



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 015 526 A1** 2009.10.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 015 526.8**

(22) Anmeldetag: **25.03.2008**

(43) Offenlegungstag: **01.10.2009**

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

**C07F 5/06** (2006.01)

**C07F 3/00** (2006.01)

**C07F 19/00** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

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

(72) Erfinder:  
**Stößel, Philipp, Dr., 60487 Frankfurt, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Metallkomplexe**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe gemäß der Formel (1) und deren Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Metallkomplexe enthalten.

## Beschreibung

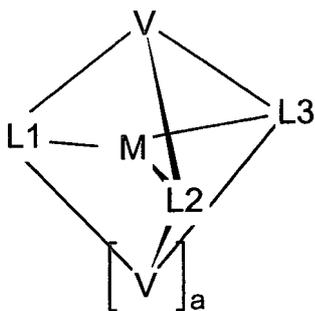
**[0001]** Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. In den letzten Jahren werden als emittierende Materialien zunehmend 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 Triplettmission zeigen, jedoch immer noch erhebliche Probleme. So sind die physikalischen Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer noch nicht ausreichend für die Verwendung von Triplettmittern 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 Triplettmitter bekannt, welche die technischen Anforderungen für eine industrielle Anwendung erfüllen.

**[0002]** Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter insbesondere Iridiumkomplexe eingesetzt. Eine Verbesserung dieser OLEDs konnte dadurch erzielt werden, dass Metallkomplexe mit polypodalem Liganden bzw. Kryptate eingesetzt wurden, wodurch die Komplexe eine höhere thermische Stabilität aufweisen, was zu einer höheren Lebensdauer der OLEDs führt (WO 04/081017, WO 05/113563, WO 06/008069). Für blaue Emission, insbesondere für gesättigte tiefblaue Emission, sind diese Komplexe jedoch nicht geeignet.

**[0003]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emittier oder auch als Matrixmaterialien oder in anderen Funktionen für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist die Aufgabe, Emittier und Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich für blau phosphoreszierende OLEDs eignen.

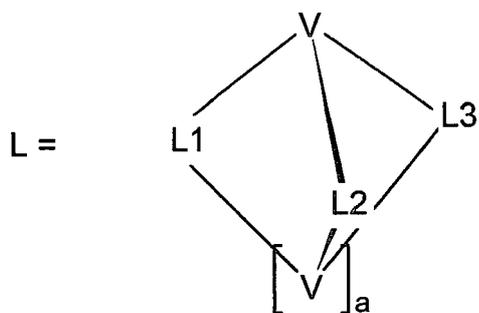
**[0004]** Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatkomplexe diese Aufgabe lösen und zu deutlichen Verbesserungen der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen, insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer, der Effizienz und der Stabilität gegenüber Temperaturbelastung. Dies gilt insbesondere für blau phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0005]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

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



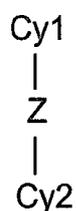
Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

V ist eine verbrückende Einheit, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe, die die Teilliganden L1, L2 und L3 kovalent miteinander verbindet;

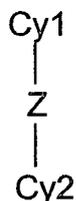
a ist 0 oder 1, wobei im Fall a = 0 die verbrückende Einheit V entfällt;

L1 ist ein Teilligand der Formel (3),



Formel (3)

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils ein Teilligand der Formel (3), der Formel (4) oder der Formel (5),



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

Cy1, Cy2 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten substituierte oder unsubstituierte cyclische Gruppen, die jeweils mindestens ein Donoratom oder ein C-Atom im Ring oder ein exocyclisches Donoratom enthalten, über welches die cyclische Gruppe an das Metall M gebunden ist; die Gruppen Cy1 und Cy2 in Formel (3) sind über die Gruppe Z miteinander verbunden und können zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein; die Gruppen Cy1 und Cy2 in Formel (4) sind über eine Einfachbindung miteinander verbunden und können zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches die Cyclen Cy1 und Cy2 verbrückt;

D1, D2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für eine chemische Gruppe, die mindestens ein Donoratom aufweist.

**[0006]** 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 polyodalen Liganden bzw. die Brücken des Kryptanden, welche jeweils an das Metall koordinieren und über den Brückenkopf V verknüpft werden.

**[0007]** Unter einem Donoratom im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Atome verstanden, die mindestens ein freies Elektronenpaar aufweisen und dadurch in der Lage sind, an ein Metallatom bzw. Metallion zu binden. Dabei können die Donoratome neutral oder negativ geladen sein.

**[0008]** Unter einem exocyclischen Donoratom im Sinne dieser Erfindung wird ein Donoratom verstanden, welches nicht Teil der cyclischen Gruppe Cy1 bzw. Cy2 ist, sondern welches als Substituent an Cy1 bzw. Cy2 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 oder Schwefel in Form eines Thiolats oder Stickstoff in Form eines Amins, Imins, Amids oder Imids.

**[0009]** Wenn die Gruppen Cy1 und Cy2 außer durch eine direkte Bindung zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sind, so kann diese Verknüpfung aliphatisch wie auch ungesättigt sein. Eine ungesättigte Verknüpfung kann beispielsweise eine -CR=CR- Brücke sein.

**[0010]** Die Metallkomplexe gemäß Formel (1) können Komplexe polypodaler Liganden oder Kryptate sein, abhängig davon, ob eine verbrückende Einheit V (d. h.  $a = 0$ ) oder zwei verbrückende Einheiten V (d. h.  $a = 1$ ) anwesend sind. Unter einem polypodalen Liganden im Sinne dieser Erfindung wird ein Ligand verstanden, in welchem drei koordinierende Arme (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 makropolycyclischer Ligand verstanden, insbesondere ein Ligand, in dem zwei Brückenkopfatom bzw. Brückenkopfgruppen V durch drei Brücken (Teilliganden) L1, L2 und L3 verbunden sind, die jeweils in der Lage sind, an ein Metallatom zu koordinieren.

**[0011]** Die cyclischen Gruppen Cy1 und Cy2, die Homocyclen oder Heterocyclen sein können, können gesättigt, ungesättigt oder aromatisch bzw. heteroaromatisch sein. Bevorzugt sind die Gruppen aromatisch bzw. heteroaromatisch oder es handelt sich um ein cyclisches, gesättigtes oder ungesättigtes Carben.

**[0012]** Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung der Teilliganden L1, L2 und L3 und der verbrückenden Einheiten V so gewählt wird, dass sie die Ladung des komplexierten Metallions kompensieren.

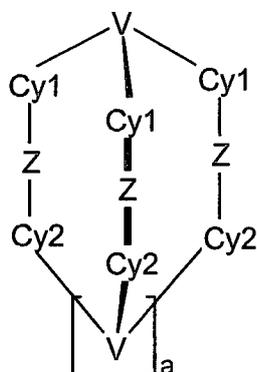
**[0013]** Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Valenzelektronen um das Metallatom 18 beträgt. Diese Bevorzugung ist durch die besondere Stabilität dieser Metallkomplexe begründet (siehe z. B. Elschenbroich, Salzer, Organometalchemie, Teubner Studienbücher, Stuttgart 1993).

**[0014]** Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 ungleich Cy2 ist. Dabei bindet bevorzugt einer der beiden Cyclen über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung, wobei der Kohlenstoff formal eine negative Ladung aufweist, oder über ein exocyclisches Donoratom, welches formal eine negative Ladung aufweist, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, und der andere über ein neutrales Donoratom, welches Kohlenstoff in Form eines Carbens ist oder welches ungleich Kohlenstoff ist und entweder Teil des Cyclen oder ein exocyclischer Substituent sein kann. Bevorzugte neutrale Donoratome ungleich Kohlenstoff sind Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Stickstoff. Unter einer formal negativen Ladung des koordinierenden Atoms wird verstanden, dass dieses eine negative Ladung aufweisen würde, wenn man den Liganden ohne das koordinierte Metallion betrachten würde.

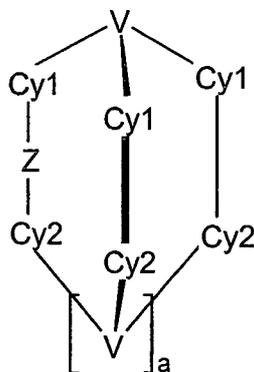
**[0015]** Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass die verbrückende Einheit V 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclen aufweist. Diese bilden das Grundgerüst der verbrückenden Einheit. Dabei kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L1, L2 und L3 muss nicht identisch sein. Die verbrückende Einheit V kann neutral, einfach, zweifach oder dreifach negativ oder einfach, zweifach oder dreifach positiv geladen sein. Bevorzugt ist V neutral oder einfach negativ oder einfach positiv geladen. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass ein neutraler Komplex entsteht. So sind z. B. eine oder zwei neutrale verbrückende Einheiten V bevorzugt, wenn es sich um ein dreiwertiges Metallion  $M^{3+}$  und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin ist eine einfach negative verbrückende Einheit V und gegebenenfalls eine weitere neutrale Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein vierwertiges Metallion  $M^{4+}$  und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin sind zwei einfach negative verbrückende Einheiten V bevorzugt, wenn es sich um ein fünfwertiges Metallion  $M^{5+}$  und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin ist eine einfach positive verbrückende Einheit V und gegebenenfalls eine weitere neutrale Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein zweiwertiges Metallion  $M^{2+}$  und drei einfach negative Teilli-

ganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin sind zwei einfach positive verbrückende Einheiten V bevorzugt, wenn es sich um ein einwertiges Metallion  $M^+$  und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt.

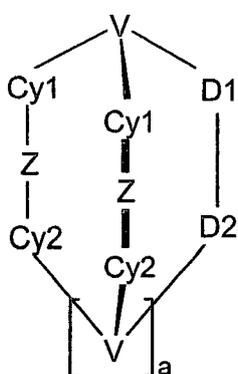
**[0016]** Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L eine Struktur gemäß Formel (6), (7), (8) oder (9) aufweist, wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben:



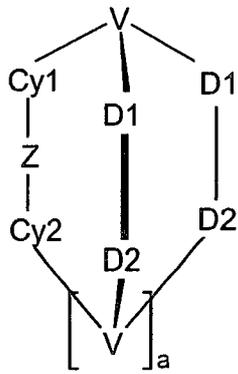
Formel (6)



Formel (7)



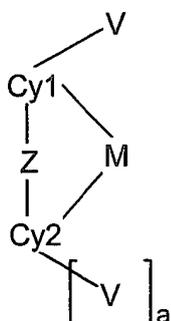
Formel (8)



Formel (9)

**[0017]** Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass L2 und L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten L1 sind, also Verbindungen, die einen Liganden L gemäß Formel (6) enthalten.

**[0018]** Bevorzugt sind weiterhin Metallkomplexe gemäß Formel (1), für deren Teilligand L1 zusammen mit dem Metall und der verbrückenden Einheit V gemäß Formel (10) gilt:



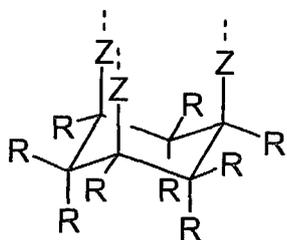
Formel (10)

M ist ein Übergangsmetall oder Aluminium, Gallium, Indium, Zinn oder Blei;

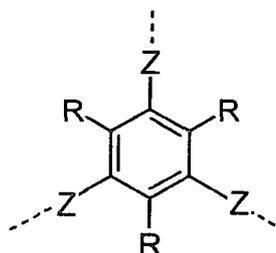
Cy1, Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, oder ein cyclisches gesättigtes oder bevorzugt ungesättigtes Carben; dabei bindet eine der beiden Gruppen Cy1 oder Cy2 über einen

formal negativ geladenen Kohlenstoff oder über ein formal negativ geladenes exocyclisches Donoratom an das Metall, und die andere der beiden Gruppen Cy1 und Cy2 bindet über ein neutrales Donoratom, welches Teil der Gruppe Cy1 bzw. Cy2 ist und welches ausgewählt ist aus Stickstoff, Phosphor oder Kohlenstoff in Form eines Carbens;

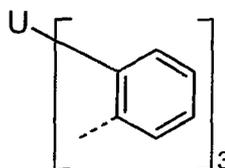
V ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten B,  $BR^-$ ,  $B(CR_2)_3$ ,  $RB(CR_2)_3^-$ ,  $B(O)_3$ ,  $RB(O)_3^-$ ,  $B(CR_2CR_2)_3$ ,  $RB(CR_2CR_2)_3^-$ ,  $B(CR_2O)_3$ ,  $RB(CR_2O)_3^-$ ,  $B(OCR_2)_3$ ,  $RB(OCR_2)_3^-$ ,  $Al(O)_3$ ,  $Al(O)_3^-$ ,  $Al(OCR_2)_3$ ,  $Al(OCR_2)_3^-$ ,  $CR$ ,  $CO^-$ ,  $CN(R^1)_2$ ,  $RC(CR_2)_3$ ,  $RC(O)_3$ ,  $RC(CR_2CR_2)_3$ ,  $RC(CR_2O)_3$ ,  $RC(OCR_2)_3$ ,  $RC(SiR_2)_3$ ,  $RC(SiR_2CR_2)_3$ ,  $RC(CR_2SiR_2)_3$ ,  $RC(SiR_2SiR_2)_3$ ,  $SiR$ ,  $RSi(CR_2)_3$ ,  $RSi(O)_3$ ,  $RSi(CR_2CR_2)_3$ ,  $RSi(OCR_2)_3$ ,  $RSi(CR_2O)_3$ ,  $RSi(SiR_2)_3$ ,  $RSi(SiR_2CR_2)_3$ ,  $RSi(CR_2SiR_2)_3$ ,  $RSi(SiR_2SiR_2)_3$ ,  $N$ ,  $NO$ ,  $NR^+$ ,  $N(CR_2)_3$ ,  $RN(CR_2)_3^+$ ,  $N(C=O)_3$ ,  $N(CR_2CR_2)_3$ ,  $RN(CR_2CR_2)^+$ ,  $P$ ,  $RR^+$ ,  $PO$ ,  $PS$ ,  $PSe$ ,  $PTe$ ,  $P(O)_3$ ,  $PO(O)_3$ ,  $P(OCR_2)_3$ ,  $PO(OCR_2)_3$ ,  $P(CR_2)_3$ ,  $PR(CR_2)_3^+$ ,  $PO(CR_2)_3$ ,  $P(CR_2CR_2)_3$ ,  $PR(CR_2CR_2)_3^+$ ,  $PO(CR_2CR_2)_3$ ,  $As$ ,  $AsR^+$ ,  $AsO$ ,  $AsS$ ,  $AsSe$ ,  $AsTe$ ,  $As(O)_3$ ,  $AsO(O)_3$ ,  $As(OCR_2)_3$ ,  $AsO(OCR_2)_3$ ,  $As(CR_2)_3$ ,  $AsR(CR_2)_3^+$ ,  $AsO(CR_2)_3$ ,  $As(CR_2CR_2)_3$ ,  $AsR(CR_2CR_2)_3^+$ ,  $AsO(CR_2CR_2)_3$ ,  $Sb$ ,  $SbR^+$ ,  $SbO$ ,  $SbS$ ,  $SbSe$ ,  $SbTe$ ,  $Sb(O)_3$ ,  $SbO(O)_3$ ,  $Sb(OCR_2)_3$ ,  $SbO(OCR_2)_3$ ,  $Sb(CR_2)_3$ ,  $SbR(CR_2)_3^+$ ,  $SbO(CR_2)_3$ ,  $Sb(CR_2CR_2)_3$ ,  $SbR(CR_2CR_2)_3^+$ ,  $SbO(CR_2CR_2)_3$ ,  $Bi$ ,  $BiR^+$ ,  $BiO$ ,  $BiS$ ,  $BiSe$ ,  $BiTe$ ,  $Bi(O)_3$ ,  $BiO(O)_3$ ,  $Bi(OCR_2)_3$ ,  $BiO(OCR_2)_3$ ,  $Bi(CR_2)_3$ ,  $BiR(CR_2)_3^+$ ,  $BiO(CR_2)_3$ ,  $Bi(CR_2CR_2)_3$ ,  $BiR(CR_2CR_2)_3^+$ ,  $BiO(CR_2CR_2)_3$ ,  $S^+$ ,  $S(CR_2)_3^+$ ,  $S(CR_2CR_2)_3^+$ ,  $Se^+$ ,  $Se(CR_2)_3^+$ ,  $Se(CR_2CR_2)_3^+$ ,  $Te^+$ ,  $Te(CR_2)_3^+$ ,  $Te(CR_2CR_2)_3^+$ , Cyclopropan, welches über die 1-, 2- und 3-Position verknüpft ist, Aziridin, welches über die 1-, 2- und 3-Position verknüpft ist, oder entsprechende unsymmetrische Analoga;  
oder eine Einheit gemäß Formel (11), (12) oder (13),



Formel (11)



Formel (12)



Formel (13)

wobei U für N, P,  $P(=O)$ , CR oder SiR steht und die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden andeuten;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S,  $S(=O)$ ,  $S(=O)_2$ , NR, PR,  $P(=O)R$ ,  $P(=NR)$ ,  $CR_2$ ,  $C(=O)$ ,  $C(=NR)$ ,  $C(=CR_2)$ ,  $SiR_2$  oder BR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I,  $N(R^1)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^1)_3$ ,  $B(OR^1)_2$ ,  $C(=O)R^1$ ,  $P(=O)(R^1)_2$ ,  $S(=O)R^1$ ,  $S(=O)2R^1$ ,  $OSO_2R^1$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^1C=CR^1$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $Ge(R^1)_2$ ,  $Sn(R^1)_2$ , 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- oder Heteroaryloxygruppe 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, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, 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  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

a ist wie oben definiert.

**[0019]** Die oben aufgeführte bevorzugte Struktur der Formel (10) ist auch bevorzugt für die Teilstrukturen aus dem Teilliganden L2 bzw. L3 zusammen mit dem Metall und der verbrückenden Einheit V für die Fälle, in denen L2 bzw. L3 für eine Gruppe der Formel (3) steht.

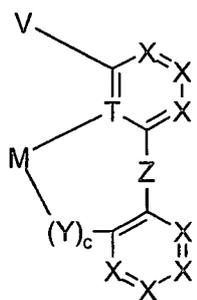
**[0020]** Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe

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 Carben, bei welchen an das Carben-C-Atom zwei Stickstoffatome gebunden sind.

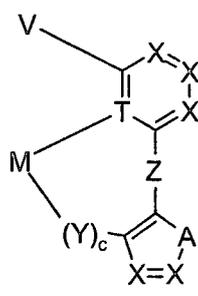
**[0021]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 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'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

**[0022]** 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, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5–60 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, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzopyren, 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.

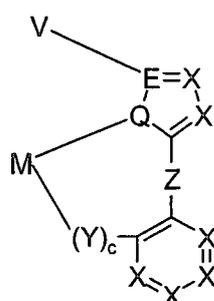
**[0023]** Besonders bevorzugte Teilstrukturen der oben aufgeführten Formel (10) sind die Teilstrukturen gemäß den Formeln (14) bis (29):



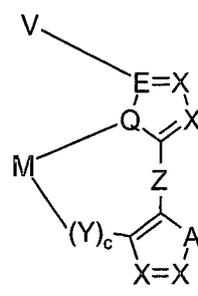
Formel (14)



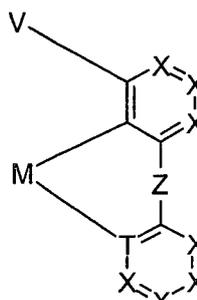
Formel (15)



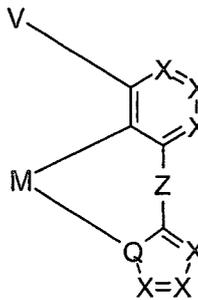
Formel (16)



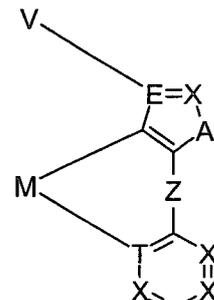
Formel (17)



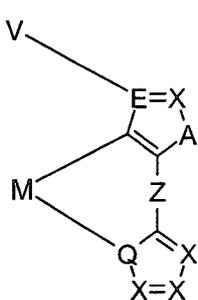
Formel (18)



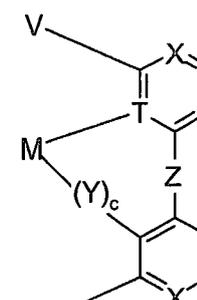
Formel (19)



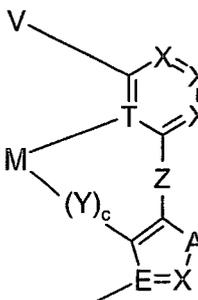
Formel (20)



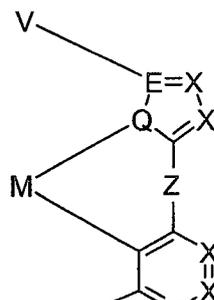
Formel (21)



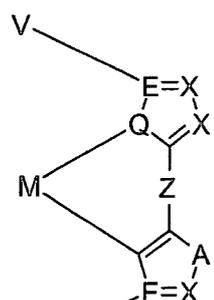
Formel (22)



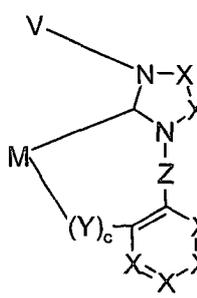
Formel (23)



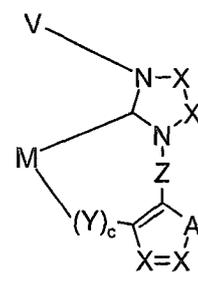
Formel (24)



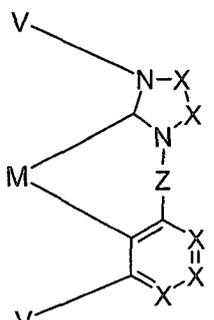
Formel (25)



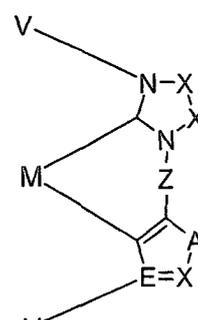
Formel (26)



Formel (27)



Formel (28)



Formel (29)

wobei M, Z, V, R und R<sup>1</sup> die oben unter Formel (10) aufgeführten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:  
 E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P;  
 Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, Se, Te oder N;  
 T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P oder C;  
 A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR<sup>1</sup>, S oder O;  
 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P, wobei in diesem Fall in den Formeln (26), (27), (28) und (29) eine Doppelbindung zwischen den beiden Gruppen X im Carbencyclus vorliegt; oder X steht im Carbencyclus in den Formeln (26), (27), (28) und (29) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR<sub>2</sub>;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $\text{NR}^1$ ,  $\text{COO}^-$ , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{SO}$ ,  $\text{R}^1\text{SeO}$ ,  $\text{R}^1\text{TeO}$ ,  $\text{R}^1\text{SO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{SeO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{TeO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{PO}$  oder  $(\text{R}^1)_2\text{PO}$ ;  
c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

**[0024]** Die Teilstrukturen gemäß den Formeln (14) bis (29), ohne das Metall M und ohne die verbrückende(n) Einheit(en) V betrachtet, entsprechen dabei dem Teilliganden L1.

**[0025]** Bevorzugt sind Verbindungen, in denen M für ein hexakoordiniertes Übergangsmetallion mit der Ordnungszahl größer 38 steht, besonders bevorzugt für Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Platin oder Gold, insbesondere Iridium. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den Oxidationsstufen W(II), W(III), W(IV), Re(II), Re(III), Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Rh(III), Ir(III), Ir(IV), Pt(IV) und Au(III); besonders bevorzugt sind Iridium(III) und Platin(IV). Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), in denen M für Sc(III), Y(III), La(III), Al(III), Ga(III) oder In(III) steht, insbesondere für Al(III).

**[0026]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen Q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S oder N steht, besonders bevorzugt für O oder S.

**[0027]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen E bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C oder N steht, besonders bevorzugt für C.

**[0028]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P steht, besonders bevorzugt für N.

**[0029]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht.

**[0030]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S oder  $\text{NR}^1$  steht, besonders bevorzugt für O.

**[0031]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S, NR,  $\text{CR}_2$ ,  $\text{C}(\text{=O})$  oder  $\text{C}(\text{=CR}_2)$  steht.

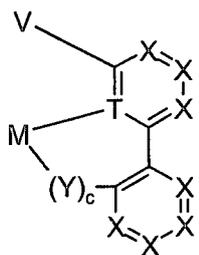
**[0032]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen V für B,  $\text{BR}^-$ , CR,  $\text{CO}^-$ ,  $\text{CN}(\text{R}^1)_2$ , SiR, N, NO,  $\text{NR}^+$ , P,  $\text{PR}^+$ , PO, PS, As, AsO, AsS, Sb, SbO, SbS,  $\text{S}^+$  oder  $\text{Se}^+$  steht, insbesondere für CR,  $\text{CO}^-$ , N,  $\text{NR}^+$ , P,  $\text{PR}^+$  oder PO.

**[0033]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen der Index c = 0 ist.

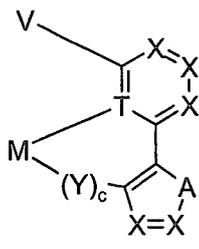
**[0034]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ , O oder S ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 16 aromatischen Ringatomen, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe mit 10 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  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 benzoanneliertes Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt steht das Symbol R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für 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  $\text{R}^1$  substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoanneliertes Ringsystem bilden.

**[0035]** Weiterhin bevorzugt sind symmetrische Verbindungen, insbesondere Verbindungen, in denen die Teilliganden L1 und L2 gleich sind und auch gleich substituiert sind bzw. in denen alle drei Teilliganden L1, L2 und L3 gleich sind und auch gleich substituiert sind.

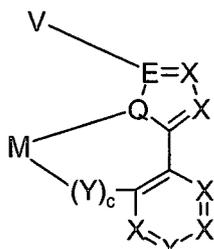
**[0036]** Wenn der Teilligand L2 und/oder L3 eine Struktur gemäß Formel (4) aufweist, so sind dies bevorzugt Strukturen der folgenden Formeln (30) bis (46):



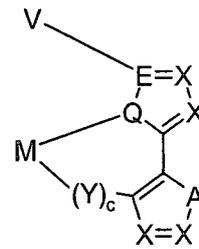
Formel (30)



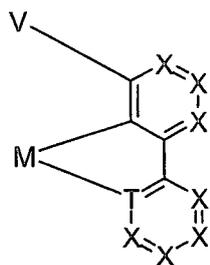
Formel (31)



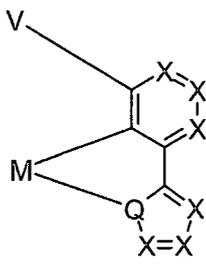
Formel (32)



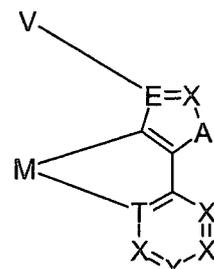
Formel (33)



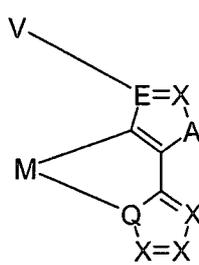
Formel (34)



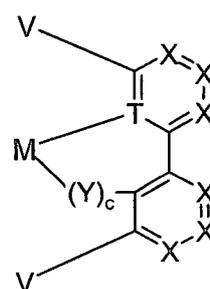
Formel (36)



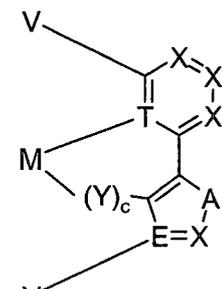
Formel (37)



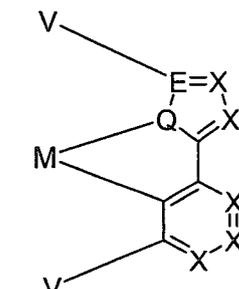
Formel (38)



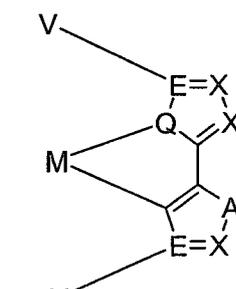
Formel (39)



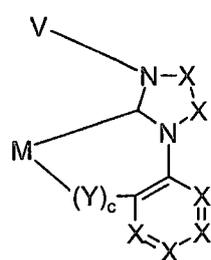
Formel (40)



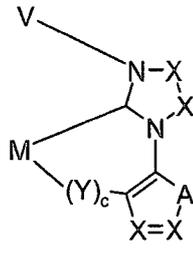
Formel (41)



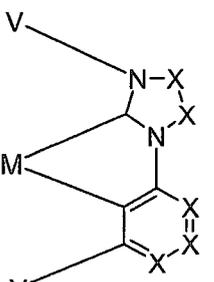
Formel (42)



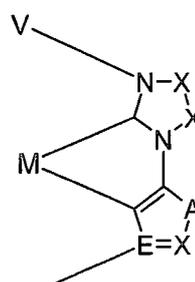
Formel (43)



Formel (44)



Formel (45)



Formel (46)

**[0037]** Dabei ist X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P, wobei in diesem Fall in den Formeln (43), (44), (45) und (46) eine Doppelbindung zwischen den beiden Gruppen X im Carbencyclus vorliegt; oder X steht im Carbencyclus in den Formeln (43), (44), (45) und (46) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR<sub>2</sub>. Die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung, wie oben für die Strukturen gemäß den Formeln (14) bis (29) ausgeführt. Weiterhin gelten für die einzelnen Symbole die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen.

**[0038]** Wenn der Teilligand L2 und/oder L3 eine Struktur gemäß Formel (5) aufweist, handelt es sich um einen zweizählig chelatisierenden Liganden mit zwei Gruppen D1 und D2, wobei die entsprechenden Donoratome

bevorzugt ausgewählt sind aus der 5. und 6. Hauptgruppe oder Isonitrilgruppen darstellen. Weiterhin bevorzugt weist der komplexierte Teilligand L2 bzw. L3 keine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung auf. Dem Fachmann sind eine große Vielfalt geeigneter zweizähliger Liganden bekannt, und viele Beispiele werden in Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, S. 917–972 aufgeführt.

**[0039]** Besonders bevorzugte Donoratome der Gruppen D1 und D2 sind Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel, insbesondere Stickstoff und Sauerstoff.

**[0040]** Bevorzugte Stickstoff-haltige Donorgruppen sind aromatische Stickstoffheterocyclen, beispielsweise Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyrazin, Chinoxalin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Pyrrol, Indol, Imidazol, Benzimidazol, Pyrazol oder Triazol, aliphatische Amine, aliphatische cyclische Amine, beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin, Nitrile, Amide, Imide und Imine, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

**[0041]** Bevorzugte Phosphor-haltige Donorgruppen sind Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphine, Alkylhalogen-, Arylhalogen- oder gemischte Alkylarylhalogenphosphine, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphite oder Phosphaaromaten, wie beispielsweise Phosphabenzol, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

**[0042]** Bevorzugte Sauerstoff-haltige Donorgruppen sind Alkohole, Alkoholate, offenkettige oder cyclische Ether, Carbonylgruppen, Phosphinoxidgruppen, Sulfoxidgruppen, Carboxylate, Phenole, Phenolate, Oxime, Hydroxamate,  $\beta$ -Ketoketonate,  $\beta$ -Ketoester und  $\beta$ -Diester, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können, wobei die letztgenannten Gruppen zweizählig chelatisierende Liganden darstellen.

**[0043]** Bevorzugte Schwefel-haltige Donorgruppen sind aliphatische oder aromatische Thiole und Thiolate, offenkettige oder cyclische Thioether, Thiophen, Thiocarbonylgruppen, Phosphinsulfide und Thiocarboxylate, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

**[0044]** Aus diesen Donorgruppen lassen sich die bevorzugten zweizählig chelatisierenden Teilliganden L2 bzw. L3 der Formel (5) bilden, indem zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden sein können und die gleiche oder unterschiedliche Donoratome aufweisen können, kombiniert werden. Die so gebildeten Teilliganden L2 bzw. L3 sind kovalent mit der verknüpfenden Einheit V verbunden und können auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

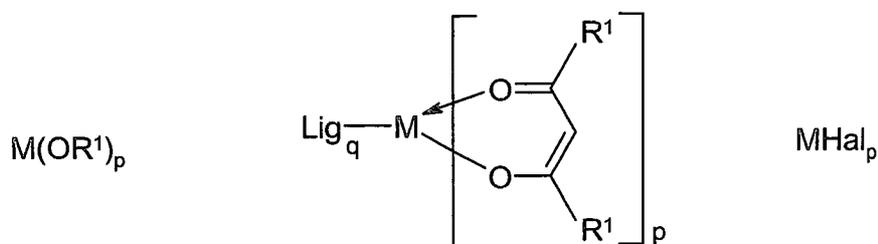
**[0045]** Beispiele für derartige Teilliganden L2 bzw. L3 der Formel (5) sind substituierte oder unsubstituierte  $\beta$ -Ketoketonate,  $\beta$ -Ketoester,  $\beta$ -Diester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin oder Dimethylaminoalanin, Iminoacetoacetate, Hydroxamate, Pyridylphosphine,  $\alpha$ -Phosphinocarboxylate, Glycoether, Etheralkoholate, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol oder 1,3-Propylendithiol, Diamine, wie z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin oder cis- oder trans-Diaminocyclohexan, Imine, wie z. B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(2,6-Di-iso-propylphenylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(Iso-Propylimino)ethyl)pyridin] oder 2[(1-(Tert-Butylimino)ethyl)pyridin], Diimine, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(iso-propylimino)ethan, 1,2-Bis(tert-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(iso-propylimino)butan, 2,3-Bis(tert-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-iso-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-iso-propylphenylimino)butan oder 2,3-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)butan, Diphosphine, wie z. B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-tert-butylphosphino)methan, Bis(di-tert-butylphosphino)ethan, Bis(tert-butylphosphino)propan, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin oder Phenylsalicylimin, etc. Dem Fachmann ist es jedoch ein Leichtes, ohne weiteres erfinderisches Zutun aus den aufgeführten Donorgruppen D1 und D2 weitere Teilliganden L2 bzw. L3 der Formel (5) zu bilden und diese in den Liganden L und den entsprechenden Metallkomplexen gemäß Formel (1) einzusetzen.

**[0046]** Die entsprechenden Liganden L gemäß Formel (2), die wertvolle Intermediate zur Synthese der erfindungsgemäßen Komplexe darstellen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die oben beschriebenen Bevorzugungen für Komplexe gemäß Formel (1) gelten dabei auch für die entspre-

chenden Liganden gemäß Formel (2).

**[0047]** Die erfindungsgemäßen Komplexe gemäß Formel (1) sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, wobei sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt haben.

**[0048]** Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Komplexe gemäß Formel (1) durch Umsetzung der Liganden gemäß Formel (2) bzw. Vorstufen dieser Liganden mit Metallalkoholaten gemäß Formel (47), mit Metallketoketonaten gemäß Formel (48) oder Metallhalogeniden gemäß Formel (49),



Formel (47)

Formel (48)

Formel (49)

wobei M und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder I;

Lig ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler oder monoanionischer, einzähniger oder zwei-zähniger Ligand, beispielsweise ein Halogenid oder Hydroxid;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei p in Formel (47) und (49) die Wertigkeit des Metalls M angibt;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

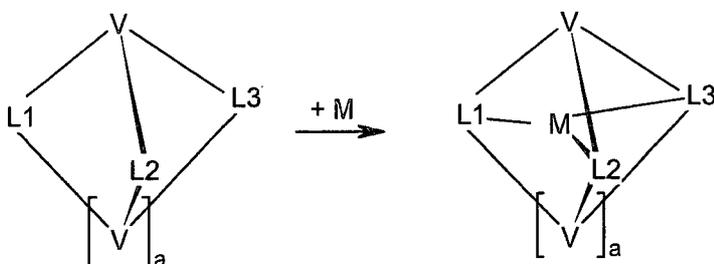
dabei kann die Verbindung gemäß Formel (48) auch geladen sein und noch ein Gegenion enthalten.

**[0049]** Besonders bevorzugt als Ausgangsverbindung sind Verbindungen gemäß Formel (48), insbesondere die Verbindung Na[IrCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>].

**[0050]** Die Synthese kann beispielsweise thermisch, photochemisch oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Die Synthese tris-ortho-metallierter Metallkomplexe ist allgemein in WO 02/060910, WO 04/085449 und WO 04/108738, WO 07/065523 beschrieben. Die in diesen Schriften ausgeführten Syntheseverfahren und bevorzugten Reaktionsbedingungen lassen sich auf die Synthese von Verbindungen gemäß Formel (1) analog anwenden.

**[0051]** In einem bevorzugten Syntheseverfahren wird der Ligand L gemäß Formel (2) mit Metallverbindungen, wie durch Formeln (47), (48) und (49) beschrieben, umgesetzt. Diese Synthesemethode ist in Schema 1 dargestellt:

Schema 1:

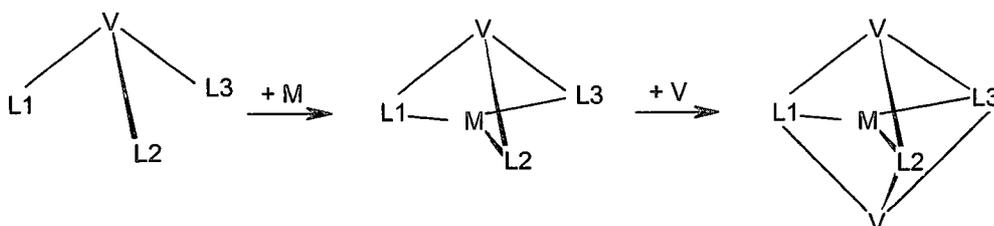


**[0052]** Als weiteres bevorzugtes Syntheseverfahren der erfindungsgemäßen Komplexe und Kryptate hat sich die Templatsynthese erwiesen, wie in Schema 2 dargestellt. Dazu werden Metallverbindungen, wie durch die Formeln (47), (48) und (49) beschrieben, mit einer einfachen, einer makrocyclischen oder einer polypodalen Vorstufe des Liganden umgesetzt, wobei sich die Ligandenvorstufe vom Liganden dadurch ableitet, dass sie keine oder nur eine statt eine oder zwei verbrückenden Einheiten V enthält oder dass sie nur zwei der drei Teilli-

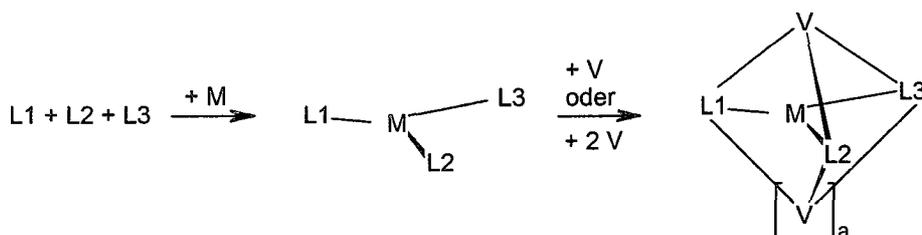
ganden L1, L2 und L3 enthält. In einem zweiten Syntheseschritt wird dann in einer komplexanalogen Reaktion, also einer Reaktion am Metallkomplex, die verbrückende Einheit V eingeführt, bzw. es werden beide verbrückenden Einheiten V eingeführt, bzw. es wird der dritte Teilligand L1 bzw. L2 bzw. L3 eingeführt und mit den verbrückenden Einheiten V verknüpft. Diese Synthesemethoden haben den Vorteil, dass durch die bereits erfolgte Komplexbildung die drei Teilliganden L1, L2 und L3 in einer räumlich bevorzugten Anordnung vorliegen, die einen einfachen Ringschluss zur Einführung von V bzw. zur Verknüpfung des dritten Teilliganden ermöglicht, was unter Verwendung der nicht komplexierten Teilliganden nur unter höherem technischen Aufwand und in schlechteren Ausbeuten möglich ist. Diese Synthesemethoden sind in Schema 2 dargestellt:

Schema 2:

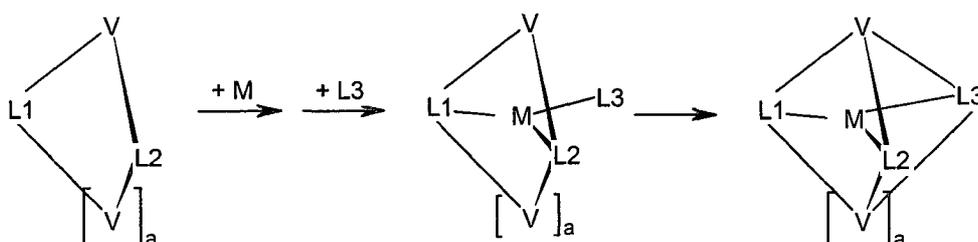
Synthese unter Bildung einer verbrückenden Einheit V:



Synthese unter Bildung aller verbrückenden Einheiten V:

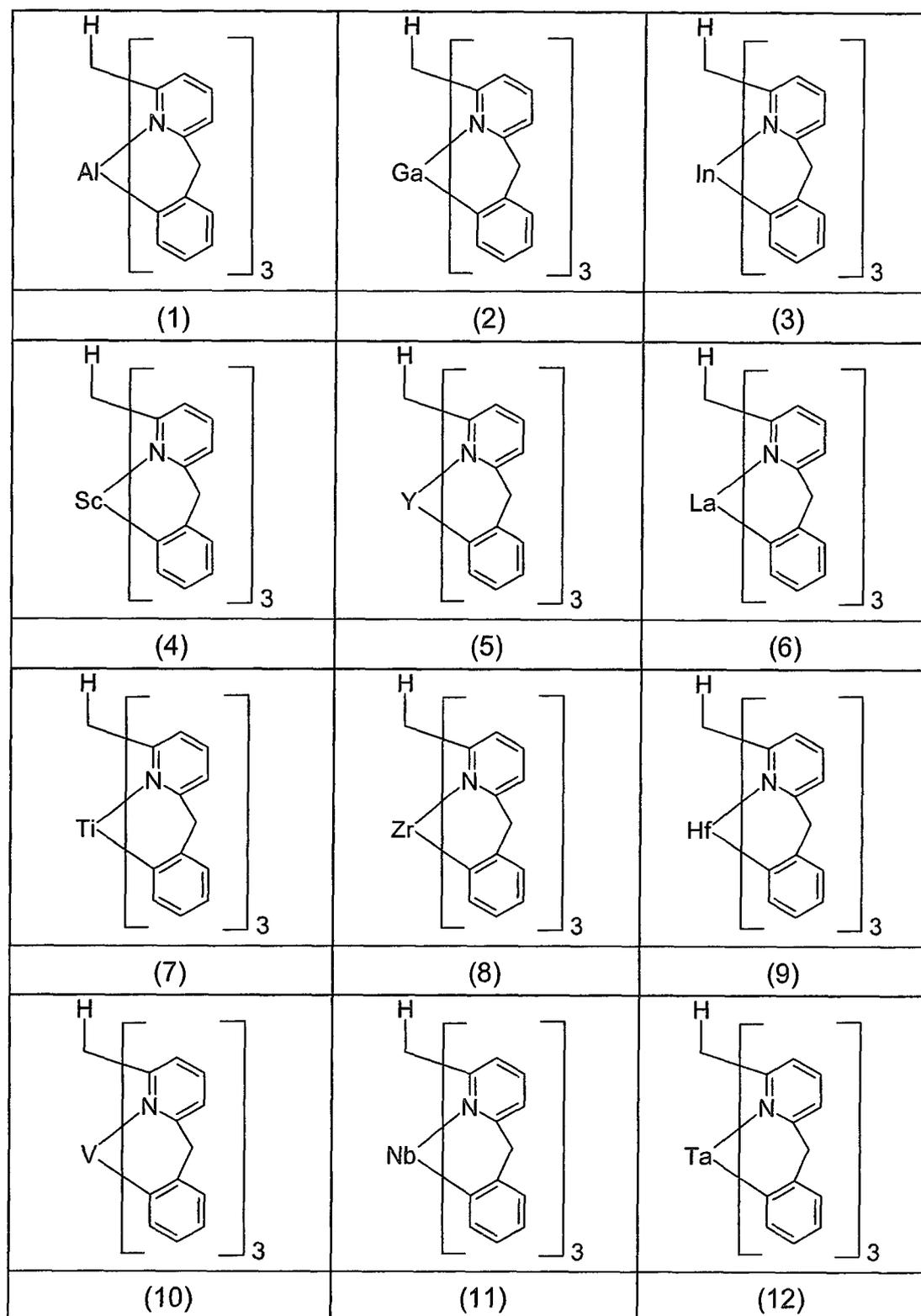


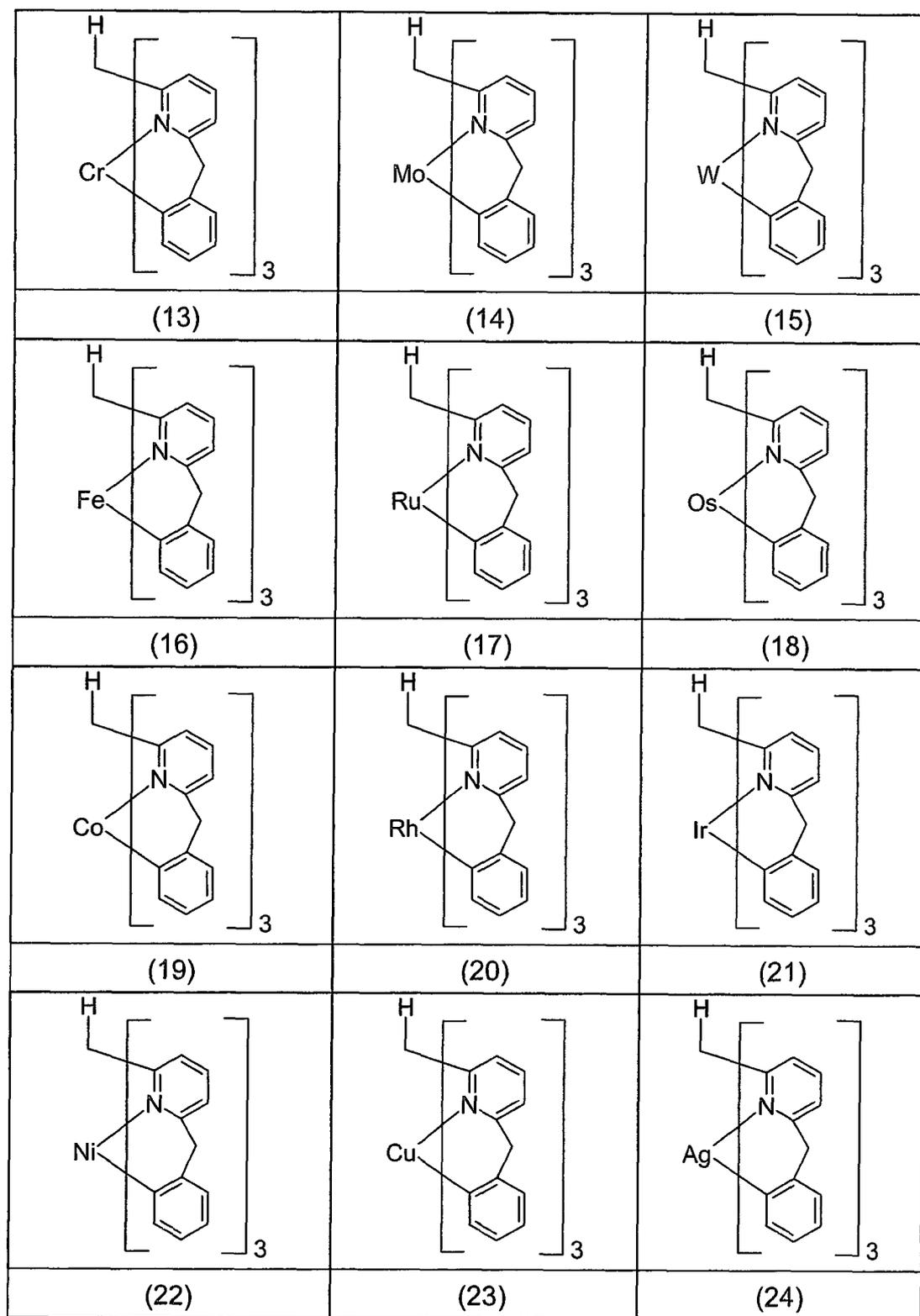
Synthese unter Einführung und Verknüpfung des dritten Teilliganden:

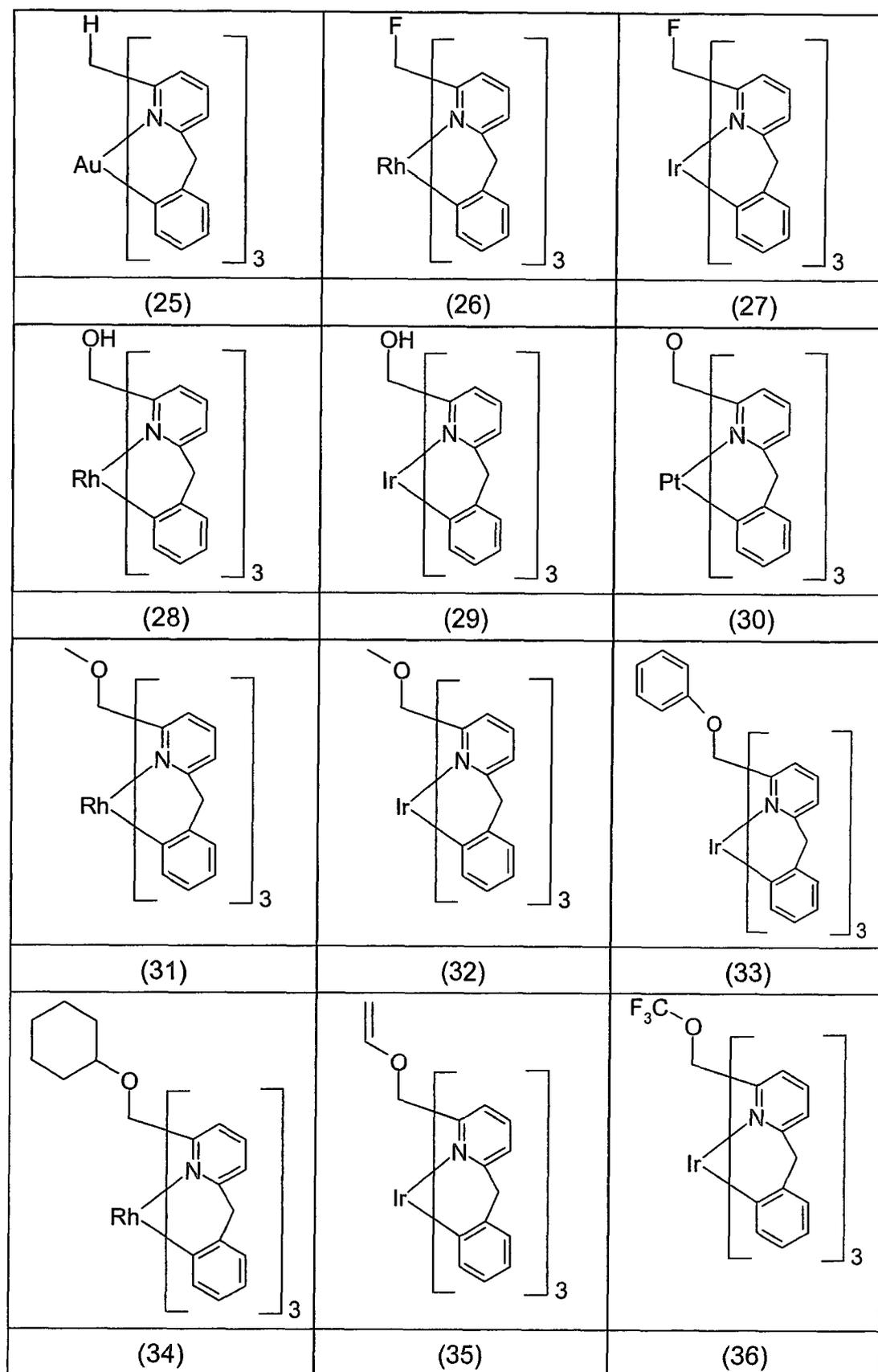


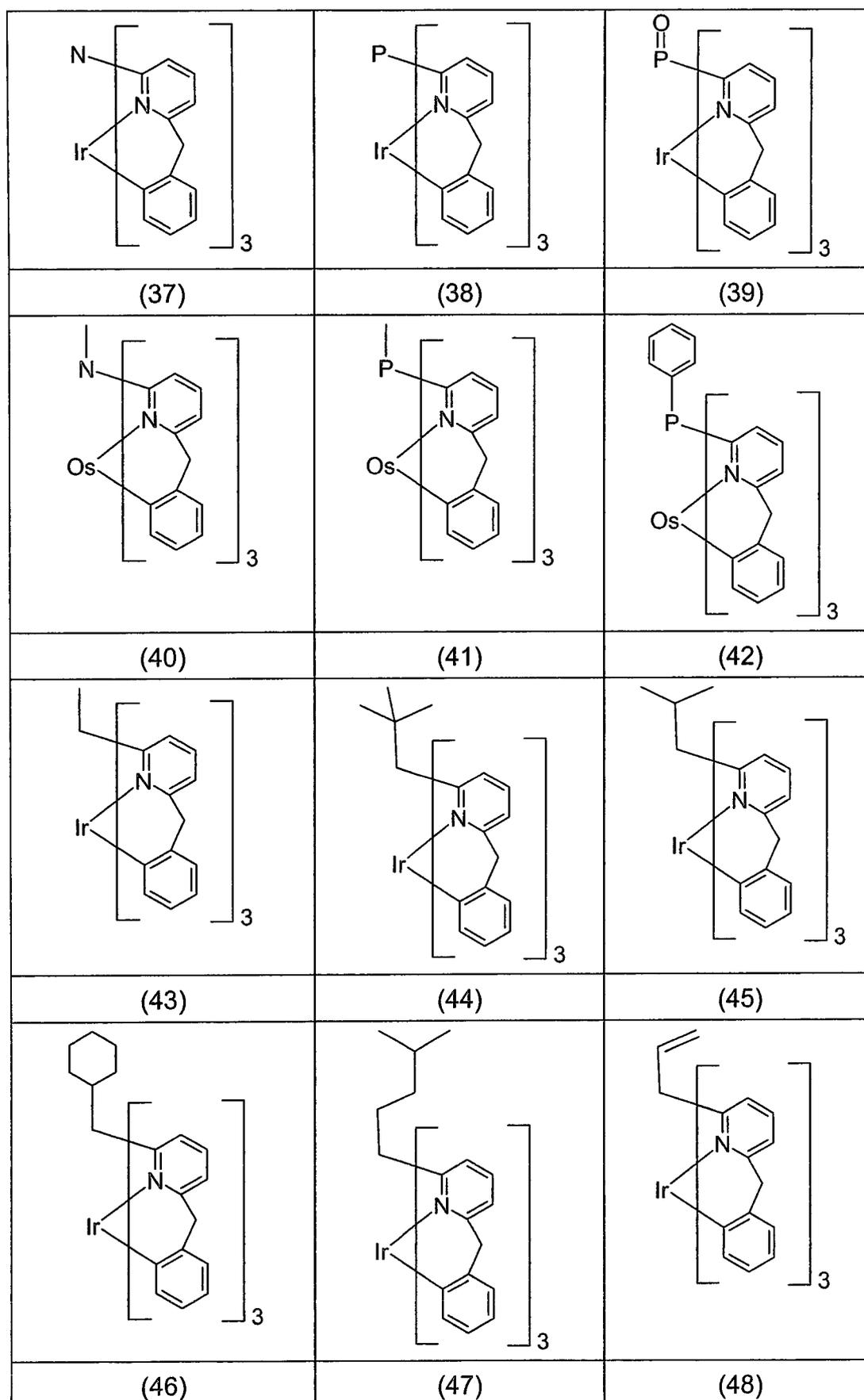
**[0053]** Durch diese Verfahren lassen sich die Komplexe leicht in hoher Reinheit, bevorzugt in einer Reinheit von > 99% nach  $^1\text{H-NMR}$  oder HPLC, erhalten.

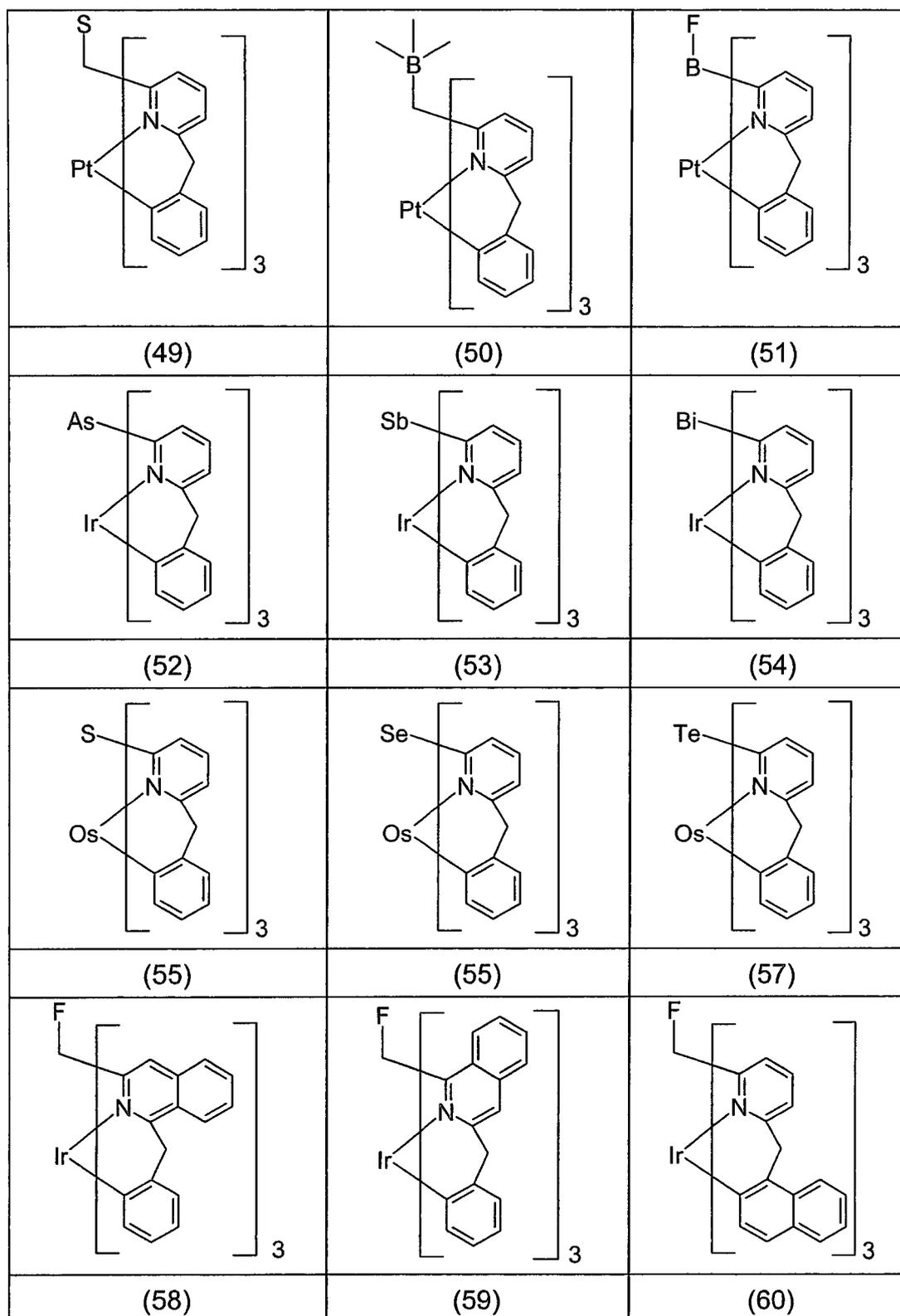
**[0054]** Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1) sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (264). Diese Komplexe lassen sich unter anderem mit den oben erläuterten Synthesemethoden herstellen.

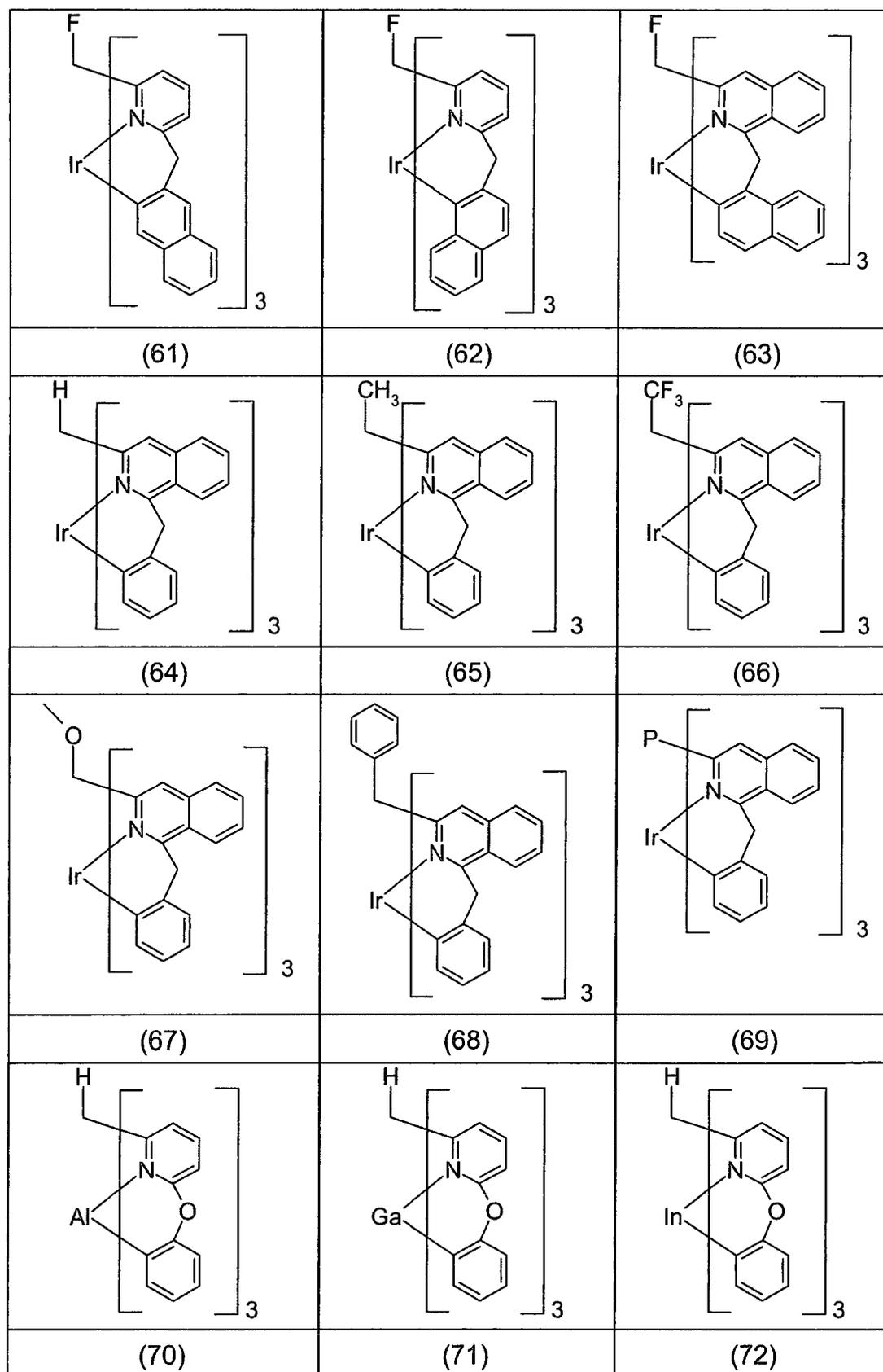


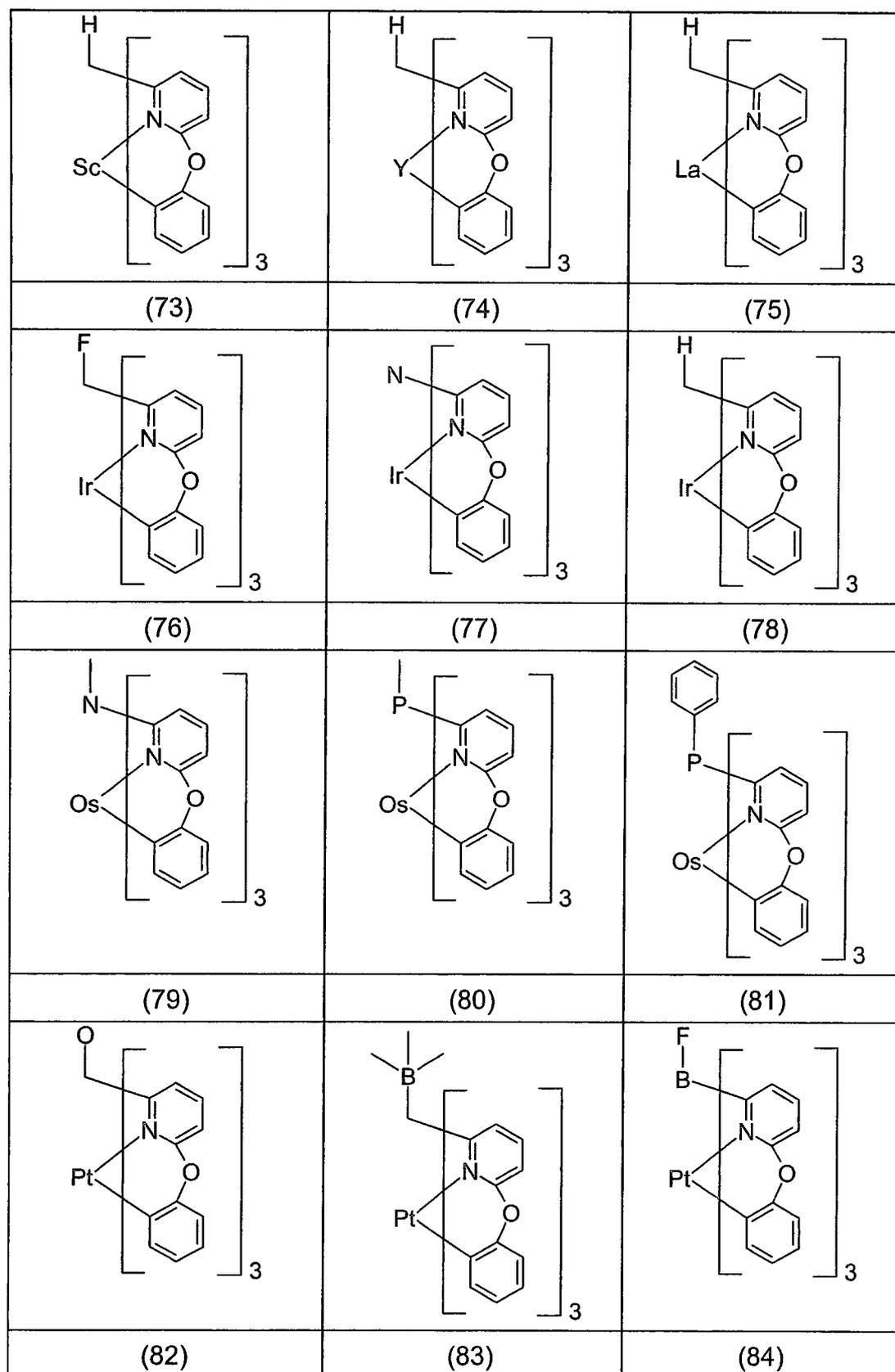


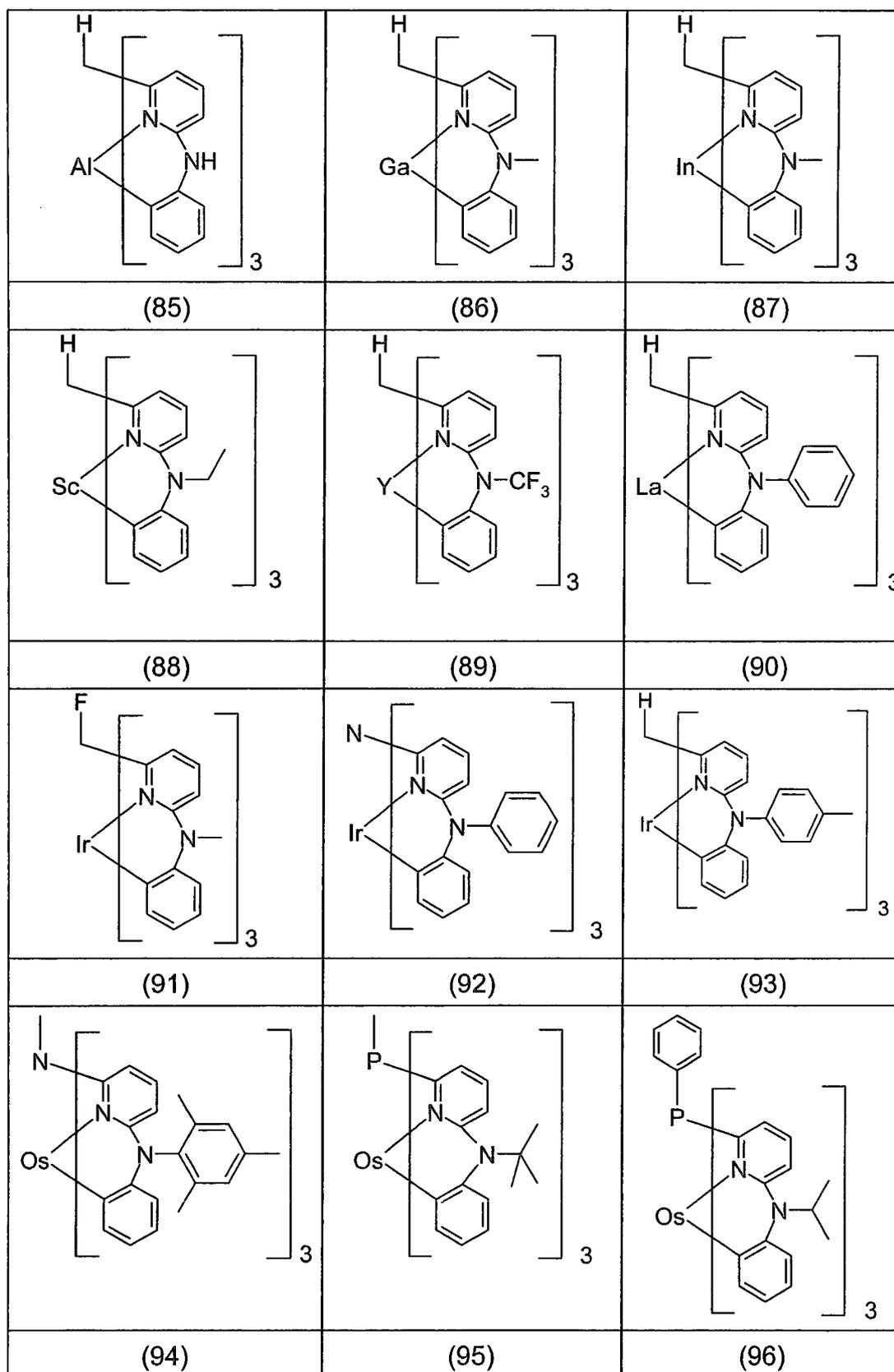


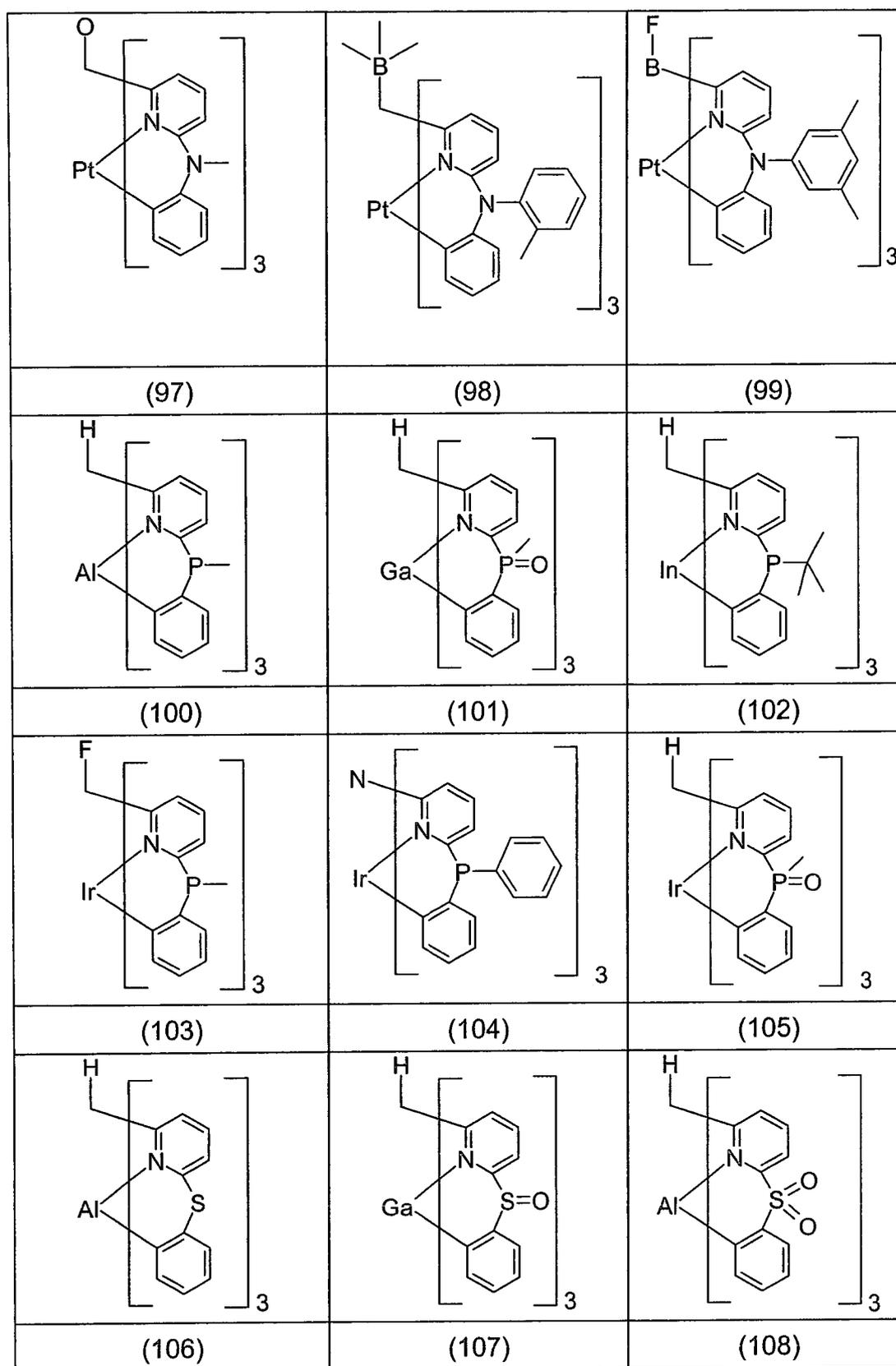


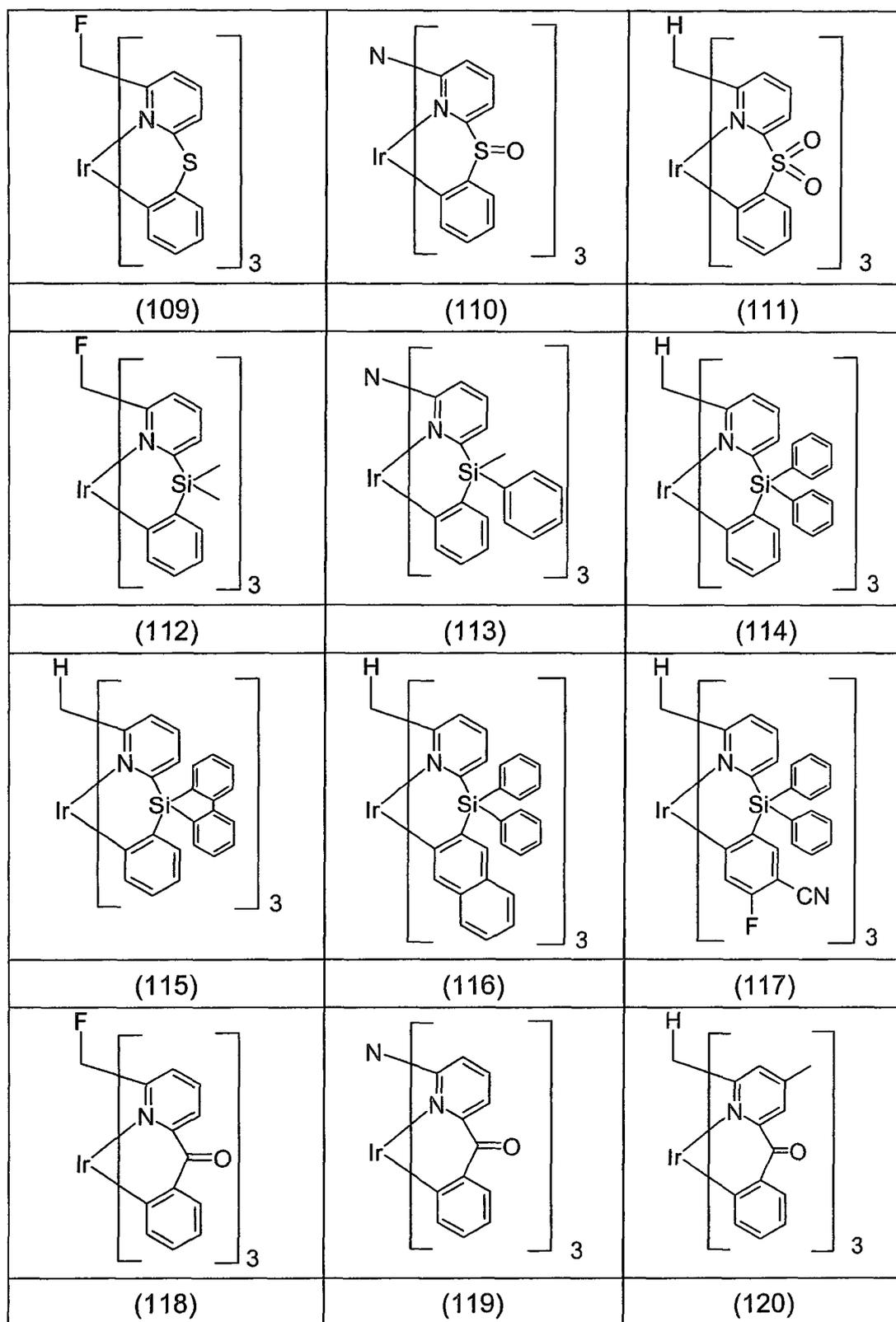


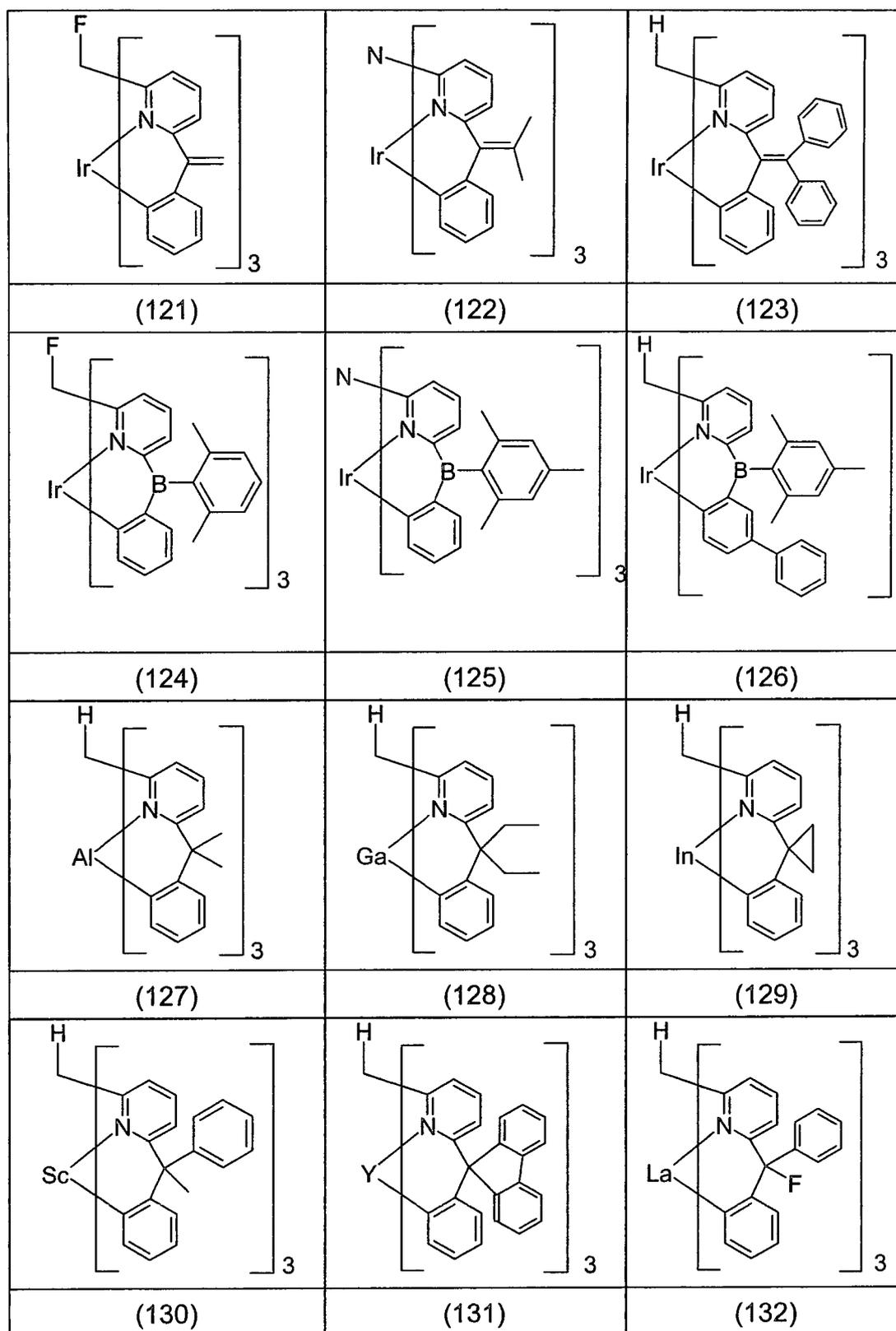


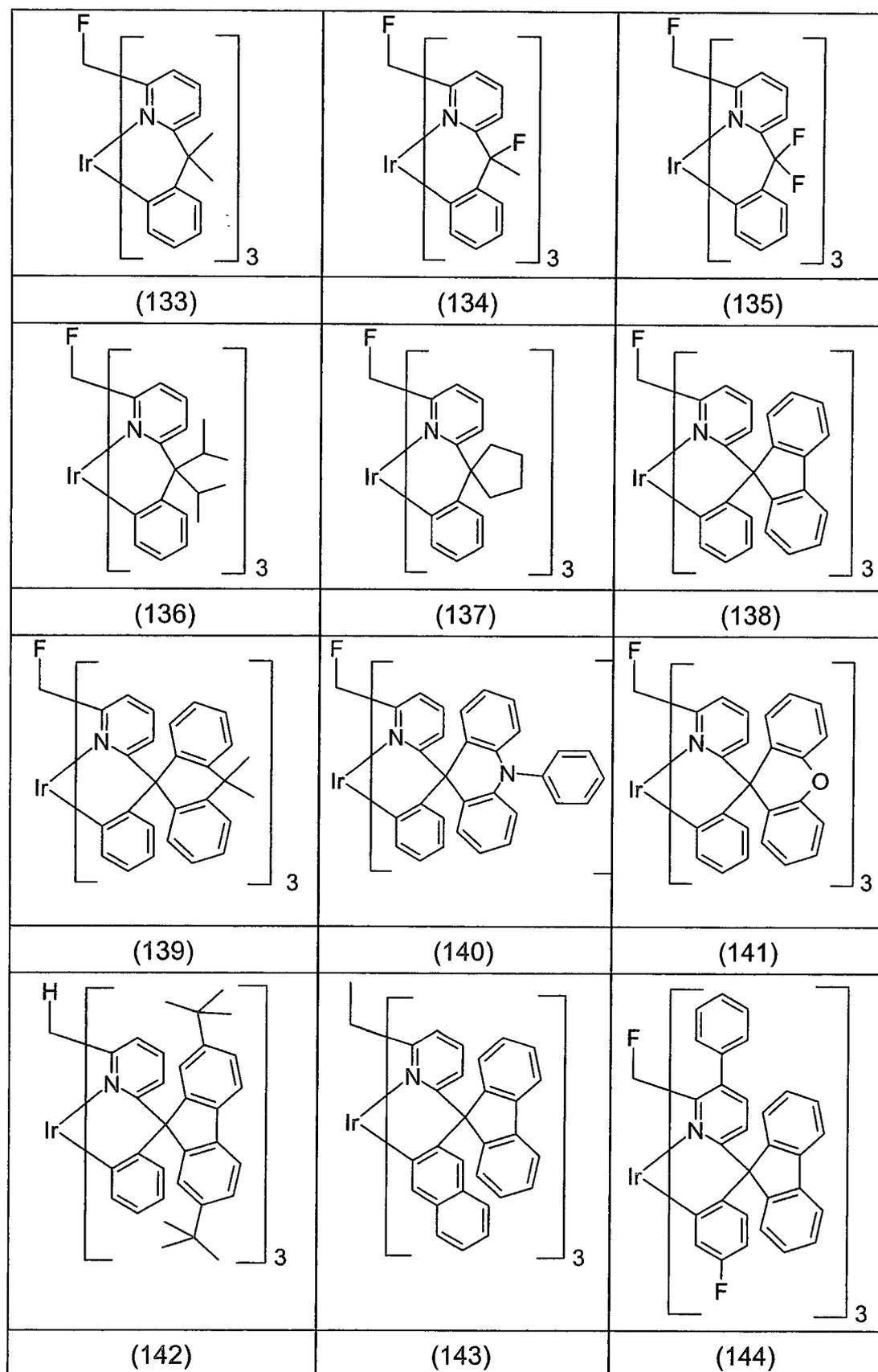


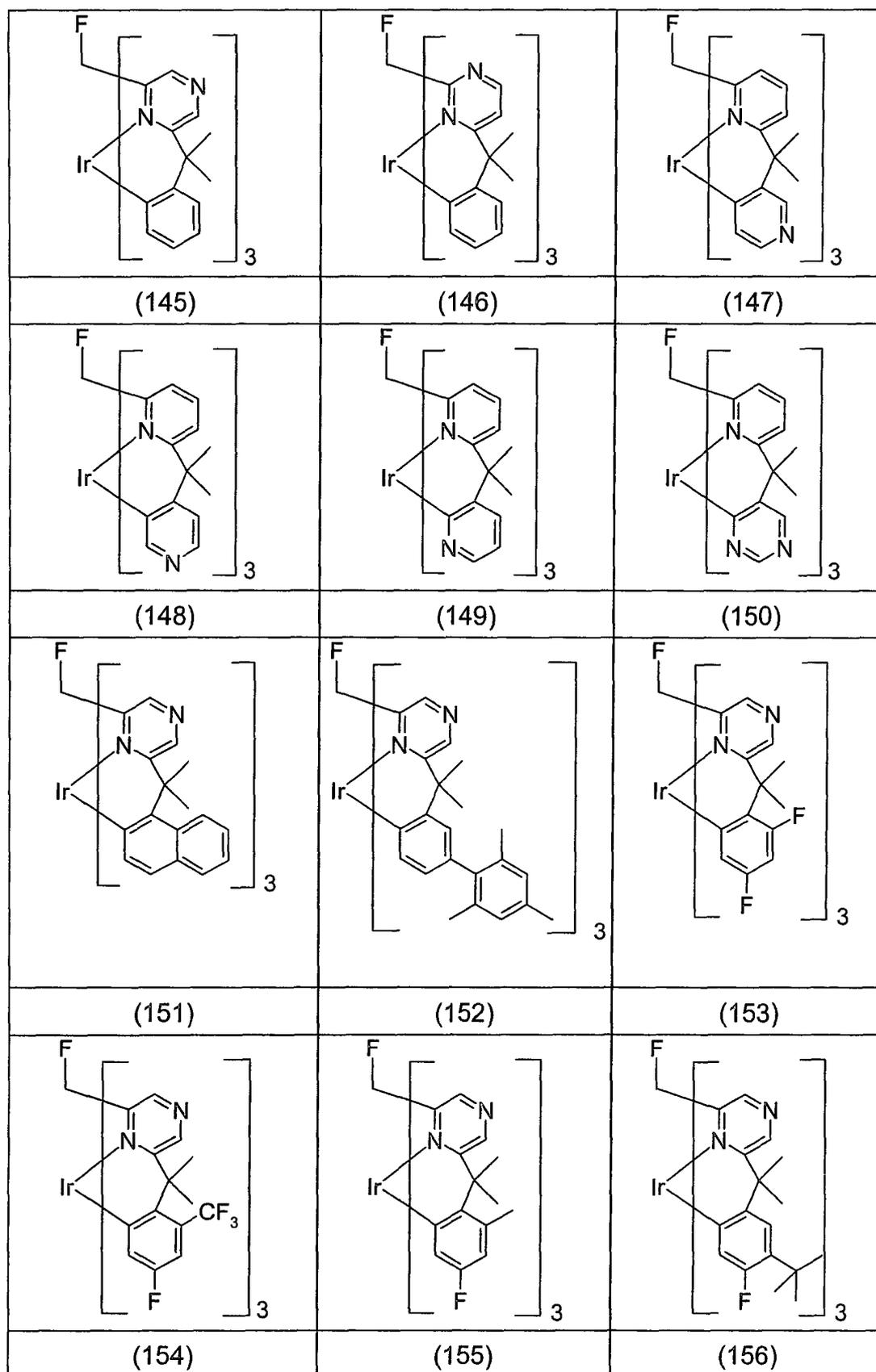


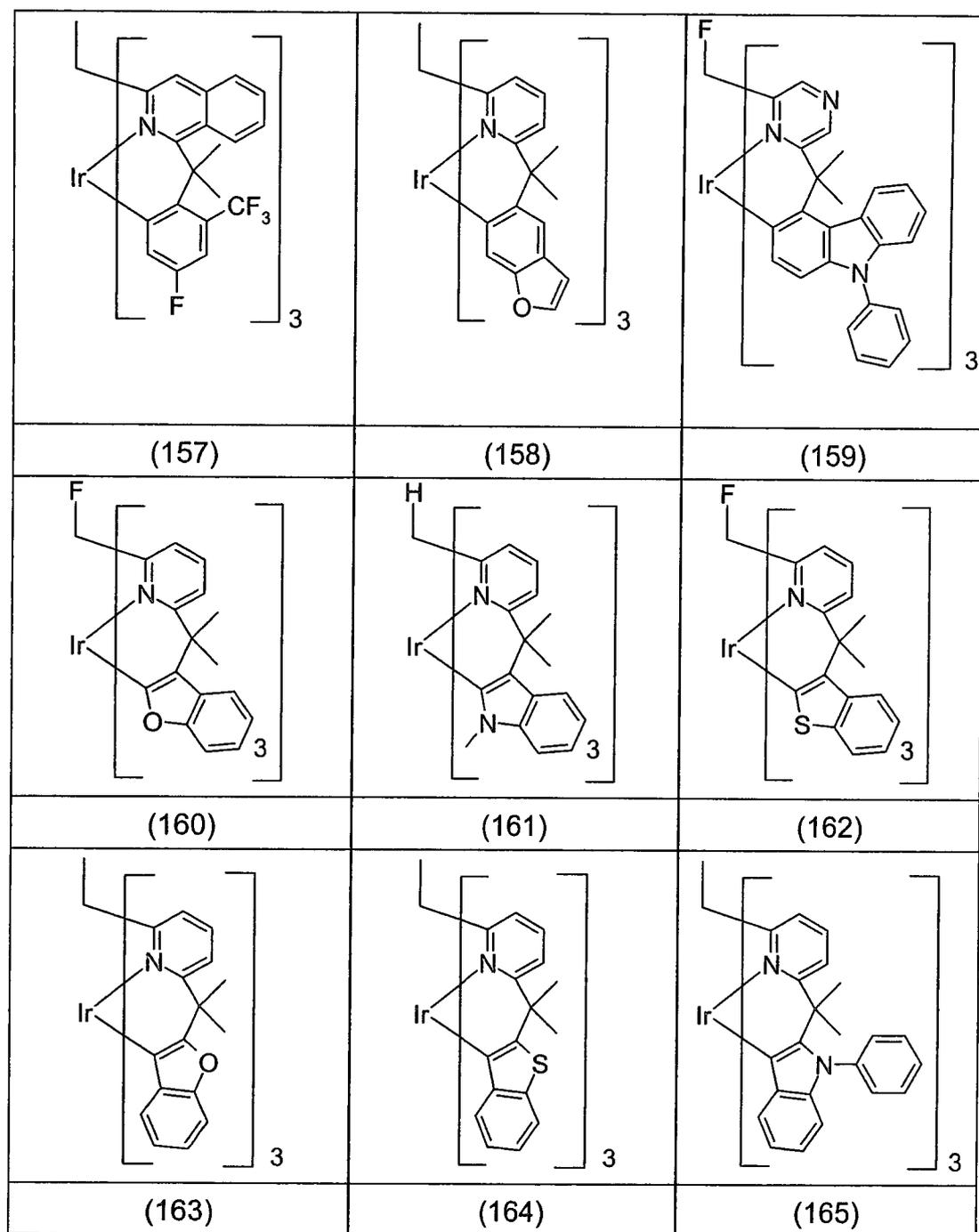


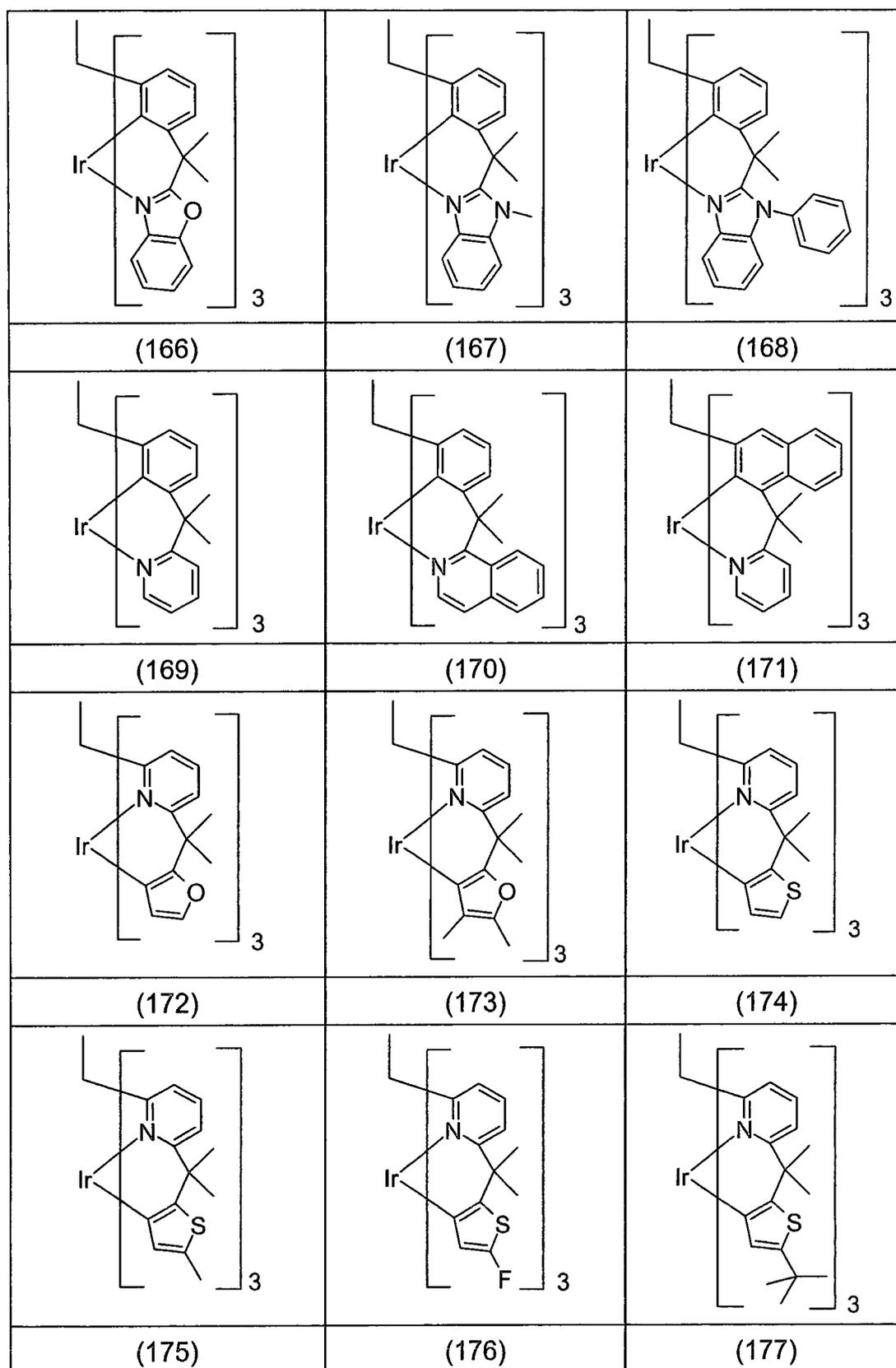


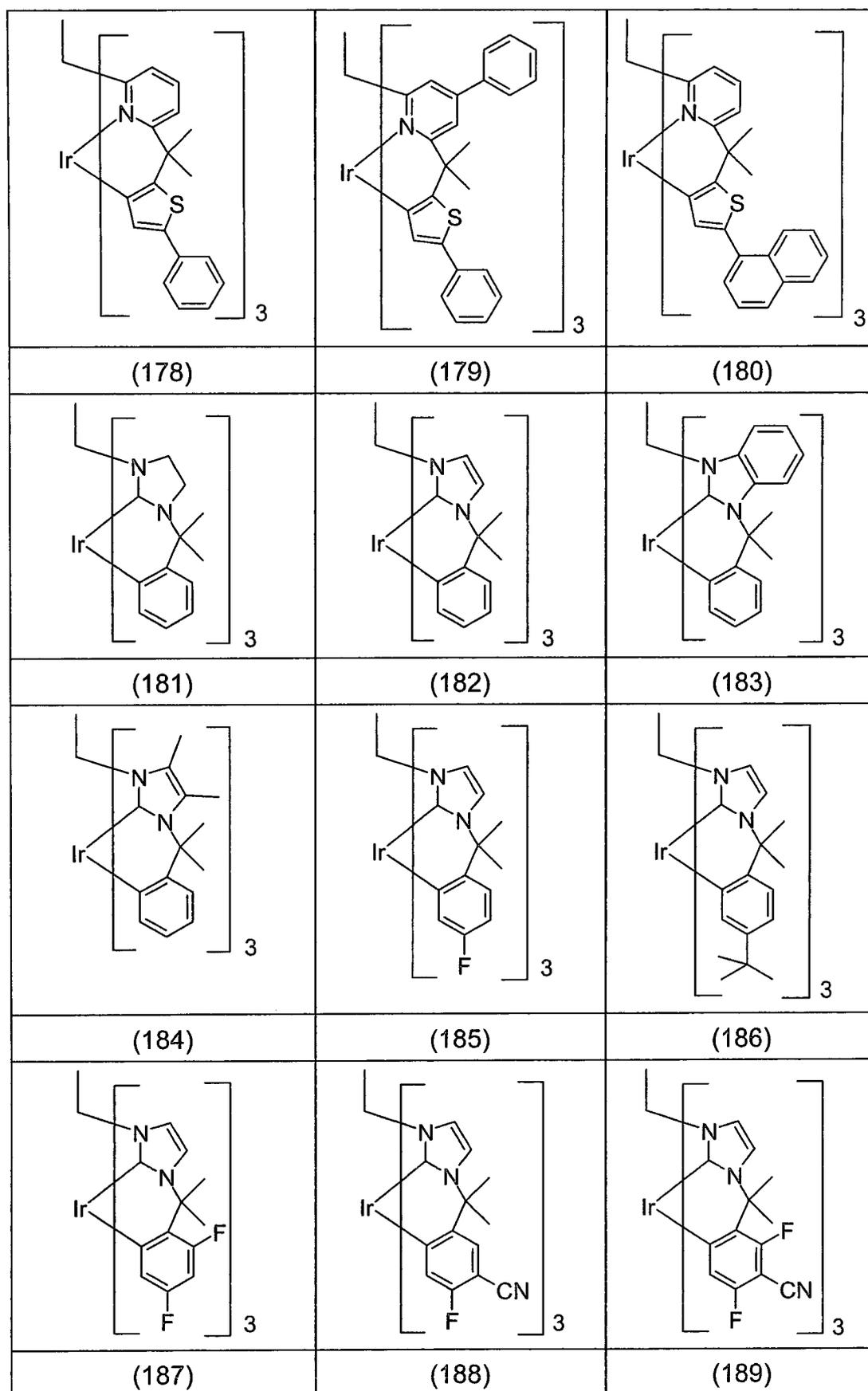


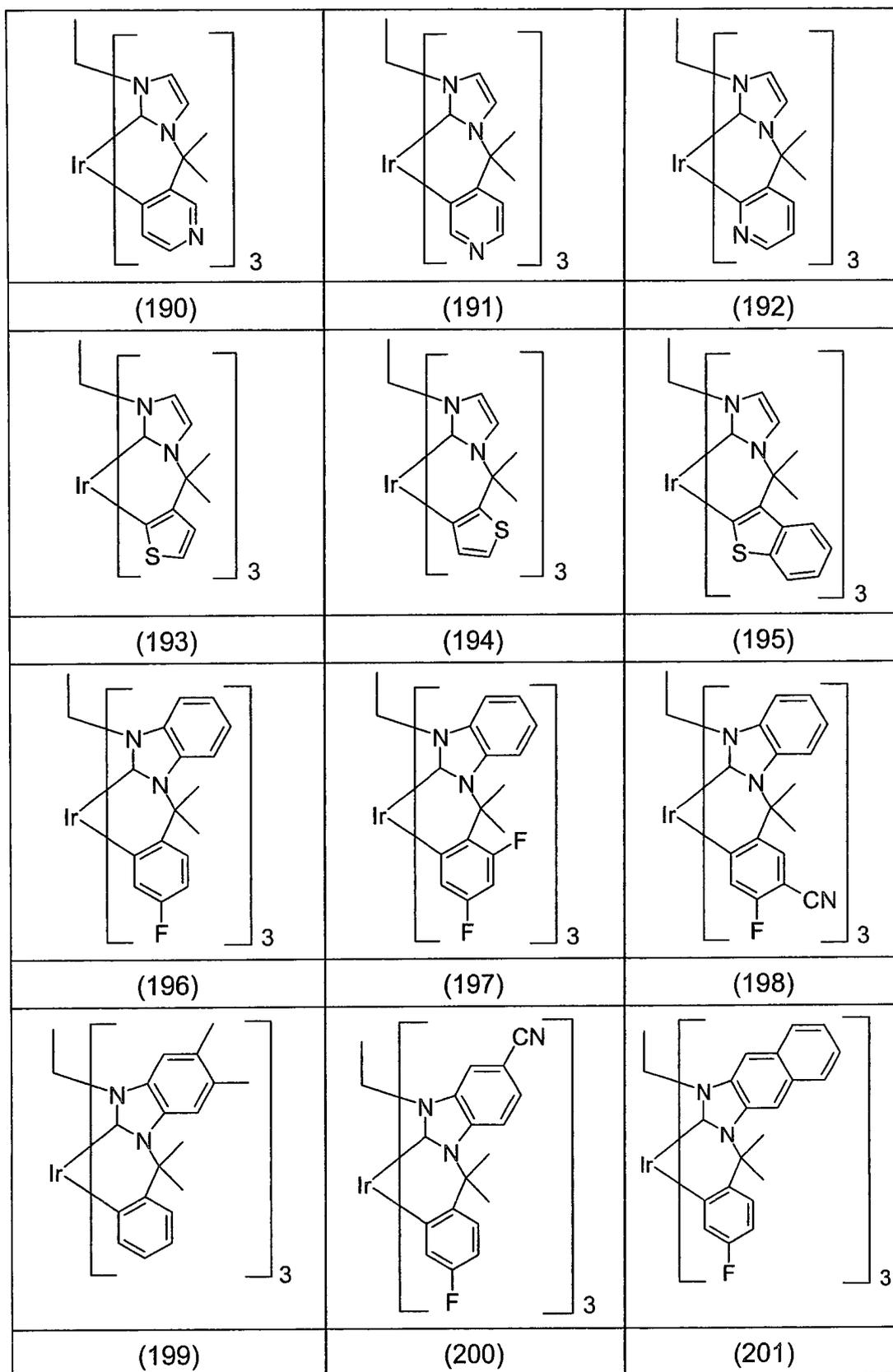


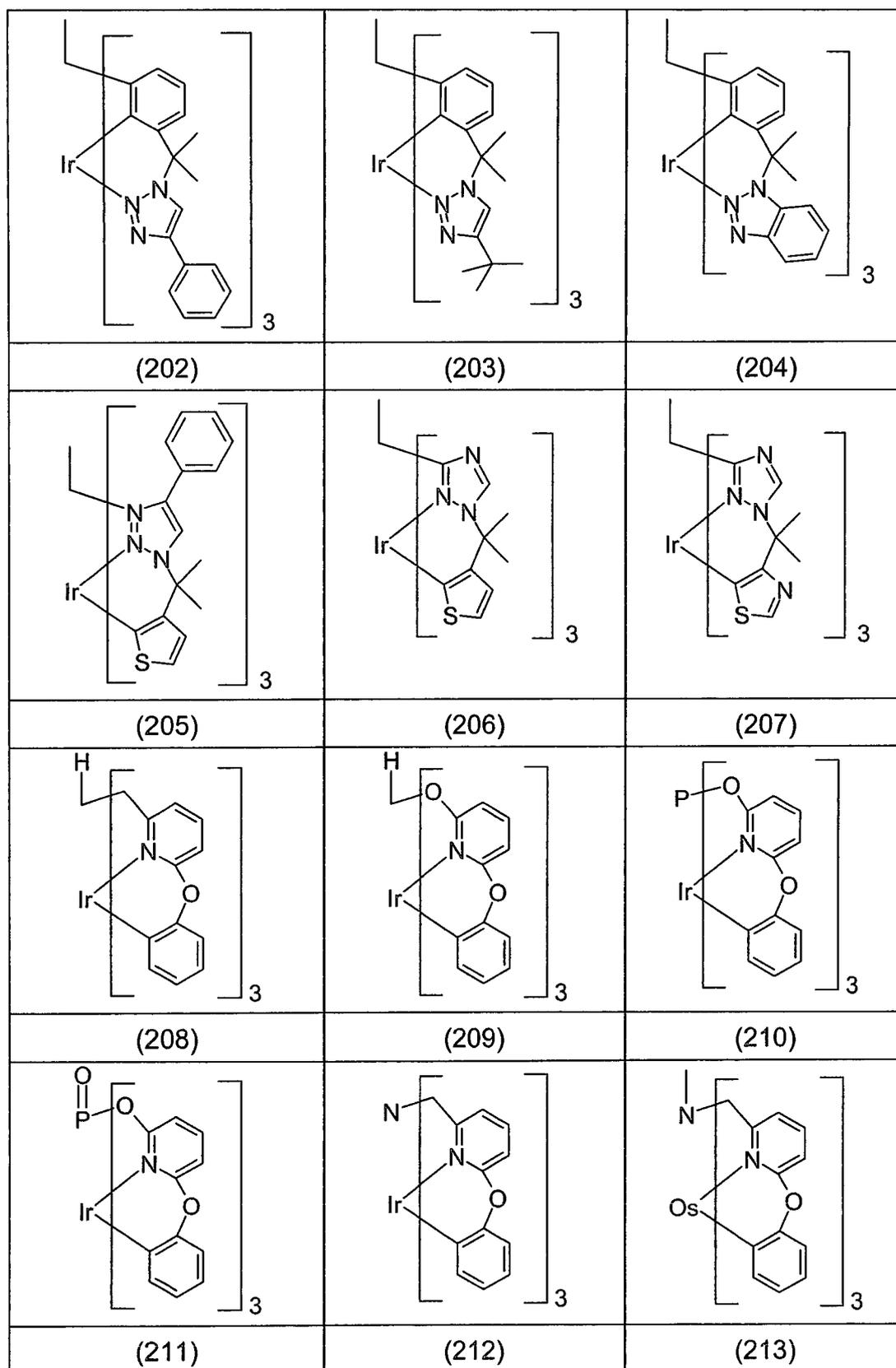


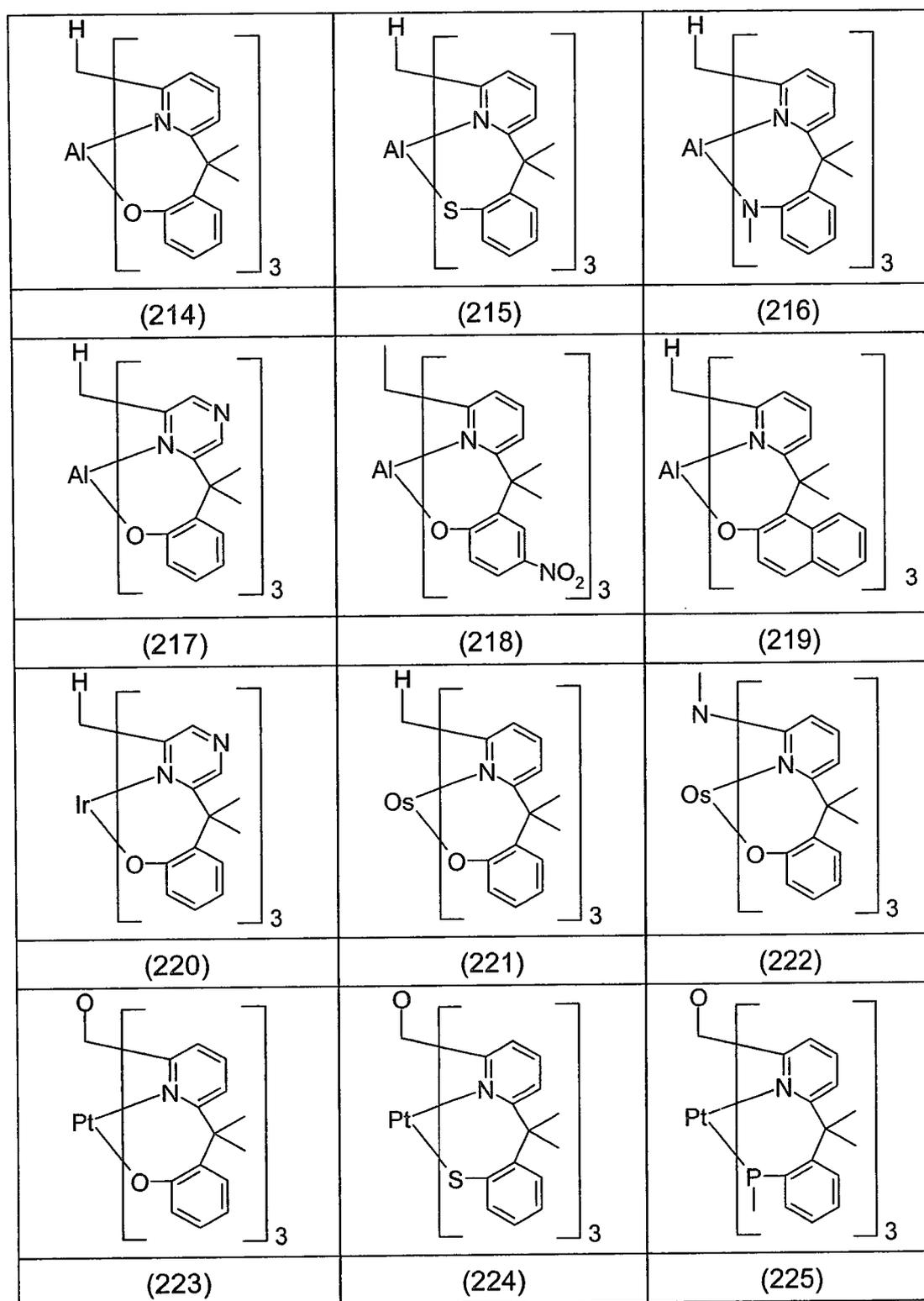


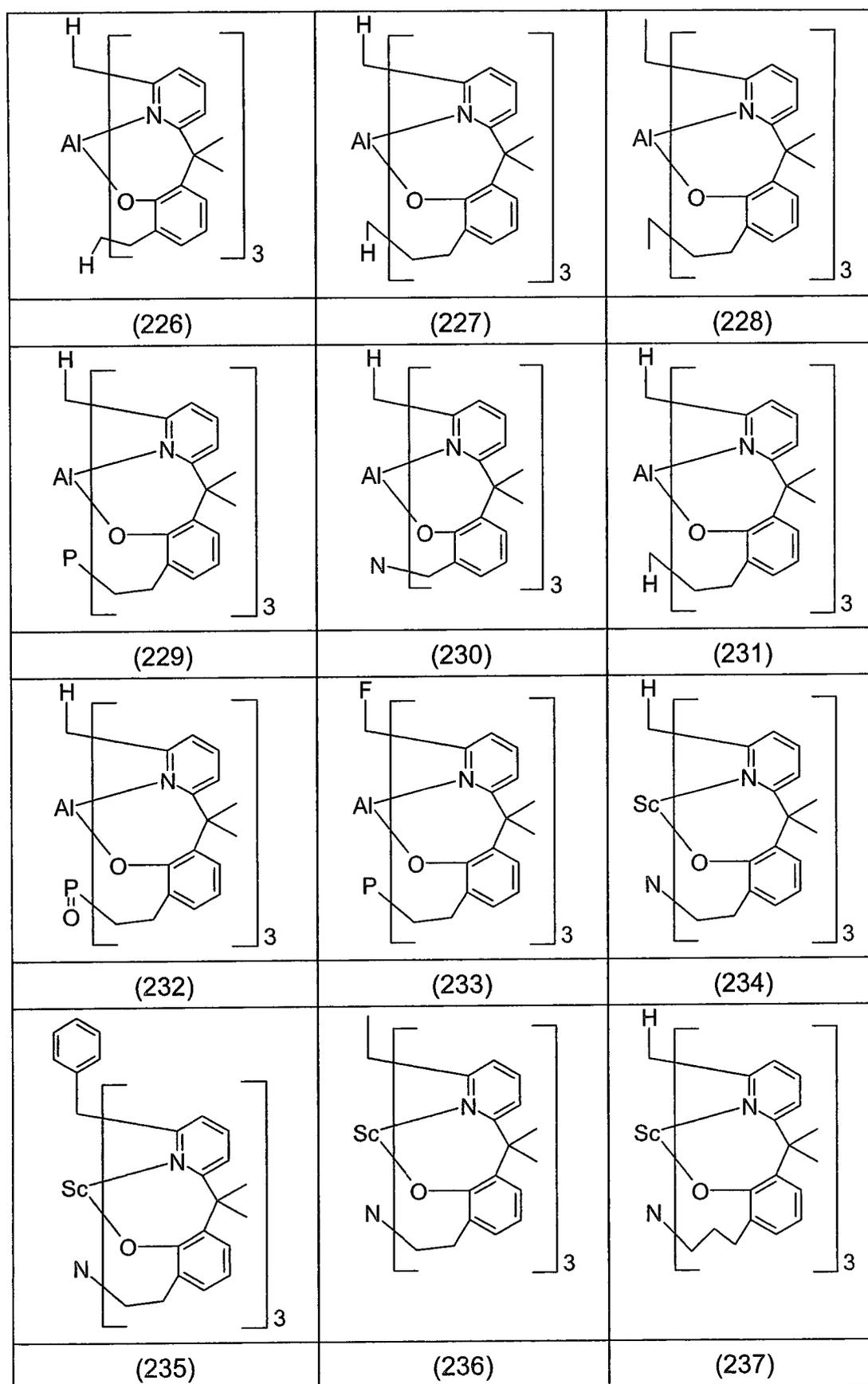


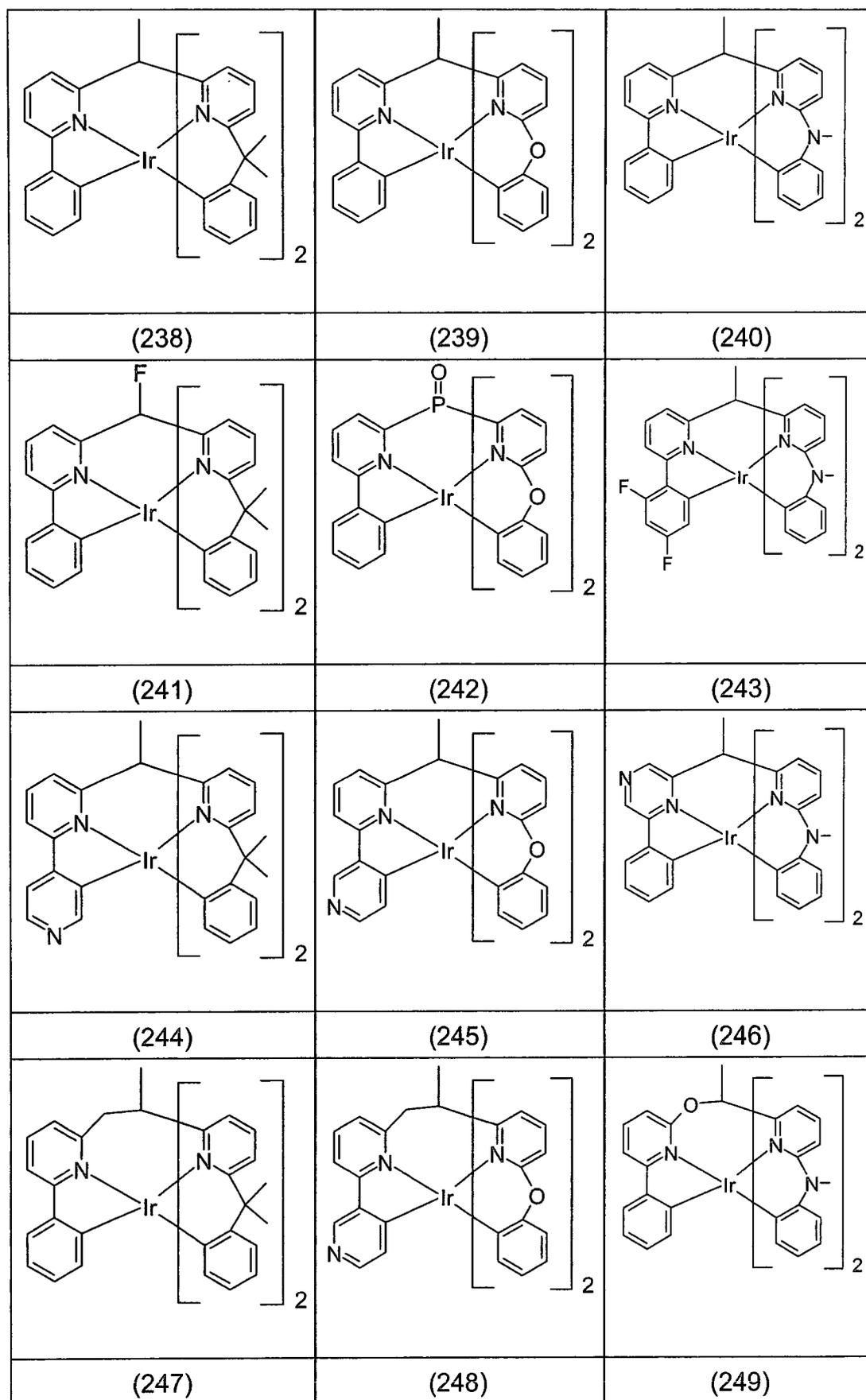


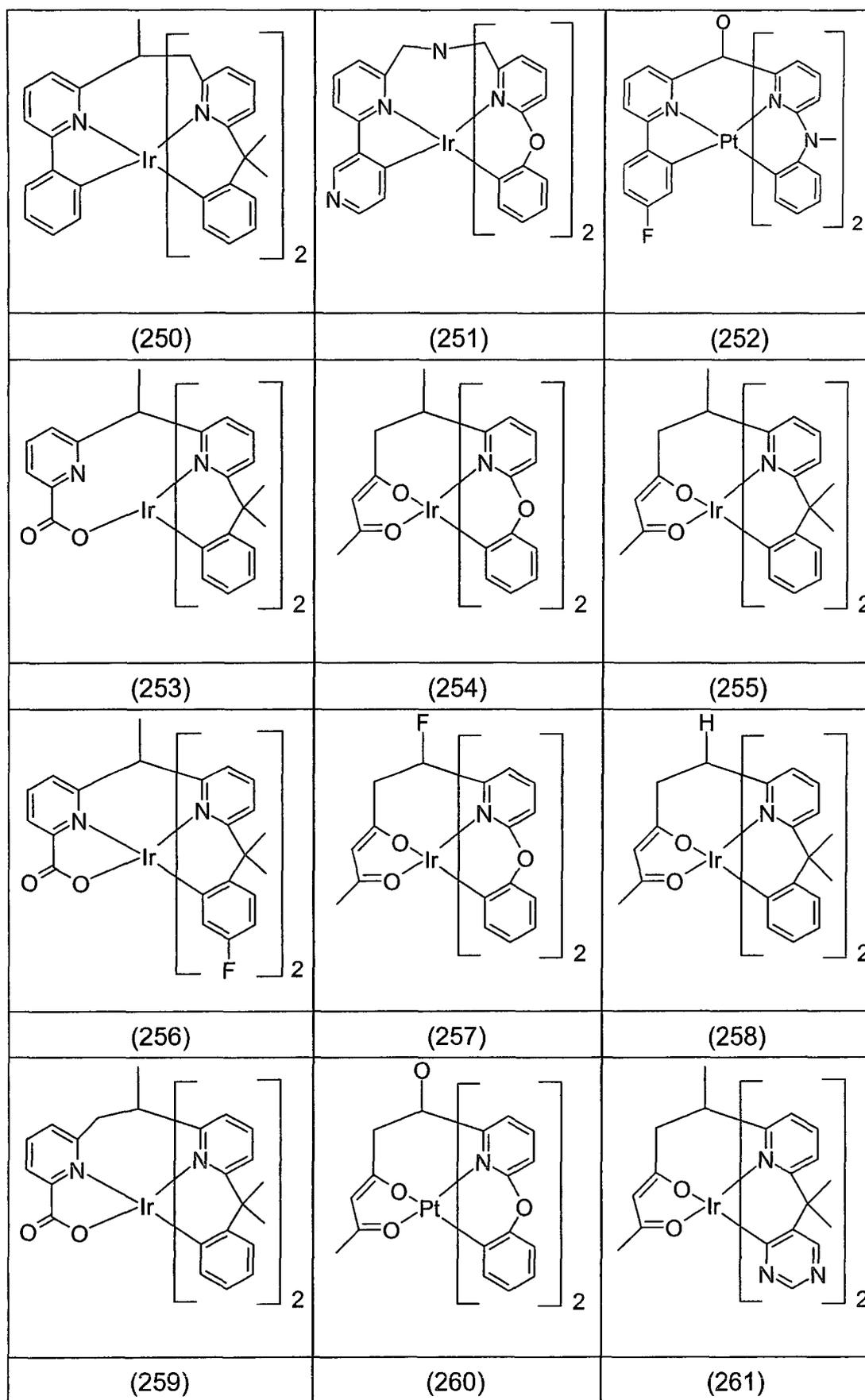


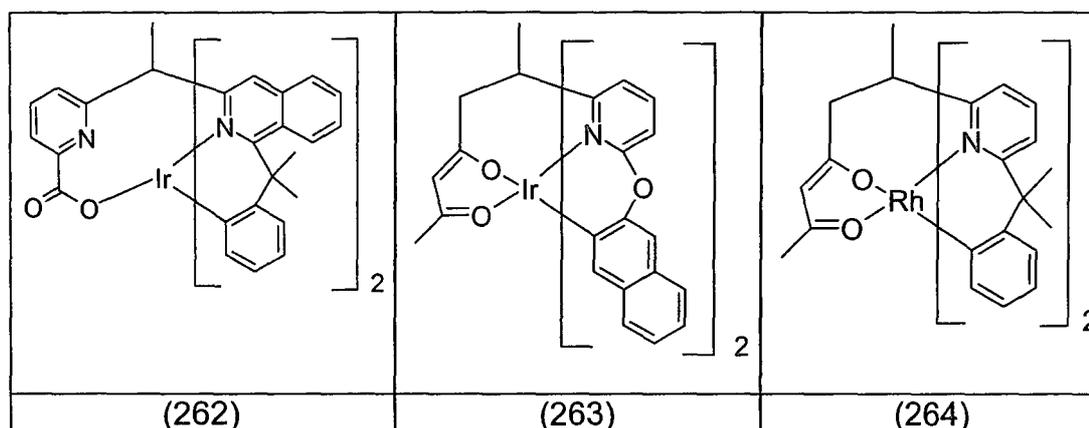












**[0055]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

**[0056]** Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei ein oder mehrere Bindungen des Komplexes gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (1) bildet der Komplex daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein.

**[0057]** Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben beschrieben.

**[0058]** Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1) bevorzugt zu 0.01 bis 50 mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 20 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 04/041901 oder WO 04/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 05/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 05/104264 oder WO 07/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Der Anteil dieser Einheiten insgesamt liegt bevorzugt im Bereich von mindestens 50 mol%. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

**[0059]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Metallkomplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit primären oder sekundären Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

**[0060]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Komplexe, bzw. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend diese Komplexe, finden Verwendung als aktive Komponente in elektronischen Bauteilen, 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).

**[0061]** Aktive Komponenten sind beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblokkiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Für diese Funktionen zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Eigenschaften, insbesondere als Emissionsmaterial,

wie vorne schon erläutert und im Folgenden noch näher ausgeführt wird.

**[0062]** Gegenstand der Erfindung ist also weiterhin die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (1) in organischen elektronischen Bauteilen.

**[0063]** Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Bauteile, wie z. B. organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs, PLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1). Bevorzugt sind organische elektronische Bauteile, enthaltend einen oder mehrere Komplexe, die eine Teilstruktur gemäß Formel (10) bzw. insbesondere Teilstrukturen gemäß Formel (14) bis (29) aufweisen, wobei die oben genannten Bevorzugungen für die Verbindungen gemäß Formel (1) auch für die elektronischen Bauteile gelten.

**[0064]** 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, Excitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer). Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

**[0065]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Metall M ein Übergangsmetall ist, insbesondere Iridium oder Platin. 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) 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, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

**[0066]** Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 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) 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.

**[0067]** Bevorzugte Matrixmaterialien sind CBP (N,N-Bis(carbazolyl)biphenyl), Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381), Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Ketone (z. B. gemäß WO 04/093207), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 05/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 07/137725) oder Silane (z. B. gemäß WO 05/111172). Weiterhin eignen sich als Matrixmaterialien die unten aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen.

**[0068]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Metall M ein Hauptgruppenmetall ist, insbesondere Aluminium, Gallium oder Indium. 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) als Matrixmaterial enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, gilt hierfür das oben ausgeführte.

**[0069]** Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand  $> 1$ , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

**[0070]** Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettemitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

**[0071]** Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 entnommen werden. Weiterhin eignen sich als Emitter die oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

**[0072]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1) als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Metall M ein Hauptgruppenmetall ist, insbesondere Aluminium, Gallium oder Indium. Dabei kann die emittierende Schicht fluoreszierend oder phosphoreszierend sein.

**[0073]** 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 Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft.

**[0074]** 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.

**[0075]** 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.

**[0076]** Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) angewandt werden.

**[0077]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die damit hergestellten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen 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 exzellente Lebensdauer auf.
3. Es sind blau phosphoreszierende Komplexe zugänglich, welche eine tiefblaue Emissionsfarbe und bei

Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine hohe Lebensdauer aufweisen. Dies ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik, da bislang blau phosphoreszierende Vorrichtungen 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.

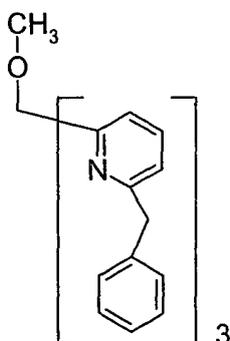
**[0078]** Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

**[0079]** 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.

#### Beispiele:

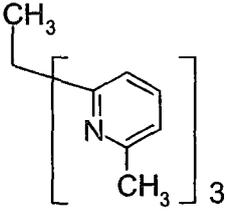
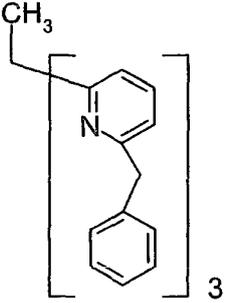
**[0080]** Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können von ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Vorstufen können wie folgt hergestellt werden: Tris(2-brom-6-pyridyl)phosphin und Tris(2-brom-6-pyridyl)methanol gemäß WO 98/22148; Tris(2-brom-6-pyridyl)phosphinoxid, Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan und Tris(2-methyl-6-pyridyl)fluormethan gemäß WO 04/081017; Tris(2-methyl-6-pyridyl)phosphin gemäß Heteroatomic Chemistry 1990, 1(4), 295; Tris(2-methyl-6-pyridyl)phosphinoxid gemäß Heteroatomic Chemistry 1997, 8(5), 439; Tris((2-methyl-6-pyridyl)methan gemäß J. Am. Chem. Soc. 1999, 121(47), 11007; 1,1,1-Tris((2-methyl-6-pyridyl)ethan gemäß Inorg. Chem. 2003, 42(4), 11993; Tris((2-methyl-6-pyridyl)methanol gemäß Tetrahedron Letters 1998, 39(46), 8509; Tris(2-brom-6-pyridyl)methyl-methylether und analog dazu Tris(2-methyl-6-pyridyl)methyl-methylether gemäß Inorg. Chem. 2000, 39(2), 226; Natrium-dichloro-bisacetylacetonato-iridat(III) gemäß WO 06/018202.

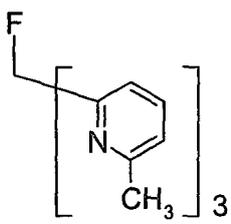
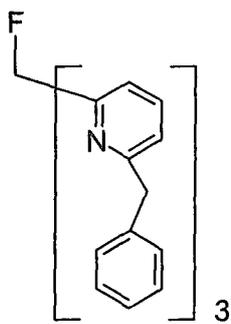
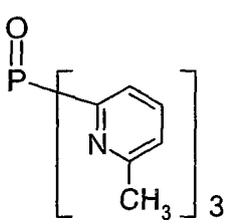
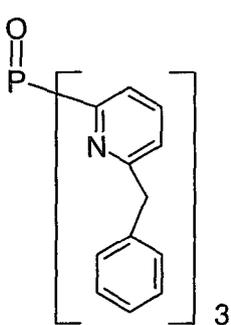
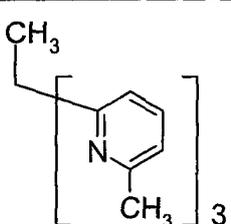
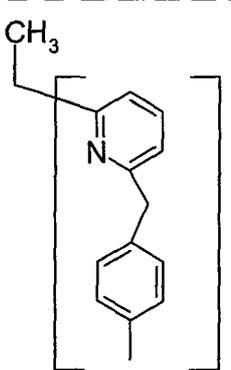
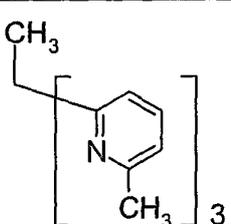
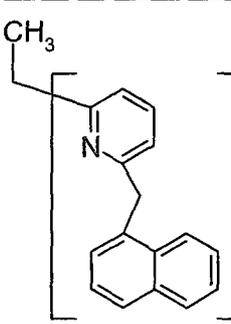
#### Beispiel 1: Synthese von Tris(2-(phenylmethyl)-6-pyridyl)methyl-methylether



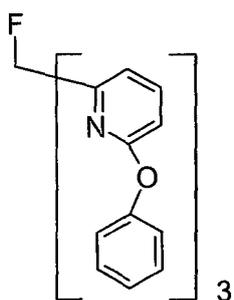
**[0081]** Die Synthese wird analog zu Organometallics 2007, 26(17), 4105 durchgeführt. Eine Lösung von 3.19 g (10 mmol) Tris(2-methyl-6-pyridyl)methan-methylether in 100 ml Toluol wird mit 5.88 g (17 mmol)  $Zn(tmp)_2$  versetzt und anschließend 20 h bei 50°C gerührt. Zu dieser Lösung gibt man 5.5 g (35 mmol) Bromtoluol und eine vorher separat aus 121 mg (0.6 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 275 mg (0.3 mmol)  $Pd_2(dba)_3$  in 5 ml Toluol hergestellte Katalysatorlösung. Anschließend rührt man 24 h bei Raumtemperatur nach, fügt dann 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, trennt die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt dann zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus Aceton/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 3.75 g, 68.5%; Reinheit: 98.0% nach NMR.

**[0082]** Analog werden ausgehend vom entsprechenden Methylpyridin und dem entsprechenden Arylbromid folgende Verbindungen dargestellt:

| Bsp. | Edukt   | Produkt   | Ausbeute |
|------|---|---|----------|
| 2    |  |  | 51.9 %   |

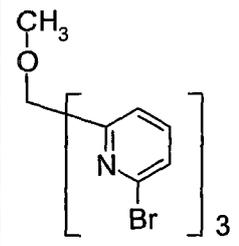
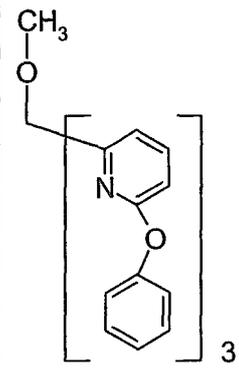
|   |   |   |        |
|---|---|---|--------|
| 3 |    |    | 37.5 % |
| 4 |    |    | 52.0 % |
| 5 |   |   | 71.7 % |
| 6 |  |  | 74.8 % |

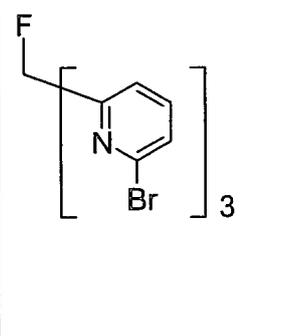
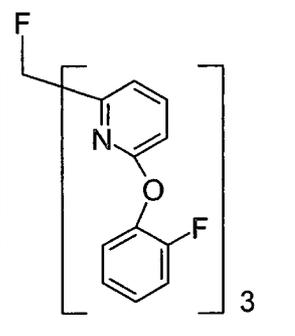
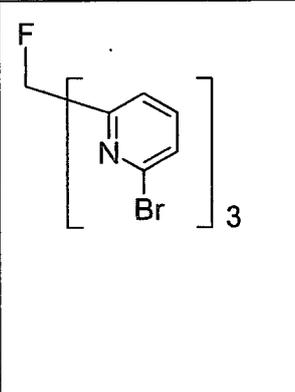
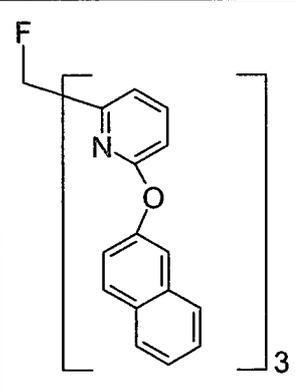
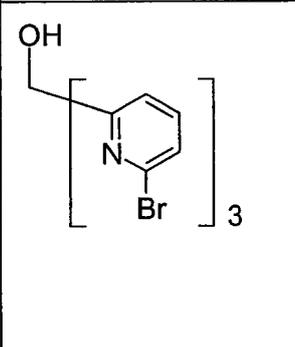
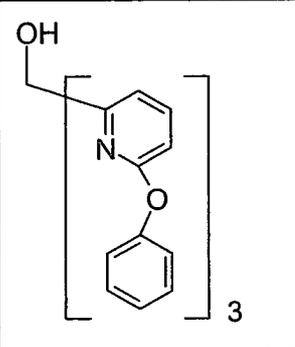
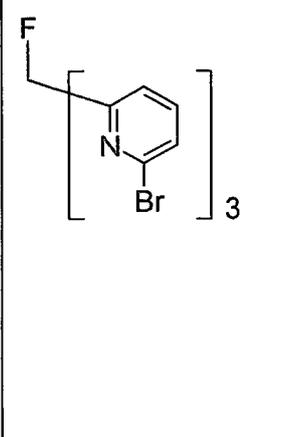
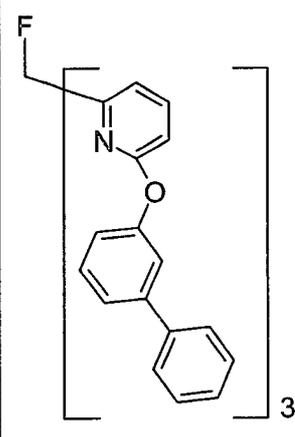
Beispiel 7: Synthese von Tris(2-(phenoxy)-6-pyridyl)fluormethan



**[0083]** Die Synthese wird analog zu Tetrahedron Letters 2006, 47(29), 5045 durchgeführt. Eine Suspension von 5.02 g (10 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan, 5.65 g (60 mmol) Phenol, 29.32 g (90 mmol) Caesiumcarbonat und 64 mg (1 mmol) Kupferpulver in 100 ml DMF werden bei 100°C 15 min. in der Mikrowelle (60 Watt) behandelt. Nach Erkalten versetzt man die Suspension mit 500 ml Dichlormethan, wäscht fünfmal mit je 300 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt dann im Vakuum ein. Der glasartige Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan (1:4, vv) chromatographiert. Ausbeute: 3.10 g, 56.6%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

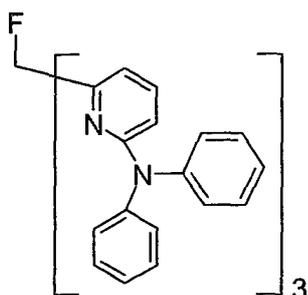
**[0084]** Analog werden ausgehend vom entsprechenden Brompyridin und den entsprechenden Phenolen bzw. Thiophenolen folgende Verbindungen dargestellt:

| Bsp. | Edukt   | Produkt   | Ausbeute |
|------|---|---|----------|
| 8    |  |  | 55.8 %   |

|    |   |   |        |
|----|---|---|--------|
| 9  |    |    | 41.8 % |
| 10 |    |    | 36.1 % |
| 11 |   |   | 43.3 % |
| 12 |  |  | 51.0 % |

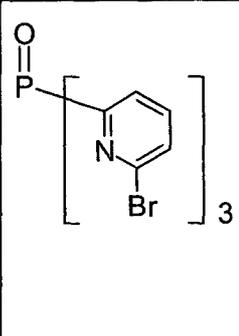
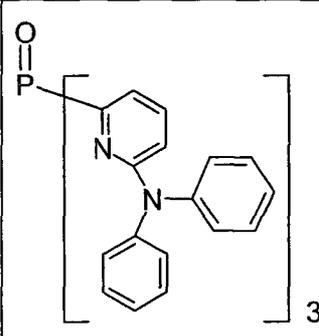
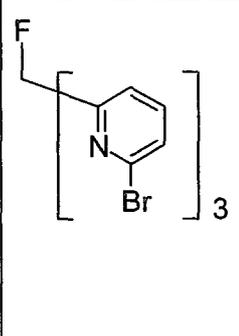
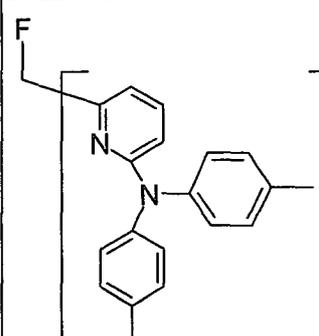
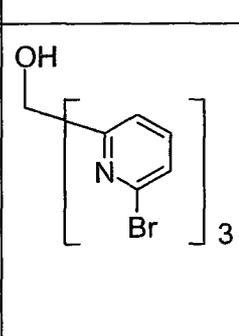
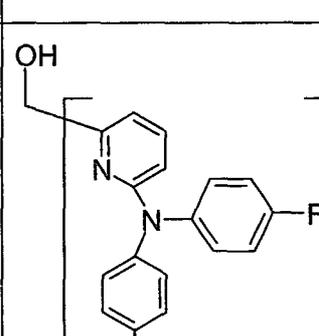
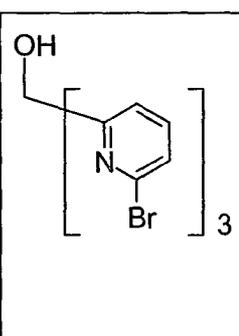
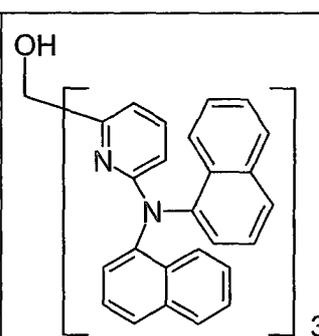
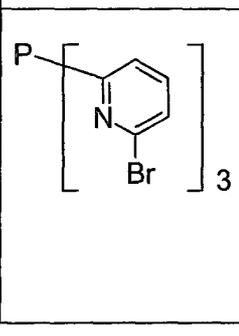
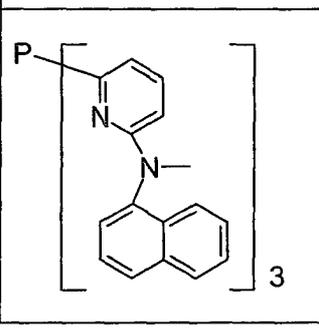
|    |  |  |        |
|----|--|--|--------|
| 13 |  |  | 50.8 % |
| 14 |  |  | 27.0 % |
| 15 |  |  | 29.3 % |

Beispiel 16: Synthese von Tris(2-(diphenylamino)-6-pyridyl)fluormethan

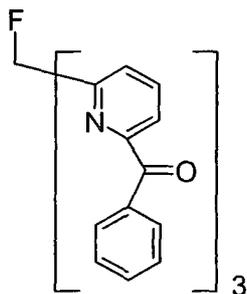


**[0085]** Eine Lösung von 5.02 g (10 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan in 100 ml Toluol wird mit 6.77 g (40 mmol) Diphenylamin, 7.69 g (80 mmol) Natrium-tert-butylat, 121 mg (0.6 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 67 mg (0.3 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 4 h bei 100°C gerührt. Nach Erkalten fügt man 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, trennt die organische Phase ab, filtriert diese über Kieselgel, wäscht diese zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt dann zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus Aceton/Essigester (1:2, vv) umkristallisiert. Ausbeute: 4.50 g, 58.5%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

**[0086]** Analog werden ausgehend vom entsprechenden Brompyridin und den entsprechenden Arylaminen folgende Verbindungen dargestellt:

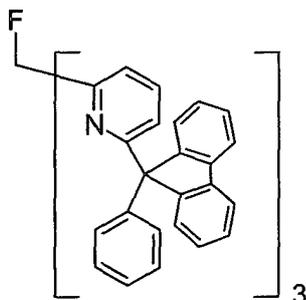
| Bsp. | Edukt   | Produkt   | Ausbeute |
|------|---|---|----------|
| 17   |    |    | 56.1 %   |
| 18   |    |    | 51.0 %   |
| 19   |   |   | 47.3 %   |
| 20   |  |  | 26.7 %   |
| 21   |  |  | 33.5 %   |

## Beispiel 22: Synthese von Tris(2-(benzoyl)-6-pyridyl)fluormethan



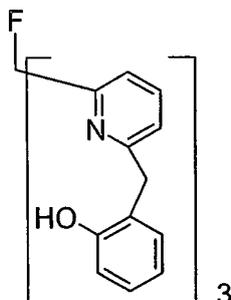
**[0087]** Eine Lösung von 5.02 g (10 mmol) Tris(2-brom-6-pyridyl)fluormethan in 200 ml THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 13.2 ml (33 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt, 2 h nachgerührt und dann tropfenweise mit einem Gemisch aus 4.13 g (40 mmol) Benzonitril in 50 ml THF versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das THF in Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 100 ml NMP aufgenommen, mit 10 ml Wasser und 2 ml Essigsäure versetzt und dann 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf  $60^{\circ}\text{C}$  wird tropfenweise mit 100 ml 5%iger Kaliumcarbonatlösung versetzt und 30 min. nachgerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit je 50 ml Wasser und zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen und nach Trocknen abschließend aus Aceton/Ethanol (1:2, vv) umkristallisiert. Ausbeute: 3.93 g, 68.1%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

## Beispiel 22: Synthese von Tris(2-(9-phenyl-fluoren-9-yl)-6-pyridyl)fluormethan



**[0088]** Aus 8.16 g (35 mmol) 2-Brombiphenyl und 0.85 g (35 mmol) Magnesium wird in einem Gemisch aus 50 ml THF und 10 ml 1,2-Dimethoxyethan ein Grignardreagenz dargestellt, welches anschließend zur einer Lösung von 5.78 g (10 mmol) Tris(2-(benzoyl)-6-pyridyl)fluormethan in 200 ml THF bei Raumtemperatur zuge-  
tropft wird. Nach 3 h Nachrühren wird das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 100 ml Eisessig gelöst. Die Lösung wird mit 5 ml Essigsäureanhydrid und 0.5 ml konz. Schwefelsäure versetzt, 3 h unter Rückfluss erhitzt und dann im Vakuum vom Eisessig befreit. Der Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan suspendiert und durch Zugabe von gesättigter Kaliumcarbonatlösung alkalisch gestellt. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum eingeeengt. Der glasartige Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan (1:5, vv) chromatographiert. Ausbeute: 3.86 g, 39.1%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

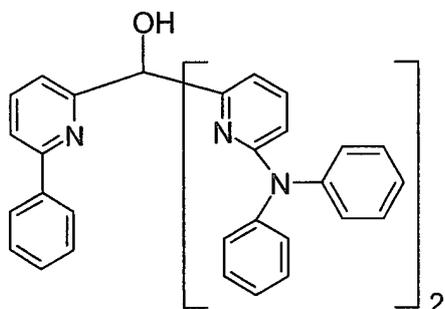
## Beispiel 23: Synthese von Tris(2-(2-hydroxy-phenylmethyl)-6-pyridyl)fluormethan



**[0089]** Die Synthese wird analog zu Organometallics 2007, 26(17), 4105–4108 durchgeführt. Eine Lösung von 3.07 g (10 mmol) Tris(2-methyl-6-pyridyl)fluormethan in 100 ml Toluol wird mit 5.88 g (17 mmol)  $\text{Zn}(\text{tmp})_2$  versetzt und anschließend 20 h bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt. Zu dieser Lösung gibt man 9.00 g (35 mmol) 2-(2-Bromphenoxy)-tetrahydropyran und eine vorher separat aus 121 mg (0.6 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 275 mg (0.3

mmol)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  in 5 ml Toluol hergestellte Katalysatorlösung. Anschließend rührt man 24 h bei Raumtemperatur nach, fügt dann 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, trennt die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt dann zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 100 ml THF aufgenommen, mit 10 ml Wasser und 1 ml konz. HCl versetzt, 6 h bei 50°C gerührt und nach Erkalten mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung auf pH = 10–11 eingestellt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Trocknen der organischen Phase mit gesättigter Kochsalzlösung wird das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Ethylacetat/Methanol (1:2) umkristallisiert. Ausbeute: 3.88 g, 66.5%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

Beispiel 24: Synthese von Bis(2-(2-(diphenylamino))-6-pyridyl)-(2-phenyl-6-pyridyl)methanol

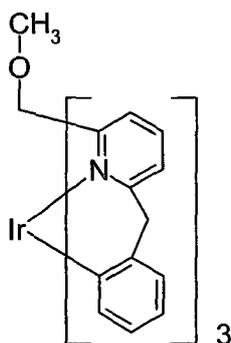


**[0090]** Eine Lösung von 34.2 g (100 mmol) Bis(2-brom-6-pyridyl)keton in 1000 ml Toluol wird mit 42.3 g (250 mmol) Diphenylamin, 48.1 g (500 mmol) Natrium-tert-butylat, 404 mg (2 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 4 h bei 100°C gerührt. Nach Erkalten fügt man 1000 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu, trennt die organische Phase ab, filtriert diese über Kieselgel, wäscht diese zweimal mit je 1000 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt dann zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus Ethanol/Essigester (8:1, vv) umkristallisiert. Ausbeute: 39.5 g, 76.1%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

**[0091]** Eine auf –78°C gekühlte Suspension von 11.8 g (50 mmol) 2,6-Dibrompyridin in 300 ml Diethylether wird tropfenweise mit 20 ml (50 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird 60 min. nachgerührt. Dann wird eine Lösung von 25.9 g (50 mmol) Bis(2-(diphenylamino)-6-pyridyl)keton in 150 ml THF zügig derart zugetropft, dass die Temperatur –40°C nicht übersteigt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur versetzt man mit 100 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt dann zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus Ethanol/Dichlormethan (10:1, vv) umkristallisiert. Ausbeute: 26.0 g, 76.9%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

**[0092]** Eine Suspension von 16.9 g (25 mmol) Bis(2-(2-(diphenylamino))-6-pyridyl)-(2-brom-6-pyridyl)methanol, 4.27 g (35 mmol) Phenylboronsäure und 8.72 g (150 mmol) wasserfreiem Kaliumfluorid in 200 ml THF wird mit 61 mg (0.30 mmol) Tri-tert-butylphosphin und dann mit 56 mg (0.25 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird tropfenweise mit einem Gemisch aus 100 ml Ethanol und 200 ml Wasser versetzt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht dreimal mit 50 ml Ethanol und kristallisiert aus Ethanol/THF (10:1, vv) um. Ausbeute: 12.7 g, 75.4%; Reinheit: ca. 98.0% nach NMR.

Beispiel 25: Synthese von Iridium(III)-Komplexen  
Tris(2-(phenylmethyl)-6-pyridyl)methyl-methylether-iridium(III)



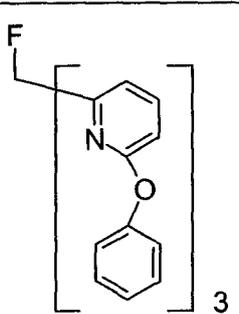
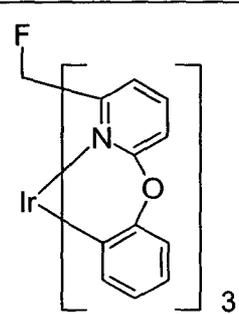
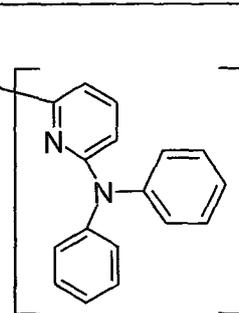
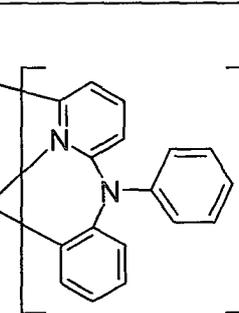
## Methode A:

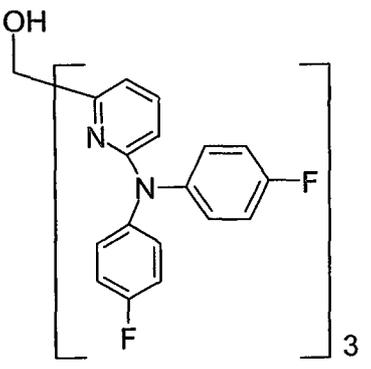
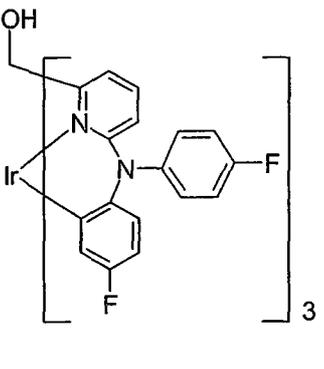
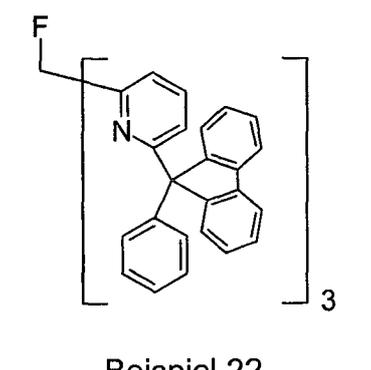
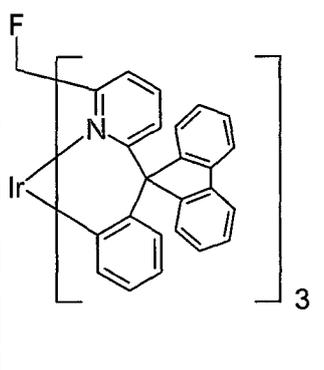
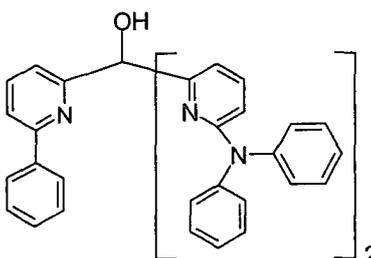
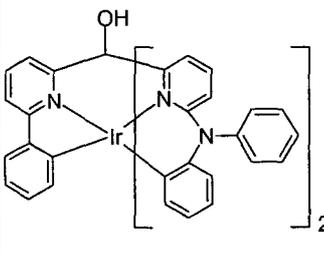
**[0093]** Eine Suspension von 2.74 g (5 mmol) Tris(2-(phenylmethyl)-6-pyridyl)methyl-methylether und 2.42 g (5 mmol) Natrium-dichloro-bisacetylacetonato-iridat(III) in 20 ml Ethylenglycol wird 20 h auf 170°C erhitzt. Nach Erkalten wird mit 100 ml Wasser verdünnt, die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt, der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert, und abschließend aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.23 g, 33.6%; Reinheit: > 99.5% nach NMR.

## Methode B:

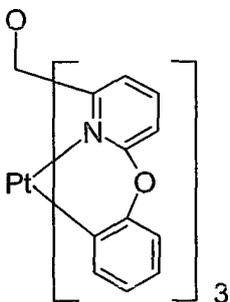
**[0094]** Eine Suspension von 2.74 g (5 mmol) Tris(2-(phenylmethyl)-6-pyridyl)methyl-methylether und 1.49 g (5 mmol) Iridium(III)chlorid Hydrat in einem Gemisch aus 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wird 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 100 ml Wasser verdünnt, der Niederschlag wird abfiltriert dreimal mit 20 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird in 50 ml Diethylenglykoldimethylether suspendiert, mit 2.57 g (10 mmol) Silber(I)trifluormethansulfonat versetzt und 5 h bei 110°C gerührt. Nach Erkalten wird mit 100 ml Wasser verdünnt, die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt, der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert und abschließend aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 0.97 g, 21.0%; Reinheit: > 99.5% nach NMR.

**[0095]** Analog werden ausgehend vom entsprechenden Liganden folgende Metallkomplexe dargestellt:

| Bsp. | Edukt  | Produkt   | Ausbeute            |
|------|--|---|---------------------|
| 26   |  <p>Beispiel 7</p>   |   | Methode A<br>37.3 % |
| 27   |  <p>Beispiel 17</p> |  | Methode A<br>59.0 % |

|    |  |   |                     |
|----|--|---|---------------------|
| 28 |  <p style="text-align: center;">Beispiel 19</p>   |    | Methode B<br>43.1 % |
| 29 |  <p style="text-align: center;">Beispiel 22</p>  |   | Methode A<br>51.5 % |
| 30 |  <p style="text-align: center;">Beispiel 24</p> |  | Methode B<br>55.0 % |

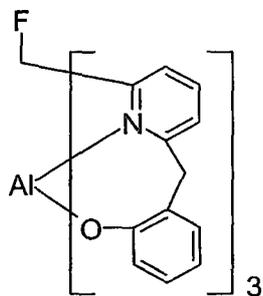
Beispiel 31: Synthese von Platin(IV)-Komplexen:  
Tris(2-(phenoxy)-6-pyridyl)methanolat-platin(IV)



**[0096]** Eine Suspension von 2.70 g (5 mmol) Tris(2-(phenoxy)-6-pyridyl)fluormethan und 2.08 g (5 mmol) Kalium-tetra-chloroplatinat(II) in einem Gemisch aus 50 ml Essigsäure und 10 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Wasser/Ethanol (1:1, vv) und dreimal mit je 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan suspendiert, tropfenweise mit einem Gemisch aus 0.80 g (5 mmol) Brom in 50 ml Dichlormethan versetzt, 5 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 2.57 g (10 mmol) Silber-trifluormethansulfonat und 2.76 g

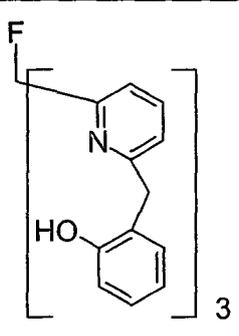
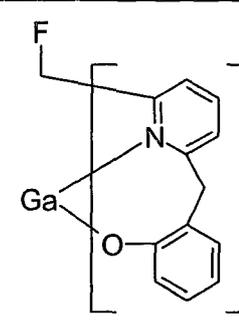
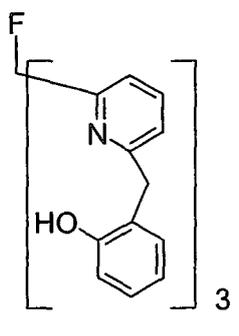
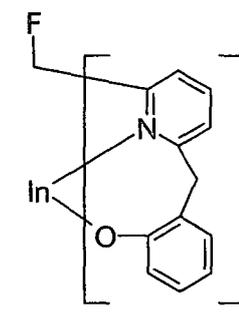
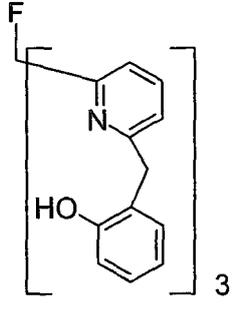
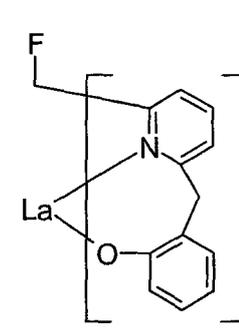
(20 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und weitere 30 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand mit THF an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1) chromatographiert und abschließend aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.73 g, 47.4%; Reinheit: > 99.5% nach NMR.

Beispiel 32: Synthese von Hauptgruppenmetallkomplexen  
Tris(2-(2-oxy-phenylmethyl)-6-pyridyl)fluormethan-aluminium



**[0097]** Eine Lösung von 2.92 g (5 mmol) Tris(2-(2-hydroxy-phenylmethyl)-6-pyridyl)fluormethan in 100 ml Toluol wird mit 1.02 g (5 mmol) Aluminium-tri-iso-propylat versetzt und anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Lösemittel bis auf ca. 10 ml im abdestilliert und die Suspension mit 50 ml n-Heptan versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit n-Heptan gewaschen und aus DMSO umkristallisiert. Ausbeute: 2.43 g, 80.0%; Reinheit: > 99.5% nach NMR.

**[0098]** Analog werden ausgehend vom entsprechenden Liganden folgende Verbindungen dargestellt:

| Bsp. | Edukt  | Produkt   | Ausbeute |
|------|--|---|----------|
| 33   | <br>Beispiel 23   |    | 84.2 %   |
| 34   | <br>Beispiel 23   |    | 71.2 %   |
| 35   | <br>Beispiel 23 |  | 56.8 %   |

Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen:

**[0099]** 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:

**[0100]** Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glaträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z. B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N<sub>2</sub>-Pistole abgepusht und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Bedampfung mit den organischen Schichten werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilin-derivat (PANI) oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT, BAYTRON P™ von BAYER). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht. Die organischen Schichten werden der Reihe nach durch Aufdampfen in einer Hochvakuumanlage aufgebracht. Dabei werden die Schichtdicke der jeweiligen Schicht und die Bedampfungsrates über einen Schwingquarz verfolgt bzw. eingestellt. Es können auch einzelne Schicht-

ten aus mehr als einer Verbindung bestehen, d. h. in der Regel ein Wirtsmaterial (host) mit einem Gastmaterial (guest) dotiert sein. Dies wird durch Co-Verdampfung aus zwei bzw. mehreren Quellen erzielt. Auf die organischen Schichten wird noch eine Elektrode aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode als Kathode kontaktiert, und es werden die Device-Parameter bestimmt.

**[0101]** 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-ethylendioxy-2,5-thiophen]) |
| HIM1                   | 20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-p-tolylamino)-spiro-9,9'-bifluoren (aufgedampft)                         |
| NPB                    | 20 nm 4,4'-Bis(1-naphthyl-phenyl-amino)biphenyl (aufgedampft)  |
| mCP<br>dotiert mit 10% | 20 nm 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzol (aufgedampft)  |
| Triplett-Emitter       | erfindungsgemäße Beispiele s. Tabelle  |
| BCP                    | 8 nm 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (aufgedampft)                                      |
| AIQ <sub>3</sub>       | 20 nm (aufgedampft)  |
| Li/Al                  | 5 nm LiF, darauf 150 nm Al als Kathode.  |

**[0102]** Diese noch nicht optimierte OLED wird standardmäßig charakterisiert. In Tabelle sind die Effizienz und die Spannung bei 500 cd/m<sup>2</sup> sowie die Farbe aufgeführt.

| Bsp. | Emitter     | Effizienz [cd/A bei 500 cd/m <sup>2</sup> ] | Spannung [V] bei 500 cd/m <sup>2</sup> | Farbe CIE x, y |
|------|-------------|---|--|----------------|
| 33   | Beispiel 25 | 6.3   | 7.1                                    | 0.15/0.14      |
| 34   | Beispiel 26 | 8.0   | 6.4                                    | 0.17/0.27      |
| 35   | Beispiel 27 | 25.9  | 6.0                                    | 0.48/0.44      |
| 36   | Beispiel 29 | 5.9   | 6.9                                    | 0.15/0.16      |

**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 [0001]
- US 5151629 [0001]
- EP 0676461 [0001]
- WO 98/27136 [0001]
- WO 04/081017 [0002, 0080]
- WO 05/113563 [0002]
- WO 06/008069 [0002]
- WO 02/060910 [0050]
- WO 04/085449 [0050]
- WO 04/108738 [0050]
- WO 07/065523 [0050]
- EP 842208 [0058]
- WO 00/22026 [0058]
- EP 707020 [0058]
- EP 894107 [0058]
- WO 06/061181 [0058]
- WO 92/18552 [0058]
- WO 04/070772 [0058]
- WO 04/113468 [0058]
- EP 1028136 [0058]
- WO 05/014689 [0058]
- WO 04/041901 [0058]
- WO 04/113412 [0058]
- WO 05/040302 [0058]
- WO 05/104264 [0058]
- WO 07/017066 [0058]
- WO 05/011013 [0065]
- WO 05/039246 [0067]
- US 2005/0069729 [0067, 0067]
- JP 2004/288381 [0067]
- EP 1617710 [0067]
- EP 1617711 [0067]
- EP 1731584 [0067]
- JP 2005/347160 [0067]
- WO 04/093207 [0067]
- WO 05/003253 [0067]
- WO 07/137725 [0067]
- WO 05/111172 [0067]
- WO 00/70655 [0071]
- WO 01/41512 [0071]
- WO 02/02714 [0071]
- WO 02/15645 [0071]
- EP 1191613 [0071]
- EP 1191612 [0071]
- EP 1191614 [0071]
- WO 05/033244 [0071]
- WO 98/22148 [0080]
- WO 06/018202 [0080]

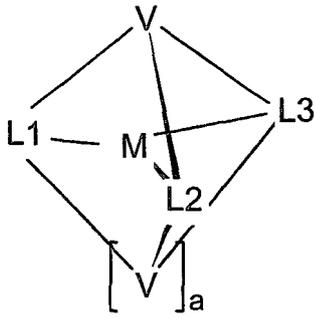
**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6 [0001]

- Elschenbroich, Salzer, Organometallchemie, Teubner Studienbücher, Stuttgart 1993 [\[0013\]](#)
- Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, S. 917–972 [\[0038\]](#)
- Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [\[0064\]](#)
- Heteroatomic Chemistry 1990, 1(4), 295 [\[0080\]](#)
- Heteroatomic Chemistry 1997, 8(5), 439 [\[0080\]](#)
- J. Am. Chem. Soc. 1999, 121(47), 11007 [\[0080\]](#)
- Inorg. Chem. 2003, 42(4), 11993 [\[0080\]](#)
- Tetrahedron Letters 1998, 39(46), 8509 [\[0080\]](#)
- Inorg. Chem. 2000, 39(2), 226 [\[0080\]](#)
- Organometallics 2007, 26(17), 4105 [\[0081\]](#)
- Tetrahedron Letters 2006, 47(29), 5045 [\[0083\]](#)
- Organometallics 2007, 26(17), 4105–4108 [\[0089\]](#)

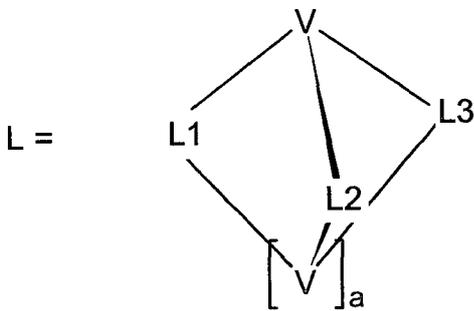
Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1),



Formel (1)

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



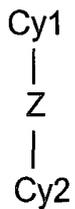
Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

V ist eine verbrückende Einheit, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe, die die Teilliganden L1, L2 und L3 kovalent miteinander verbindet;

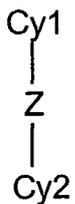
a ist 0 oder 1, wobei im Fall a = 0 die verbrückende Einheit V entfällt;

L1 ist ein Teilligand der Formel (3),



Formel (3)

L2, L3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils ein Teilligand der Formel (3), der Formel (4) oder der Formel (5),



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

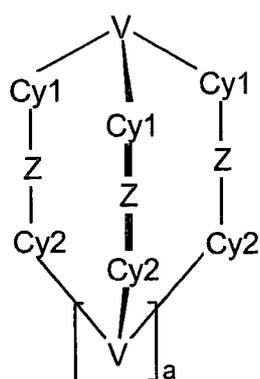
Cy1, Cy2 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten substituierte oder unsubstituierte cyclische Grup-

pen, die jeweils mindestens ein Donoratom oder ein C-Atom im Ring oder ein exocyclisches Donoratom enthalten, über welches die cyclische Gruppe an das Metall M gebunden ist; die Gruppen Cy1 und Cy2 in Formel (3) sind über die Gruppe Z miteinander verbunden und können zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein; die Gruppen Cy1 und Cy2 in Formel (4) sind über eine Einfachbindung miteinander verbunden und können zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein;

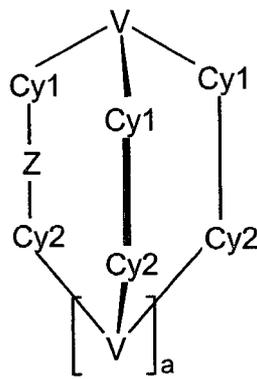
Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein substituiertes oder unsubstituiertes Atom der dritten, vierten, fünften oder sechsten Hauptgruppe, welches die Cyclen Cy1 und Cy2 verbrückt;

D1, D2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für eine chemische Gruppe, die mindestens ein Donoratom aufweist.

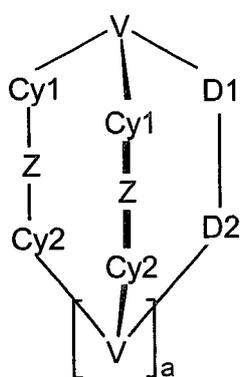
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L eine Struktur gemäß Formel (6), (7), (8) oder (9) aufweist, wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben:



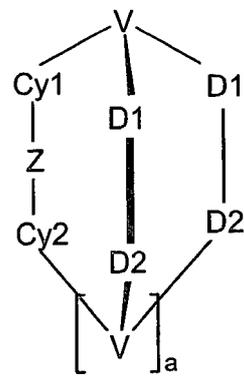
Formel (6)



Formel (7)

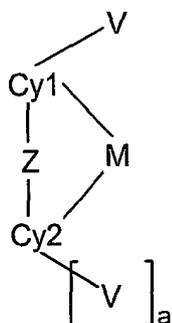


Formel (8)



Formel (9)

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für deren Teilligand L1 zusammen mit dem Metall und der verbrückenden Einheit V gemäß Formel (10) gilt:

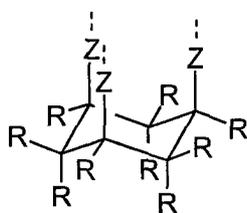


Formel (10)

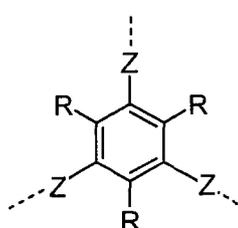
M ist ein Übergangsmetall oder Aluminium, Gallium, Indium, Zinn oder Blei;

Cy1, Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann, oder ein cyclisches gesättigtes oder bevorzugt ungesättigtes Carben; dabei bindet eine der beiden Gruppen Cy1 oder Cy2 über einen formal negativ geladenen Kohlenstoff oder über ein formal negativ geladenes exocyclisches Donoratom an das Metall, und die andere der beiden Gruppen Cy1 und Cy2 bindet über ein neutrales Donoratom, welches Teil der Gruppe Cy1 bzw. Cy2 ist und welches ausgewählt ist aus Stickstoff, Phosphor oder Kohlenstoff in Form eines Carbens;

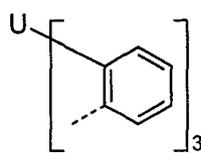
V ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten B, BR<sup>-</sup>, B(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RB(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, B(O)<sub>3</sub>, RB(O)<sub>3</sub><sup>-</sup>, B(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RB(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, B(CR<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, RB(CR<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>-</sup>, B(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RB(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al(O)<sub>3</sub>, RAl(O)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RAl(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, CR, CO<sup>-</sup>, CN(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, RC(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RC(O)<sub>3</sub>, RC(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RC(CR<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, RC(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RC(SiR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RC(SiR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RC(CR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RC(SiR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, SiR, RSi(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RSi(O)<sub>3</sub>, RSi(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RSi(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RSi(CR<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, RSi(SiR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RSi(SiR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RSi(CR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RSi(SiR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, N, NO, NR<sup>+</sup>, N(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RN(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, N(C=O)<sub>3</sub>, N(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, RN(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, P, RR<sup>+</sup>, PO, PS, PSe, PTe, P(O)<sub>3</sub>, PO(O)<sub>3</sub>, P(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, PO(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, P(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, PR(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, PO(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, P(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, PR(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, PO(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, As, AsR<sup>+</sup>, AsO, AsS, AsSe, AsTe, As(O)<sub>3</sub>, AsO(O)<sub>3</sub>, As(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, AsO(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, As(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, AsR(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, AsO(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, As(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, AsR(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, AsO(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Sb, SbR<sup>+</sup>, SbO, SbS, SbSe, SbTe, Sb(O)<sub>3</sub>, SbO(O)<sub>3</sub>, Sb(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, SbO(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Sb(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, SbR(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, SbO(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Sb(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, SbR(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, SbO(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Bi, BiR<sup>+</sup>, BiO, BiS, BiSe, BiTe, Bi(O)<sub>3</sub>, BiO(O)<sub>3</sub>, Bi(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, BiO(OCR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Bi(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, BiR(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, BiO(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Bi(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, BiR(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, BiO(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, S<sup>+</sup>, S(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, S(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Se<sup>+</sup>, Se(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Se(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Te<sup>+</sup>, Te(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Te(CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cyclopropan, welches über die 1-, 2- und 3-Position verknüpft ist, Aziridin, welches über die 1-, 2- und 3-Position verknüpft ist, oder entsprechende unsymmetrische Analoga; oder eine Einheit gemäß Formel (11), (12) oder (13),



Formel (11)



Formel (12)



Formel (13)

wobei U für N, P, P(=O), CR oder SiR steht und die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindungen zu den Teilliganden darstellen;

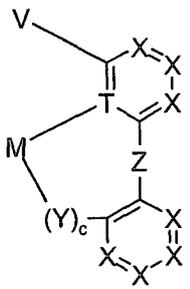
Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, S(=O), S(=O)<sub>2</sub>, NR, PR, P(=O)R, P(=NR), CR<sub>2</sub>, C(=O), C(=NR), C(=CR<sub>2</sub>), SiR<sub>2</sub> oder BR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, S(=O)R<sup>1</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 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- oder Heteroaryloxygruppe 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, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

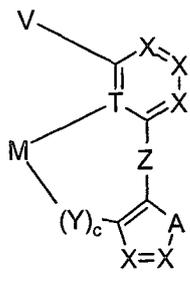
R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup>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

a ist wie in Anspruch 1 definiert.

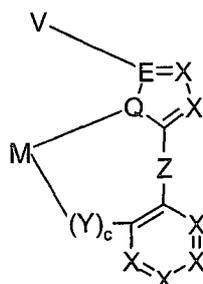
4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilligand L1 zusammen mit dem Metall und der verbrückenden Einheit V eine Struktur gemäß den Formeln (14) bis (29) aufweist:



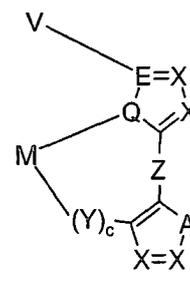
Formel (14)



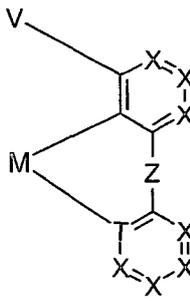
Formel (15)



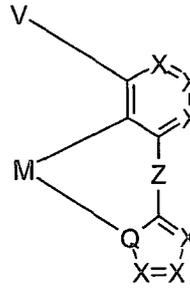
Formel (16)



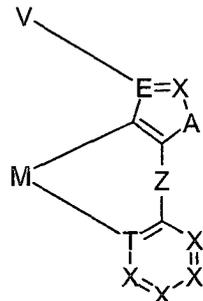
Formel (17)



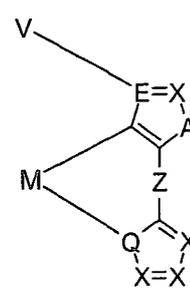
Formel (18)



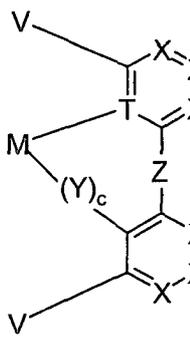
Formel (19)



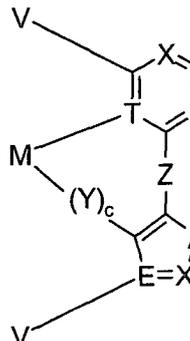
Formel (20)



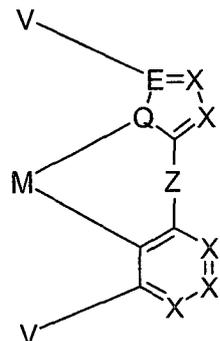
Formel (21)



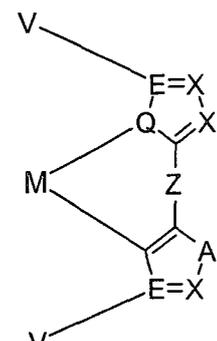
Formel (22)



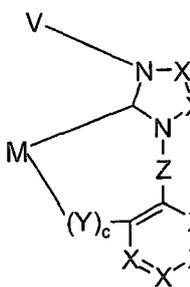
Formel (23)



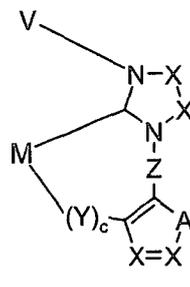
Formel (24)



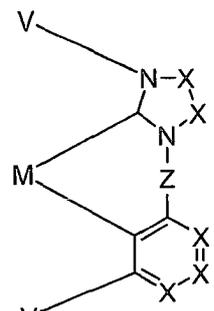
Formel (25)



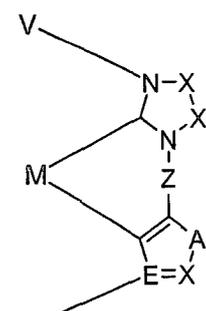
Formel (26)



Formel (27)



Formel (28)



Formel (29)

wobei M, Z, V, R und R<sup>1</sup> die unter Anspruch 3 aufgeführten Bedeutungen haben und weiterhin gilt:

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P;

Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, Se, Te oder N;

T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P oder C;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR<sup>1</sup>, S oder O;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P, wobei in diesem Fall in den Formeln (26), (27), (28) und (29) eine Doppelbindung zwischen den beiden Gruppen X im Carbencyclus vorliegt; oder X steht im Carbencyclus in den Formeln (26), (27), (28) und (29) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR<sub>2</sub>;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $\text{NR}^1$ ,  $\text{COO}^-$ , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{SO}$ ,  $\text{R}^1\text{SeO}$ ,  $\text{R}^1\text{TeO}$ ,  $\text{R}^1\text{SO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{SeO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{TeO}_2$ ,  $\text{R}^1\text{PO}$  oder  $(\text{R}^1)_2\text{PO}$ ;

c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M für Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Platin, Gold, Scandium, Yttrium, Lanthan, Aluminium, Gallium oder Indium steht.

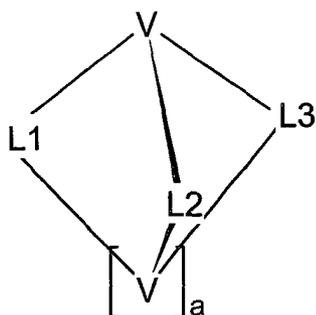
6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S, NR,  $\text{CR}_2$ ,  $\text{C(=O)}$  oder  $\text{C(=CR}_2)$  steht.

7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass V für B,  $\text{BR}^-$ , CR,  $\text{CO}^-$ ,  $\text{CN(R}^1)_2$ , SiR, N, NO,  $\text{NR}^+$ , P, PO, PS, As, AsO, AsS, Sb, SbO, SbS,  $\text{S}^+$  oder  $\text{Se}^+$  steht.

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Donoratome der Gruppen D1 und D2 im Teilliganden gemäß Formel (5) gewählt sind aus Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel.

9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilliganden der Formel (5) gewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten  $\beta$ -Ketoketonaten,  $\beta$ -Ketoestern,  $\beta$ -Diestern, Carboxylaten abgeleitet von Aminocarbonsäuren, Iminoacetoacetonaten, Hydroxamaten, Pyridylphosphinen,  $\alpha$ -Phosphinocarboxylaten, Glycolethern, Etheralkoholaten, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, Diaminen, Iminen, Diiminen, Diphosphinen oder Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen.

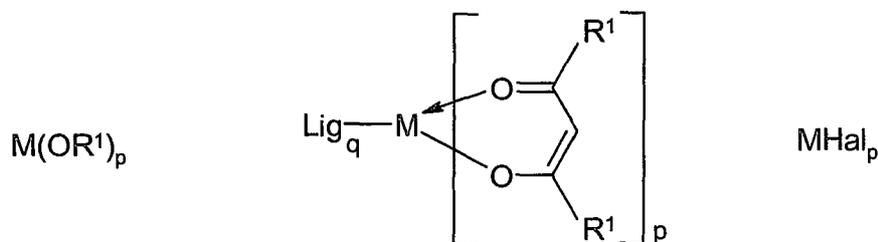
10. Verbindungen gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch Umsetzung der Liganden gemäß Formel (2) bzw. Vorstufen dieser Liganden mit Metallalkoholaten gemäß Formel (47), mit Metallketoketonaten gemäß Formel (48) oder Metallhalogeniden gemäß Formel (49),



Formel (47)

Formel (48)

Formel (49)

wobei M und  $\text{R}^1$  dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 3 beschrieben, und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder I;

Lig ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler oder monoanionischer, einzähniger oder zwei-zähniger Ligand, beispielsweise ein Halogenid oder Hydroxid;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei p in Formel (47) und (49) die Wertigkeit des Metalls M angibt;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

dabei kann die Verbindung gemäß Formel (48) auch geladen sein und noch ein Gegenion enthalten.

12. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein oder mehrere Bindungen des Komplexes gemäß Formel (1) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

13. Verwendung der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder 12 in organischen elektronischen Bauteilen.

14. Organische elektronische Bauteile, insbesondere organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder 12.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, bevorzugt in Kombination mit einem Matrixmaterial, oder dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, bevorzugt als Matrixmaterial für eine phosphoreszierende Verbindung, oder dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht und/oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen