



(10) **DE 10 2009 057 167 A1** 2011.06.09

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 057 167.1**

(22) Anmeldetag: **05.12.2009**

(43) Offenlegungstag: **09.06.2011**

(51) Int Cl.: **C07F 1/08 (2006.01)**

**C07F 19/00 (2006.01)**

**H01L 51/54 (2006.01)**

**H01L 51/46 (2006.01)**

**H01L 51/30 (2006.01)**

**H01S 5/36 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:  
**Stößel, Philipp, Dr., 60487 Frankfurt, DE;**  
**Joosten, Dominik, Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE;**  
**Breuning, Esther, Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektronische Vorrichtung enthaltend Metallkomplexe**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Metallkomplexe gemäß der Formel (1) sowie die bevorzugten Metallkomplexe.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Metallkomplexe sowie die für die Verwendung bevorzugten Metallkomplexe.

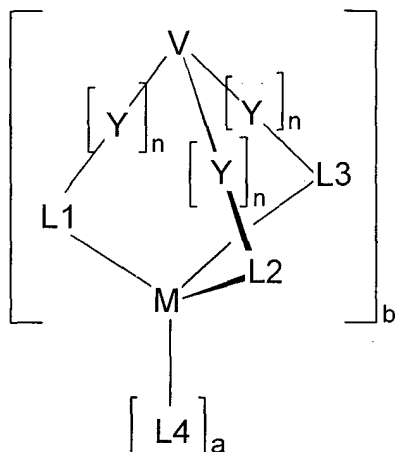
**[0002]** Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien zunehmend metallorganische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

**[0003]** Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettemitter insbesondere Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Diese haben jedoch den Nachteil, dass es sich dabei um Metalle mit einer sehr geringen Häufigkeit und daher auch entsprechend um teure Metalle handelt. Zur Schonung der natürlichen Ressourcen dieser Metalle wäre es daher wünschenswert, Emittier auf Basis anderer Metalle zur Verfügung zu haben. Ein weiterer Nachteil der üblicherweise verwendeten Iridium- und Platinkomplexe besteht darin, dass es sich üblicherweise um organometallische Komplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen handelt. Solche Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind teilweise nur schwierig synthetisch zugänglich. Weiterhin weisen diese Komplexe teilweise nur eine geringe thermische Stabilität auf.

**[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung weiterer Metallkomplexe, welche sich als Emittier oder auch als Matrixmaterialien oder in anderen Funktionen für die Verwendung in OLEDs eignen und dort zu hohen Effizienzen und hohen Lebensdauern führen und welche synthetisch einfach zugänglich sind.

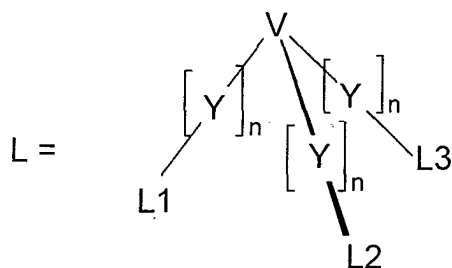
**[0005]** Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen, insbesondere bei der Verwendung als emittierendes Material. Dabei zeigen sie eine hohe Lebensdauer, eine hohe Effizienz und eine gute Stabilität gegenüber Temperaturbelastung. Weiterhin ist das Zentralatom dieser Komplexe nicht Iridium als seltenes Metall. Ein weiterer Vorteil dieser Komplexe ist, dass diese synthetisch einfach zugänglich sind. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sowie die bevorzugten Metallkomplexe sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0006]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine elektronische Vorrichtung enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

enthaltend ein Metall M, koordiniert an einen Liganden L gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ausgewählt aus Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pb, Ni, Pd oder Pt;

V ist ausgewählt aus B, BR<sup>-</sup>, CR, CO<sup>-</sup>, SiR, N, NR<sup>+</sup>, P, PR<sup>+</sup>, P(=O), As, AsR<sup>+</sup>, As(=O), Sb, SbR<sup>+</sup>, Sb(=O) oder S<sup>+</sup>; oder V ist eine aliphatische, aromatische oder heteroaromatische cyclische Gruppe mit 3 bis 6 Ringatomen, die die Teilliganden L1, L2 und L3, gegebenenfalls über die Gruppe Y, kovalent miteinander verbindet und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus CR<sub>2</sub>, BR, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, P(=O)R, AsR, As(=O)R, SbR, Sb(=O)R, O, S, 1,2-Vinylen oder 1,2- oder 1,3-Phenylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

a ist 0 oder 1;

b ist 1, 2 oder 3, wobei für b 2 oder 3 der Index a = 1 ist;

L1 ist eine heterocyclische Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und mindestens einem N-Atom, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und welche über ein neutrales oder anionisches Stickstoffatom oder über ein neutrales Kohlenstoffatom, welches jeweils Teil der heterocyclischen Gruppe ist, an M bindet; oder ist eine cyclische oder heterocyclische Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, welche über ein exocyclisches Donoratom an M bindet und welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine koordinierende Gruppe, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und welche über Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder ein neutrales Kohlenstoffatom an M bindet, wobei L2 und/oder L3 auch gleich oder verschieden L1 sein können;

L4 ist ein beliebiger Ligand, welcher an das Metall M koordiniert und welcher durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; dabei kann L4 auch durch eine direkte Bindung oder durch eine bivalente Gruppe - (Y)<sub>n</sub>- mit einem oder mehreren der Teilliganden L1, L2 und/oder L3 verknüpft sein;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OH, 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 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 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>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch 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>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Heteroaryloxy-, Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 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 oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches und/oder benzoannelliertes 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>, CN, NO<sub>2</sub>, OH, 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 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 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>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>2</sup>, P(=O)(R<sup>2</sup>), SO, SO<sub>2</sub>, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch 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-, Heteroaryloxy-, Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 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  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches und/oder benzoannelliertes 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 aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

**[0007]** Unter einem Teilliganden im Sinne der vorliegenden Erfindung werden in dem Liganden der Formel (2) die Gruppen L1, L2 und L3 verstanden, also jeweils die einzelnen Arme des polypodalen Liganden, welche jeweils an das Metall M koordinieren und über den Brückenkopf V und gegebenenfalls über Y verknüpft werden.

**[0008]** In der Struktur der Formel (1) bedeutet ein Index  $b = 2$  oder  $3$ , dass jeweils 2 oder 3 der Metallkomplexeinheiten über einen Liganden L4 verknüpft sind. Der Ligand L4 bindet dann entsprechend gleichzeitig an 2 oder 3 Metalle M.

**[0009]** Unter einem Donoratom im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Atom verstanden, welches mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist und dadurch in der Lage ist, an ein Metallatom bzw. Metallion zu binden. Dabei kann das Donoratom neutral oder negativ geladen sein.

**[0010]** Unter einem exocyclischen Donoratom im Sinne dieser Erfindung wird ein Donoratom verstanden, welches nicht Teil der cyclischen oder heterocyclischen Gruppe L1 ist, sondern welches als Substituent an L1 gebunden ist und welches mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist und dadurch in der Lage ist, an ein Metallatom zu binden. Beispiele für exocyclische Donoratome sind Sauerstoff in Form eines Phenolats, Schwefel in Form eines Thiolats, Stickstoff in Form eines Amins, Imins, Amids oder Imids und Phosphor in Form eines Phosphins.

**[0011]** Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 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. Ein cyclisches Carben im Sinne dieser Erfindung ist eine cyclische Gruppe, welche über ein neutrales C-Atom an das Metall bindet. Dabei kann die cyclische Gruppe gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt sind hierbei Arduengo-Carbene, also solche Carbene, bei welchen an das Carben-C-Atom zwei Stickstoffatome gebunden sind.

**[0012]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 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  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

**[0013]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden bevorzugt die Reste Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl und Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluor-

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

**[0014]** Die Metallkomplexe gemäß Formel (1) können Komplexe polypodaler Liganden oder Kryptate sein, abhängig davon, ob der Ligand L4 mit den Teilliganden L1, L2 und L3 verknüpft ist oder nicht. Unter einem polypodalen Liganden im Sinne dieser Erfindung wird ein Ligand verstanden, in welchem drei koordinierende Teilliganden L1, L2 und L3 durch eine Gruppe V aneinander gebunden sind. Unter einem Kryptat im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung zwischen einem Kryptanden und einem Metallion verstanden, in der das Metallion von den Brücken des komplexbildenden Kryptanden dreidimensional umgeben ist. Unter einem Kryptanden im Sinne dieser Erfindung wird ein makrocyclischer tripodaler Ligand verstanden. Dabei kann ein Kryptand entstehen, wenn der Ligand L4 mit zwei oder mit allen drei der Teilliganden L1, L2 und/oder L3 verknüpft ist.

**[0015]** Außerdem kann in Metallkomplexen gemäß Formel (1) auch die Gruppe V an M koordiniert sein, wenn die Gruppe V ein freies Elektronenpaar aufweist, wenn sie also beispielsweise N oder P darstellt.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $a = 0$  und die Gruppe V koordiniert an M. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist  $a = 1$ , d. h. es ist ein Ligand L4 vorhanden, und V koordiniert nicht an M. Wie oben definiert, ist der Teilligand L1 eine heterocyclische Gruppe mit mindestens einem N-Atom, welche über ein neutrales oder anionisches Stickstoffatom oder über ein neutrales Kohlenstoffatom, welches jeweils Teil der heterocyclischen Gruppe ist, an M bindet, oder es ist eine cyclische Gruppe mit einem exocyclischen Donoratom, welches an M bindet. Die Bindung über ein neutrales Kohlenstoffatom ist möglich in Form eines Carbens. Dabei weist die cyclische bzw. heterocyclische Gruppe mindestens 5 und maximal 20 Ringatome auf. Es kann sich dabei auch um eine kondensierte Gruppe handeln, also eine Gruppe, in der mehrere Ringe über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind. Die Gruppe L1 kann dabei gesättigt, ungesättigt oder aromatisch bzw. heteroaromatisch sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei L1 um eine bzw. Heteroarylgruppe bzw. um eine Arylgruppe mit einem exocyclischen Donoratom, oder es handelt sich um ein cyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Carben. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Aryl- bzw. Heteroarylgruppe 5 bis 14 aromatische Ringatome auf, besonders bevorzugt 5 bis 10 aromatische Ringatome.

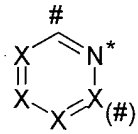
**[0017]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index  $b = 1$ .

**[0018]** Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird dadurch erreicht, dass die Ladung der Teilliganden L1, L2 und L3 sowie des Liganden L4 und der verbrückenden Einheit V so gewählt wird, dass sie die Ladung des komplexierten Metallions M kompensieren.

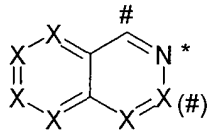
**[0019]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Valenzelektronen, d. h. die Elektronen der äußersten Schale, um das Metallatom, wenn es sich um ein Übergangsmetall handelt, 18 beträgt. Diese Bevorzugung ist durch die besondere Stabilität dieser Metallkomplexe begründet.

**[0020]** Bei den Metallen M handelt es sich um die oben beschriebenen Metalle, wobei bevorzugt Cu als Cu (I), Ag als Ag(I), Au als Au(I), Zn als Zn(II), Sn als Sn(IV), Pb als Pb(IV), Ni als Ni(0), Pd als Pd(0) und Pt als Pt (0) vorliegt. Dabei bezeichnet der Wert in Klammern hinter dem Metall jeweils die Oxidationsstufe des Metalls. Bevorzugt sind die Metalle M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu(I), Ag(I), Ni(0), Pd(0) und Pt(0), besonders bevorzugt Cu(I) und Ag(I), ganz besonders bevorzugt Cu(I).

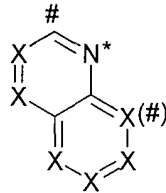
**[0021]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L1 ausgewählt aus den Gruppen gemäß den Formeln (3) bis (30):



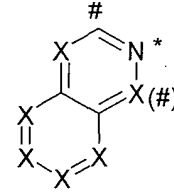
Formel (3)



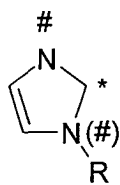
Formel (4)



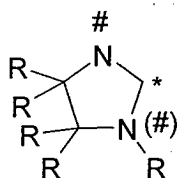
Formel (5)



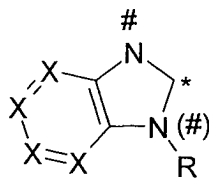
Formel (6)



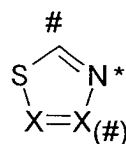
Formel (7)



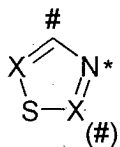
Formel (8)



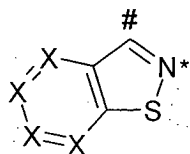
Formel (9)



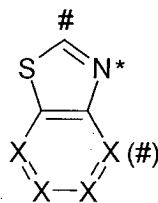
Formel (10)



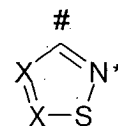
Formel (11)



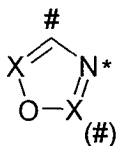
Formel (12)



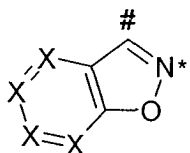
Formel (13)



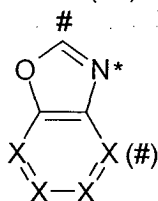
Formel (14)



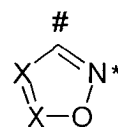
Formel (15)



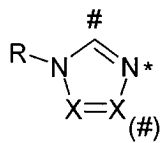
Formel (16)



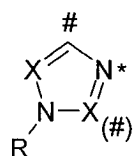
Formel (17)



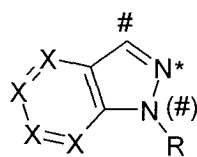
Formel (18)



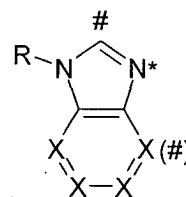
Formel (19)



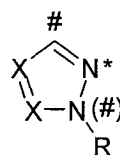
Formel (20)



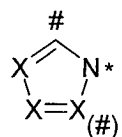
Formel (21)



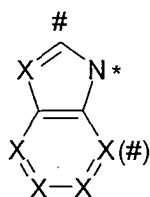
Formel (22)



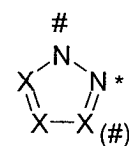
Formel (23)



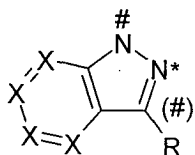
Formel (24)



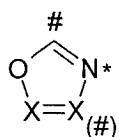
Formel (25)



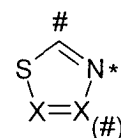
Formel (26)



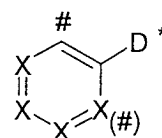
Formel (27)



Formel (28)



Formel (29)



Formel (30)

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

X steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N;

D steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, NR<sup>-</sup>, PR<sup>-</sup>, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, COO<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -C(=O)R, -CR(=NR) oder -N(=CR<sub>2</sub>).

**[0022]** 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 C. Dabei koordinieren die Gruppen der Formeln (3) bis (30) an das Metall M über die durch \* gekennzeichnete Position. Die durch # gekennzeichnete Position gibt die Position an, an der der Teilligand an Y bzw. an V gebunden ist. Die durch (#) gekennzeichnete Position gibt die Position an, an der der Teilligand gegebenenfalls an Y bzw. an L4 gebunden ist. Wenn eine solche weitere Bindung an Y bzw. an L4 vorhanden ist, steht das entsprechende Symbol X für C und in den Formeln (7), (8), (9), (21) und (23) ist keine Gruppe Ran den Stickstoff gebunden.

**[0023]** L2 und L3 sind definitionsgemäß koordinierende Gruppen, welche auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können und welche über Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Sauerstoff oder ein neutrales Kohlenstoffatom an M binden, wobei L2 und L3 auch gleich oder verschieden L1 sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind L2 und L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine koordinierende Gruppe, welche über Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an M bindet, oder sind gleich oder verschieden L1.

**[0024]** Bevorzugte koordinierende Gruppen, welche über Stickstoff an M binden, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-NR_2$ ,  $-NR^-$ ,  $-CR^1=NR^1$  und  $-N=C(R^1)_2$ , wobei R und  $R^1$  die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugt sind R und  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  bzw.  $R^2$  substituiert sein kann.

**[0025]** Bevorzugte koordinierende Gruppen, welche über Phosphor an M binden, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-PR_2$ ,  $-PR(OR)$  und  $P(OR)_2$ , wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist. Besonders bevorzugt ist R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

**[0026]** Bevorzugte koordinierende Gruppen, welche über Schwefel an M binden, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -S- oder -SR, wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist. Besonders bevorzugt ist R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann.

**[0027]** Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass L2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten L1 ist. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass L2 und L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten L1 sind.

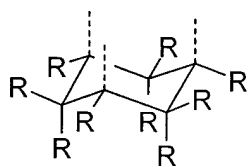
**[0028]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus  $CR_2$ , BR,  $SiR_2$ , NR, PR,  $P(=O)R$ , O oder S, besonders bevorzugt  $CR_2$ ,  $SiR_2$ , NR, O oder S, ganz besonders bevorzugt  $CR_2$ .

**[0029]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Index n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2. Dabei ist der Index n = 0 oder 1, insbesondere 0, dann bevorzugt, wenn die Gruppe V nicht an M koordiniert. Weiterhin ist n = 1 oder 2 insbesondere dann bevorzugt, wenn die Gruppe V an M koordiniert.

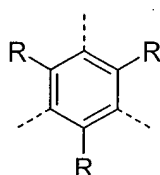
**[0030]** Die verbrückende Einheit V kann neutral oder einfach negativ oder einfach positiv geladen sein. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass insgesamt ein neutraler Komplex entsteht. So ist z. B. eine neutrale verbrückende Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein einwertiges Metallion  $M^+$  und drei neutrale und einen einfach negativen (Teil)Liganden L1, L2, L3 und L4 handelt. Weiterhin ist eine einfach negative verbrückende Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein einwertiges Metallion  $M^+$  und vier neutrale (Teil)Liganden L1, L2, L3 und L4 handelt. Weiterhin ist eine einfach positive verbrückende Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein einwertiges Metallion  $M^+$  und zwei einfach negative und zwei neutrale (Teil)Liganden L1, L2, L3 und L4 handelt. Entsprechendes gilt, wenn das Metallion eine andere Wertigkeit aufweist.

**[0031]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die verbrückende Einheit V ausgewählt aus B,  $BR^-$ , CR,  $CO^-$ , SiR, N,  $NR^+$ , P oder  $P(=O)$ ; oder V ist eine cyclische Gruppe gemäß einer der Formeln (31) bis (34),

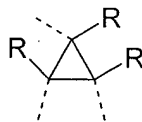




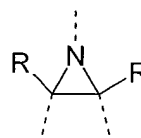
Formel (31)



Formel (32)



Formel (33)



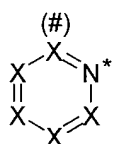
Formel (34)

wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L1, L2 und L3 bzw. zu Y andeuten.

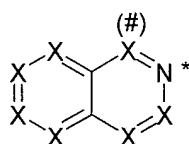
**[0032]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die verbrückende Einheit V ausgewählt aus CR, N, P oder P(=O); oder V ist eine cyclische Gruppe gemäß einer der oben genannten Formeln (31) bis (34).

**[0033]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L4 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyaniden, wie z. B. Methylisocyanid, Arylisocyaniden, wie z. B. Benzoisocyanid, 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, 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, Carbenen, insbesondere Arduengo Carbenen, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup>, Alkylacetylenen, wie z. B. Methyl-C≡C<sup>-</sup>, tert-Butyl-C≡C<sup>-</sup>, Arylacetylenen, wie z. B. Phenyl-C≡C<sup>-</sup>, 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, Amidinen, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-iso-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoacetat, Propionat, Benzoat, 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.

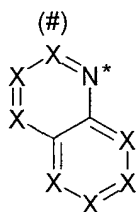
**[0034]** Bevorzugte Liganden L4 sind weiterhin die Liganden der folgenden Formeln (35) bis (61),



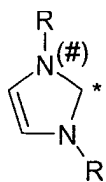
Formel (35)



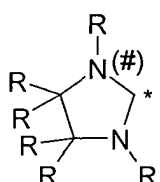
Formel (36)



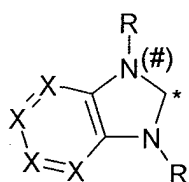
Formel (37)



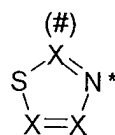
Formel (38)



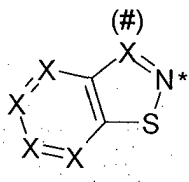
Formel (39)



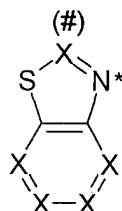
Formel (40)



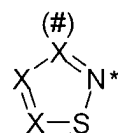
Formel (41)



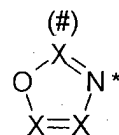
Formel (42)



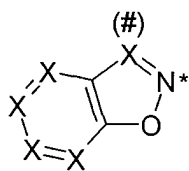
Formel (43)



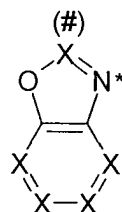
Formel (44)



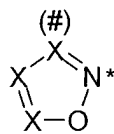
Formel (45)



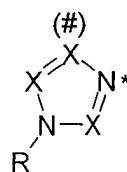
Formel (46)



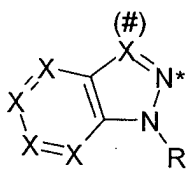
Formel (47)



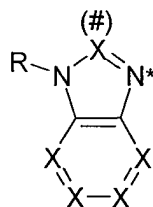
Formel (48)



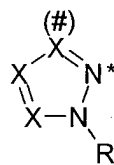
Formel (49)



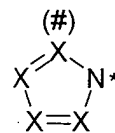
Formel (50)



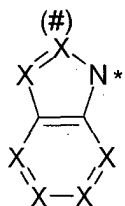
Formel (51)



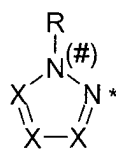
Formel (52)



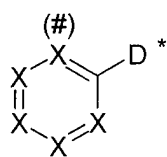
Formel (53)



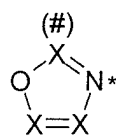
Formel (54)



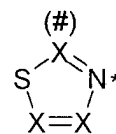
Formel (55)



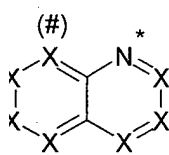
Formel (56)



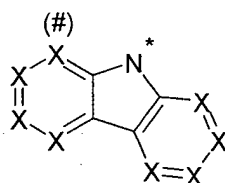
Formel (57)



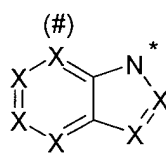
Formel (58)



Formel (59)



Formel (60)



Formel (61)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben und \* die Position der Koordination an M andeutet. Die durch (#) gekennzeichnete Position gibt die Position an, an der L4, gegebenenfalls über  $-(Y)_n^-$ , an einen der Teilliganden L1, L2 oder L3 gebunden sein kann. Wenn eine solche Bindung an Y bzw. an L1, L2 oder L3 vorhanden ist, steht das entsprechende Symbol X für C und in den Formeln (38), (39), (40) und (55) ist keine Gruppe R an den Stickstoff gebunden.

**[0035]** Bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) sind Strukturen, in denen die oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auftreten, also Strukturen, in denen gilt:

L1 ist ausgewählt aus den oben genannten Gruppen gemäß den Formeln (3) bis (30);

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-NR_2$ ,  $-NR^-$ ,  $-N=C(R^1)_2$ ,  $-PR_2$ ,  $-PR(OR)$ ,  $P(OR)_2$ ,  $-S^-$  und  $-SR$  oder L1;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus  $CR_2$ , BR,  $SiR_2$ , NR, PR,  $P(=O)R$ , O oder S,;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2;

V ist ausgewählt aus B,  $BR^-$ , CR,  $CO^-$ , SiR, N,  $NR^+$ , P oder  $P(=O)$ ; oder V ist eine cyclische Gruppe gemäß einer der oben genannten Formeln (31) bis (34);

L4 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Halogenphosphinen, Trialkylphosphinen, Triarylphosphinen, Alkylarylphosphine, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, neutralen oder anionischen stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid,  $F^-$ ,  $Cl^-$ , Br und I $^-$ , Alkylacetyliden, Arylacetyliden, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amiden, Carboxylaten oder Liganden der oben genannten Formeln (35) bis (61);

b ist gleich 1.

**[0036]** Besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) sind Strukturen, in denen gilt:

L1 ist ausgewählt aus den oben genannten Gruppen gemäß den Formeln (3) bis (30);

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten L1;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus  $CR_2$ ,  $SiR_2$ , NR, O oder S, bevorzugt  $CR_2$ ;

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

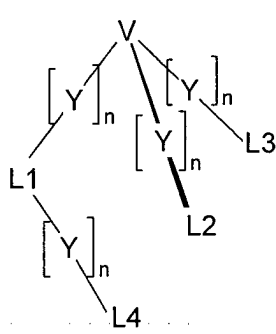
V ist ausgewählt aus CR,  $CO^-$ , N,  $NR^+$ , P oder  $P(=O)$ ; oder V ist eine cyclische Gruppe gemäß einer der oben genannten Formeln (31) bis (34);

L4 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Halogenphosphinen, Trialkylphosphinen, Triarylphosphinen, Alkylarylphosphine, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, neutralen oder anionischen stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid,  $F^-$ ,  $Cl^-$ , Br und I $^-$ , Alkylacetyliden, Arylacetyliden, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amiden, Carboxylaten oder Liganden der oben genannten Formeln (35) bis (61);

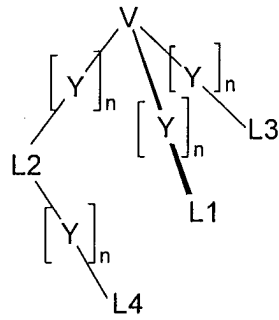
b ist gleich 1.

**[0037]** Die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben jeweils die oben genannten Bedeutungen.

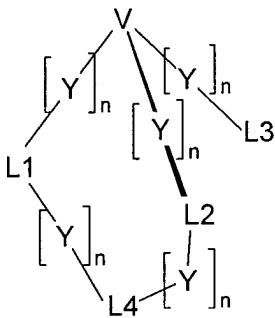
**[0038]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand L4 über eine direkte Bindung oder über eine Gruppe  $-(Y)_n^-$  mit mindestens einem der Teilliganden L1, L2 und/oder L3 verknüpft. Dadurch weist der Ligand L eine Struktur gemäß einer der Formeln (62) bis (66) auf, wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben:



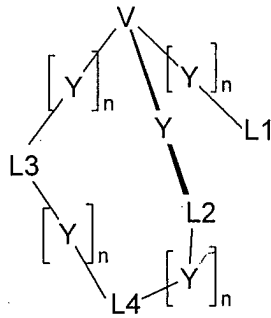
Formel (62)



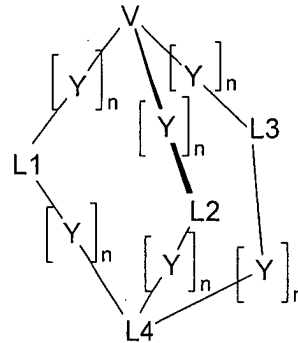
Formel (63)



Formel (64)



Formel (65)

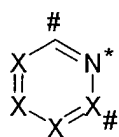


Formel (66)

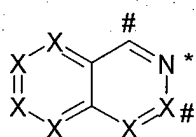
**[0039]** Dabei gelten für die oben genannten Strukturen der Formel (62) bis (66) dieselben Bevorzungen, wie oben für Strukturen der Formel (1) genannt.

**[0040]** Besonders bevorzugt ist der Teilligand L4 in Strukturen der Formel (62) oder (63) gleich oder verschieden definiert wie die obige Definition der Teilliganden L1 bis L3 bzw. wie oben die Strukturen (35) bis (61).

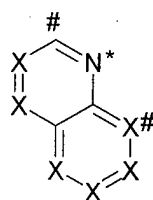
**[0041]** Besonders bevorzugt ist der Teilligand L4 in Strukturen der Formel (64) oder (65) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -NR-, -N-, -PR-, -P(OR)-, -S- oder Teilliganden der folgenden Formeln (67) bis (90),



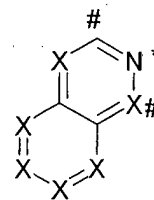
Formel (67)



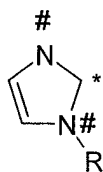
Formel (68)



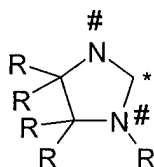
Formel (69)



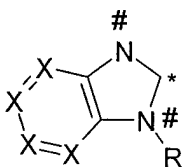
Formel (70)



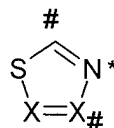
Formel (71)



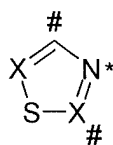
Formel (72)



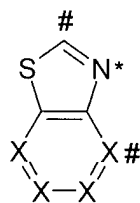
Formel (73)



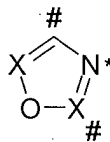
Formel (74)



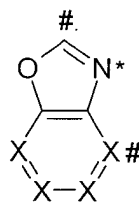
Formel (75)



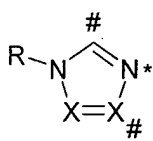
Formel (76)



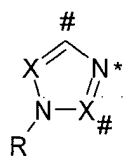
Formel (77)



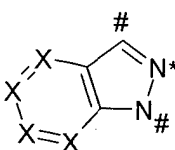
Formel (78)



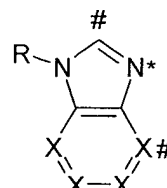
Formel (79)



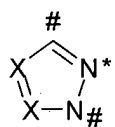
Formel (80)



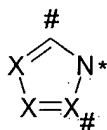
Formel (81)



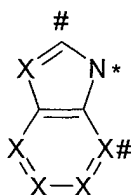
Formel (82)



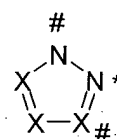
Formel (83)



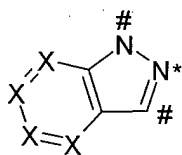
Formel (84)



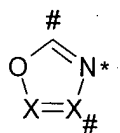
Formel (85)



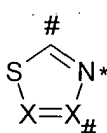
Formel (86)



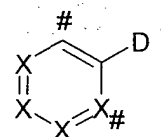
Formel (87)



Formel (88)



Formel (89)



Formel (90)

wobei die verwendeten Symbole dieselben Bedeutungen haben, wie oben beschrieben.

**[0042]** Besonders bevorzugt ist der Teilligand L4 in Strukturen der Formel (66) N oder P.

**[0043]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (62) bis (66) bzw. gemäß den oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen, in denen R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H, D, F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 6 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>, O oder S ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe mit 10 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme steht; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt steht das Symbol R in diesen Verbindungen, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für H, D, F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen oder ein aromatisches Ringsystem mit 12 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

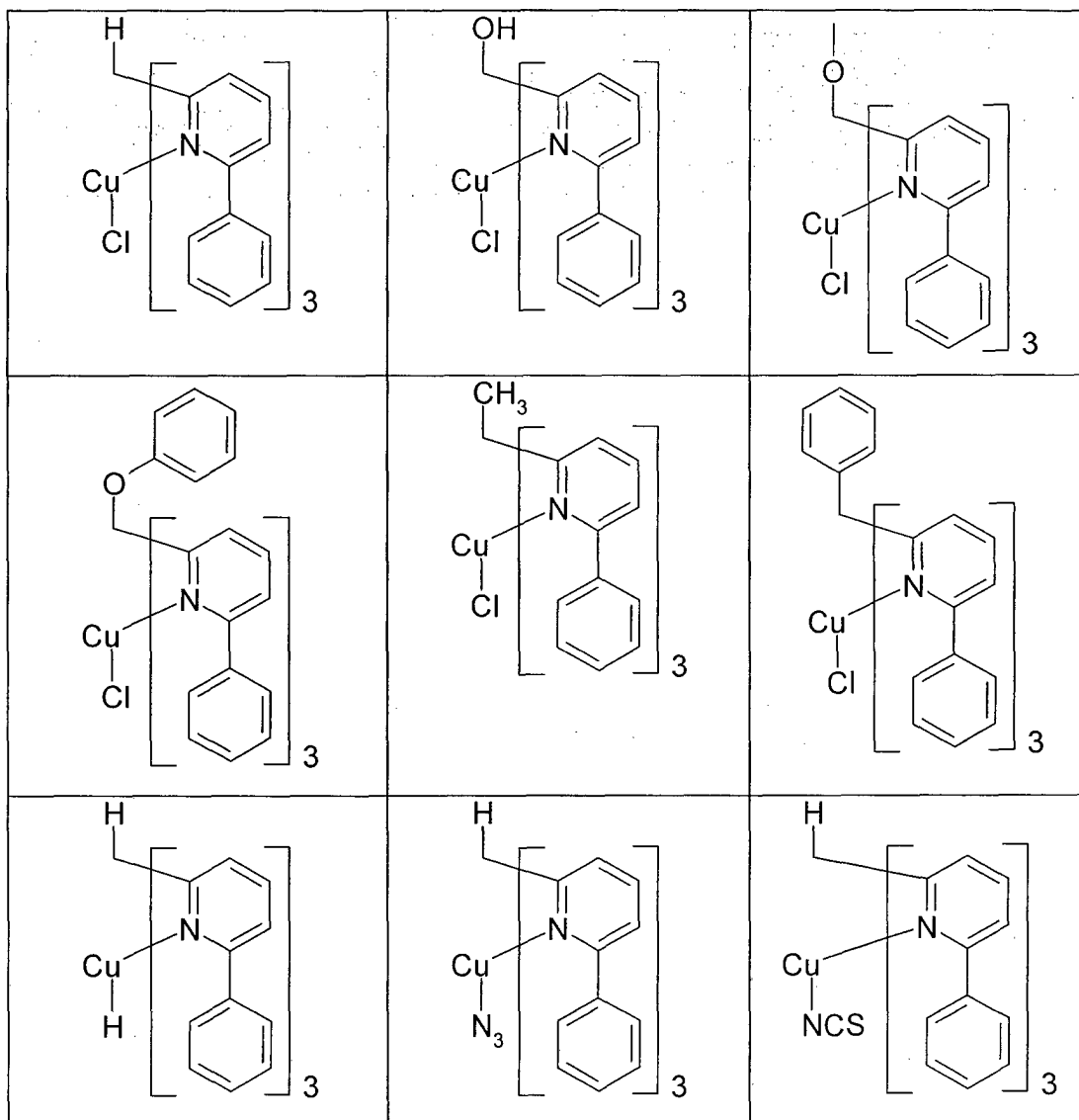
**[0044]** Weiterhin bevorzugt sind symmetrische Verbindungen, insbesondere Verbindungen, in denen die Teilliganden L1 und L2 gleich sind und auch gleich substituiert sind oder in denen die Teilliganden L1, L2 und L3 gleich sind und auch gleich substituiert sind.

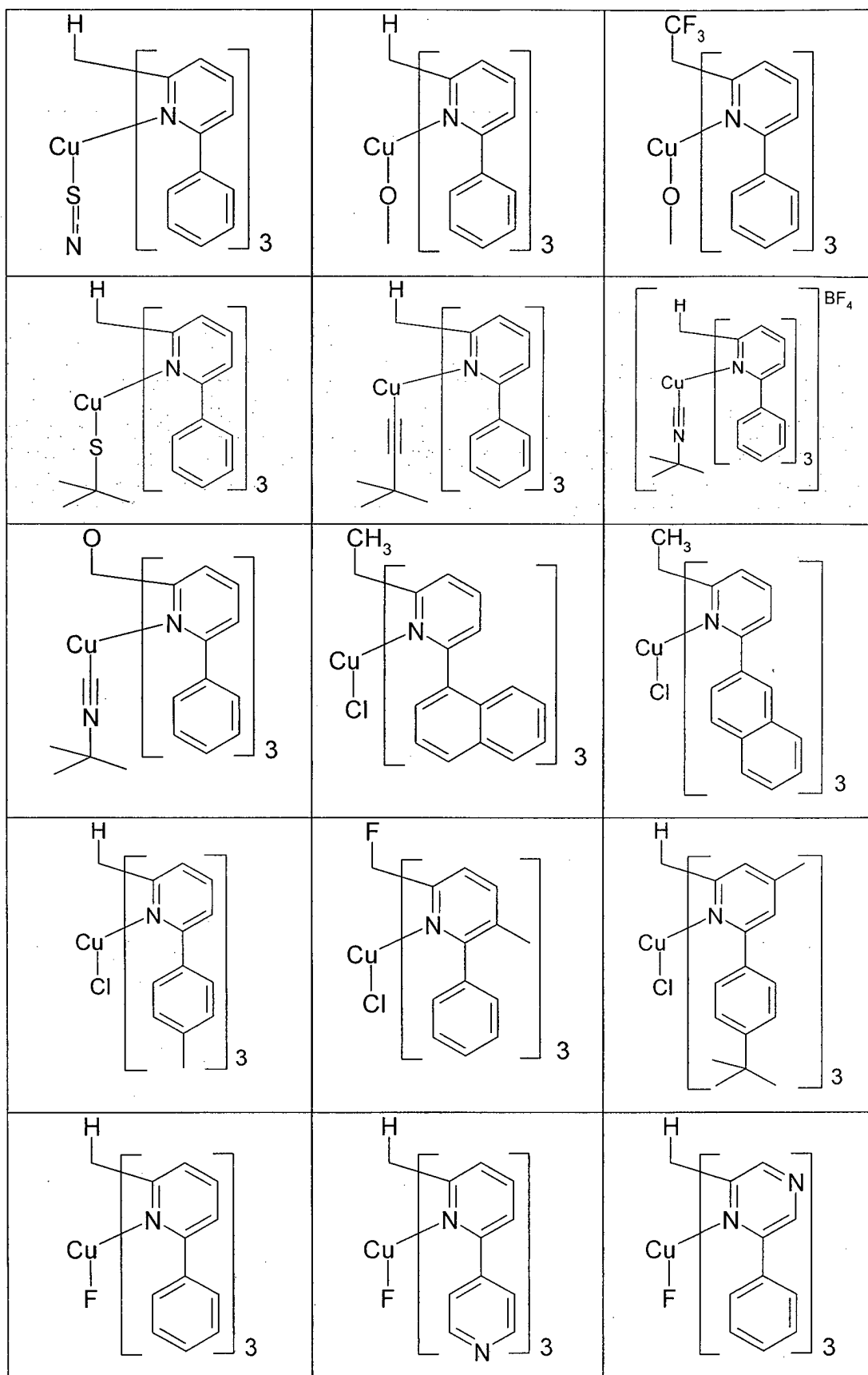
**[0045]** Die Komplexe gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (62) bis (66) bzw. gemäß den oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, wobei sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt haben.

**[0046]** Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Komplexe gemäß Formel (1) durch Umsetzung der Liganden L gemäß Formel (2) mit Metallsalzen bzw. Metallkomplexen des entsprechenden Metalls M. Beispiele für geeignete Kupferverbindungen sind CuF, CuCl, CuBr, CuI, Cu(OAc), Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) oder Cu(CH<sub>3</sub>CN)PF<sub>6</sub>. Beispiele für geeignete Goldverbindungen sind AuHal·SR<sub>2</sub>, wobei Hal für ein Halogenid steht und R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen.

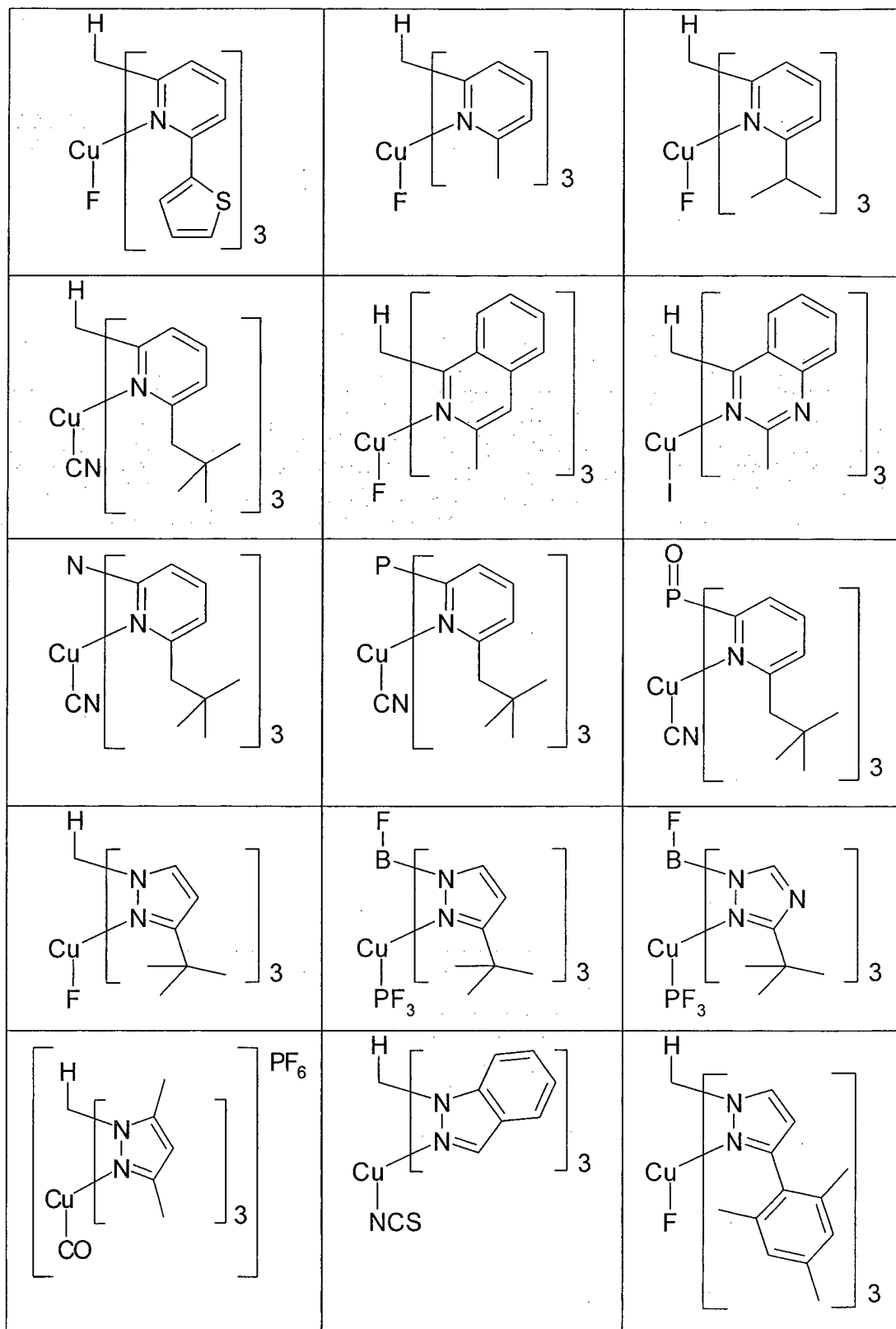
**[0047]** Die Synthese kann auch thermisch, photochemisch oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Durch diese Verfahren lassen sich die Komplexe in hoher Reinheit, bevorzugt in einer Reinheit von > 99% nach <sup>1</sup>H-NMR oder HPLC, erhalten.

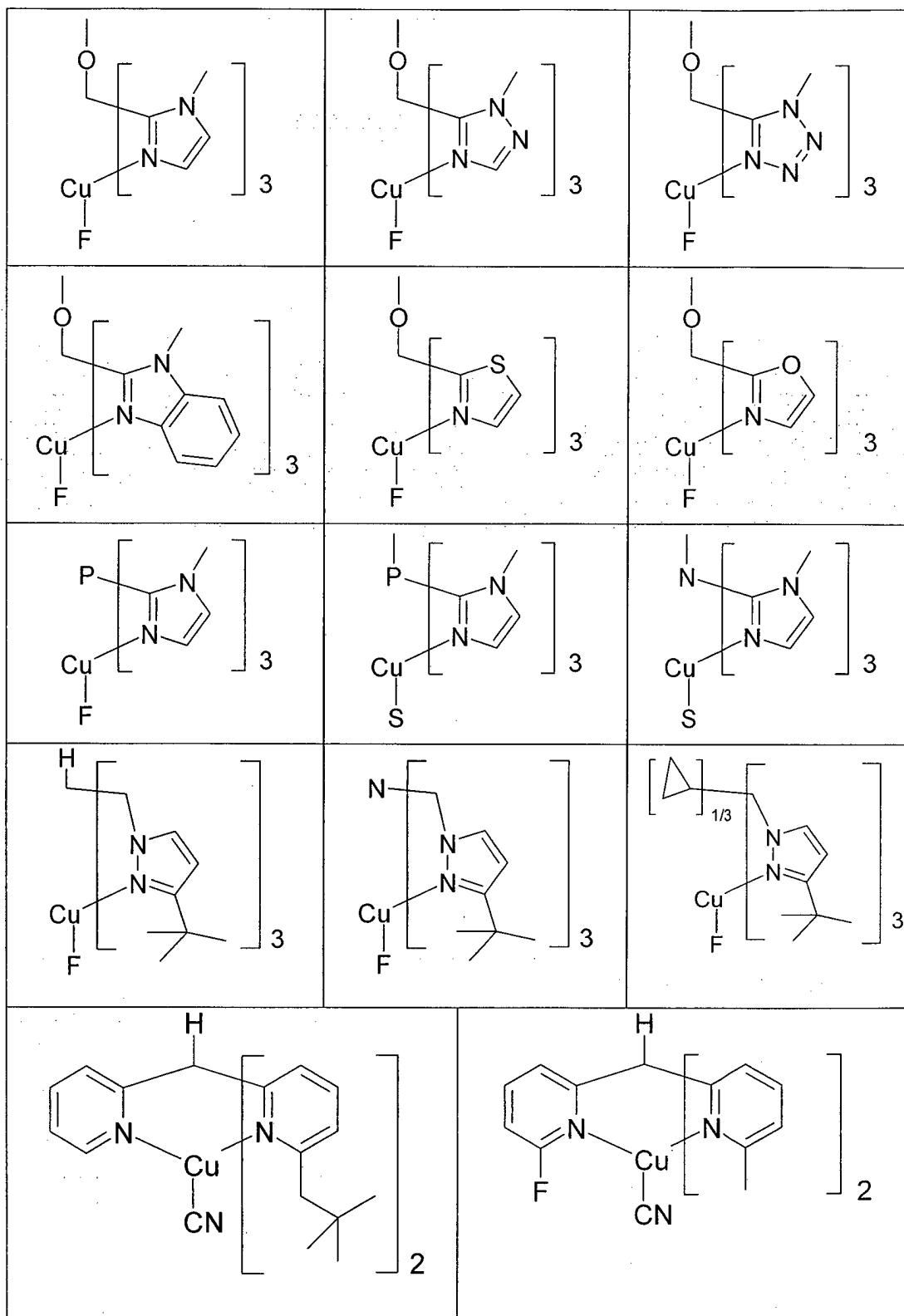
**[0048]** Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen. Diese Komplexe lassen sich unter anderem mit den oben erläuterten Synthesemethoden herstellen.

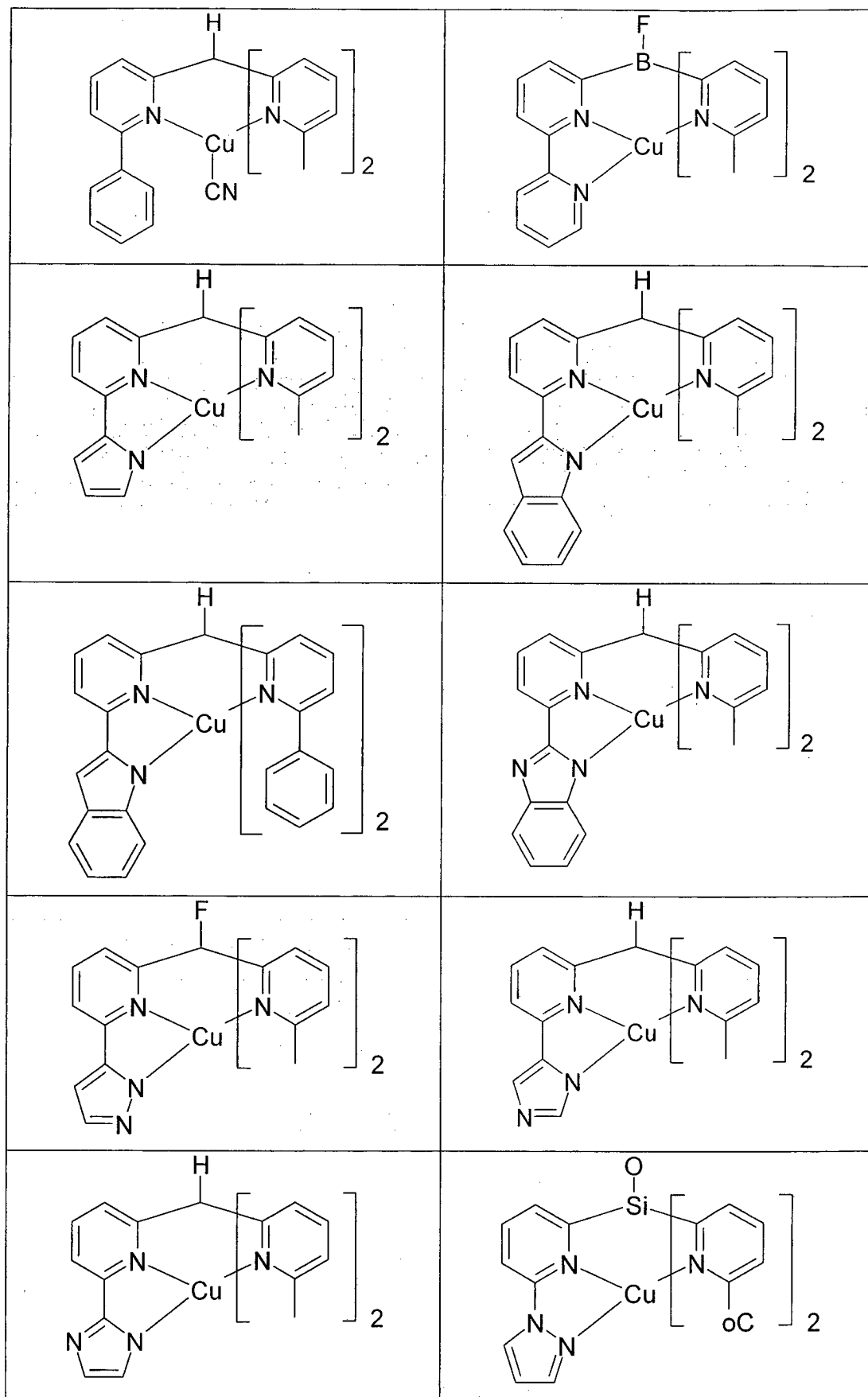


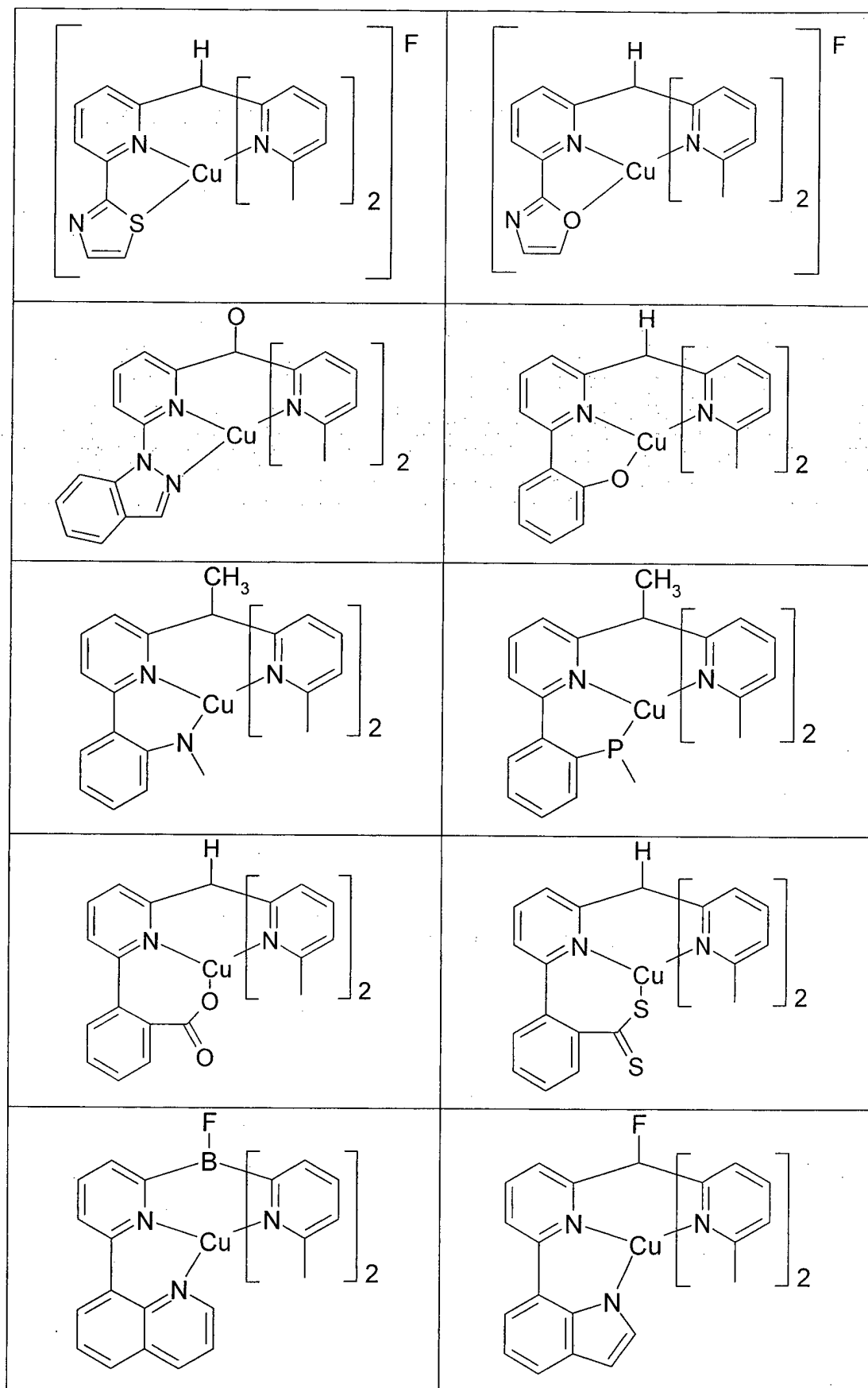


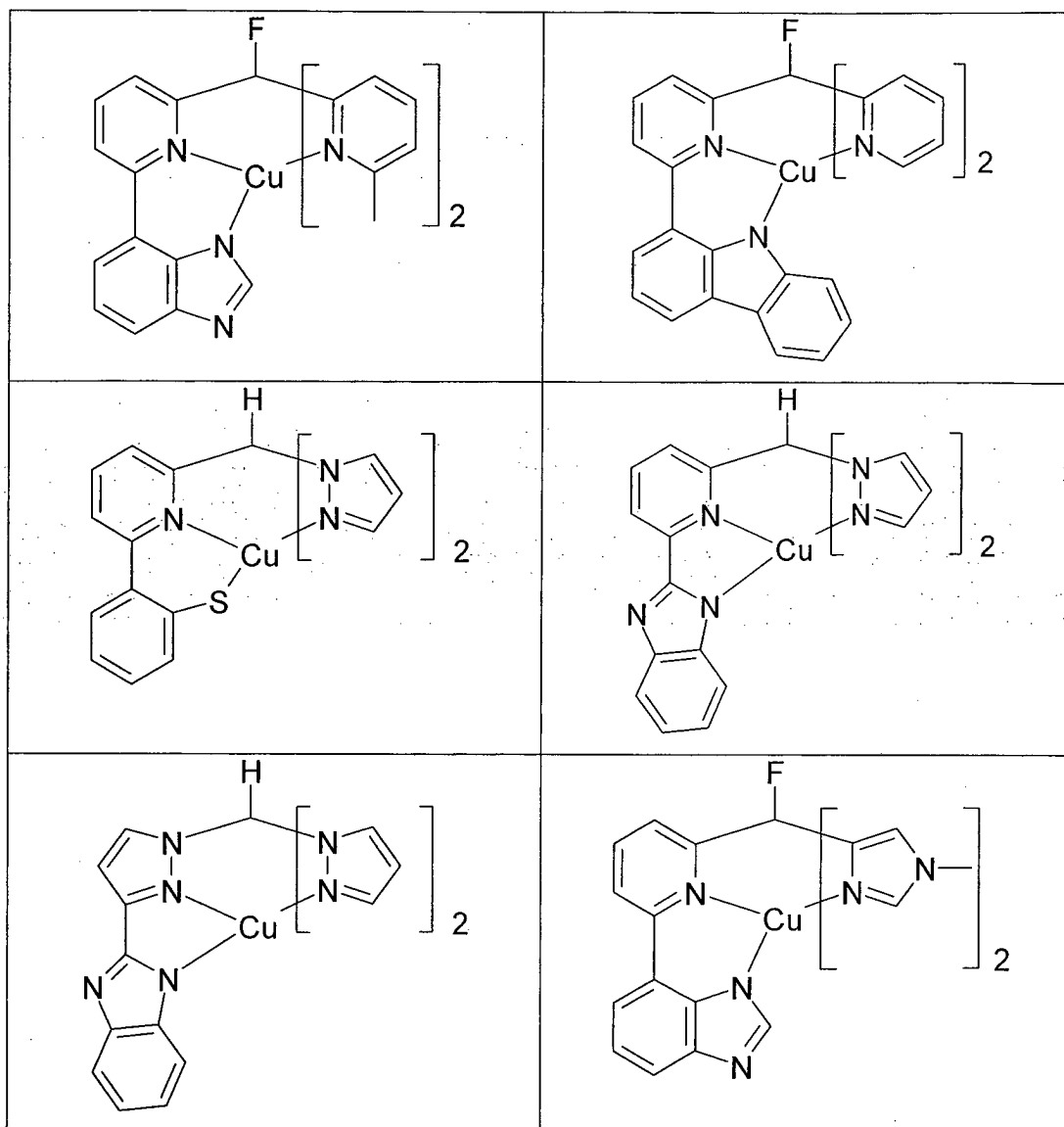












**[0049]** Die oben beschriebenen Komplexe werden erfindungsgemäß als aktive Komponente in elektronischen Vorrichtungen verwendet, wie z. B. organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser).

**[0050]** Aktive Komponenten sind beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblokkiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Für diese Funktionen zeigen die Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen besonders gute Eigenschaften, insbesondere als Emissionsmaterial, wie vorne schon erläutert und im Folgenden noch näher ausgeführt wird.

**[0051]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die elektronische Vorrichtung daher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 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), insbesondere aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1). Bevorzugt sind elektronische Vorrichtungen, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen.

**[0052]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layer). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

**[0053]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme (drei emittierende Schichten), wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

**[0054]** Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen 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) bzw. den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

**[0055]** Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen, welche einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr dieser Materialien eingesetzt werden können, sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 033 943.1, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10 2009 023 155.2 und DE 10 2009 031 021.5, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen DE 10 2008 036 982.9 und DE 10 2009 048 791.3, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder gemäß WO 09/062578, Diaza- oder Tetraazasilolderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2008 056 688.8, oder Diazaphospholderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 022 858.6.

**[0056]** Es können auch zwei oder mehr lumineszierende Metallkomplexe eingesetzt werden, wobei der kürzerwellig emittierende Metallkomplex als Co-Host für den längerwellig emittierenden Metallkomplex dient.

**[0057]** Es kann weiterhin auch bevorzugt sein, ein ladungstransportierendes Hostmaterial zusammen mit einem Hostmaterial, welches nicht am Ladungstransport beteiligt ist, einzusetzen, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10 2009 014 513.3.

**[0058]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, gilt hierfür das oben ausgeführte. Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Aus-

führungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Materialien eingesetzt.

**[0059]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein.

**[0060]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- bzw. -injektionsschicht und/oder als Elektronenblockiermaterial in einer Elektronenblockierschicht eingesetzt. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein.

**[0061]** 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  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

**[0062]** Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

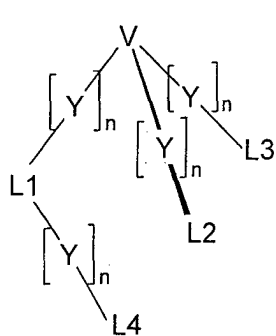
**[0063]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

**[0064]** Ebenso möglich sind Hybridverfahren, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden.

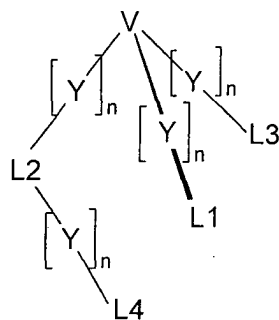
**[0065]** Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf elektronische Vorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

**[0066]** Die oben genannten bevorzugten Verbindungen, in denen der Ligand L4 mit mindestens einem der Teilliganden L1, L2 und/oder L3 verknüpft ist, sind neu und sind daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

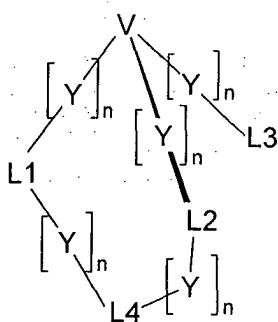
**[0067]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Verbindung gemäß einer der Formeln (62) bis (66),



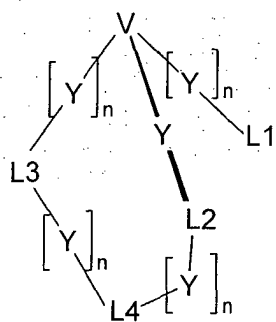
Formel (62)



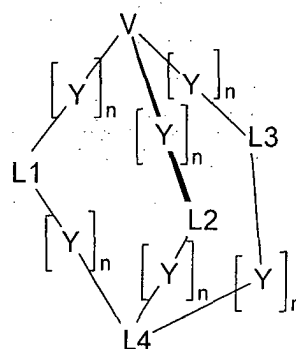
Formel (63)



Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Ausführungsformen sind dabei die bereits oben aufgeführten Ausführungsformen der Erfindung.

**[0068]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung gemäß einer der Formeln (62) bis (66) in einer elektronischen Vorrichtung.

**[0069]** Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen und die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Im Gegensatz zu vielen Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine hohe Lebensdauer auf.
3. Es sind blau lumineszierende Komplexe zugänglich, welche bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine hohe Lebensdauer aufweisen. Dies ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik, da bislang blau lumineszierende Metallkomplexe nur mit schlechten Farbkoordinaten und insbesondere einer sehr schlechten Lebensdauer zugänglich waren.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven.
5. Die Verbindungen gemäß Formel (1) basieren nicht auf dem seltenen Metall Iridium, was zur Ressourcenschonung dieses Metalls beiträgt.
6. Da es sich nicht um ortho-metallierte Komplexe handelt, sind die Komplexe gemäß Formel (1) bzw. gemäß der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen gut und in hohen Ausbeuten und hohen Reinheiten synthetisch zugänglich.

**[0070]** Die oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

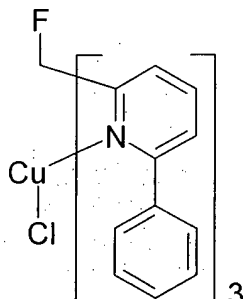
**[0071]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden und so die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.



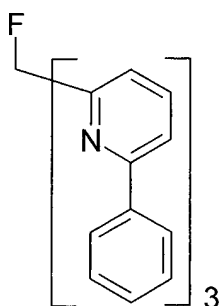
## Beispiele:

**[0072]** Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

## Beispiel 1: Cu-Komplex 1



## A): Tris(6-phenyl-pyridin-2-yl)fluormethan



**[0073]** Eine Mischung von 50.2 g (100 mmol) Tris(6-brom-pyridin-2-yl)fluormethan [760177-68-2], 61.0 g (500 mmol) Phenylboronsäure, 58.1 g (1 mol) Kaliumfluorid, wasserfrei in 1000 ml THF wird mit 809 mg (4 mmol) Tris-tert-butyl-phosphin und dann 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser versetzt, die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase wird über Celite filtriert und zur Trockene eingedunstet. Der so erhaltene Feststoff wird zweimal aus Chloroform (ca. 50 ml) unter Zusatz von Ethanol (ca. 200 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 38.5 g (78 mmol), 78%, 99.0%ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

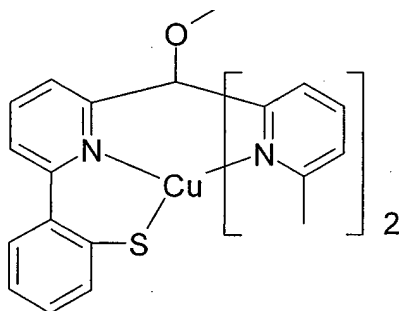
## B): Cu-Komplex 1

**[0074]** Eine Mischung von 4.9 g (10 mmol) Tris(6-phenyl-pyridin-2-yl)fluormethan, 1.0 g (10 mmol) Kupfer(I)chlorid in 50 ml THF wird 24 h bei 60°C gerührt. Man engt die Reaktionsmischung im Vakuum auf ein Volumen von 5 ml ein, gibt 20 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 3.9 g (6.6 mmol), 66%, 99.5%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

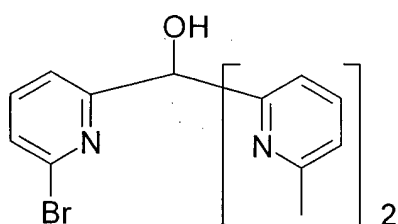
**[0075]** Analog werden durch Einsatz der entsprechenden Cu-Salze folgende Verbindungen erhalten (Tabelle).

Bsp.-Nr.	Cu(I)-Salz	Komplex	Ausbeute [%]
Cu-Komplex 2	CuBr		61
Cu-Komplex 3	CuI		66
Cu-Komplex 4	CuCN		73
Cu-Komplex 5	CuSCH <sub>3</sub> [4856-13-7]		56
Cu-Komplex 6	Cu $\equiv$ CH <sub>3</sub> [30645-13-7]		43

## Beispiel 7: Cu-Komplex 7

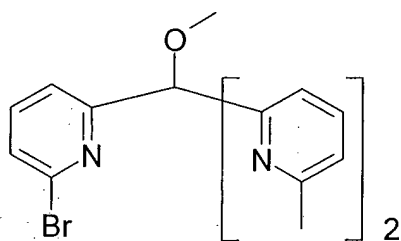


A): (6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methanol



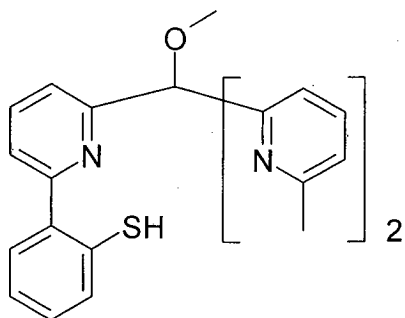
**[0076]** Eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Suspension von 26.1 g (110 mmol) 2,6-Dibrompyridin in 150 ml Diethylether wird tropfenweise mit 40.0 ml (100 mmol) n-Butyllithium (2.5 N) versetzt und so lange bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, bis eine gelbe Lösung entsteht. Diese Lösung wird tropfenweise mit 200 ml Diethylether verdünnt und dann unter gutem Rühren auf ein Mal mit einer Lösung von 23.3 g (110 mmol) Bis(6-methyl-2-pyridinyl)-methanon in 80 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf  $0^{\circ}\text{C}$  gibt man tropfenweise ein Gemisch aus 50 ml Wasser und 6 ml Eisessig zu, saugt dann vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 25 ml Diethylether und einmal mit 25 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 17.8 g (48 mmol), 48%, 98%ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

B): (6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methoxy-methan



**[0077]** Eine Suspension von 1.4 g (60 mmol) Natriumhydrid in 50 ml DMF wird bei  $40^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 18.5 g (50 mmol) (6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methanol in 50 ml DMF versetzt und 30 min. nachgerührt. Dann gibt man ein Gemisch von 8.5 g (60 mmol) Methyljodid und 10 ml DMF zu, rührt 20 h bei Raumtemperatur nach, gibt tropfenweise 5 ml Ethanol zu, verdünnt mit 500 ml Dichlormethan, wäscht die org. Phase fünfmal mit je 300 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und zieht dann das Lösungsmittel im Vakuum komplett ab. Der Rückstand wird aus Ethanol unter Zusatz von wenig Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute: 16.5 g (43 mmol), 86%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

C): (6-(Phenyl-2-thiol)-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methoxymethan

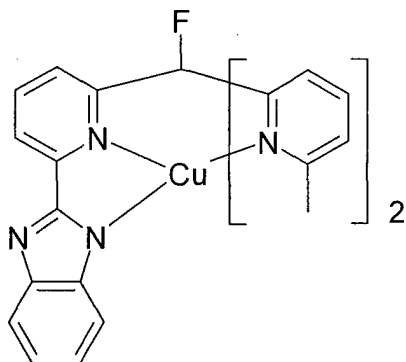


**[0078]** Eine Mischung von 38.4 g (100 mmol) (6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methoxy-methan, 41.9 g (130 mmol) [2-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl]thio]phenyl-boronsäure-di-iso-propylester [620988-03-6], 19.2 g (330 mol) Kaliumfluorid (wasserfrei) in 500 ml THF wird mit 405 mg (2 mmol) Tris-tert-butyl-phosphin und dann mit 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser und 15 ml Eisessig versetzt, die Mischung wird 2 h bei 50°C gerührt, die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase wird über Celite filtriert und zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene Feststoff wird aus Aceton (20 ml) unter Zusatz von Ethanol (150 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 27.3 g (66 mmol), 66%, 99.0%ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

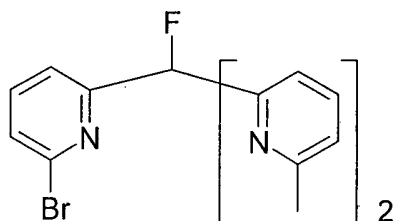
D): Cu-Komplex 7

**[0079]** Eine Lösung von 4.1 g (10 mmol) (6-(Phenyl-2-thiol)-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methoxy-methan in 50 ml THF wird mit 10.0 ml (10 mmol) Natriummethanolat-Lösung, 1 N in Methanol, versetzt und 1 h bei 40°C gerührt. Dann gibt man 1.0 g (10 mmol) Kupfer(I)chlorid fest zu und rührt weitere 24 h nach. Man engt die Reaktionsmischung im Vakuum auf ein Volumen von 5 ml ein, gibt 50 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Nach zweimaliger Umkristallisation aus DMSO/iso-Propanol wird im Hochvakuum ( $p = 1 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 320^\circ\text{C}$ ) sublimiert. Ausbeute: 3.4 g (7.0 mmol), 71%, 99.8%ig nach HPLC.

Beispiel 8: Cu-Komplex 8



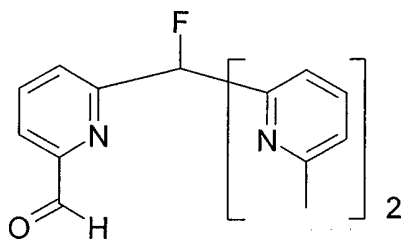
A): (6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)fluormethan



**[0080]** Eine Lösung von 37.0 g (100 mmol) (6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)methanol in 300 ml Chloroform wird unter Rühren mit 46.6 g (350 mmol) Dimethylaminoschwefeltrifluorid versetzt und dann 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten und Abkühlen der Reaktionsmischung auf + 5°C gibt man eine Lösung von 65 g Natriumhydroxid in 500 ml Wasser zu langsam (Achtung: exotherm!), rührt 30 min. nach, trennt die

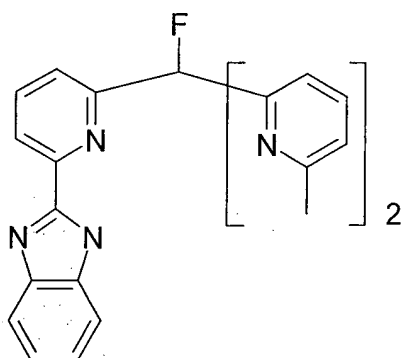
wässrige Phase ab und trocknet die organische Phase über Calciumchlorid. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man das Öl in 100 ml heißem Methanol auf, saugt nach Erkalten vom farblosen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 30 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 33.1 g (8.9 mmol), 89%, 97%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

B): (6-Formyl-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)fluormethan



**[0081]** Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 16.6 g (50 mmol) 6-Brom-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)fluormethan in 200 ml THF wird zügig mit 20 ml (50 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 N in Hexan) versetzt und 10 min. bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Dann gibt man 4.4 g (60 mmol) DMF in 10 ml THF auf ein Mal zu, rührt 30 min. nach und lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Man gibt 55 ml 1 N Salzsäure zu, rührt 1 h nach und engt im Vakuum zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, wäscht mit 100 ml 1 N Natronlauge und dann mit 100 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, engt die organische Phase im Vakuum auf ca. 30 ml ein, gibt 100 ml iso-Propanol zu, rührt 1 h nach, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen mit Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 10.3 g (32 mmol), 64%, 95.0%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

C): (6-(Benzimidazol-2-yl)-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)fluormethan

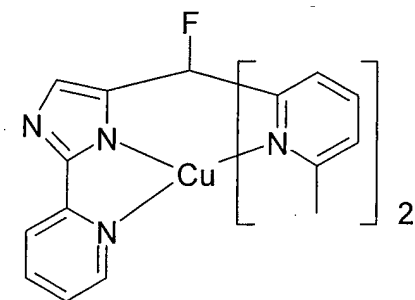


**[0082]** Eine Suspension von 12.0 g Kieselgel in 50 ml Dichlormethan wird tropfenweise mit 3.0 ml Thionylchlorid versetzt und dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend tropft man eine Lösung von 6.4 g (20 mmol) (6-Formyl-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)fluormethan und 2.4 g (22 mmol) *o*-Phenylendiamin zu und rührt 6 h bei nach. Man versetzt mit 50 ml Dichlormethan und 50 ml Ethanol, saugt über Kieselgel ab, wäscht dieses mit Dichlormethan nach, engt die organische Phase im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus ca. 50 ml Ethanol unter Zusatz von 5 ml Triethylamin um. Ausbeute: 4.9 g (12 mmol), 60%, 99.0%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

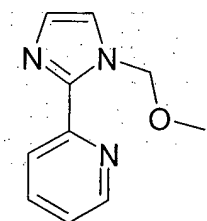
D): Cu-Komplex 8

**[0083]** Eine Mischung von 4.1 g (10 mmol) (6-(Benzimidazol-2-yl)-pyridin-2-yl)-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)fluormethan und 1.0 g (10 mmol) Kupfer(I)chlorid in 50 ml THF wird mit 1.3 g (10 mmol) Diisopropylethylamin versetzt und 24 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Man engt die Reaktionsmischung im Vakuum auf ein Volumen von 5 ml ein, gibt 30 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Acetonitril wird im Hochvakuum ( $p = 1 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 310^\circ\text{C}$ ) sublimiert. Ausbeute: 3.3 g (7.0 mmol), 70%, 99.9%-ig nach HPLC.

## Beispiel 9: Cu-Komplex 9

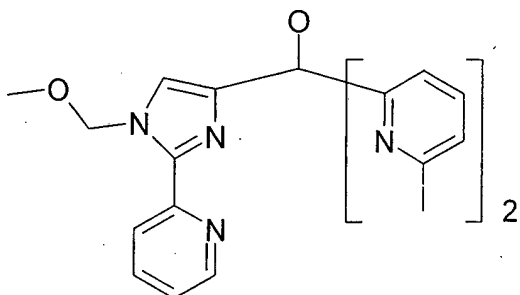


A): 2-(1-Methoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyridin



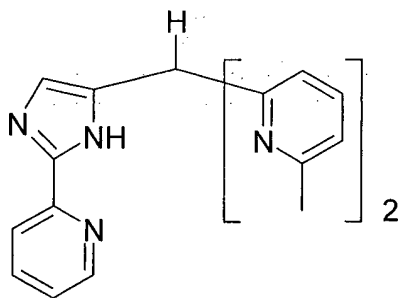
**[0084]** Zu einer Lösung von 400.0 g (10 mol) Natriumhydroxid in 400 ml Wasser gibt man unter gutem Rühren bei Raumtemperatur 600 ml Toluol, 84.2 g (580 mmol) 1H-Imidazol-2-yl-pyridin [18653-75-3] und 14.8 g (40 mmol) Tetrabutylammoniumbromid zu, tropft dann ein Gemisch von 50.0 g (621 mmol) Chiormethyl-methyl-ether und 100 ml Toluol langsam zu, und rührt 16 h bei Raumtemperatur nach. Man erweitert die Reaktionsmischung mit 800 ml Toluol und 800 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, trocknet diese über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Ausbeute: 99.0 g (90 mmol), 98%, 96%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

B): Bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)-(1-methoxymethyl-2-pyridin-2-yl-3H-imidazol-4-yl)methanol



**[0085]** Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 18.9 g (100 mmol) 2-(1-Methoxymethyl-1H-imidazol-2-yl)-pyridin in 500 ml THF wird tropfenweise mit 40 ml (100 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt und 30 min. nachgerührt. Anschließend gibt man eine Lösung von 21.2 g (100 mmol) Bis(6-methyl-2-pyridinyl)-methanon in 50 ml THF auf ein Mal zu und lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Zugabe eines Gemischs von 100 ml Wasser und 6.0 ml Eisessig rührt man 1 h nach, trennt dann die organische Phase ab, trocknet diese über Kaliumcarbonat und engt dann im Vakuum zur Trockene ein. Ausbeute: 23.0 g (57 mmol), 57%, 95.0%-ig nach  $^1\text{H-NMR}$ .

C): Bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)-(2-pyridin-2-yl-3H-imidazol-4-yl)methan

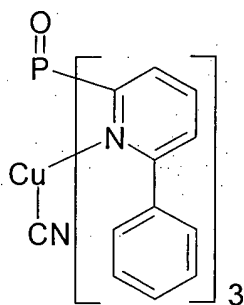


**[0086]** 20.1 g (50 mmol) Bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)-(1-methoxymethyl-2-pyridin-2-yl-3H-imidazol-4-yl)methan werden in 300 ml Eisessig suspendiert. Man versetzt die Suspension mit 20 ml wässriger hypophosphoriger Säure (50 Gew.-%ig) und 40 ml wässriger Iodwasserstoffsäure (57 Gew.-%ig) und rührt die Reaktionsmischung 24 h bei 80°C. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 20 ml Eisessig und dreimal mit je 20 ml Methanol. Man suspendiert den Feststoff in 300 ml Dichlormethan, gibt 100 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und dann 50 ml Ammoniaklösung zu, rührt, bis sich der Feststoff gelöst hat, trennt die organische Phase ab, wäscht diese mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und engt dann im Vakuum ein. Der Rückstand wird zweimal aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute: 10.9 g (32 mmol), 64%, 99.0%-ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

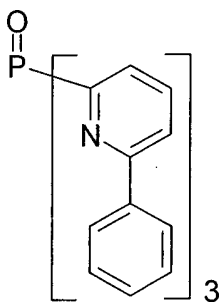
D): Cu-Komplex 9

**[0087]** Eine Mischung von 3.4 g (10 mmol) Bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)-(2-pyridin-2-yl-3H-imidazol-4-yl)methan und 1.0 g (10 mmol) Kupfer(I)chlorid in 50 ml THF wird mit 1.3 g (10 mmol) Diisopropylethylamin versetzt und 24 h bei 40°C gerührt. Man engt die Reaktionsmischung im Vakuum auf ein Volumen von 5 ml ein, gibt 30 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Nach zweimaliger Umkristallisation aus DMF/EtOH wird im Hochvakuum ( $p = 1 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 320^\circ\text{C}$ ) sublimiert. Ausbeute: 2.1 g (5.2 mmol), 52%, 99.8%-ig nach HPLC.

Beispiel 10: Cu-Komplex 10



A): Tris(6-phenyl-pyridin-2-yl)phosphinoxid



**[0088]** Eine Mischung von 51.8 g (100 mmol) Tris(6-brom-pyridin-2-yl)phosphinoxid [197776-47-9], 61.0 g (500 mmol) Phenylboronsäure, 58.1 g (1 mol) Kaliumfluorid (wasserfrei) in 1000 ml THF wird mit 809 mg (4 mmol) Tris-tert-butyl-phosphin und dann 674 g (3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser versetzt, die wässrige

Phase wird abgetrennt, die organische Phase wird über Celite filtriert und zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene Feststoff wird aus Chloroform (50 ml) unter Zusatz von Ethanol (250 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 38.4 g (75 mmol), 75%, 99.0%-ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

## B): Cu-Komplex 10

**[0089]** Eine Mischung von 5.1 g (10 mmol) Tris(6-phenyl-pyridin-2-yl)phosphinoxid und 891 mg (10 mmol) Kupfer(I)cyanid in 50 ml THF wird 24 h bei 60°C gerührt. Man engt die Reaktionsmischung im Vakuum auf ein Volumen von 5 ml ein, gibt 20 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 3.7 g (6.2 mmol), 62%, 99.0%-ig nach <sup>1</sup>H-NMR.

Beispiel 11: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aus der Gasphase

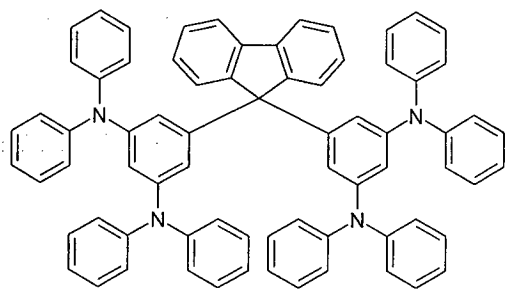
**[0090]** Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

**[0091]** Dabei wird der folgende Device-Aufbau verwendet:

Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolylamino)spiro-9,9'-bifluoren
Lochtransportschicht (HTL1)	5 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
Elektronenblockierschicht (EBL)	EBL1, 10 nm oder EBL2, 10 nm
Emissionsschicht (EML)	Matrix M1, M2, M3 oder M4 oder Kombinationen davon, 40 nm; Emitter: 10 Vol.-% Dotierung; Verbindungen: s. Tabelle 1.
Elektronenleiter (ETL)	20 nm BA1q
Kathode	1 nm LiF, darauf 100 nm Al.

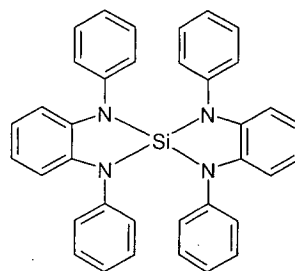
**[0092]** Die Strukturen von EBL, M und TEB sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.





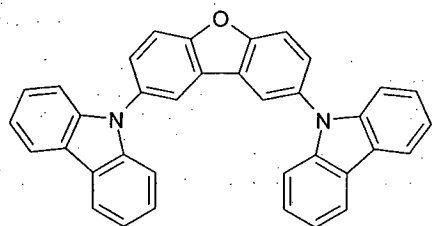
EBL1

DE10200817591.9



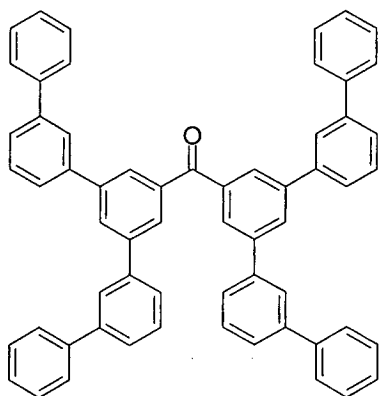
EBL2 / M1

DE10200856688.8



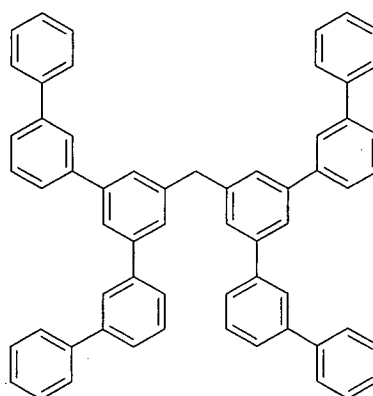
M2

CAS [913737-84-5]



M3

DE102008033943.1



M4

DE102008033943.1

**[0093]** Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die externe Quanteneffizienz (gemessen in %) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien) bestimmt.

Tabelle 1: Device-Ergebnisse

Bsp.	EBL	Matrix Emitter	EQE bei 100 cd/m <sup>2</sup> [%]	Spannung bei 100 cd/m <sup>2</sup> [V]	CIE x/y
12	EBL1	M3 Cu-Komplex 7	7.8	6.3	0.24/0.62
13	EBL1	M1 (40%) M3 (50%) Cu-Komplex 7	6.8	5.7	0.25/0.59
14	EBL2	M3 Cu-Komplex 8	9.5	5.5	0.17/0.46

15	EBL2	M3 (50%) M4 (40%) Cu-Komplex 8	8.9	5.8	0.19/0.48
16	EBL2	M3 Bsp. 27 Cu-Komplex 9	7.5	6.1	0,17/0.39
17	EBL1	M2 Cu-Komplex 9	8.3	7.4	0.17/0.38

Beispiel 18: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aus Lösung

**[0094]** Die Herstellung von LEDs erfolgt nach dem im Folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses muss natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst werden.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der OLEDs:

**[0095]** 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 A2). Im vorliegenden Fall werden die erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit den aufgeführten Matrixmaterialien oder Matrixmatrialkombinationen in Toluol, Chlorbenzol oder DMF gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 10 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll.

**[0096]** Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen])
Matrix + Emitter	80 nm, 5 Gew.-% Emitterkonzentration (aus Toluol, Chlorbenzol oder DMF aufgeschleudert),
Ba/Ag	10 nm Ba/150 nm Ag als Kathode.

**[0097]** Strukturierte ITO-Substrate und das Material für die sogenannte Pufferschicht (PEDOT, eigentlich PEDOT:PSS) sind käuflich erhältlich (ITO von Technoprint und anderen, PEDOT:PSS als wässrige Dispersion Clevios Baytron P von H. C. Starck). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 120°C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium und Aluminium im Vakuum aufgedampft. Die lösungsprozessierten Devices werden standardmäßig charakterisiert, die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert. In Tabelle 2 sind die Effizienz und die Spannung bei 100 cd/m<sup>2</sup> sowie die Farbe aufgeführt.

Tabelle 2: Device-Ergebnisse

Bsp.	Matrix Emitter	EQE bei 100 cd/m <sup>2</sup> [%]	Spannung bei 100 cd/m <sup>2</sup> [V]	CIE x/y
19	M1 (30%) M4 (60%) Cu-Komplex 1	2,1	8,9	0.35/0.61
20	M3 (45%) M4 (45%) Cu-Komplex 6	3.4	6.2	0.17/0.55
21	M1 (30%) M4 (60%) Cu-Komplex 10	4.9	7.7	0.30/0.42

**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**

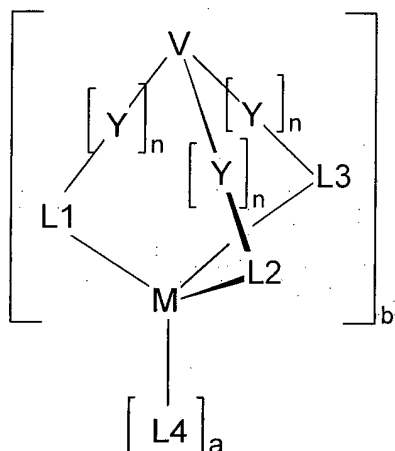
- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 05/011013 [0053]
- WO 04/013080 [0055]
- WO 04/093207 [0055]
- WO 06/005627 [0055]
- DE 102008033943 [0055]
- WO 05/039246 [0055]
- US 2005/0069729 [0055]
- JP 2004/288381 [0055]
- EP 1205527 [0055]
- WO 08/086851 [0055]
- WO 07/063754 [0055, 0055]
- WO 08/056746 [0055, 0055]
- DE 102009023155 [0055]
- DE 102009031021 [0055]
- EP 1617710 [0055]
- EP 1617711 [0055]
- EP 1731584 [0055]
- JP 2005/347160 [0055]
- WO 07/137725 [0055]
- WO 05/111172 [0055]
- WO 06/117052 [0055]
- DE 102008036982 [0055]
- DE 102009048791 [0055]
- EP 652273 [0055]
- WO 09/062578 [0055]
- DE 102008056688 [0055]
- DE 102009022858 [0055]
- DE 102009014513 [0057]
- WO 05/003253 [0090]
- WO 2004/037887 A2 [0095]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4– 6 [0002]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0062]

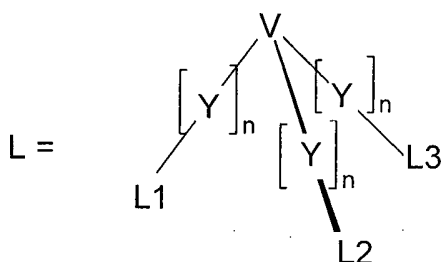
## Patentansprüche

1. Elektronische Vorrichtung enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1),



Formel (1)

enthaltend ein Metall M, koordiniert an einen Liganden L gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ausgewählt aus Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pb, Ni, Pd oder Pt;

V ist ausgewählt aus B, BR<sup>-</sup>, CR, CO<sup>-</sup>, SiR, N, NR<sup>+</sup>, P, PR<sup>+</sup>, P(=O), As, AsR<sup>+</sup>, As(=O), Sb, SbR<sup>+</sup>, Sb(=O) oder S<sup>+</sup>; oder V ist eine aliphatische, aromatische oder heteroaromatische cyclische Gruppe mit 3 bis 6 Ringatomen, die die Teilliganden L1, L2 und L3, gegebenenfalls über die Gruppe Y, kovalent miteinander verbindet und die durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus CR<sub>2</sub>, BR, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, P(=O)R, AsR, As(=O)R, SbR, Sb(=O)R, O, S, 1,2-Vinylen oder 1,2- oder 1,3-Phenylen, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

a ist 0 oder 1;

b ist 1, 2 oder 3, wobei für b = 2 oder 3 der Index a = 1 ist;

L1 ist eine heterocyclische Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und mindestens einem N-Atom, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und welche über ein neutrales oder anionisches Stickstoffatom oder über ein neutrales Kohlenstoffatom, welches jeweils Teil der heterocyclischen Gruppe ist, an M bindet; oder ist eine cyclische oder heterocyclische Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, welche über ein exocyclisches Donoratom an M bindet und welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine koordinierende Gruppe, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann und welche über Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder ein neutrales Kohlenstoffatom an M bindet, wobei L2 und/oder L3 auch gleich oder verschieden L1 sein können;

L4 ist ein beliebiger Ligand, welcher an das Metall M koordiniert und welcher durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann; dabei kann L4 auch durch eine direkte Bindung oder durch eine bivalente Gruppe - (Y)<sub>n</sub>- mit einem oder mehreren der Teilliganden L1, L2 und/oder L3 verknüpft sein;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, OH, 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

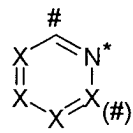
1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomeng die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $Ge(R^1)_2$ ,  $Sn(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^1$ ,  $P(=O)(R^1)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^1$ ,  $O$ ,  $S$  oder  $CONR^1$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  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  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Heteroaryloxy-, Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 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 oder mehrere Substituenten  $R$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $N(R^2)_2$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $OH$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^2$ ,  $O$ ,  $S$  oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  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-, Heteroaryloxy-, Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches, heteroaromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

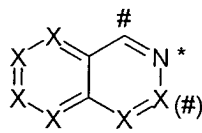
$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$ ,  $F$  oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch  $F$  ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten 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

2. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $L1$  eine Heteroarylgruppe ist oder eine Aryl- bzw. Heteroarylgruppe mit einem exocyclischen Donoratom oder ein cyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Carben, wobei diese Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R$  substituiert sein können.

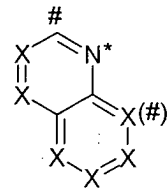
3. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $L1$  ausgewählt ist aus den Gruppen gemäß den Formeln (3) bis (30):



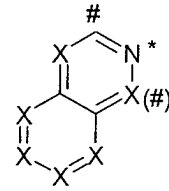
Formel (3)



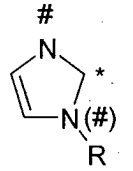
Formel (4)



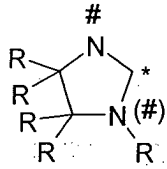
Formel (5)



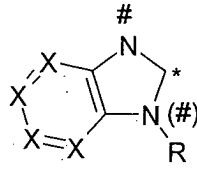
Formel (6)



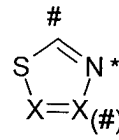
Formel (7)



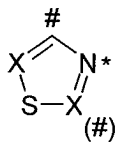
Formel (8)



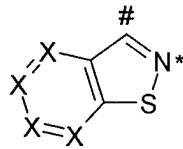
Formel (9)



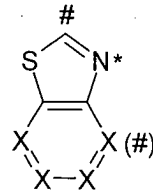
Formel (10)



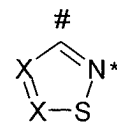
Formel (11)



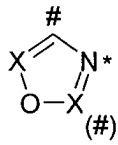
Formel (12)



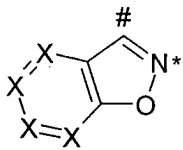
Formel (13)



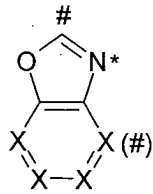
Formel (14)



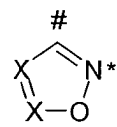
Formel (15)



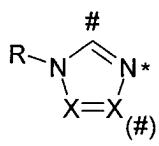
Formel (16)



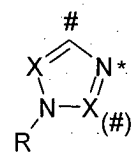
Formel (17)



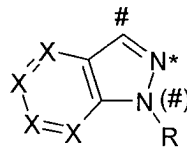
Formel (18)



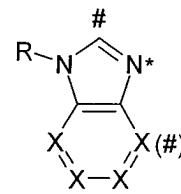
Formel (19)



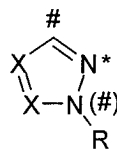
Formel (20)



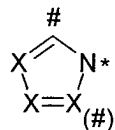
Formel (21)



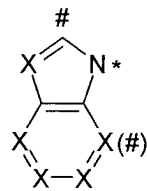
Formel (22)



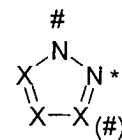
Formel (23)



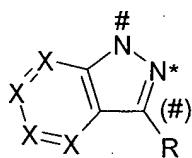
Formel (24)



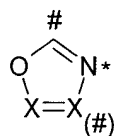
Formel (25)



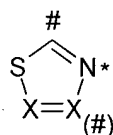
Formel (26)



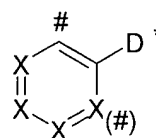
Formel (27)



Formel (28)



Formel (29)



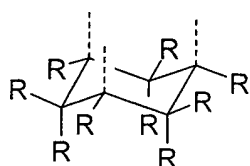
Formel (30)

wobei die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und weiterhin gilt: X steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N; D steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>, NR<sup>-</sup>, PR<sup>-</sup>, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, COO<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -C(=O)R, -CR(=NR) oder -N(=CR<sub>2</sub>); dabei koordinieren die Gruppen an das Metall M über die durch \* gekennzeichnete Position, die durch # gekennzeichnete Position gibt die Position an, an der der Teilligand an Y bzw. an V gebunden ist, und die durch (#) gekennzeichnete Position gibt die Position an, an der der Teilligand gegebenenfalls an Y bzw. an L4 gebunden ist.

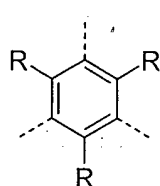
4. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass L2 und L3 koordinierende Gruppen sind, welche auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können und welche über Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an M bindet oder welche gleich oder verschieden L1 sind.

5. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Gruppe ist, ausgewählt aus CR<sub>2</sub>, BR, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, P(=O)R, O oder S.

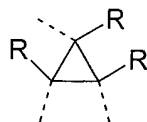
6. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass V ausgewählt aus B, BR<sup>-</sup>, CR, CO<sup>-</sup>, SiR, N, NR<sup>+</sup>, P oder P(=O); oder V ist eine cyclische Gruppe gemäß einer der Formeln (31) bis (34),



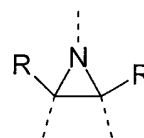
Formel (31)



Formel (32)



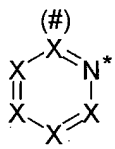
Formel (33)



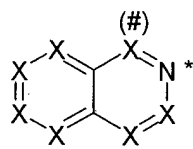
Formel (34)

wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L1, L2 und L3 bzw. zu Y andeuten und R wie in Anspruch 1 definiert ist.

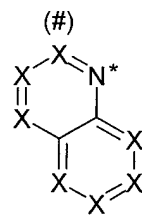
7. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass L4 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkyl cyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br und I<sup>-</sup>, Alkylacetylenen, Arylacetylenen, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholen, Amidinen, Carboxylaten oder Gruppen der folgenden Formeln (35) bis (61),



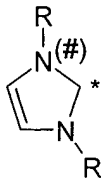
Formel (35)



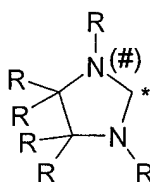
Formel (36)



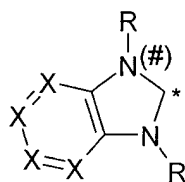
Formel (37)



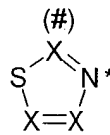
Formel (38)



Formel (39)

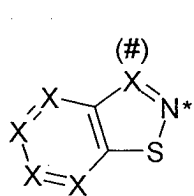


Formel (40)

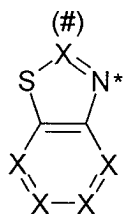


Formel (41)

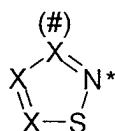




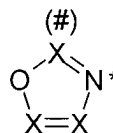
Formel (42)



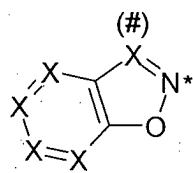
Formel (43)



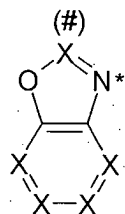
Formel (44)



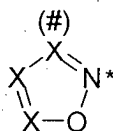
Formel (45)



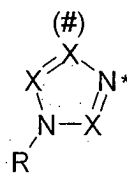
Formel (46)



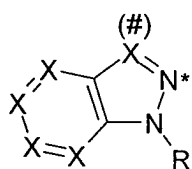
Formel (47)



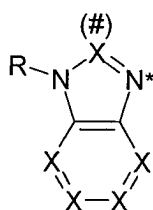
Formel (48)



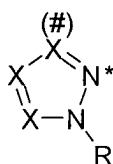
Formel (49)



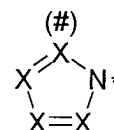
Formel (50)



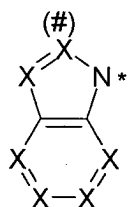
Formel (51)



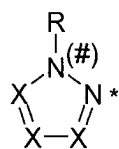
Formel (52)



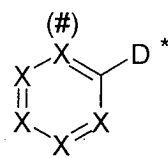
Formel (53)



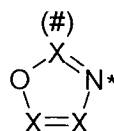
Formel (54)



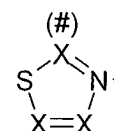
Formel (55)



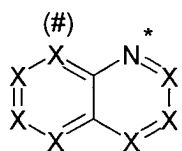
Formel (56)



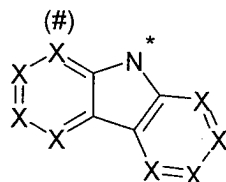
Formel (57)



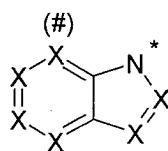
Formel (58)



Formel (59)



Formel (60)



Formel (61)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 und 3 genannten Bedeutungen haben, \* die Position der Koordination an M andeutet und die durch (#) gekennzeichnete Position die Position angibt, an der L4, gegebenenfalls über  $-(Y)_n$ , an einen der Teilliganden L1, L2 oder L3 gebunden sein kann.

8. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

L1 ist ausgewählt aus den oben genannten Gruppen gemäß den Formeln (3) bis (30) gemäß Anspruch 3;

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-NR_2$ ,  $-NR$ ,  $-N=C(R^1)_2$ ,  $-PR_2$ ,  $-PR(OR)$ ,  $P(OR)_2$ ,  $-S^-$  und  $-SR$  oder L1;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus CR<sub>2</sub>, BR, SiR<sub>2</sub>, NR, PR, P(O)R, O oder S;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2;

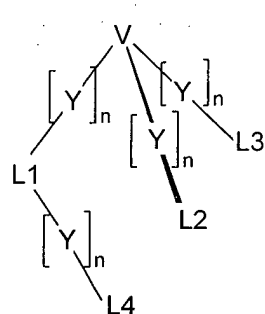
V ist ausgewählt aus B, BR<sup>-</sup>, CR, CO<sup>-</sup>, SiR, N, NR<sup>+</sup>, P oder P(=O); oder V ist eine cyclische Gruppe gemäß einer der Formeln (31) bis (34) gemäß Anspruch 6;

L4 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, Arylcyaniden, Alkylisocyaniden, Arylisocyaniden, Aminen, Halogenphosphinen, Trialkylphosphinen, Triarylphosphinen, Alkylarylphosphine, Phosphiten, Arsinen, Stibinen, neutralen oder anionischen stickstoffhaltigen Heterocyclen, Carbenen, Hydrid, Deuterid, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br und I<sup>-</sup>, Alkylacetyliden, Arylacetyliden, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, Amiden, Carboxylaten oder Liganden der oben genannten Formeln (35) bis (61) gemäß Anspruch 7;

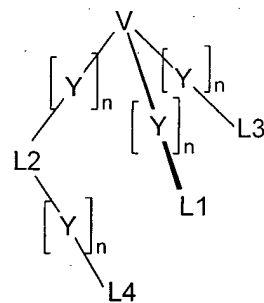
b ist gleich 1;

die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen.

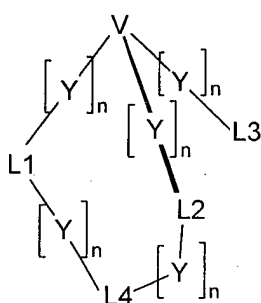
9. Elektronische Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L eine Struktur gemäß einer der Formeln (62) bis (66) aufweist, wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben:



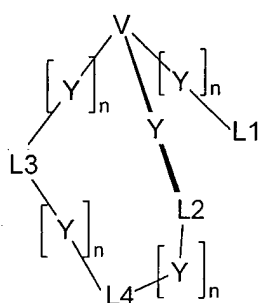
Formel (62)



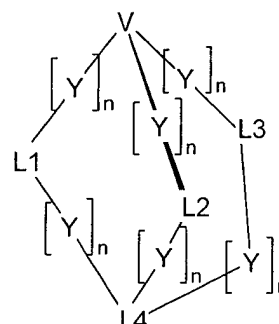
Formel (63)



Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)

10. Elektronische Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) und organischen Laserdioden (O-Laser).

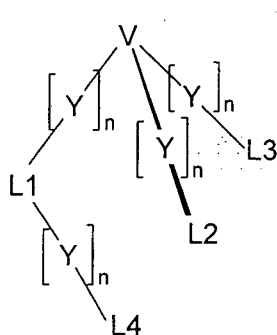
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) im Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt werden, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ketonen, Phosphinoxiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Tri-

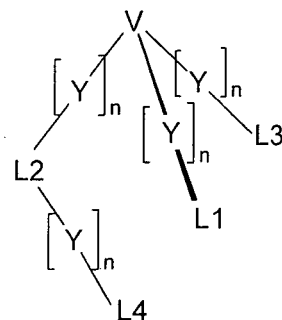
rylaminen, Carbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Indenocarbazolderivaten, Azacarbazolen, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Triazinderivaten, Zinkkomplexen, Diaza- oder Tetraazasilolderivate oder Diazaphospholderivate.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird und/oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht und/oder als Lochtransportmaterial in einer Lochtransport- bzw. -injektionsschicht und/oder als Elektronenblockiermaterial in einer Elektronenblockierschicht.

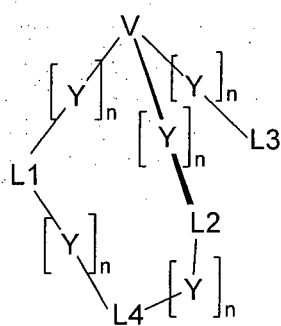
14. Verbindung gemäß einer der Formeln (62) bis (66),



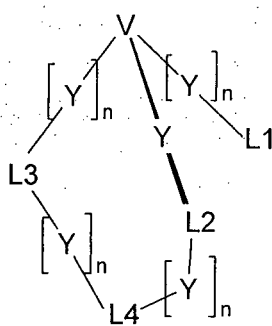
Formel (62)



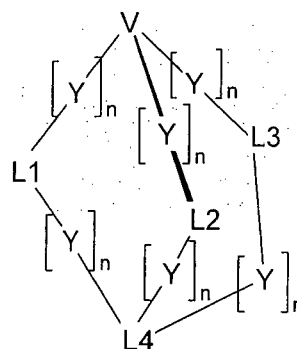
Formel (63)



Formel (64)



Formel (65)



Formel (66)

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

15. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 14 in einer elektronischen Vorrichtung.

16. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die entsprechenden freien Liganden mit Metallsalzen bzw. Metallkomplexen des entsprechenden Metalls M umgesetzt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen