

(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
22. Oktober 2020 (22.10.2020)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/212296 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/060368

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. April 2020 (14.04.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

19169355.5 15. April 2019 (15.04.2019) EP

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **STOESSEL, Philipp**; Guentherburgallee 93, 60389 FRANKFURT AM MAIN (DE). **MAY, Falk**; Am Bornwald 10b, 55124 MAINZ (DE). **AUCH, Armin**; Im Busch 12, 64297 DARMSTADT (DE). **WALTER, Charlotte**; Elisabeth-Selbert-Strasse 19, 64289 DARMSTADT (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The present invention relates to metal complexes and electronic devices, in particular organic electroluminescent devices, containing said metal complexes.

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



WO 2020/212296 A1

Metallkomplexe

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe, welche sich für den Einsatz als Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

5

In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, werden als emittierende Materialien häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettemission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Dabei werden als Triplettemitter vor allem Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Als Iridiumkomplexe werden insbesondere bis- und tris-ortho-metallierte Komplexe mit aromatischen Liganden eingesetzt, wobei die Liganden über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Stickstoffatom an das Metall binden. Beispiele für solche Komplexe sind Imidazoisochinolin Komplexe, z. B. gemäß WO 2010/086089 oder WO 2011/157339, oder Imidazophenanthridin Komplexe, z. B. gemäß US 2012/0153816 oder US 2015/0295189, in welchen der Ligand jeweils über einen Sechsring und einen Fünfring an das Iridium koordinieren.

10
15
20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emitter für die Verwendung in OLEDs eignen, insbesondere für Emissionsfarben im Bereich von grün bis rot, und dabei zu einer guten Effizienz und Lebensdauer führen.

25

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelate Komplexe sich sehr gut für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

30

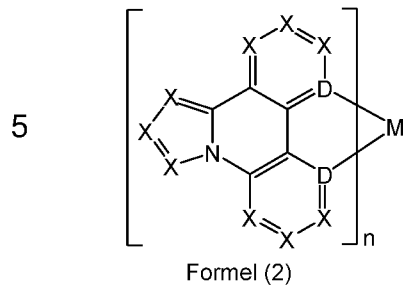
Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung gemäß Formel (1),

35

$M(L)_n(L')_m$ Formel (1)

- 2 -

enthaltend eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2):



10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist Iridium oder Platin;

D ist C oder N, wobei ein D für C steht und das andere D für N steht;

15

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

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OR^1 , SR^1 , $COOR^1$, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

25

30

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , OR^2 , SR^2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$,

35

- 3 -

5 S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinygruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinygruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R²)₂, C=O, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in der Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinygruppe durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

15 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

20 L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Ligand;

n ist 1, 2 oder 3;

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

dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine Einfachbindung oder eine bivalente oder trivalente Brücke verknüpft sein und so ein tridentates, tetrudentates, pentadentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen.

30

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind

35

bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Bevorzugt enthält die Heteroarylgruppe 1, 2 oder 3 Heteroatome, von denen nicht mehr als eines ausgewählt ist aus O oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

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

Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden. Wenn mehrere Substituenten miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden, so schließt der Begriff

„aliphatisches Ringsystem“ im Sinne der vorliegenden Erfindung auch heteroaliphatische Ringsysteme mit ein.

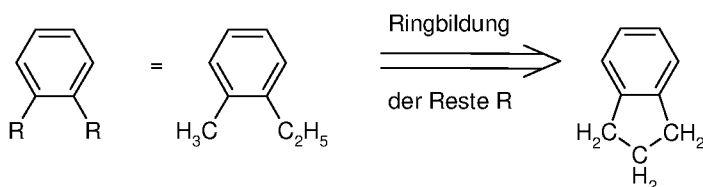
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die
5 oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl,
10 n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-,
15 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-
20 cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden
25 beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

30 Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin,
35 Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren,

Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzfluoranthen, Naphthacen, Pentacen,
 Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spiro-
 bifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder
 trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder
 trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroiso-
 5 truxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
 Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Iso-
 indol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Iso-
 chinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin,
 Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
 10 Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-
 imidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
 Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-
 thiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin,
 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren,
 15 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,
 Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-
 carbazol, 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-Thia-
 20 diazol, 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 Benzo-
 thiadiazol.

25 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen
 aliphatischen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden
 Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste
 miteinander durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von
 zwei Wasserstoffatomen verknüpft sind. Dies wird durch das folgende
 Schema verdeutlicht:

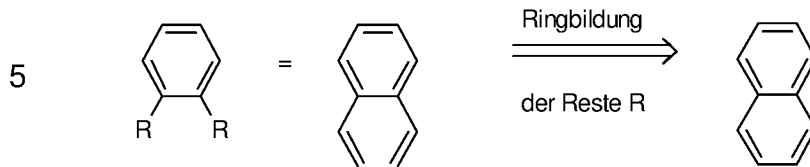
30



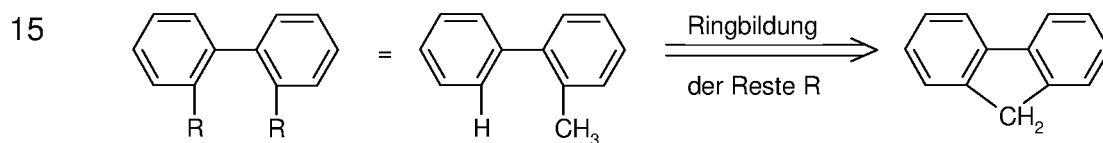
35

- 7 -

Auch die Bildung einer ankondensierten aromatischen bzw. heteroaromatischen Gruppe ist so möglich, wie durch das folgende Schema verdeutlicht:



10 Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:



20 Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung der Liganden L und L' so gewählt wird, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms M kompensiert.

25 In den Komplexen der Formel (1) werden die Indizes n und m so gewählt, dass die Koordinationszahl am Metall M insgesamt, je nach Metall, der für dieses Metall üblichen Koordinationszahl entspricht. Dies ist für Iridium(III) die Koordinationszahl 6 und für Platin(II) die Koordinationszahl 4.

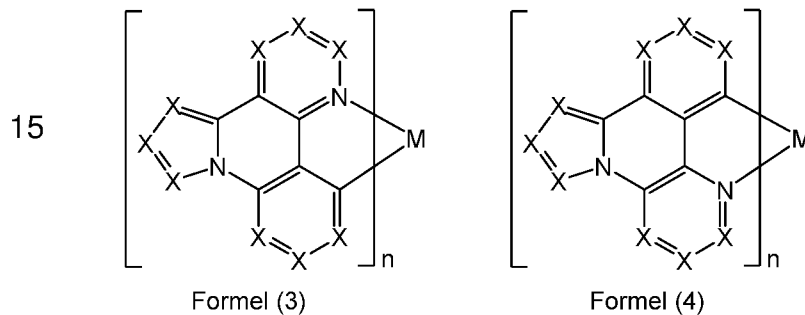
30 In einer Ausführungsform der Erfindung ist M = Iridium(III), und der Index n steht für 1, 2 oder 3, bevorzugt für 2 oder 3. Wenn der Index n = 1 ist, sind noch vier monodentate oder zwei bidentate oder ein bidentater und zwei monodentate oder ein tridentater und ein monodentater oder ein tetradentater Ligand L', bevorzugt zwei bidentate Liganden L', an das Iridium
35 koordiniert. Wenn der Index n = 2 ist, sind noch ein bidentater oder zwei

- 8 -

monodentate Liganden L', bevorzugt ein bidentater Ligand L', an das Iridium koordiniert. Wenn der Index $n = 3$ ist, ist der Index $m = 0$.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist $M = \text{Platin(II)}$, und der Index n steht für 1 oder 2. Wenn der Index $n = 1$ ist, sind noch ein bidentater oder zwei monodentate Liganden L', bevorzugt ein bidentater Ligand L', an das Platin M koordiniert. Wenn der Index $n = 2$ ist, ist der Index $m = 0$.

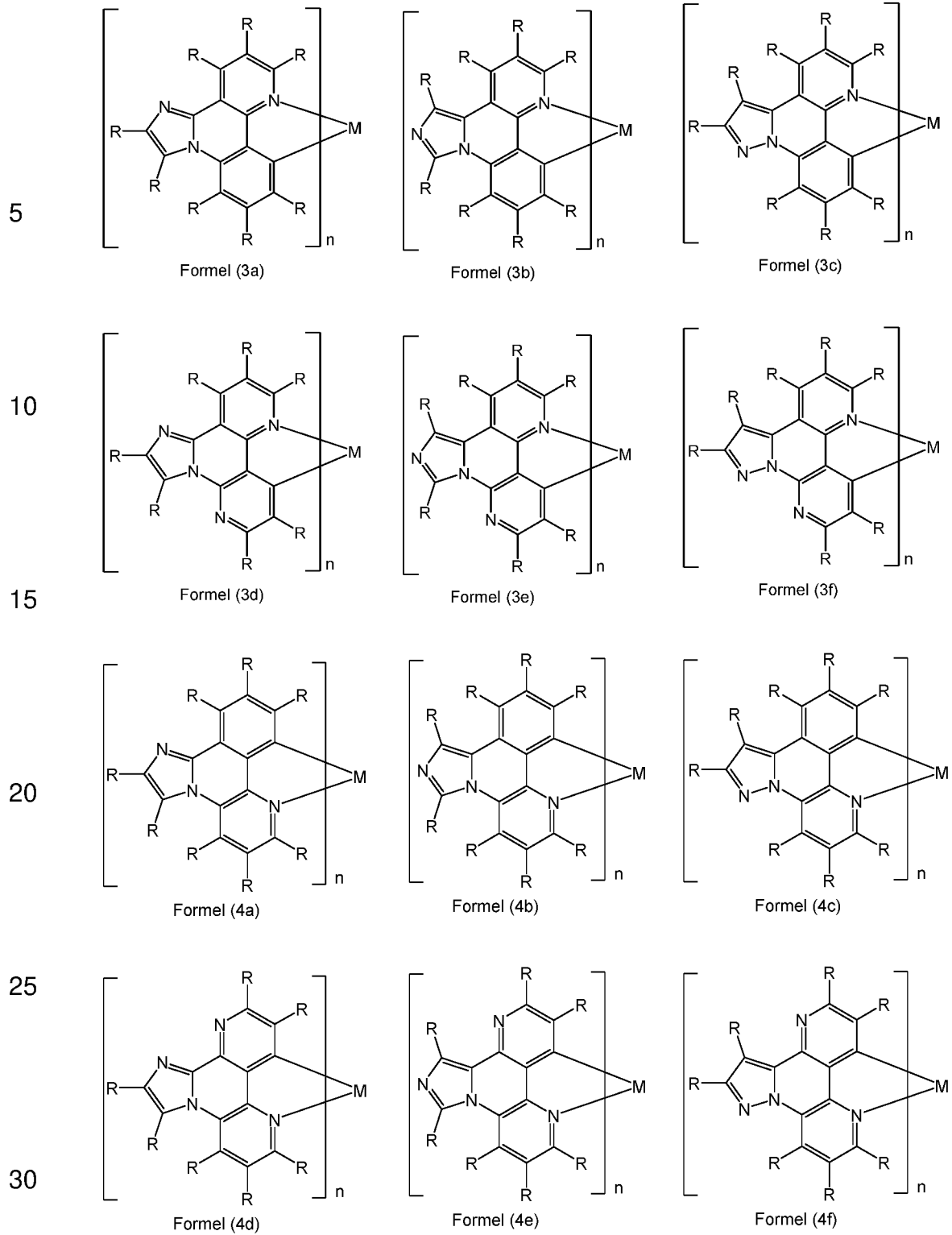
Je nachdem, welche der Gruppen D für C bzw. für N steht, ergeben sich für die Formel (2) zwei Strukturen. Diese werden durch die folgenden Formeln (3) und (4) dargestellt,



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

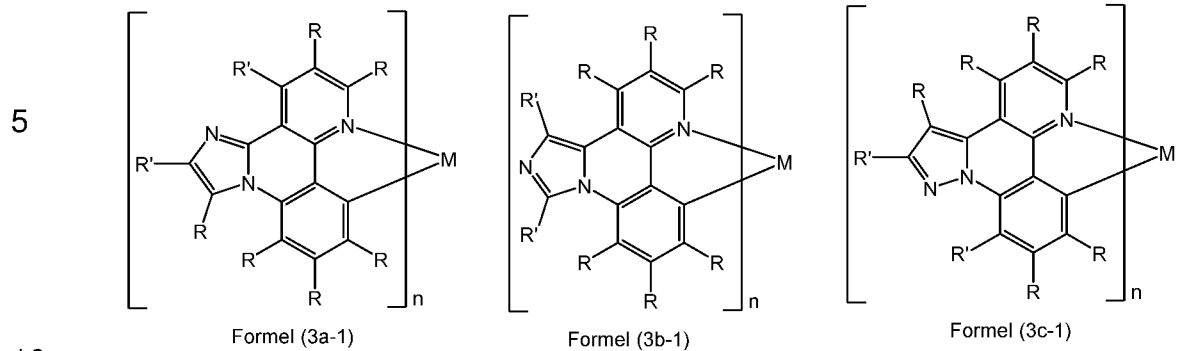
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht pro Cyclus kein oder maximal ein X für N und die anderen Gruppen X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen die Symbole X in den beiden Sechsringen für CR oder ein Symbol X in dem Sechsring, der über das Kohlenstoffatom koordiniert, steht für N und die anderen Symbole X in den beiden Sechsringen stehen für CR, und genau ein Symbol X in dem Fünfring steht für N. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (3) sind die Strukturen der folgenden Formeln (3a) bis (3f), und bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind die Strukturen der folgenden Formeln (4a) bis (4f),

35

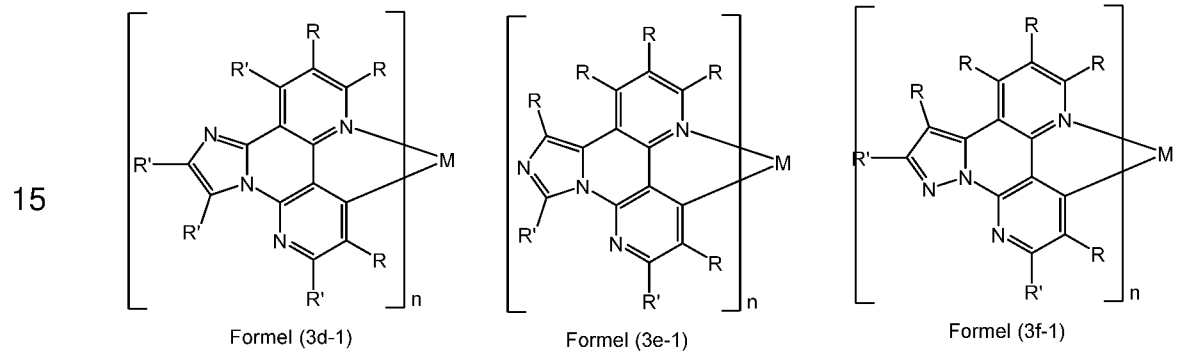


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

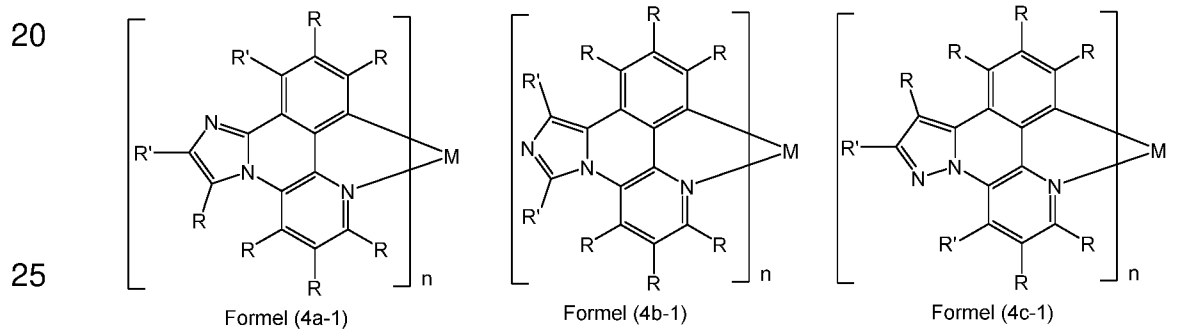
Dabei ist es bevorzugt, wenn die Struktur der Formel (2) für eine Struktur gemäß den folgenden Formeln (3a-1) bis (4f-1) stehen,



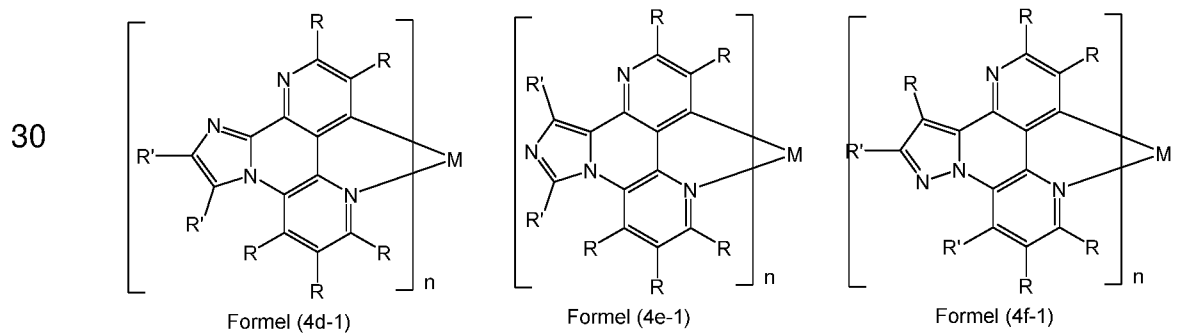
10



20



25



35

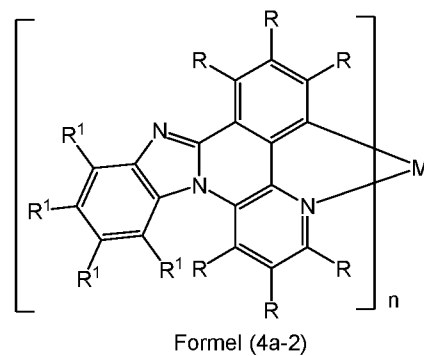
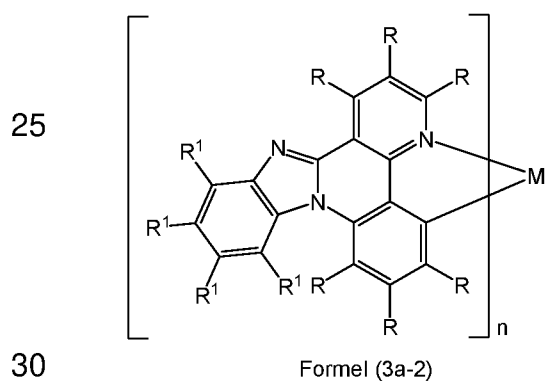
- 11 -

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und R' die gleiche Bedeutung aufweist wie R, wobei mindestens ein Substituent R' ungleich H oder D ist.

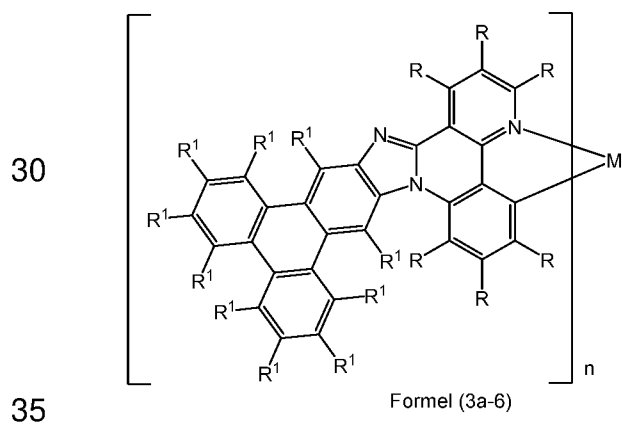
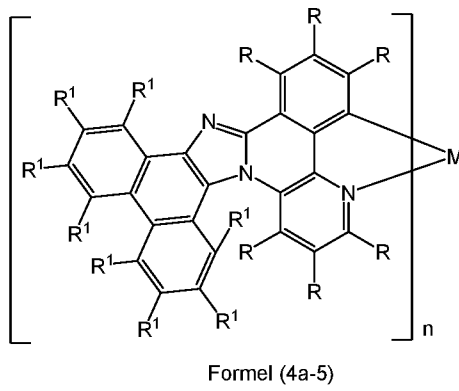
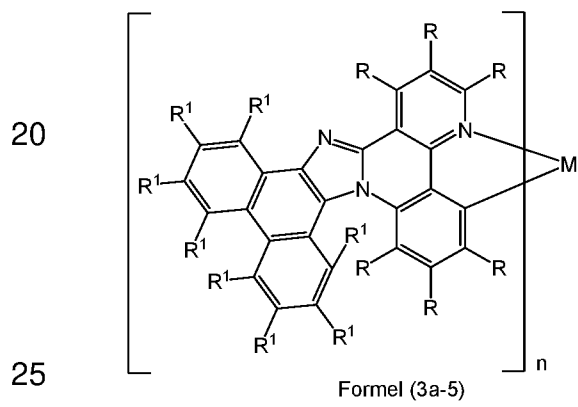
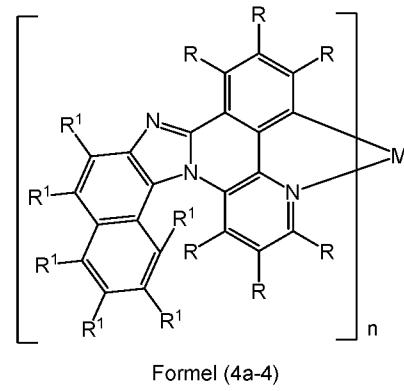
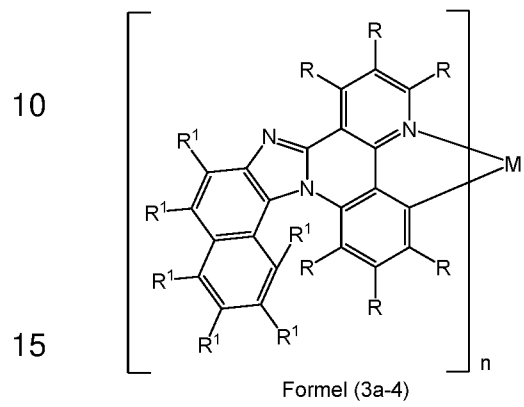
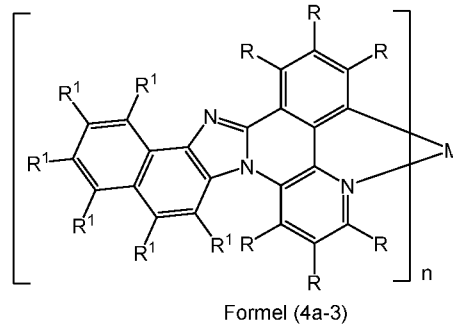
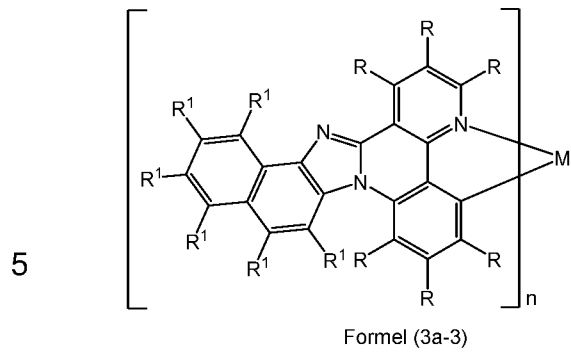
5 Bevorzugt sind die Strukturen der Formel (3) bzw. (3a) bis (3c). Besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formel (3a).

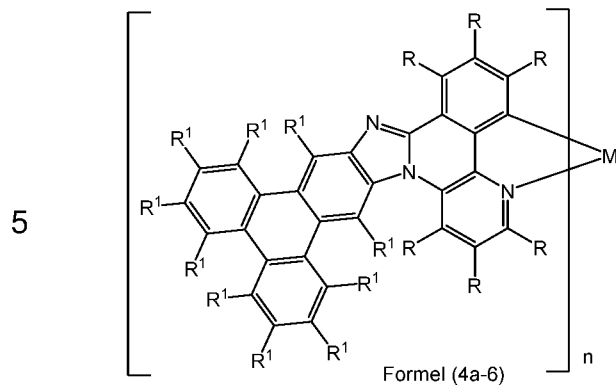
10 Je nach Substituenten und Ringbildung der Substituenten ist es möglich, die Triplettenergie der Einheit gemäß Formel (2) und somit die Emissionsfarbe zu beeinflussen. Wenn beispielsweise die beiden Substituenten R in dem Fünfring der Formeln (3a), (3c), (3d), (4a), (4c) bzw. (4d) miteinander einen ankondensierten Benzolring bilden, wird dadurch die Triplettenergie der Einheit IrL_n verringert, so dass dann die Emission der Einheit IrL_n bathochrom verschoben wird.

15 Wie oben beschrieben, können benachbarte Reste R miteinander ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem aufspannen. In einer Ausführungsform der Erfindung bilden zwei benachbarte Reste R an dem Fünfring miteinander eine kondensierte Benzogruppe, welche durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann. Bevorzugte Ausführungsformen sind die Strukturen der Formeln (3a-2) bis
20 (4a-6),



35





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

15 Bevorzugte Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, N(R¹)₂, CN, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei bevorzugt benachbarte Reste R auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R

20

25 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, N(R¹)₂, CN, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem

30 aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

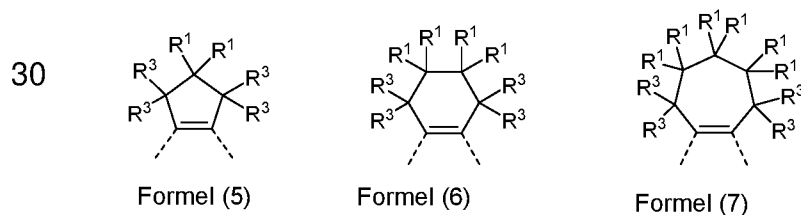
35

- 14 -

Bevorzugte Reste R^1 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

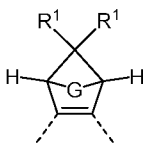
Bevorzugte Reste R^2 sind gewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, einer Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 12 C-Atomen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bilden zwei benachbarte Reste R miteinander ein aliphatisches Ringsystem. Dies ist bei benachbarten Resten an einem oder beiden der Sechsringe und/oder am Fünfring möglich. Bevorzugte aliphatische Ringsysteme sind dabei gewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (5) bis (11),

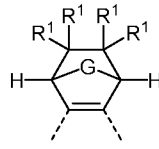


35

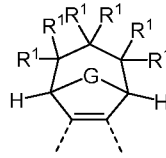
- 15 -



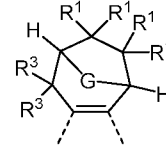
Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

5

wobei R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome im Liganden andeuten und weiterhin gilt:

10

G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

15

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, OR^2 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

20

25

30

In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (5) bis (11) sowie den weiteren als bevorzugt genannten Ausführungsformen dieser Strukturen wird formal eine Doppelbindung zwischen den zwei Kohlenstoffatomen abgebildet. Dies stellt eine Vereinfachung der chemischen Struktur dar, wenn diese beiden Kohlenstoffatome in ein aromatisches oder heteroaromatisches System eingebunden sind und somit die Bindung zwischen diesen

35

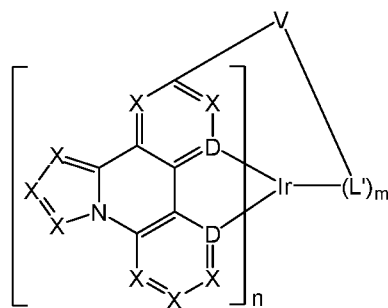
- 16 -

beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt.

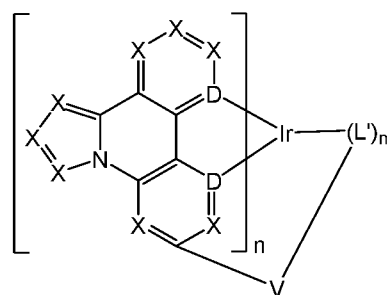
Bevorzugte Ausführungsformen für die Gruppen der Formeln (5) bis (11) lassen sich den Patentanmeldungen WO 2014/023377, WO 2015/104045
5 und WO 2015/117718 entnehmen.

Wie oben beschrieben, kann in den erfindungsgemäßen Verbindungen auch statt einem Rest R auch eine verbrückende Einheit vorhanden sein, die den Liganden L mit einem oder mehreren weiteren Liganden L bzw. L' verknüpft. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist statt
10 einem der Reste R, die an einem der koordinierenden Sechsringe in ortho- oder meta-Position zum koordinierenden Atom stehen, insbesondere in meta-Position zum koordinierenden Atom, eine verbrückende Einheit vorhanden, so dass die Liganden dreizähligen oder mehrzähligen oder poly-
15 podalen Charakter aufweisen. Es können auch zwei solcher verbrückenden Einheiten vorhanden sein. Dies führt zur Bildung makrocyclischer Liganden bzw. zur Bildung von Kryptaten.

Bevorzugte Strukturen mit mehrzähligen Liganden bzw. mit polydentaten Liganden sind die Metallkomplexe der folgenden Formeln (12) bis (15),
20



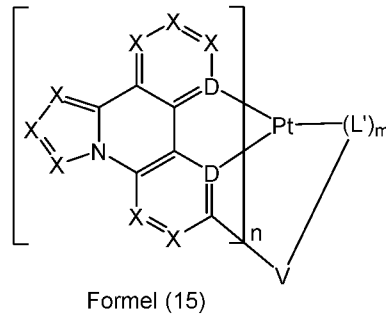
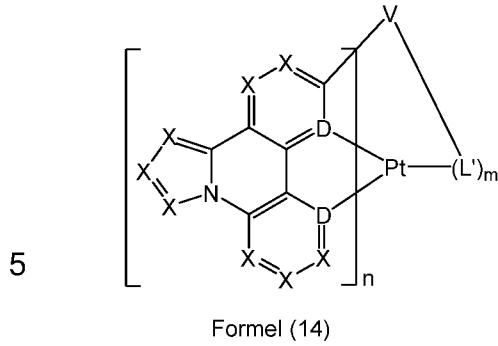
Formel (12)



Formel (13)

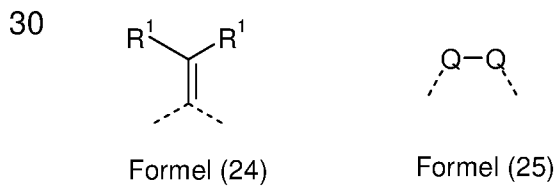
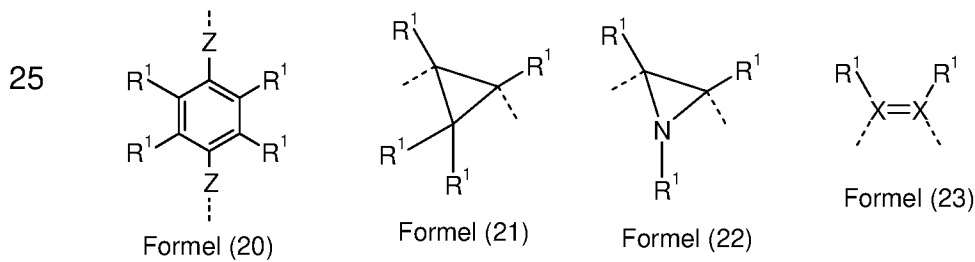
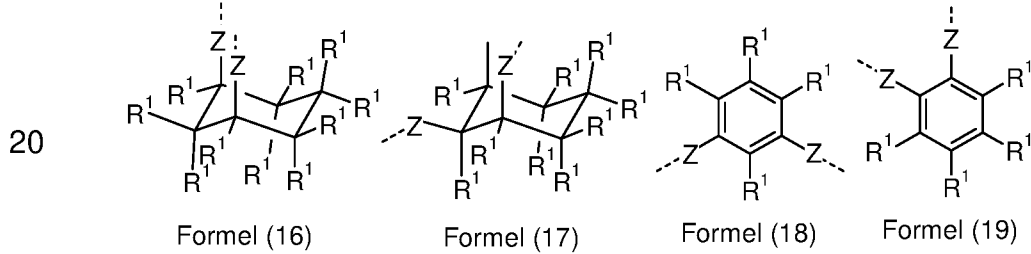
30

35



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten
 Bedeutungen aufweisen. Dabei steht L' bevorzugt für einen bidentaten
 10 Teilliganden, insbesondere für einen monoanionischen bidentaten Teil-
 liganden, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom koordiniert.

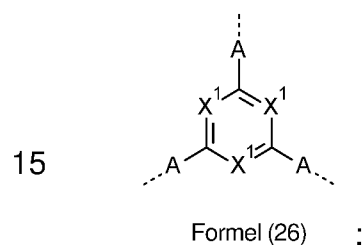
Dabei ist V in den Strukturen der Formeln (14) und (15) bevorzugt gewählt
 15 aus der Gruppe bestehend aus BR¹, B(R¹)₂⁻, C(R¹)₂, C(=O), Si(R¹)₂, NR¹,
 PR¹, P(R¹)₂⁺, P(=O)(R¹), P(=S)(R¹), O, S, Se oder einer Einheit gemäß
 einer der Formeln (16) bis (25),



- 18 -

wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten, Q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R¹)₂, N(R¹), O oder S steht, Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung, O, S, S(=O), S(=O)₂, NR¹, PR¹, P(=O)R¹, C(R¹)₂, C(=O), C(=NR¹), C(=C(R¹)₂), Si(R¹)₂ oder BR¹, und die weiteren verwendeten Symbole jeweils die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

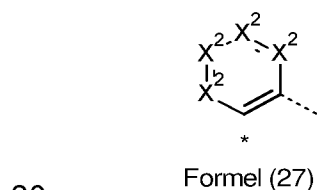
Weiterhin ist V in den Strukturen der Formeln (12) und (13) bevorzugt eine Gruppe der folgenden Formel (26), wobei die gestrichelten Bindungen die Position der Verknüpfung der Teilliganden L und L' darstellen,



wobei gilt:

20 X¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR₂-CR₂, CR₂-O, CR₂-NR, C(=O)-O, C(=O)-NR oder eine Gruppe der folgenden Formel (27):



wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden L bzw. L' an diese Struktur darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (27) mit der zentralen trivalenten Aryl- bzw. Heteroarylgruppe darstellt und X² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N ist.

Dabei sind bevorzugte Substituenten an der Gruppe der Formel (27) für $X^2 = CR$ ausgewählt aus den oben beschriebenen Substituenten R.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist A gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR_2-CR_2 oder eine Gruppe der Formel (27). Dabei sind die folgenden Ausführungsformen bevorzugt:

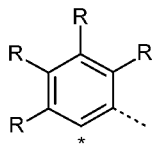
- alle drei Gruppen A stehen für die gleiche Gruppe der Formel (27);
- zwei Gruppen A stehen für die gleiche Gruppe der Formel (27), und die
10 dritte Gruppe A steht für CR_2-CR_2 ;
- eine Gruppe A steht für eine Gruppe der Formel (27), und die beiden anderen Gruppen A stehen für die gleiche Gruppe CR_2-CR_2 ; oder
- alle drei Gruppen A stehen für die gleiche Gruppe CR_2-CR_2 .

15 Dabei bedeutet „die gleiche Gruppe der Formel (27)“, dass diese Gruppen alle dasselbe Grundgerüst aufweisen und gleich substituiert sind. Weiterhin bedeutet „die gleiche Gruppe CR_2-CR_2 “, dass diese Gruppen alle gleich substituiert sind.

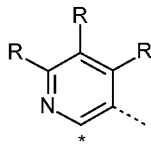
20 Wenn A für CR_2-CR_2 steht, dann ist R bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder D, besonders bevorzugt H.

Die Gruppe der Formel (27) stellt einen aromatischen oder heteroaromatischen Sechsring dar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe der Formel (27) maximal ein Heteroatom in der
25 Aryl- bzw. Heteroarylgruppe. Dies schließt nicht aus, dass Substituenten, die gegebenenfalls an dieser Gruppe gebunden sind, auch Heteroatome enthalten können. Weiterhin schließt diese Definition nicht aus, dass durch die Ringbildung von Substituenten kondensierte aromatische oder hetero-
30 aromatische Strukturen entstehen, wie beispielsweise Naphthalin, Benzimidazol, etc.. Die Gruppe der Formel (27) ist bevorzugt ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und Pyridazin.

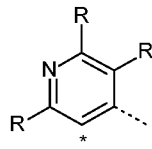
35 Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (27) sind die Strukturen der folgenden Formeln (28) bis (35),



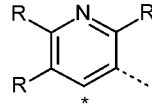
Formel (28)



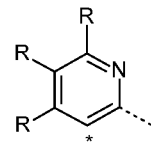
Formel (29)



Formel (30)

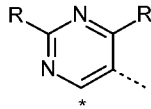


Formel (31)

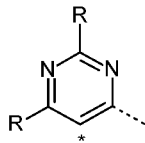


Formel (32)

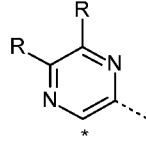
5



Formel (33)



Formel (34)



Formel (35)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Besonders bevorzugt sind die gegebenenfalls substituierten Gruppen der Formeln (28) bis (32). Ganz besonders bevorzugt ist ortho-Phenylen, also eine Gruppe der Formel (28).

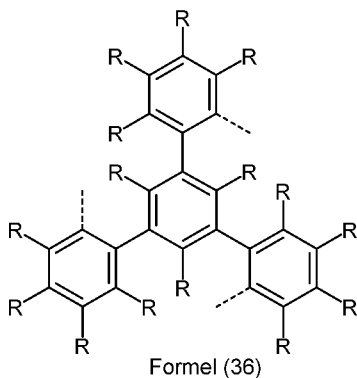
20

Dabei können, wie auch oben bei der Beschreibung des Substituenten aufgeführt, auch benachbarte Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden, so dass kondensierte Strukturen, auch kondensierte Aryl- und Heteroarylgruppen, wie beispielsweise Naphthalin, Chinolin, Benzimidazol, Carbazol, Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, entstehen können.

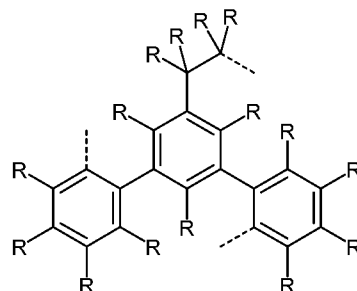
25

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (26) sind die Strukturen der folgenden Formeln (36) bis (39),

30



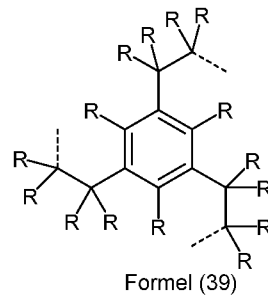
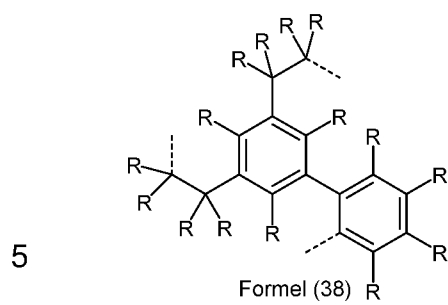
Formel (36)



Formel (37)

35

- 21 -

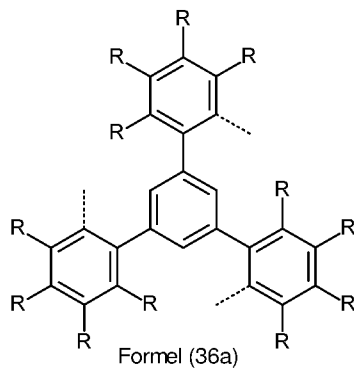


wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

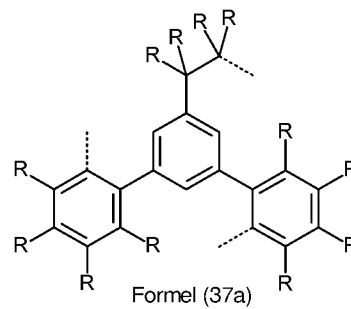
10

Besonders bevorzugt stehen alle Substituenten R im zentralen Ring der Formeln (36) bis (39) für H, so dass die Strukturen bevorzugt ausgewählt sind aus den Formeln (36a) bis (39a),

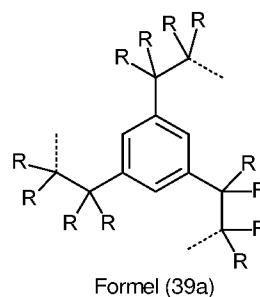
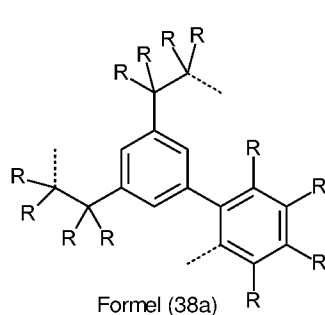
15



20



25

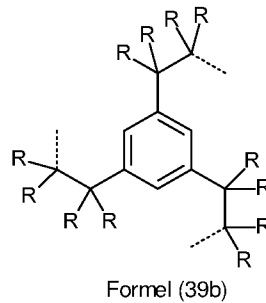
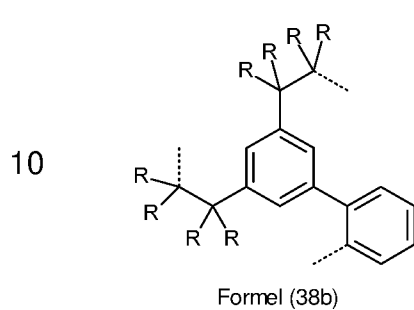
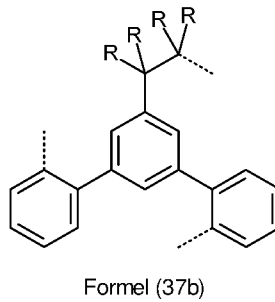
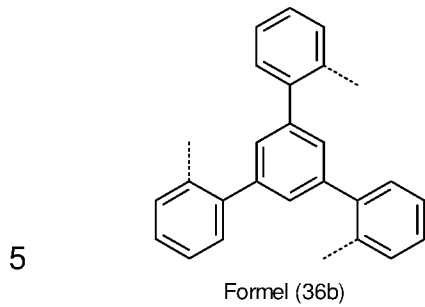


30

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind die Gruppen der Formeln (36) bis (39) ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (36b) bis (39b),

35



15 wobei R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder D steht, bevorzugt für H.

20 Im Folgenden werden bevorzugte Liganden L' beschrieben, wie sie in Formel (1) vorkommen. Entsprechend können auch die Liganden L' gewählt sein, wenn diese über eine verbrückende Einheit V an L gebunden sind.

25 Die Liganden L' sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden, insbesondere monoanionische Liganden. Sie können monodentat, bidentat, tridentat oder tetradentat sein und sind bevorzugt bidentat, weisen also bevorzugt zwei Koordinationsstellen auf. Wie oben beschrieben, können die Liganden L' auch über eine verbrückende Gruppe V an L gebunden sein. Besonders bevorzugt sind die

30 Liganden L' bidentat und monoanionisch.

Bevorzugte neutrale, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyaniden, wie z. B. Methylisonitril, Arylisocyaniden, wie z. B. Benzoisonitril, Aminen,

35

wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, insbesondere Halogenphosphine, Trialkylphosphine, Triarylphosphine oder Alkylarylphosphine, wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Dimethylphenylphosphin, Methyldiphenylphosphin, Bis(*tert*-butyl)phenylphosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibinen, wie z. B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbenen, insbesondere Arduengo-Carbenen.

Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F⁻, Cl⁻, Br⁻ und I⁻, Alkylacetyliden, wie z. B. Methyl-C≡C⁻, *tert*-Butyl-C≡C⁻, Arylacetyliden, wie z. B. Phenyl-C≡C⁻, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amiden, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₂₀-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

Bevorzugte di- bzw. trianionische Liganden sind O²⁻, S²⁻, Carbide, welche zu einer Koordination der Form R-C≡M führen, und Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, oder N³⁻.

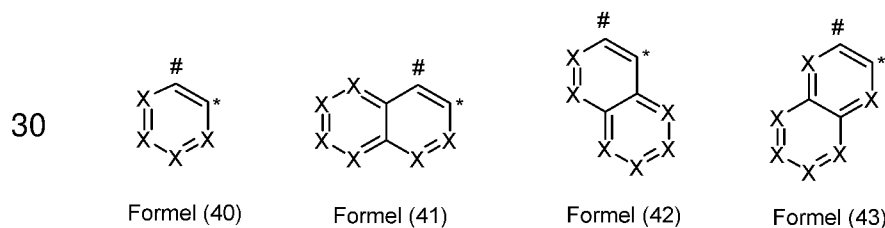
35

Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylen-
diamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-
Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder
trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-
5 (Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-
(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin,
2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Tert*-
Butylimino)ethyl]pyridin, Diiminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan,
1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butyl-
10 imino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis-
(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)-
ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl-
imino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenyl-
imino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propyl-
15 phenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Hetero-
cyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin,
o-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan,
Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(di-
phenylphosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethyl-
20 phosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)-
methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-
tert-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-
butylphosphino)propan, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie
z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoyl-
25 methan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonaten abgeleitet von
3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet
von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-
carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylamino-
alanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicyl-
30 imin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von
Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolaten
abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol,
Bis(pyrazolylboraten), Bis(imidazolyl)boraten, 3-(2-Pyridyl)-diazolen oder 3-
35 (2-Pyridyl)-triazolen.

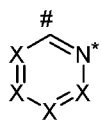
- 25 -

Bevorzugte tridentate Liganden sind Borate stickstoffhaltiger Heterocyclen, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

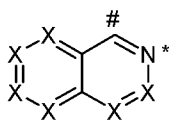
Bevorzugt sind weiterhin bidentate monoanionische, neutrale oder dianionische Liganden L', insbesondere monoanionische Liganden, welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein im Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin, etc., welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen ist eine Vielzahl derartiger Liganden bekannt, und er kann ohne erfinderisches Zutun weitere derartige Liganden als Ligand L' für Verbindungen gemäß Formel (1) auswählen. Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen, wie sie durch die folgenden Formeln (40) bis (88) dargestellt sind, wobei eine Gruppe bevorzugt über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carbenkohlenstoffatom bindet und die andere Gruppe bevorzugt über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom oder ein negativ geladenes Stickstoffatom bindet. Der Ligand L' kann dann aus den Gruppen der Formeln (40) bis (88) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden. Die Position, an der die Gruppen an das Metall koordinieren, sind durch * gekennzeichnet. Diese Gruppen können auch über eine oder zwei verbrückende Einheiten V an den Liganden L gebunden sein.



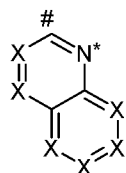
35



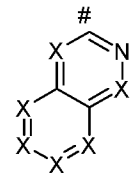
Formel (44)



Formel (45)

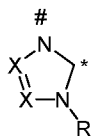


Formel (46)

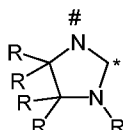


Formel (47)

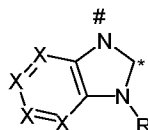
5



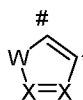
Formel (48)



Formel (49)

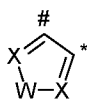


Formel (50)

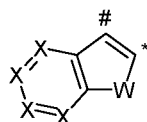


Formel (51)

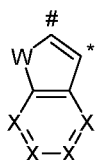
10



Formel (52)



Formel (53)

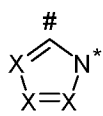


Formel (54)

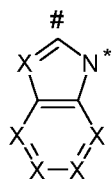


Formel (55)

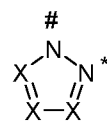
15



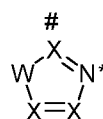
Formel (56)



Formel (57)

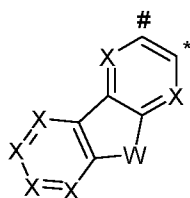


Formel (58)

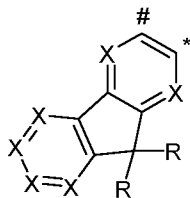


Formel (59)

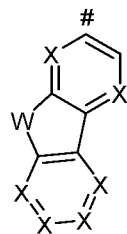
20



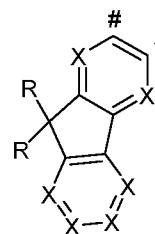
Formel (60)



Formel (61)



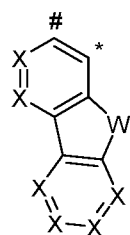
Formel (62)



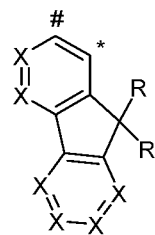
Formel (63)

25

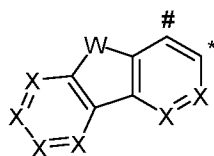
30



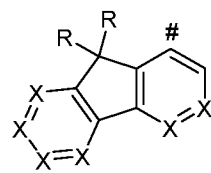
Formel (64)



Formel (65)

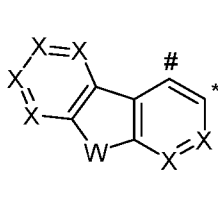


Formel (66)

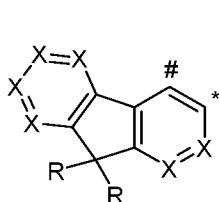


Formel (67)

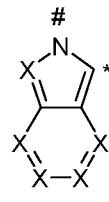
35



Formel (68)

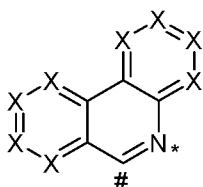


Formel (69)

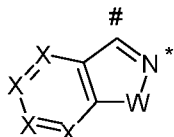


Formel (70)

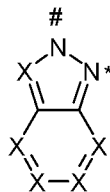
5



Formel (71)

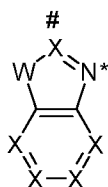


Formel (72)

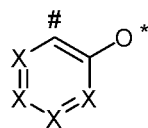


Formel (73)

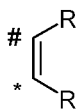
10



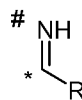
Formel (74)



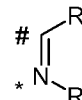
Formel (75)



Formel (76)

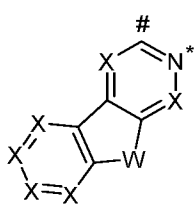


Formel (77)

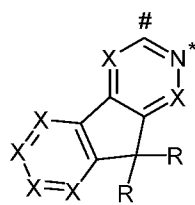


Formel (78)

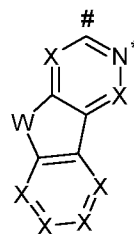
15



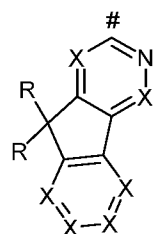
Formel (79)



Formel (80)

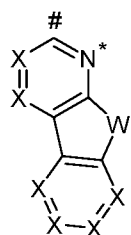


Formel (81)

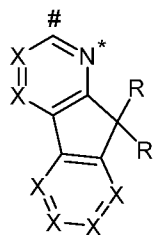


Formel (82)

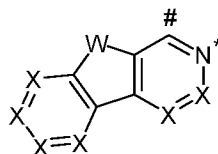
20



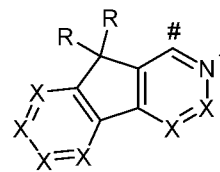
Formel (83)



Formel (84)



Formel (85)

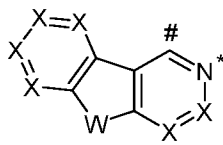


Formel (86)

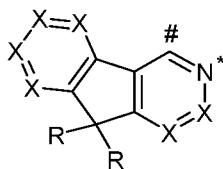
30

35

- 28 -



Formel (87)



Formel (88)

5

Dabei haben X und R die oben genannten Bedeutungen, und W steht für NR, O oder S. Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, und ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

10

Dabei kann durch Ringbildung von benachbarten Substituenten auch aus den beiden einzelnen Aryl- bzw. Heteroarylgruppen eine kondensierte Heteroarylgruppe entstehen, die als bidentater Ligand L' an M koordiniert.

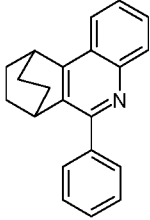
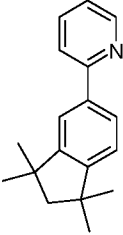
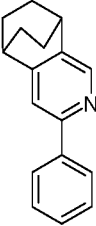
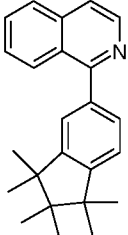
15

Weitere geeignete Co-Liganden L' sind Strukturen, welche nicht vollständig heteroaromatisch sind, sondern welche in der Ligandengrundstruktur eine Ketogruppe aufweisen, wie sie in WO 2011/044988, WO 2014/094962, WO 2014/094961 und WO 2014/094960 offenbart sind.

20

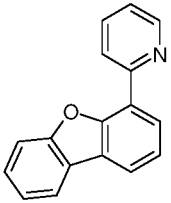
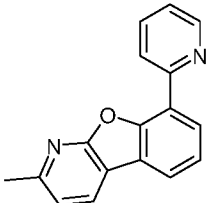
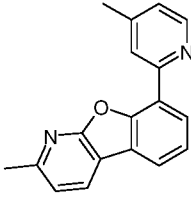
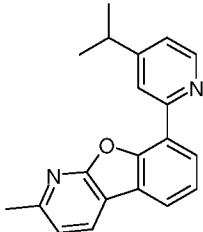
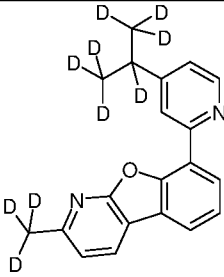
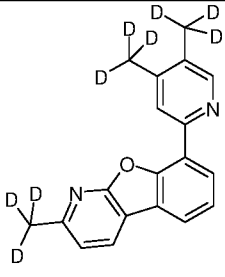
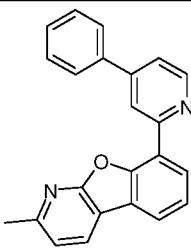
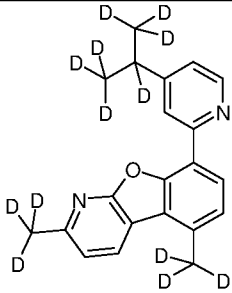
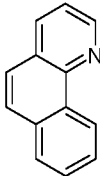
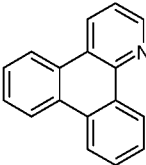
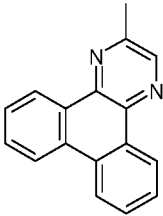
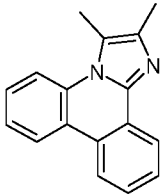
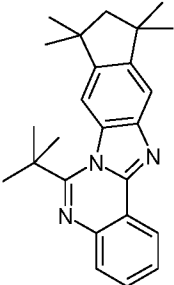
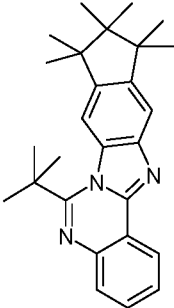
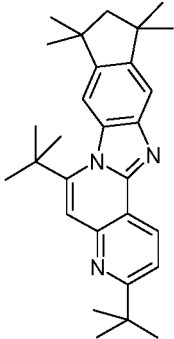
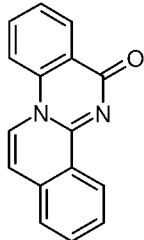
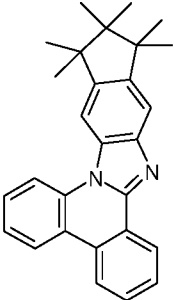
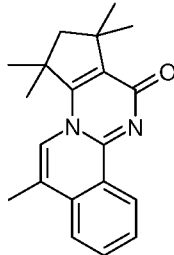
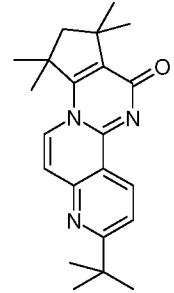
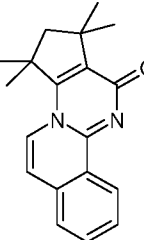
Beispiele für geeignete Co-Liganden L', bei denen die Reste an den einzelnen koordinierenden Gruppen miteinander ein Ringsystem bilden, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, wobei jeweils auch die CAS-Nummer angegeben ist:

25

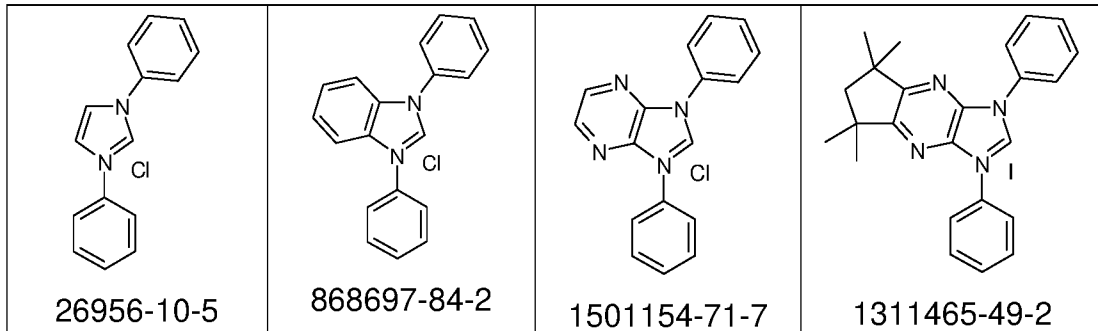
 1643142-96-4	 1562419-06-0	 1801620-35-8	 1562419-08-2
---	---	---	---

30

35

5	 <p>1062595-43-0</p>	 <p>1609373-99-0</p>	 <p>1609374-01-7</p>	 <p>1883375-18-5</p>
10	 <p>1869120-59-1</p>	 <p>1883376-43-9</p>	 <p>1609374-06-2</p>	 <p>1971052-32-0</p>
15	 <p>230-27-3</p>	 <p>217-65-2</p>	 <p>536753-86-3</p>	 <p>943454-10-2</p>
20	 <p>1541107-37-2</p>	 <p>1541107-73-6</p>	 <p>1541109-75-4</p>	 <p>1615694-84-2</p>
25	 <p>1541112-31-5</p>	 <p>1616465-51-0</p>	 <p>1615218-31-9</p>	 <p>1616465-35-0</p>
35				

5



10

Wenn sich die Liganden L' aus den Strukturen der Formeln (40) bis (88) zusammensetzen, dann sind bevorzugte Reste R an diesen Strukturen dieselben, wie sie oben bereits für Formel (2) als Reste R ausgeführt sind, wenn X für CR steht.

15

Die erfindungsgemäßen Komplexe können facial bzw. pseudofacial sein, oder sie können meridional bzw. pseudomeridional sein.

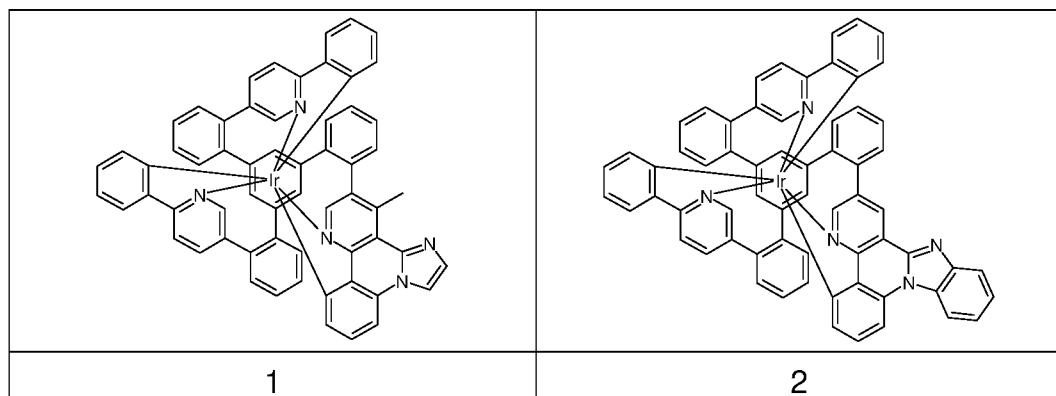
20

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

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.

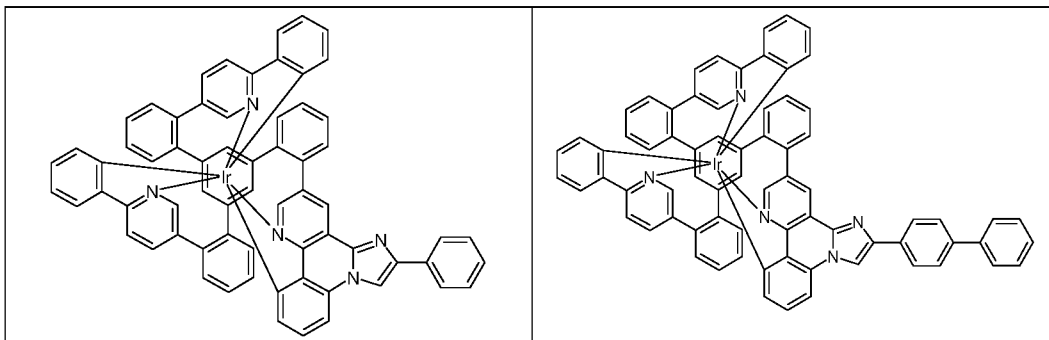
25

30

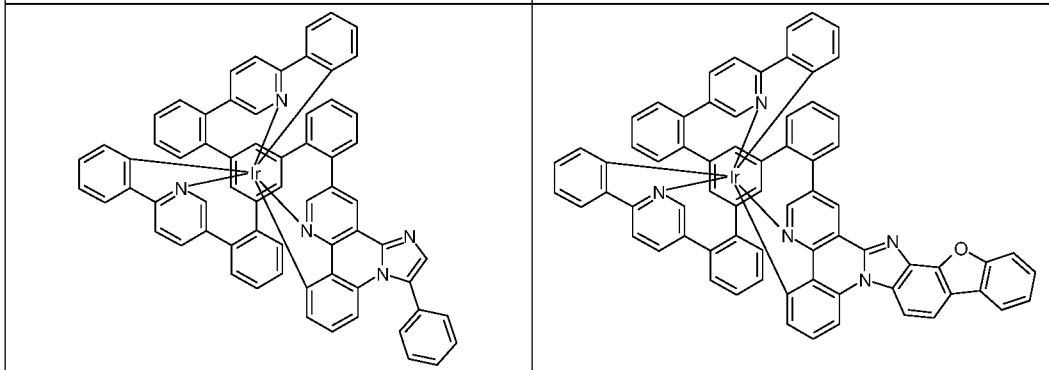


35

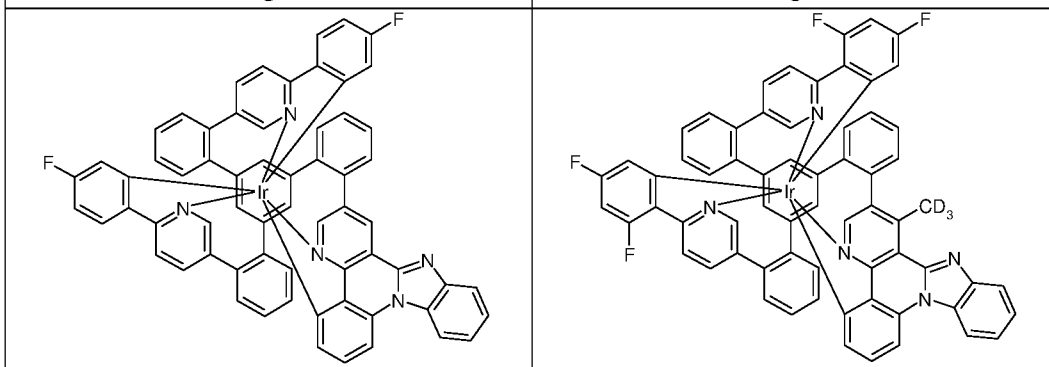
5



10

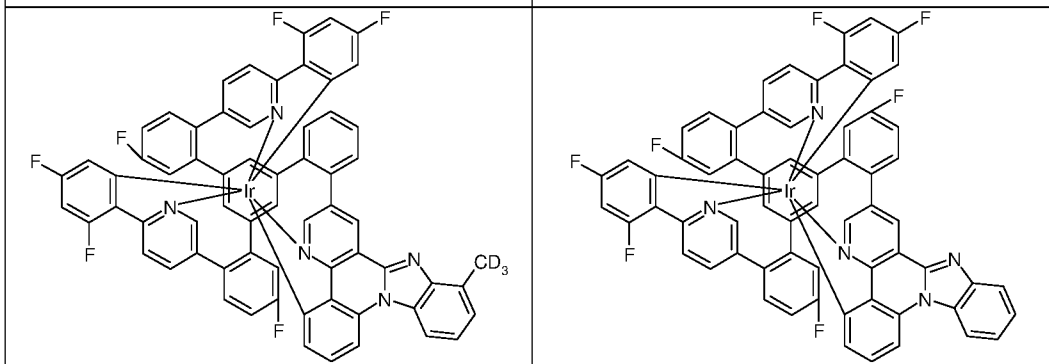


15



20

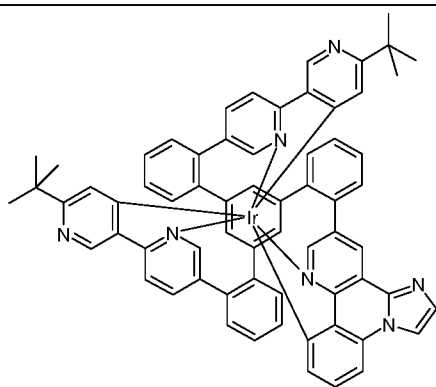
25



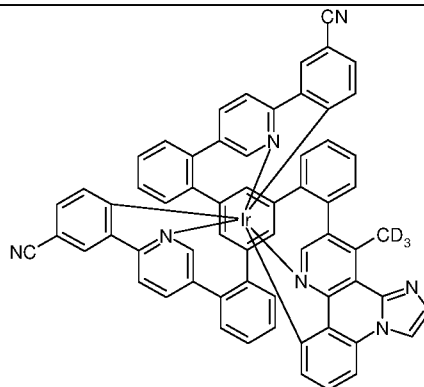
30

35

5

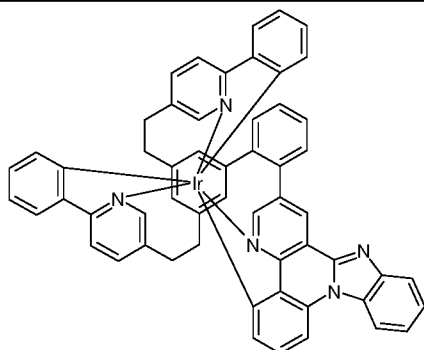


11

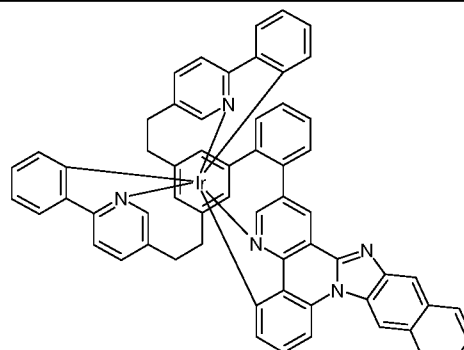


12

10



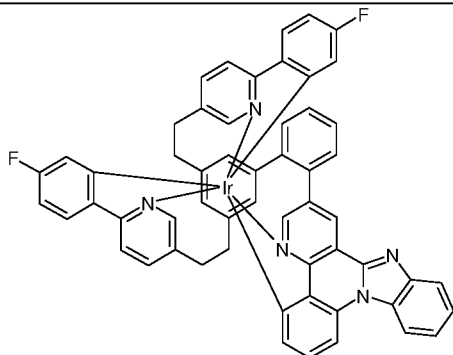
13



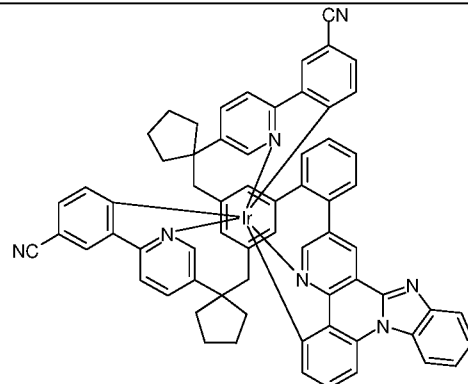
14

15

20



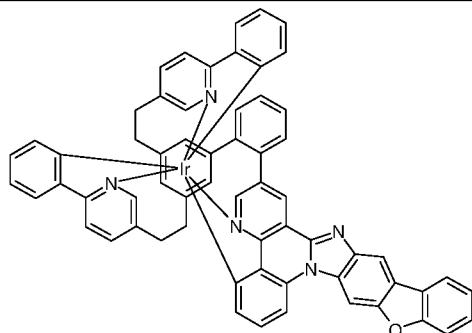
15



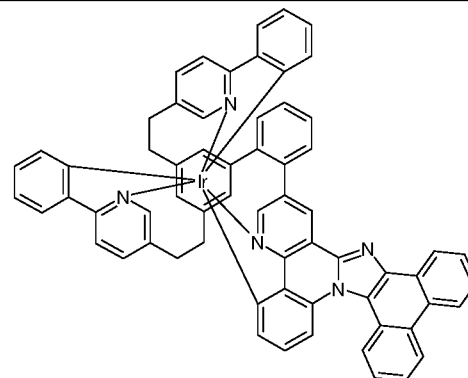
16

25

30



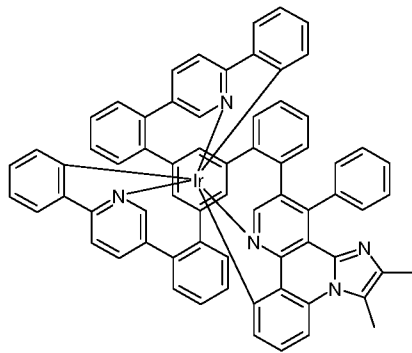
17



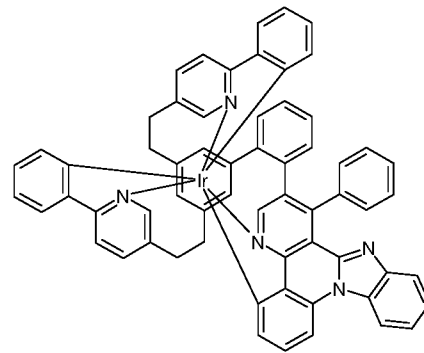
18

35

5

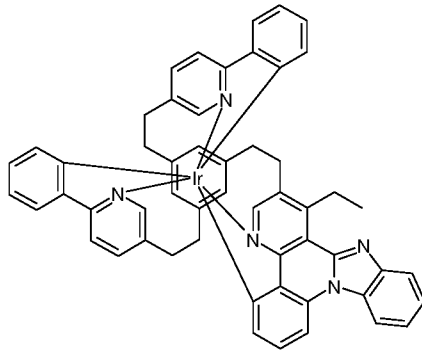


19

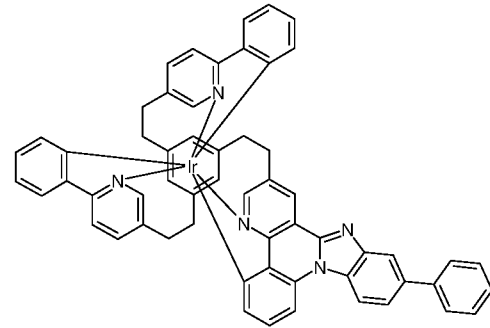


20

10



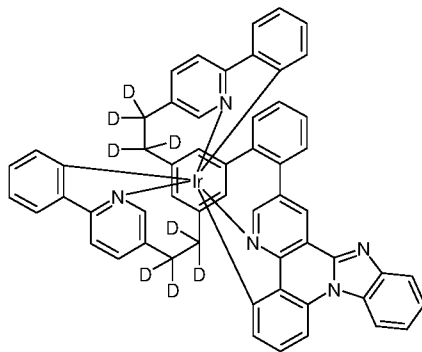
21



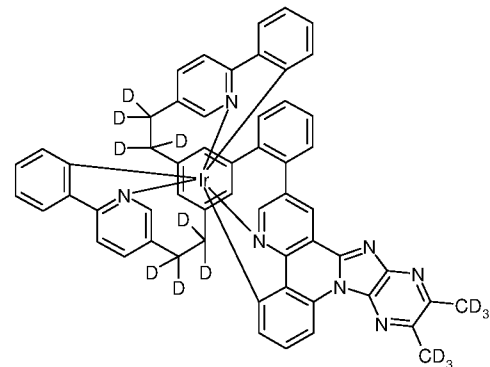
22

15

20



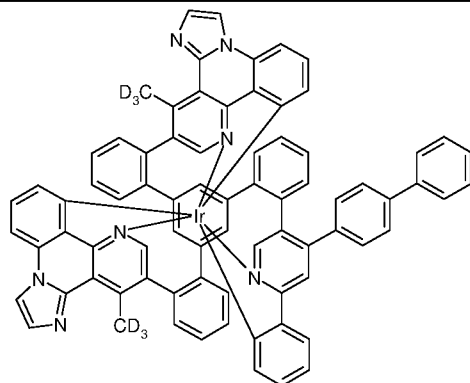
23



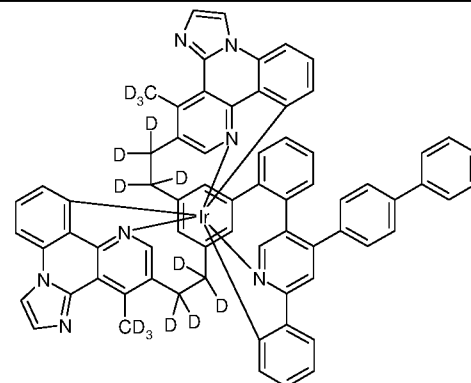
24

25

30



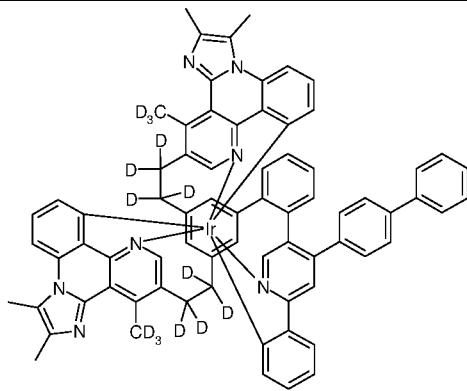
25



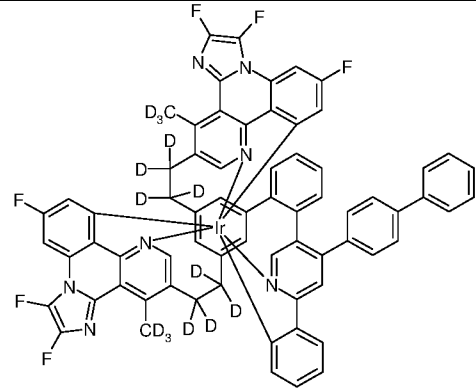
26

35

5

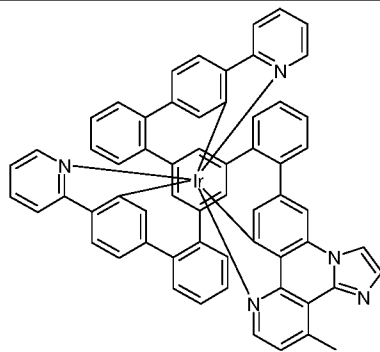


27

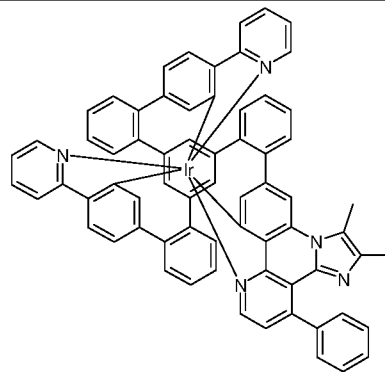


28

10



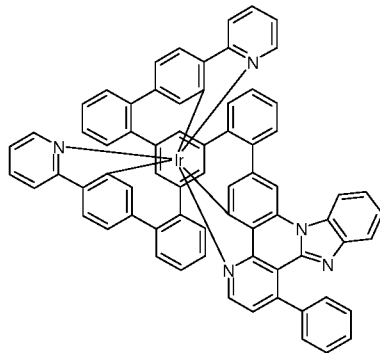
29



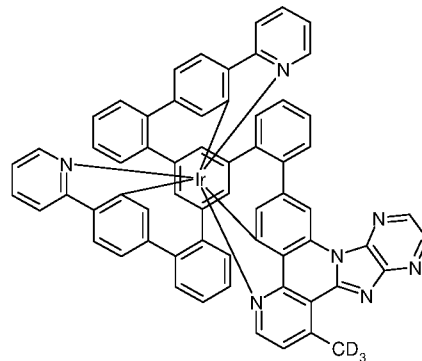
30

15

20



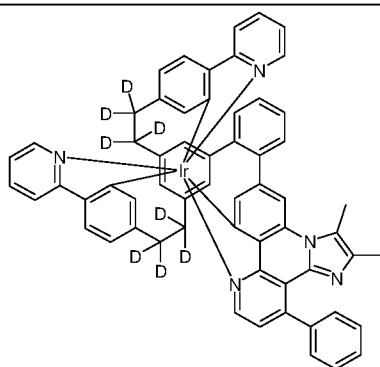
31



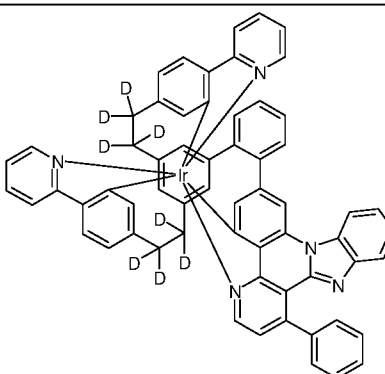
32

25

30



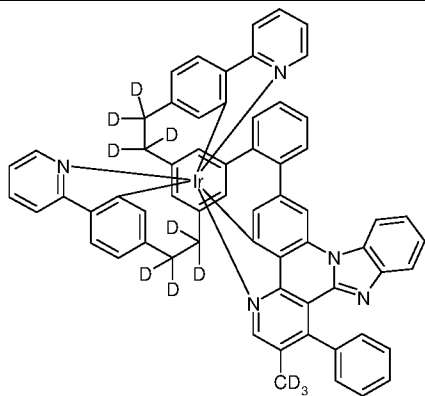
33



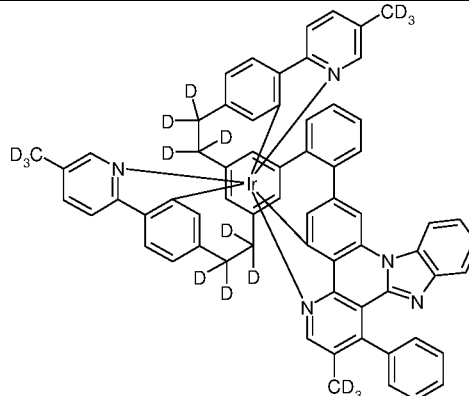
34

35

5

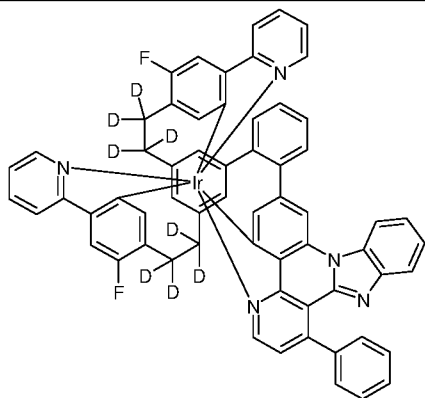


35

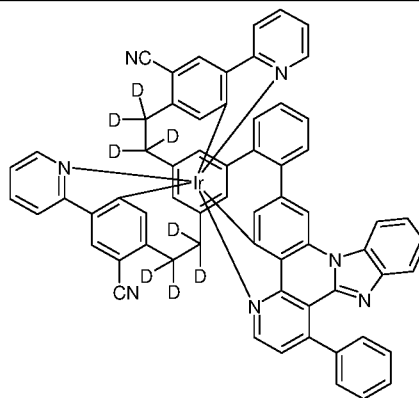


36

10



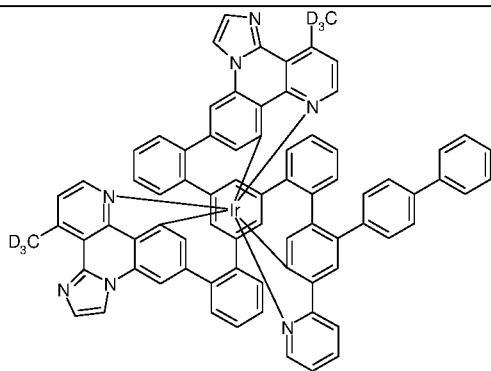
37



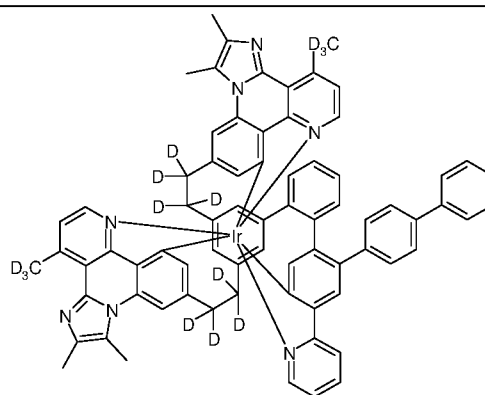
38

15

20



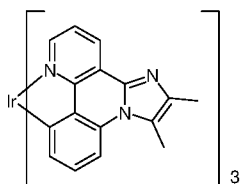
39



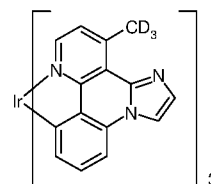
40

25

30



41



42

35

5

10

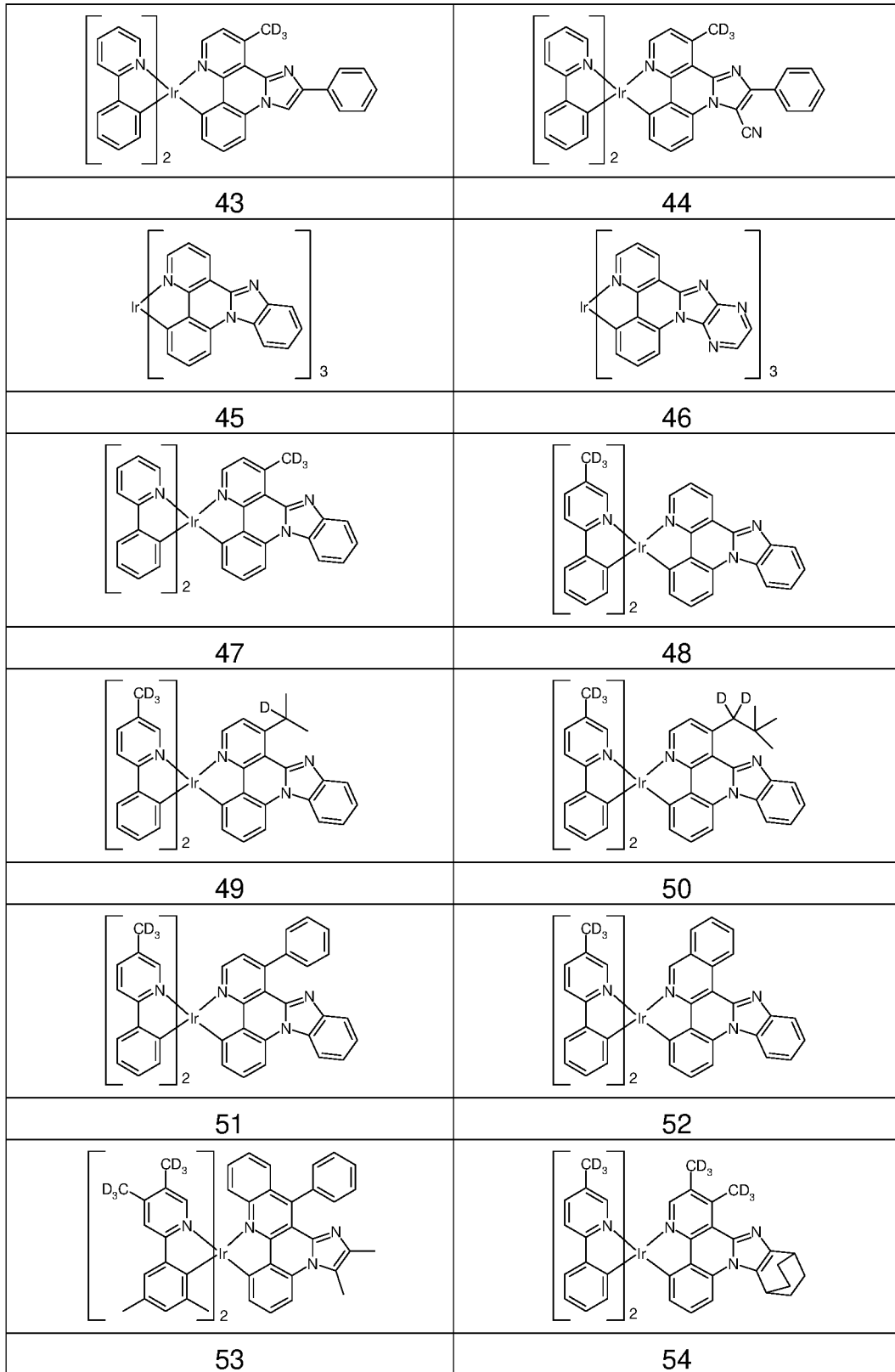
15

20

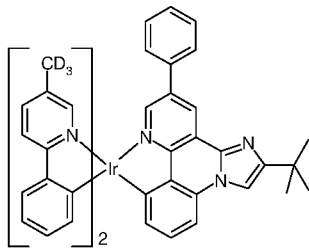
25

30

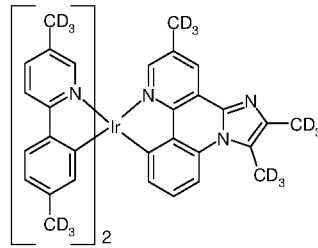
35



5

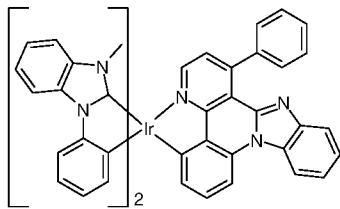


55

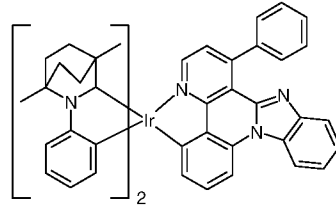


56

10

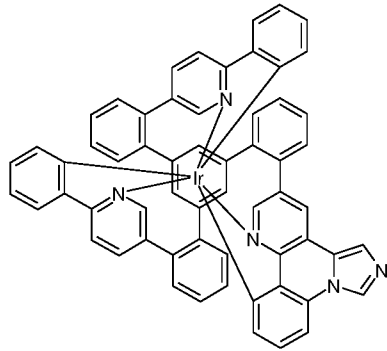


57

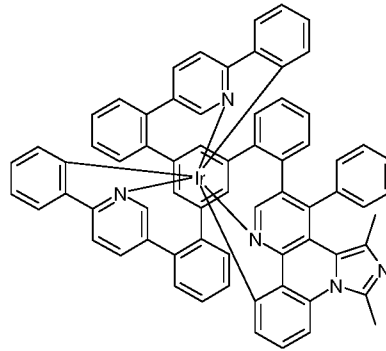


58

15

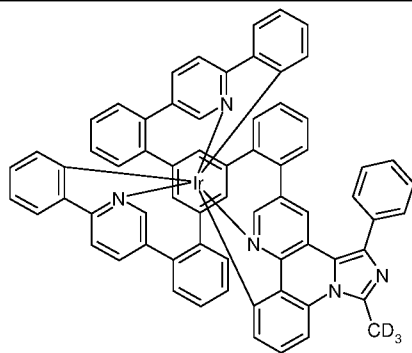


59

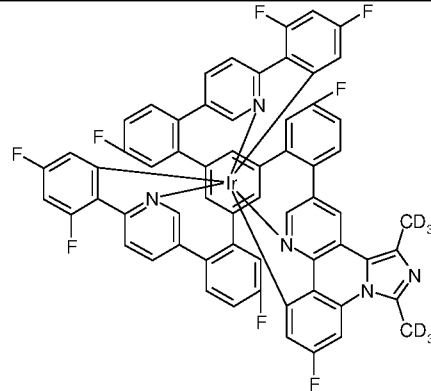


60

20



61



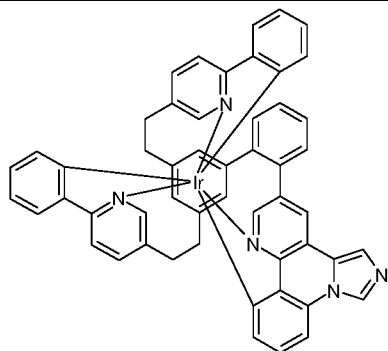
62

25

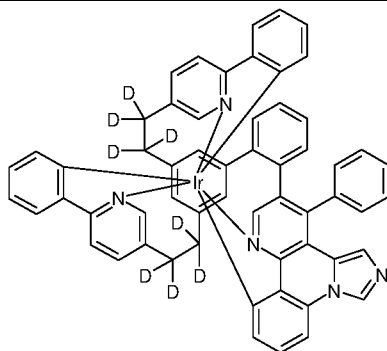
30

35

5

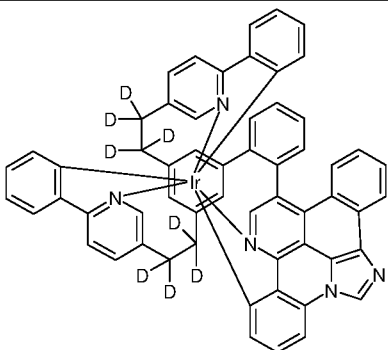


63

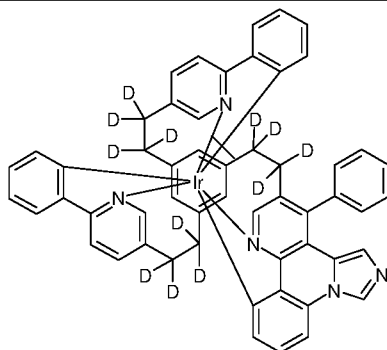


64

10



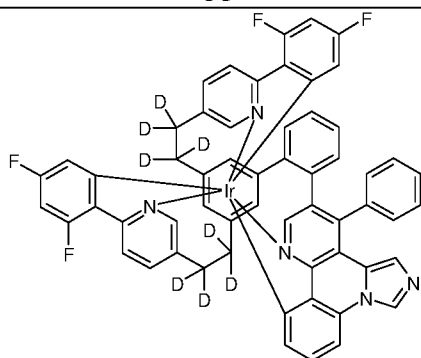
65



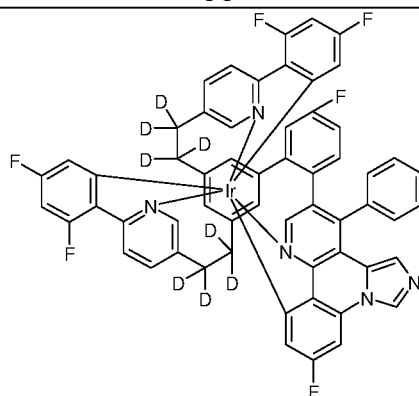
66

15

20



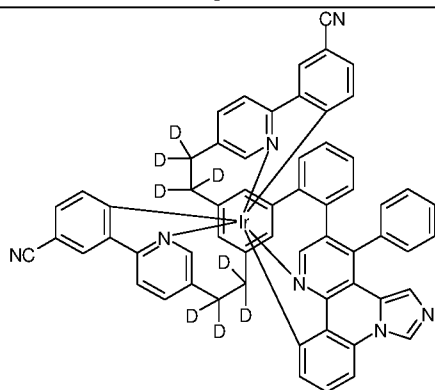
67



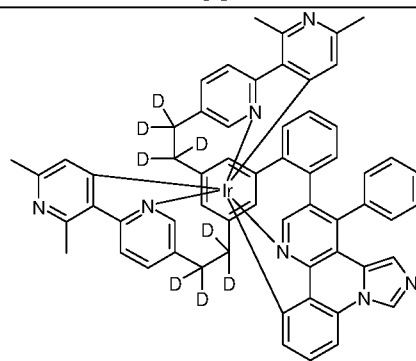
68

25

30



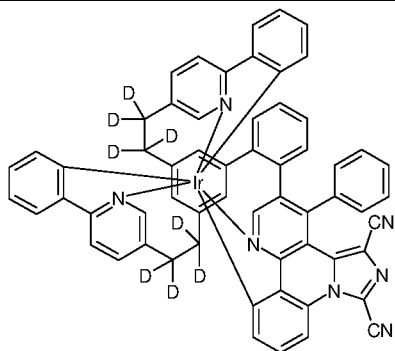
69



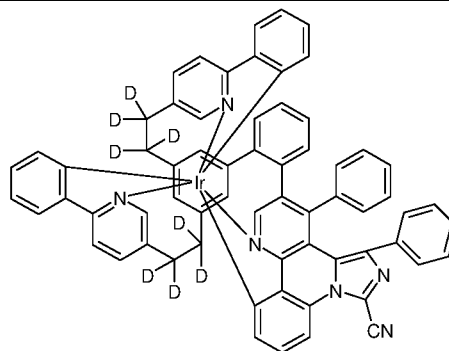
70

35

5

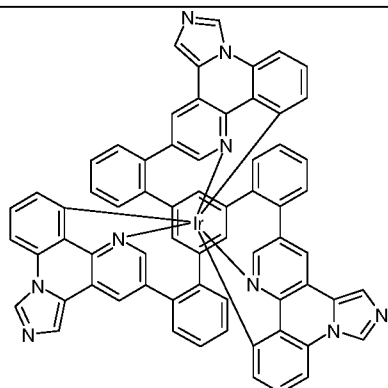


71

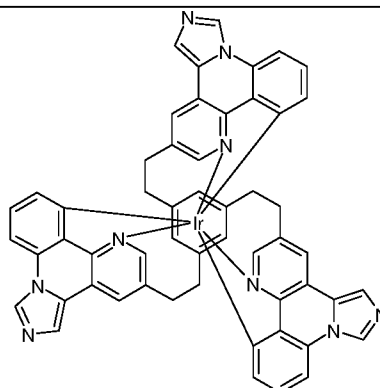


72

10

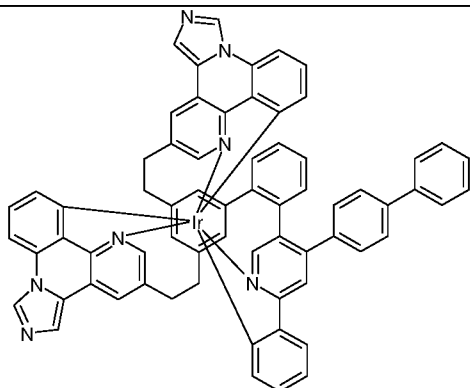


73

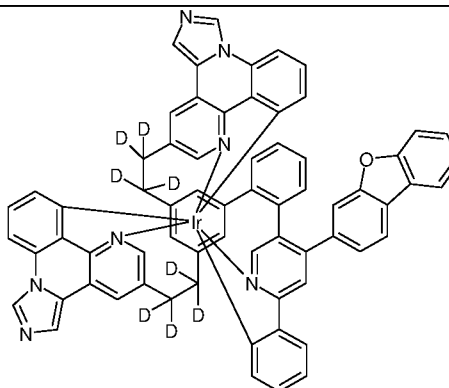


74

20



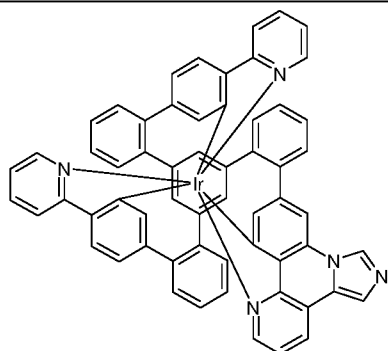
75



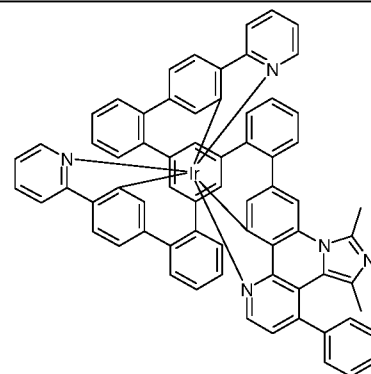
76

25

30



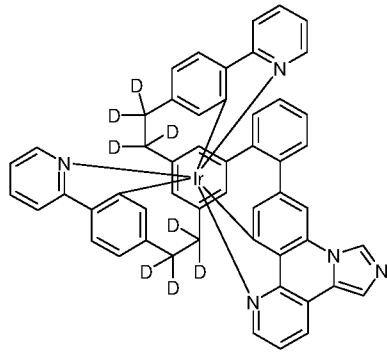
77



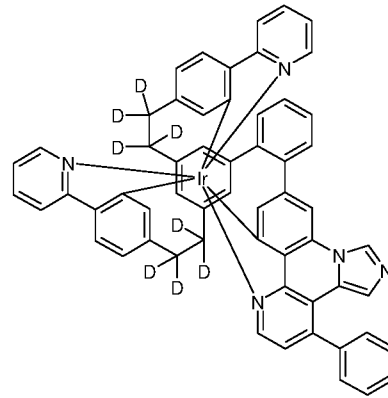
78

35

5

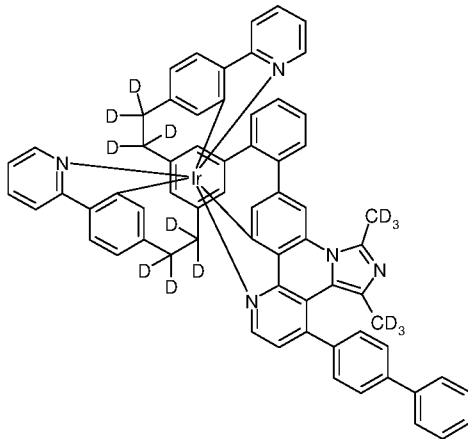


79

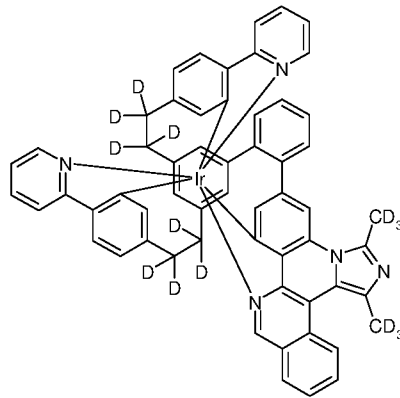


80

10



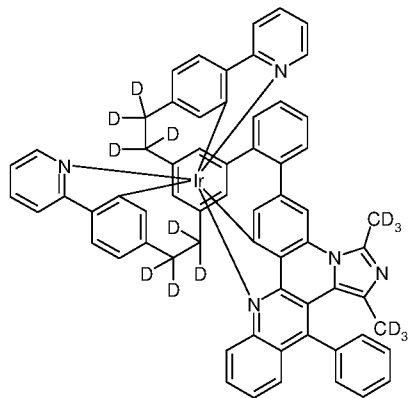
81



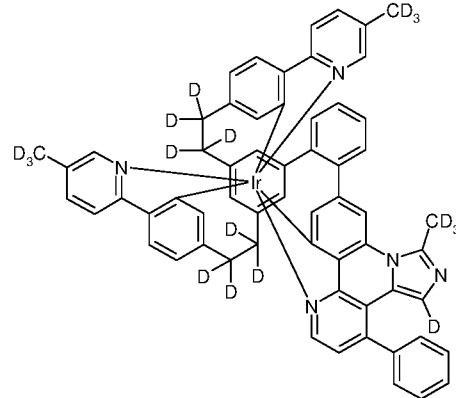
82

15

20



83



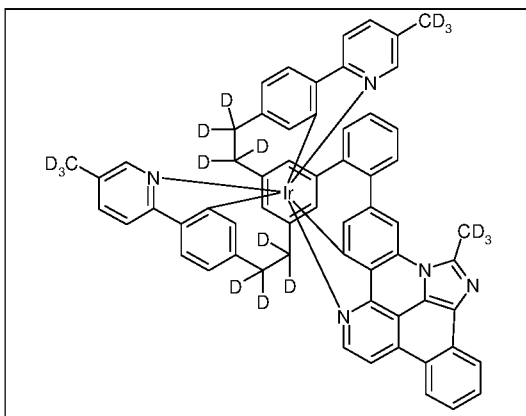
84

25

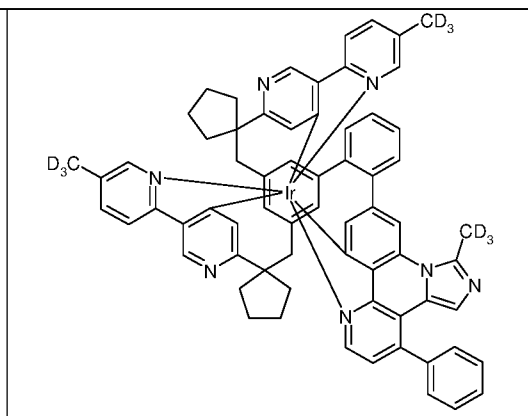
30

35

5

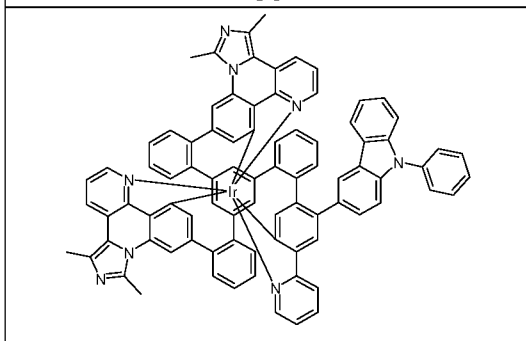


85

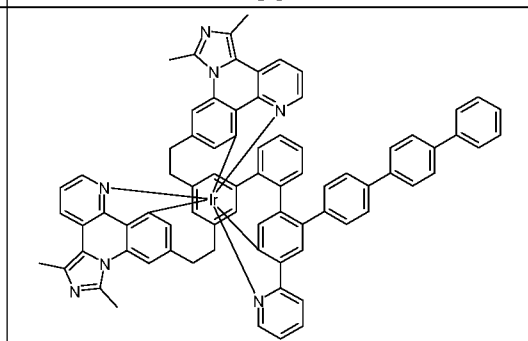


86

10



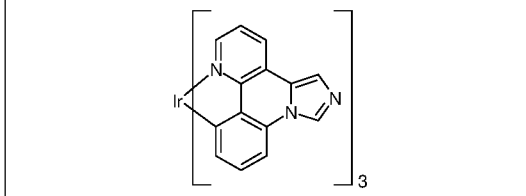
87



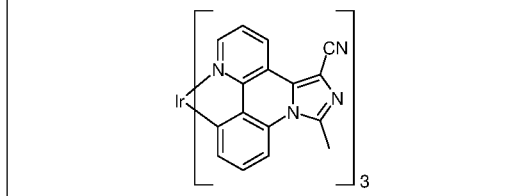
88

15

20

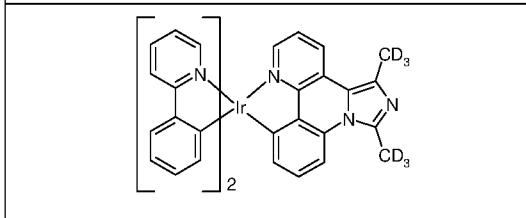


89

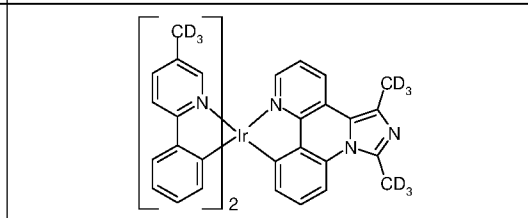


90

25

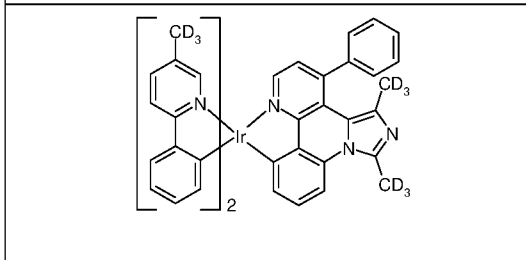


91

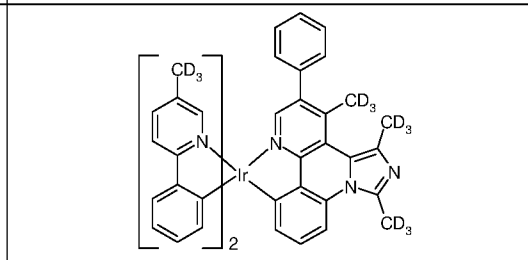


92

30



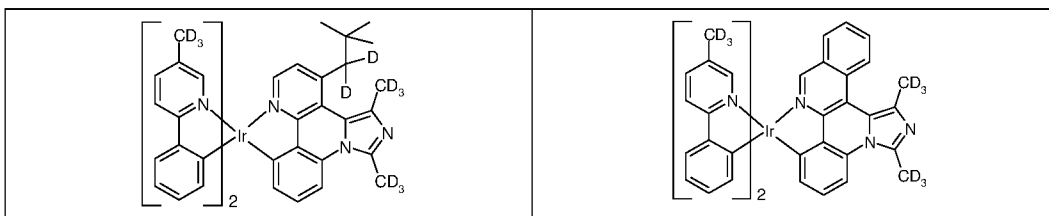
93



94

35

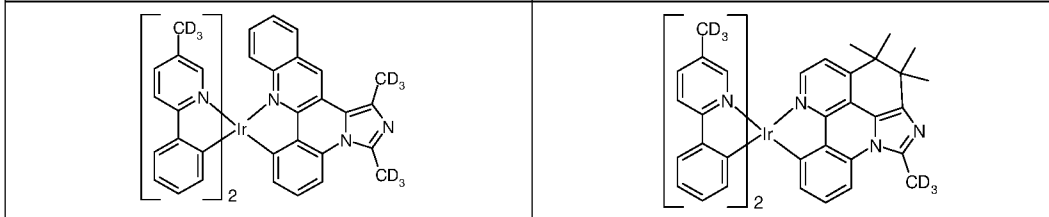
5



95

96

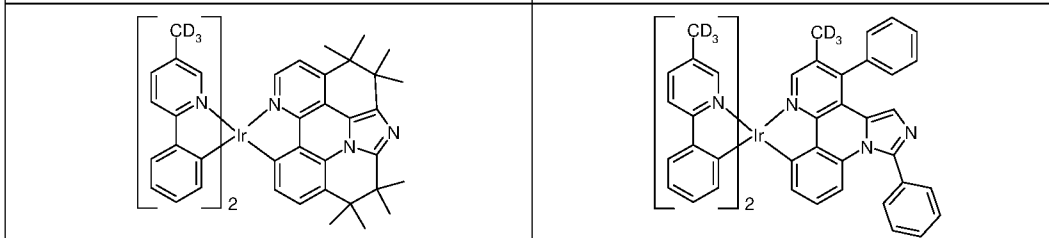
10



97

98

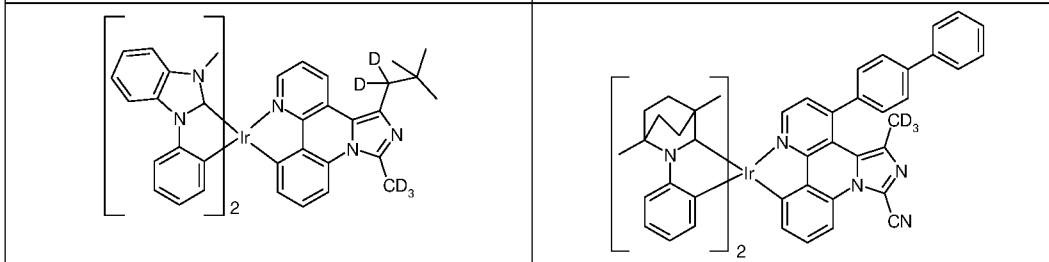
15



99

100

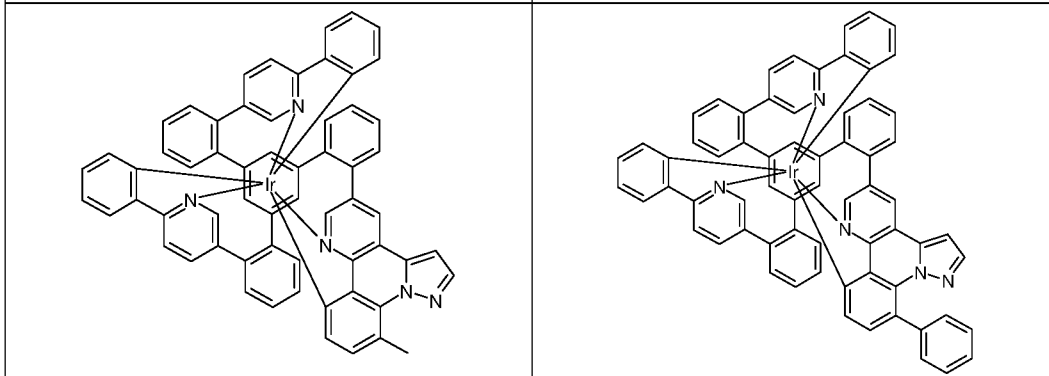
20



101

102

25

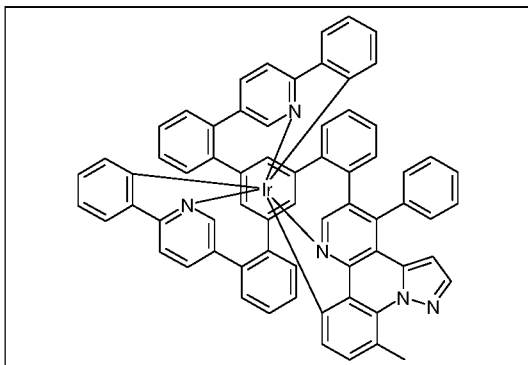


102

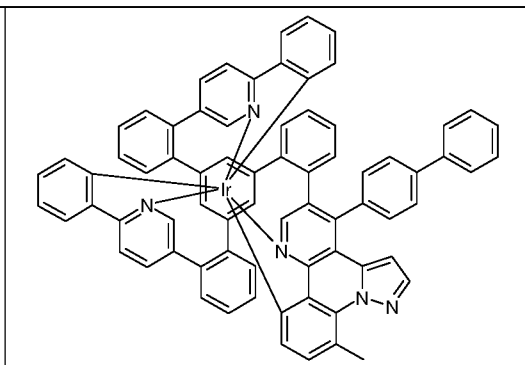
103

35

5

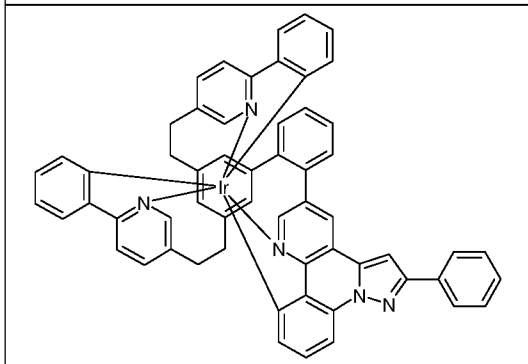


104

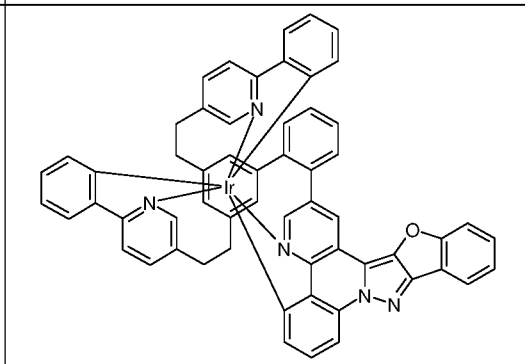


105

10



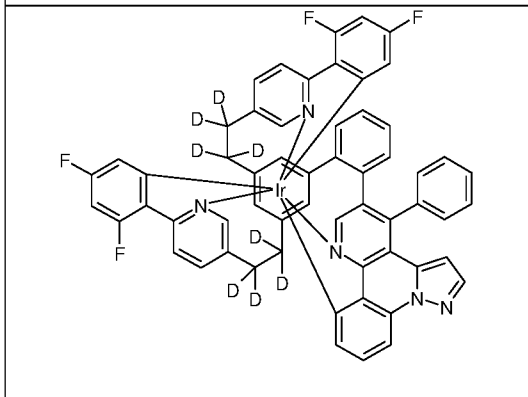
106



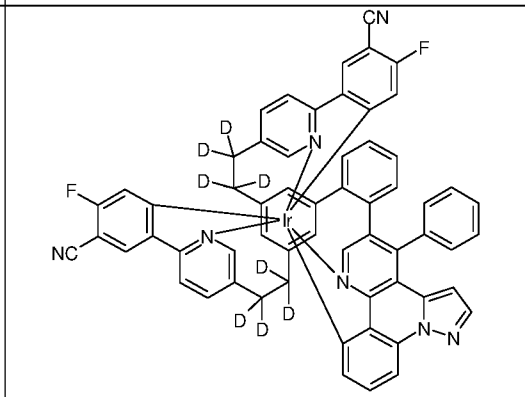
107

15

20



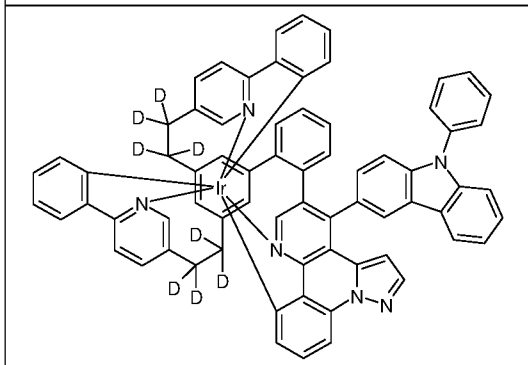
108



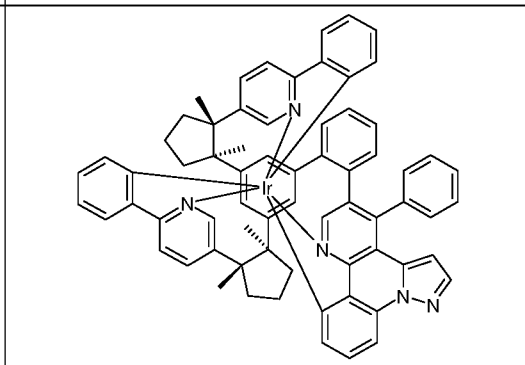
109

25

30



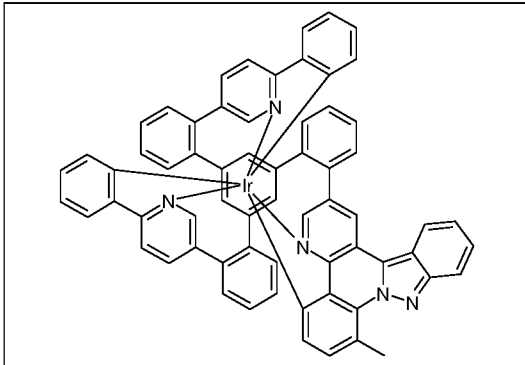
110



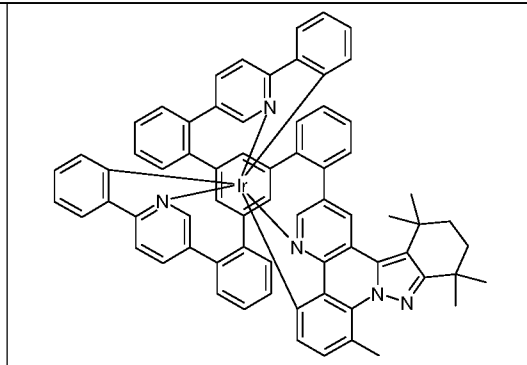
111

35

5

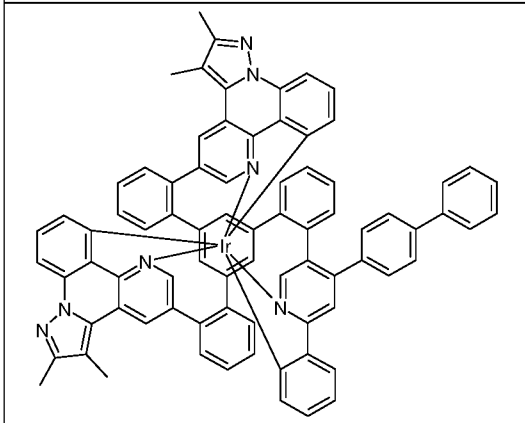


112

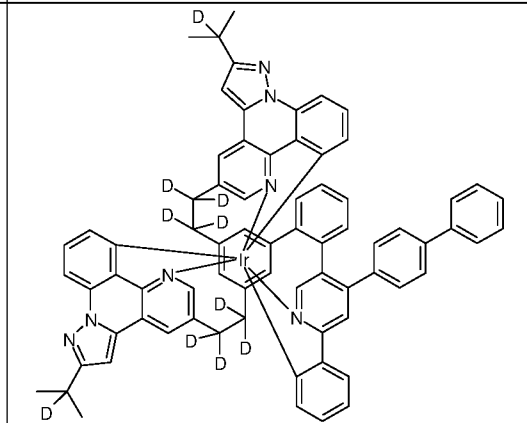


113

10



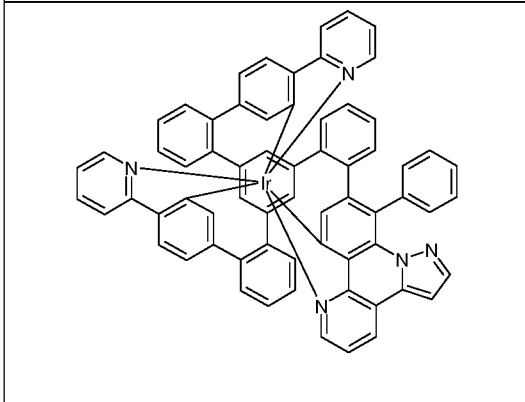
114



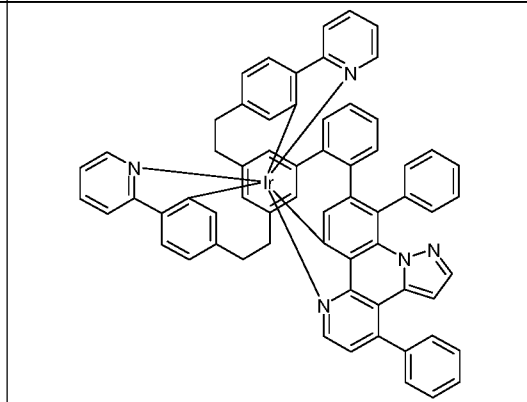
115

15

20



116



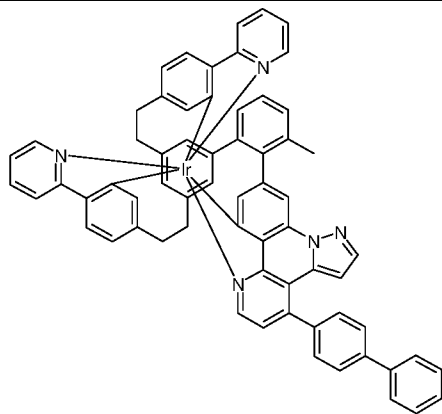
117

25

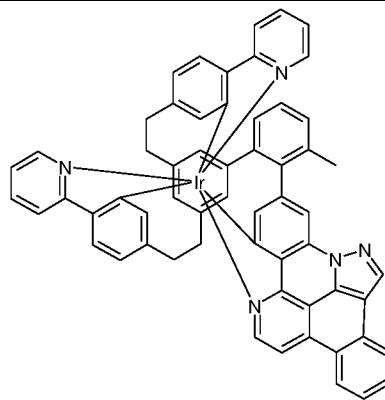
30

35

5

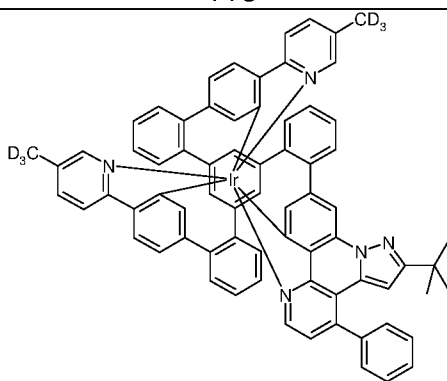


118

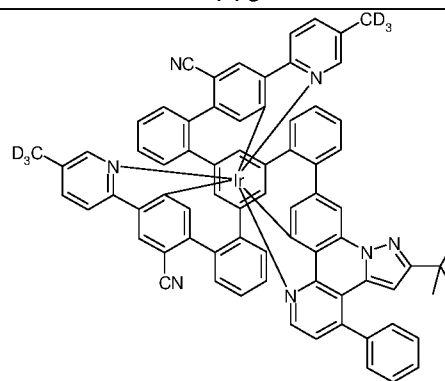


119

10

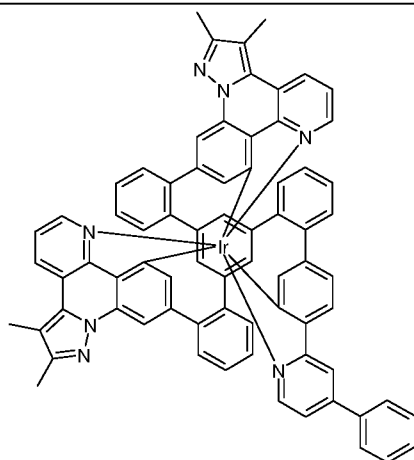


120

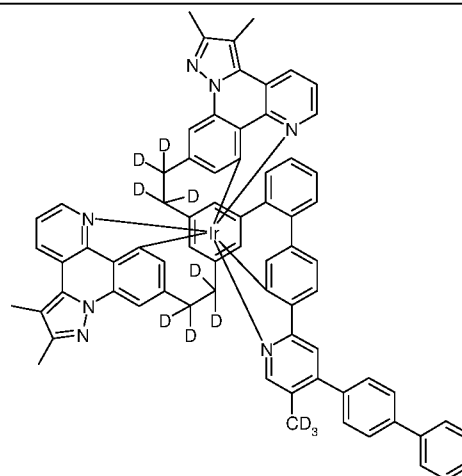


121

20

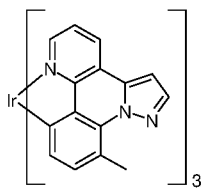


122

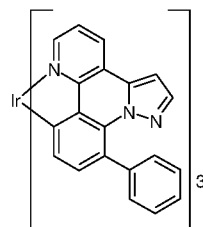


123

30



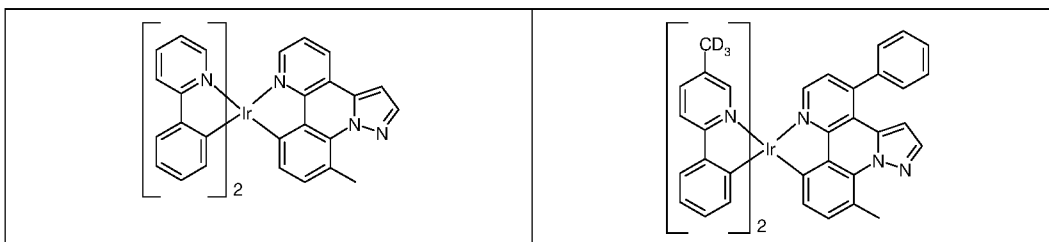
124



125

35

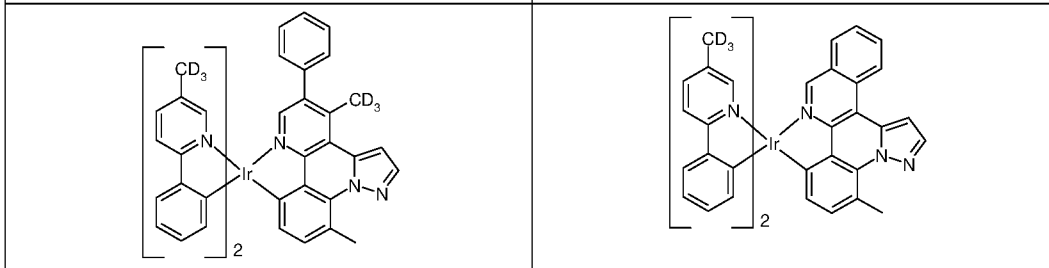
5



126

127

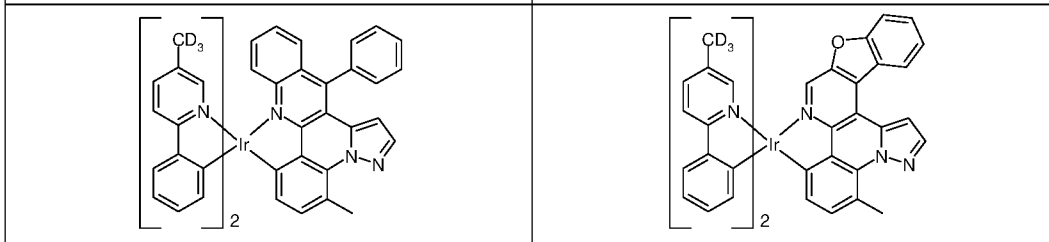
10



128

129

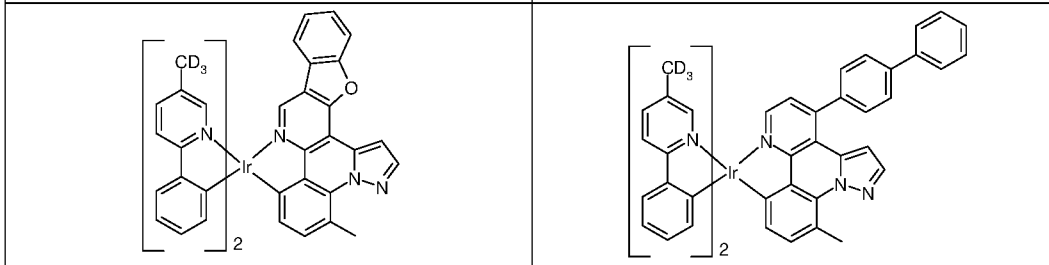
15



130

131

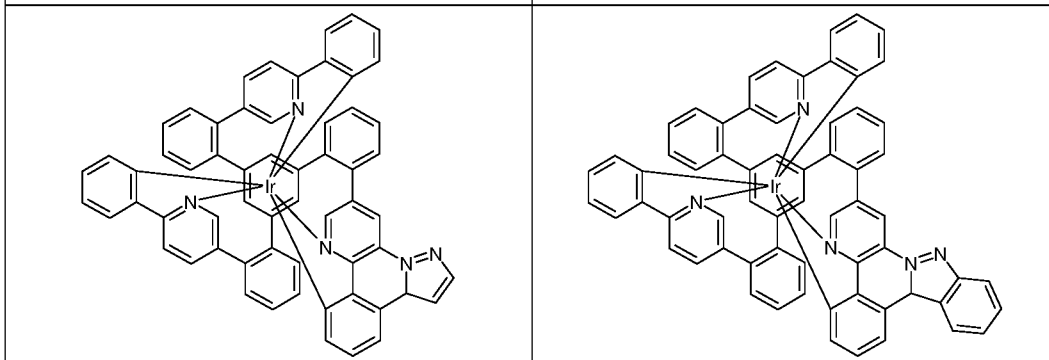
20



132

133

25

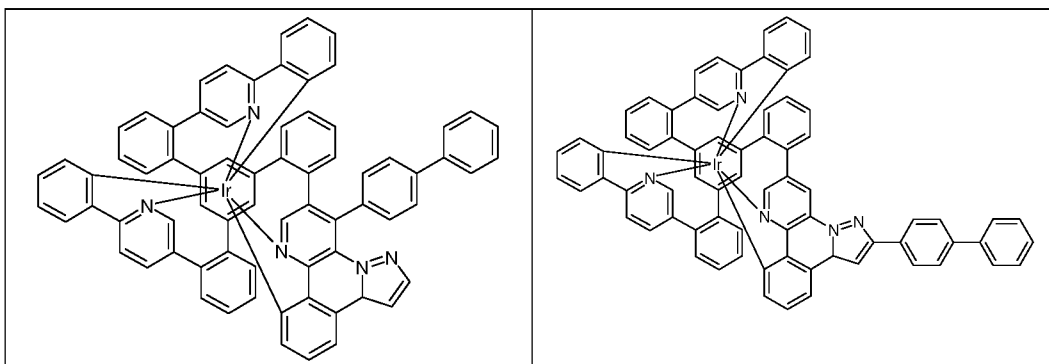


134

235

35

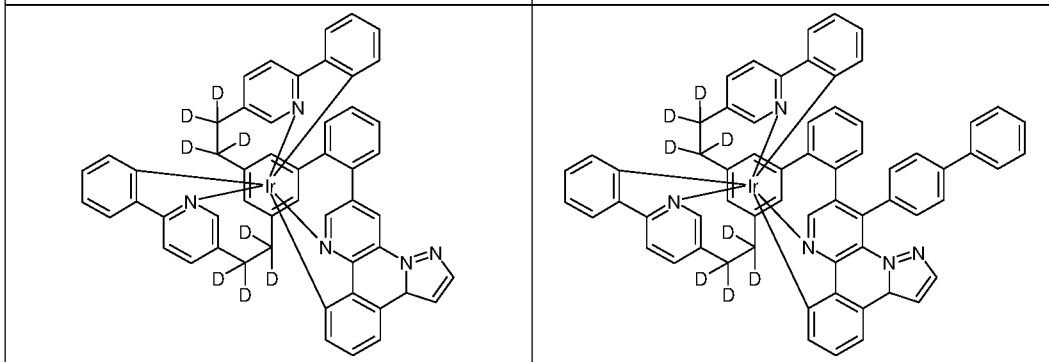
5



236

137

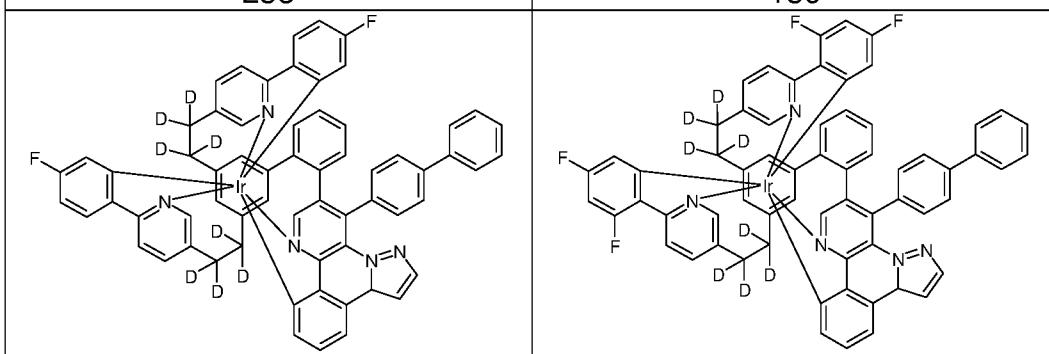
10



238

139

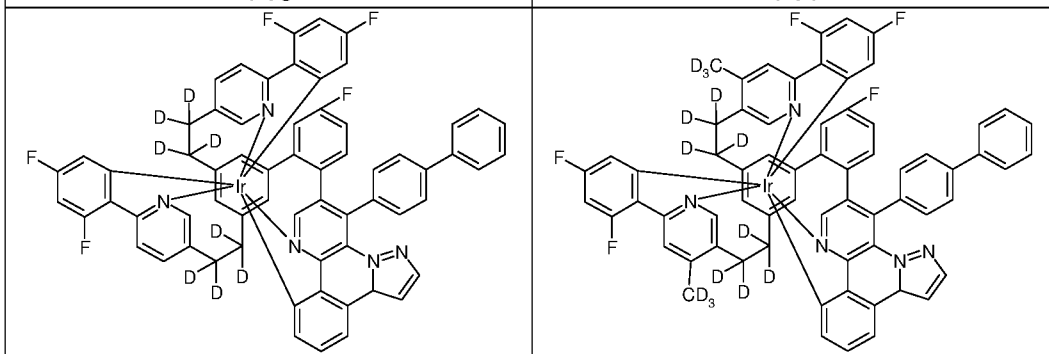
20



140

141

25

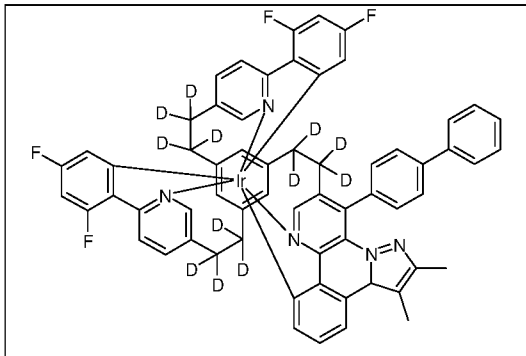


142

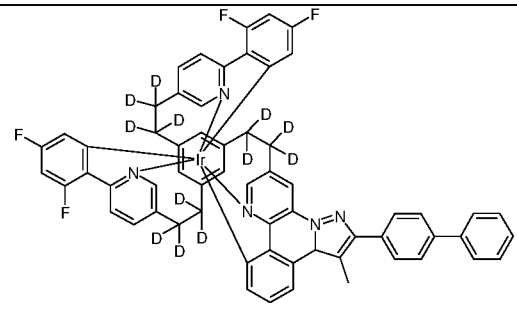
143

35

5

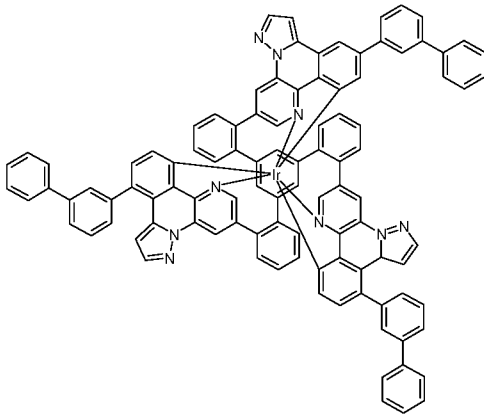


144

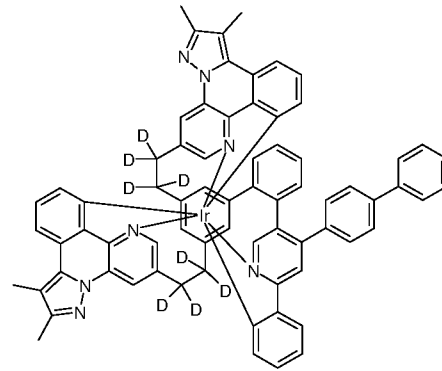


145

10

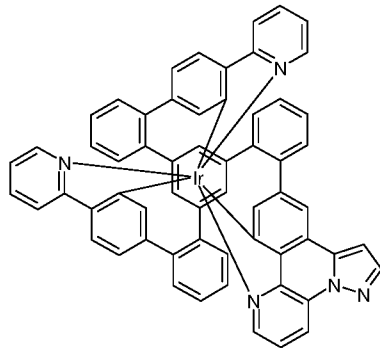


146

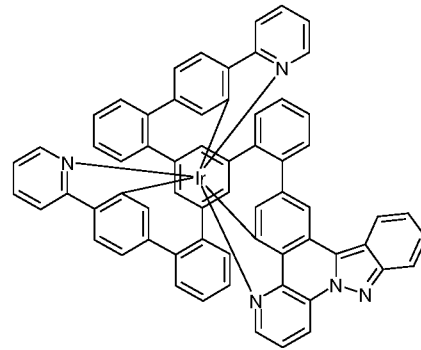


147

20

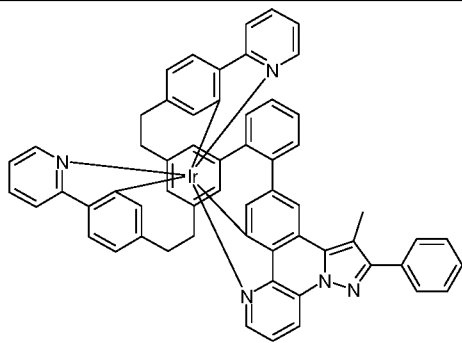


148

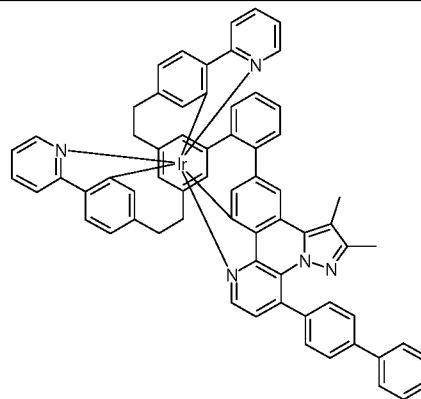


149

30



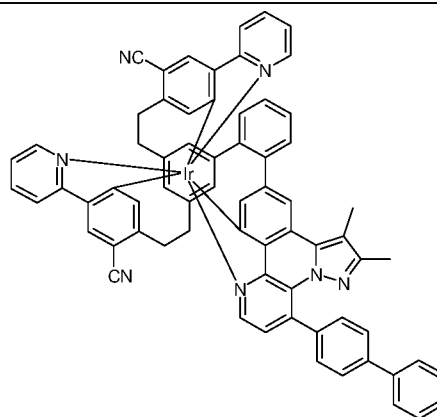
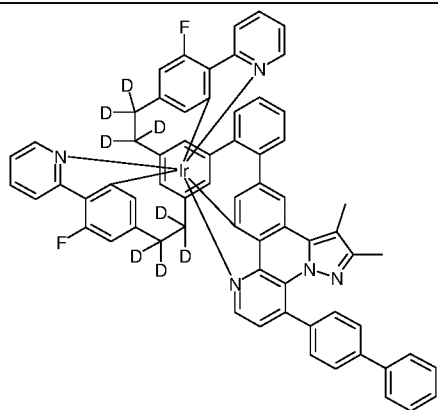
150



151

35

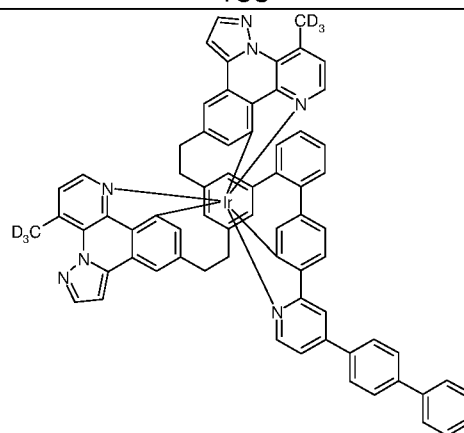
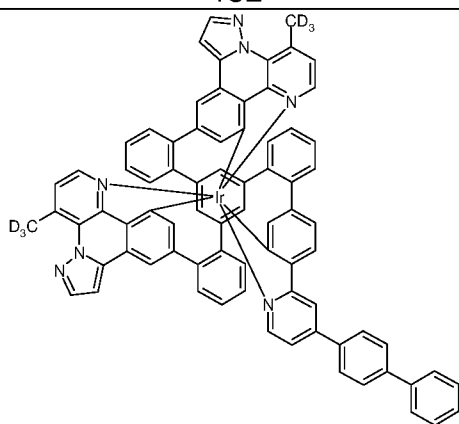
5



152

153

10

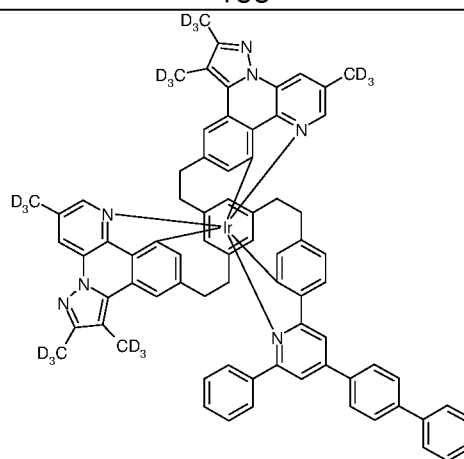
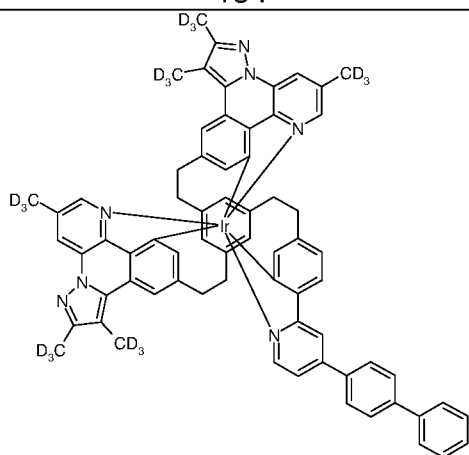


15

154

155

20

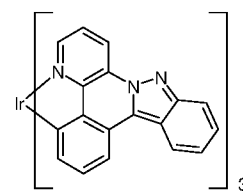
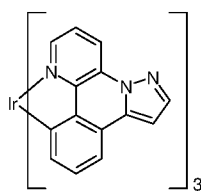


25

30

156

157

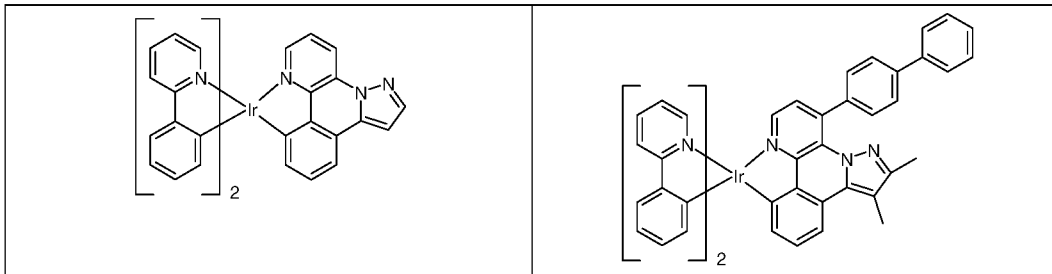


35

158

159

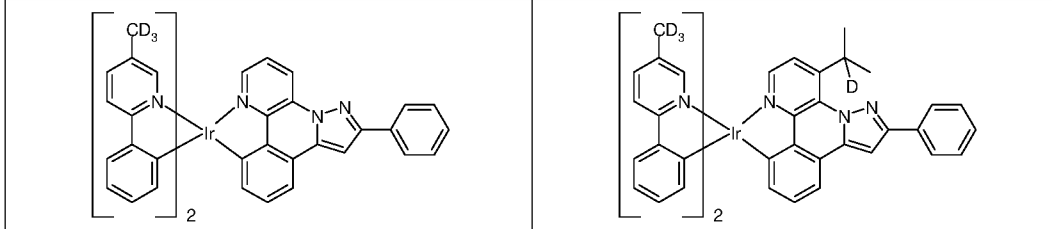
5



160

161

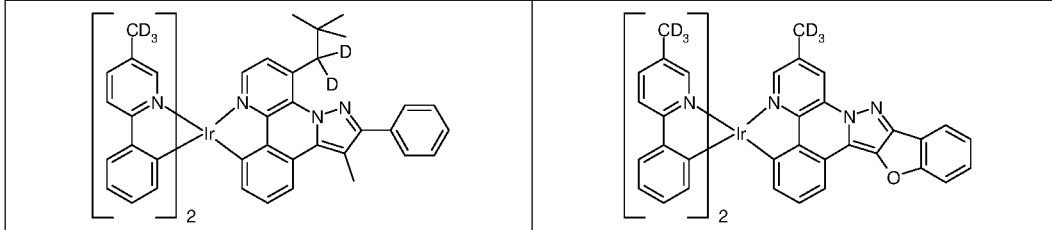
10



162

163

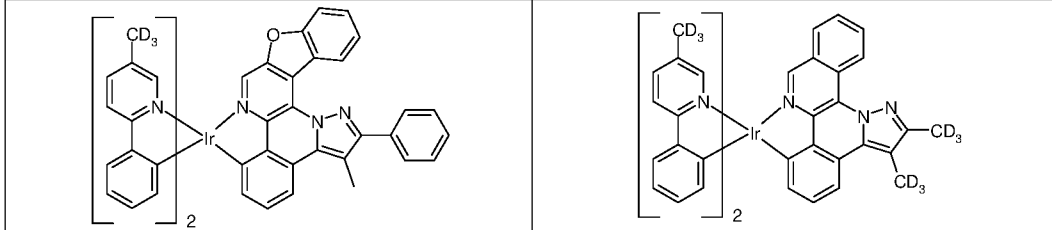
15



164

165

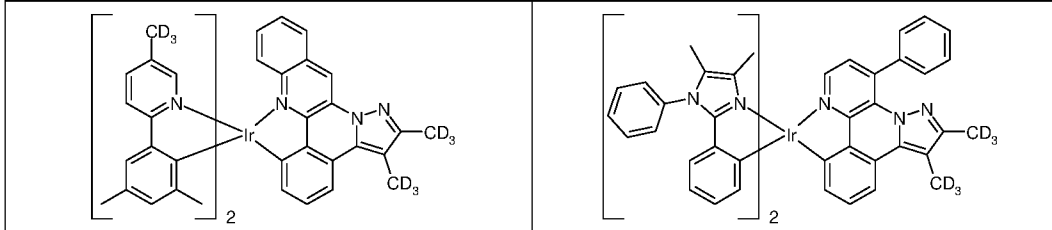
20



166

167

25



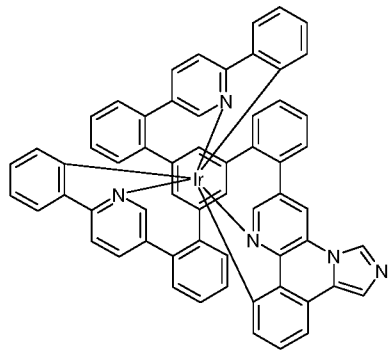
168

169

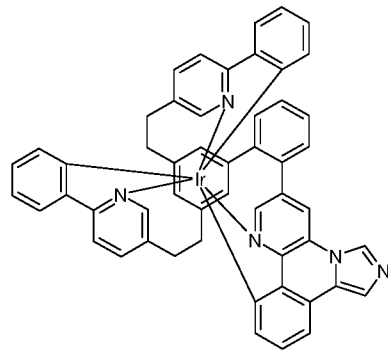
30

35

5

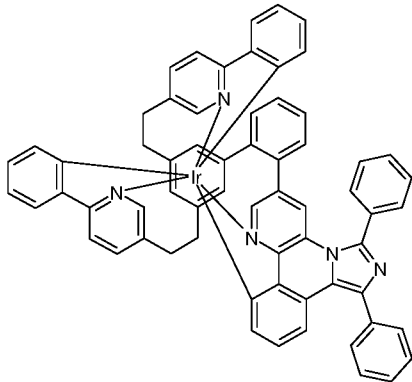


170

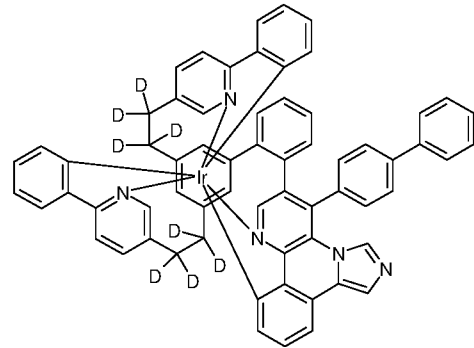


171

10



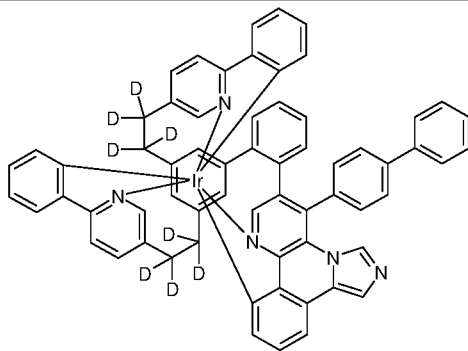
172



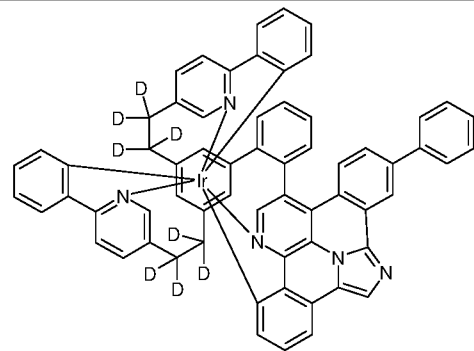
173

15

20



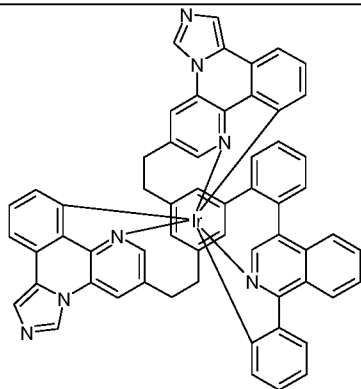
174



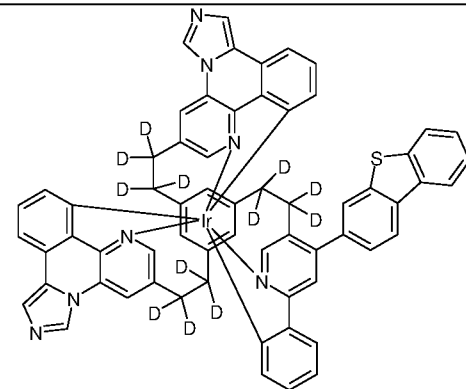
175

25

30



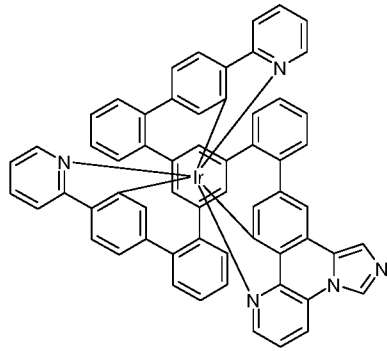
176



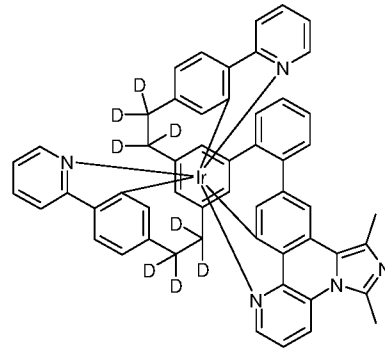
177

35

5

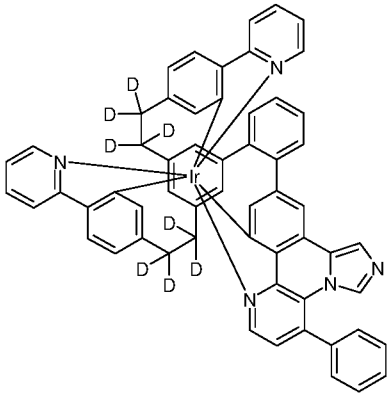


178

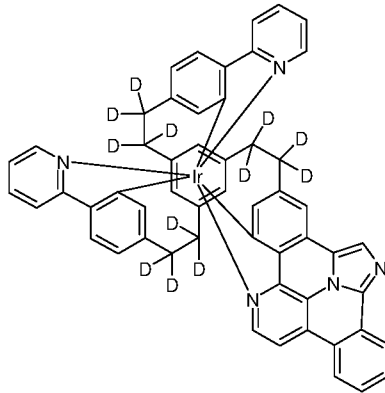


179

10



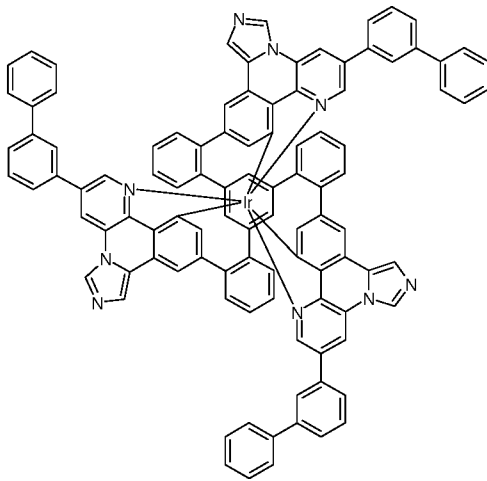
180



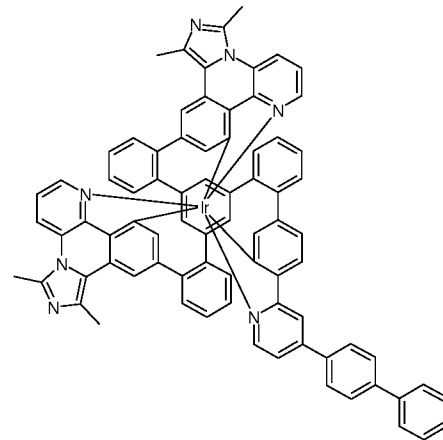
181

15

20



182



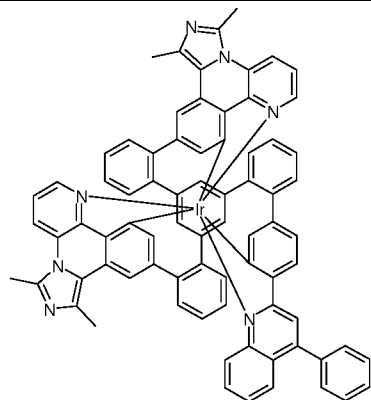
183

25

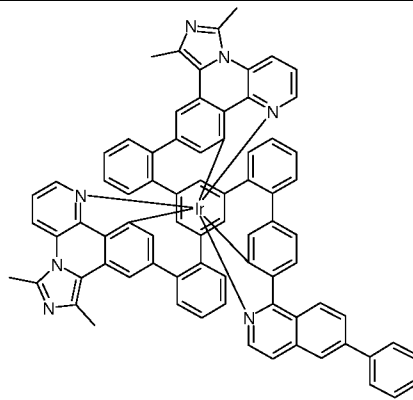
30

35

5

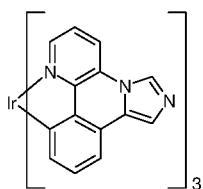


184

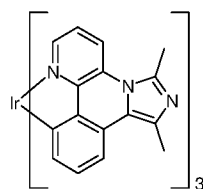


185

10

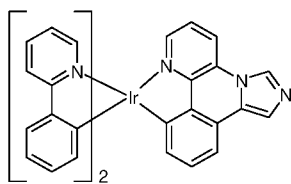


186

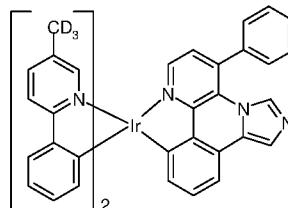


187

15

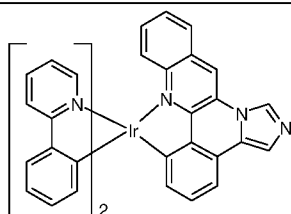


188

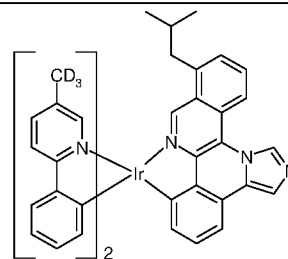


189

20

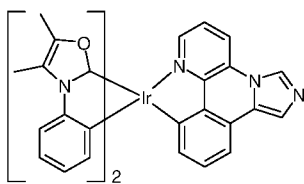


190

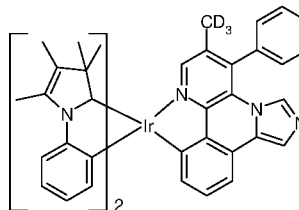


191

25



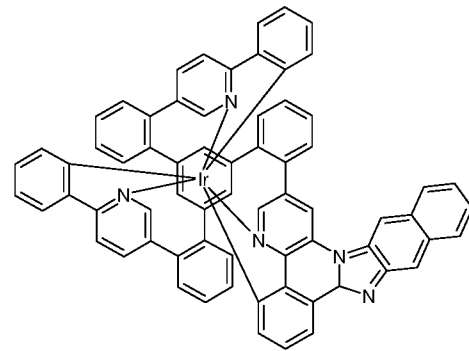
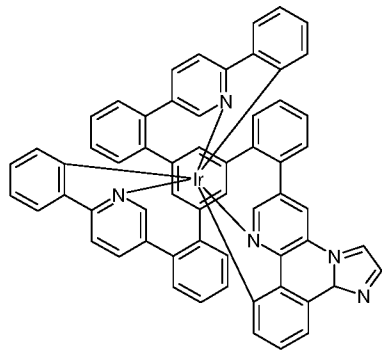
192



193

35

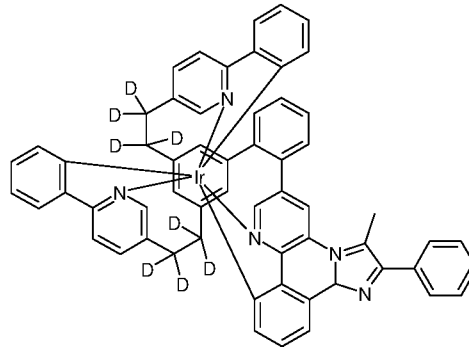
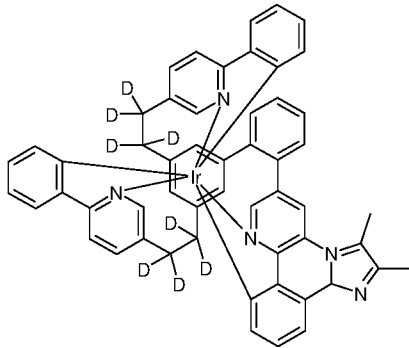
5



194

194

10

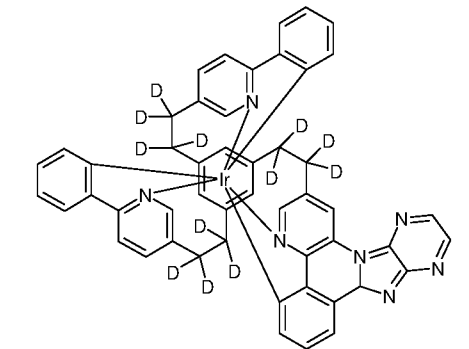
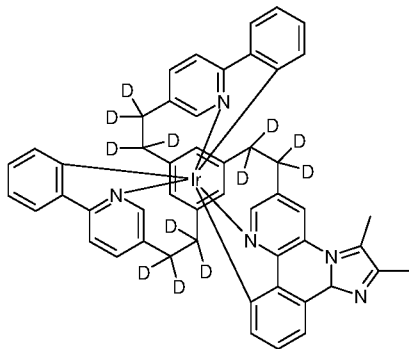


15

196

197

20

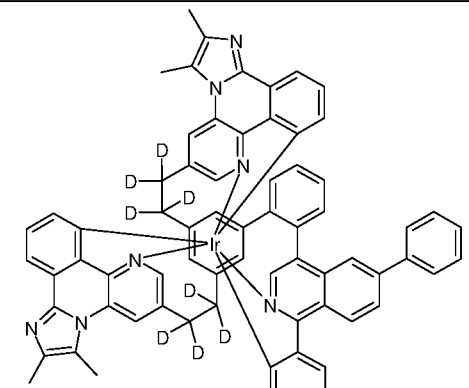
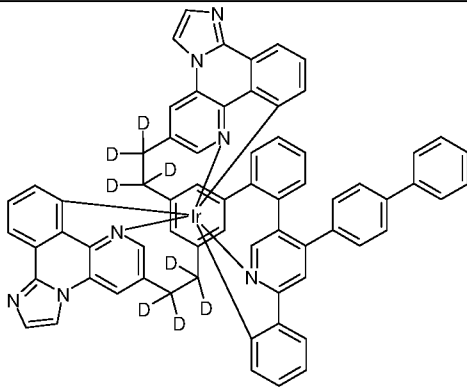


25

198

199

30

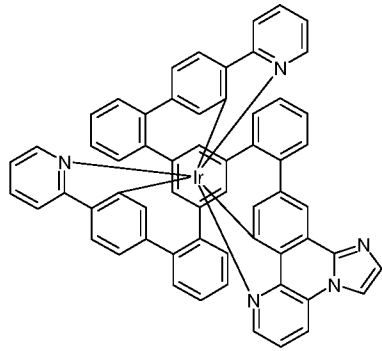


35

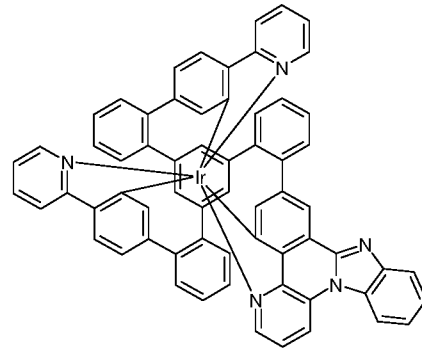
200

201

5

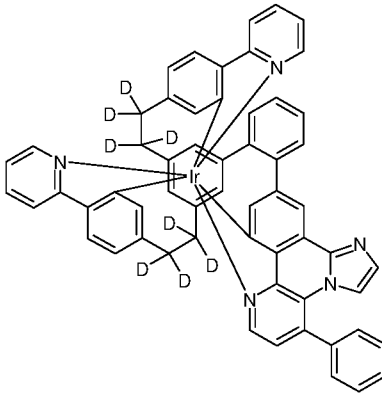


202

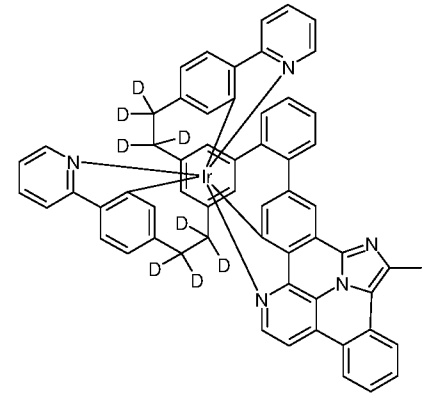


203

10



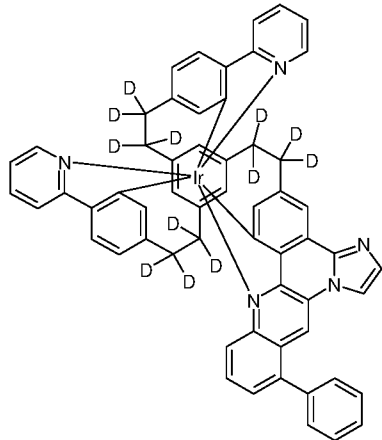
204



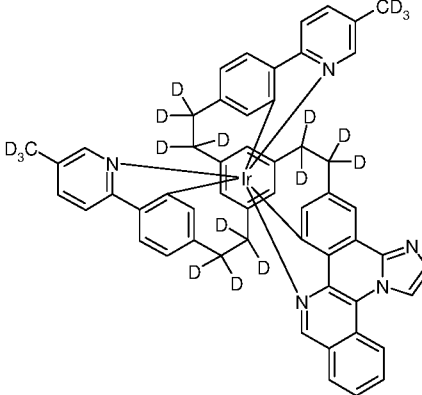
205

15

20



206



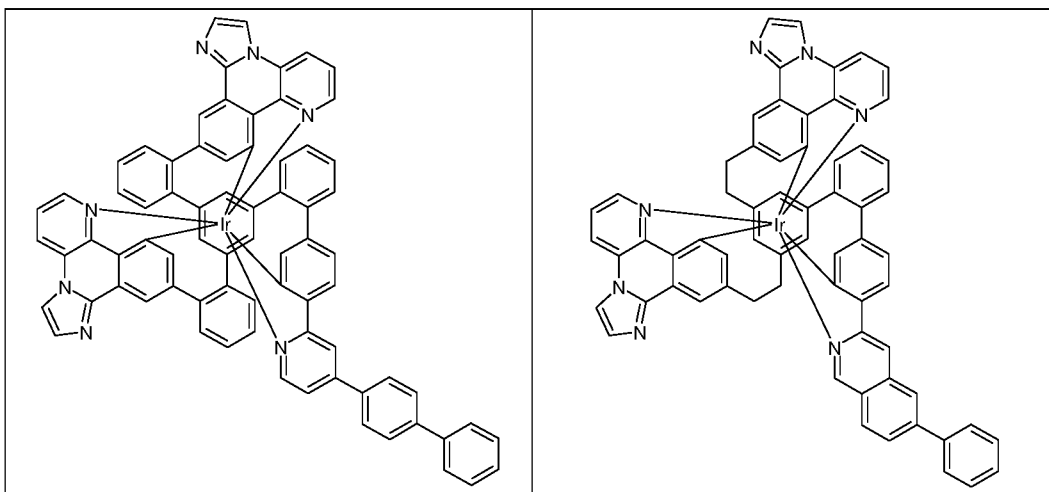
207

25

30

35

5

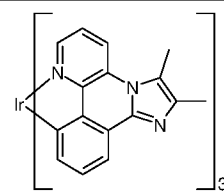
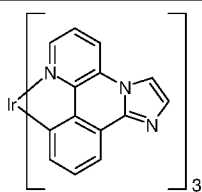


10

208

209

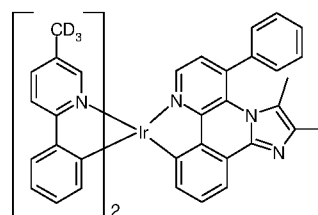
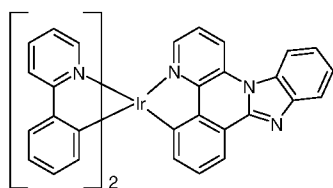
15



210

211

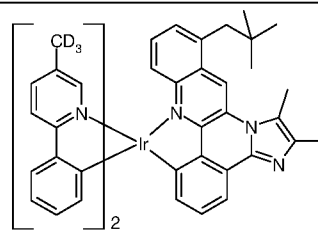
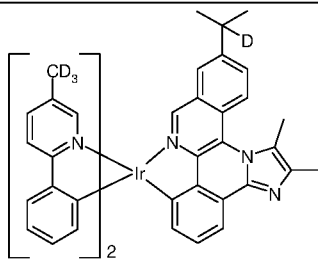
20



212

213

25



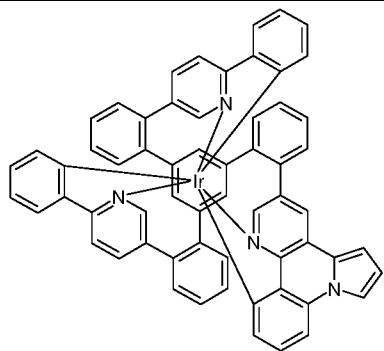
214

215

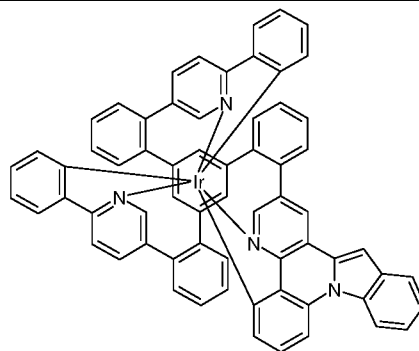
30

35

5

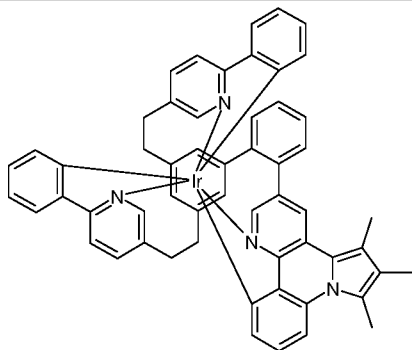


216

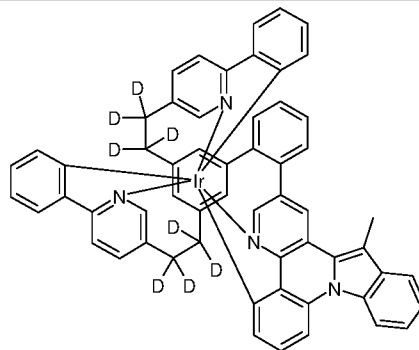


217

10



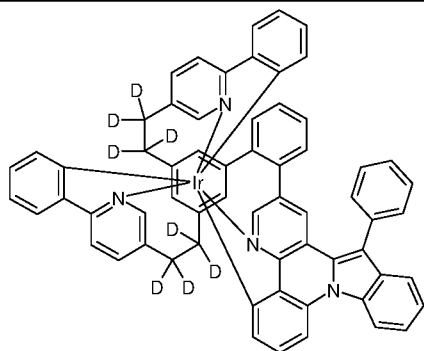
218



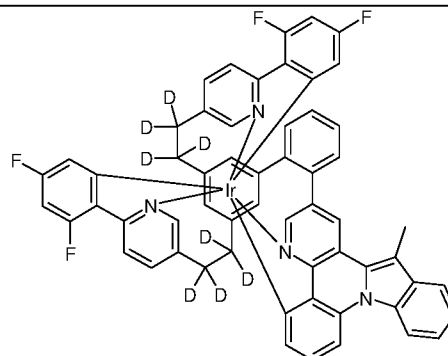
219

15

20



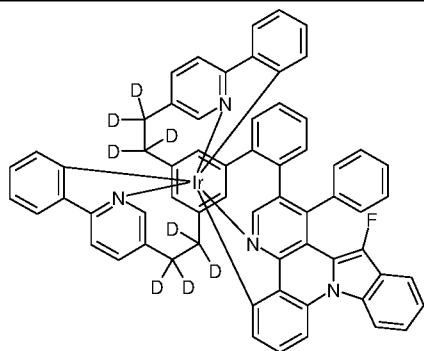
220



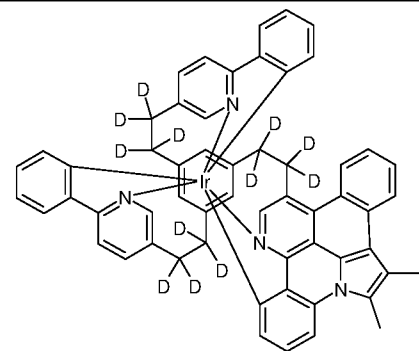
221

25

30



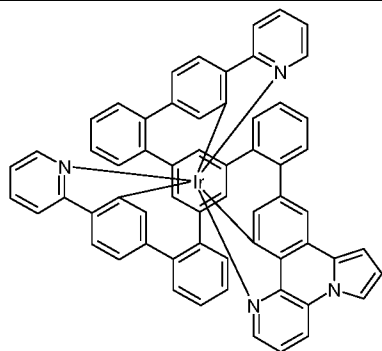
222



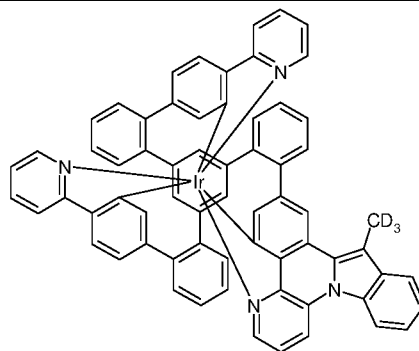
223

35

5

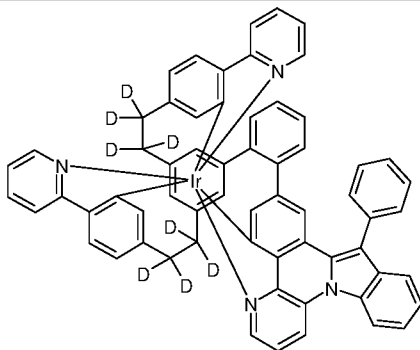


224

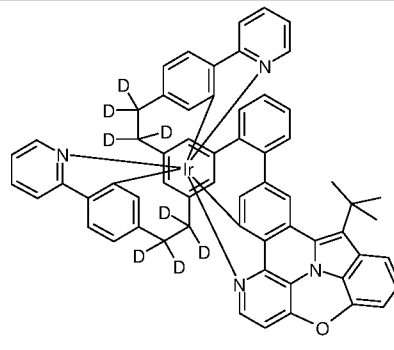


225

10



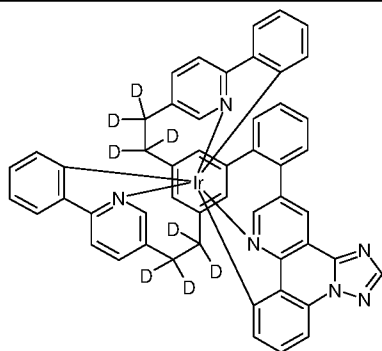
226



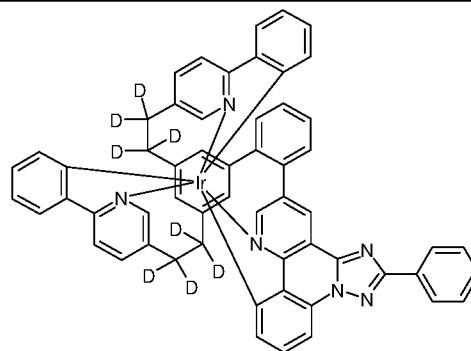
227

15

20



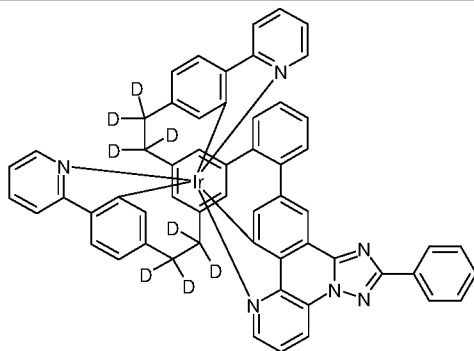
228



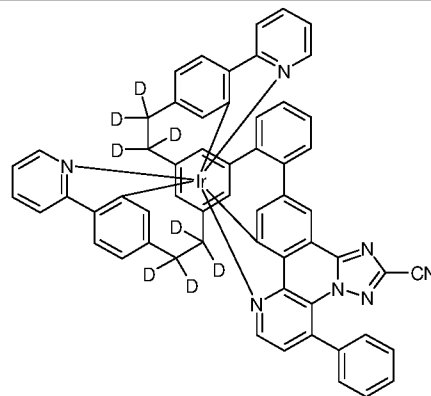
229

25

30



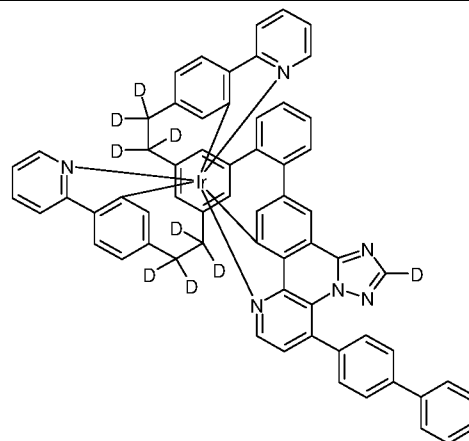
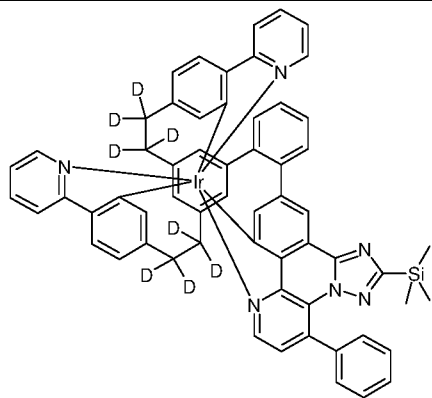
230



231

35

5

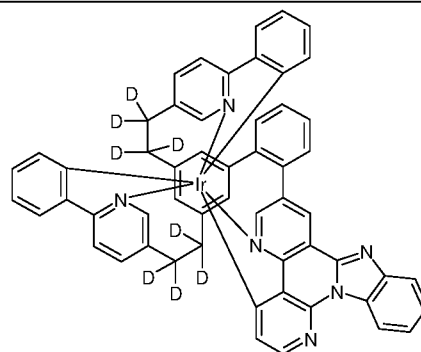
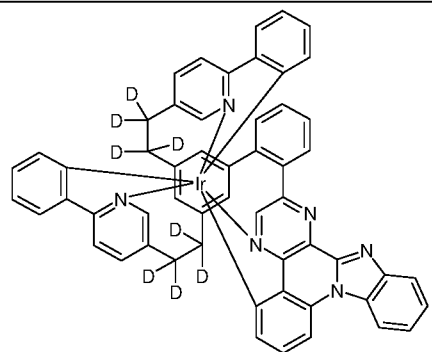


10

232

233

15

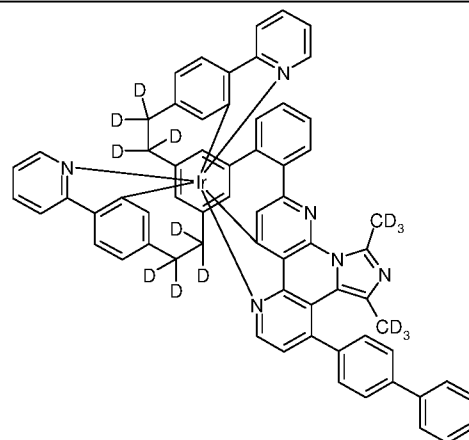
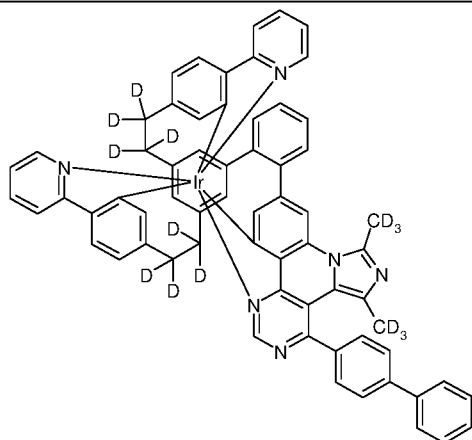


20

234

235

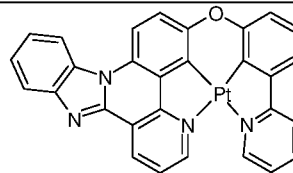
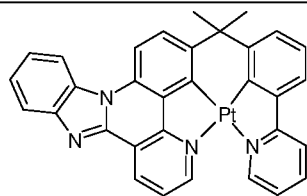
25



30

236

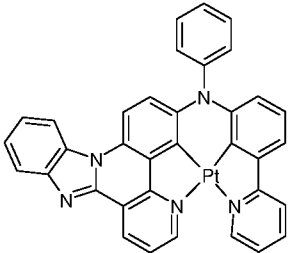
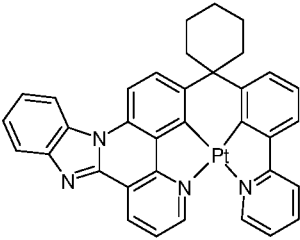
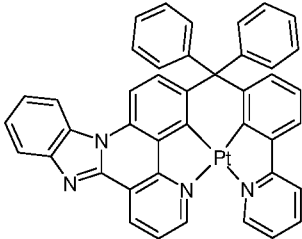
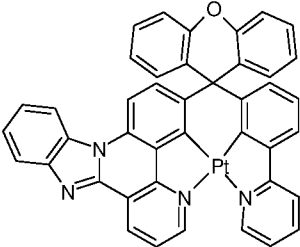
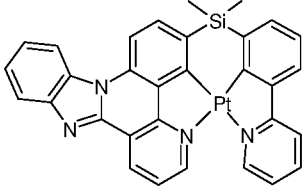
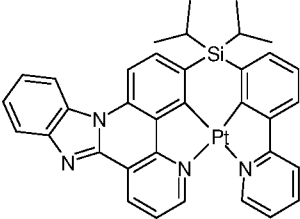
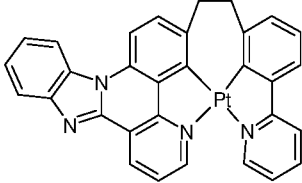
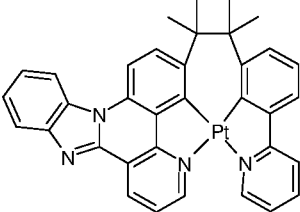
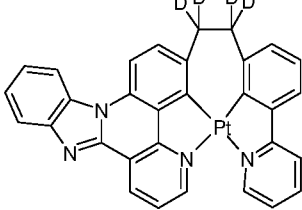
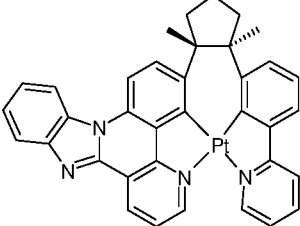
237



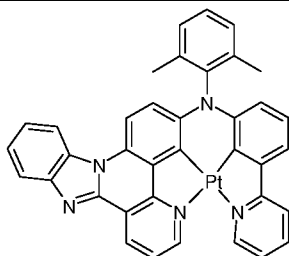
35

238

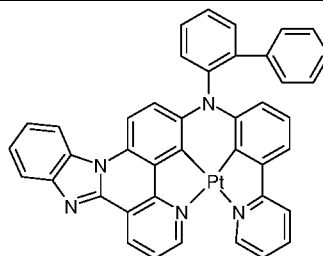
239

5		
	240	241
10		
	242	243
15		
	244	245
20		
	246	247
25		
30	248	249

5

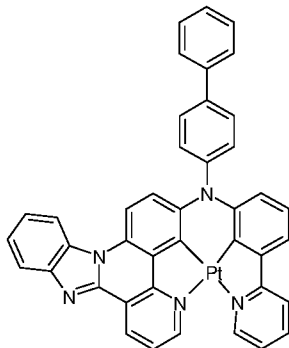


250

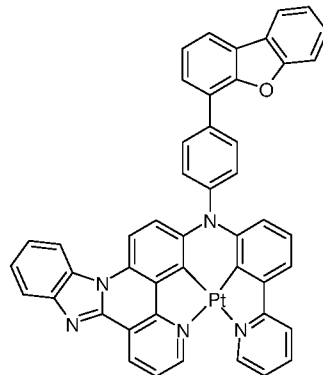


251

10

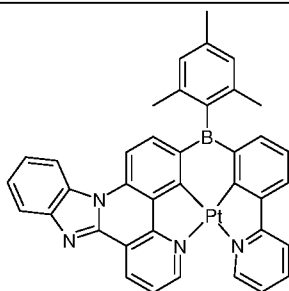


252

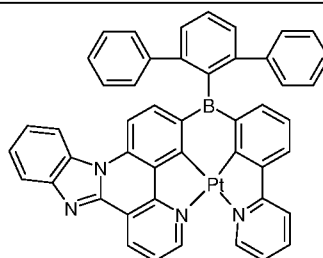


253

15

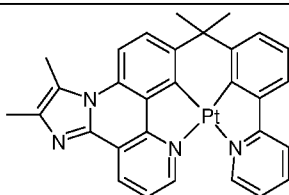


254

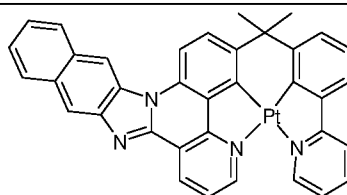


255

20

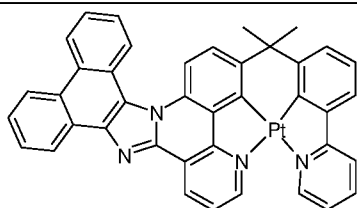


256

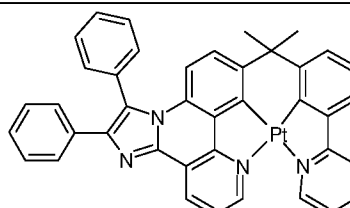


257

25



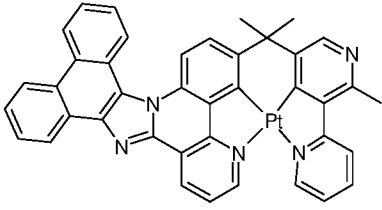
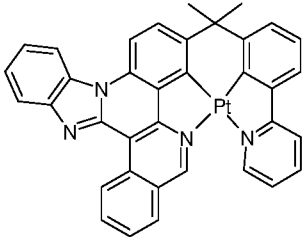
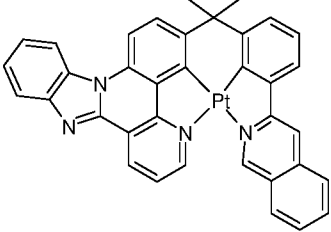
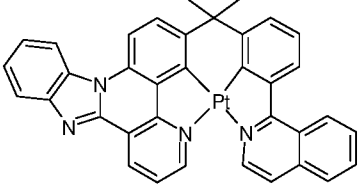
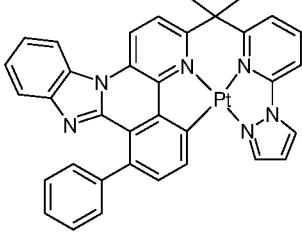
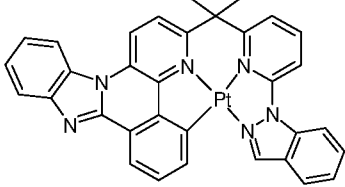
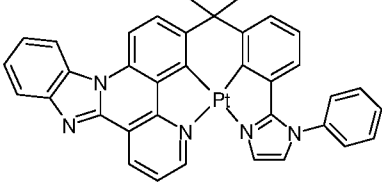
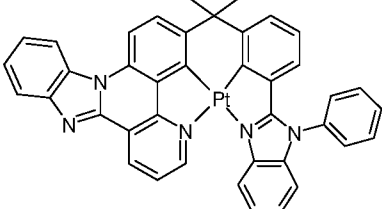
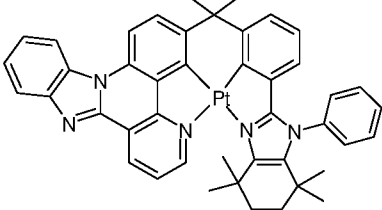
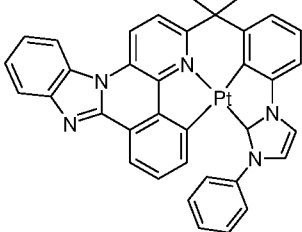
258

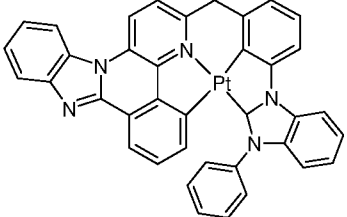
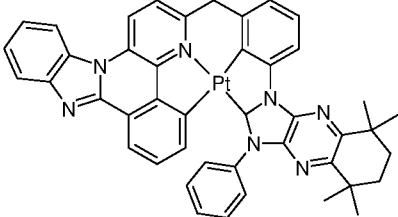
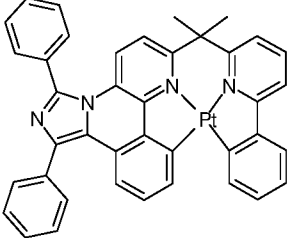
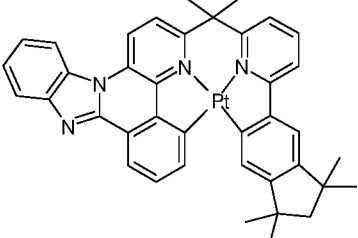
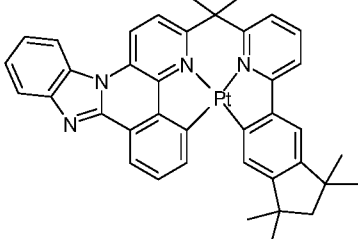
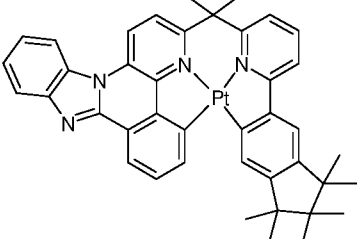
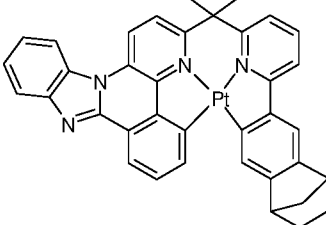
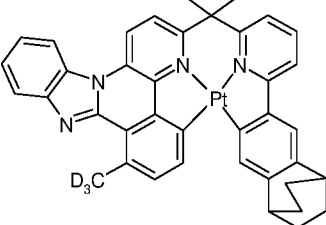
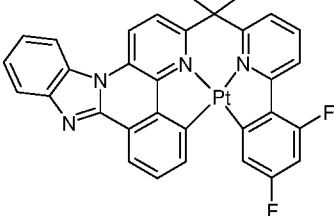
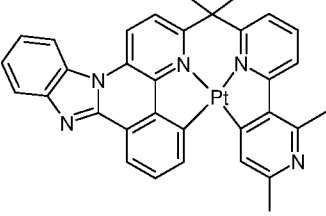


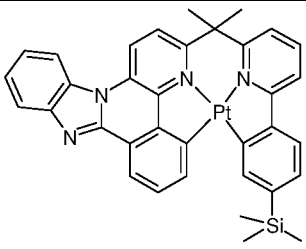
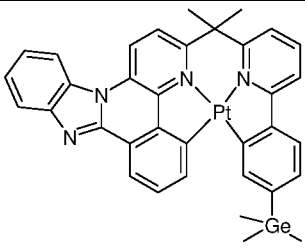
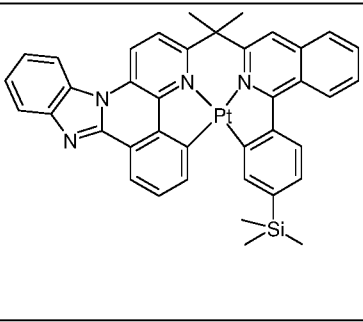
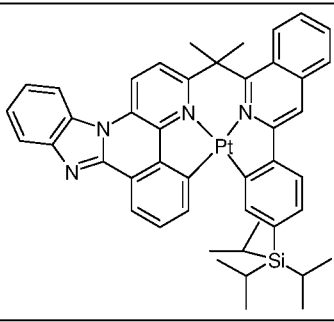
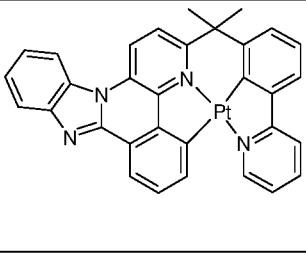
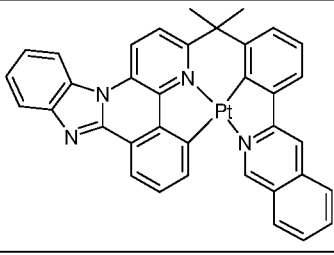
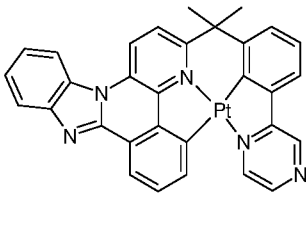
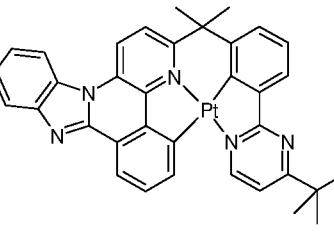
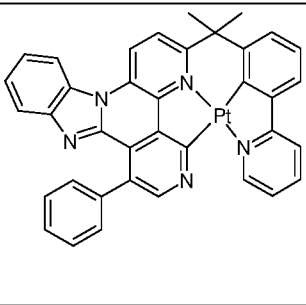
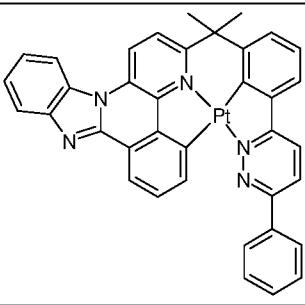
259

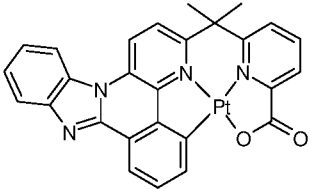
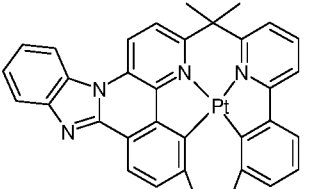
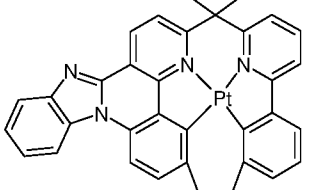
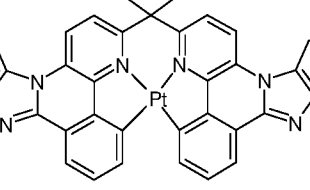
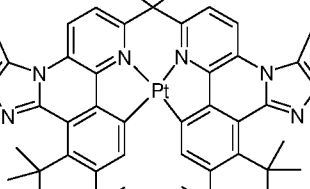
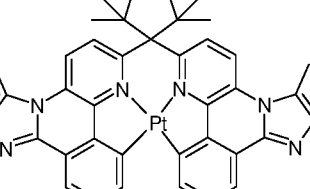
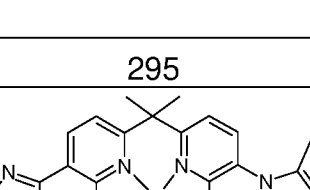
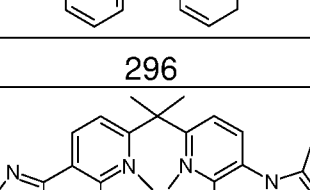
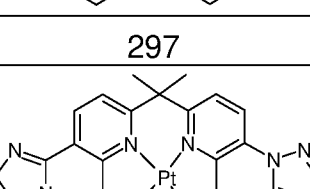
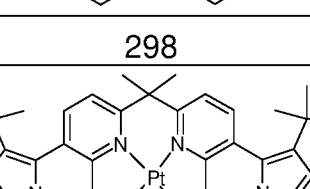
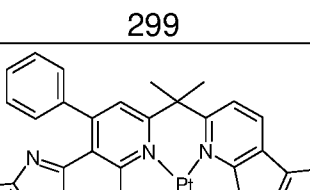
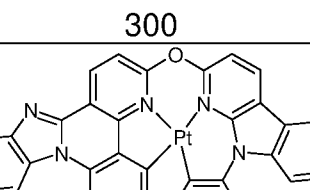
30

35

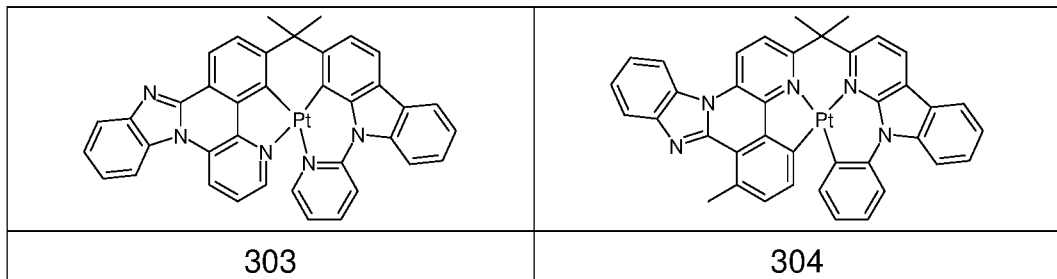
5		
	260	261
10		
	262	263
15		
	264	265
20		
	266	267
30		
	268	269

5	 <p style="text-align: center;">270</p>	 <p style="text-align: center;">271</p>
10	 <p style="text-align: center;">272</p>	 <p style="text-align: center;">273</p>
15	 <p style="text-align: center;">274</p>	 <p style="text-align: center;">275</p>
20	 <p style="text-align: center;">276</p>	 <p style="text-align: center;">277</p>
25	 <p style="text-align: center;">278</p>	 <p style="text-align: center;">279</p>
30		
35		

5		
	280	281
10		
	282	283
15		
	284	285
20		
	286	287
25		
	288	289
35		

5		
	290	292
10		
	293	294
15		
	295	296
20		
	297	298
25		
	299	300
30		
	301	302
35		

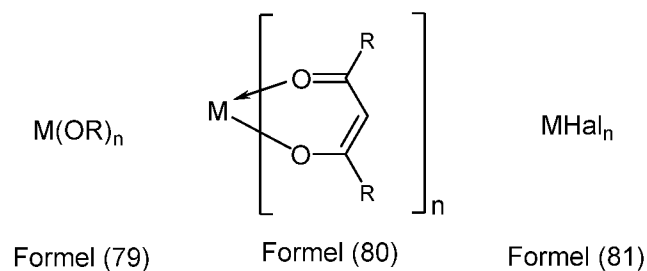
5



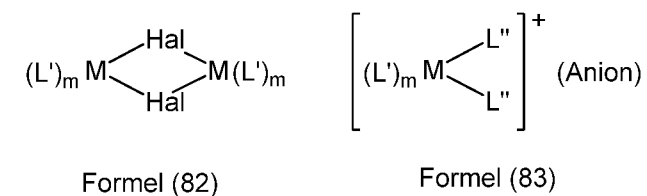
10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel (79), mit Metallketoketonaten der Formel (80), mit Metallhalogeniden der Formel (81), mit dimeren Metallkomplexen der Formel (82) oder mit Metallkomplexen der Formel (83),

15



20



25

wobei die Symbole M, m, n und R die oben angegebenen Bedeutungen haben, Hal = F, Cl, Br oder I ist, L'' für einen Alkohol, insbesondere für einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Nitril, insbesondere Acetonitril oder Benzonnitril, steht und (Anion) ein nicht-kordinierendes Anion ist, wie beispielsweise Triflat.

30

Dabei kann durch die Temperaturführung der Reaktion sowie gegebenenfalls die Anwesenheit blockierender Substituenten sicher gestellt werden, dass der Ligand L über die beiden Sechsringe und nicht über einen Fünf- und einen Sechsring koordiniert. Genauere Angaben zur Reaktionsführung finden sich im Beispielteil.

35

Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart.

5 Besonders geeignet sind $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$, beispielsweise $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise $\text{Ir}(\text{acac})_3$ oder Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionato)iridium, und $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wobei x üblicherweise für eine Zahl zwischen 2 und 4 steht.

10 Geeignete Platin-Edukte sind beispielsweise PtCl_2 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$, $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2$ oder $\text{PtCl}_2(\text{Benzonitril})_2$.

Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt wie in WO 2002/060910, WO 2004/085449 und WO 2007/065523 beschrieben.

15 Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß WO 2005/042548 synthetisiert werden. Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Zur Aktivierung der Reaktion ist es weiterhin auch möglich, eine Lewis-Säure, beispielsweise ein Silbersalz oder AlCl_3 , zuzugeben.

20

Die Reaktionen können ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden Liganden durchgeführt werden. Gegebenenfalls können Lösemittel oder Schmelzhilfen zugesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind protische oder aprotische Lösemittel, wie aliphatische und / oder aromatische Alkohole (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc.), Oligo- und Polyalkohole (Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin, etc.), Alkoholether (Ethoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, Polyethylenglykol, etc.), Ether (Di- und Triethylenglykoldimethylether, Diphenylether, etc.), aromatische, heteroaromatische und oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Pyridin, Lutidin, Chinolin, iso-Chinolin, Tridecan, Hexadecan, etc.), Amide (DMF, DMAC, etc.), Lactame (NMP), Sulfoxide (DMSO) oder Sulfone (Dimethylsulfon, Sulfolan, etc.). Geeignete Schmelzhilfen sind Verbindungen, die bei Raumtemperatur fest vorliegen,

25

30

35

jedoch beim Erwärmen der Reaktionsmischung schmelzen und die Reaktanden lösen, so dass eine homogene Schmelze entsteht. Besonders geeignet sind Biphenyl, m-Terphenyl, Triphenylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bisphenoxybenzol, Triphenylphosphinoxid, 18-Krone-6, Phenol, 1-Naphthol, Hydrochinon, etc..

5

Durch diese Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation oder Sublimation, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % und besonders bevorzugt mehr als 99.9 % (bestimmt mittels ¹H-NMR und/oder HPLC) erhalten.

10

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

15

20

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α-Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclo-

25

30

35

hexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Lösemittel.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial.

Die oben beschriebenen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (1) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen in einer elektronischen Vorrichtung.

Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs),

organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff, in der Photokatalyse oder in der Lichtkonversion, z. B. in Pixel Colour Convertern (PCC), eingesetzt werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO_3 oder WO_3 oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

35

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

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

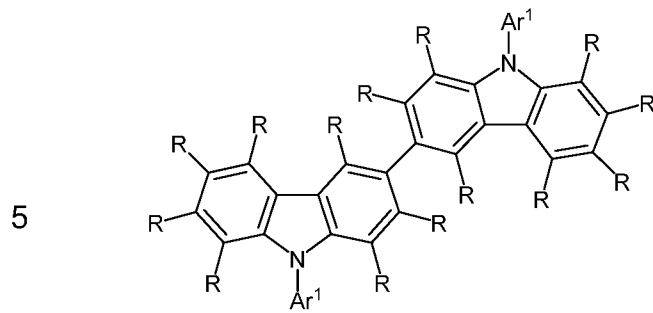
Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

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

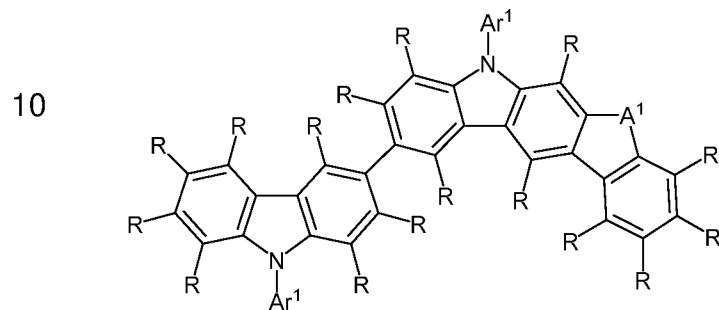
Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 5
2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 15
2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

20
Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht 25
30 bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

35
Bevorzugte Biscarbazole, die als Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind die Strukturen der folgenden Formeln (84) und (85),



Formel (84)



Formel (85)

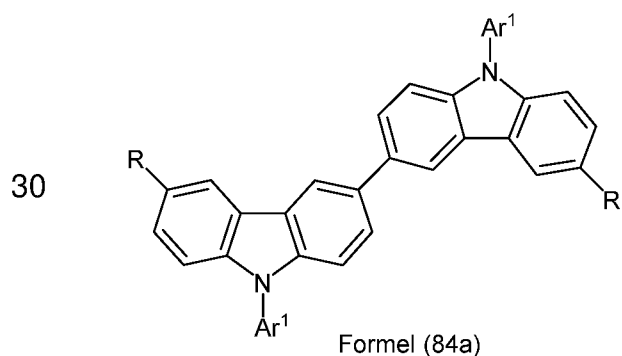
15

wobei Ar¹ gleich oder verschieden für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen steht, welches jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, A¹ für NR, CR₂, O oder S steht und R die oben genannten Bedeutungen aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht A¹ für CR₂.

20

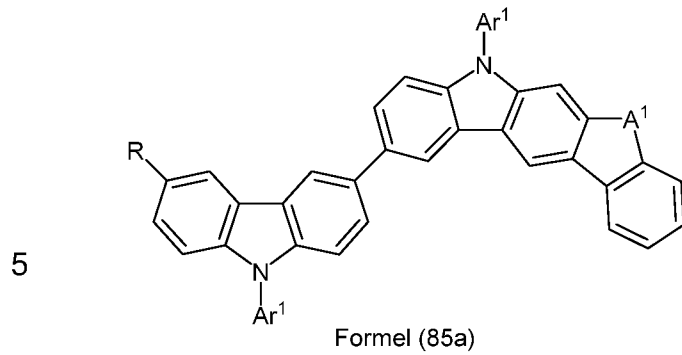
Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formeln (84) bzw. (85) sind die Verbindungen der folgenden Formeln (84a) bzw. (85a),

25



Formel (84a)

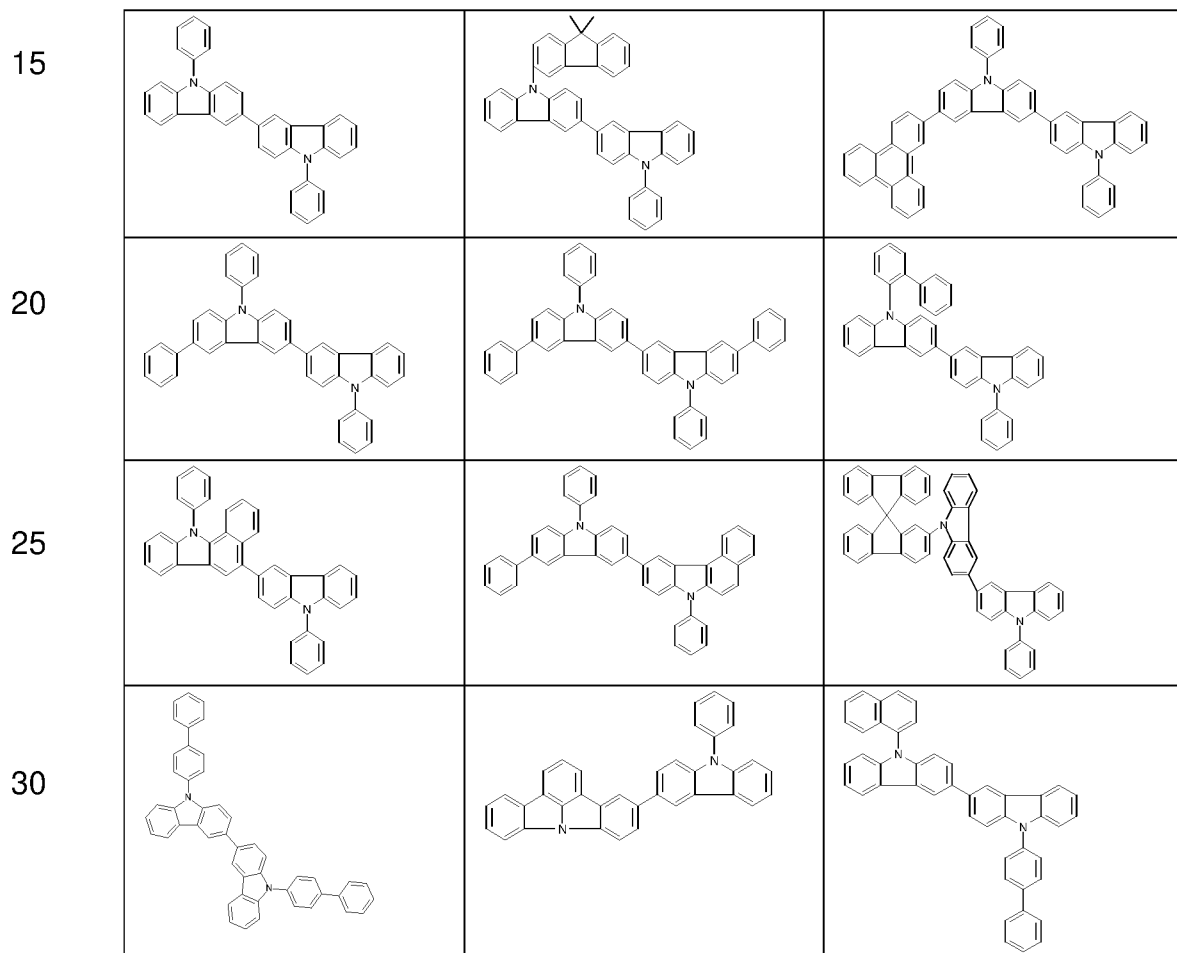
35



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

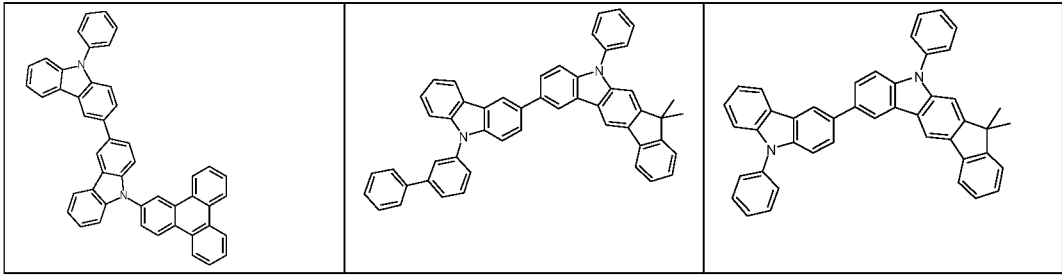
10

Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (84) oder (85) sind die nachfolgend abgebildeten Verbindungen.



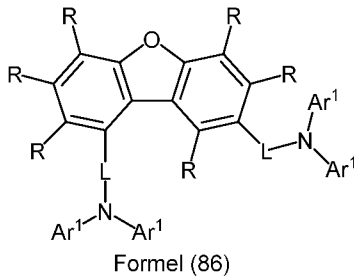
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			

5



Bevorzugte Dibenzofuran-Derivate sind die Verbindungen der folgenden Formel (86),

10



15

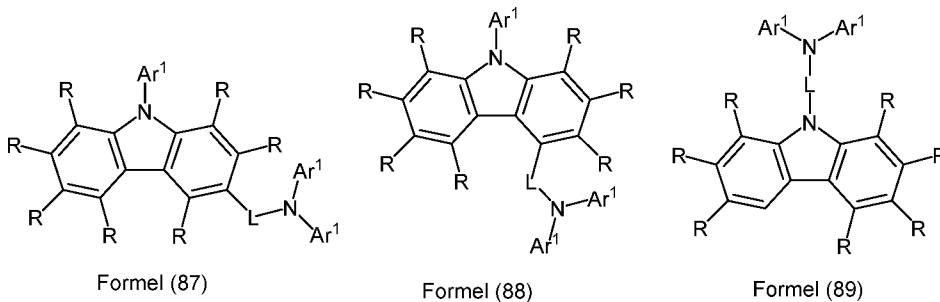
wobei der Sauerstoff auch durch Schwefel ersetzt sein kann, so dass ein Dibenzothiophen entsteht, L für eine Einfachbindung oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen steht, welches auch durch eine oder mehrere Reste R substituiert sein kann, und R und Ar¹ die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei können die beiden Gruppen Ar¹, die an dasselbe Stickstoffatom binden, oder eine Gruppe Ar¹ und eine Gruppe L, die an dasselbe Stickstoffatom binden, auch miteinander verbunden sein, beispielsweise zu einem Carbazol.

20

25

Bevorzugte Carbazolamine sind die Strukturen der folgenden Formeln (87), (88) und (89),

30



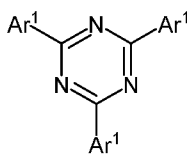
35

wobei L für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen steht, welches mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, und R und Ar¹ die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

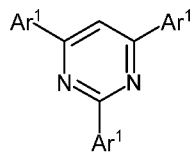
5

Bevorzugte Triazin-, Chinazolin- bzw. Pyrimidinderivate, welche als Mischung zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind die Verbindungen der folgenden Formeln (90), (91) und (92),

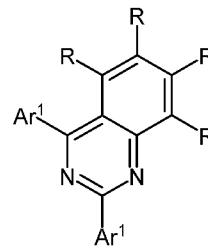
10



Formel (90)



Formel (91)



Formel (92)

15

wobei Ar¹ und R die oben genannten Bedeutungen aufweist.

20

Besonders bevorzugt sind die Triazinderivate der Formel (90) und die Chinazolinderivate der Formel (92), insbesondere die Triazinderivate der Formel (90).

25

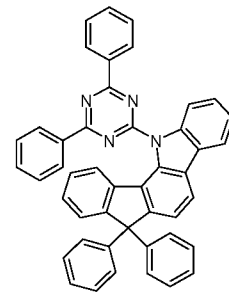
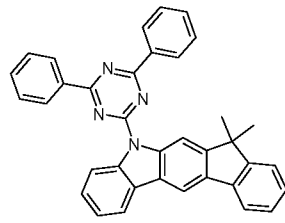
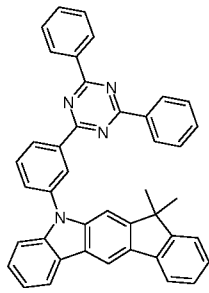
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar¹ in den Formeln (90), (91) und (92) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann. Dabei sind geeignete aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme Ar¹ die gleichen, wie sie oben als Ausführungsformen für Ar¹, Ar² und Ar³ ausgeführt sind, insbesondere die Strukturen Ar-1 bis Ar-76.

30

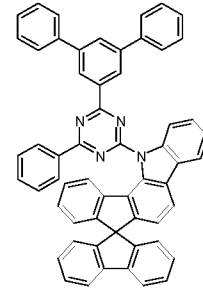
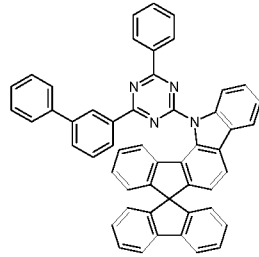
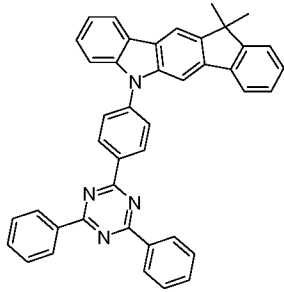
35

Beispiele für geeignete Triazinverbindungen, welche als Matrixmaterialien zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden können, sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen.

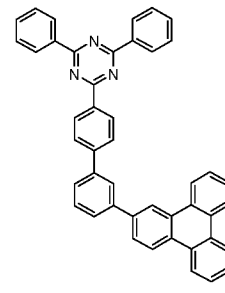
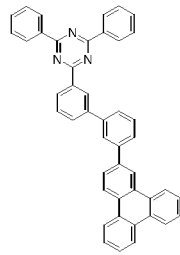
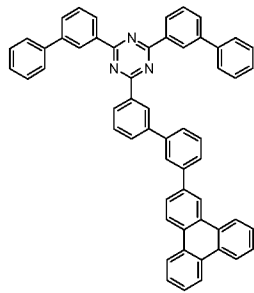
5



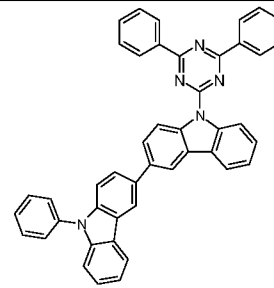
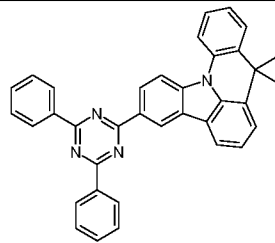
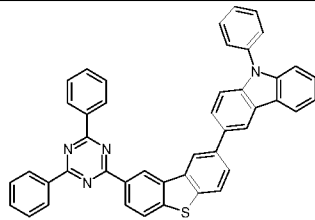
10



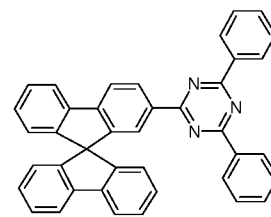
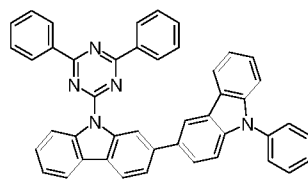
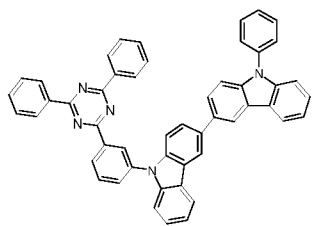
15



20



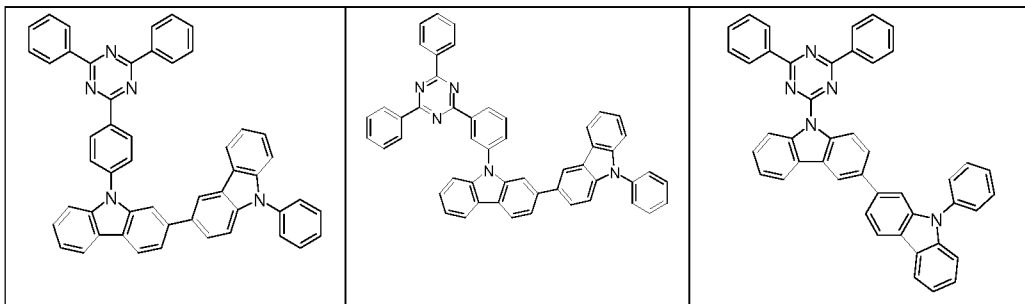
25



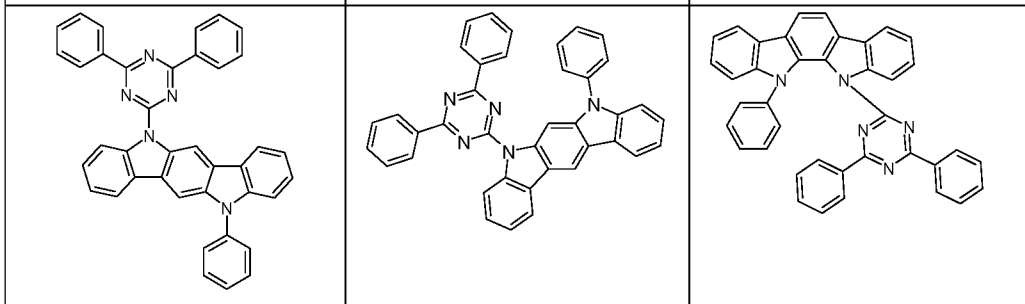
30

35

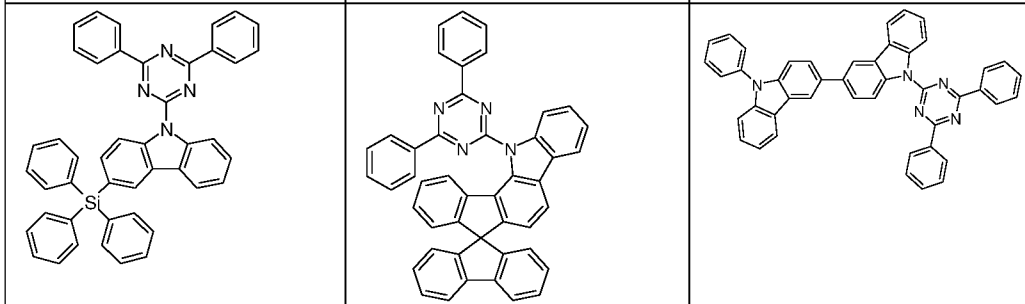
5



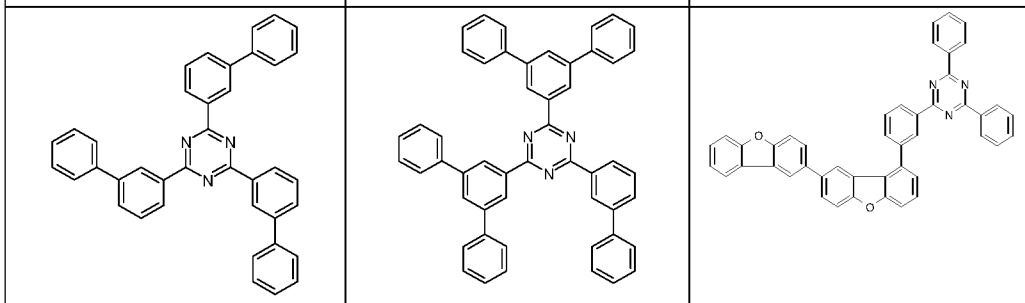
10



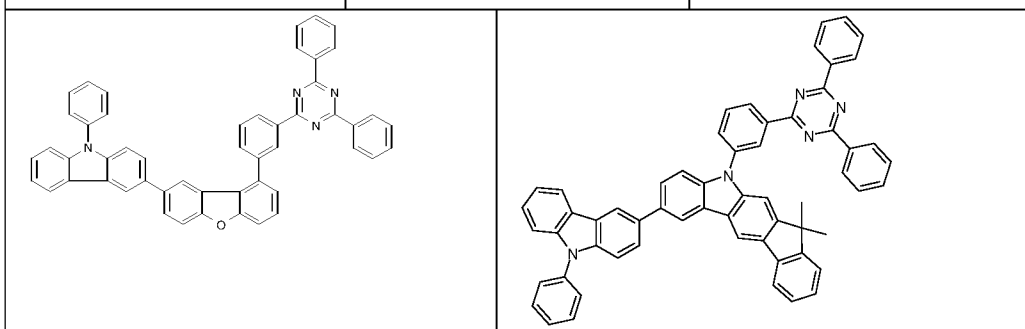
15



20

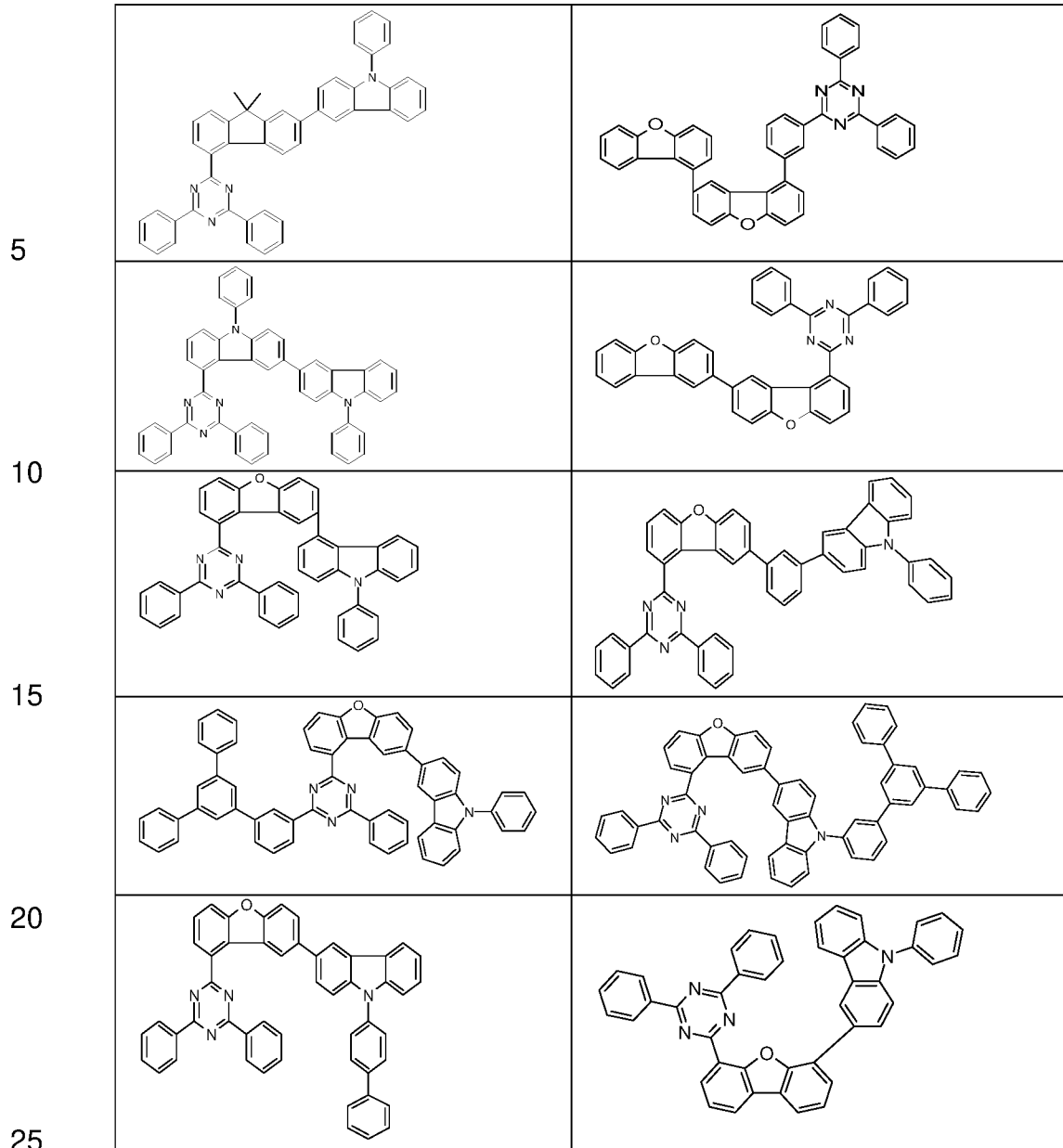


25



30

35



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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial oder als Elektronenblockiermaterial. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Komplexe als Matrixmaterial für
5 andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie
10 beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen
15 Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer
20 hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser
25 Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (OSC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen.
30
35 Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte

Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO_3 oder WO_3 , oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

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

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

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall

dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

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

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

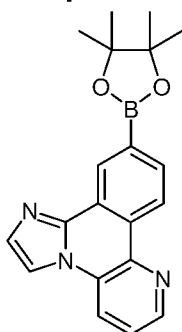
Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.
25

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch gute Farbkoordinaten, eine gute Effizienz und eine gute Lebensdauer aus.
30 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.
35

- 84 -

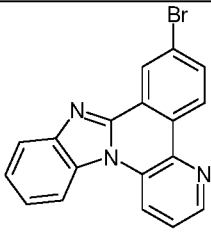
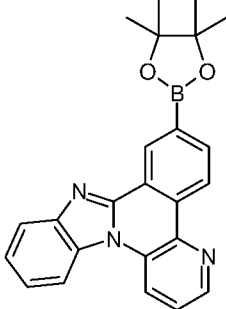
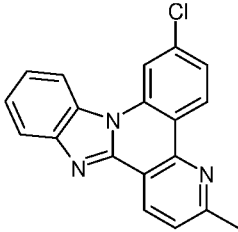
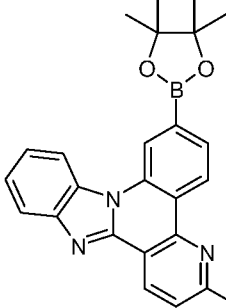
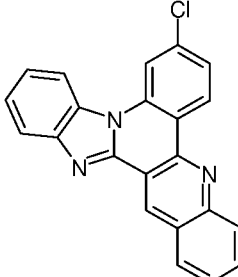
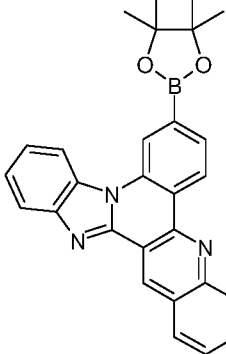
Beispiele:

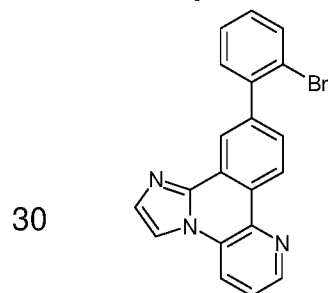
Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen. Bei Verbindungen, die mehrere enantiomere, diastereomere oder tautomere Formen aufweisen können, wird eine Form stellvertretend gezeigt.

A: Synthese der Synthone S:**Beispiel S1:**

Ein Gemisch aus 29.8 g (100 mmol) 11-Brom-benz[c]imidazo[1,2-a][1,5]naphthyridin [2253277-62-9], 26.7 g (105 mmol) Bis(pinacolato)diboran, 29.4 g (300 mmol) Kaliumacetat (wasserfrei), 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 500 ml THF wird unter gutem Rühren mit 821 mg (2 mmol) SPhos und dann mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Man saugt noch warm von den Salzen und Glaskugeln über ein mit THF vorgeschlammtes Celite-Bett ab, wäscht dieses mit THF nach und engt das Filtrat zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 100 ml MeOH auf, rührt warm aus, saugt vom auskristallisierten Produkt ab, wäscht zweimal mit je 30 ml Methanol nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 30.0 g (81 mmol), 81 %; Reinheit: ca. 95 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
5 S2	 2252376-88-6		83 %
10 S3	 1817894-47-5		78 %
15 S4	 1418189-47-5		63 %

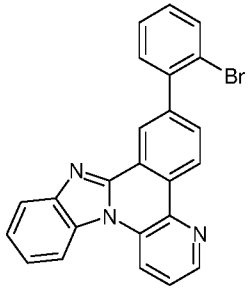
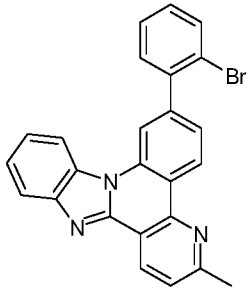
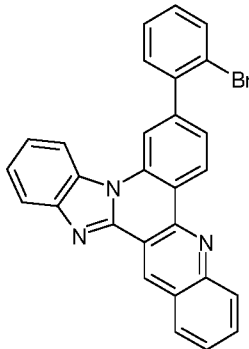
25 **Beispiel S50:**

35 Ein Gemisch aus 34.5 g (100 mmol) S1, 28.3 g (100mol) 1-Brom-2-iod-
benzol [583-55-1], 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 300 ml Toluol,
100 ml Ethanol und 300 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren mit
788 mg (3 mmol) Triphenylphosphin und dann mit 225 mg (1 mmol)

- 86 -

Palladium(II)acetat versetzt und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die organische Phase ab, wäscht diese einmal mit 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab und engt das Filtrat im Vakuum vollständig ein. Der Rückstand wird Flash-chromatographiert (Säulenautomat Torrent der Fa. A. Semrau) oder aus Acetonitril/Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 31.8 g (85 mmol), 85 %; Reinheit: ca. 95 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

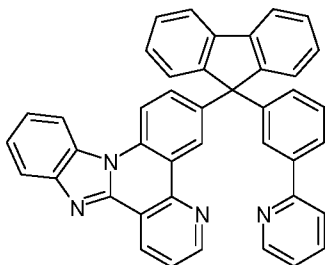
Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
S51	S2		84 %
S52	S3		88 %
S53	S4		86 %

B Synthese der Liganden L:

1) Synthese der tetradentaten Liganden TL:

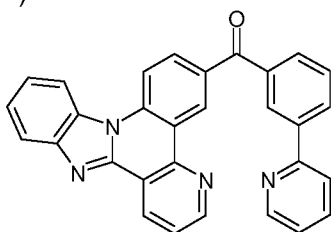
Beispiel TL1:

- 87 -



5

A)



10

Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Suspension von 15.2 g (50 mmol) 6-Chlor-benzimidazo[2,1-f]benzo[h][1,6]naphthyridin [1228276-32-0] in 200 ml THF wird tropfenweise mit 59.0 ml (100 mmol) tert-Butyllithium (1.7 M in n-Pentan) versetzt und 2 h nachgerührt. Dann tropft man eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von 10.8 g (60 mmol) 3-(2-Pyridyl)benzonnitril [4350-51-0] zu, rührt 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach und lässt dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Man quencht die Reaktionsmischung durch Zugabe von 20 ml Methanol, fügt dann 100 ml 5 N Salzsäure zu und erhitzt 2 h unter Rückfluss. Man stellt durch Zugabe von 5 N wässriger NaOH auf pH ~ 9 ein und extrahiert dreimal mit je 200 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel ab, wäscht gut mit Dichlormethan nach und engt das Filtrat zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan / Ethylacetat (8:2 vv) chromatographiert. Ausbeute: 7.7 g (17 mmol) 34 %; Reinheit: ca. 95 % nach $^1\text{H-NMR}$.

15

20

25

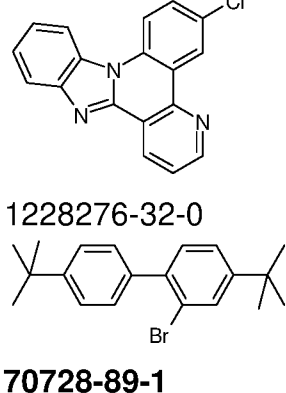
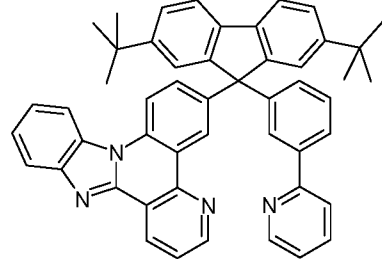
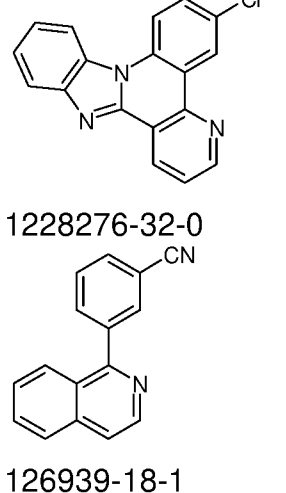
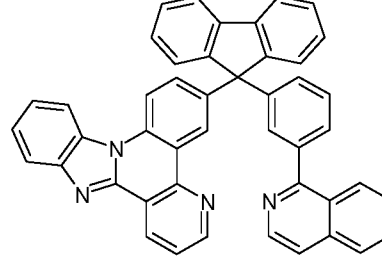
30 B)

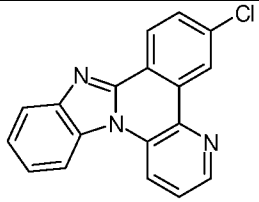
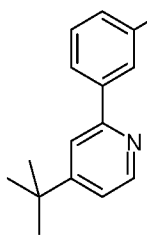
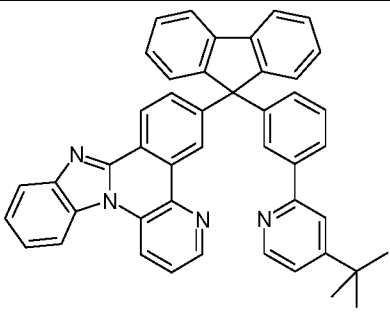
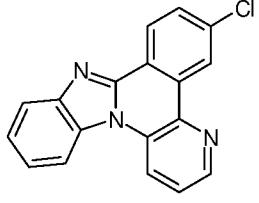
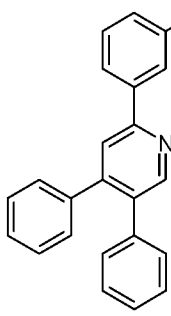
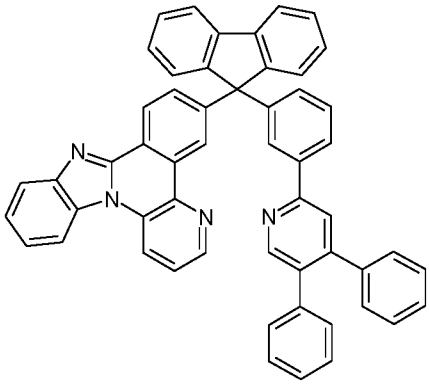
Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 7.0 g (30 mmol) 2-Brombiphenyl [2052-07-5] in 100 ml THF wird tropfenweise mit 12.0 ml (30 mmol) n-Butyllithium (2.5 N in n-Hexan) versetzt und 30 min. nachgerührt. Dann tropft man eine Lösung von 13.5 g (30 mmol) TL1 Stufe A) in 200 ml THF zu, lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 6 h nach. Man

35

- 88 -

5 quencht die Reaktionsmischung durch Zugabe von 10 ml Ethanol, rotiert das Lösungsmittel komplett im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 200 ml Eisessig auf, gibt unter Rühren tropfenweise 1 ml konz. Schwefelsäure zu und rührt 3 h bei 60 °C nach. Dann entfernt man den Eisessig weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in 300 ml Dichlormethan auf und stellt unter Eiskühlung durch Zugabe von 5 Gew.-%iger, wässriger NaOH alkalisch. Man trennt die organische Phase ab, wäscht diese dreimal mit je 200 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, engt die organische Phase komplett ein, nimmt den Rückstand in 300 ml Methanol auf, homogenisiert in der Wärme und rührt dann 12 h nach, wobei das Produkt
 10 kristallisiert. Man saugt das Rohprodukt ab, wäscht es zweimal mit je 30 ml Methanol, trocknet im Vakuum und kristallisiert zweimal aus Toluol : iso-Propanol (5:1) um. Ausbeute: 6.5 g (11 mmol), 37 %; Reinheit: ca. 95 % nach ¹H-NMR.

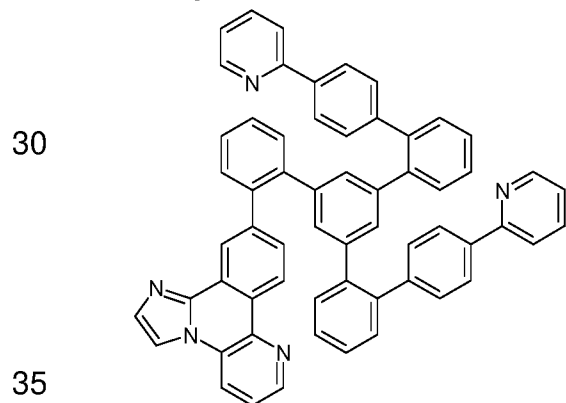
15	Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
20	TL2	 <p>1228276-32-0</p> <p>70728-89-1</p>		19 %
25	TL3	 <p>1228276-32-0</p> <p>126939-18-1</p>		15 %
30				
35				

<p>5</p> <p>10</p>	<p>TL4</p>  <p>1228276-28-4</p>  <p>1246851-76-2</p>		<p>21 %</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>TL5</p>  <p>1228276-28-4</p>  <p>1345015-12-4</p>		<p>20 %</p>

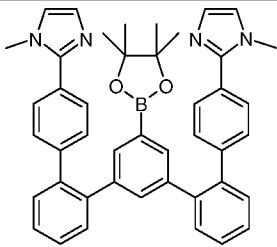
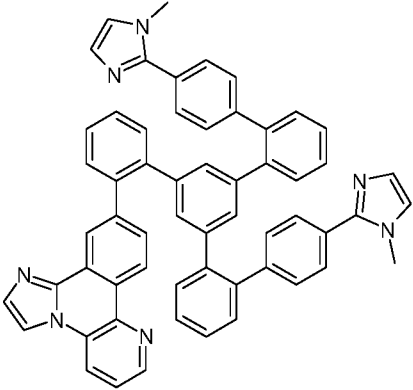
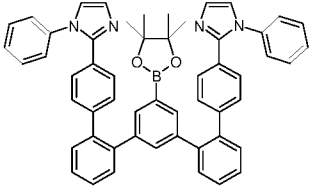
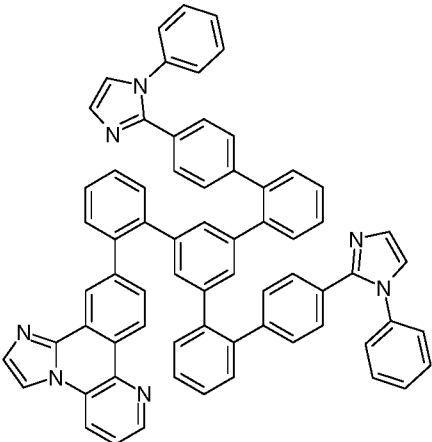
25

2) Synthese der hexadentaten Liganden HL:

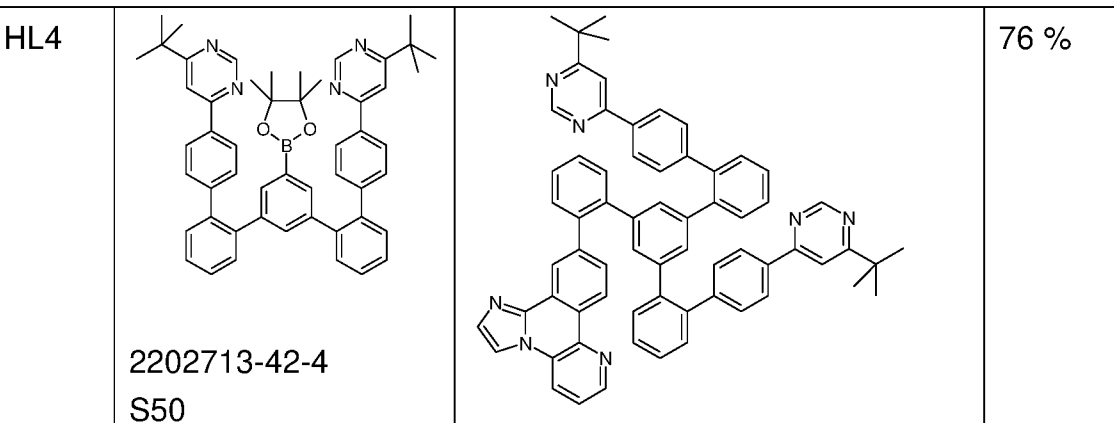
Beispiel HL1:



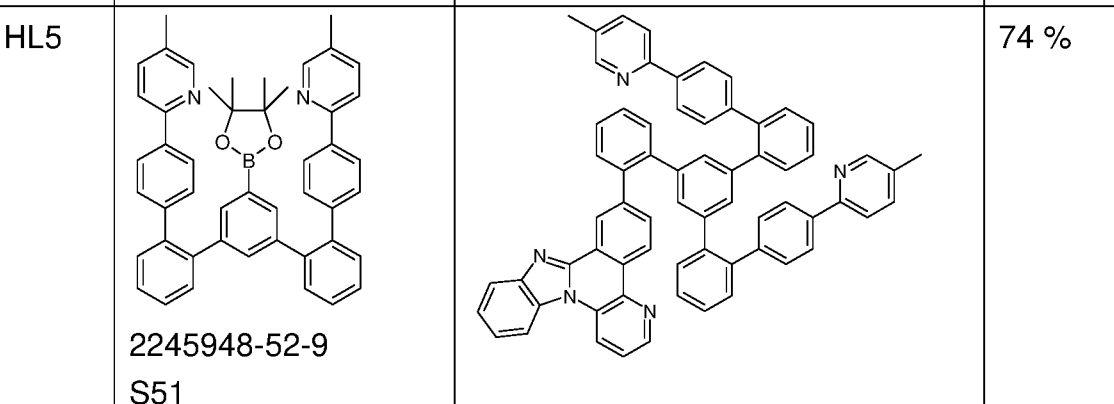
Ein Gemisch aus 66.3 g (100 mmol) 2,2'-[5''-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)[1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl]bis-pyridin [1989597-72-9], 37.4 g (100 mmol) S50, 63.7 g (300 mmol) Trikaliumphosphat, 300 ml Toluol, 150 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 1.64 g (4 mmol) SPhos und dann mit 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und kristallisiert das glasartige Rohprodukt in der Siedehitze aus Acetonitril (~150 ml) und dann ein zweites Mal aus Acetonitril/Ethylacetat um. Ausbeute: 58.1 g (70 mmol), 70 %; Reinheit: ca. 95 %ig nach ¹H-NMR.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
HL2	 2245948-35-8 S50		73 %
HL3	 2245948-36-9 S50		70 %

5

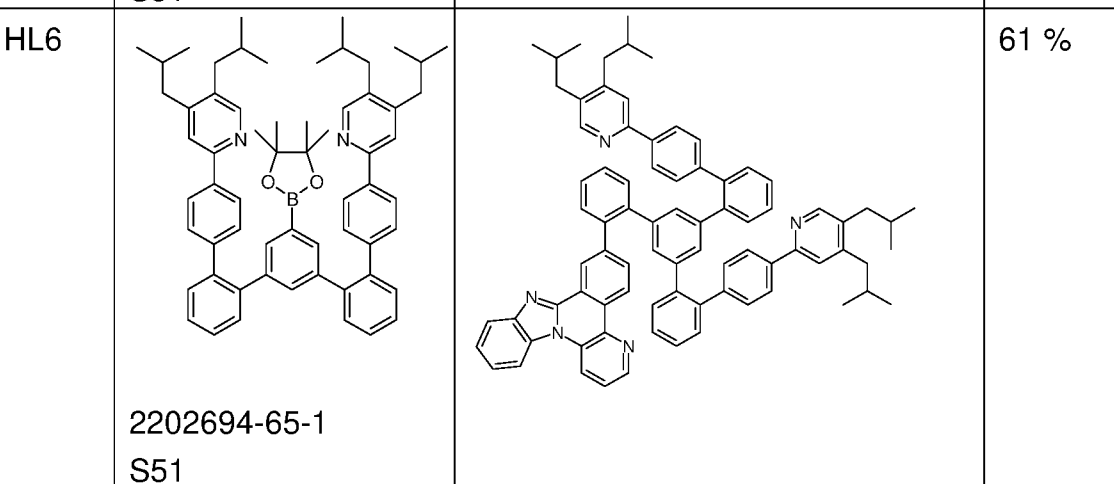


10



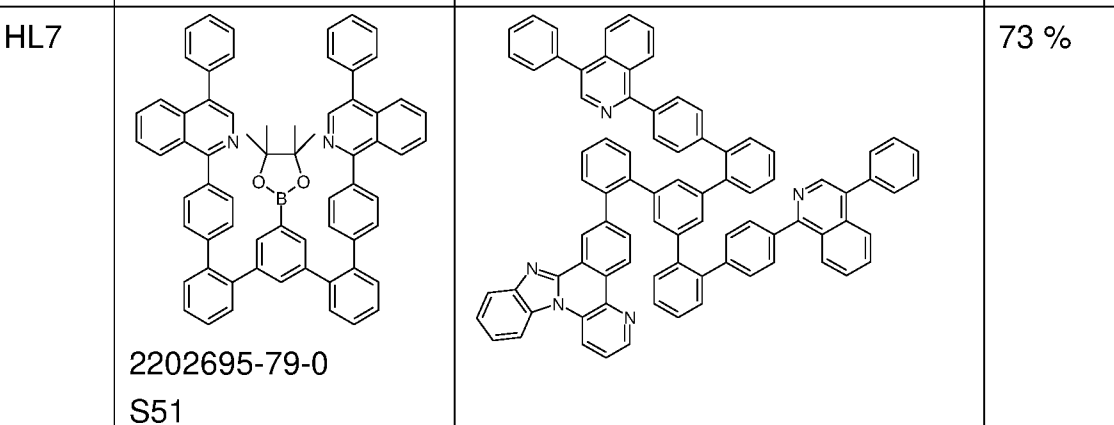
15

20

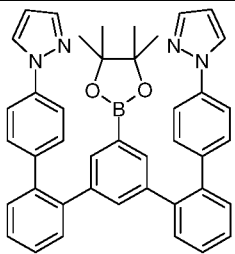
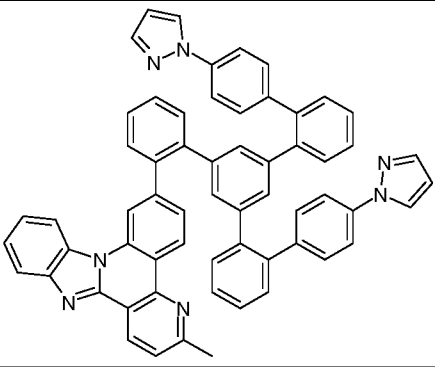
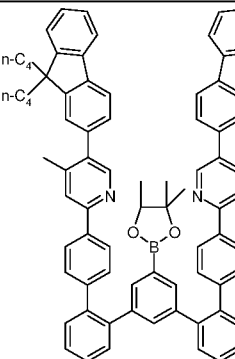
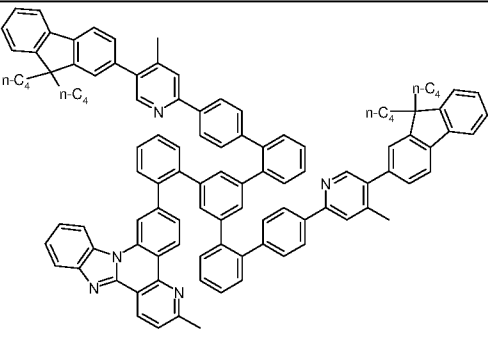
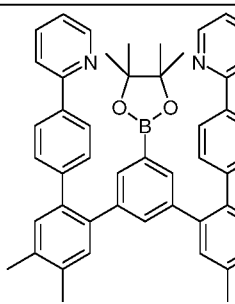
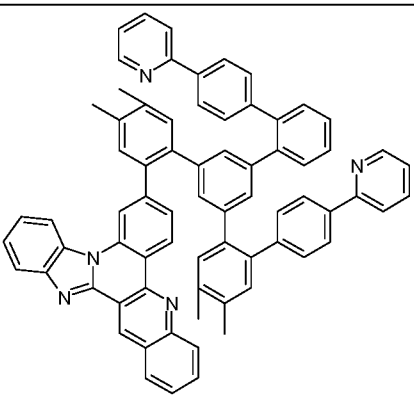


25

30



35

5	<p>HL8</p>  <p>2245948-39-2 S52</p>		70 %
10	<p>HL9</p>  <p>S52</p>		59 %
15	<p>HL10</p>  <p>2202713-29-7 S53</p>		69 %

25

C Synthese der Metallkomplexe:

1) Synthese der homoleptischen Iridium-Komplexe vom Typ IrL₃:

Homoleptische tris-faciale Iridium-Komplexe:

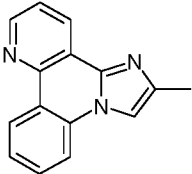
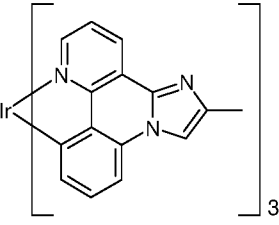
Variante A: Tris-acetylacetonato-iridium(III) als Iridium-Edukt

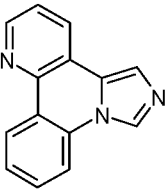
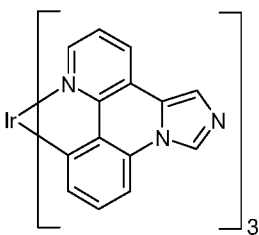
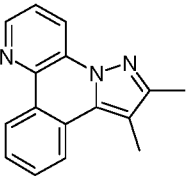
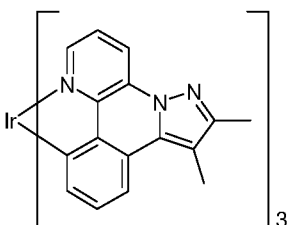
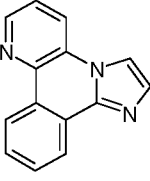
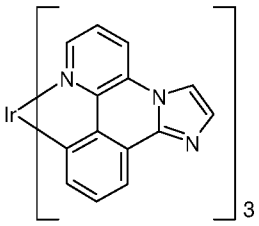
Ein Gemisch aus 10 mmol Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)-iridium (III) [99581-86-9] und 60 mmol des Liganden L wird unter Vakuum (10⁻⁵ mbar) in eine 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Gegebenenfalls wird ein hochsiedendes Alkan, z. B. Octa-

35

- 93 -

decan, zugesetzt. Nach Erkalten (ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck!) wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml des angegebenen Suspensionsmittels 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff ab und trocknet diesen im Vakuum. Der Feststoff wird in Dichlormethan gelöst, auf Isolute SI (Fa. Biotage) aufgezogen und dann mit Dichlormethan an Kieselgel säulenchromatographiert. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Heißextraktion. Der Feststoff wird in einem Heißextraktor auf einem 5 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch Aktivitätsstufe 1) platziert und dann mit dem angegebenen Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml) extrahiert. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metallkomplexes mittels NMR und/oder HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 % wird der Heißextraktionsschritt wiederholt. Ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von 200 – 350 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 320 bis ca. 450 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Bsp.	Ligand L	Ir-Komplex	Reaktionstemp./ Reaktionszeit Suspensions- mittel Extraktionsmittel	Aus- beute
Ir(L1) ₃	 1613217-01-8 L1		240 °C 30 h Acetonitril DCM / Acetonitril 2 / 1 (vv)	16%

5	$\text{Ir}(\text{L}2)_3$  1247031-85-1 L2		230 °C 40 h Acetonitril DCM / Acetonitril 3 / 1 (vv)	24%
10	$\text{Ir}(\text{L}3)_3$  2010992-87-4 L3		240 °C 30 h Ethylacetat DCM / Acetonitril 2 / 1 (vv)	19%
15	$\text{Ir}(\text{L}4)_3$  370884-26-7 L4		230 °C 20 h Acetonitril DCM / Acetonitril 3 / 1 (vv)	12%

2) Synthese der heteroleptischen Iridium-Komplexe vom Typ $\text{L}'_2\text{IrL}$:

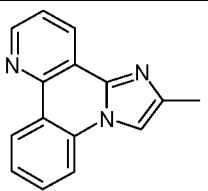
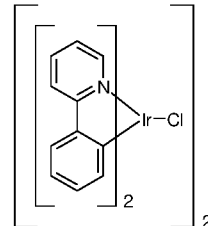
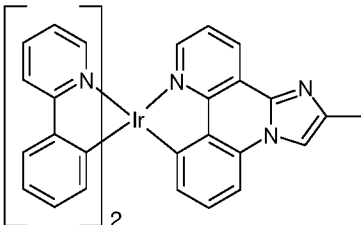
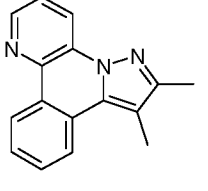
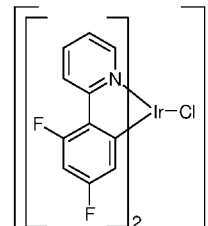
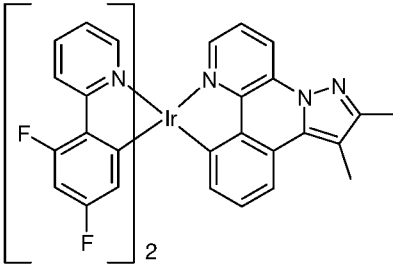
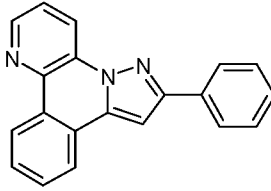
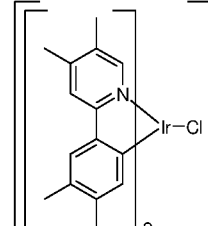
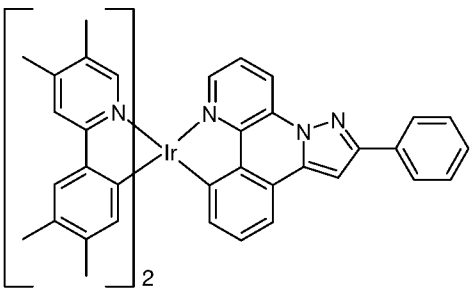
20 Eine gut gerührte Suspension aus 5 mmol des angegebenen Iridium-Eduktes vom Typ $[\text{L}_2\text{IrCl}]_2$, 10 mmol des Liganden L und 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 200 ml 1,2-Dichlormethan wird mit 60 mmol Triethylamin und dann mit 10 mmol Silbertrifluormethansulfonat versetzt und

25 24 h bei 90 °C gerührt. Man filtriert noch warm vom ausgefallenen Silberchlorid über ein vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett ab, wäscht mit etwas 1,2-Dichlorethan nach und engt das Filtrat zur Trockene ein. Anschließend wird das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Dichlormethan, Toluol, Ethylacetat, Aceton, THF, Cyclohexan, n-Heptan, etc. und/oder Mischungen derselben). Die weitere Reinigung erfolgt wie unter

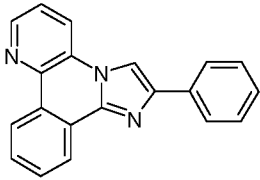
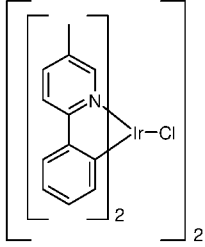
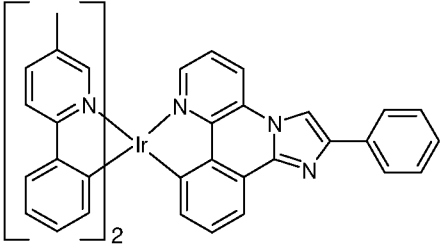
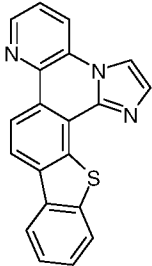
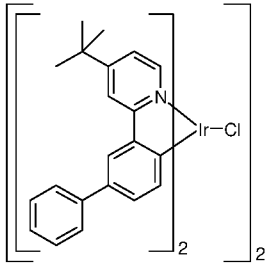
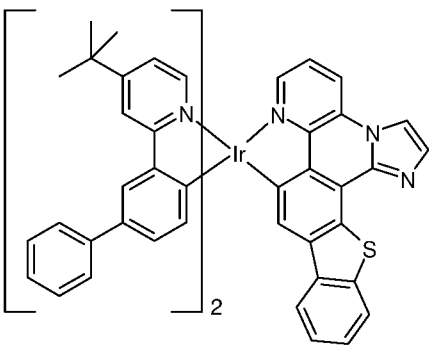
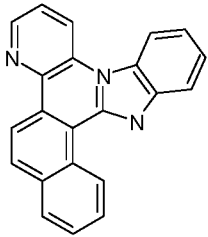
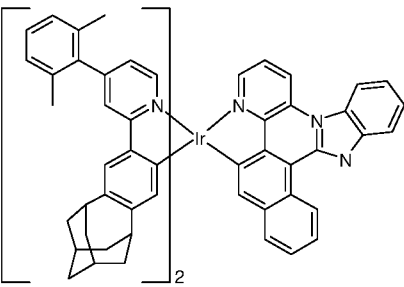
30 1) beschrieben durch wiederholte Heißextraktion und Tempern oder fraktionierte Sublimation im Hochvakuum.

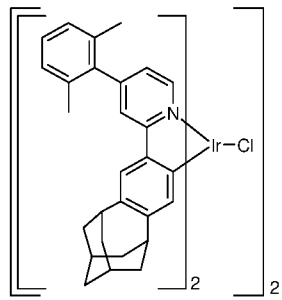
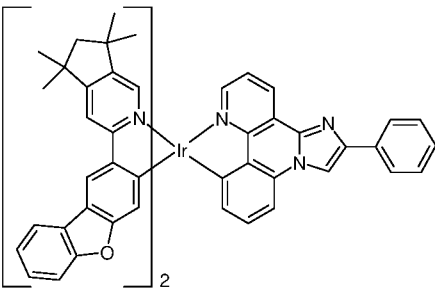
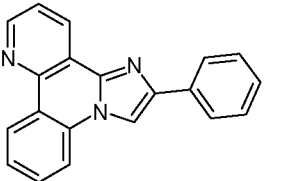
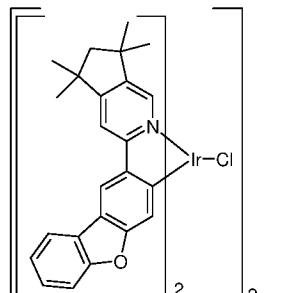
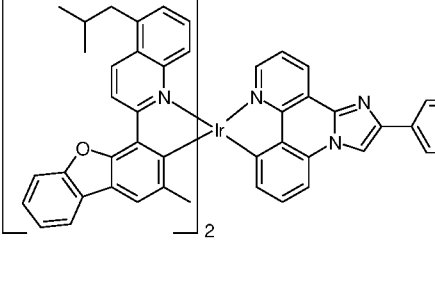
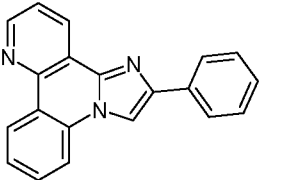
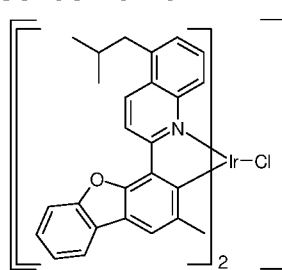
Bsp.	Ligand Iridium-Edukt L	Ir-Komplex	Aus- beute
35			

5
10
15
20
25
30
35

<p>Ir1</p>  <p>1613217-01-8</p>  <p>603109-48-4</p>		<p>32 %</p>
<p>Ir2</p>  <p>2010992-87-4</p>  <p>391611-77-1</p>		<p>29 %</p>
<p>Ir3</p>  <p>259751-02-5</p>  <p>1011724-97-2</p>		<p>34 %</p>

5
10
15
20
25
30
35

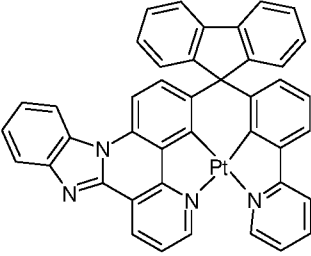
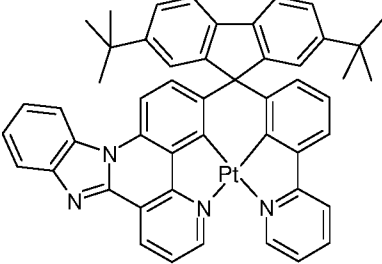
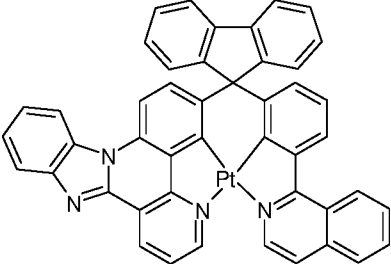
<p>Ir4</p>	 <p>367954-96-9</p>  <p>1216857-33-8</p>	 <p>30 %</p>
<p>Ir5</p>	 <p>2252356-04-8</p>  <p>1528723-21-8</p>	 <p>26 %</p>
<p>Ir6</p>	 <p>1418298-54-0</p>	 <p>31 %</p>

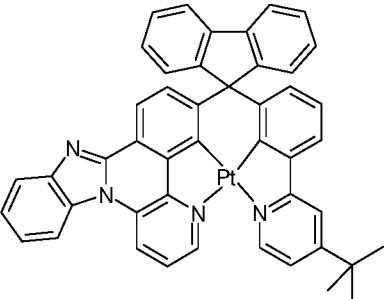
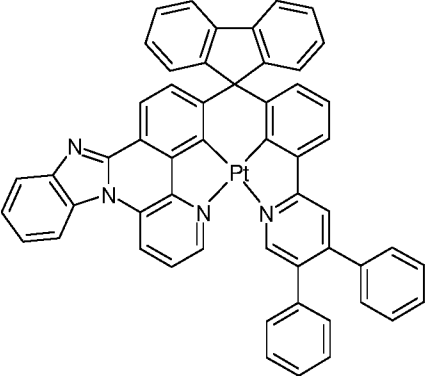
5			
	1801622-72-9		35 %
10			
	367954-97-0		
15			38 %
20	1562423-12-4		
25			
	367954-97-0		
30			
	2226129-26-4		

3) Synthese der Pt-Komplexe mit tetradentaten Liganden vom Typ
Pt(TL):

- 98 -

Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden L, 10 mmol K_2PtCl_4 , 400 mmol Lithiumacetat (wasserfrei) und 200 ml Eisessig wird 60 h im Rührauto-
 klaven auf 150 °C erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von 200 ml Wasser
 saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, rührt diesen zweimal heiß in
 200 ml Ethanol / Wasser (1:1 v/v) aus, saugt ab und wäscht dreimal mit je
 50 ml Ethanol nach. Anschließend wird das Rohprodukt an Kieselgel
 chromatographiert (Laufmittel: Dichlormethan, Toluol, Ethylacetat, Aceton,
 THF, Cyclohexan, n-Heptan, etc. und/oder Mischungen derselben). Die
 weitere Reinigung erfolgt wie unter 1) beschrieben durch wiederholte Heiß-
 extraktion und Tempern oder fraktionierte Sublimation im Hochvakuum.

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
Pt(TL1)	TL1		40 %
Pt(TL2)	TL2		36 %
Pt(TL3)	TL3		39 %

5	Pt(TL4)	TL4		41 %
10	Pt(TL5)	TL5		35 %

15

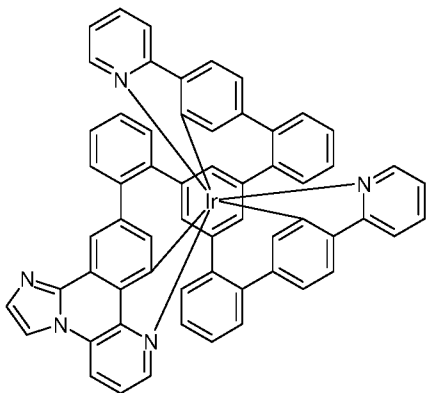
4) Synthese der Iridium-Komplexe mit hexadentaten Liganden vom Typ Ir(HL):

Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden HL, 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 120 g Hydrochinon [123-31-9] werden in einem 1000 mL Zweihalsrundkolben mit einem glasummantelten Magnetrührer vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider (für Medien geringerer Dichte als Wasser) und einem Luftkühler mit Argonüberlagerung versehen. Der Kolben wird in einer Metallheizschale platziert. Die Apparatur wird über die Argonüberlagerung von oben her 15 min. mit Argon gespült, wobei man das Argon aus dem Seitenhals des Zweihalskolbens ausströmen lässt. Über den Seitenhals des Zweihalskolbens führt man ein glasummanteltes Pt-100 Thermoelement in den Kolben ein und platziert das Ende kurz oberhalb des Magnetrührers. Dann wird die Apparatur mit mehreren lockeren Wicklungen von Haushaltsaluminiumfolie thermisch isoliert, wobei die Isolation bis zur Mitte des Steigrohres des Wasserabscheiders geführt wird. Dann wird die Apparatur schnell mit einem Laborheizrührwerk auf 250-255 °C, gemessen am Pt-100 Thermofühler, der in die aufgeschmolzene, gerührte Reaktionsmischung eintaucht, erhitzt. Während der nächsten 2 h wird das Reaktionsgemisch bei 250-255 °C gehalten, wobei wenig Kondensat ab-

35

- 100 -

destilliert und sich im Wasserabscheider sammelt. Nach 2 h lässt man auf 190 °C abkühlen, entfernt die Heizschale und tropft dann 100 ml Ethylenglycol zu. Nach Erkalten auf 100 °C tropft man langsam 400 ml Methanol zu. Die so erhaltene gelbe Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert, der gelbe Feststoff wird dreimal mit 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: quantitativ. Der so erhaltene Feststoff wird in 200-500 ml Dichlormethan gelöst und über ca. 1 kg mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten und am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zugegeben wird. Nach Absaugen, Waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung des orangefarbenen Produkts durch viermalige kontinuierliche Heißextraktion mit Dichlormethan/iso-Propanol 1:1 (vv) und dann viermalige Heißextraktion mit Dichlormethan/Acetonitril (Vorlagemenge jeweils ca. 200 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Über das Verhältnis Dichlormethan (Niedersieder und Gutlöser) : iso-Propanol bzw. Acetonitril (Hochsieder und Schlechtlöser) kann der Verlust in die Mutterlauge eingestellt werden. Typischerweise sollte er 3-6 Gew.-% der eingesetzten Menge betragen. Es können zur Heißextraktion auch andere Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Essigester, Butylacetat, etc. verwendet werden. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum bei $p \sim 10^{-6}$ mbar und $T \sim 350 - 430$ °C fraktioniert sublimiert oder getempert. Reinheit typischerweise > 99.7 %.

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
Ir(HL1)	HL1		55 %

5

10

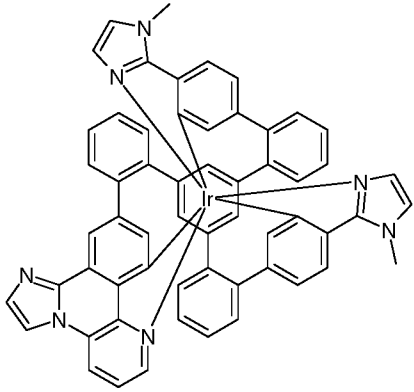
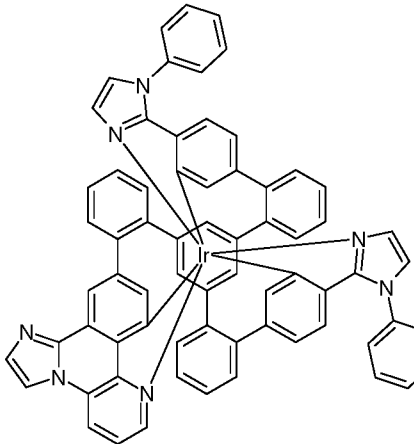
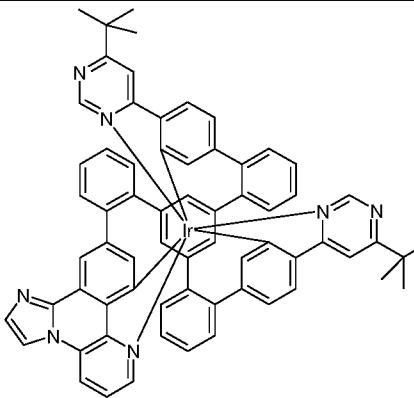
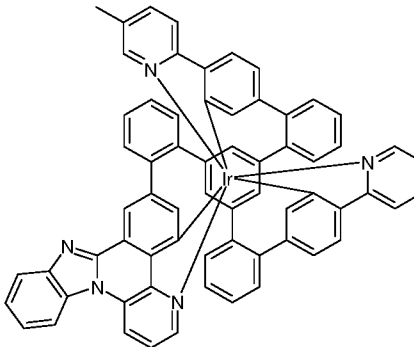
15

20

25

30

35

Ir(HL2)	HL2	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a bipyridine-like ligand (HL2) and two other ligands. The bipyridine ligand consists of two benzene rings connected by a nitrogen-containing bridge. The two other ligands are also bipyridine-like structures with different substituents.</p>	57 %
Ir(HL3)	HL3	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a bipyridine-like ligand (HL3) and two other ligands. The bipyridine ligand has a phenyl group on the nitrogen bridge. The two other ligands are also bipyridine-like structures with phenyl substituents.</p>	48 %
Ir(HL4)	HL4	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a bipyridine-like ligand (HL4) and two other ligands. The bipyridine ligand has a tert-butyl group on the nitrogen bridge. The two other ligands are also bipyridine-like structures with tert-butyl substituents.</p>	56 %
Ir(HL5)	HL5	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a bipyridine-like ligand (HL5) and two other ligands. The bipyridine ligand has a methyl group on the nitrogen bridge. The two other ligands are also bipyridine-like structures with methyl substituents.</p>	53 %

- 102 -

5

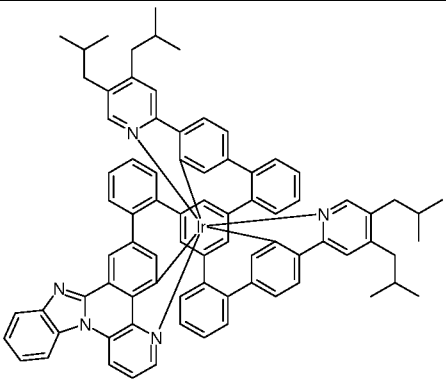
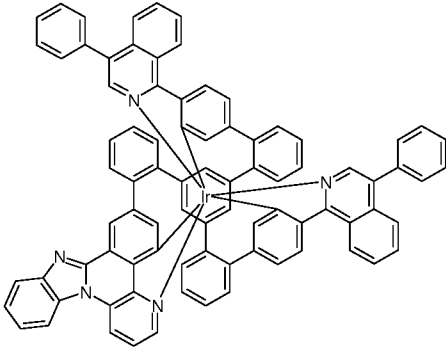
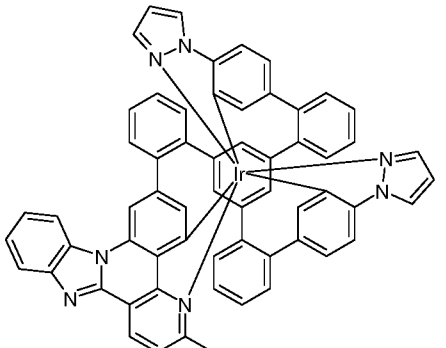
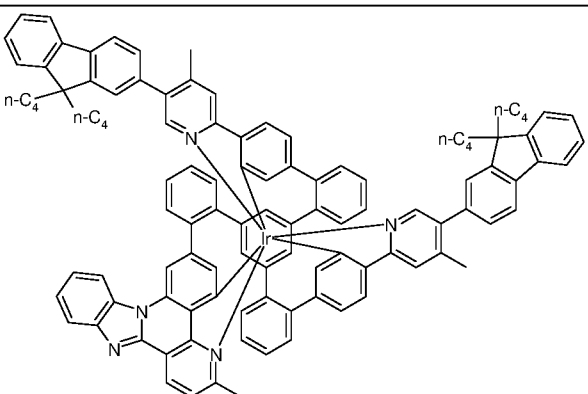
10

15

20

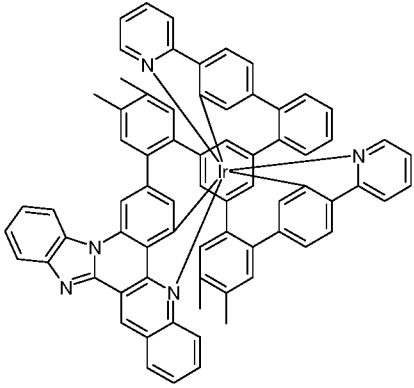
25

30

Ir(HL6)	HL6	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a central terpyridine-like ligand and two additional ligands. One ligand is a 2,2'-bis(isobutyl)pyridine derivative, and the other is a 2,2'-bis(isobutyl)quinoline derivative.</p>	41 %
Ir(HL7)	HL7	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a central terpyridine-like ligand and two additional ligands. One ligand is a 2-phenylpyridine derivative, and the other is a 2-phenylquinoline derivative.</p>	47 %
Ir(HL8)	HL8	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a central terpyridine-like ligand and two additional ligands. One ligand is a 2-imidazolylpyridine derivative, and the other is a 2-imidazolylquinoline derivative.</p>	57 %
Ir(HL9)	HL9	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a central terpyridine-like ligand and two additional ligands. Both additional ligands are 2-(n-butyl)phenylpyridine derivatives, with the n-butyl group labeled as n-C₄.</p>	40 %

35

5

Ir(HL10)	HL10		45 %
----------	------	--	------

10

Beispiel: Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

15

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird. In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 25 Minuten mit UV-Ozon vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP) und innerhalb 30 min. zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert) und anschließend bei 180°C 10 min. lang ausgeheizt. Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

20

25

30

Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht 1 (HIL1) bestehend aus HTM1 dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransport-schicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM1, 220 nm für grüne/gelbe Devices, 110 nm für rote Devices / Lochtransport-schicht 2 (HTL2) / Emissions-schicht (EML) / Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

35

Zunächst werden vakuum-prozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M1:M2:Ir(L1) (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Volumenanteil von 35% und Ir(L1) in einem Volumenanteil von 10% in der Schicht vorliegen. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 4 gezeigt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Als Lebensdauer LD50 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit einer Starthelligkeit von 1000 cd/m² auf 50% der Startleuchtdichte abgesunken ist.

Die OLEDs können initial auch bei anderen Startleuchtdichten betrieben werden. Die Werte für die Lebensdauer können dann mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs einsetzen. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL2 Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
10 D1	HTM2 10 nm	M1:M9:Ir(L1) ₃ (55%:30%:15%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM2 10 nm	M1:M9: Ir(L2) ₃ (55%:30%:15%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15 D3	HTM2 10 nm	M1:M2: Ir(L3) ₃ (55%:30%:15%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM2 10 nm	M1:M2: Ir(L4) ₃ (55%:30%:15%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20 D5	HTM2 10 nm	M1:M9:Ir1 (55%:35%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D6	HTM2 10 nm	M1:M9:Ir2 (55%:35%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25 D7	HTM2 10 nm	M1:M2: Ir3 (55%:35%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D8	HTM2 10 nm	M1:M2: Ir4 (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30 D9	HTM2 10 nm	M1:M7: Pt(TL1) (40%:40%:20%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35				

5	D10	HTM2 10 nm	M1:M9: Pt(TL2) (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D11	HTM2 10 nm	M6: Pt(TL3) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D12	HTM2 10 nm	M1:M2: Pt(TL4) (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D13	HTM2 10 nm	M1:M9: Ir(HL1) (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D14	HTM2 10 nm	M1:M7: Ir(HL2) (40%:40%:20%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D15	HTM2 10 nm	M1:M9: Ir(HL4) (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D16	HTM2 10 nm	M1:M9: Ir(HL5) (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D17	HTM2 10 nm	M1:M8: Ir(HL8) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D18	HTM2 10 nm	M6: Ir(HL10) (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
D1	16.3	3.3	0.19/0.41	10000
D2	17.0	3.2	0.22/0.43	15000
D3	20.0	3.2	0.29/0.61	200000
D4	20.5	3.3	0.33/0.62	220000

- 107 -

D5	17.0	3.3	0.24/0.46	20000
D6	15.8	3.3	0.20/0.42	15000
D7	20.1	3.3	0.30/0.62	230000
D8	20.6	3.1	0.33/0.63	210000
D9	20.2	3.6	0.31/0.62	200000
D10	19.9	3.3	0.31/0.61	190000
D11	18.0	3.2	0.65/0.34	300000
D12	20.4	3.3	0.37/0.59	250000
D13	20.1	3.3	0.38/0.58	260000
D14	19.5	3.2	0.34/0.61	220000
D15	18.8	3.3	0.42/0.57	210000
D16	18.4	3.4	0.41/0.56	260000
D17	17.2	3.6	0.29/0.62	---
D18	16.7	3.2	0.66/0.34	300000

Lösungs-prozessierte Devices:

A: Aus niedermolekularen löslichen Funktionsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / Lochinjektionsschicht (60 nm) / Interlayer (20 nm) / Emissionsschicht (60 nm) / Lochblockierschicht (10 nm) / Elektronentransportschicht (40 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum eine 20 nm Lochinjektionsschicht durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab. Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate 30 Minuten bei 200 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient dem Lochtransport, in

diesem Fall wird HL-X von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen

5 Triplettemitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 60 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices vom Typ1 enthalten eine Emissionsschicht

10 aus M4:M5:IrL (20%:58%:22%), die vom Typ2 enthalten eine Emissionsschicht aus M4:M5:IrLa:IrLb (30%:34%:29%:7%), d. h. sie enthalten zwei verschiedene Ir-Komplexe. Dabei bezeichnen die Prozentangaben bei den aus Lösung prozessierten Materialien Gew.-%. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert

15 und 10 min. bei 160 °C ausgeheizt. Darüber wird die Lochblockierschicht (10 nm ETM1) und die Elektronentransportschicht (40 nm ETM1 (50%) / ETM2 (50%)) aufgedampft (Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar). Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreines Metall von Aldrich) aufgedampft. Um das Device vor

20 Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert. Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen. Als Lebensdauer LD50 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit einer Starthelligkeit von 1000 cd/m² auf 50% der Startleuchtdichte absinkt.

25

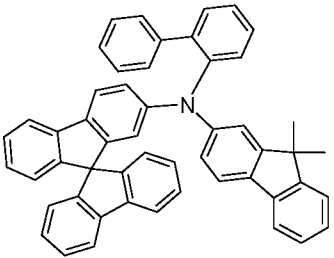
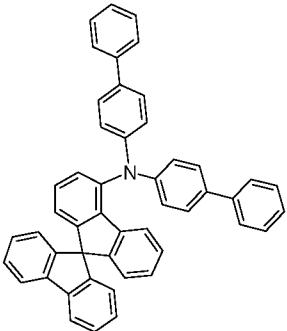
30

35

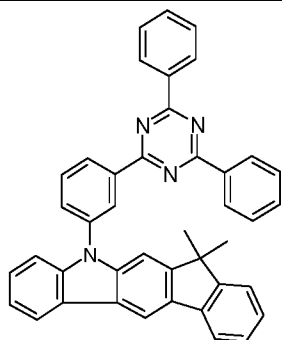
Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²	
5	Sol-D1	Ir5 Typ1	16.6	4.3	0.40/0.56	170000
	Sol-D2	Ir6 Typ1	17.3	4.5	0.46/0.52	210000
10	Sol-D3	Ir7 Typ1	19.0	4.5	0.40/0.58	200000
	Sol-D4	Ir5 Ir8 Typ2	18.1	4.2	0.66/0.34	260000
15	Sol-D5	Pt(TL5) Typ1	17.8	4.6	0.43/0.55	290000
	Sol-D6	Ir(HL3) Typ1	16.8	4.5	0.33/0.61	220000
	Sol-D7	Ir(HL6) Typ1	17.4	4.5	0.43/0.55	250000
20	Sol-D8	Ir(HL6) Ir(HL7) Typ2	16.8	4.2	0.66/0.34	250000
25	Sol-D9	Ir(HL9) Typ1	17.8	4.5	0.36/0.60	220000

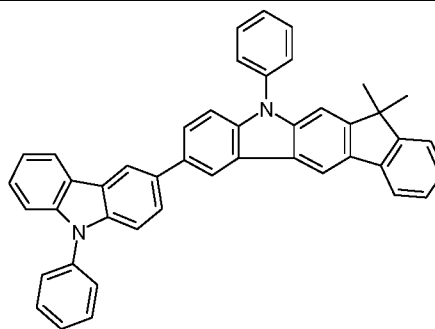
Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien

30	 <p>HTM1 [136463-07-5]</p>	 <p>HTM2 [1450933-43-3]</p>
35		

5

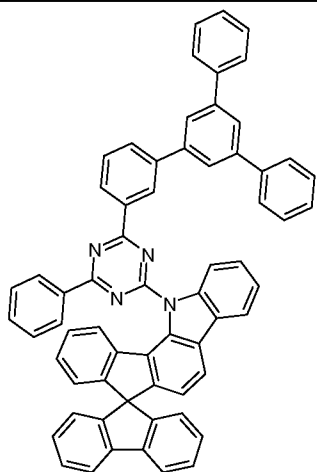


M1
[1257248-13-7]



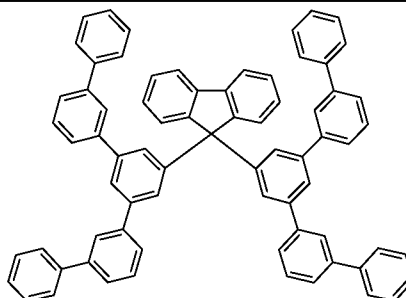
M2
[1357150-54-9]

10



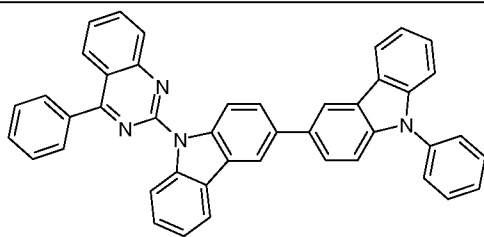
15

M4
1616231-60-7



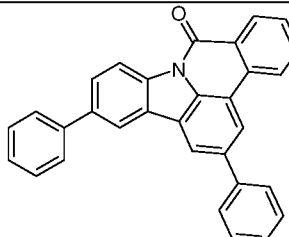
M5
1246496-85-4

20



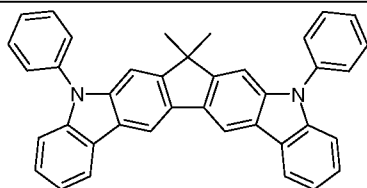
25

M6
1398395-92-0

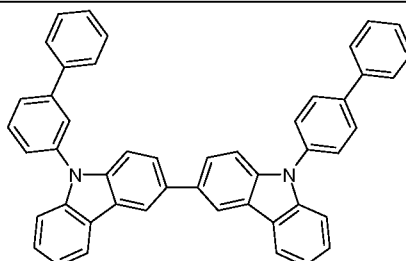


M7
1915695-76-5

30



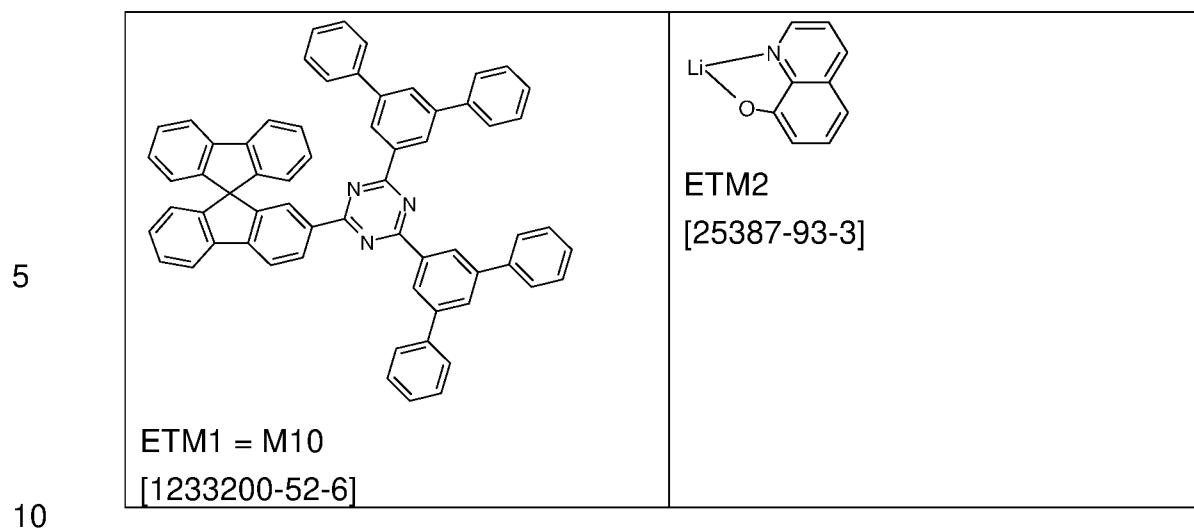
M8
1257248-72-8



M9
1643479-47-3

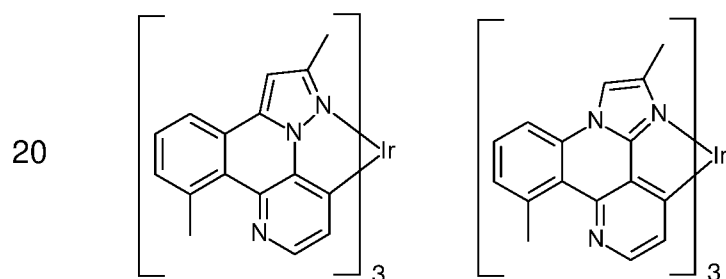
35

- 111 -



Vergleich mit dem Stand der Technik

Die nachfolgend abgebildeten Komplexe, die einen ähnlichen Liganden wie die erfindungsgemäßen Komplexe aufweisen, wobei die Liganden hier über den Fünfring und einen Sechsring anstatt erfindungsgemäß über zwei Sechsringe koordinieren, sind aus US 2012/0153816 bekannt.



Dabei sind für beide Komplexe CIE-Farbkoordinaten von CIE x/y 0.19 / 0.28 angegeben. Die Komplexe, die über einen Fünf- und einen Sechsring an das Iridium koordinieren, zeigen somit blaue Emission, während die erfindungsgemäßen Komplexe grüne, gelbe oder rote Emission zeigen.

30

35

Patentansprüche

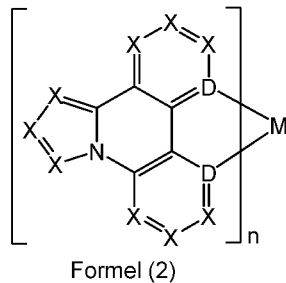
1. Verbindung gemäß Formel (1),



5

enthaltend eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2):

10



15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist Iridium oder Platin;

D ist C oder N, wobei ein D für C steht und das andere D für N steht;

20

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

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OR^1 , SR^1 , $COOR^1$, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

35

- 113 -

dabei können zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , OR^2 , SR^2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in der Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

20 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Ligand;

30 n ist 1, 2 oder 3;

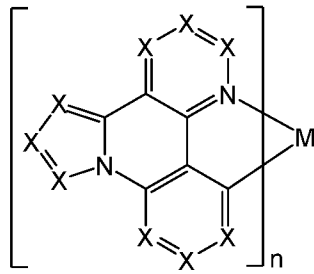
m ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

35 dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine Einfachbindung oder eine bivalente oder trivalente Brücke ver-

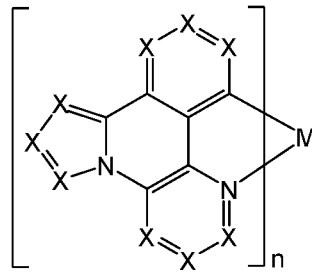
knüpft sein und so ein tridentates, tetradentates, pentadentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit der Formel (2) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formel (3) oder (4),

5



Formel (3)



Formel (4)

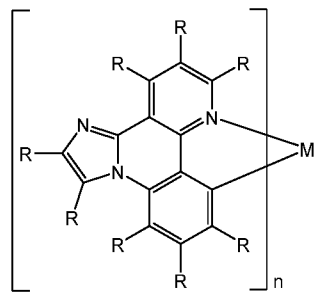
10

15

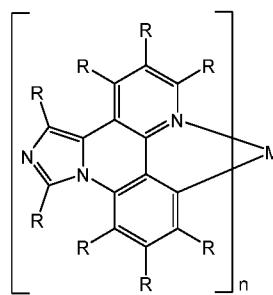
wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen aufweisen, wie in Anspruch 1 beschrieben.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit der Formel (2) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (3a) bis (3f) und (4a) bis (4f),

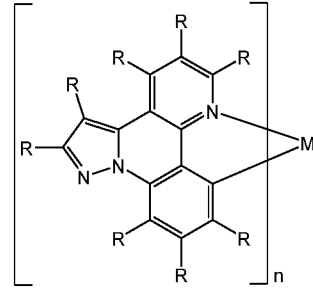
20



Formel (3a)



Formel (3b)



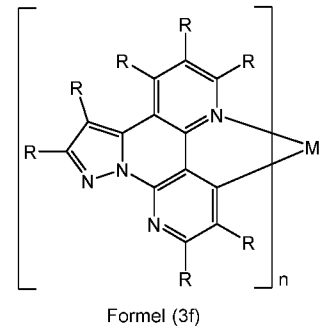
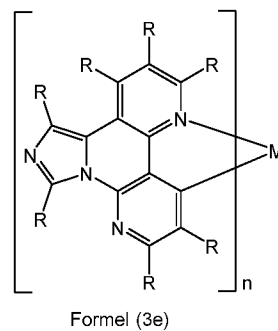
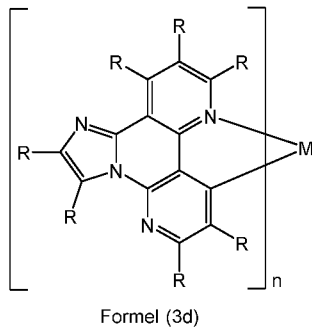
Formel (3c)

25

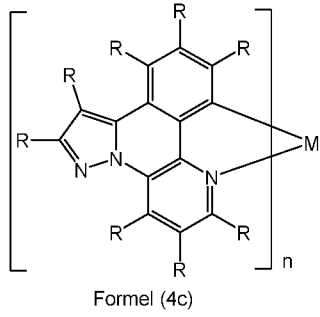
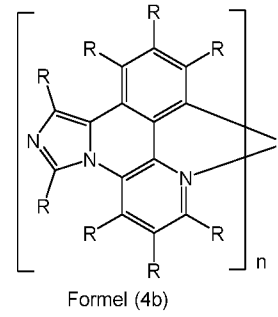
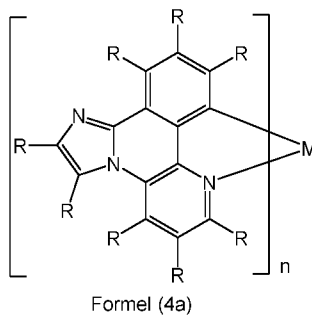
30

35

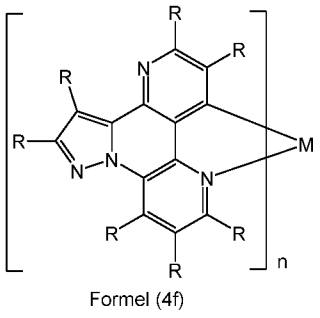
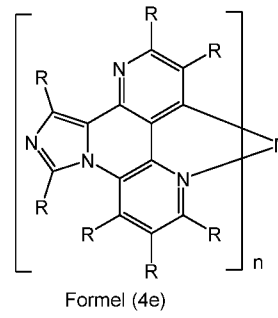
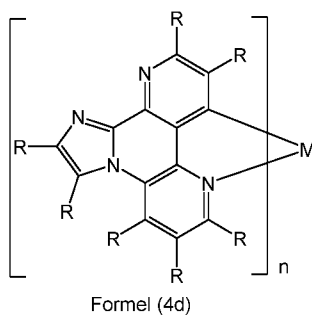
5



10



15



20

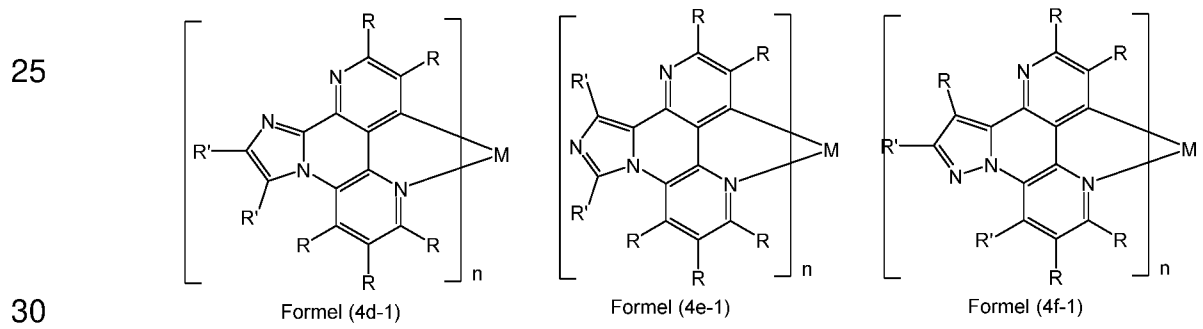
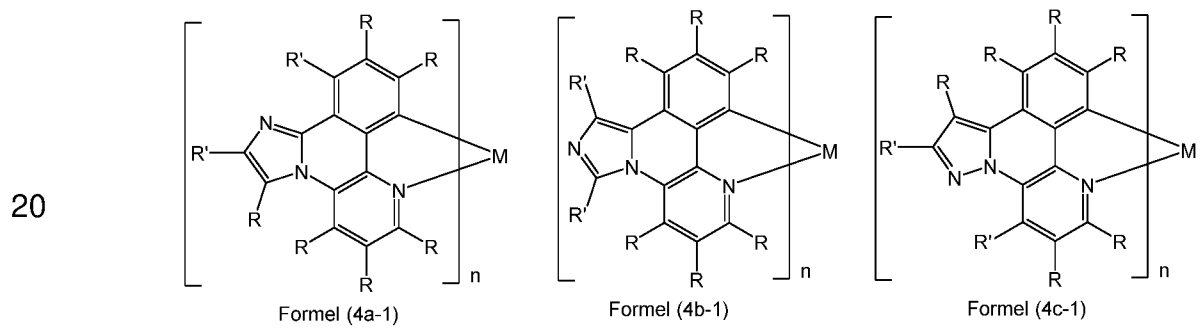
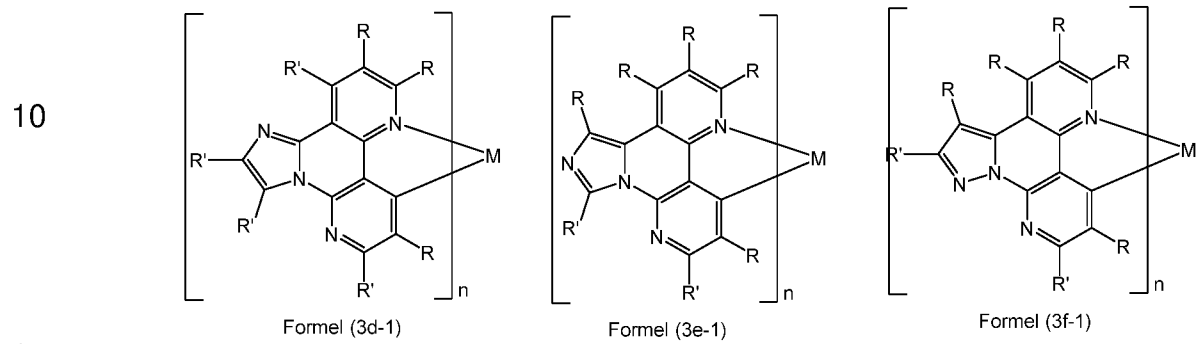
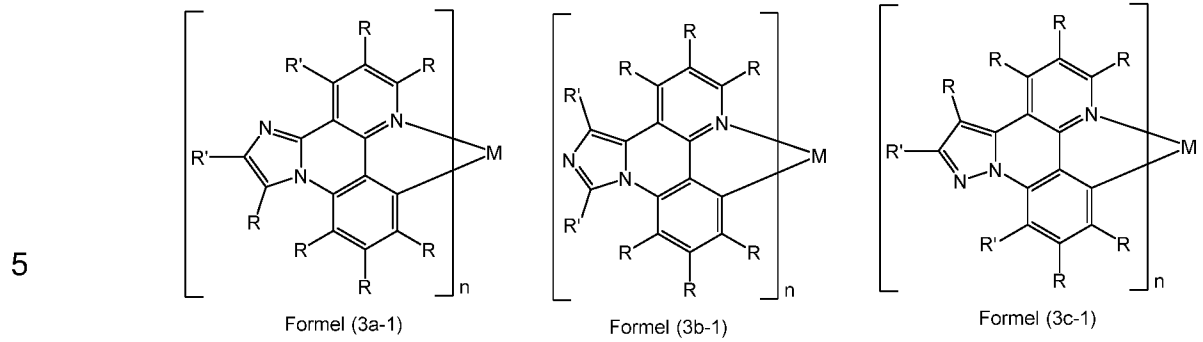
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

25

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit der Formel (2) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (3a-1) bis (4f-1),

30

35

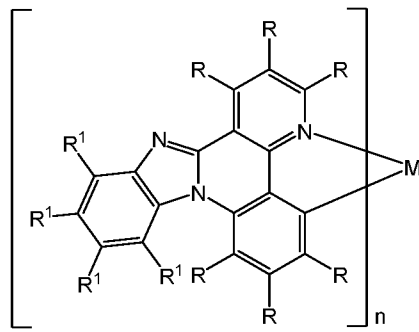


25

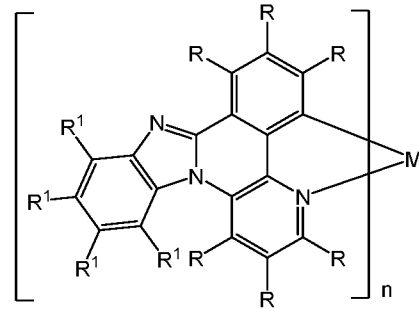
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1
 genannten Bedeutungen aufweisen und R' die gleichen Bedeutungen
 aufweist wie R, wobei mindestens ein Substituent R' ungleich H oder D
 30 ist.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit der Formel (2) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (3a-2) bis (4a-6),

5



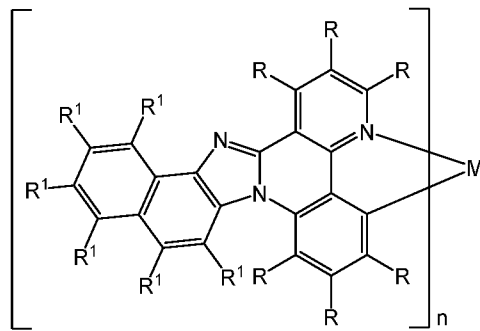
Formel (3a-2)



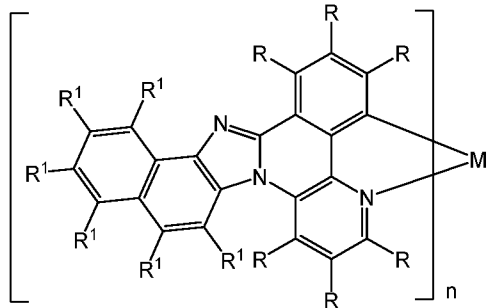
Formel (4a-2)

10

15



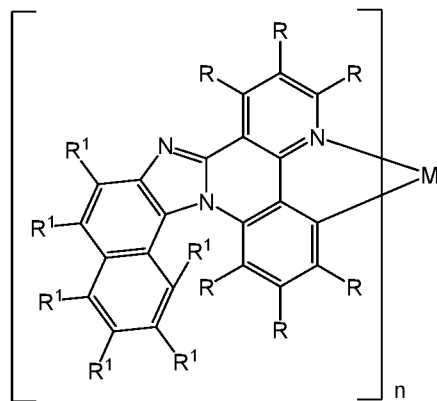
Formel (3a-3)



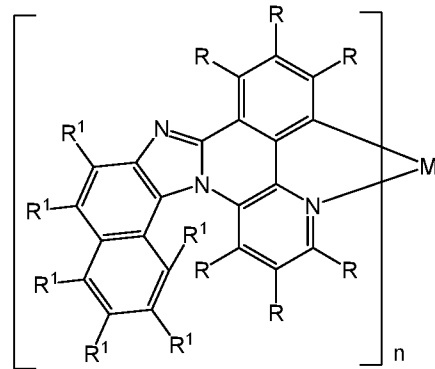
Formel (4a-3)

20

25



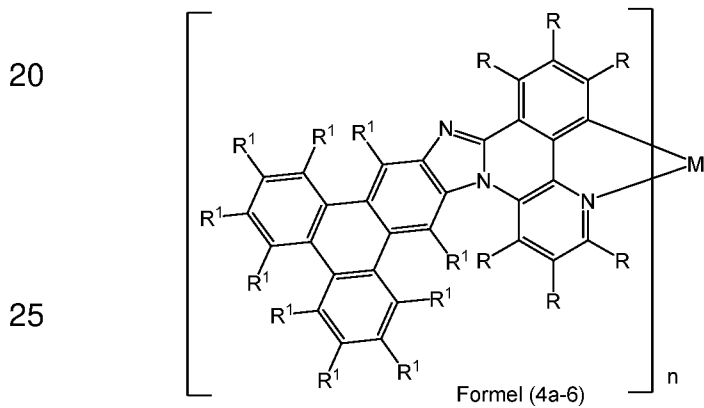
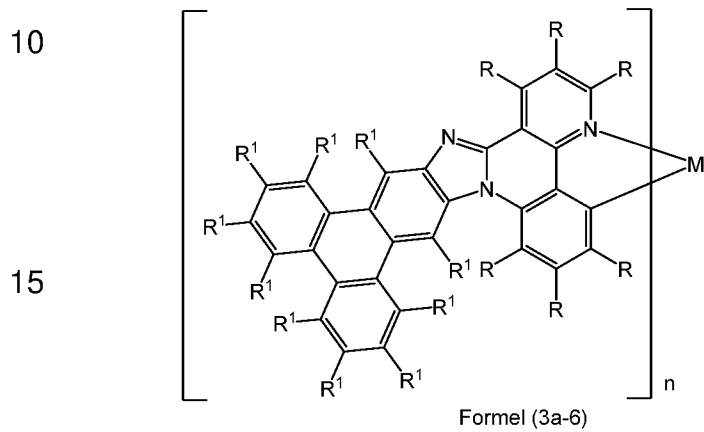
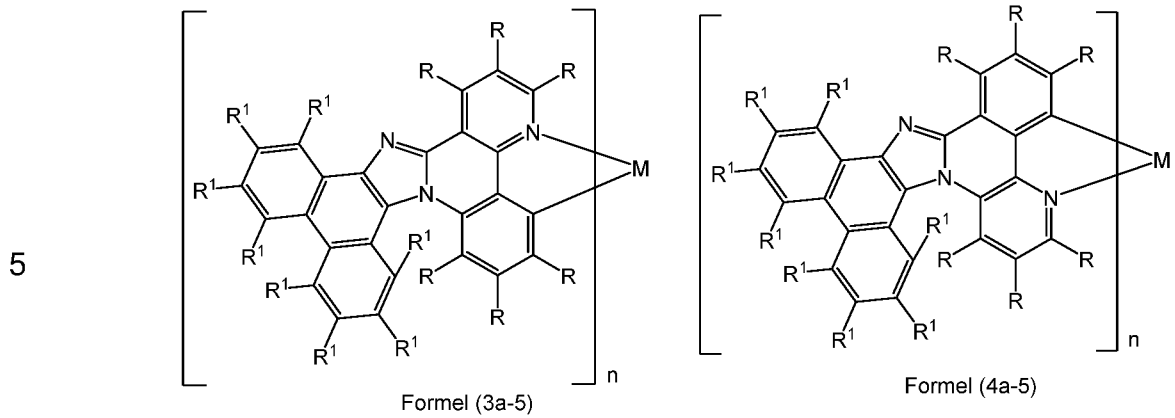
Formel (3a-4)



Formel (4a-4)

30

35



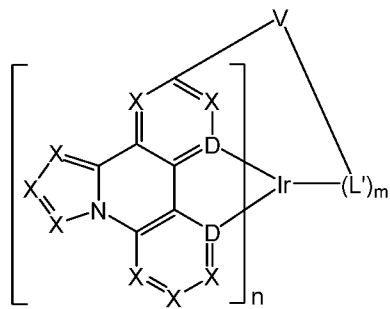
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1
genannten Bedeutungen aufweisen.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass R bei jedem Auftreten gleich oder ver-
schieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I,
N(R¹)₂, CN, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis
10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder

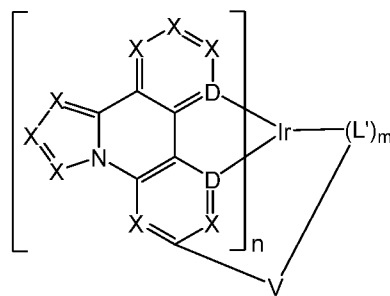
- 119 -

einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden.

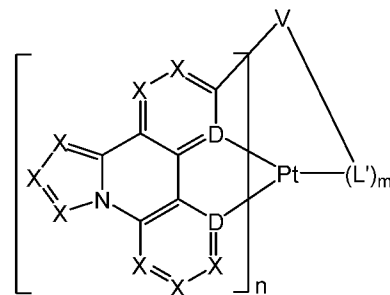
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus den Strukturen der Formeln (12) bis (15),



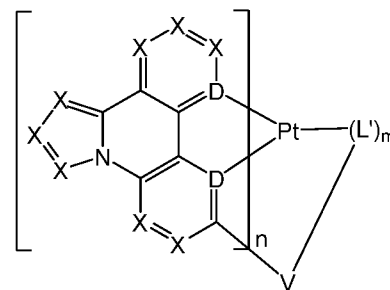
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

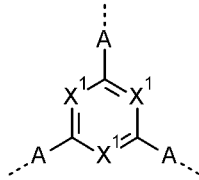
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

30

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass V in den Verbindungen der Formeln (12) und (13) eine Gruppe der Formel (26) darstellt, wobei die gestrichelten Bindungen die Position der Verknüpfung der Teilliganden L und L' darstellen,

35

- 120 -



Formel (26) ;

5

wobei gilt:

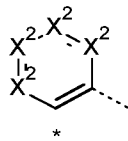
X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

10

X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2-CR_2 , CR_2-O , CR_2-NR , $C(=O)-O$, $C(=O)-NR$ oder eine Gruppe der folgenden Formel (27):

15



Formel (27)

20

wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden L bzw. L' an diese Struktur darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (27) mit der zentralen trivalenten Aryl- bzw. Heteroarylgruppe darstellt.

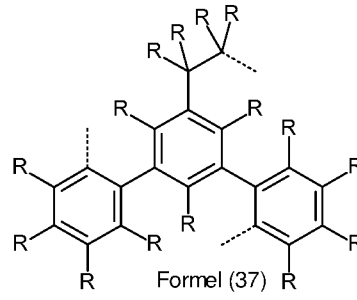
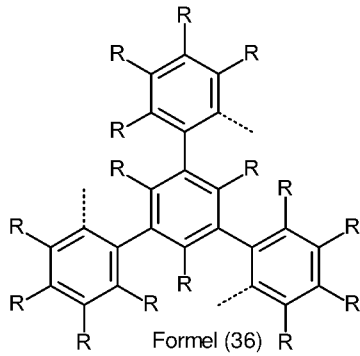
25

9. Verbindung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass V in den Verbindungen der Formeln (12) und (13) eine Struktur gemäß einer der Formeln (36) bis (39) darstellt,

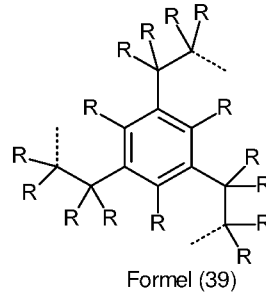
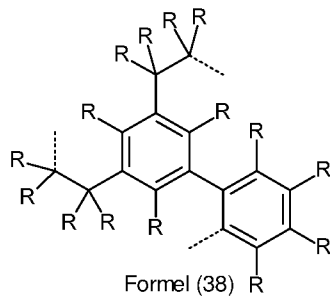
30

35

5



10



15

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

20

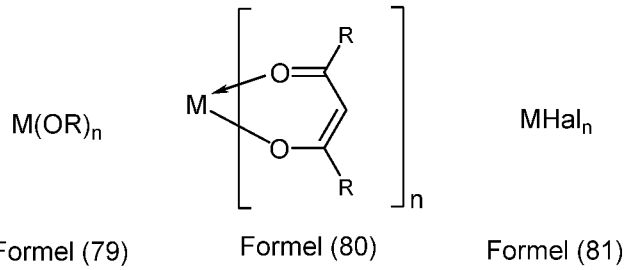
10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass L' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bidentater monoanionischer Ligand ist.

25

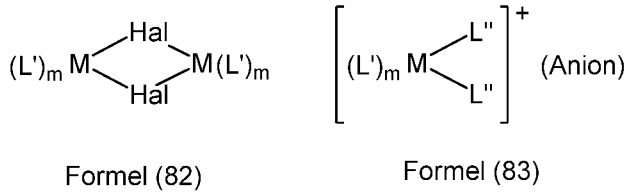
11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung der freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel (79), mit Metallketoketonaten der Formel (80), mit Metallhalogeniden der Formel (81), mit dimeren Metallkomplexen der Formel (82) oder mit Metallkomplexen der Formel (83),

30

35



5



10

wobei die Symbole M, m, n und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, Hal = F, Cl, Br oder I ist, L'' für einen Alkohol oder ein Nitril steht und (Anion) ein nicht-kordinierendes Anion ist.

15

12. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens eine weitere Verbindung und/oder mindestens ein Lösemittel.

20

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in einer elektronischen Vorrichtung.

14. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

25

15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt wird.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/060368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07F 15/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 51/50</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F; H01L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2018337344 A1 (LIN CHUN [US] ET AL) 22 November 2018 (2018-11-22) page 402 - page 406 claims	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 17 April 2020		Date of mailing of the international search report 30 April 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Diederens, Jeroen Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/060368

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018337344	A1	22 November 2018	KR	20180127234	A	28 November 2018
				US	2018337344	A1	22 November 2018
.....							

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/060368

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F15/00 H01L51/50
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F H01L

Recherchierte, 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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2018/337344 A1 (LIN CHUN [US] ET AL) 22. November 2018 (2018-11-22) Seite 402 - Seite 406 Ansprüche -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "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)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "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
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. April 2020	30/04/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Diederens, Jeroen
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/060368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2018337344	A1	KR 20180127234 A	28-11-2018
		US 2018337344 A1	22-11-2018
