig. 2:** Fluoreszenzspektrum von [Cu(7-Tpln)(Xantphos)] (a: Lösungsspektrum in Dichlormethan, b: Feststoffspektrum, c: Fluoreszenzspektrum in Polystyrolmatrix).

**[0127] Fig. 3:** Kristallstruktur von [Cu(7-BTpln)(dppb)].

**ZITATE ENTHALTEN 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**

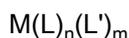
- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 2010/086089 [0004]
- WO 2011/116857 [0005]
- WO 2006/061182 [0006]
- WO 2005/011013 [0066]
- WO 2004/013080 [0070]
- WO 2004/093207 [0070]
- WO 2006/005627 [0070]
- WO 2010/006680 [0070]
- WO 2005/039246 [0070]
- US 2005/0069729 [0070]
- JP 2004/288381 [0070]
- EP 1205527 [0070]
- WO 2008/086851 [0070]
- US 2009/0134784 [0070]
- WO 2007/063754 [0070, 0070]
- WO 2008/056746 [0070, 0070]
- WO 2010/136109 [0070]
- WO 2011/000455 [0070]
- EP 1617710 [0070]
- EP 1617711 [0070]
- EP 1731584 [0070]
- JP 2005/347160 [0070]
- WO 2007/137725 [0070]
- WO 2005/111172 [0070]
- WO 2006/117052 [0070]
- WO 2010/054729 [0070]
- WO 2010/054730 [0070]
- WO 2010/015306 [0070]
- EP 652273 [0070]
- WO 2009/062578 [0070]
- WO 2009/148015 [0070]
- US 2009/0136779 [0070]
- WO 2010/050778 [0070]
- WO 2011/042107 [0070]
- WO 2011/088877 [0070]
- WO 2010/108579 [0071]
- WO 2004/058911 [0119]
- WO 2004/037887 [0124]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6 [0002]
- F. E. Hahn, M. C. Jahnke, Angew. Chem. 2008, 120, 3166–3216 [0035]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0081]

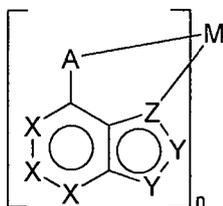
## Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur  $M(L)_n$  der Formel (2) enthält, wobei L ein monoanionischer Ligand ist:



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist Cu, Ag, Au, Ru, Zn, Al, Ga oder In;

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

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N; oder genau eine Gruppe Y steht für -CR=CR- oder -CR=N-, so dass ein heteroaromatischer Sechsering entsteht;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, O oder S, mit der Maßgabe, dass Z für N steht, wenn eine Gruppe Y für -CR=CR- oder -CR=N- steht;

A ist eine koordinierende Gruppe, die an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Substituenten R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^1)_2$ ,  $P(R^1)_2$ , CN,  $NO_2$ , OH, COOH,  $C(=O)N(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_3$ ,  $B(OR^1)_2$ ,  $C(=O)R^1$ ,  $P(=O)(R^1)_2$ ,  $S(=O)R^1$ ,  $S(=O)_2R^1$ ,  $OSO_2R^1$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ , C=O,  $NR^1$ , O, S oder  $CONR^1$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $N(R^2)_2$ ,  $P(R^2)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^2)_2$ , C=O,  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste  $R^2$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

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

L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein beliebiger Coligand bzw. ist eine koordinierende Gruppe, wenn L' über V mit L verknüpft ist;

n ist 1, 2 oder 3;

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

dabei können auch ein oder zwei Substituenten R oder R<sup>1</sup> an dem Liganden L zusätzlich an das Metall M binden und so einen tri- oder tetradentaten Liganden bilden;

weiterhin kann der Ligand L mit einem Liganden L' über eine oder zwei verbrückende Einheiten V verknüpft sein und so einen linearen tri- oder tetradentaten Liganden bilden.

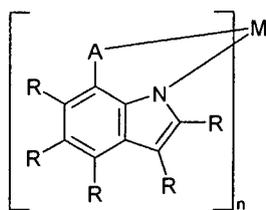
2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese ungeladen ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cu(I), Ag(I), Au(I), Ru(II), Zn(II), Al(III), Ga(III) und In(III), bevorzugt Cu(I).

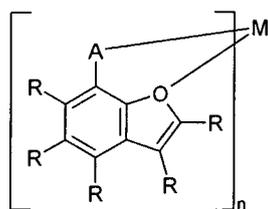
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass maximal eine Gruppe X für N steht und die anderen Gruppen X für CR stehen.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass entweder beide Gruppen Y für CR stehen oder dass eine Gruppe Y für CR und die andere Gruppe Y für -CR=CR- steht.

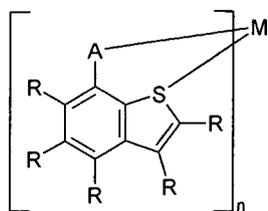
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Teilstruktur der Formel (2) ausgewählt ist aus den Teilstrukturen der Formeln (3) bis (6),



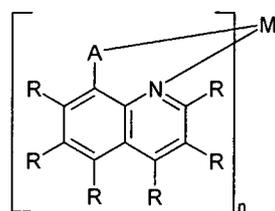
Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

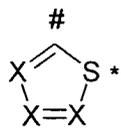


Formel (6)

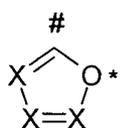
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass A für eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, steht, die über ein Heteroatom an M koordiniert und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann.

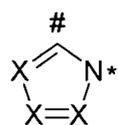
8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gruppe A, die an M koordiniert, ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (7) bis (57), wobei die mit # gekennzeichnete Position jeweils die Bindung an den Rest des Liganden L kennzeichnet und die Position, an der die Gruppe an M koordiniert durch \* gekennzeichnet ist,



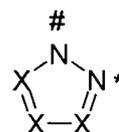
Formel (7)



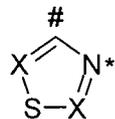
Formel (8)



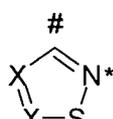
Formel (9)



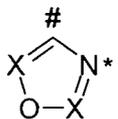
Formel (10)



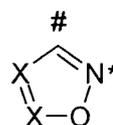
Formel (11)



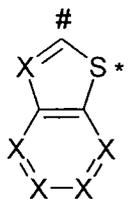
Formel (12)



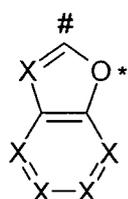
Formel (13)



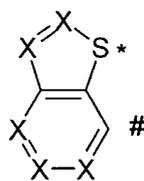
Formel (14)



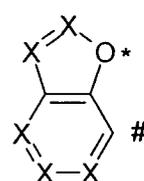
Formel (15)



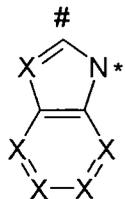
Formel (16)



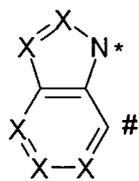
Formel (17)



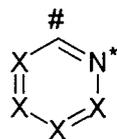
Formel (18)



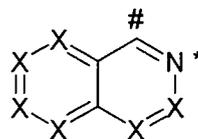
Formel (19)



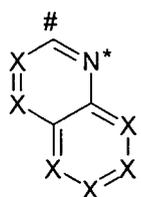
Formel (20)



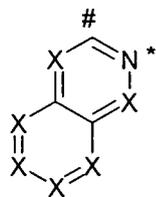
Formel (21)



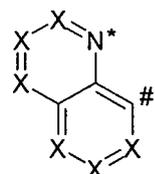
Formel (22)



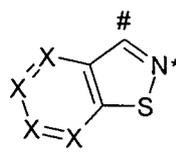
Formel (23)



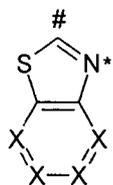
Formel (24)



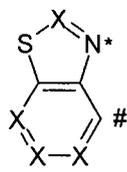
Formel (25)



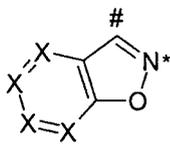
Formel (26)



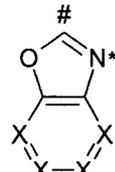
Formel (27)



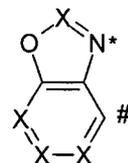
Formel (28)



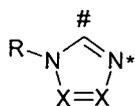
Formel (29)



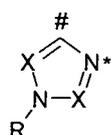
Formel (30)



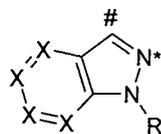
Formel (31)



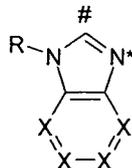
Formel (32)



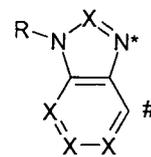
Formel (33)



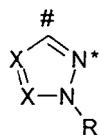
Formel (34)



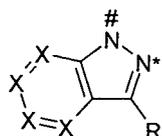
Formel (35)



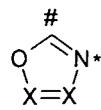
Formel (36)



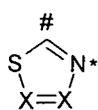
Formel (37)



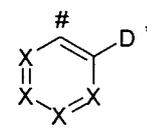
Formel (38)



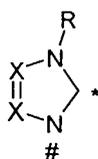
Formel (39)



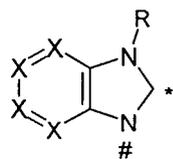
Formel (40)



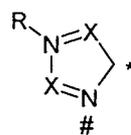
Formel (41)



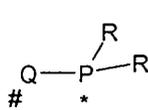
Formel (42)



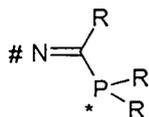
Formel (43)



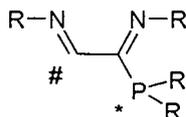
Formel (44)



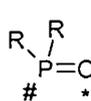
Formel (45)



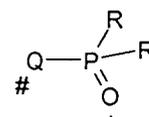
Formel (46)



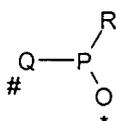
Formel (47)



Formel (48)



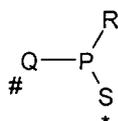
Formel (49)



Formel (50)



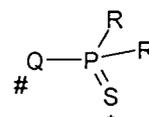
Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)



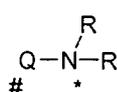
Formel (54)



Formel (55)



Formel (56)



Formel (57)

wobei X und R dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und weiterhin gilt:

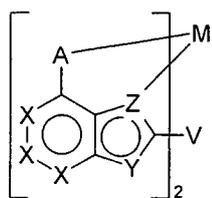
D steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für  $\text{O}^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{NR}^-$ ,  $\text{PR}^-$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{PR}_2$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ ,  $-\text{CR}(=\text{NR})$  oder  $-\text{N}(\text{CR}_2)$ ;

Q ist eine bivalente Gruppe, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylengruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{NR}^1$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{BR}^1$  oder  $\text{CONR}^1$  ersetzt sein können, oder einem bivalenten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder einer bivalenten Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder einer Kombination aus zwei der vorstehend genannten Gruppen.

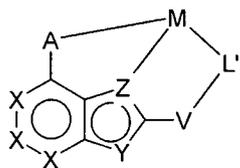
9. Verbindung nach den Ansprüchen 6 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Struktur der Formel (3) die koordinierende Gruppe A für eine Gruppe der Formel (7), (8), (10) bis (18), (21) bis (40) oder (41), sofern D eine neutrale Gruppe darstellt, steht und dass in der Struktur der Formel (4), (5) und (6) die koordinierende Gruppe A für eine Gruppe der Formel (9), (19), (20) oder (41), sofern D eine anionische Gruppe darstellt, steht.

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein oder zwei Substituenten R eine Gruppe darstellen, die ebenfalls an das Metall M koordiniert bzw. bindet und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Heteroarylgruppen, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkylcyaniden, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkylisocyaniden, Aminen, Amiden, Alkoholen, Alkoholaten, Thioalkohole, Thioalkoholaten, Phosphinen, Phosphiten, Carbonylfunktionen, Carboxylaten, Carbamiden oder Aryl-, Heteroaryl- oder Alkylacetylid.

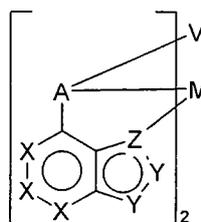
11. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (62) bis (67),



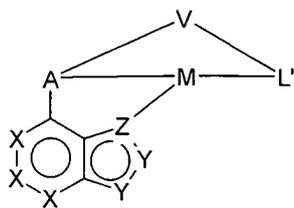
Formel (62)



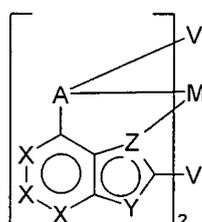
Formel (63)



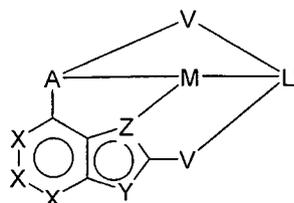
Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)



Formel (67)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, wobei V eine Einfachbindung oder eine verbrückende Einheit darstellt, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet.

12. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Liganden L' ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup>, Alkylacetyliden, Arylacetyliden, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amidinen, Carboxylaten, anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Diaminen, Iminen, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, Diphosphinen, 1,3-Diketone abgeleitet von 1,3-Diketonen, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, Carboxylaten abgeleitet von Aminocarbonsäuren, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 durch Umsetzung des entsprechenden freien Liganden, gegebenenfalls in deprotonierter Form, und gegebenenfalls weiteren Liganden L' mit einem Metallsalz oder Metallkomplex.

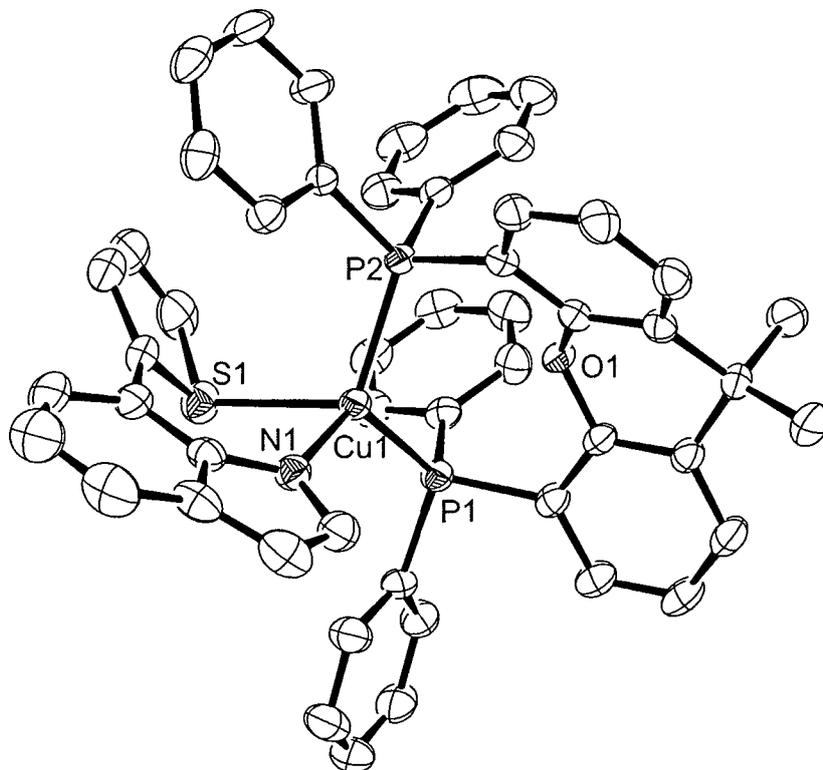
14. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 in einer elektronischen Vorrichtung.

15. Elektronische Vorrichtung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden

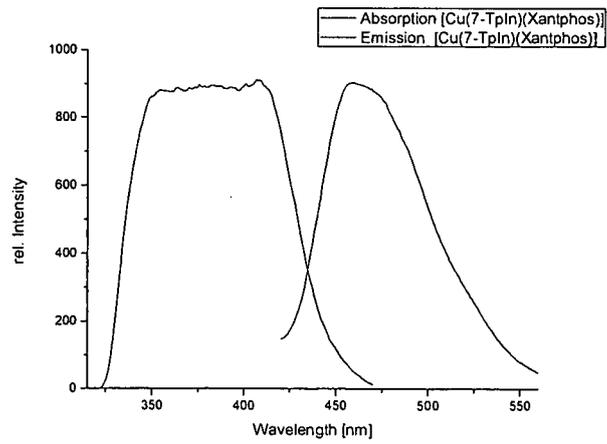
16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als emittierende Verbindung und/oder als Matrixmaterial in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

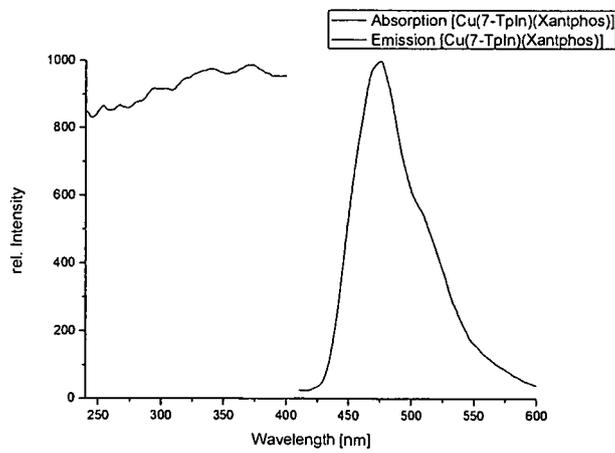
Anhängende Zeichnungen



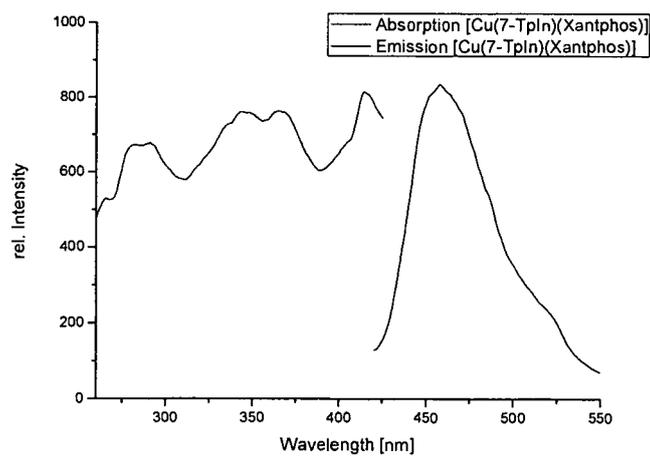
Figur 1: Kristallstruktur von [Cu(7-TpIn)(Xantphos)].



a)

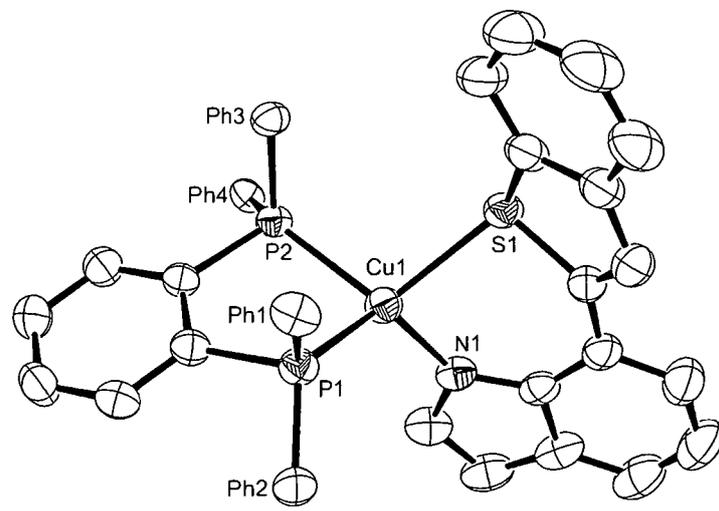


b)



c)

Figur 2: Emissionsspektren von [Cu(7-TpIn)(Xantphos)].



Figur 3: Kristallstruktur von [Cu(7-BTpn)(dppb)].