

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. August 2006 (10.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/081973 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C07F 15/00** (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/000651

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Januar 2006 (26.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
05002237.5 3. Februar 2005 (03.02.2005) EP

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt am Main (DE). **FORTTE, Rocco** [DE/DE]; Lärchenstrasse 5, 65933 Frankfurt (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Weinbergstrasse 49, 64285 Darmstadt (DE). **VESTWEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34630 Gilersberg-Winterscheid (DE). **BECKER, Heinrich** [DE/DE]; Im Lorsbachtal 31, 65719 Hofheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel metal complexes which can be used as functional materials in a series of different applications that can be associated with the electronics industry in the broadest sense. The inventive compounds are described by formulas (1) and (1a).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Metallkomplexe, die als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar sind. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind durch die Formeln (1) und (1a) beschrieben.

WO 2006/081973 A1

## Metallkomplexe

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

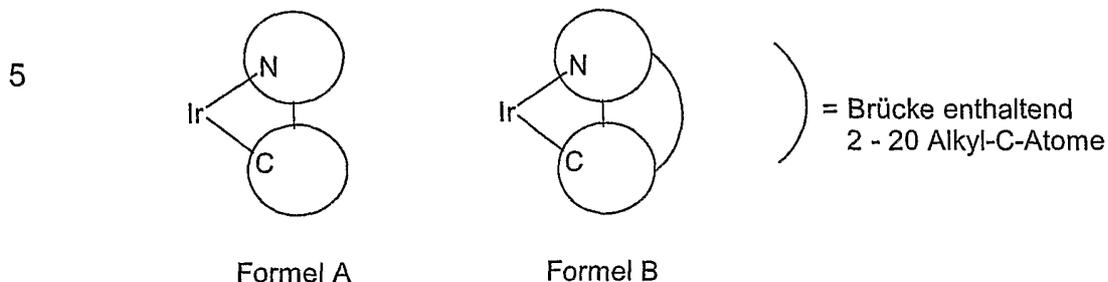
5 Metallorganische Verbindungen, speziell Ir- und Pt-Verbindungen, werden in naher Zukunft in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Materialien finden, z. B. in organischen Elektro-  
lumineszenzvorrichtungen. Der allgemeine Aufbau solcher Vorrichtungen  
10 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 Ein-  
führung.

15 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 quanten-  
mechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und  
20 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.  
25 Als wesentliche Bedingungen sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer und eine hohe thermische Stabilität der Komplexe zu nennen.

30 Allerdings gibt es bei OLEDs, die Triplettemission 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, die auf Phenylpyridin oder verwandten Strukturen basieren, die an Iridium oder Platin koordinieren (z. B. WO 02/068435, WO 04/026886). Dabei ist diese Struktur  
35 durch die Abwesenheit einer Brücke (Formel A) bzw. die

- 2 -

Anwesenheit einer Alkylenbrücke mit 2 bis 20 C-Atomen, die gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sein können, zwischen den beiden Cyclen (WO 03/000661, Formel B) charakterisiert.

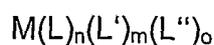


Verbindungen dieses Typs weisen in der Praxis einige entscheidende Schwachpunkte auf, welche einer Verbesserung bedürfen:

- 15
1. Ein entscheidender Mangel ist die unzureichende thermische Stabilität der oben beschriebenen Verbindungen. Zwar kann beispielsweise der homoleptische Komplex *fac*-Tris(2-phenylpyridyl-C<sup>2</sup>,N)iridium(III) (allgemein Ir(PPy)<sub>3</sub> genannt) unzersetzt bei der Herstellung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aufgedampft werden. Allerdings wird dieser Aufdampfprozess mit nur geringen Aufdampfraten durchgeführt, während bei einer Sublimation zur Reinigung des Materials bei der Herstellung deutlich höhere Sublimationsraten und daher auch eine deutlich höhere Temperatur nötig sind. Die thermische Stabilität der Materialien bei der Sublimation ist noch nicht ausreichend, was zur partiellen Zersetzung des Materials führt, verbunden mit Verunreinigung des Komplexes durch zersetzte Komponenten.
  - 25
  2. Die operative Lebensdauer ist allgemein noch zu gering, was bislang noch der Einführung von phosphoreszierenden OLEDs in hochwertigen und langlebigen Vorrichtungen entgegensteht.
  - 30
  3. Insbesondere quadratisch-planare Komplexe neigen dazu, durch Stacking Exciplexe zu bilden, die die Emission entweder löschen oder die Emissionsfarbe ungewollt verschieben.
- 35

- 3 -

4. 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.
- 5
- 10 Besonders die gleichzeitige Verbesserung der Lebensdauer und der thermischen Stabilität der Komplexe wäre vorteilhaft. Es besteht daher der Bedarf an Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen, die den bekannten Metallkomplexen jedoch in Bezug auf Effizienz und Emissionsfarbe mindestens gleichwertig sind.
- 15 Überraschend wurde nun gefunden, dass bestimmte neue Verbindungen, die eine Brücke mit genau einem Brückenatom zwischen den beiden Cyclen aufweisen, ausgezeichnete Eigenschaften als Triplettemitter in OLEDs besitzen.
- 20 Komplexe mit derartigen Liganden wurden bereits mit Rhodium erwähnt (JP 2004/311405, JP 2004/319438), wobei in den jeweiligen Anmeldungen auch etliche andere Rhodium-Komplexe, die diese Brücke nicht aufweisen bzw. die andere, größere Brücken aufweisen, abgebildet sind. Besondere Vorteile der Komplexe, die genau ein Brückenatom zwischen den beiden Cyclen aufweisen, gegenüber den anderen Komplexen sind nicht beschrieben. Diese Struktur ist nur als eine mögliche Ausführungsform neben etlichen anderen aufgeführt und lässt mit Rhodium keine besonderen Vorteile erkennen.
- 25
- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen gemäß Formel (1)

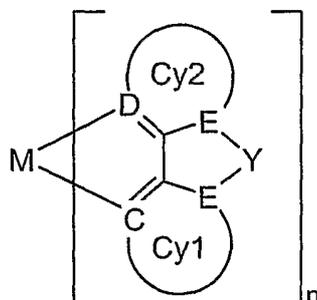


Formel (1)

35

- 4 -

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



Formel (2)

10

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 15
- M ist bei jedem Auftreten Iridium, Platin, Palladium, Gold, Wolfram, Rhenium, Ruthenium oder Osmium;
- 20
- D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an M koordiniert;
- 25
- E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoff- oder Stickstoffatom;
- 30
- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR_2$ ,  $C(=O)$ ,  $C(=NR)$ ,  $C(=N-NR_2)$ ,  $C(=CR_2)$ ,  $SiR_2$ , O, S,  $S(=O)$ ,  $S(=O)_2$ , Se, NR, PR,  $P(=O)R$ , AsR,  $As(=O)R$  oder BR;
- 35
- Cy1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gegebenenfalls durch  $R^1$  substituierter Homo- oder Heterocyclus, der über ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom an M bindet;

- 5 -

- Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gegebenenfalls durch  $R^1$  substituierter Heterocyclus, der über das Atom D an M koordiniert;
- 5 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, CN, 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 jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-(C=NR^2)-$ ,  $-P=O(R^2)-$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste R miteinander ein weiteres aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 10
- 15
- 20  $R^1$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH,  $NO_2$ , CN,  $N(R^2)_2$ , 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 jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-(C=NR^2)-$ ,  $-P=O(R^2)-$ ,  $-COOR^2-$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- 25
- 30
- 35

- 6 -

$R^2$  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;

5

dabei sind die Liganden  $L^1$  und  $L^2$  in Formel (1) monoanionische, zweizählig chelatisierende Liganden; m und o sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2.

10 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.

15 Unter Hybridisierung wird die Linearkombination von Atomorbitalen verstanden. So entstehen durch Linearkombination von einem 2s- und zwei 2p-Orbitalen drei äquivalente  $sp^2$ -Hybridorbitale, die einen Winkel von  $120^\circ$  miteinander bilden. Das verbleibende p-Orbital ist zur Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung, beispielsweise in einem aromatischen System, befähigt.

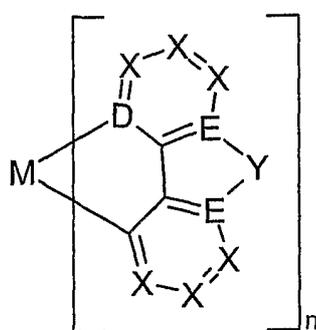
20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl,  
25 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 besonders  
30 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 1-30 C-Atomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten  $R^1$  substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Hetero-  
35 aromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden,

- 7 -

die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren,  
 Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren,  
 Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren,  
 Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-  
 Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran,  
 5 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,  
 10 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,  
 15 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.

20 Bevorzugt sind Cy1 und Cy2 aromatische bzw. heteroaromatische  
 Systeme. Dabei können Cy1 und Cy2 auch mehrere Cyclen enthalten, die  
 aneinander ankondensiert sind.

25 Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), enthaltend eine  
 Teilstruktur  $M(L)_n$  gemäß Formel (2a),



Formel (2a)

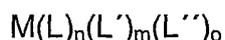
35

- 8 -

wobei M, 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:

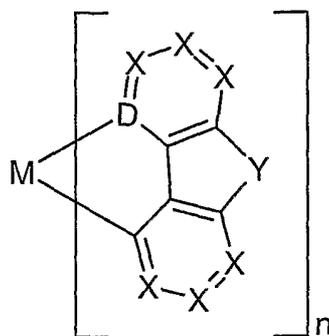
- 5 D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Stickstoff oder Phosphor;
- X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup>, N oder P;  
 oder (X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für NR<sup>1</sup>, S oder O;  
 10 oder (X-X) bzw. (X=X) (also zwei benachbarte X) steht für CR<sup>1</sup>, N oder P, falls das Symbol E im entsprechenden Cyclus für N steht;
- 15 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) im entsprechenden Cyclus gleich CR<sup>1</sup>, N oder P ist.

20 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (1a),



Formel (1a)

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

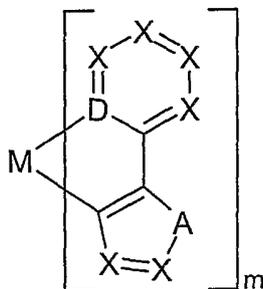


35

Formel (2b)

- 9 -

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



Formel (3)

10

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

15 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;

20 A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -P=CR<sup>1</sup>-, -N=N-, -P=N-, NR<sup>1</sup>, O oder S;

20

mit der Maßgabe, dass jeder der beiden Cyclen einen Fünf- oder einen Sechsring darstellt.

Erfindungsgemäße monoanionische, zweizählige Liganden L<sup>o</sup> sind

25 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. Acetessigsäure-ethylester, 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,

30 Liganden, die über ein neutrales und ein anionisches Stickstoffatom binden, wie z. B. Pyridyl-pyrazole, Pyridyl-imidazole oder Pyridyl-triazole, sowie Borate Stickstoff-haltiger Heterocyclen, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

35

- 10 -

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für den Index  $n = 2$  oder  $3$  gilt, wobei  $n = 3$  für quadratisch-planare Komplexe nicht möglich ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen für den Index  $o = 0$  gilt. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen für die Indizes  $m = o = 0$  gilt. Dabei gilt insbesondere, dass  $n = 2$  und  $m = o = 0$  für quadratisch-planare Komplexe und  $n = 3$  und  $m = o = 0$  für oktaedrische Komplexe bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt sind homoleptische Komplexe, also Komplexe mit  $m = o = 0$ , bei denen alle vorhandenen Liganden gleich und auch gleich substituiert sind. Die Bevorzugung homoleptischer Komplexe ist durch die leichtere synthetische Zugänglichkeit zu begründen.

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), in denen das Symbol Y für  $CR_2$ ,  $C(=O)$ ,  $C(=CR_2)$ , O, S, NR, PR,  $P(=O)R$  oder BR steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), in denen das Symbol Y für  $CR_2$ , O, S, NR oder  $P(=O)R$  steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich beim Liganden, der Strukturen gemäß Formel (2) bzw. Formel (2a) bzw. Formel (2b) erzeugt, um eine Spiroverbindung, wobei das Symbol Y das Spiroatom darstellt, insbesondere um Derivate des Azaspirobifluorens, also Strukturen, in denen das Symbol Y für  $CR_2$  steht, wobei die beiden Reste R für substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppen stehen, die miteinander ein weiteres Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol  $D = N$  gilt.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol  $X = CR^1$  oder N gilt, insbesondere  $X = CR^1$ .

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol  $R^1$  für aufdampfbare Systeme gilt:

35

- 11 -

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, Methyl, tert-Butyl, Phenyl, CF<sub>3</sub> oder eine ankondensierte cyclische Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

5 Für Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), die aus Lösung verarbeitet werden und die daher eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweisen müssen, enthält mindestens einer der Substituenten R und/oder R<sup>1</sup> eine Alkyl- und/oder Alkoxykette mit mindestens vier C-Atomen.

10 Insbesondere für quadratisch-planare Komplexe, also beispielsweise Komplexe mit Platin oder Palladium, ist es bevorzugt, wenn Y für CR<sub>2</sub> steht und die Reste R sterisch anspruchsvoll sind, beispielsweise ein Spiro-System darstellen, da die Komplexe dadurch sterisch abgeschirmt werden und die Bildung von Exciplexen verhindert wird.

15 Oktaedrische Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a) können in facialer und meridionaler Form vorliegen. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reine faciale Form wie auch die reine meridionale Form des Komplexes oder auch Mischungen, in der sowohl die faciale wie auch die  
20 meridionale Form vorliegen.

Die entsprechenden Liganden, die Teilstrukturen gemäß Formel (2) bzw. Formel (2a) oder (2b) erzeugen, bzw. auch die Liganden L' und L'' können nach gängigen organisch-chemischen Verfahren dargestellt werden, wie  
25 sie dem Fachmann der organischen Synthese geläufig sind. Dabei bieten sich für die Ligandensynthese von Azafluoren-Derivaten und entsprechenden Azaspirobifluoren-Derivaten, Azacarbazolen, etc. Reaktionen in Analogie zur Literatur an (z. B. A.-S. Rebstock *et al.*, *Tetrahedron* **2003**,  
30 59, 4973-4977 für die Synthese von 4-Aza-9-fluorenol; T. Iwaki *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin 1* **1999**, 1505-1510 für die Synthese von 4-Azacarbazol; A. Degl'Innocenti *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin 1* **1996**, 2561-2563 für die Synthese von 4-Aza-dibenzothiophen; W. S. Yue *et al.*, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2201-2203 für die Synthese von 4-Aza-dibenzofuran). Azaspirobifluoren lässt sich aus Azafluorenol analog zur Synthese von  
35 Spirobifluoren aus Fluorenol synthetisieren.

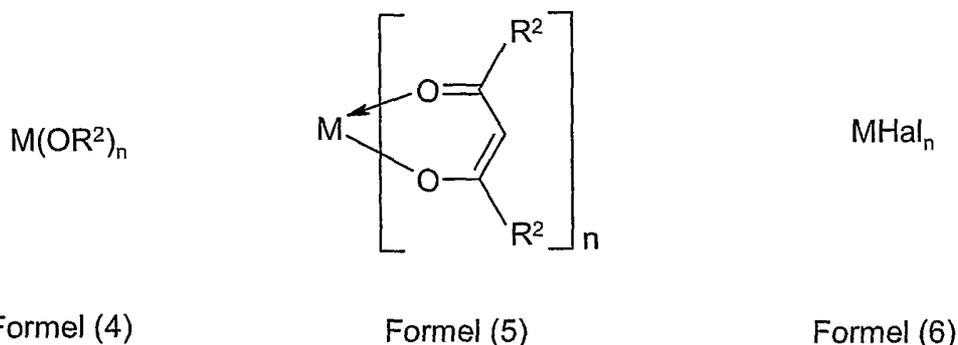
- 12 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Liganden, die im Komplex zu Teilstrukturen gemäß Formel (2) bzw. Formel (2a) bzw. Formel (2b) führen, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a).

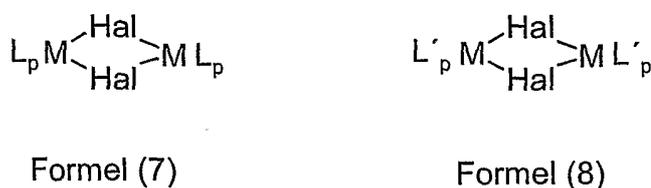
- 5 Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar; es haben sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders geeignet herausgestellt.

10 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (4), mit Metallketoketonaten der Formel (5) oder mit ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formeln (6), (7) oder (8),

15



25



30 wobei die Symbole M, n und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  $p = 1$  für zweiwertige Metalle,  $p = 2$  für dreiwertige Metalle und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

35

Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere 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.

5

Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt, wie in WO 02/060910 und in WO 04/085449 beschrieben. Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß WO 05/042548 synthetisiert werden.

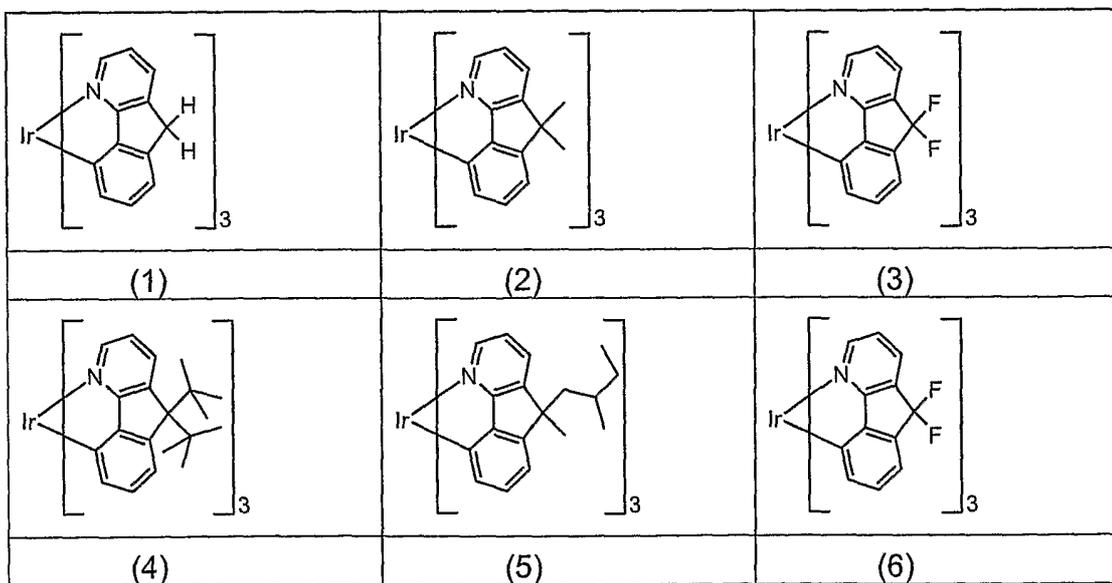
10

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.

15

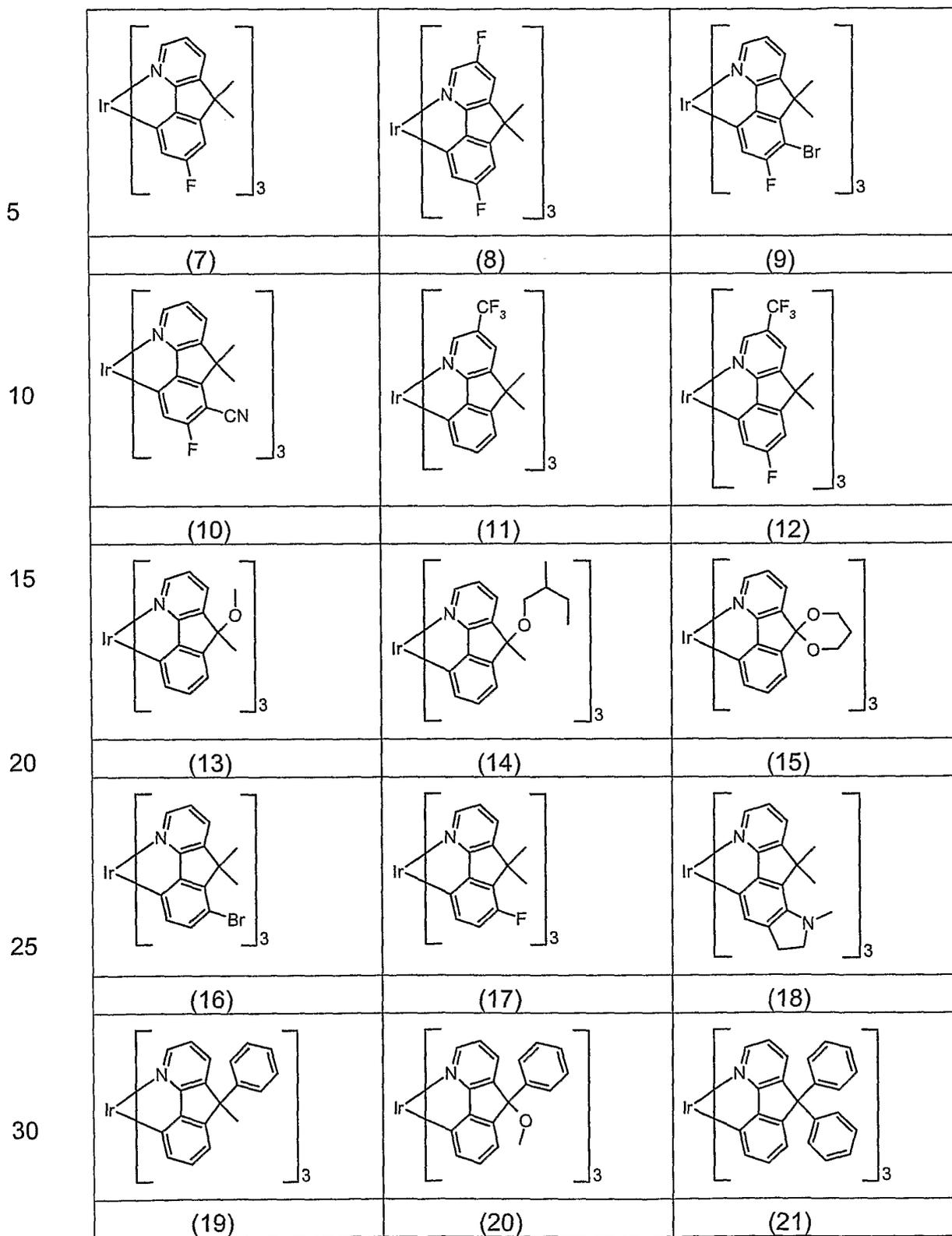
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im Folgenden dargestellten Strukturen (1) bis (159) für die Verbindungen gemäß Formel (1) herstellen.

20

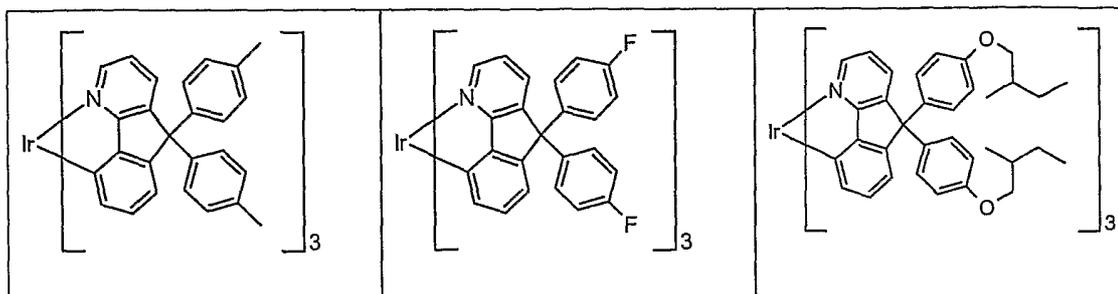


30

35



5

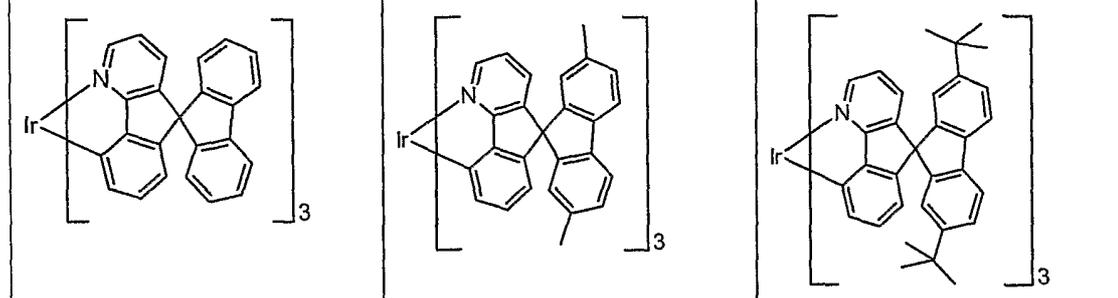


(22)

(23)

(24)

10

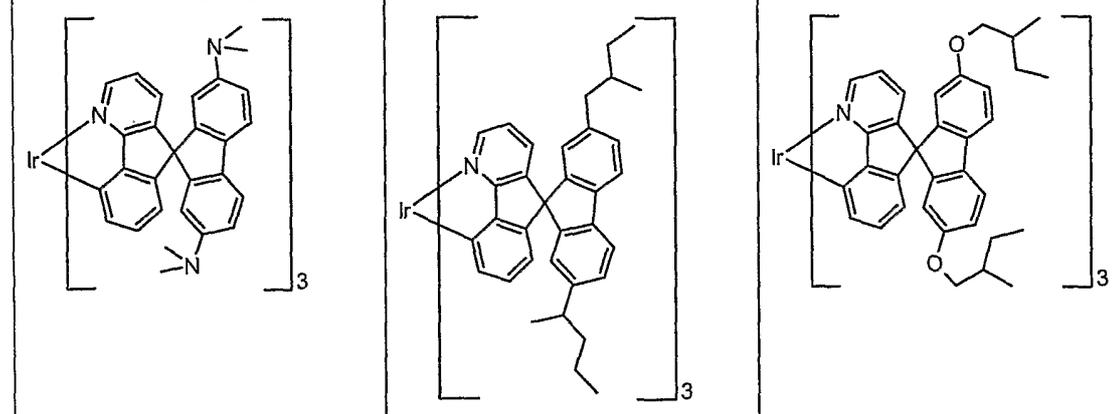


(25)

(26)

(27)

15

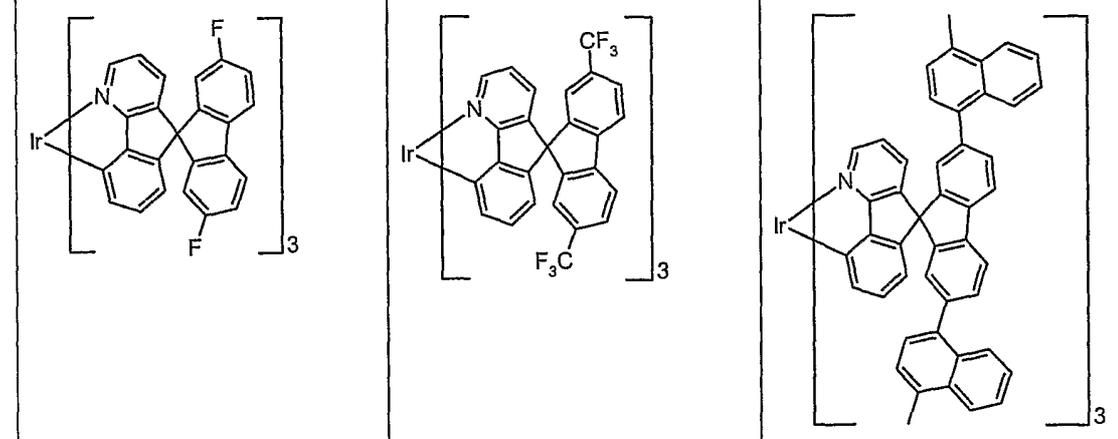


(28)

(29)

(30)

25

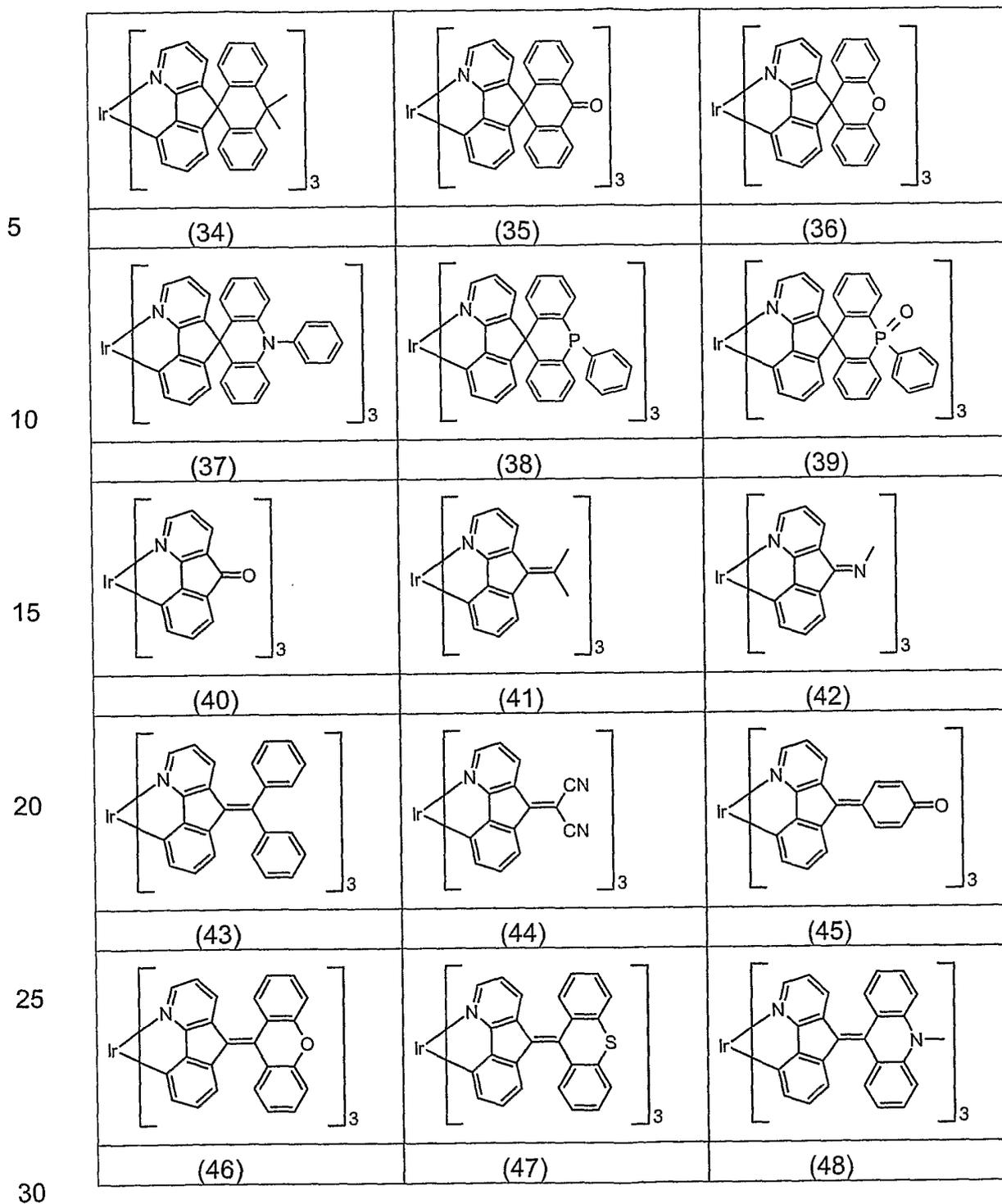


(31)

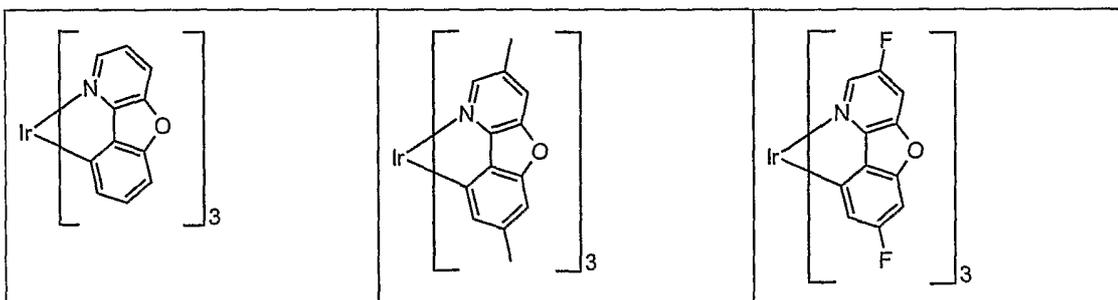
(32)

(33)

35



5

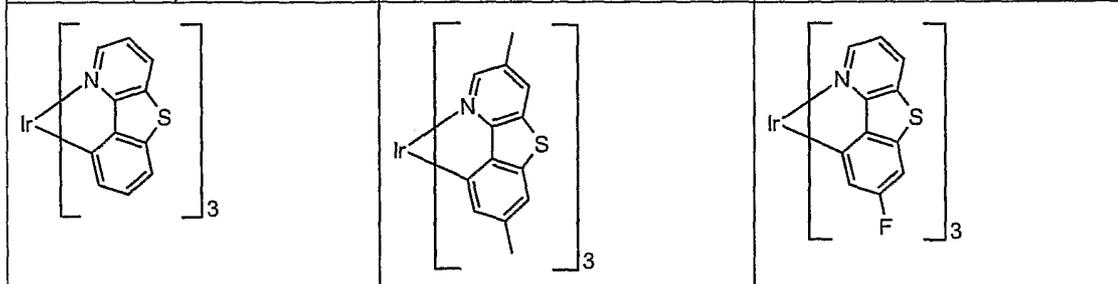


(49)

(50)

(51)

10

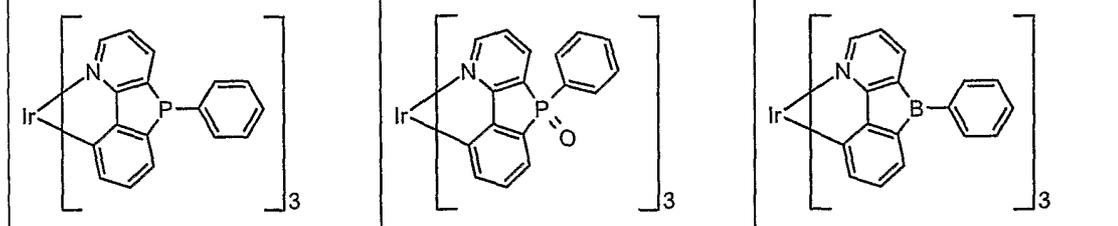


(52)

(53)

(54)

15

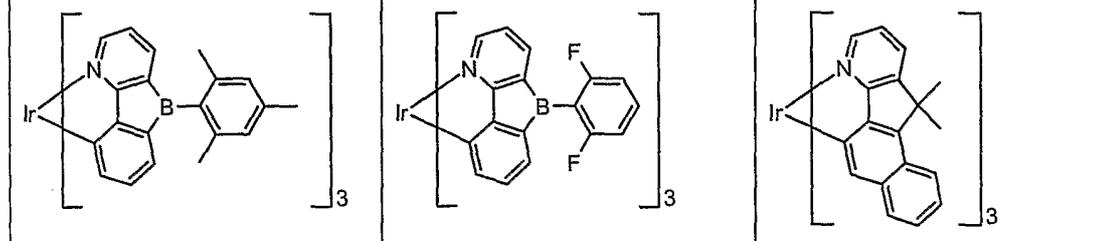


(55)

(56)

(57)

20

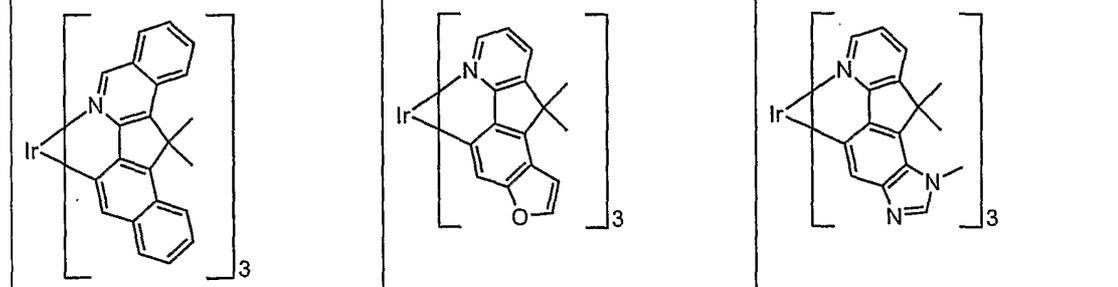


(58)

(59)

(60)

25

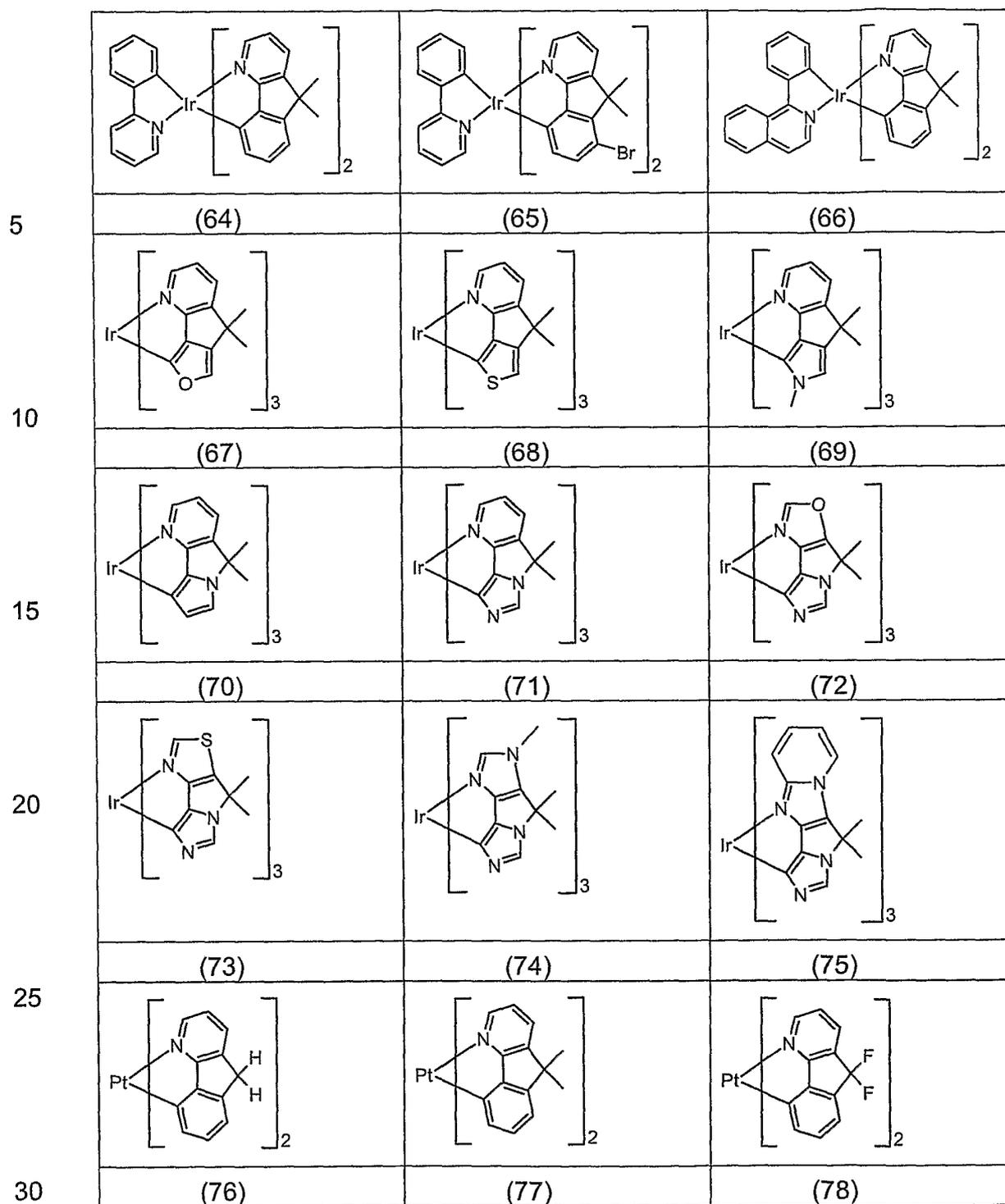


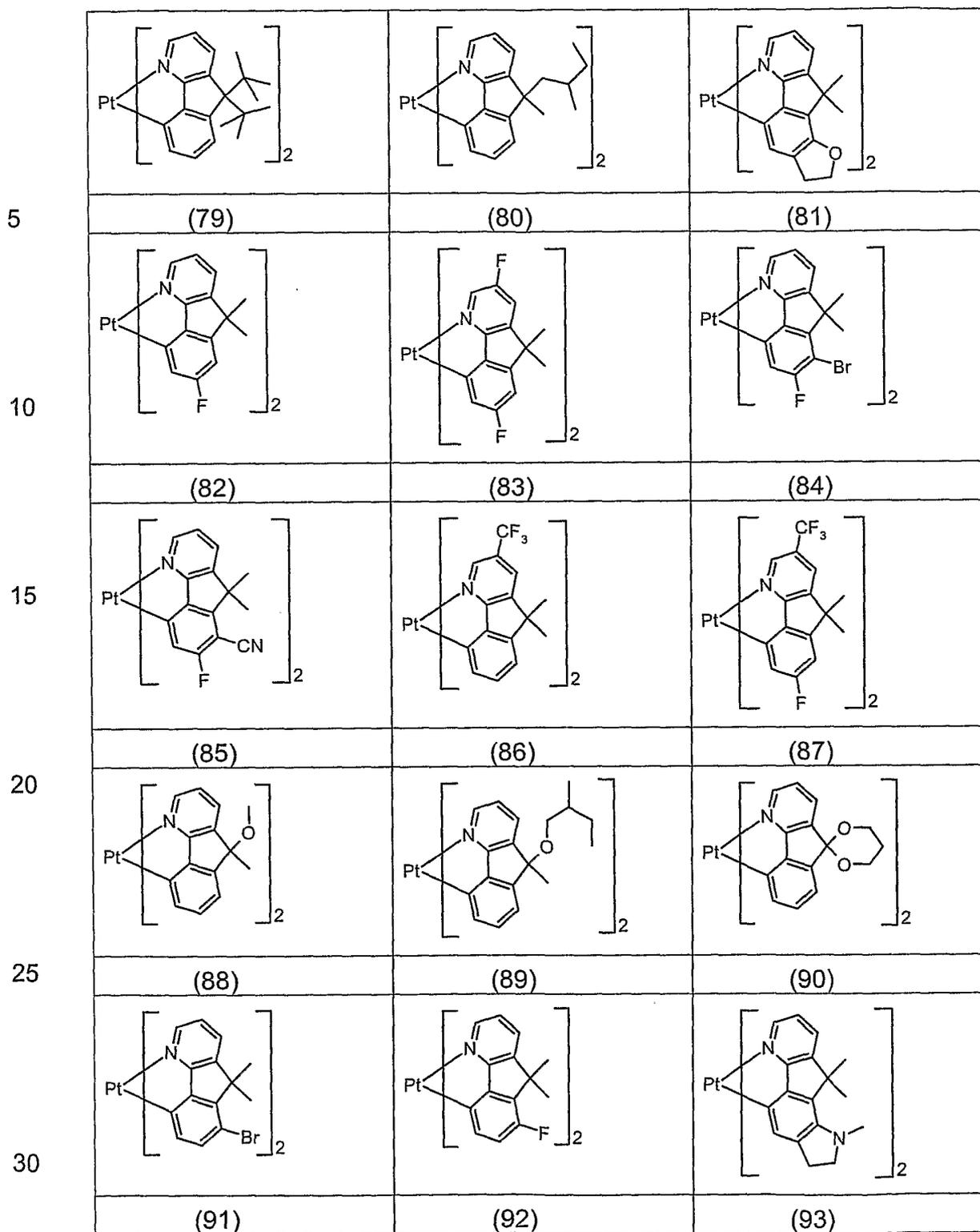
(61)

(62)

(63)

35





5

10

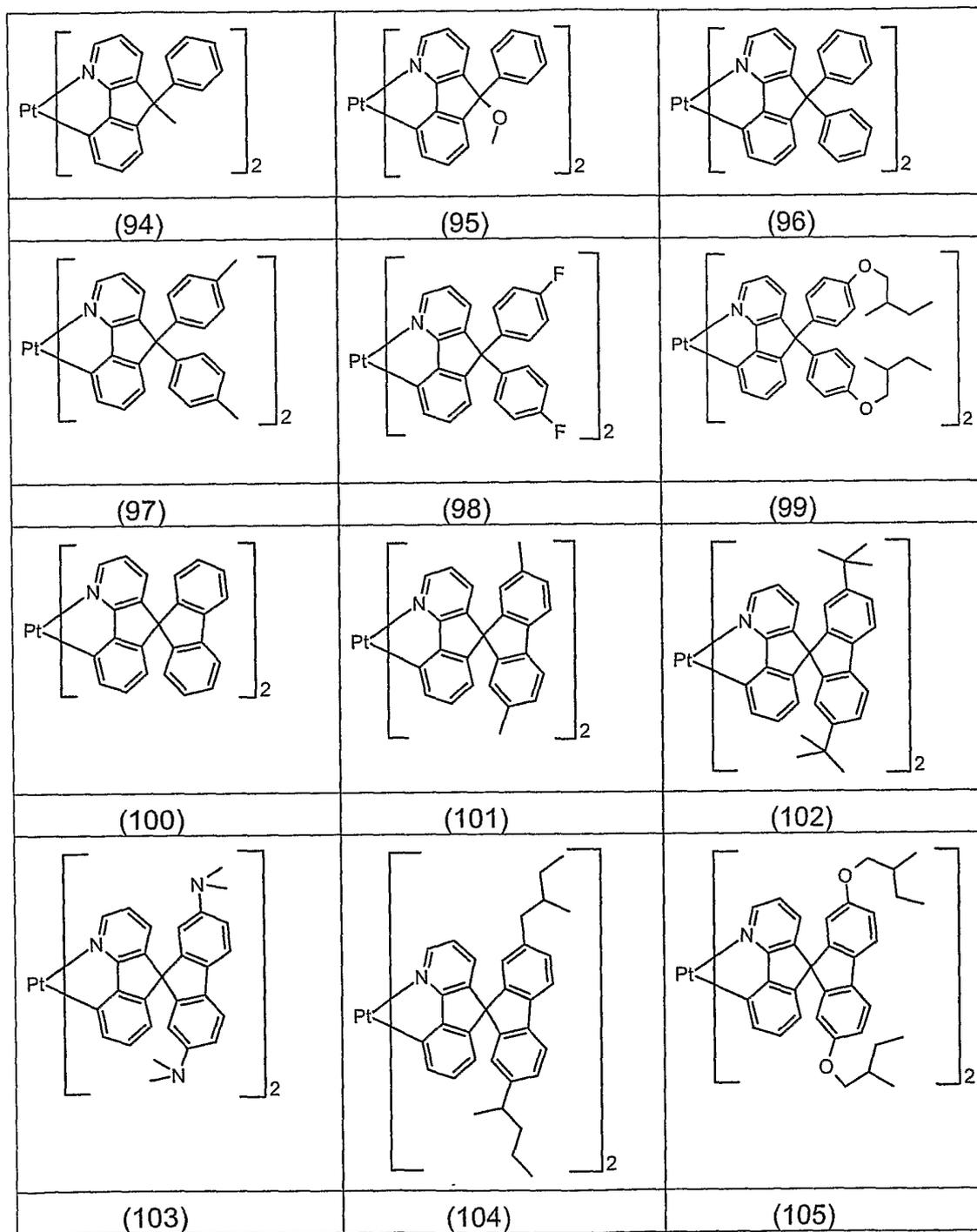
15

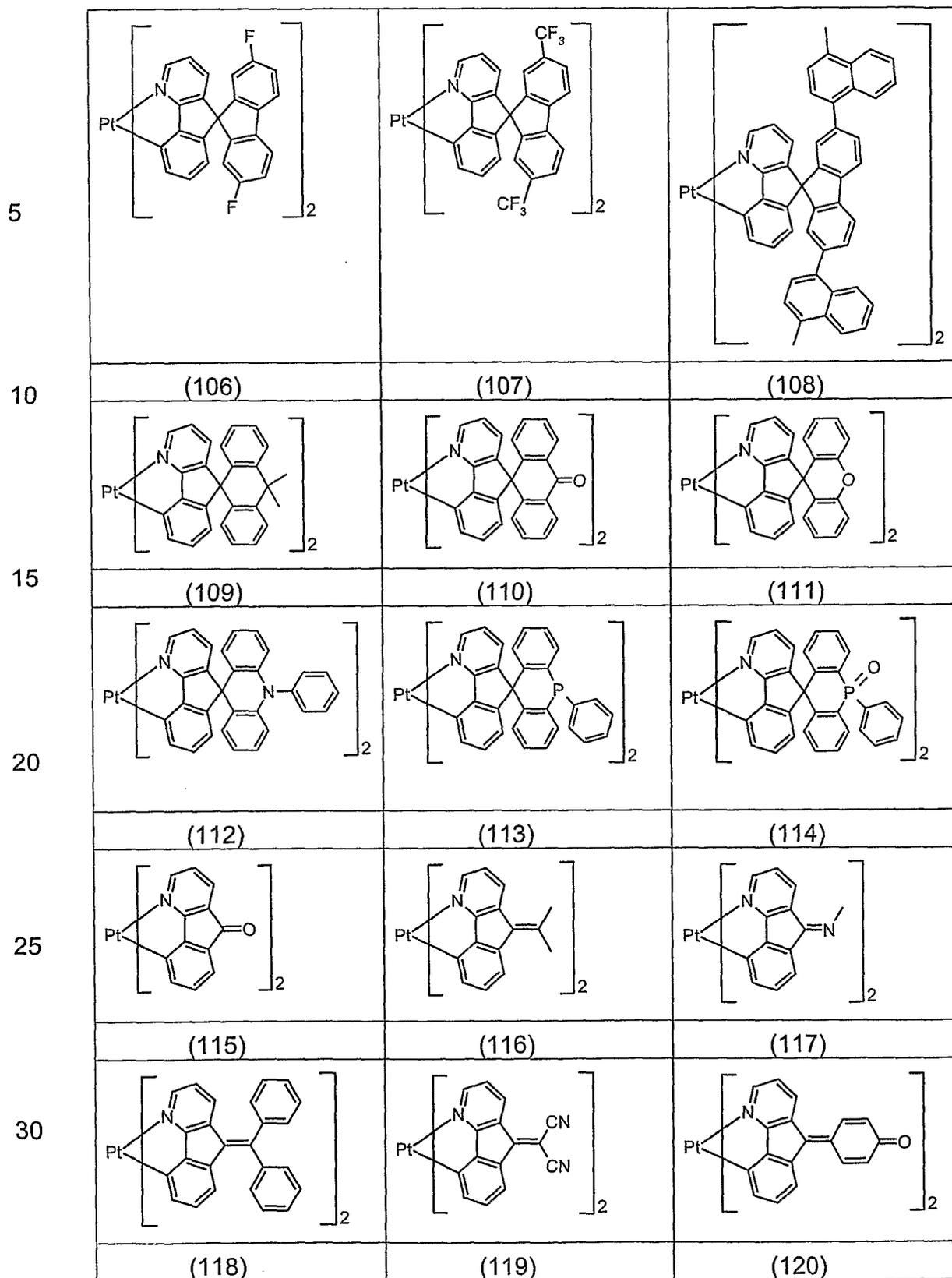
20

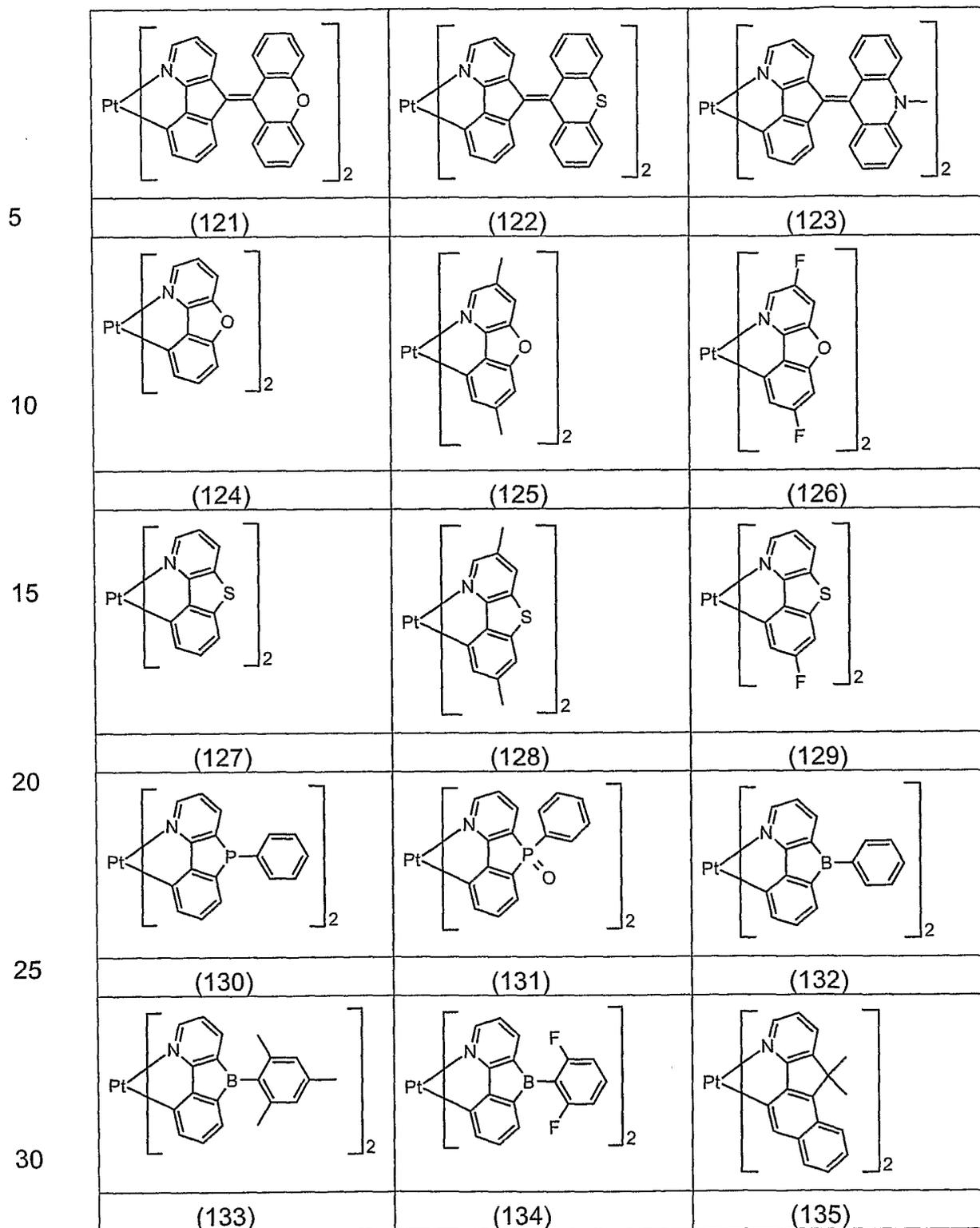
25

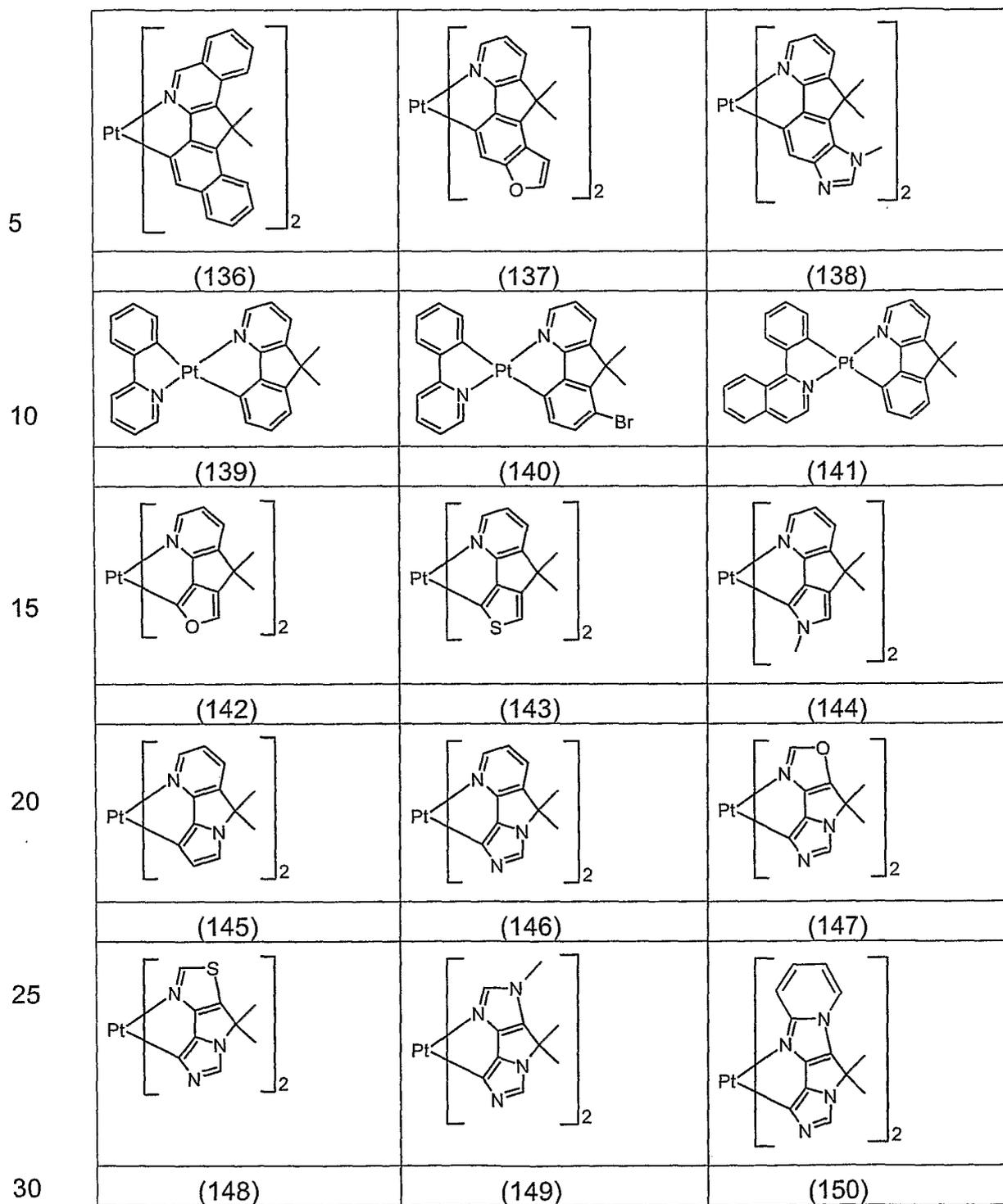
30

35

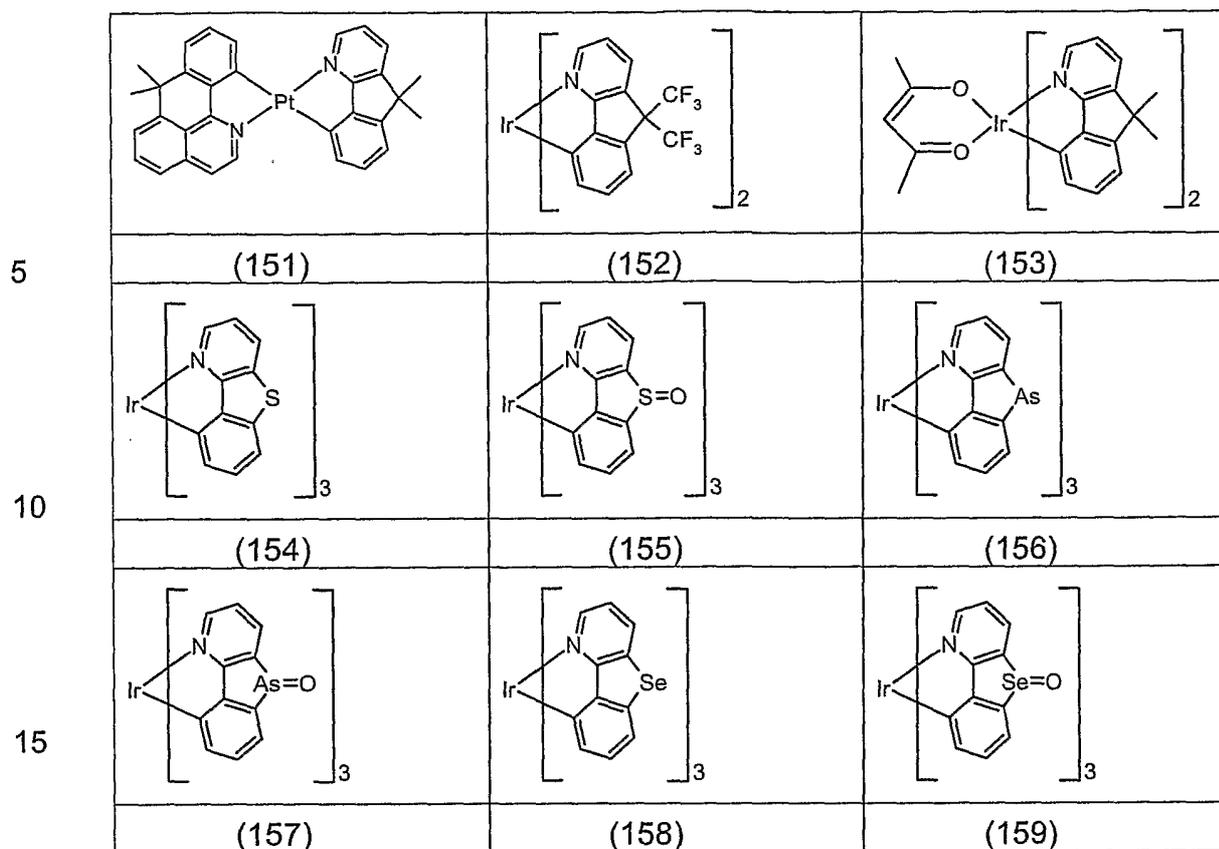








- 24 -



Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 9, 16, 65, 84 und 91, 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-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß WO 05/014689), Poly-indenofluorene (z. B. gemäß WO 04/041901 und WO 04/113468), Poly-phenanthrene (z. B. gemäß WO 05/104264), 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

35

- 25 -

Polymers eingebaut werden oder können auch Verzweigungspunkte der Polymerketten (z. B. gemäß DE 102004032527.8) darstellen.

5 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 Bevorzugungen, wie oben bereits beschrieben. Die Oligomere, 10 Polymere oder Dendrimere können außer den oben aufgeführten Einheiten weitere Einheiten enthalten, die beispielsweise ausgewählt sind aus Wiederholeinheiten, die Lochtransporteigenschaften oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen. Hierfür eignen sich die im Stand der Technik bekannten Materialien.

15

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.

20

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. 25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Oligomere, Polymere, Dendrimere oder erweiterten Verbindungen gemäß Formel (1) finden Verwendung als aktive Komponenten in organischen elektronischen Bauteilen, wie z. B. 30 organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs),

35

- 26 -

organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).

5 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 organischen elektronischen Bauteilen, insbesondere als emittierende Verbindung.

10

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Bauteile, 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 Solarzellen (O-SCs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) und organischen Laserdioden (O-Laser), insbesondere organische und polymere Leuchtdioden, 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.

15

20

Insbesondere wenn es sich um niedermolekulare erfindungsgemäße Verbindungen handelt, werden diese in einer emittierenden Schicht üblicherweise zusammen mit einem Matrix-Material eingesetzt. Dabei kann das Matrixmaterial sowohl niedermolekular, wie auch oligomer oder polymer sein.

25

30 Bevorzugte Matrixmaterialien sind solche auf Basis von Carbazolen, beispielsweise CBP (Bis(carbazolyl)biphenyl), aber auch andere Materialien enthaltend Carbazol oder Carbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 1202358 und WO 02/074015. Bevorzugt sind weiterhin Ketone und Imine, wie beispielsweise in WO 04/093207

35 beschrieben, insbesondere solche, basierend auf Spirobifluoren, und

35

- 27 -

Phosphinoxide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfoxide und Sulfone, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, insbesondere solche, basierend auf Spirobifluoren. Weiterhin bevorzugt sind Silane, polypodale Metallkomplexe, z. B. gemäß WO 04/081017 und Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, z. B. gemäß EP 676461 und  
5 WO 99/40051. Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone. Ganz besonders bevorzugt sind Ketone und Phosphinoxide.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen die folgenden Vorteile gegenüber Verbindungen gemäß dem Stand der Technik auf:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine höhere Temperaturstabilität aus. So können die niedermolekularen Verbindungen nicht nur bei der Herstellung der organischen elektronischen Vorrichtung im Hochvakuum unzersetzt verdampft  
15 werden, sondern sie können auch zur Reinigung der Verbindungen mit größerer Rate bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiert werden. Dadurch ist die ressourcenschonende Nutzung von Verbindungen dieser seltenen Metalle möglich.
2. Durch die sterische Abschirmung der Komplexe wird eine Triplett-Triplett-Annihilation vermieden, was zu höheren Effizienzen führt.
3. Die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Komplexe bei Verwendung  
25 in OLEDs ist besser als von Komplexen gemäß dem Stand der Technik.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, was ihre Reinigung durch gängige Verfahren wie Umkristallisation oder Chromatographie  
30 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  
35 Schattenmasken erheblich erleichtert wird.

- 28 -

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

5

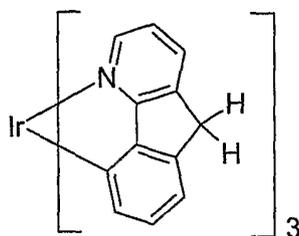
**Beispiele:**

4-Azafluorenon (A.-S. Rebstock *et al.*, *Tetrahedron* **2003**, 59, 4973, M. T. DuPriest *et al.*, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2021), 4-Azafluoren (M. T. DuPriest *et al.*, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2021), Benzofuro[3,2-b]pyridin (*J. Org. Chem.* **1983**, 48(5), 690) und [1]Benzothieno[3,2-b]pyridin (*J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, **1996**, 21, 2561) wurden gemäß der Literatur synthetisiert. Natrium(bis(acetylacetonato)dichloro)iridat(III) wurde gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 04019737.1 synthetisiert.

15

**Beispiel 1: *fac*-Tris(4-azafluorenyl- $\kappa$ N, $\kappa$ C)iridium(III)**

20

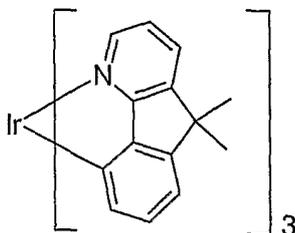


25

Eine Suspension von 484 mg (1.0 mmol) Natrium(bis(acetylacetonato)-dichloro)-iridat(III) und 1.00 g (6.0 mmol) 4-Azafluoren in 5 ml Ethylen-glycol wird 150 h auf 180 °C erhitzt. Nach Erkalten auf 60 °C wird ein Gemisch von 25 ml 1 N wässriger Salzsäure und 25 ml Ethanol zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 10 ml Wasser und dreimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 243 mg (0.4 mmol), 35.2 % d. Th.; Reinheit: 99.5 %ig nach NMR.

30

35

**Beispiel 2: *fac*-Tris(9,9'-dimethyl-4-azafluorenyl- $\kappa$ N, $\kappa$ C)iridium(III)****a) 9,9'-Dimethyl-4-azafluoren**

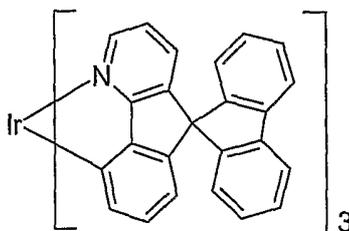
10  
15

16.7 g (100 mmol) 4-Azafluoren und 38.4 g (400 mmol) Natrium-tert-butylat werden in 300 ml DMF suspendiert. Die Suspension wird 30 min. bei 60 °C gerührt und dann tropfenweise mit 12.8 ml (205 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 6 h Rühren bei 60 °C wird mit 500 ml Wasser versetzt, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit 100 ml Wasser und dreimal mit 50 ml Ethanol gewaschen, getrocknet und anschließend einmal aus DMF (1.5 ml / g) umkristallisiert. Ausbeute: 14.3 g (73 mmol), 73.2 % d. Th.; Reinheit: 99 %ig nach NMR.

**b) *fac*-Tris(9,9'-dimethyl-4-azafluorenyl- $\kappa$ N, $\kappa$ C)iridium(III)**

20

Durchführung analog Beispiel 1. Ansatz: 484 mg (1.0 mmol) Natrium(bis(acetylacetonato)dichloro)iridat(III), 1.17 g (6.0 mmol) 9,9'-Dimethyl-4-azafluoren. Ausbeute: 322 mg (0.4 mmol), 41.5 % d. Th.; Reinheit: 99.5 %ig nach NMR.

**Beispiel 3: *fac*-Tris(spiro(bifluoren-9,9'-(4-azafluorenyl))- $\kappa$ N, $\kappa$ C)iridium(III)**

- 30 -

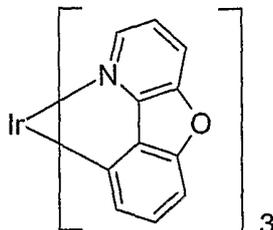
**a) Spiro-bifluoren-9,9'-(4-azafluoren)**

Aus 19.0 ml (110 mmol) 2-Brombiphenyl und 2.7 g (112 mmol) Magnesium in einem Gemisch aus 100 ml THF und 50 ml 1,2-Dimethoxyethan wird das entsprechende Grignard-Reagenz dargestellt. Diese Lösung wird zu einer Suspension von 18.1 g (100 mmol) 4-Azafluoren in THF getropft. Die so erhaltene Mischung wird 3 h bei 50 °C und dann 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Diethylether gewaschen und in ein Gemisch aus 300 ml Essigsäure und 15 ml konz. Schwefelsäure eingetragen. Diese Mischung wird 5 h unter Rückfluss gekocht, die Essigsäure wird abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 500 ml Dichlormethan wird die wässrige Phase mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung alkalisch (pH > 10) gestellt, die Dichlormethanphase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird erneut mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingeengt. Der so erhaltene ölige Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol/Essigsäure (1500:100:1) chromatographiert. Ausbeute: 13.0 g (41 mmol), 41.1 % d. Th.; Reinheit: 99 %ig nach NMR.

**b) *fac*-Tris(spiro(bifluoren-9,9'-(4-azafluorenyl))- $\kappa$ N, $\kappa$ C)iridium(III)**

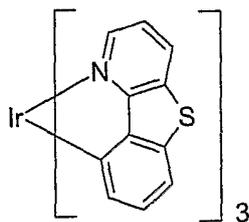
Durchführung analog Beispiel 1. Ansatz: 484 mg (1.0 mmol) Natrium(bis(acetylacetonato)dichloro)iridat(III), 1.90 g (6.0 mmol) Spirobifluoren-9,9'-(4-azafluoren). Ausbeute: 335 mg (0.3 mmol), 29.4 % d. Th.; Reinheit: 99.5 %ig nach NMR.

- 31 -

**Beispiel 4: fac-Tris(benzofuro[3,2-b]pyridinyl- $\kappa N, \kappa C$ )iridium(III)**

10

Durchführung analog Beispiel 1. Ansatz: 484 mg (1.0 mmol)  
Natrium(bis(acetylacetonato)dichloro)iridat(III), 1.02 g (6.0 mmol)  
Benzofuro[3,2-b]pyridin. Ausbeute: 403 mg (0.6 mmol), 57.8 % d. Th.;  
Reinheit: 99.5 %ig nach NMR.

**Beispiel 5: fac-Tris([1]benzothieno[3,2-b]pyridinyl- $\kappa N, \kappa C$ )iridium(III)**

20

25

Durchführung analog Beispiel 1. Ansatz: 484 mg (1.0 mmol)  
Natrium(bis(acetylacetonato)dichloro)iridat(III), 1.11 g (6.0 mmol)  
[1]Benzothieno[3,2-b]pyridin. Ausbeute: 458 mg (0.6 mmol), 61.5 % d. Th.;  
Reinheit: 99.5 %ig nach NMR.

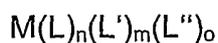
30

35

- 32 -

**Patentansprüche:**

1. Verbindungen gemäß Formel (1)

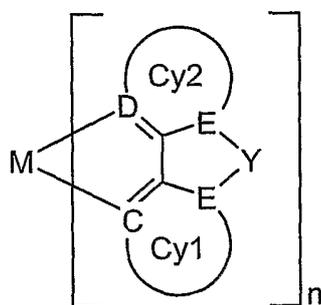


5

Formel (1)

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

10



15

Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

M ist bei jedem Auftreten Iridium, Platin, Palladium, Gold, Wolfram, Rhenium, Ruthenium oder Osmium;

25

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an M koordiniert;

30

C ist bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet;

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

35

- 33 -

- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR_2$ ,  $C(=O)$ ,  $C(=NR)$ ,  $C(=N-NR_2)$ ,  $C(=CR_2)$ ,  $SiR_2$ , O, S,  $S(=O)$ ,  $S(=O)_2$ , Se, NR, PR,  $P(=O)R$ , AsR,  $As(=O)R$  oder BR;
- 5 Cy1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gegebenenfalls durch  $R^1$  substituierter Homo- oder Heterocyclus, der über ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom an M bindet;
- 10 Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gegebenenfalls durch  $R^1$  substituierter Heterocyclus, der über das Atom D an M koordiniert;
- 15 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, CN, 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 jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-(C=NR^2)-$ ,  $-P=O(R^2)-$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste R miteinander ein weiteres aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 20
- 25
- 30  $R^1$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH,  $NO_2$ , CN,  $N(R^2)_2$ , 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 jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-(C=NR^2)-$ ,  $-P=O(R^2)-$ ,  $-COOR^2-$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und
- 35

- 34 -

wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches System bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, welches jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

5

10

$R^2$  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;

15

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.

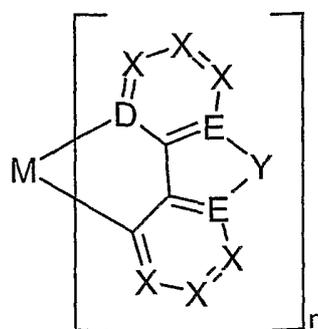
20

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 und Cy2 aromatische bzw. heteroaromatische Systeme darstellen.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, enthaltend eine Teilstruktur  $M(L)_n$  gemäß Formel (2a),

25

30



Formel (2a)

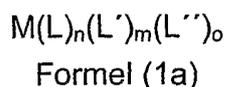
35

- 35 -

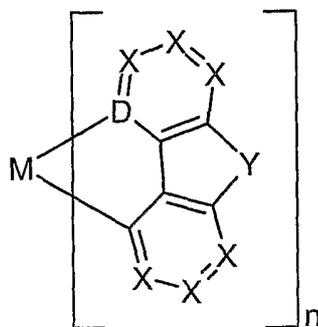
wobei M, Y, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L', L'' und n dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

- 5 D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Stickstoff oder Phosphor;
- 10 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 im entsprechenden Cyclus für N steht;
- 15 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) im entsprechenden Cyclus gleich CR<sup>1</sup>, N oder P ist.

- 20 4. Verbindungen der Formel (1a) gemäß Anspruch 3,



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

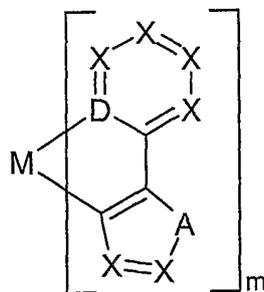


30 Formel (2b)

35

- 36 -

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



Formel (3)

10

wobei M, D, R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L''$ , n, m und o dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und weiterhin gilt:

15

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;

20

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

mit der Maßgabe, dass jeder der beiden Cyclen einen Fünf- oder einen Sechsring darstellt.

25

5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass monoanionische, zweizählige 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, sowie der Borate Stickstoff-haltiger Heterocyclen.

30

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass für den Index  $n = 2$  oder 3 gilt.

35

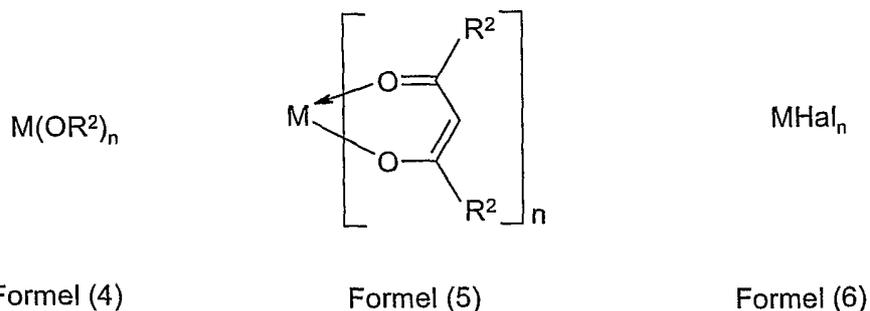
- 37 -

7. Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass für die Indizes  $m = o = 0$  gilt.
8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Y für  $CR_2$ ,  $C(=O)$ ,  $C(=CR_2)$ , O, S, NR, PR,  $P(=O)R$  oder BR steht.
9. Verbindungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Liganden, der Strukturen gemäß Formel (2) bzw. Formel (2a) bzw. Formel (2b) erzeugt, um eine Spiroverbindung handelt, wobei das Symbol Y für  $CR_2$  steht und das Spiroatom darstellt, insbesondere um Derivate des Azaspirobifluorens.
10. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol  $D = N$  gilt.
11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol  $X = CR^1$  gilt.
12. Verwendung von Liganden, die im Komplex zu Teilstrukturen gemäß Formel (2) gemäß Anspruch 1 bzw. Formel (2a) gemäß Anspruch 3 bzw. Formel (2b) gemäß Anspruch 4 führen, zur Herstellung der Verbindungen gemäß Formel (1) gemäß Anspruch 1 bzw. Formel (1a) gemäß Anspruch 4.
13. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (4), mit Metallketoketonaten der Formel (5) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formeln (6), (7) oder (8),

30

35

- 38 -

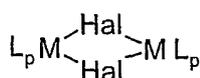


5

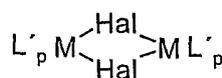
Formel (4)

Formel (5)

Formel (6)



Formel (7)



Formel (8)

10

15 wobei die Symbole M, n und  $R^2$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,  $p = 1$  für zweiwertige Metalle,  $p = 2$  für dreiwertige Metalle und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

15

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Metallverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden und dass diese Verbindungen auch geladen sein können.
- 20
15. 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.  $R^1$ , bevorzugt  $R^1$ , eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.
- 25
16. Polymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus den Klassen der Polyfluorene, Poly-spirobi-fluorene, Poly-dihydrophenanthrene, Poly-indenofluorene, Poly-phenanthrene, Poly-para-phenylene, Polycarbazole, Polyketone, Polysilane oder Polythiophene oder auch Copolymere, die verschiedene dieser Einheiten enthalten.
- 30

35

- 39 -

17. Verwendung von Verbindungen, Oligomeren, Polymeren und/oder Dendrimeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und/oder 15 bis 16 in organischen elektronischen Bauteilen.
- 5 18. Organische elektronische Bauteile, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen, Oligomere, Polymere und/oder Dendrimere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und/oder 15 bis 16.
- 10 19. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 18, 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 Solarzellen (O-SCs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektro-  
15 chemischen Zellen (LECs) und organischen Laserdioden (O-Laser).

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2006/000651
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07F15/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	EP 1 400 514 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24 March 2004 (2004-03-24) cited in the application claims 1,7-9; table 1.1; compounds 1-52	1-19		
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) -& JP 2004 319438 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC), 11 November 2004 (2004-11-11) cited in the application Eine maschinelle Übersetzung dieser japanischen Veröffentlichung kann auf der Website des japanischen Patentamtes gefunden werden: <a href="http://www.ipdl.ncipi.go.jp/abstract">http://www.ipdl.ncipi.go.jp/ abstract</a>	1-19		
----- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">           *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            *E* earlier document but published on or after the international filing date            *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">           *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.            *G* document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
21 April 2006	28/04/2006			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Richter, H			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/000651

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) -&amp; JP 2004 311405 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC), 4 November 2004 (2004-11-04) cited in the application Eine maschinelle Übersetzung dieser japanischen Veröffentlichung kann auf der Website des japanischen Patentamtes gefunden werden: <a href="http://www.ipdl.ncipi.go.jp/abstract">http://www.ipdl.ncipi.go.jp/ abstract</a></p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2006/000651

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1400514	A	24-03-2004	CN 1503785 A	09-06-2004
			WO 03000661 A1	03-01-2003
			JP 2003007469 A	10-01-2003
			US 2003235712 A1	25-12-2003
<hr/>				
JP 2004319438	A	11-11-2004	NONE	
<hr/>				
JP 2004311405	A	04-11-2004	NONE	
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000651

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C07F15/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F		
Recherchierts, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 400 514 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24. März 2004 (2004-03-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7-9; Tabelle 1.1; Verbindungen 1-52  -----  -/--	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  21. April 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  28/04/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Be diensteter  Richter, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/000651

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) -&amp; JP 2004 319438 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC), 11. November 2004 (2004-11-11) in der Anmeldung erwähnt Eine maschinelle Übersetzung dieser japanischen Veröffentlichung kann auf der Website des japanischen Patentamtes gefunden werden: <a href="http://www.ipdl.ncipi.go.jp/">http://www.ipdl.ncipi.go.jp/</a> Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-19
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) -&amp; JP 2004 311405 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC), 4. November 2004 (2004-11-04) in der Anmeldung erwähnt Eine maschinelle Übersetzung dieser japanischen Veröffentlichung kann auf der Website des japanischen Patentamtes gefunden werden: <a href="http://www.ipdl.ncipi.go.jp/">http://www.ipdl.ncipi.go.jp/</a> Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-19

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1400514	A	24-03-2004	CN 1503785 A	09-06-2004
			WO 03000661 A1	03-01-2003
			JP 2003007469 A	10-01-2003
			US 2003235712 A1	25-12-2003
-----				
JP 2004319438	A	11-11-2004	KEINE	
-----				
JP 2004311405	A	04-11-2004	KEINE	
-----				