



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 039 064 A1 2007.03.01**

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 039 064.1**

(22) Anmeldetag: **18.08.2005**

(43) Offenlegungstag: **01.03.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07F 19/00 (2006.01)**

**C08G 85/00 (2006.01)**

**C09K 11/00 (2006.01)**

**H01L 51/30 (2006.01)**

**H01L 51/42 (2006.01)**

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

(72) Erfinder:  
**Schwaiger, Jochen, 60313 Frankfurt, DE**

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

(54) Bezeichnung: **Metallkomplexe**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Metallkomplexe. Derartige Verbindungen sind als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formeln (1) und (1a) beschreiben.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Materialien, deren Verwendung in Elektrolumineszenzelementen und darauf basierende Displays.

### Stand der Technik

**[0002]** Metallorganische Verbindungen, speziell Ir- und Pt-Verbindungen, werden in naher Zukunft in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Materialien finden, z. B. in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Der allgemeine Aufbau solcher Vorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Hier ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer und die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung.

**[0003]** Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, 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 Phosphoreszenzmitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer und eine hohe thermische Stabilität der Komplexe zu nennen.

**[0004]** Allerdings gibt es bei OLEDs, die Tripletmission zeigen, immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen. Dies gilt insbesondere auch für den Triplettemitter selbst. Die meisten in der Literatur bekannten Komplexe enthalten Liganden, basierend auf Phenylpyridin oder verwandten Strukturen, die an Iridium oder Platin koordinieren (z. B. WO 02/068435, WO 04/026886 und EP1211257).

**[0005]** Verbindungen dieses Typs weisen in der Praxis einige entscheidende Schwachpunkte auf, welche einer Verbesserung bedürfen:

Ein entscheidender Mangel ist die geringe thermische Stabilität der oben beschriebenen Verbindungen. So kann zum Beispiel der homoleptische Komplex  $\text{fac-Tris}(1\text{-phenyl-isochinolin-C}^2\text{,N})\text{iridium(III)}(\text{Ir}(\text{piq})_3)$  nicht unzersetzt sublimiert werden. Selbst unter typischen Hochvakuumbedingungen ( $p < 10^{-7}$  mbar) beobachtet man eine erhebliche Zersetzung dieser Verbindung, wobei neben einer iridiumhaltigen Asche, die ca. 30 Gew.% der eingesetzten Menge an  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  ausmacht, die Freisetzung von 1-Phenylisochinolin und anderen niedermolekularen Verbindungen nachgewiesen werden kann. Diese thermische Zersetzung führt zu einer wenig reproduzierbaren Device-Charakteristik, wobei die Lebensdauer besonders negativ betroffen ist. Auch bei der Reinigung der Metallkomplexe durch Sublimation wäre es wünschenswert, temperaturstabilere Komplexe zur Verfügung zu haben, da die Zersetzung zu großen Verlusten der Komplexe führt.

1. Die operative Lebensdauer ist allgemein noch zu gering, was bislang noch der Einführung von phosphoreszierenden OLEDs in hochwertigen und langlebigen Vorrichtungen entgegensteht.
2. Die Komplexe besitzen häufig nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln, was eine effiziente Reinigung durch Umkristallisation oder Chromatographie stark erschwert oder verhindert. Dies gilt insbesondere für die Reinigung größerer Mengen, wie sie in der Displayfertigung benötigt werden. Gerade auch die bromierten Komplexe, die beispielsweise zur Herstellung von Polymeren verwendet werden können, zeigen nur eine geringe Löslichkeit und sind daher bei der Polymerisation schwer zu verarbeiten.
3. Die Liganden für Systeme gemäß dem Stand der Technik, insbesondere für rot emittierende Komplexe, sind nur in aufwendigen mehrstufigen Verfahren zugänglich.

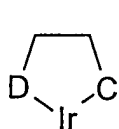
### Aufgabenstellung

**[0006]** Es besteht daher der Bedarf an Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen, den bekannten Metallkomplexen jedoch in Bezug auf Effizienz und Emissionsfarbe mindestens gleichwertig sind.

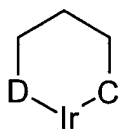
**[0007]** In US 2004/0241493 wird ein 5-Ring-Chelat einer Iminverbindung mit Iridium als weißer bis weißlicher Emitter beschrieben.

**[0008]** Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte neue Verbindungen, die statt des oben beschriebenen

nen Fünfring-Chelates ein Sechsring-Chelat mit einer Iminverbindung mit Iridium verwenden, verbesserte Eigenschaften als Triplettemitter in OLEDs besitzen. Zur Erläuterung sind im Folgenden ein Iridium-Fünfring-Chelat und ein Iridium-Sechsring-Chelat abgebildet, wobei D ein koordinierendes Atom, beispielsweise Stickstoff, darstellt und C wie üblich für Kohlenstoff steht:



Fünfring-Chelat



Sechsring-Chelat

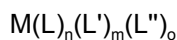
Metallkomplexe, die Sechsring- und Siebenring-Chelate für die Verwendung in OLEDs aufweisen, sind teilweise bereits in der Literatur beschrieben:

So werden in EP 1211257 Metallkomplexe beschrieben, die zwischen dem Phenyl- und dem Pyridinring des Liganden eine nicht-konjugierte Einheit X enthalten, beispielsweise O, S, CR<sub>2</sub>, etc., wodurch Sechsring-Chelat-Komplexe mit nicht durchgängig konjugierten Ligandensystemen entstehen. Diese Komplexe zeigen blaue bis orange-rote Emission, wie den Beispielen der oben genannten Anmeldung zu entnehmen ist, sind aber offensichtlich nicht für die Erzeugung tieferer Emission geeignet, was möglicherweise durch die fehlende Konjugation des Liganden zu begründen ist.

**[0009]** In JP 2003/342284 werden ähnliche Sechsring-Chelat-Komplexe beschrieben, wobei die Einheit X Teil eines größeren Ringsystems ist. Insbesondere ist X der Stickstoff eines Carbazol-Systems oder ein Kohlenstoff in 9-Position eines Fluorens. Hierbei entstehen wiederum Systeme, deren Liganden nicht konjugiert sind.

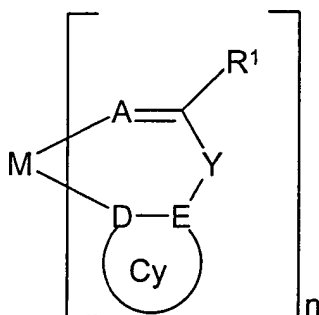
**[0010]** In JP 2004/111193 werden konjugierte und nicht-konjugierte Siebenring-Chelat-Komplexe beschrieben.

**[0011]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen gemäß Formel (1)



Formel (1)

enthaltend eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten ein Übergangsmetall;

D ist für A = NR ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet und für A = O ein Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an M koordiniert;

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoff- oder Stickstoffatom;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR oder O;

Cy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Homo- oder Heterocyclus, der über ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom mit nicht-bindendem Elektronenpaar an M bindet und an dem gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen R gebunden sind;

Y ist für A = NR gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sub>2</sub>, C(=O), C(=NR), C(=N-NR<sub>2</sub>), C(=CR<sub>2</sub>), SiR<sub>2</sub>, O, S, S(=O), S(=O)<sub>2</sub>, Se, NR, PR, P(=O)R, AsR, As(=O)R oder BR und für A = O gleich CR<sup>-</sup>;

R, R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, B(OH)<sub>2</sub>, B(OR)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe

mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, -(C=O)-, -(C=NR<sup>2</sup>)-, -P=O(R<sup>2</sup>)- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei kann R auch mit Cy ein weiteres aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

R<sup>2</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

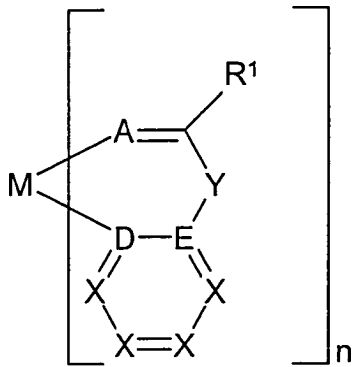
dabei sind die Liganden L' und L'' in Formel (1) monoanionische, zweizählig chelatisierende Liganden; m und o sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2; dabei gilt, dass  $n + m + o = 2$  für quadratisch-planar koordinierte Metalle, beispielsweise Platin und Palladium, und  $n + m + o = 3$  für oktaedrisch koordinierte Metalle, beispielsweise Iridium, ist.

**[0012]** Unter Hybridisierung wird die Linearkombination von Atomorbitalen verstanden. So entstehen durch Linearkombination von einem 2s- und zwei 2p-Orbitalen drei äquivalente sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale, die einen Winkel von 120° miteinander bilden. Das verbleibende p-Orbital ist zur Ausbildung einer π-Bindung, beispielsweise in einem aromatischen System, befähigt.

**[0013]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders 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<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen System mit 5-40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R<sup>1</sup> 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, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Truxen, Isotruxen, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, 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, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

**[0014]** Bevorzugt ist Cy ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System.

**[0015]** Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), enthaltend eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> gemäß Formel (2a),



Formel (2a)

wobei M, E, A, Y, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L', L'' und n dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

D ist für A = NR ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet und für A = O Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Stickstoff, der mit dem nicht-bindenden Elektronenpaar an M koordiniert;

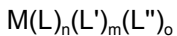
X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup>, N oder P; oder

(X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für NR<sup>1</sup>, S oder O; oder

(X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für CR<sup>1</sup>, N oder P, falls das Symbol E für N steht; mit der Maßgabe, dass Cy einen 5- oder 6-Ring darstellt;

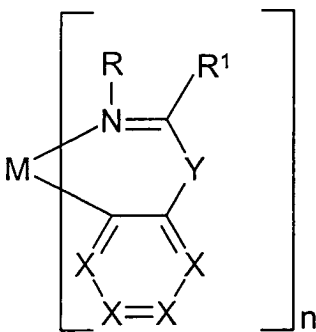
E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe, dass, falls das Symbol E für N steht, genau eine Einheit X-X (also zwei benachbarte X) in Cy gleich CR<sup>1</sup>, N oder P ist.

**[0016]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (1a),

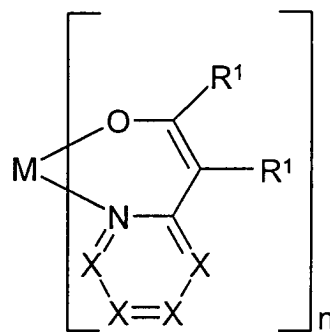


Formel (1a)

enthaltend mindestens eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> der Formel (2b) und/oder (2c),

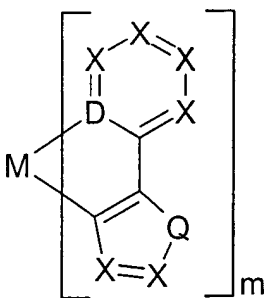


Formel (2b)



Formel (2c)

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur M(L')<sub>m</sub> der Formel (3),



Formel (3)

wobei M, Y, D, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L'', n, m und o dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

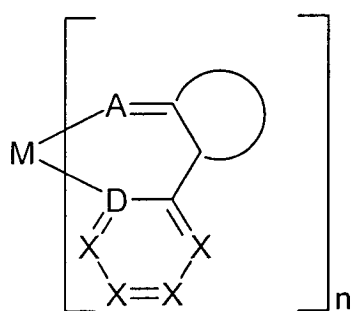
X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR^1$  oder N; oder (X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für  $NR^1$ , S oder O; mit der Maßgabe, dass Cy einen Fünf- oder einen Sechsring darstellt

O ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-N=CR^1-$ ,  $-N=N-$ ,  $NR^1$ , O oder S.

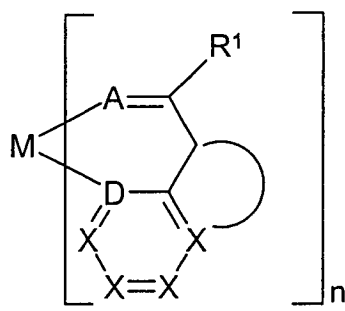
**[0017]** Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), in denen das Symbol Y für A = NR gleich oder verschieden  $CR_2$ , C(=O), C(=CR<sub>2</sub>), O, S, NR, PR, P(=O)R oder BR und für A = O gleich  $CR^-$  ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), in denen das Symbol Y für A = NR gleich oder verschieden  $CR_2$ , O, S, NR oder P(=O)R und für A = O für  $CR^-$  ist. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), in denen das Symbol Y für A = NR gleich  $CR_2$  oder NR und für A = O gleich  $CR^-$  ist.

**[0018]** Erfindungsgemäße monoanionische, zweizählige Liganden L" sind 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, sowie Borate Stickstoff-haltiger Heterocyclen, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

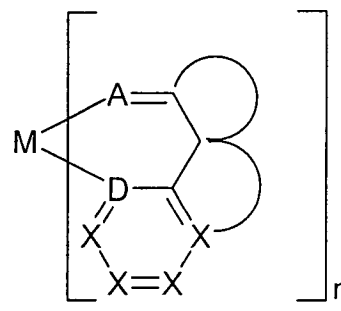
**[0019]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um steife Systeme gemäß den Formeln (2d) bis (2f), in denen die Substituenten R von Y mit dem Cyclus Cy und/oder dem Rest R<sup>1</sup> einen Fünfring oder einen Sechsring bilden,



Formel (2d)



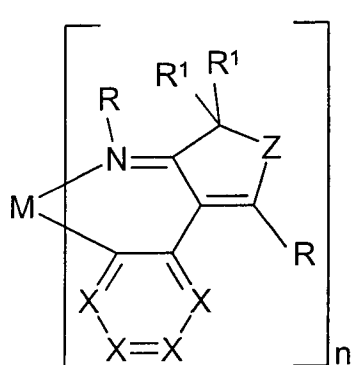
Formel (2e)



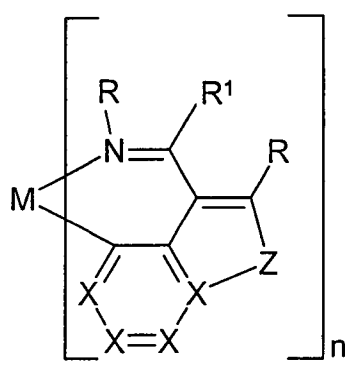
Formel (2f)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

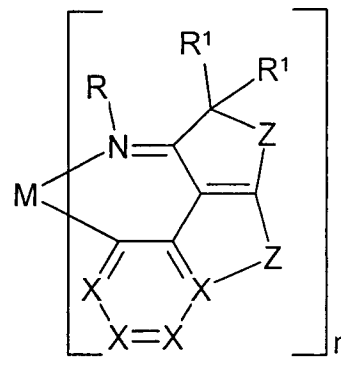
**[0020]** Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), enthaltend eine Teilstruktur  $M(L)_n$  gemäß Formel (2g), gemäß Formel (2h) oder gemäß Formel (2i),



Formel (2g)



Formel (2h)



Formel (2i)

wobei M, X, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und n dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für das Symbol Z gilt: Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe  $-C(R^1)_2-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-C[=C(R^1)_2]-$ ,  $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$ ,  $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$ ,  $-C(R^1)_2-O-C(R^1)_2-$ ,  $-C(R^1)_2-N(R^1)-$ ,  $-C(R^1)=C(R^1)-$ ,  $-C(R^1)=N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R^1)-$ ,  $-P(R^1)-$ ,  $-P(=O)(R^1)-$  oder  $-B(R^1)-$ .

**[0021]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Ligand so aufgebaut und substituiert, dass sich daraus bei Koordination an ein Metall kein Fünfring-Chelat bilden kann.

**[0022]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol M = Rh, Ir, Pd oder Pt gilt; besonders bevorzugt gilt M = Ir oder Pt.

**[0023]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol n = 2 oder 3 gilt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen für das Symbol o = 0 gilt. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen für die Symbole m = o = 0 gilt. Dabei gilt insbesondere, dass n = 2 und m = o = 0 für Palladium- und Platin-Komplexe und n = 3 und m = o = 0 für Rhodium- und Iridium-Komplexe bevorzugt ist.

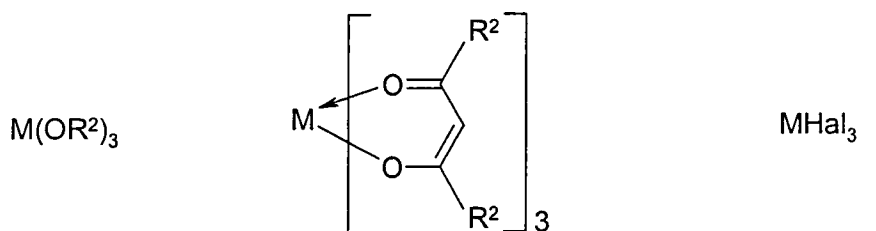
**[0024]** Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen das Symbol X für CR<sup>1</sup> steht.

**[0025]** Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen das Symbol Z in Formel (2g), (2h) bzw. (2i) für eine bivalente Gruppe -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-N(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)=N-, -O-, -S- oder -N(R<sup>1</sup>)- steht. Besonders bevorzugt steht das Symbol Z für -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>)-, -S- oder -N(R<sup>1</sup>)-.

**[0026]** Die entsprechenden Liganden, die Teilstrukturen gemäß Formel (2) bzw. Formel (2a) bis (2i) erzeugen, bzw. auch die Liganden L' und L'' können nach gängigen organisch-chemischen Verfahren dargestellt werden, wie sie dem Fachmann der organischen Synthese geläufig sind. Die Vorstufen der Iminsynthese sind häufig käuflich zu erwerbende β-Ketoverbindungen, die mit Aminen unter Wasserabspaltung zu Iminen reagieren. Diese Synthese ist deutlich einfacher als die üblichen Ligandensynthesen gemäß dem Stand der Technik.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar; es haben sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt.

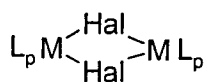
**[0028]** Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (4), mit Metallketoketonaten der Formel (5) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formel (6), (7) oder (8),



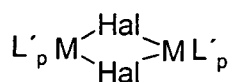
Formel (4)

Formel (5)

Formel (6)



Formel (7)



Formel (8)

wobei die Symbole M und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, p = 1 oder 2 und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

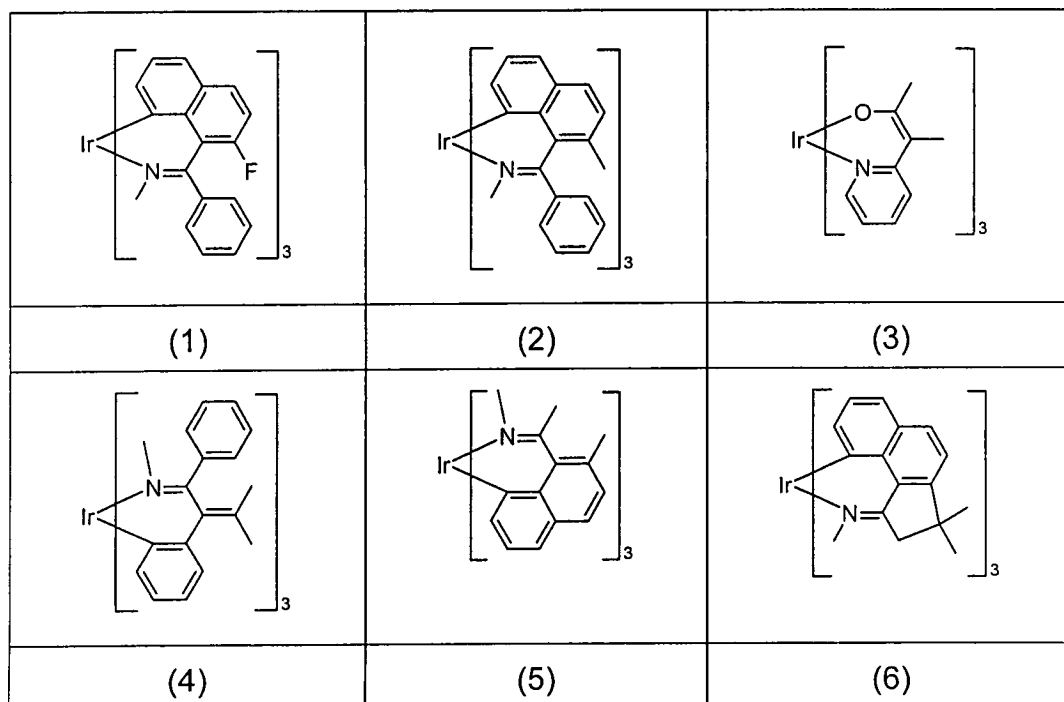
**[0029]** Es können ebenfalls Metallverbindungen, bevorzugt Rhodium- und Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 04/085449 offenbart.

**[0030]** Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt, wie in WO 02/060910 und in WO 04/085449 beschrieben. Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß DE 10350606.3 synthetisiert werden.

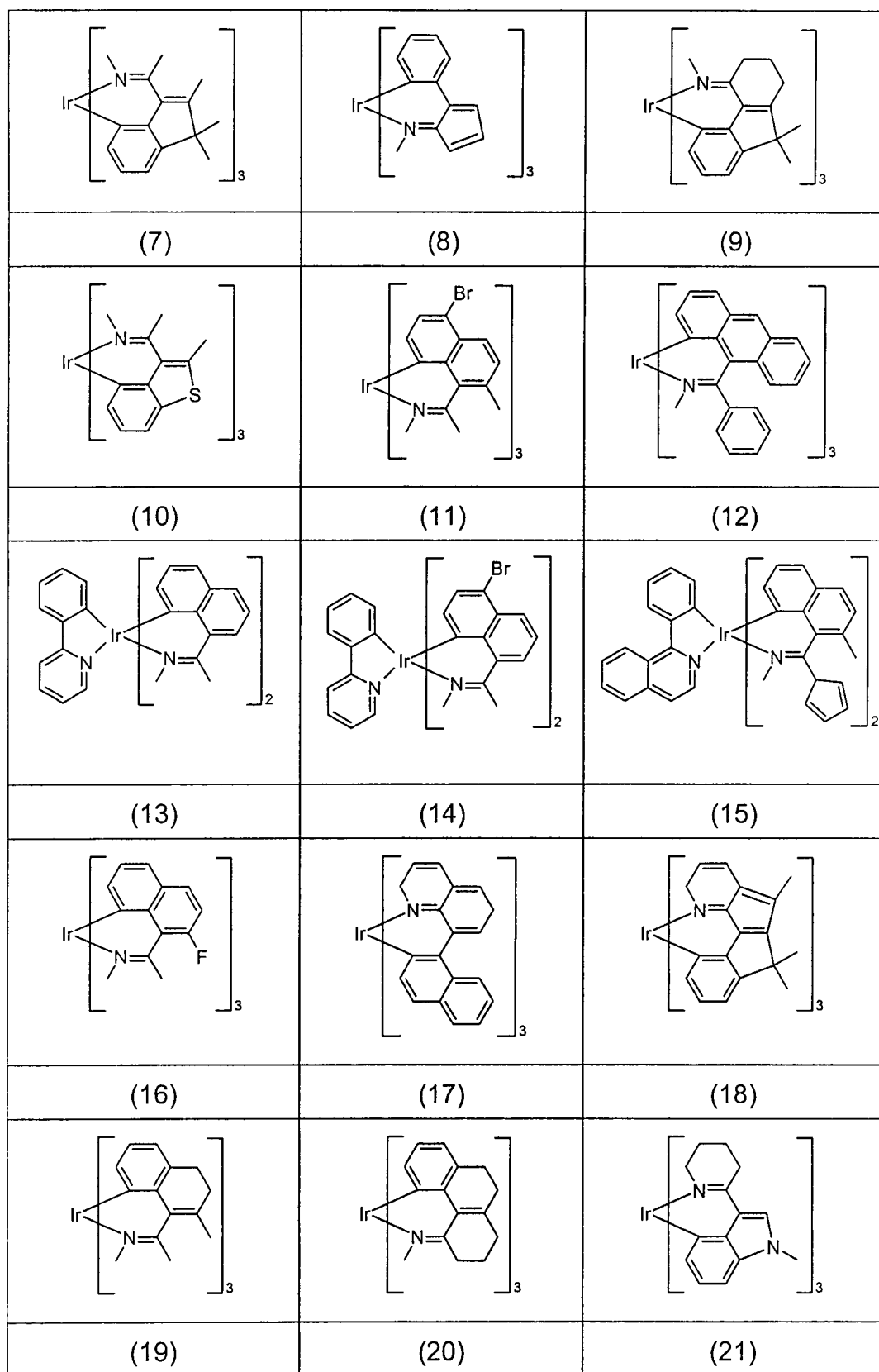
**[0031]** Durch diese Verfahren lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$  und/oder HPLC) erhalten.

#### Ausführungsbeispiel

**[0032]** Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im Folgenden dargestellten Strukturen (1) bis (33) für die Verbindungen gemäß Formel (1) herstellen, die noch durch Substituenten  $\text{R}^1$  substituiert sein können. Diese Substituenten sind hier in den meisten Fällen der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.







|      |      |      |
|------|------|------|
|      |      |      |
| (22) | (23) | (24) |
|      |      |      |
| (25) | (26) | (27) |
|      |      |      |
| (28) | (29) | (30) |
|      |      |      |
| (31) | (32) | (33) |

**[0033]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 11, 14 und 25, können auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Oligomere, Polymere oder Dendrimere Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Bromfunktionalität. So können sie u. a. in Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Polycarbazole (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Polyketone (z. B. gemäß WO 05/040302), Polysilane (z. B. gemäß DE 102004023278.4) oder Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden oder auch in Copolymeren, die verschiedene dieser Einheiten enthalten. Dabei können sie entweder in die Seitenkette oder in die Hauptkette des Polymers eingebaut werden oder können auch Verzweigungspunkte der Polymerketten (z. B. gemäß DE 102004032527.8) darstellen.

**[0034]** Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), wobei mindestens einer der oben definierten Reste R bzw. R<sup>1</sup>, bevorzugt R<sup>1</sup>, eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt. Für Einheiten gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a) gelten in Polymeren und Dendrimern dieselben Bevorzungen, wie oben bereits beschrieben.

**[0035]** Die oben genannten Oligomere, Polymere, Copolymere und Dendrimere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln und hohe Effizienz und Stabilität in organischen elektrolumineszierenden Vorrichtungen aus.

**[0036]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1), insbesondere solche, die durch Halogene funktionalisiert sind, auch durch gängige Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Verbindungen gemäß Formel (1) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß Suzuki oder mit Aminen gemäß Hartwig-Buchwald zu nennen.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere, Dendrimere oder erweiterten Verbindungen gemäß Formel (1) finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Solarzellen (O-SCs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).

**[0038]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1), der erfindungsgemäßen Oligomere, Polymere und Dendrimere und entsprechender erweiterter Verbindungen gemäß Formel (1) als aktive Komponente in elektronischen Bauteilen, insbesondere als emittierende Verbindung.

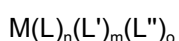
**[0039]** Weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Bauteile, insbesondere organische und polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), organische Solarzellen (O-SCs) und organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), erfindungsgemäße Oligomere, Polymere und Dendrimere und entsprechende erweiterte Verbindungen gemäß Formel (1), insbesondere als emittierende Verbindung.

**[0040]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen die folgenden Vorteile gegenüber Verbindungen gemäß dem Stand der Technik auf:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus. So können die niedermolekularen Verbindungen im Hochvakuum unzersetzt verdampft werden, und auch die oligomeren, dendritischen und polymeren Verbindungen sind thermisch sehr stabil, so dass die Vorrichtungen ohne Schaden thermisch behandelt werden können. Diese Eigenschaft ist eine Grundvoraussetzung zur reproduzierbaren Darstellung von OLEDs und wirkt sich insbesondere positiv auf die operative Lebensdauer aus. Weiterhin ist so die ressourcenschonende Nutzung von Verbindungen dieser seltenen Metalle möglich, da die Komplexe bei der Reinigung nahezu verlustfrei sublimiert werden können.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in Lösungsmitteln aus, was ihre Reinigung durch gängige Verfahren wie Umkristallisation oder Chromatographie erheblich erleichtert. Damit sind die Verbindungen auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.
3. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnet sich durch eine wesentlich vereinfachte Synthese der Liganden aus im Gegensatz zu den komplexen Systemen gemäß dem Stand der Technik. So sind diese Liganden in wenigen Stufen, teilweise sogar in Einstufensynthesen, aus kommerziell erhältlichen Verbindungen zugänglich, wohingegen zur Ligandensynthese gemäß dem Stand der Technik, insbesondere für rot emittierende Systeme, aufwendige Synthesen notwendig sind.

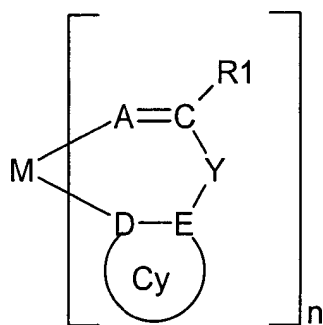
## Patentansprüche

1. Verbindungen gemäß Formel (1)



Formel (1)

enthaltend eine Teilstruktur  $M(L)_n$  gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten ein Übergangsmetall;

D ist für A = NR ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet, und für A = O ein Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an M koordiniert;

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoff- oder Stickstoffatom;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR oder O;

Cy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Homo- oder Heterocyclus, der über ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom mit nicht-bindendem Elektronenpaar an M bindet und an dem gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen R gebunden sind;

Y ist für A = NR gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR_2$ , C(=O), C(=NR), C(=N-NR<sub>2</sub>), C(=CR<sub>2</sub>), SiR<sub>2</sub>, O, S, S(=O), S(=O)<sub>2</sub>, Se, NR, PR, P(=O)R, AsR, As(=O)R oder BR und für A = O gleich CR<sup>-</sup>;

R, R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, CN, B(OH)<sub>2</sub>, B(OR)<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, -(C=O)-, -(C=NR<sup>2</sup>)-, -P=O(R<sup>2</sup>)- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei kann R auch mit Cy ein weiteres aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

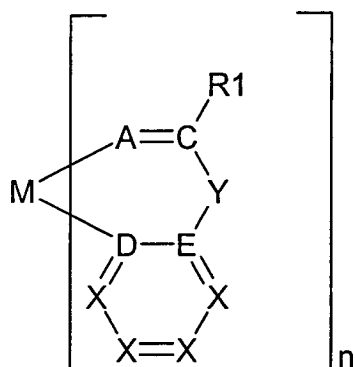
R<sup>2</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

dabei sind die Liganden L' und L'' in Formel (1) monoanionische, zweizählig chelatisierende Liganden; m und o sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2; dabei gilt, dass  $n + m + o = 2$  für quadratisch-planar koordinierte Metalle und  $n + m + o = 3$  für oktaedrisch koordinierte Metalle ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cy ein aromatisches oder heteroaromatisches System darstellt.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2 gemäß Formel (1), enthaltend eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> gemäß Formel (2a),



Formel (2a)

wobei M, A, Y, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L', L'' und n dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und für die

weiteren Symbole gilt:

D ist für A = NR ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet, und für A = O Stickstoff oder Phosphor, der mit dem nicht-bindenden Elektronenpaar an M koordiniert;

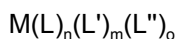
X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR^1$ , N oder P; oder

(X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für  $NR^1$ , S oder O; oder

(X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für  $CR^1$ , N oder P, falls das Symbol E im entsprechenden Cyclus für N steht; mit der Maßgabe, dass Cy einen 5- oder 6-Ring darstellt;

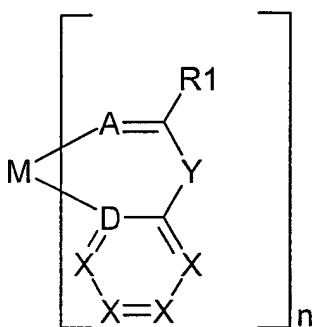
E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe, dass, falls das Symbol E für N steht, genau eine Einheit X-X (also zwei benachbarte X) in Cy gleich  $CR^1$ , N oder P ist.

#### 4. Verbindungen der Formel (1a) gemäß Anspruch 3



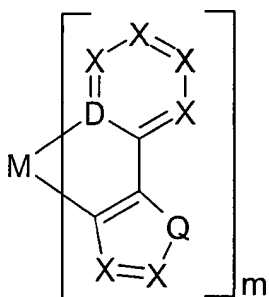
Formel (1a)

enthaltend mindestens eine Teilstruktur  $M(L)_n$  der Formel (2b) und (2c),



Formel (2b)

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur  $M(L')_m$  der Formel (3),



Formel (3)

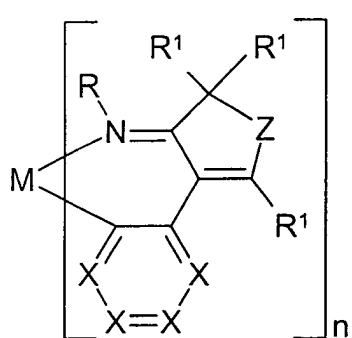
wobei M, A, Y, D, R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L''$ , n, m und o dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 3 beschrieben, und weiterhin gilt:

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR^1$  oder N; oder

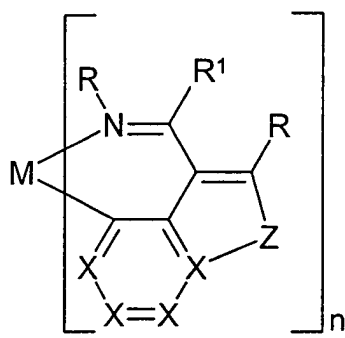
(X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für  $NR^1$ , S oder O; mit der Maßgabe, dass Cy einen 5- oder 6-Ring darstellt;

Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-N=CR^1-$ ,  $-N=N-$ ,  $NR^1$ , O oder S.

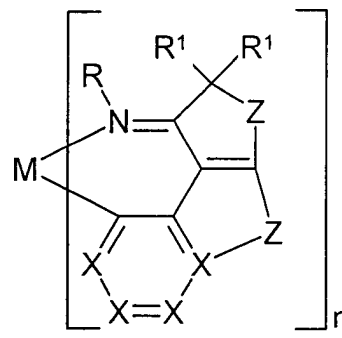
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend eine Teilstruktur  $M(L)_n$  gemäß Formel (2g), Formel (2h) oder Formel (2i),



Formel (2g)



Formel (2h)



Formel (2i)

wobei M, X, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und n dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 3 beschrieben, und für das Symbol Z gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -C[=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-O-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-N(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)=N-, -O-, -S-, -N(R<sup>1</sup>)-, -P(R<sup>1</sup>)-, -P(=O)(R<sup>1</sup>)- oder -B(R<sup>1</sup>)-.

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden L" ausgewählt sind aus der Gruppe der 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen, der 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern, der Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, der Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen und der Borate stickstoffhaltiger Heterocyclen.

7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol M = Rh, Ir, Pd oder Pt gilt.

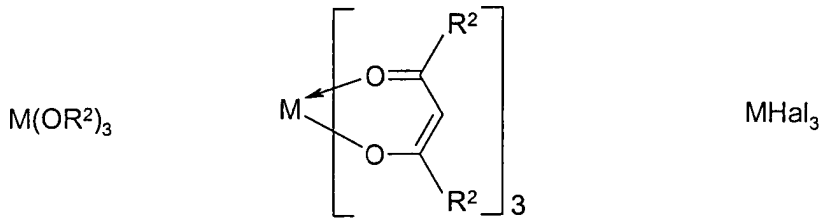
8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol n = 2 oder 3 gilt.

9. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Y für A = NR gleich oder verschieden CR<sub>2</sub>, C(=O), C(=NR), C(=CR<sub>2</sub>), O, S, NR oder BR und für A = O gleich CR<sup>-</sup> ist.

10. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol X = CR<sup>1</sup> gilt.

11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den Strukturen (1) bis (33) ausgewählt sind, die durch R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sind.

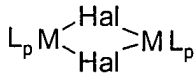
12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (4), mit Metallketonaten der Formel (5) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formeln (6), (7) oder (8),



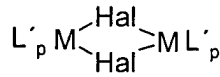
Formel (4)

Formel (5)

Formel (6)



Formel (7)



Formel (8)

wobei die Symbole M und  $R^2$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,  $p = 1$  oder  $2$  und Hal = F, Cl, Br oder I ist, oder mit Metallverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonreste tragen.

13. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei mindestens einer der oben definierten Reste R bzw.  $R^1$  eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

14. Oligomere, Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus den Klassen der Polyfluorene, Polyspirobifluorene, Poly-para-phenylene, Polycarbazole, Polyketone, Polysilane oder Polythiophene oder Copolymere, die verschiedene dieser Einheiten enthalten.

15. Verwendung von Verbindungen, Oligomeren, Polymeren oder Dendrimern gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und/oder 13 bis 14 als aktive Komponente in elektronischen Bauteilen, insbesondere als emittierende Verbindung.

16. Elektronische Bauteile enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 oder Oligomere, Polymere oder Dendrimere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 14.

17. Elektronische Bauteile gemäß Anspruch 16, ausgewählt aus der Gruppe der organischen und polymeren Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Solarzellen (O-SCs) und organischen Laserdioden (O-Laser).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen