

(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  
15. Juni 2006 (15.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/061182 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**H01L 51/30** (2006.01) **C07F 19/00** (2006.01)  
**C07F 15/00** (2006.01) **C09K 11/06** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013044

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Dezember 2005 (06.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

04029182.5 9. Dezember 2004 (09.12.2004) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STÖSSEL,**  
**Philipp** [DE/DE]; Hortensienring 17, 65929 Frank-  
furt (DE). **FORTTE, Rocco** [DE/DE]; Lärchenstrasse  
5, 65933 Frankfurt (DE). **PARHAM, Amir** [DE/DE];  
Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt (DE). **VEST-**  
**WEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34630  
Gilsberg (DE). **HEIL, Holger** [DE/DE]; Weinbergstr.  
49, 64285 Darmstadt (DE).

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

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

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

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: METAL COMPLEXES AND THEIR USE AS THE EMITTING CONSTITUENT IN ELECTRONIC COMPONENTS,  
IN PARTICULAR IN ELECTROLUMINESCENT DISPLAY DEVICES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE UND DEREN VERWENDUNG ALS DIE EMITTIERENDE KOMPONENTE IN  
ELEKTRONISCHEN BAUTEILEN, BESONDERS IN ELEKTROLUMINESZENTEN ANZEIGEVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel metal complexes. Compounds of this type can be used as functional materials in a  
wide range of different applications in the electronics industry. The inventive compounds are defined as per the formulae (1) and  
(1a).

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



WO 2006/061182 A1

## METALLKOMPLEXE UND DEREN VERWENDUNG ALS DIE EMITTIERENDE KOMPONENTE IN ELEKTRONISCHEN BAUTEILEN, BESONDERS IN ELEKTROLUMINESZENTEN ANZEIGEVORRICHTUNGEN

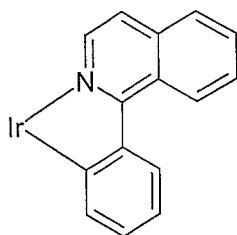
## Beschreibung

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

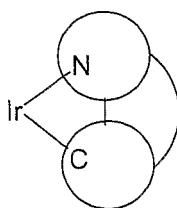
Metallorganische Verbindungen, speziell Verbindungen der  $d^8$ -Metalle, werden in naher Zukunft in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Materialien finden, z. B. in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Der allgemeine Aufbau solcher Vorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Bei den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer und die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung.

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer und eine hohe thermische Stabilität zu nennen.

Allerdings gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen. Dies gilt insbesondere auch für den Triplettmitter selbst. Aus der Literatur sind rote Emittier auf der Basis von Metallkomplexen bekannt (z. B. US 2003/0068526, WO 2003/000661), die an Iridium koordinierte 1-Phenylisochinolin-Liganden als Teilstrukturen gemäß Formel A und Formel B enthalten. Dabei unterscheiden sich die gezeigten Teilstrukturen durch die Abwesenheit (Formel A) bzw. Anwesenheit (Formel B) einer Brücke zwischen dem Phenyl- und dem Isochinolin-Ring, die 2 - 20 Alkylkohlenstoffatome enthält, die gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sein können.



Formel A



Formel B

) = Brücke enthaltend  
2 - 20 Alkyl-C-Atome

Verbindungen dieses Typs eignen sich als rote Emittier, weisen jedoch in der Praxis einige entscheidende Schwachpunkte auf, welche den technischen Einsatz dieser Verbindungen als unwahrscheinlich erscheinen lassen:

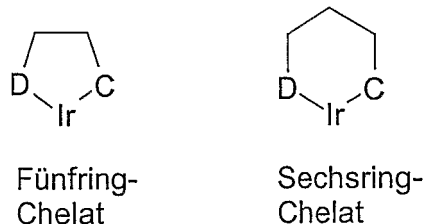
1. Ein entscheidender Mangel ist die geringe thermische Stabilität der oben beschriebenen Verbindungen. So kann zum Beispiel der homoleptische Komplex *fac*-Tris(1-phenylisochinolin-C<sup>2</sup>,N)iridium(III) (allgemein Ir(piq)<sub>3</sub> genannt) nicht unzersetzt sublimiert werden. Selbst unter typischen Hochvakuumbedingungen ( $p < 10^{-7}$  mbar) beobachtet man eine erhebliche Zersetzung dieser Verbindung, wobei neben einer iridiumhaltigen Asche, die ca. 30 Gew.% der eingesetzten Menge an Ir(piq)<sub>3</sub> ausmacht, die Freisetzung von 1-Phenylisochinolin und anderen niedermolekularen Verbindungen nachgewiesen werden kann. Diese thermische Zersetzung führt zu einer wenig reproduzierbaren Device-Charakteristik, wobei die Lebensdauer besonders negativ betroffen ist. Auch bei der Reinigung der Metallkomplexe durch Sublimation wäre es wünschenswert, temperaturstabilere Komplexe zur Verfügung zu haben, da die Zersetzung zu großen Verlusten der Komplexe führt.
2. Die operative Lebensdauer ist allgemein noch zu gering, was der Einführung von phosphoreszierenden OLEDs in hochwertigen und langlebigen Vorrichtungen entgegensteht.
3. Die Komplexe besitzen häufig nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln, was eine effiziente Reinigung durch Umkristallisation oder Chromatographie stark erschwert oder verhindert. Dies gilt insbesondere für die Reinigung größerer Mengen, wie sie in der Displayfertigung benötigt werden.
4. Die Komplexe sind - vor allem in Lösung - sehr oxidationsempfindlich. Gegebenenfalls müssen die Reinigung, die Lagerung, der Transport und die Verarbeitung dieser Verbindungen unter Inertgas erfolgen, was technisch sehr aufwändig ist und dadurch einen deutlichen Nachteil darstellt.

Besonders eine gleichzeitige Verbesserung der Lebensdauer und der thermischen Stabilität der Komplexe wäre vorteilhaft. Es besteht daher der Bedarf an Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen, den bekannten Metallkomplexen jedoch in Bezug auf Effizienz und Emissionsfarbe mindestens gleichwertig sind.

Komplexe mit verbesserter thermischer Stabilität sind in WO 04/081017 beschrieben. Jedoch ist die Ligandensynthese dieser Komplexe sehr aufwändig, so dass Komplexe mit

leichter zugänglichen Liganden und weiterhin guten elektro-optischen Eigenschaften und hoher thermischer Stabilität vorteilhaft wären.

Überraschend wurde nun gefunden, dass bestimmte neue Verbindungen, die statt des allgemein und auch in den oben abgebildeten Verbindungen verwendeten Fünfring-Chelates ein Sechsring-Chelat verwenden, ausgezeichnete Eigenschaften als Triplettmitter in OLEDs besitzen. Zur Erläuterung ist im Folgenden ein Iridium-Fünfring-Chelat und ein Iridium-Sechsring-Chelat abgebildet, wobei D ein koordinierendes Atom, beispielsweise Stickstoff, darstellt und C wie üblich für Kohlenstoff steht:



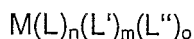
Metallkomplexe, die Sechsring- und Siebenring-Chelate für die Verwendung in OLEDs aufweisen, sind teilweise bereits in der Literatur beschrieben:

So werden in EP 1211257 Metallkomplexe beschrieben, die zwischen dem Phenyl- und dem Pyridinring eine nicht-konjugierte Einheit X enthalten, beispielsweise O, S, CR<sub>2</sub>, etc., wodurch Sechsring-Chelat-Komplexe mit nicht durchgängig konjugierten Ligandensystemen entstehen. Diese Komplexe zeigen blaue bis orange-rote Emission, wie den Beispielen der oben genannten Anmeldung zu entnehmen ist, sind aber offensichtlich nicht für die Erzeugung tieferer Emission geeignet, was möglicherweise durch die fehlende Konjugation des Liganden zu begründen ist. Gerade jedoch an tiefrot emittierenden Verbindungen mit guten elektronischen Eigenschaften und hoher thermischer Stabilität besteht derzeit noch ein erheblicher Mangel. Außerdem wird für Leuchtdioden mit Verbindungen gemäß der zitierten Anmeldung eine sehr hohe Betriebsspannung benötigt. So wird für blaue Emission beispielsweise eine Spannung von 8 bis 12 V angegeben. Dies ist für die Anwendung ungeeignet und könnte wiederum in der fehlenden Konjugation der Liganden begründet sein. Es ist daher nicht ersichtlich, wie derartige Sechsring-Chelat-Strukturen nutzbringend eingesetzt werden könnten.

In JP 2003/342284 werden ähnliche Sechsring-Chelat-Komplexe beschrieben, wobei die Einheit X Teil eines größeren Ringsystems ist. Insbesondere ist X der Stickstoff eines Carbazol-Systems oder ein Kohlenstoff in 9-Position eines Fluorens. Hierbei entstehen wiederum Systeme, deren Liganden nicht konjugiert sind. Deshalb können hier dieselben Nachteile erwartet werden, wie oben bereits beschrieben.

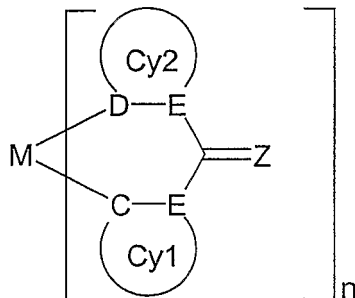
In JP 2004/111193 werden konjugierte und nicht-konjugierte Siebenring-Chelat-Komplexe beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen gemäß Formel (1)



Formel (1)

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



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- M ist bei jedem Auftreten ein Übergangsmetall;
- D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an M koordiniert;
- C ist bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet;
- E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoff- oder Stickstoffatom;
- Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $C(R)_2$  oder NR;
- Cy1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Homo- oder Heterocyclus, der über ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom an M bindet und der gegebenenfalls eine Bindung zur Gruppe R aufweist;
- Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Heterocyclus, der über das Atom D an M koordiniert und der gegebenenfalls eine Bindung zur Gruppe R aufweist;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-(C=NR^2)-$ ,  $-P=O(R^2)-$ , SO,  $SO_2$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei kann R auch mit einem oder beiden der Cyclen Cy1 und/oder Cy2 ein weiteres aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;
- $R^2$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

dabei sind die Liganden L' und L'' in Formel (1) monoanionische, zweizählig chelatisierende Liganden; m und o sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2; und  $n + m + o = 2$  oder 3.

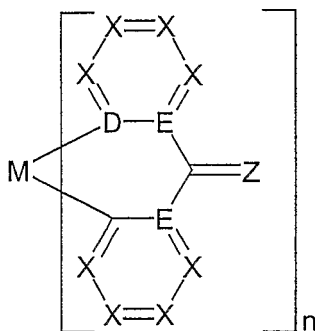
Unter Hybridisierung wird die Linearkombination von Atomorbitalen verstanden. So entstehen durch Linearkombination von einem 2s- und zwei 2p-Orbitalen drei äquivalente  $sp^2$ -Hybridorbitale, die einen Winkel von  $120^\circ$  miteinander bilden. Das verbleibende p-Orbital ist dann zur Ausbildung einer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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol,

1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Bevorzugt sind Cy1 und Cy2 aromatische bzw. heteroaromatische Systeme. Weiterhin können an Cy1 und Cy2 auch weitere cyclische, aliphatische oder aromatische Systeme ankondensiert sein und/oder Cy1 und/oder Cy2 können selbstverständlich auch substituiert sein. Dabei sind bevorzugte Substituenten die unten beschriebenen Reste R<sup>1</sup>.

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



Formel (2a)

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

M ist bei jedem Auftreten Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt oder Au;

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Stickstoff oder Phosphor;

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

(X-X) bzw. (X=X)

(also zwei benachbarte X) steht für NR<sup>1</sup>, S oder O, mit der Maßgabe, dass Cy1 und Cy2 jeweils einen Fünf- oder Sechsring bilden; oder

(X-X) bzw. (X=X)

(also zwei benachbarte X) steht für CR<sup>1</sup>, N oder P, falls das Symbol E im entsprechenden Cyclus für N steht;

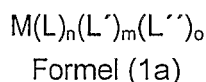
E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe, dass, falls das Symbol E für N steht, genau eine Einheit X-X (also zwei benachbarte X) im entsprechenden Cyclus gleich CR<sup>1</sup>, N oder P ist; der Cyclus bildet dann also einen Fünfring;

R ist wie oben definiert, wobei R auch ein Ringsystem mit X bzw. mit R<sup>1</sup> bilden kann;

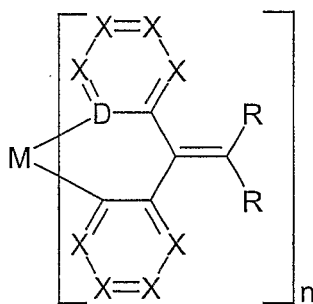
R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, -(C=O)-, -(C=NR<sup>1</sup>)-,

-P=O(R<sup>2</sup>)-, SO, SO<sub>2</sub>, -COOR<sup>2</sup>- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können mehrere Substituenten R<sup>1</sup>, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen, oder auch R<sup>1</sup> und R und/oder R<sup>2</sup> wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem aufspannen.

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

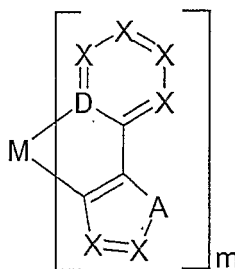


enthaltend mindestens eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> der Formel (2b), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (2b)

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur M(L')<sub>m</sub> der Formel (3), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (3)

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

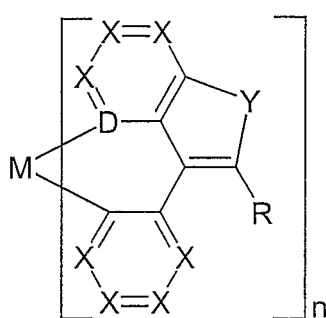
X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup>, N oder P; oder (X-X) bzw. (X=X)



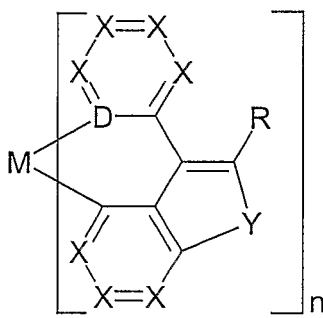
(also zwei benachbarte X) steht für  $\text{NR}^1$ , S oder O, mit der Maßgabe, dass Cy1 und Cy2 jeweils einen Fünf- oder Sechsring bilden;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{P}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{P}=\text{N}-$ ,  $\text{NR}^1$ ,  $\text{PR}^1$ , O, S oder Se.

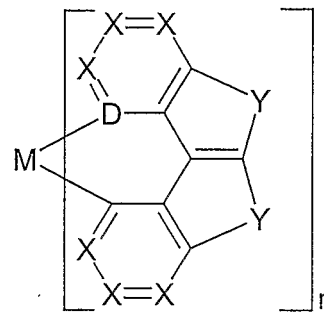
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), enthaltend eine Teilstruktur  $\text{M}(\text{L})_n$  gemäß Formel (2c), gemäß Formel (2d) oder gemäß Formel (2e),



Formel (2c)



Formel (2d)



Formel (2e)

wobei M, X, D, R,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und n dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für das Symbol Y gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}[\text{C}(\text{R}^1)_2]-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{N}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)=\text{N}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{P}(\text{R}^1)-$ ,  $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)-$  und  $-\text{B}(\text{R}^1)-$ .

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

Die Liganden L sind entweder konjugierte oder gekreuzt-konjugierte Systeme. Dabei werden konjugierte Systeme erzeugt, wenn mindestens einer der Substituenten R mit dem Cyclus Cy1 und/oder Cy2 ein aromatisches Ringsystem bildet. Dagegen werden gekreuzt-konjugierte Systeme erzeugt, wenn keiner der Substituenten R mit Cy1 oder Cy2 ein aromatisches Ringsystem bilden, wenn also R entweder ein aliphatisches oder überhaupt kein Ringsystem mit Cy1 oder Cy2 bildet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um steife Systeme, also um Systeme, in denen beide Substituenten R mit dem Cyclus Cy1 und dem Cy2 einen Fünfring oder einen Sechsring gemäß Formel (2e) bilden.

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

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

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

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol Z = C(R)<sub>2</sub> gilt.

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

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

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen das Symbol Y in Formel (2c), (2d) bzw. (2e) für eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-N(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)=N-, -O-, -S- und -N(R<sup>1</sup>)-, steht. Besonders bevorzugt steht das Symbol Y für -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>)-, -S- oder -N(R<sup>1</sup>)-.

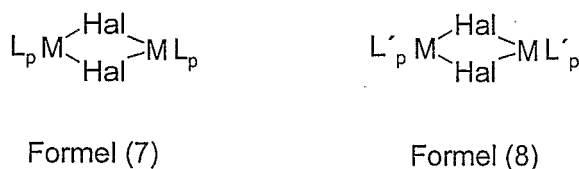
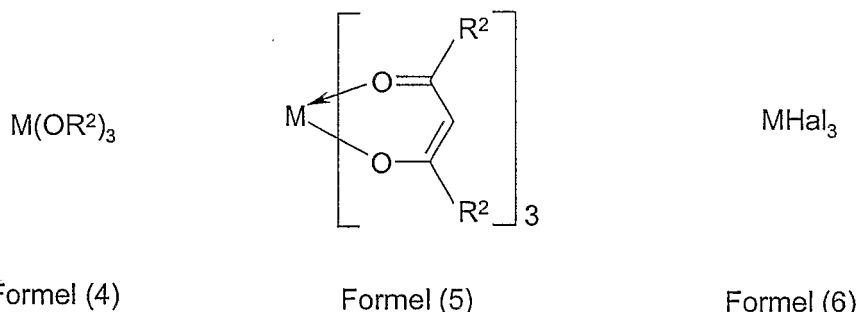
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können zwei oder drei Liganden L und/oder L' und/oder L'' über die Reste R<sup>1</sup> zu einem polypodalen System bzw. zu einem Kryptanden verknüpft sein. Dabei kann die Verknüpfung sowohl an Cy1 wie auch an Cy2 erfolgen.

Die entsprechenden Liganden, die Teilstrukturen gemäß Formel (2) bzw. Formel (2a) bis (2e) erzeugen, bzw. auch die Liganden L' und L'' können nach gängigen organisch-chemischen Verfahren dargestellt werden, wie sie dem Fachmann der organischen

Synthese geläufig sind. Dabei bieten sich für die Ligandensynthese vollständig überbrückter Systeme, also Systeme, in denen zwei Gruppen Y gemäß Formel (2e) vorhanden sind, Reaktionen in Analogie zur Literatur an (z. B. A.-S. Rebstock *et al.*, *Tetrahedron* **2003**, 59, 4973-4977; R. G. Harvey *et al.*, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3952-3960).

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

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



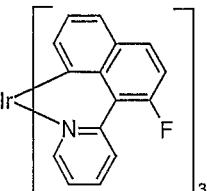
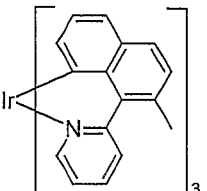
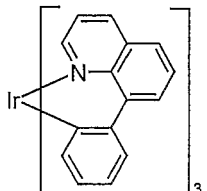
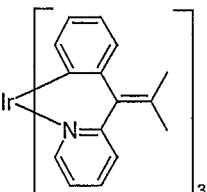
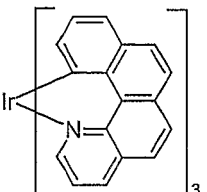
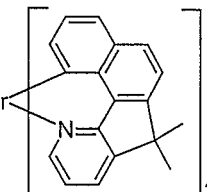
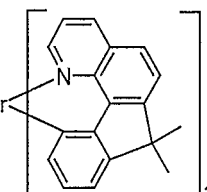
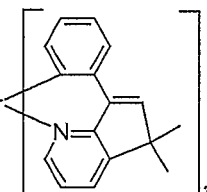
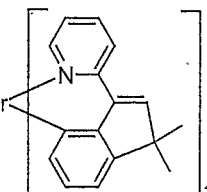
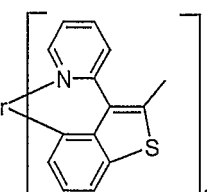
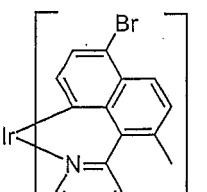
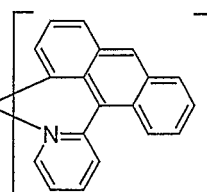
wobei die Symbole M und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  $p = 1$  oder  $2$  und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

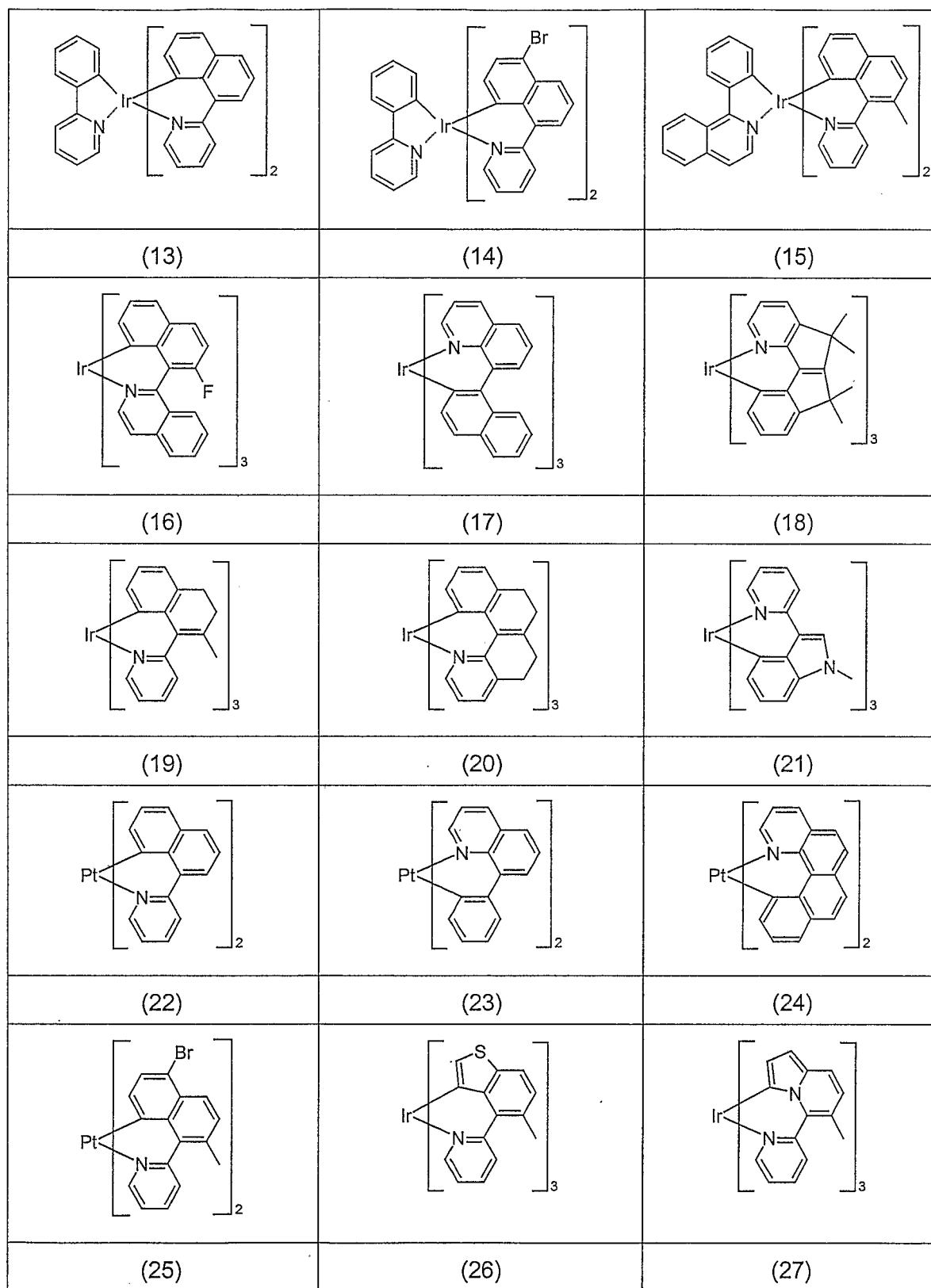
Es können weiterhin besonders bevorzugt Metallverbindungen, bevorzugt Rhodium- und Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 04/085449 offenbart, beispielsweise  $Na[Ir(acac)_2Cl_2]$ .

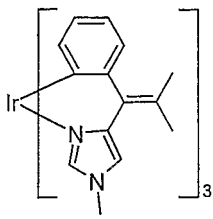
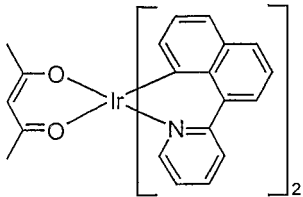
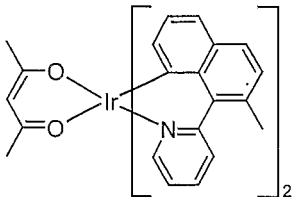
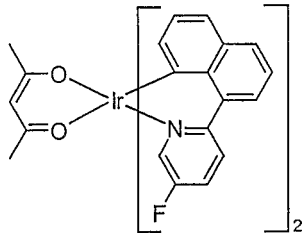
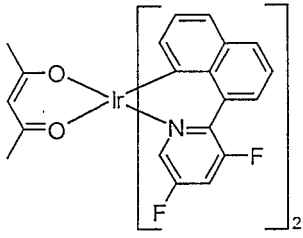
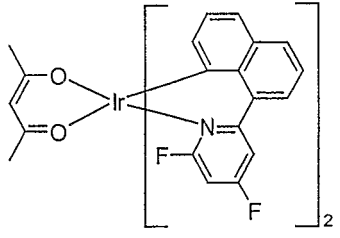
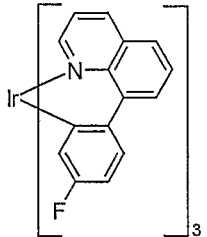
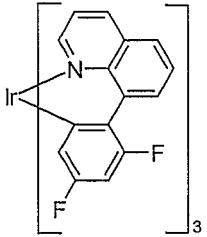
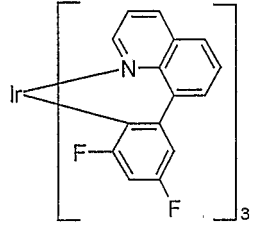
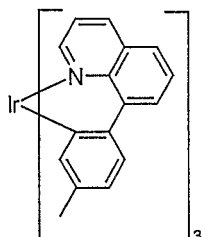
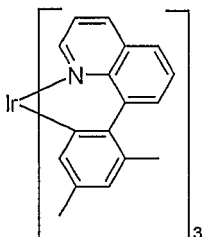
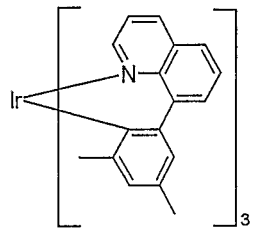
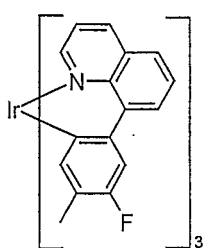
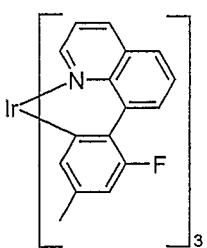
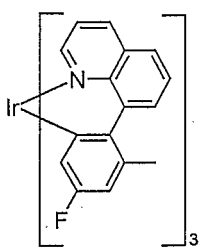
Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt, wie in WO 02/060910 und in WO 04/085449 beschrieben. Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß WO 05/042548 synthetisiert werden.

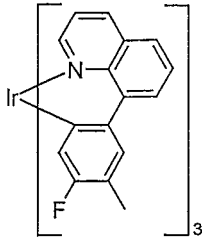
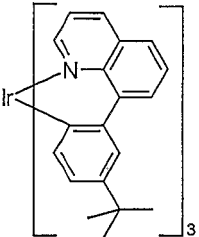
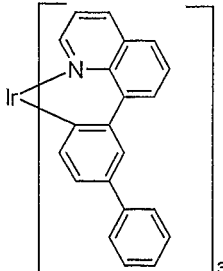
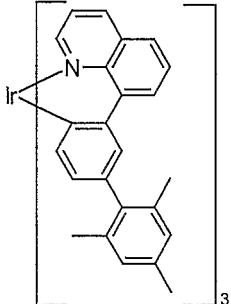
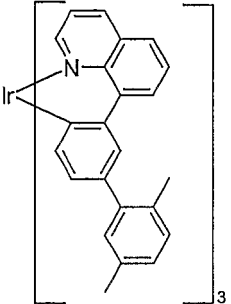
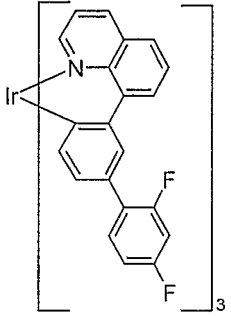
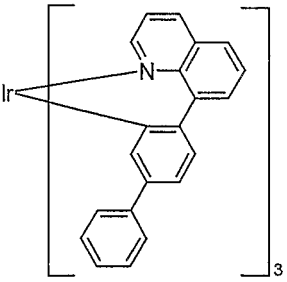
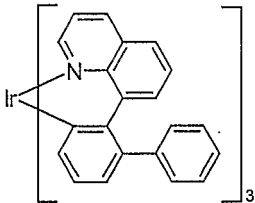
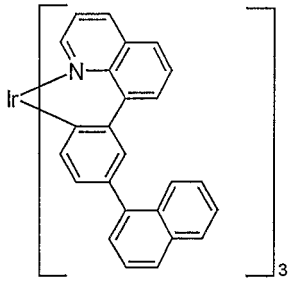
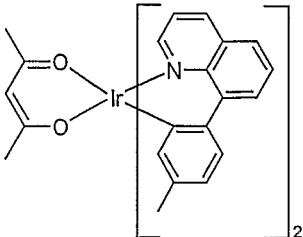
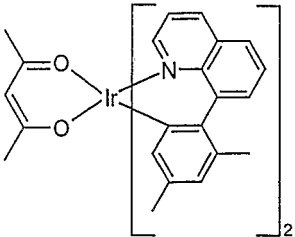
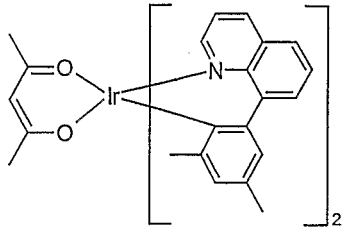
Durch diese Verfahren lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$  und/oder HPLC) erhalten.

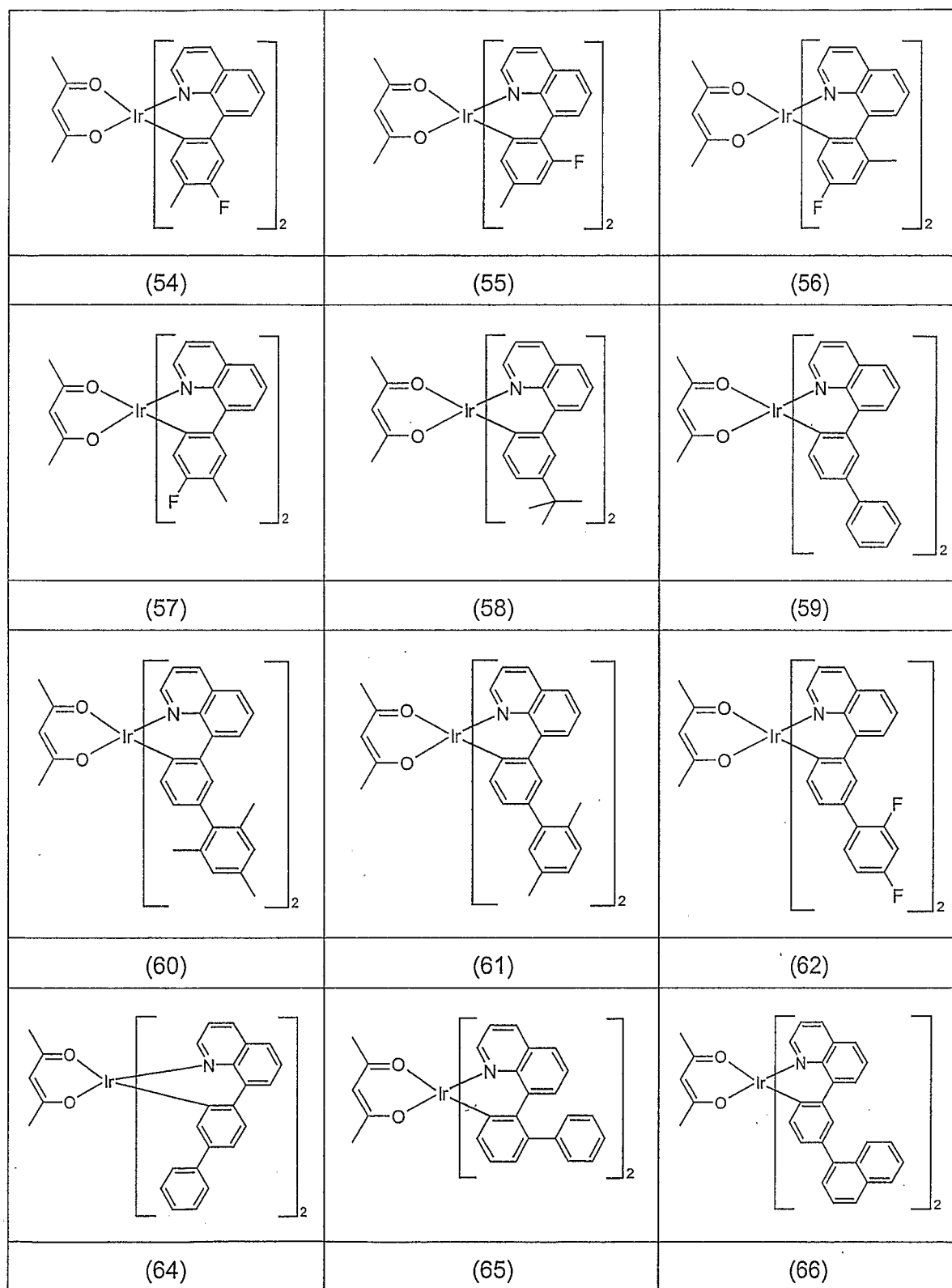
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im Folgenden dargestellten Strukturen (1) bis (141) für die Verbindungen gemäß Formel (1) herstellen, die noch durch Substituenten  $\text{R}^1$  substituiert sein können. Diese Substituenten sind hier in einigen Fällen der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

		
(1)	(2)	(3)
		
(4)	(5)	(6)
		
(7)	(8)	(9)
		
(10)	(11)	(12)

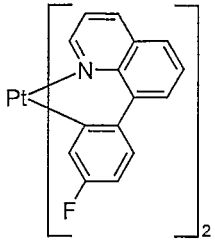
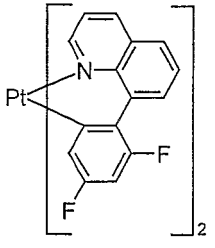
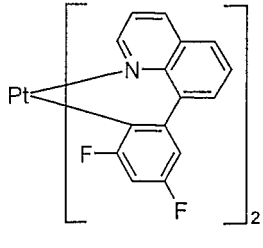
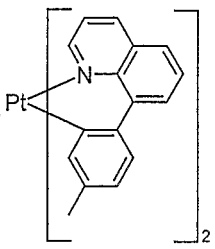
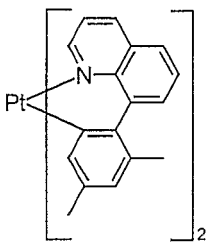
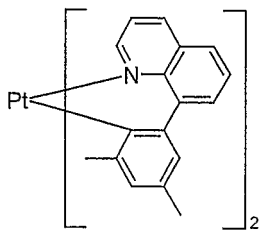
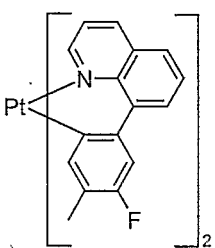
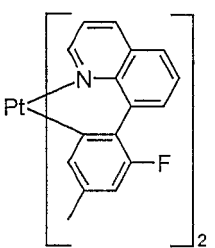
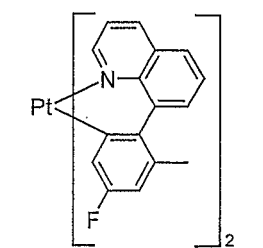
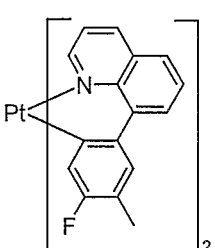
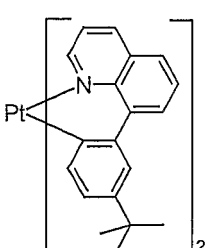
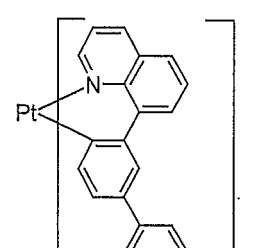


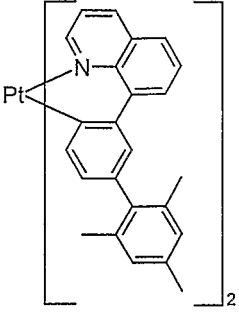
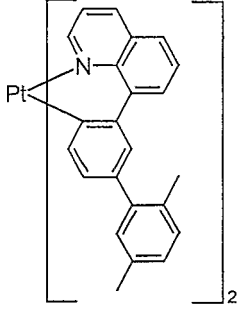
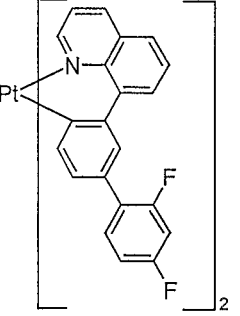
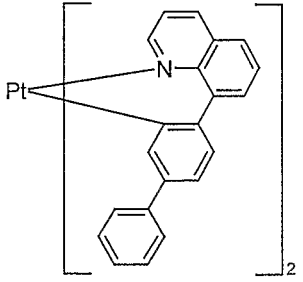
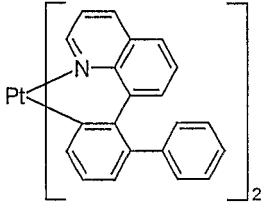
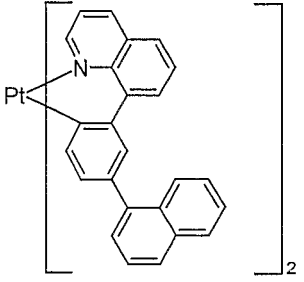
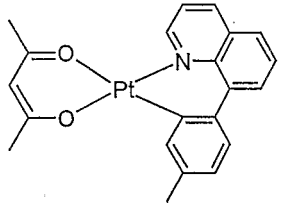
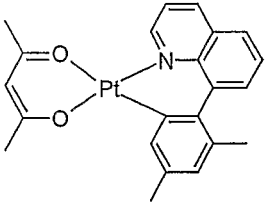
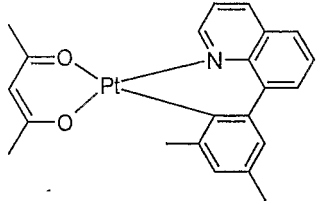
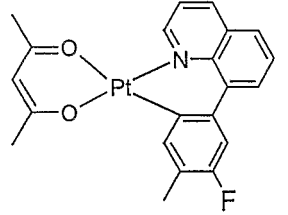
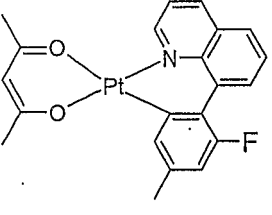
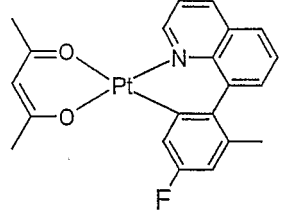
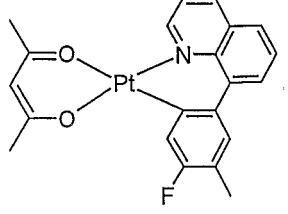
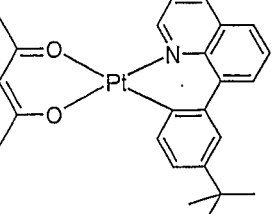
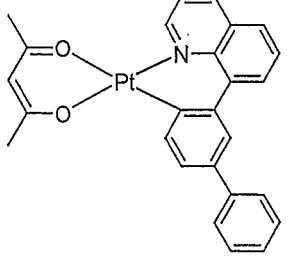
		
(28)	(29)	(30)
		
(31)	(32)	(33)
		
(34)	(35)	(36)
		
(37)	(38)	(39)
		
(40)	(41)	(42)

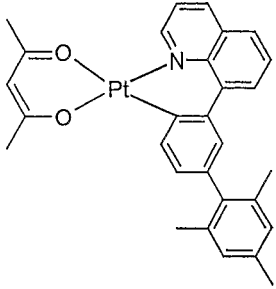
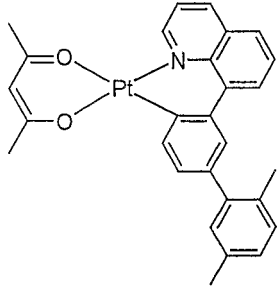
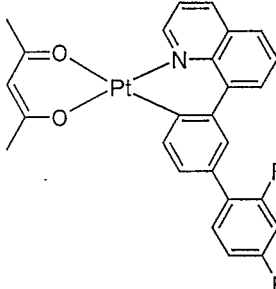
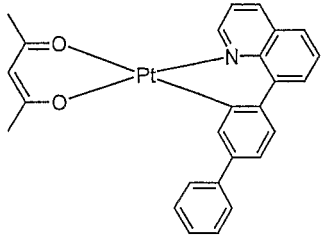
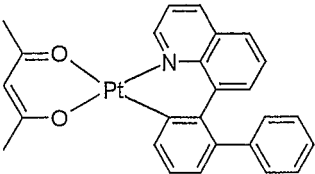
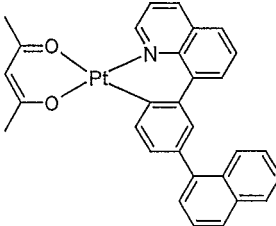
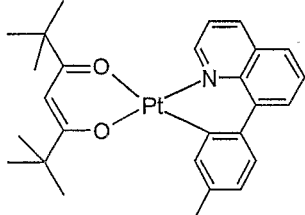
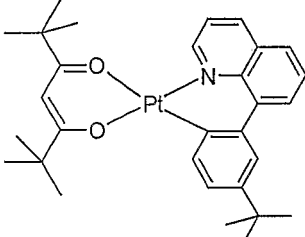
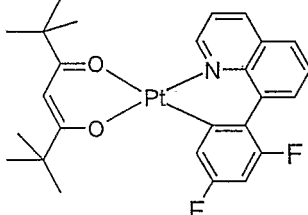
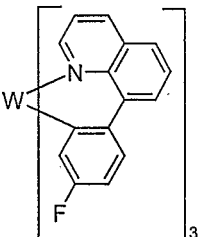
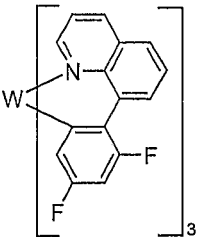
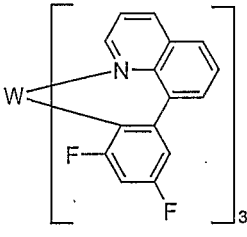
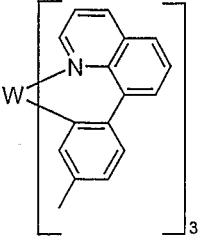
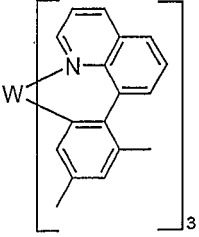
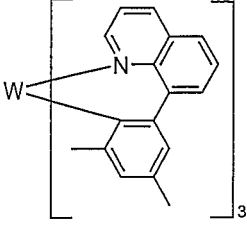
		
(43)	(44)	(45)
		
(46)	(46)	(47)
		
(48)	(49)	(50)
		
(51)	(52)	(53)

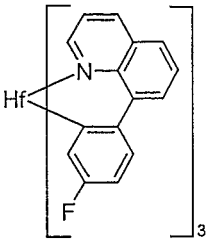
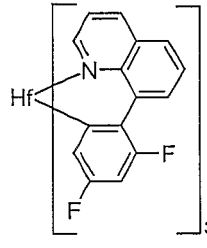
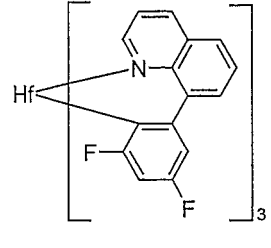
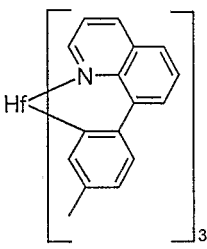
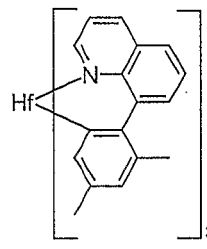
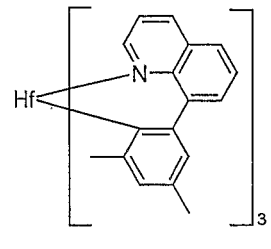
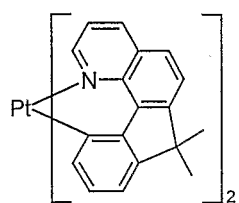
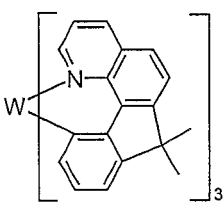
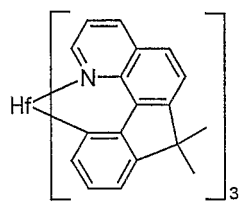
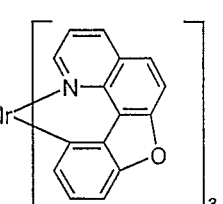
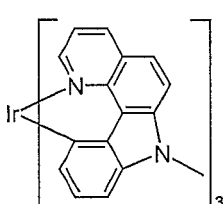
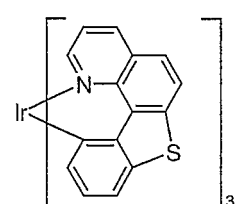
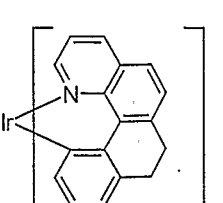
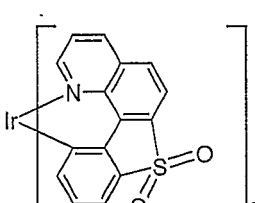
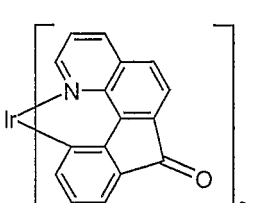


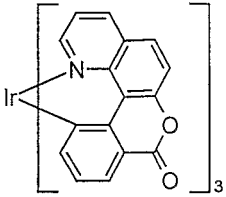
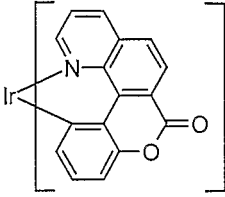
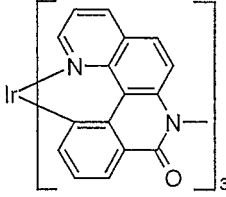
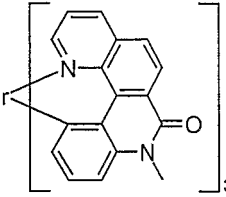
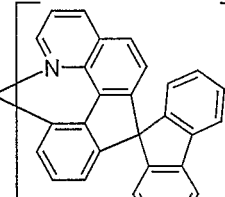
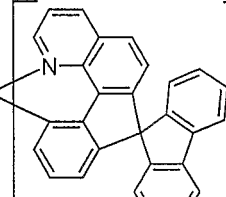
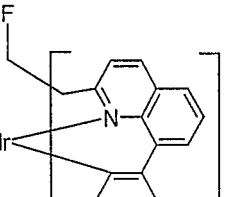
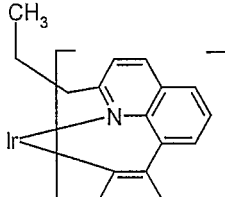
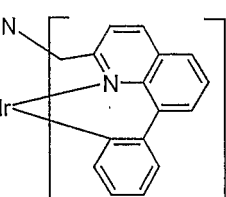
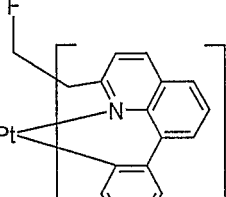
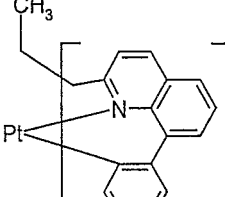
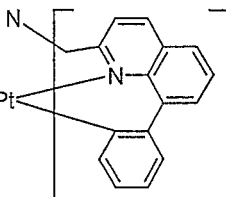
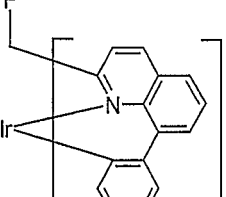
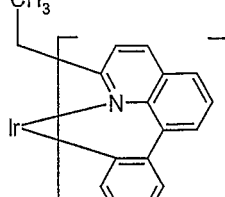
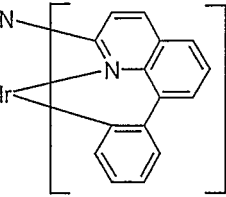


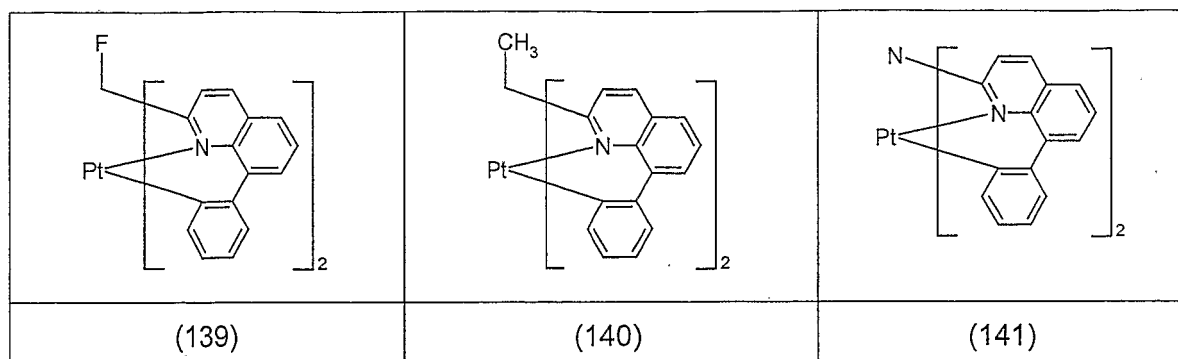
		
(67)	(68)	(69)
		
(70)	(71)	(72)
		
(73)	(74)	(75)
		
(76)	(77)	(78)

		
(79)	(80)	(81)
		
(82)	(83)	(84)
		
(85)	(86)	(87)
		
(88)	(89)	(90)
		
(91)	(92)	(93)

		
(94)	(95)	(96)
		
(97)	(98)	(99)
		
(100)	(101)	(102)
		
(103)	(104)	(105)
		
(106)	(107)	(108)

		
(109)	(110)	(111)
		
(112)	(113)	(114)
		
(115)	(116)	(117)
		
(118)	(119)	(120)
		
(121)	(122)	(123)

		
(124)	(125)	(126)
		
(127)	(128)	(129)
		
(130)	(131)	(132)
		
(133)	(134)	(135)
		
(136)	(137)	(138)



Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, z. B. Verbindungen gemäß den Strukturen (11), (14) und (25), können auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Oligomere, Polymere oder Dendrimere Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Bromfunktionalität. So können sie u. a. in Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß WO 05/014689), Poly-phenanthrene (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102004020298.2), Poly-indenofluorene (z. B. gemäß WO 04/041901 und WO 04/113412), Polycarbazole (z. B. gemäß WO 04/070772 oder WO 04/113468), Polyketone (z. B. gemäß WO 05/040302), Polysilane (z. B. gemäß DE 102004023278.4) oder Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden oder auch in Copolymeren, die verschiedene dieser Einheiten enthalten. Dabei können sie entweder in die Seitenkette oder in die Hauptkette des Polymers eingebaut werden oder können auch Verzweigungspunkte der Polymerketten (z. B. gemäß DE 102004032527.8) oder Endgruppen der Polymerkette darstellen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (1a), in denen mindestens einer der Substituenten  $R^1$  eine Gruppe darstellt, die zu einer C-C-Kupplungsreaktion unter Palladium- oder Nickelkatalyse befähigt ist, zur Synthese konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere, Oligomere oder Dendrimere. Bevorzugt ist der Substituent, der zu einer C-C-Kupplungsreaktion befähigt ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat,  $O-SO_2R^2$ ,  $B(OR^2)_2$  und  $Sn(R^2)_3$ , besonders bevorzugt aus Br, O-Triflat und  $B(OR^2)_2$ , wobei  $R^2$  dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  auch miteinander ein Ringsystem bilden können. Weiterhin bevorzugt ist diese Gruppe an den Cyclus Cy1 gebunden, besonders bevorzugt in para-Position zur Bindung an das Metall M. Diese Metallkomplexe, die als Monomere für die Polymerisation eingesetzt werden können, sind ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Abhängig davon, ob diese zur C-C-Kupplungsreaktion befähigte Gruppe nur einmal, zweimal oder dreimal oder öfter im Komplex vorhanden ist, stellt der Komplex eine Endgruppe im Polymer dar, oder er wird linear in die Polymerkette eingebaut, oder er stellt einen

Verzweigungspunkt der Polymerkette dar. Weiterhin kann der Komplex auch bei geeigneter Substitution eine Seitenkette einer linearen oder verzweigten Polymerkette darstellen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), wobei mindestens einer der oben definierten Reste R bzw.  $R^1$ , bevorzugt  $R^1$ , eine Bindung zum Oligomer, Polymer oder Dendrimer darstellt. Für Einheiten gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a) gelten in Polymeren und Dendrimern dieselben Bevorzugungen, wie oben bereits beschrieben.

Die oben genannten Oligomere, Polymere, Copolymere und Dendrimere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln und hohe Effizienz und Stabilität in organischen elektrolumineszierenden Vorrichtungen aus. Weiterhin sind diese Oligomere, Polymere und Dendrimere thermisch sehr stabil.

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

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

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

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Bauteile, insbesondere organische und polymere Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Solarzellen (O-SCs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) und organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend eine oder mehrere

erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), erfindungsgemäße Oligomere, Polymere und Dendrimere und entsprechende erweiterte Verbindungen gemäß Formel (1), insbesondere als emittierende Verbindung.

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

Bevorzugte Matrixmaterialien sind solche auf Basis von Carbazolen, beispielsweise CBP (Bis(carbazolyl)biphenyl), aber auch andere Materialien enthaltend Carbazol oder Carbazol-Derivate, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 01/202358 und WO 02/074015. Bevorzugt sind weiterhin Ketone und Imine, wie beispielsweise in WO 04/093207 beschrieben, insbesondere solche, basierend auf Spirobifluoren, und Phosphinoxide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfoxide und Sulfone, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, insbesondere solche, basierend auf Spirobifluoren. Weiterhin bevorzugt sind Silane, polypodale Metallkomplexe, z. B. gemäß WO 04/081017 und Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, z. B. gemäß EP 676461 und WO 99/40051. Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone. Ganz besonders bevorzugt sind Ketone und Phosphinoxide.

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

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus. So können die niedermolekularen Verbindungen im Hochvakuum unzerstört verdampft werden, und auch die oligomeren, dendritischen und polymeren Verbindungen sind thermisch sehr stabil, so dass die Vorrichtungen ohne Schaden thermisch behandelt werden können. Diese Eigenschaft ist eine Grundvoraussetzung zur reproduzierbaren Darstellung von OLEDs und wirkt sich insbesondere positiv auf die operative Lebensdauer aus. Weiterhin ist so die ressourcenschonende Nutzung von Verbindungen dieser seltenen Metalle möglich, da die Komplexe bei der Reinigung und Device-Herstellung nahezu verlustfrei sublimiert werden können.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, was ihre Reinigung durch gängige Verfahren wie Umkristallisation oder Chromatographie erheblich erleichtert. Damit sind die Verbindungen auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.



3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine verbesserte Oxidationsstabilität aus, was sich positiv auf die Reinigung und generell auf die Handhabung dieser Verbindungen auswirkt.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind reproduzierbar in hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf. Ein industrieller Prozess zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist daher wesentlich effizienter.
5. Die Ligandensynthese ist einfacher und umfasst weniger Schritte als die Synthese der Liganden in WO 04/081017. Dies ist ein deutlicher technischer Vorteil.

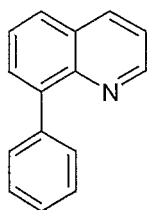
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen bzw. diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden.

### Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von den Firmen ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-dimethylfluoren kann gemäß EP 1298117, die von 8-Chinolinyltrifluormethansulfonat gemäß Organometallics **2005**, 24(6), 1329 und die von  $\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$  gemäß WO 04/085449 durchgeführt werden.

### Beispiel 1: (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )phenyl- $\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir1)

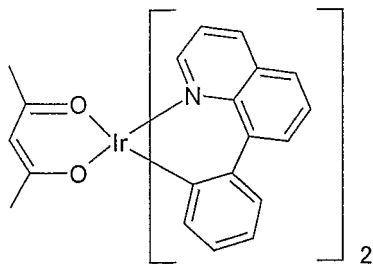
#### a) Synthese von 8-Phenylchinolin



Eine gut gerührte Suspension von 13.9 g (50 mmol) 8-Chinolinyltrifluormethan-sulfonat, 12.2 g (100 mmol) Benzolboronsäure, 8.5 g (200 mmol) Lithiumchlorid, 8.0 g (75 mmol) Natriumcarbonat in einem Gemisch aus 200 ml Toluol, 50 ml Dioxan und 50 ml Wasser wird mit 1.7 g (1.5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die wässrige Phase abgetrennt, die organische Phase wird dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedunstet. Das verbliebene Öl wird zweimal aus Ethanol (5 ml / g) umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.0 % n.  $^1\text{H}$ -NMR beträgt 8.6 g (42 mmol), entsprechend 83.8 % d. Th..

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.94 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.75-7.70 (m, 2H), 7.60 (dd, 1H), 7.52 (dd, 1H), 7.45-7.40 (m, 4H).

**b) Synthese von (1,3-Pentandionato- $\kappa$ O, $\kappa$ O')bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa$ N)phenyl- $\kappa$ C]iridium(III) (Ir1)**



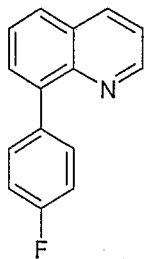
Ein Gemisch aus 1.76 g (5.0 mmol) Iridium(III)chlorid Hydrat, 2.26 g (11.0 mmol) 8-Phenylchinolin, 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird am Vakuum eingeeengt, der braune Rückstand wird in einem Gemisch aus 200 ml Wasser und 100 ml Ethanol aufgenommen und 1 h bei 60 °C ausgerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen. Der braune Feststoff wird dann in 50 ml Ethoxyethanol suspendiert, mit 0.72 ml (7.0 mmol) Acetylaceton und 1.11 g (8.0 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt, dreimal mit je 100 ml eines Gemischs aus Ethanol / Wasser (1:1, v:v) und dann dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen.

Nach Trocknen wird der Niederschlag in 200 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert, auf ein Volumen von 50 ml eingeeengt und dann mit 100 ml *n*-Heptan versetzt. Erneute Umkristallisation aus Dichlormethan / *n*-Heptan ergibt 1.87 g (2.6 mmol), entsprechend 53.2 % d. Th., bei einer Reinheit von 99.5 % nach <sup>1</sup>H-NMR.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.57 (d, 2H), 8.35 (d, 2H), 8.10 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.65-7.63 (m, 4H), 7.06 (dd, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.72-6.66 (m, 4H), 4.25 (s, 1H), 1.09 (s, 6H).

**Beispiel 2: (1,3-Pentandionato- $\kappa$ O, $\kappa$ O')bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa$ N)(5-fluorphenyl)- $\kappa$ C]iridium(III), (Ir2)**

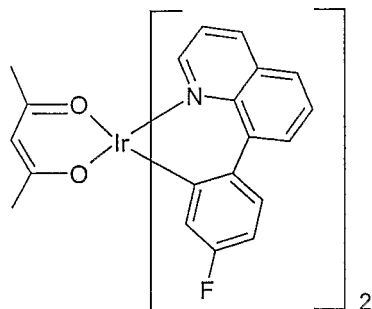
**a) Synthese von 8-(4-Fluorphenyl)chinolin**



Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden statt Benzolboronsäure 14.0 g (100 mmol) 4-Fluorbenzolboronsäure verwendet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.5 % n. <sup>1</sup>H-NMR beträgt 8.4 g (37.5 mmol), entsprechend 75.0 % d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.93 (dd, 1H), 8.19 (dd, 1H), 7.83 (dd, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.68-7.64 (m, 4H), 7.60 (dd, 1H), 7.40 (dd, 1H).

**b) Synthese von (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )(5-fluorphenyl)- $\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir2)**

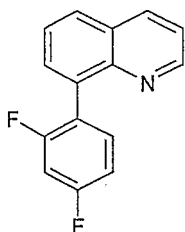


Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden statt 8-Phenylchinolin 2.46 g (11.0 mmol) 8-(4-Fluorphenyl)chinolin verwendet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.5 % n.  $^1\text{H}$ -NMR beträgt 1.80 g (2.5 mmol), entsprechend 48.9 % d. Th.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.51 (d, 2H), 8.24 (dd, 2H), 8.09 (dd, 2H), 7.66-7.61 (m, 6H), 6.99 (dd, 2H), 6.74 (ddd, 2H), 6.30 (dd, 2H), 4.25 (s, 1H), 1.06 (s, 6H).

**Beispiel 3: (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )(3,5-difluorphenyl)- $\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir3)**

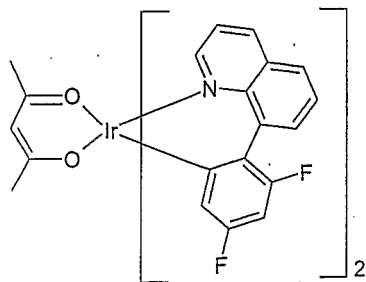
**a) Synthese von 8-(2,4-Difluorphenyl)chinolin**



Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden statt Benzolboronsäure 15.8 g (100 mmol) 2,4-Difluorbenzolboronsäure verwendet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.0 % n.  $^1\text{H}$ -NMR beträgt 9.3 g (38.5 mmol), entsprechend 77.1 % d. Th.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.91 (dd, 1H), 8.16 (dd, 1H), 7.85 (dd, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.50-7.44 (m, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.01-6.95 (m, 2H).

**b) Synthese von (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )(3,5-difluorphenyl)- $\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir3)**

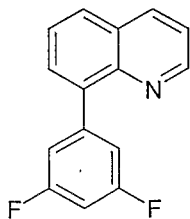


Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden statt 8-Phenylchinolin 2.65 g (11.0 mmol) 8-(2,4-Difluorphenyl)chinolin verwendet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.5 % n.  $^1\text{H}$ -NMR beträgt 1.78 g (2.3 mmol), entsprechend 46.1 % d. Th.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.45 (dd, 2H), 8.37 (dd, 2H), 8.14 (dd, 2H), 7.70-7.63 (m, 4H), 7.04 (dd, 2H), 6.50 (m, 2H), 6.11 (dd, 2H), 4.18 (s, 1H), 1.03 (s, 6H).

**Beispiel 4: (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )(4,6-difluorphenyl)- $\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir4)**

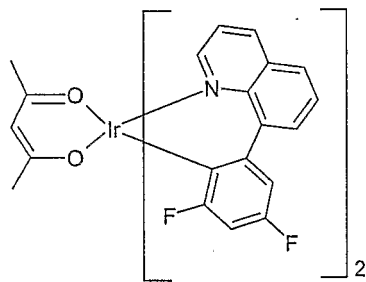
**a) Synthese von 8-(3,5-Difluorphenyl)chinolin**



Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden statt Benzolboronsäure 15.8 g (100 mmol) 3,5-Difluorbenzolboronsäure verwendet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.5 % n.  $^1\text{H}$ -NMR beträgt 10.3 g (43 mmol), entsprechend 85.4 % d. Th.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.94 (dd, 1H), 8.18 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.69 (dd, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.42 (dd, 1H), 7.26-7.21 (m, 2H), 6.87 (m, 1H).

**b) Synthese von (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )bis[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )(4,6-difluorphenyl)- $\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir4)**

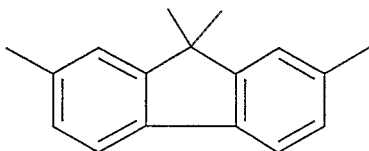


Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden statt 8-Phenylchinolin 2.65 g (11.0 mmol) 8-(3,5-Difluorphenyl)chinolin verwendet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.5 % n.  $^1\text{H}$ -NMR beträgt 2.24 g (2.9 mmol), entsprechend 58.0 % d. Th.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.55 (dd, 2H), 8.30 (dd, 2H), 8.09 (dd, 2H), 7.70-7.62 (m, 4H), 7.38 (dd, 2H), 6.99 (dd, 2H), 6.33 (m, 2H), 4.25 (s, 1H), 1.08 (s, 6H).

**Beispiel 5: Tris[5,7,7',9-tetramethyl-7H-indeno[2,1-h]chinolin-11-yl- $\kappa\text{N},\kappa\text{C}$ ]iridium(III) (Ir5)**

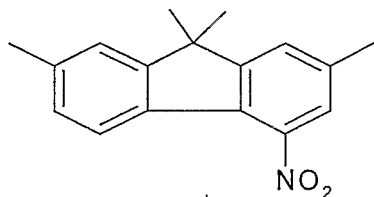
**a) Synthese von 2,7,9,9-Tetramethyl-fluoren**



100 g (284 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dimethyl-fluoren werden in 1000 ml THF gelöst und bei  $-75^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 227 ml (566 mmol) n-Butyllithium (2 M in Hexan) versetzt. Nach der Zugabe werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  53 ml (850 mmol) Methyljodid zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend weitere 3 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird anschließend unter Eiskühlung mit 120 ml halbkonzentrierter Salzsäure und dann mit 400 ml 50 %iger Ammoniak-Lösung versetzt. Es wird mit 300 ml Dichlormethan extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und unter Vakuum eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Man erhält 57.8 g (260 mmol) eines weißen Feststoffes, entsprechend 91.5 % d. Th., mit einer Reinheit von 98.5 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ , 2H), 7.21 (s, 2H), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H), 2.41 (s, 6H), 1.45 (s, 6H).

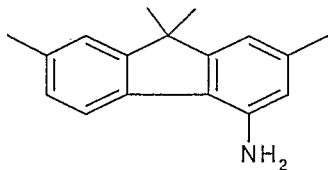
#### b) Synthese von 2,7,9,9-Tetramethyl-4-nitro-fluoren



800 ml Dichlormethan werden auf  $-75^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 26 ml (620 mmol) Salpetersäure und 926 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Zu dieser Lösung werden 114.3 g (513 mmol) 2,7,9,9-Tetramethylfluoren, gelöst in 250 ml Dichlormethan, schnell zugegeben. Es wird 5 h bei  $-75^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird die Mischung im Vakuum eingeeengt und säulenchromatographisch mit Heptan:Toluol (20:1) gereinigt. Man erhält 70.4 g (263 mmol) eines weißen Feststoffes, entsprechend 51.3 % d. Th., mit einer Reinheit von 95.5 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , 1H), 7.63 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.47 (s, 6H).

#### c) Synthese von 2,7,9,9-Tetramethyl-4-amino-fluoren

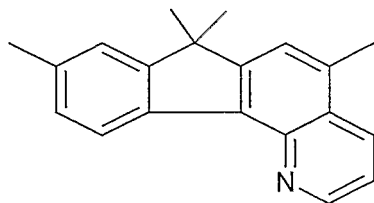


294 ml konzentrierte Salzsäure, 1400 ml Ethanol und 67.5 g (253 mmol) 2,7,9,9-Tetramethyl-4-nitro-fluoren werden vorgelegt und bei Raumtemperatur portionsweise mit 70.0 g (589 mmol) Zinn-Pulver versetzt. Nach der Zugabe wird die Mischung 3 h bei

Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung durch Zugabe von NaOH (fest) auf pH = 12 eingestellt. Der Rückstand wird abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und aus Heptan umkristallisiert. Man erhält 37.8 g (159 mmol) eines weißen Feststoffes, entsprechend 62.9 % d. Th., mit einer Reinheit von 95.0 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ , 1H), 7.41 (s, 1H), 7.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 4.15 (s, 2H), 2.59 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 1.62 (s, 6H).

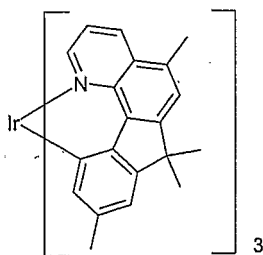
**d) Synthese von 5,7,7,9-Tetramethyl-7H-indeno[2,1-h]chinolin**



Zu einem Gemisch aus 4.9 g (20.6 mmol) 2,7,9,9-Tetramethyl-4-amino-fluoren, 3.6 g (15.7 mmol) Arsen(V)-oxid und 7.16 g (77.3 mmol) Glycerin tropft man unter intensivem Rühren innerhalb von 15 min 6.5 g (64 mmol) konzentrierte Schwefelsäure zu. Die Mischung wird 6 h auf 165 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man in 70 ml Eiswasser, fügt unter Kühlung konzentrierten Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu und extrahiert mit Dichlormethan. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1.4 g (5.1 mmol) eines gelben Feststoffes, entsprechend 24.7 % d. Th., mit einer Reinheit von 99.7%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.03 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 1H), 8.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 8.36 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.43 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H), 2.79 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.55 (s, 6H).

**e) Synthese von Tris[5,7,7',9-tetramethyl-7H-indeno[2,1-h]chinolin-11-yl]iridium(III) (Ir5)**

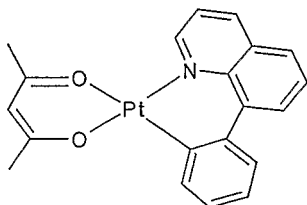


Ein Gemisch aus 484 mg (1.0 mmol)  $\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$ , 1.64 g (6.0 mmol) 5,7,7,9-Tetramethyl-7H-indeno[2,1-h]chinolin und 10 ml Ethylenglykol wird 140 h auf 180 °C erhitzt. Nach Erkalten wird die Mischung in ein Gemisch aus 50 ml Ethanol und 25 ml 1N Salzsäure gegossen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Wasser und dann dreimal mit 30 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der tiefrote Feststoff an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /

*n*-Hexan, 1:6) chromatographiert. Die Ausbeute beträgt 332 mg (0.3 mmol), entsprechend 32.9 % d. Th., bei einer Reinheit von 99.5 % nach  $^1\text{H-NMR}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.76 (d, 3H), 8.26 (d, 3H), 7.47 (s, 3H), 7.40 (dd, 3H), 7.01 (s, 3H), 6.83 (s, 3H), 3.02 (s, 9H), 2.67 (s, 9H), 1.63 (s, 18H).

**Beispiel 6: (1,3-Pentandionato- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ )[2-(8-chinolinyl- $\kappa\text{N}$ )phenyl- $\kappa\text{C}$ ]platin(II), (Pt1)**



Ein Gemisch aus 2.07 g (5.0 mmol) Kaluimtetrachloroplatinat, 2.23 g (6.0 mmol) 8-Phenylchinolin, 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird am Vakuum eingeengt, der braune Rückstand wird in einem Gemisch aus 200 ml Wasser und 100 ml Ethanol aufgenommen und 1 h bei 60 °C ausgerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen. Der braune Feststoff wird dann in 50 ml Ethoxyethanol suspendiert, mit 0.72 ml (7.0 mmol) Acetylaceton und 1.11 g (8.0 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt, dreimal mit je 100 ml eines Gemischs aus Ethanol / Wasser (1:1, v:v) und dann dreimal mit 100 ml Ethanol gewaschen.

Nach Trocknen wird der Niederschlag in 200 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und anschließend an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / *n*-Hexan, 1:5) chromatographiert. Die Ausbeute beträgt 0.81 g (1.6 mmol), entsprechend 32.4 % d. Th., bei einer Reinheit von 99.5 % nach  $^1\text{H-NMR}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.63 (m, 1H), 8.31 (m, 1H), 8.08 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.68-7.64 (m, 2H), 7.01 (dd, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.42-6.40 (m, 2H), 4.26 (s, 1H), 1.11 (br. s, 6H).

**Beispiel 7-13: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen Ir1-Ir5 und Pt1 enthalten**

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden.

Hier werden die Ergebnisse zweier verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wird ausschließlich der Dotand in der Emissionsschicht variiert.

Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  besteht. Des Weiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial CBP und den Gastmaterialien Ir1 bis Ir5 und Pt1 (hergestellt gemäß den

Beispielen 1 bis 6) beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck, Goslar; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen]), (HIL)
NaphDATA	20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin, (HTL)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD synthetisiert nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren), (HTL)
Emitter-Schicht:	(EML)
CPB	20 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter gereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl)
<b>Ir1 bis Ir5</b>	
bzw. <b>Pt1</b>	(10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 1 bis 6)
ODER:	
Ir(piq) <sub>3</sub>	(10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526), Vergleichsbeispiel.
BCP	10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin), (HBL)
AlQ <sub>3</sub>	10 nm (aufgedampft; AlQ <sub>3</sub> bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminium(III)), (ETL)
LiF	1 nm
Al	100 nm

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

#### **Effizienz als Funktion der Helligkeit, Farbe, Betriebsspannung, Lebensdauer:**

Mit OLEDs hergestellt mit dem Dotanden Ir(piq)<sub>3</sub> erhält man unter den oben beschriebenen Bedingungen typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 6.5 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: x = 0.68, y = 0.32. Für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> werden Spannungen von 6.2 V benötigt. Die Lebensdauer beträgt etwa 250 h bei einer Anfangsleuchtdichte von 500 cd/m<sup>2</sup> (s. Tabelle 1).

Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit den erfindungsgemäßen Dotanden **Ir1** bis **Ir5** maximale Effizienzen von 4.8 bis 6.8 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: x = 0.68-0.70, y = 0.32-0.30, wobei die benötigten Spannungen für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> im Bereich von 5.2 bis 5.8 V liegen (s. Tabelle 1). Die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 500 cd/m<sup>2</sup> ist mit 280 h bis 470 h besser als die des Referenzmaterials Ir(piq)<sub>3</sub> (s. Tabelle 1).

OLEDs hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Dotanden **Pt1** zeigen eine maximale Effizienzen von 4.3 cd/A bei Farbkoordinaten von CIE: x = 0.72, y = 0.28, wobei die



benötigte Spannungen für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> bei 6.0 V liegen (s. Tabelle 1). Die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte von 500 cd/m<sup>2</sup> ist mit 310 h besser als die des Referenzmaterials Ir(piq)<sub>3</sub> (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Dotanden in CBP als Matrix

Experiment	EML	Max. Effizienz [cd/A]	Spannung [V] bei 100 cd/m <sup>2</sup>	CIE (x, y)	Lebensdauer [h] Anfangshelligkeit 500 [cd/m <sup>2</sup> ]
Beispiel 7 (Vergleich)	CBP :10% Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	6.5	6.2	0.68 / 0.32	250
Beispiel 8	CBP:10% Ir1 (30 nm)	4.8	5.2	0.70 / 0.30	390
Beispiel 9	CBP:10% Ir2 (30 nm)	4.9	5.7	0.70 / 0.30	470
Beispiel 10	CBP:10% Ir3 (30 nm)	6.8	5.8	0.68 / 0.32	420
Beispiel 11	CBP:10% Ir4 (30 nm)	5.5	5.6	0.69 / 0.31	330
Beispiel 12	CBP:10% Ir5 (30 nm)	6.6	5.3	0.68 / 0.32	370
Beispiel 13	CBP:10% Pt1 (30 nm)	4.3	6.0	0.72 / 0.28	310

#### Beispiele 14 bis 19: Weitere Device-Beispiele mit erfindungsgemäßen Dotanden

Die erfindungsgemäßen Dotanden **Ir1** bis **Ir5** und **Pt1** sowie das Vergleichsbeispiel Ir(piq)<sub>3</sub> gemäß dem Stand der Technik werden in OLEDs, enthaltend das Matrixmaterial **M1** gemäß WO 04/093207, getestet. Analog dem in Beispiel 7-13 aufgeführten Verfahren wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	80 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck, Goslar; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen]), (HIL)
NaphDATA	20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin), (HTL)
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD synthetisiert nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren), (HTL)
Emitter-Schicht:	(EML)
<b>M1</b>	Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton (aufgedampft, synthetisiert nach WO 2004/093207)
<b>Ir1 bis Ir5</b>	
bzw. <b>Pt1</b>	(10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 1 bis 6)
ODER:	
Ir(piq) <sub>3</sub>	(10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526)
<b>HBM1</b>	2,7-Bis(4-biphenyl-1-yl)-2',7'-di- <i>tert</i> -butyl-spiro-9,9'-bifluoren (aufgedampft; synthetisiert nach WO 05/011334)

AlQ<sub>3</sub> (aufgedampft; AlQ<sub>3</sub> bezogen von SynTec;  
Tris(chinolinato)aluminium(III)), (ETL);  
Ba-Al 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Die Ergebnisse, die mit diesen OLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Das Matrixmaterial **M1**, das Lochblockiermaterial **HBM1** und der Vergleichsdotand Ir(piq)<sub>3</sub> sind im Folgenden der Übersichtlichkeit halber abgebildet:

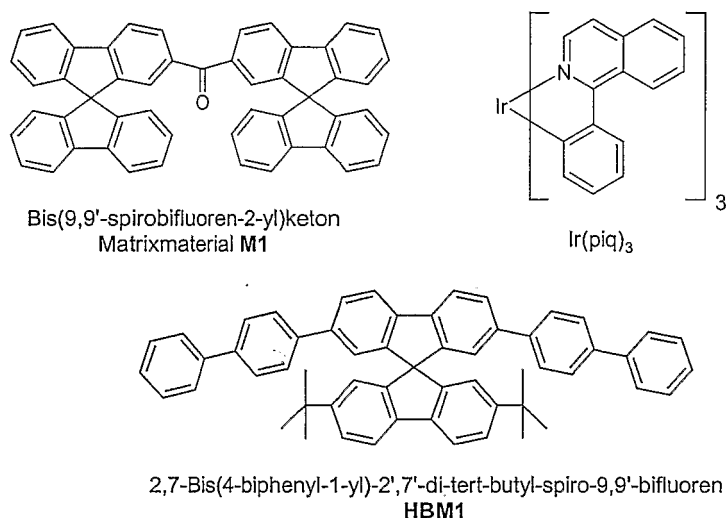
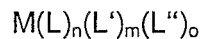


Tabelle 2: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Dotanden in **M1** als Matrix

Experiment	EML	Max. Effizienz [cd/A]	Spannung [V] bei 100 cd/m <sup>2</sup>	CIE (x, y)	Lebensdauer [h] Anfangshelligkeit 1000 [cd/m <sup>2</sup> ]
Beispiel 7 (Vergleich)	M1 :10% Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	7.4	5.8	0.68 / 0.32	8300
Beispiel 14	CBP:10% Ir1 (30 nm)	5.3	5.0	0.70 / 0.30	16500
Beispiel 15	M1:10% Ir2 (30 nm)	5.5	4.9	0.70 / 0.30	13600
Beispiel 16	M1:10% Ir3 (30 nm)	8.2	5.3	0.68 / 0.32	15100
Beispiel 17	M1:10% Ir4 (30 nm)	7.7	5.2	0.69 / 0.31	9700
Beispiel 18	M1:10% Ir5 (30 nm)	8.7	5.1	0.68 / 0.32	17500
Beispiel 19	M1:10% Pt1 (30 nm)	4.8	4.9	0.71 / 0.29	14200

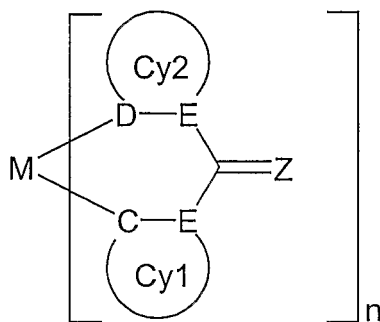
Patentansprüche:

1. Verbindungen gemäß Formel (1)



Formel (1)

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



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- M ist bei jedem Auftreten ein Übergangsmetall;
- D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an M koordiniert;
- C ist bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom, das an M bindet;
- E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoff- oder Stickstoffatom;
- Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $C(R)_2$  oder  $NR$ ;
- Cy1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Homo- oder Heterocyclus, der über ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom an M bindet und der gegebenenfalls eine Bindung zur Gruppe R aufweist;
- Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Heterocyclus, der über das Atom D an M koordiniert und der gegebenenfalls eine Bindung zur Gruppe R aufweist;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-(C=NR^2)-$ ,  $-P=O(R^2)-$ ,  $SO$ ,  $SO_2$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei kann R auch mit einem oder beiden der Cyclen Cy1

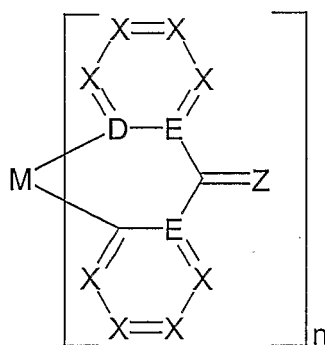
und/oder Cy2 ein weiteres aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

$R^2$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

$n$  ist 1, 2 oder 3;

dabei sind die Liganden  $L'$  und  $L''$  in Formel (1) monoanionische, zweizähnig chelatisierende Liganden;  $m$  und  $o$  sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2; und  $n + m + o = 2$  oder 3.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 und Cy2 aromatische bzw. heteroaromatische Systeme darstellen.
3. Verbindungen gemäß Anspruch 2 gemäß Formel (1), enthaltend eine Teilstruktur  $M(L)_n$  gemäß Formel (2a),



Formel (2a)

wobei  $Z$ ,  $R^2$ ,  $L'$ ,  $L''$ ,  $n$ ,  $m$  und  $o$  dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

$M$  ist bei jedem Auftreten Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt oder Au;

$D$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Stickstoff oder Phosphor;

$X$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $CR^1$ , N oder P; oder  
(X-X) bzw. (X=X)

(also zwei benachbarte X) steht für  $NR^1$ , S oder O, mit der Maßgabe, dass Cy1 und Cy2 jeweils einen Fünf- oder Sechsring bilden; oder

(X-X) bzw. (X=X)

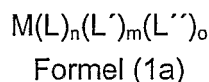
(also zwei benachbarte X) steht für  $CR^1$ , N oder P, falls das Symbol E im entsprechenden Cyclus für N steht;

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

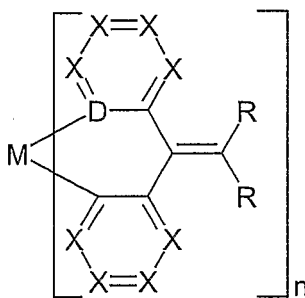
$R$  ist wie in Anspruch 1 definiert, wobei  $R$  auch ein Ringsystem mit X bzw. mit  $R^1$  bilden kann;

$R^1$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, -(C=O)-, -(C=NR<sup>2</sup>)-, -P=O(R<sup>2</sup>)-, SO, SO<sub>2</sub>, -COOR<sup>2</sup>- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bzw. eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei oder vier dieser Systeme; dabei können mehrere Substituenten R<sup>1</sup>, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen, oder auch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem aufspannen.

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

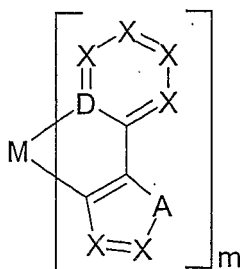


enthaltend mindestens eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> der Formel (2b), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (2b)

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur M(L')<sub>m</sub> der Formel (3), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (3)

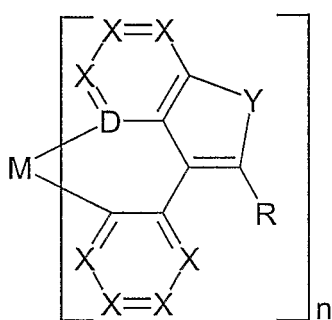
wobei M, D, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L<sup>n</sup>, n, m und o dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 3 beschrieben, und weiterhin gilt:

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup>, N oder P; oder (X-X) bzw. (X=X)

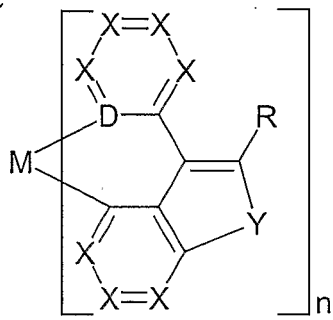
(also zwei benachbarte X) steht für NR<sup>1</sup>, S oder O;

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

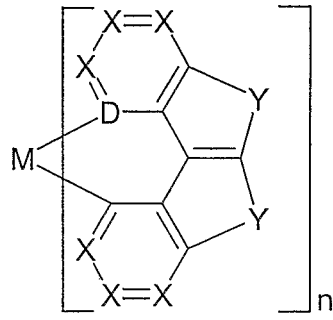
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend eine Teilstruktur M(L)<sub>n</sub> gemäß Formel (2c), gemäß Formel (2d) oder gemäß Formel (2e),



Formel (2c)



Formel (2d)



Formel (2e)

wobei M, X, D, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und n dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1, 3 und 4 beschrieben, und für das Symbol Y gilt:

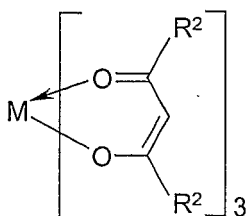
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe ausgewählt aus -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -C[=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -C(=O)-N(R<sup>1</sup>)-, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>1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

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die monoanionischen, zweizähnigen Liganden L<sup>n</sup> ausgewählt sind aus der Gruppe der 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen, der 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern, der Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, der Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen und der Borate stickstoffhaltiger Heterocyclen.
7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol M = Rh, Ir, Pd oder Pt gilt.
8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol n = 2 oder 3 gilt.
9. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol o = 0 gilt.

10. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol  $Z = C(R)_2$  gilt.
11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol  $D = N$  gilt.
12. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass für das Symbol  $X = CR^1$  oder  $N$  gilt.
13. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol  $Y$  in Formel (2c), (2d) bzw. (2e) für eine bivalente Gruppe  $-C(R^1)_2-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$ ,  $-C(R^1)_2-N(R^1)-$ ,  $-C(R^1)=C(R^1)-$ ,  $-C(R^1)=N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-N(R^1)-$  steht.
14. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, ausgewählt aus den Strukturen (1) bis (141) ausgewählt sind, die durch  $R^1$  substituiert oder unsubstituiert sind.
15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (4), mit Metallketoketonaten der Formel (5) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formeln (6), (7) oder (8),



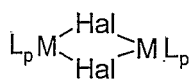
Formel (4)



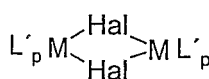
Formel (5)



Formel (6)



Formel (7)



Formel (8)

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

16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen.

17. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Oligomere, Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei mindestens einer der oben definierten Reste R bzw. R<sup>1</sup> eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.
18. Oligomere, Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt sind aus den Klassen der Polyfluorene, Polyspirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-dihydrophenanthrene, Poly-phenanthrene, Poly-indenofluorene, Polycarbazole, Polyketone, Polysilane oder Polythiophene oder Copolymere, die verschiedene dieser Einheiten enthalten.
19. Oligomere, Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 in die Seitenkette oder in die Hauptkette des Polymers eingebaut werden oder Verzweigungspunkte der Polymerketten oder Endgruppen der Polymerketten darstellen.
20. Verwendung von Verbindungen, Oligomeren, Polymeren oder Dendrimeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 und/oder 17 bis 19 als aktive Komponente in elektronischen Bauteilen, insbesondere als emittierende Verbindung.
21. Elektronische Bauteile enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder Oligomere, Polymere oder Dendrimere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19.
22. Elektronische Bauteile gemäß Anspruch 21, ausgewählt aus der Gruppe der organischen und polymeren Leuchtdioden (OLEDs, PLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) und organischen Laserdioden (O-Laser).



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/013044

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06

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)

H01L C07F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 400 514 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24 March 2004 (2004-03-24) cited in the application the whole document	1-22
A	EP 1 348 711 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 1 October 2003 (2003-10-01) cited in the application the whole document	1-22
A	WO 03/040160 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 15 May 2003 (2003-05-15) the whole document	1-22
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2006

Date of mailing of the international search report

15/02/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elliott, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/013044

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 6 September 2002 (2002-09-06) the whole document -----	1-22
A	EP 1 211 257 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 5 June 2002 (2002-06-05) cited in the application the whole document -----	1-22
A	BALDO M A ET AL: "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 75, no. 1, 5 July 1999 (1999-07-05), pages 4-6, XP012023409 ISSN: 0003-6951 cited in the application the whole document -----	1-22
A	EP 0 525 739 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3 February 1993 (1993-02-03) cited in the application the whole document -----	1-22
A	EP 0 120 673 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3 October 1984 (1984-10-03) cited in the application the whole document -----	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/013044

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1400514	A	24-03-2004	CN 1503785 A WO 03000661 A1 JP 2003007469 A US 2003235712 A1	09-06-2004 03-01-2003 10-01-2003 25-12-2003
EP 1348711	A	01-10-2003	AU 2256602 A CN 1474826 A WO 0244189 A1 US 2003068526 A1	11-06-2002 11-02-2004 06-06-2002 10-04-2003
WO 03040160	A	15-05-2003	CN 1602313 A DE 10155064 A1 EP 1448577 A1 JP 2005532255 T US 2005176958 A1	30-03-2005 28-05-2003 25-08-2004 27-10-2005 11-08-2005
WO 02068435	A	06-09-2002	CN 1531541 A DE 10109027 A1 EP 1363923 A1 JP 2004531485 T US 2004138455 A1	22-09-2004 05-09-2002 26-11-2003 14-10-2004 15-07-2004
EP 1211257	A	05-06-2002	CN 1364847 A JP 2003081989 A US 2005266268 A1 US 2003054198 A1	21-08-2002 19-03-2003 01-12-2005 20-03-2003
EP 0525739	A	03-02-1993	AT 114395 T CA 2072837 A1 DE 69200703 D1 DE 69200703 T2 DK 525739 T3 ES 2064140 T3 GR 3014974 T3 JP 3213063 B2 JP 5198377 A US 5151629 A	15-12-1994 02-02-1993 05-01-1995 06-07-1995 02-01-1995 16-01-1995 31-05-1995 25-09-2001 06-08-1993 29-09-1992
EP 0120673	A	03-10-1984	CA 1213662 A1 DE 3471683 D1 JP 2037475 C JP 6032307 B JP 59194393 A US 4539507 A	04-11-1986 07-07-1988 28-03-1996 27-04-1994 05-11-1984 03-09-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2005/013044

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

H01L51/30 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L C07F C09K

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, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 400 514 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24. März 2004 (2004-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-22
A	EP 1 348 711 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 1. Oktober 2003 (2003-10-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-22
A	WO 03/040160 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 15. Mai 2003 (2003-05-15) das ganze Dokument	1-22
	----- -/-	

☒ 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\* älteres Dokument, 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 anderen 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

6. Februar 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/02/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elliott, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013044

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 6. September 2002 (2002-09-06) das ganze Dokument -----	1-22
A	EP 1 211 257 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 5. Juni 2002 (2002-06-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-22
A	BALDO M A ET AL: "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 75, Nr. 1, 5. Juli 1999 (1999-07-05), Seiten 4-6, XP012023409 ISSN: 0003-6951 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-22
A	EP 0 525 739 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3. Februar 1993 (1993-02-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-22
A	EP 0 120 673 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3. Oktober 1984 (1984-10-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-22

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1400514 A	24-03-2004	CN 1503785 A WO 03000661 A1 JP 2003007469 A US 2003235712 A1	09-06-2004 03-01-2003 10-01-2003 25-12-2003
EP 1348711 A	01-10-2003	AU 2256602 A CN 1474826 A WO 0244189 A1 US 2003068526 A1	11-06-2002 11-02-2004 06-06-2002 10-04-2003
WO 03040160 A	15-05-2003	CN 1602313 A DE 10155064 A1 EP 1448577 A1 JP 2005532255 T US 2005176958 A1	30-03-2005 28-05-2003 25-08-2004 27-10-2005 11-08-2005
WO 02068435 A	06-09-2002	CN 1531541 A DE 10109027 A1 EP 1363923 A1 JP 2004531485 T US 2004138455 A1	22-09-2004 05-09-2002 26-11-2003 14-10-2004 15-07-2004
EP 1211257 A	05-06-2002	CN 1364847 A JP 2003081989 A US 2005266268 A1 US 2003054198 A1	21-08-2002 19-03-2003 01-12-2005 20-03-2003
EP 0525739 A	03-02-1993	AT 114395 T CA 2072837 A1 DE 69200703 D1 DE 69200703 T2 DK 525739 T3 ES 2064140 T3 GR 3014974 T3 JP 3213063 B2 JP 5198377 A US 5151629 A	15-12-1994 02-02-1993 05-01-1995 06-07-1995 02-01-1995 16-01-1995 31-05-1995 25-09-2001 06-08-1993 29-09-1992
EP 0120673 A	03-10-1984	CA 1213662 A1 DE 3471683 D1 JP 2037475 C JP 6032307 B JP 59194393 A US 4539507 A	04-11-1986 07-07-1988 28-03-1996 27-04-1994 05-11-1984 03-09-1985

专利名称(译)	金属络合物及其作为电子元件中的发光成分的用途，特别是在电致发光显示装置中的用途		
公开(公告)号	<a href="#">EP1820227A1</a>	公开(公告)日	2007-08-22
申请号	EP2005813343	申请日	2005-12-06
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	STOSSEL PHILIPP FORTTE ROCCO PARHAM AMIR VESTWEBER HORST HEIL HOLGER		
发明人	STÖSSEL, PHILIPP FORTTE, ROCCO PARHAM, AMIR VESTWEBER, HORST HEIL, HOLGER		
IPC分类号	H01L51/30 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C07F15/0086 C07F19/00 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1092 C09K2211/183 C09K2211/185 H01L51/0058 H01L51/0087 H01L51/5016 Y02E10/549		
优先权	2004029182 2004-12-09 EP		
其他公开文献	EP1820227B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及新型金属配合物。这类化合物可用作电子工业中广泛的不同应用的功能材料。本发明化合物按式 ( 1 ) 和 ( 1a ) 定义。