

(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
20. Mai 2010 (20.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/054731 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007407

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 057 050.8
13. November 2008 (13.11.2008) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PARHAM, Amir,**
Hossain [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frank-
furt am Main (DE). **BUESING, Arne** [DE/DE]; Grasmu-
eckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE). **GER-**

HARD, Anja [DE/DE]; Im Bruehl 101, 63329 Egelsbach
(DE). **KAISER, Joachim** [DE/DE]; Bismarckstrasse 70,
64293 Darmstadt (DE). **FORTTE, Rocco** [DE/DE]; Lär-
chenstrasse 5, 65933 Frankfurt am Main (DE).

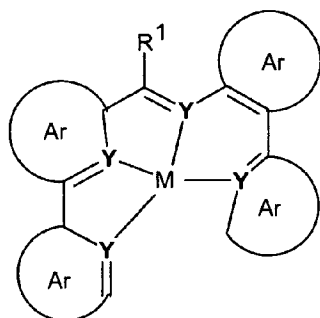
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

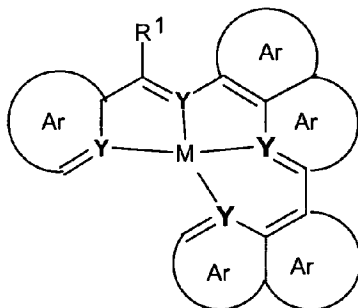
(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to transition metal complexes of the general formulae (I) or (II), in particular as emitter molecules in organic electronic devices, a layer and an electronic device which contain the compounds according to the invention as well as a method for producing the compounds according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetall-Komplexe der allgemeinen Formeln (I) oder (II), insbesondere als Emittermoleküle in organischen elektronischen Vorrichtungen, eine Schicht sowie eine elektronische Vorrichtung, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.



(II)



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, —
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderun-
gen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetall-Komplexe der
5 allgemeinen Formeln I oder II, insbesondere als Emittermoleküle in
organischen elektronischen Vorrichtungen, eine Schicht sowie eine
elektronische Vorrichtung, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen
enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen
Verbindungen.

10 Chelatkomplexe und Organometallverbindungen finden Einsatz als
funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen,
die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden
können. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen
15 Elektrolumineszenzvorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US
4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den
organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung
bereits erfolgt. Trotz der bereits erzielten Erfolge sind hier noch weitere
Verbesserungen wünschenswert.

20 In den letzten Jahren werden zunehmend metallorganische Komplexe, die
Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen, diskutiert (M. A. Baldo, S.
Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys.
Lett., **1999**, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist
25 unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-
emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Als
wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbe-
sondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber
Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung,
30 um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Neben den individuellen, für jedes Material spezifischen Schwachpunkten
besitzt die Klasse der bekannten Metallkomplexe generellen
Verbesserungsbedarf, der im Folgenden kurz aufgezeigt wird:

- Viele der bekannten Metallkomplexe besitzen eine geringe thermische Stabilität (vgl.: R. G. Charles, J. Inorg. Nucl. Chem., **1963**, 25, 45).

Diese führt bei einer Vakuumdeposition zwangsläufig immer zur Freisetzung organischer Pyrolyseprodukte, die zum Teil schon in geringen Mengen die operative Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern.

- Ebenso bedingt die starke Wechselwirkung der Komplexeinheiten im Feststoff, insbesondere bei planaren Komplexen von d^8 -Metallen wie Platin(II), die Aggregation der Komplexeinheiten in der Emitterschicht, sofern der Dotierungsgrad etwa 0.1 % überschreitet, was nach derzeitigem Stand der Technik der Fall ist. Diese Aggregation führt bei Anregung (optisch oder elektrisch) zur Bildung sogenannter Excimere bzw. Exciplexe. Diese Aggregate weisen häufig eine unstrukturierte breite Emissionsbande auf, was die Erzeugung von reinen Grundfarben (RGB) erheblich erschwert bzw. vollständig unmöglich macht. In der Regel sinkt auch die Effizienz für diesen Übergang.

- Aus dem oben Gesagten geht außerdem hervor, dass die Emissionsfarbe stark vom Dotierungsgrad abhängt, einem Parameter, der insbesondere in großen Produktionsanlagen nur mit erheblichem technischen Aufwand exakt kontrolliert werden kann.

Bekannt in der OLED-Technologie sind Metall-Komplexe der Übergangsmetalle der 10. Gruppe (Ni, Pd, Pt), in denen das Zentralmetall über zwei aromatische N- und zwei C-Atome (WO 2004/108857, WO 2005/042550, WO 2005/042444, US 2006/0134461 A1) oder zwei iminartige N-Atome in Kombination mit zwei phenolischen O-Atomen (WO 2004/108857) oder über zwei aromatische N- und zwei basische N-Atome (WO 2004/108857) gebunden ist. Die bekannten Verbindungen weisen unter anderem Elektrolumineszenz im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf.

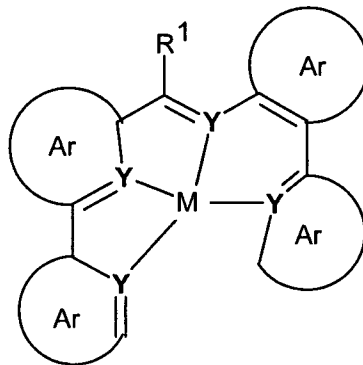
Trotzdem besteht nach wie vor ein Bedarf an weiteren Verbindungen, welche die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und die vorzugsweise im blauen, roten und grünen Bereich des elektro-

magnetischen Spektrums Elektrolumineszenz zeigen und insbesondere auch in Substanz als lichtemittierende Schicht einsetzbar sind.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit in der Bereitstellung solcher Verbindungen.

Überraschend wurde gefunden, dass durch Metallkomplexe mit iminartigen N-Atomen in Kombination mit aromatischen C-Atomen oder olefinischen C-Atomen in Kombination mit aromatischen N-Atomen als Phosphoreszenzemitter in OLEDs eine hohe operative Lebensdauer und durch Verbrückung dieser Liganden eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung stellt dazu eine Verbindung der allgemeinen Formel I



Formel I

bereit, wobei

M ein Metallion der Oxidationsstufe +2 ist,

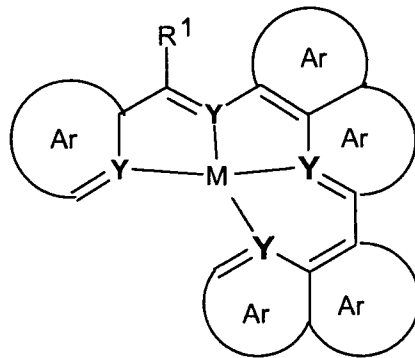
Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann und die Ringsysteme Ar wahlweise durch Einfachbindungen oder beliebige Reste R miteinander verknüpft sein können,

Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P ist, mit der Maßgabe, dass immer zwei C-Atome und zwei N-Atome oder immer zwei C-Atome und zwei P-Atome an das Metall gebunden sind,

5 R¹ ein beliebiger Rest ist.

Die vorliegende Erfindung stellt ferner eine Verbindung der allgemeinen Formel II

10



15

Formel II

20

bereit, wobei

M ein Metallion der Oxidationsstufe +2 ist,

25

Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann und die Ringsysteme Ar wahlweise durch Einfachbindungen oder beliebige Reste R miteinander verknüpft sein können,

30

Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P ist, mit der Maßgabe, dass immer zwei C-Atome und zwei N-Atome oder immer zwei C-Atome und zwei P-Atome an das Metall gebunden sind,

35

R¹ ein beliebiger Rest ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in den Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II

- 5 Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann und die Ringsysteme Ar wahlweise durch Einfachbindungen oder beliebige Reste R miteinander verknüpft sein können,
- 10 R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^1)_2$, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)Ar^1$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar^1)_2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2Ar^1$, $S(=O)_2R^2$, $-CR^2=CR^2Ar^1$, OSO_2R^2 , 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 ist, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können,
- 30 Ar^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R substituiert sein kann,
- 35 R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CF_3 , CN, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine

- 5 verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei R^1 auch mit R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann,
- 10
- 15 R^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches,
- 20 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist M gleich Pd oder gleich Pt. Besonders bevorzugt ist M gleich Pt.

- 25 In noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in den Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II

M Pt,

- 30 Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welches mit mehreren Resten R substituiert sein kann,

- 35 Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N, mit der Maßgabe, dass immer zwei C-Atome und zwei N-Atome am Metall gebunden sind,

- 5 R gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, $N(Ar^1)_2$, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 15 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann,
- 10 R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, CN, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann,
- 15 R^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; und
- 20 Ar^1 ist wie oben definiert.
- Falls die oben definierten Reste innerhalb einer Verbindung mehrmals auftreten, können die Reste unabhängig voneinander bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, entsprechend der jeweiligen Definition, sein.
- 25 Folgende allgemeine Definitionen finden ferner innerhalb dieser Erfindung Anwendung:
- 30 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
- 35 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte

(anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, etc., verstanden.

5 Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung ist die Gruppe Ar in den allgemeinen Formeln I oder II Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Chinolin, Isochinolin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Benzofuran, Benzothiophen und Indol, wobei am meisten bevorzugt Benzol, Naphthalin, Pyridin, Chinolin und Isochinolin sind.

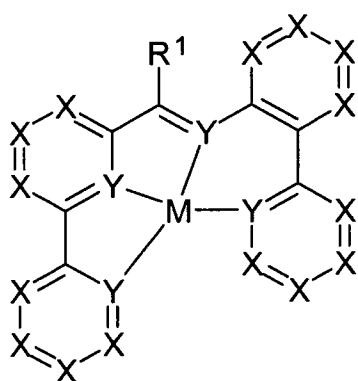
10 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt
15 ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 %
20 der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere
25 Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten
30 Resten R^1 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, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl,
35 Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-

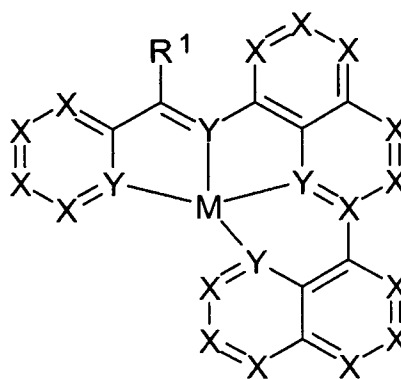
- Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, 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.
- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischem Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio,

i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder Cl, besonders bevorzugt F ersetzt sein.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß den Formeln I und II sind die Verbindungen gemäß einer der folgenden Formeln III bis IV,



Formel III

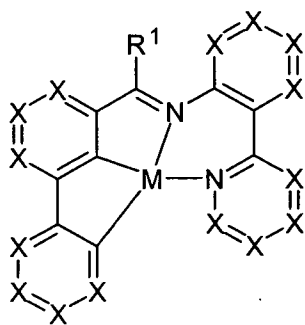


Formel IV

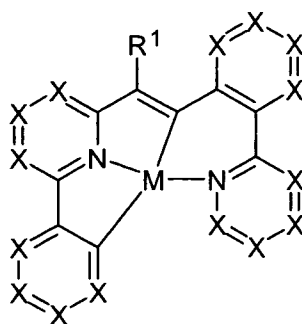
wobei M, Y, R und R¹ die oben genannte Bedeutung haben und X für CR oder N steht. Dabei stehen bevorzugt maximal zwei Symbole X, besonders bevorzugt maximal ein Symbol X pro Cyclus für N und die anderen Symbole X in diesem Cyclus stehen für CR. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X in einem Cyclus für CR.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der oben genannten Verbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formeln V bis XVI:

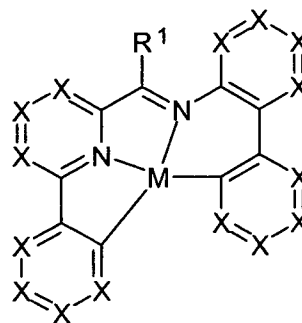
5



Formel V

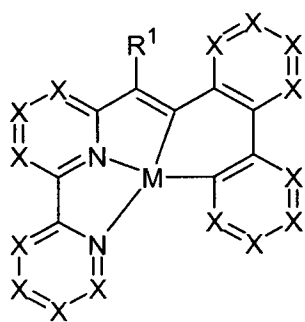


Formel VI

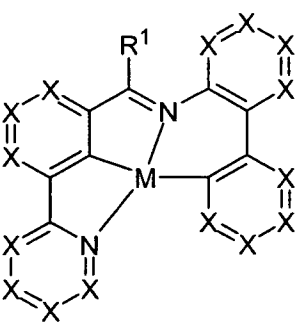


Formel VII

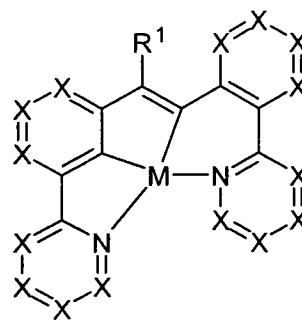
10



Formel VIII

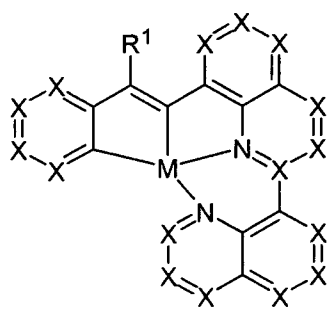


Formel IX

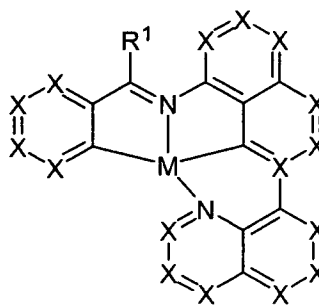


Formel X

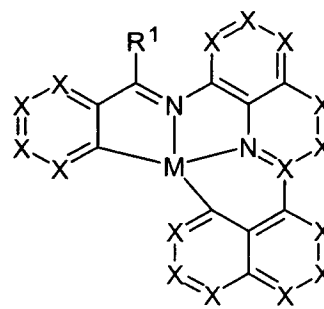
20



Formel XI



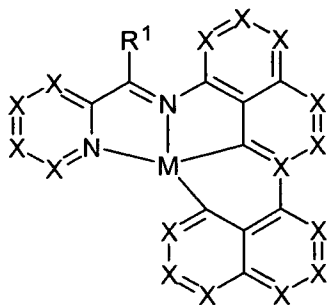
Formel XII



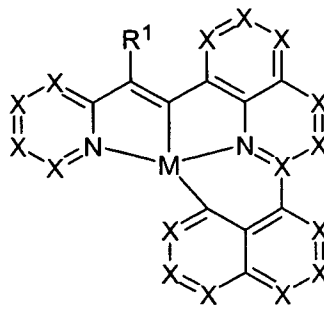
Formel XIII

30

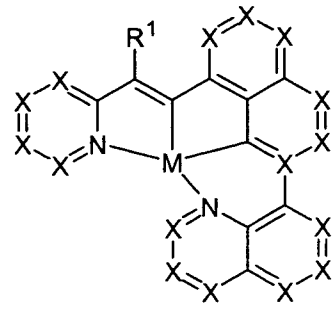
35



Formel XIV



Formel XV



Formel XVI

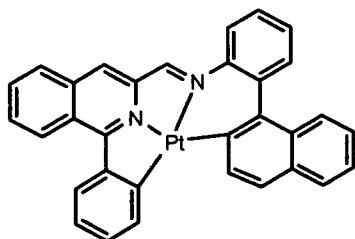
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind neben den oben genannten bevorzugten Verbindungen ferner die in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigten Verbindungen:

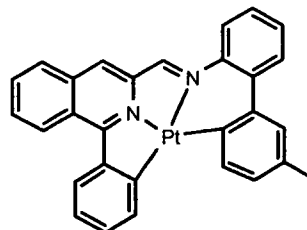
Tabelle 1: Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen gemäß den Formeln I bis XVI

1	2
3	4

5

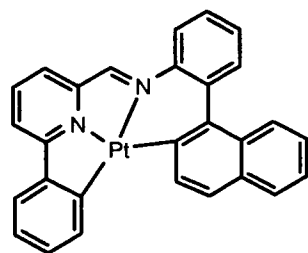


5

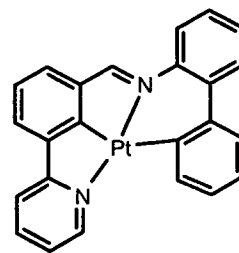


6

10

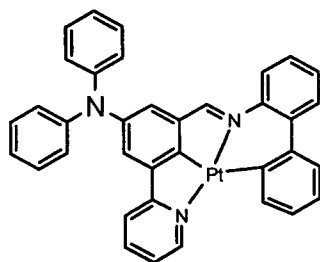


7

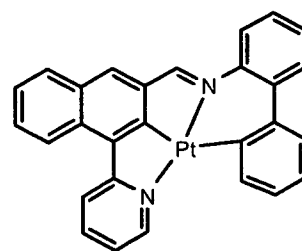


8

15

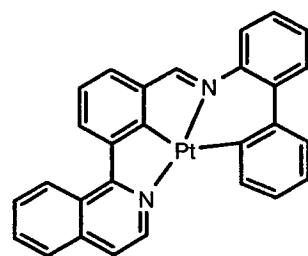


9

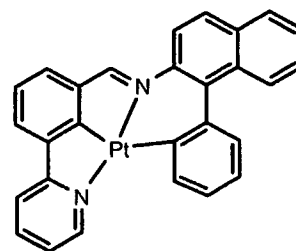


10

20

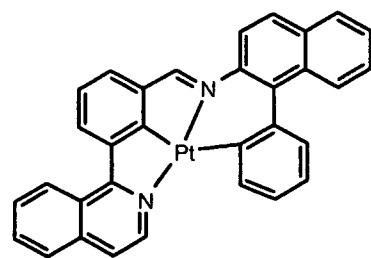


11

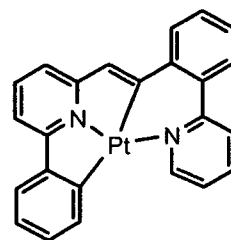


12

25



13

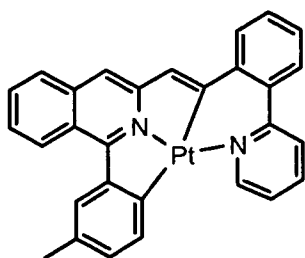


14

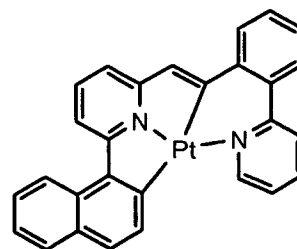
30

35

5

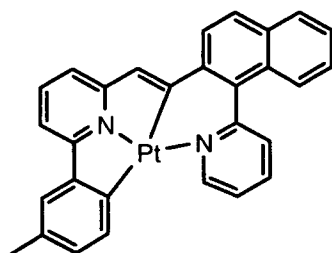


15

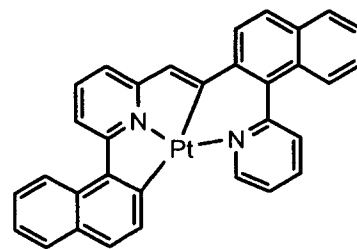


16

10

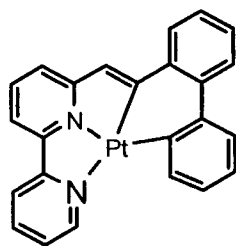


17

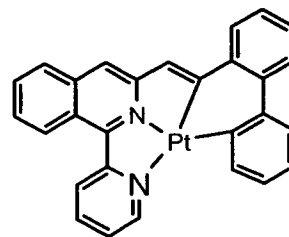


18

15



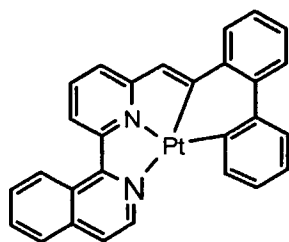
19



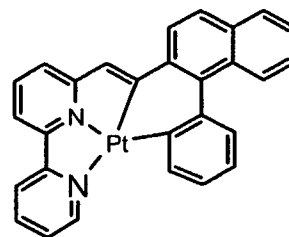
20

20

25

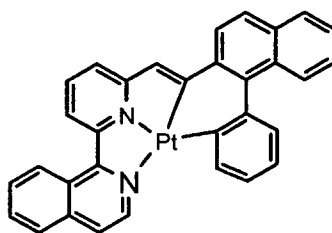


21

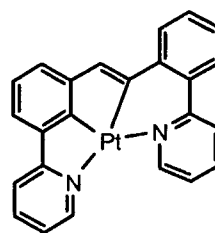


22

30



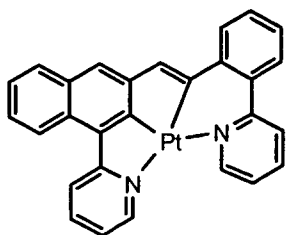
23



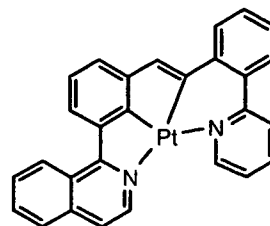
24

35

5

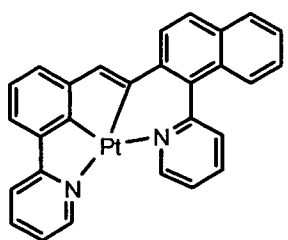


25

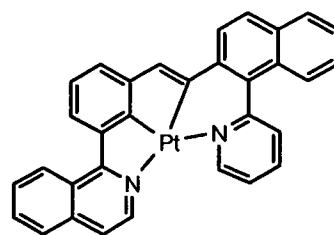


26

10

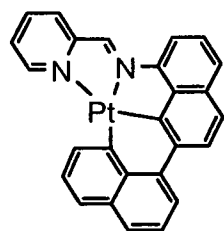


27

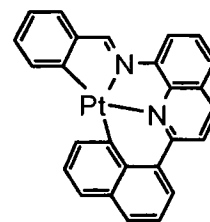


28

15

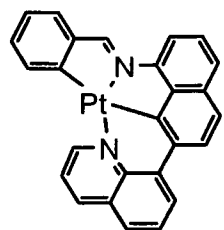


29

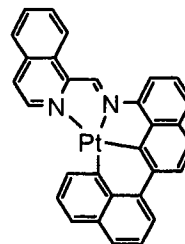


30

20



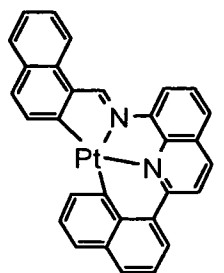
31



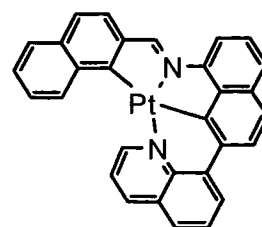
32

25

30



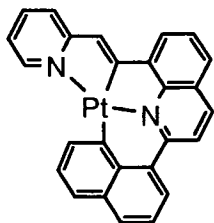
33



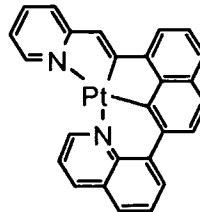
34

35

5

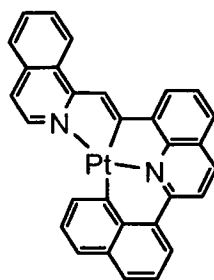


35

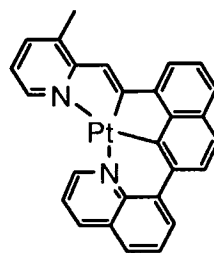


36

10

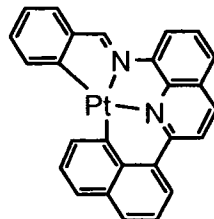


37

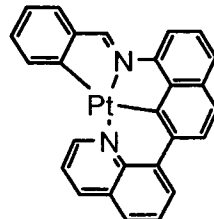


38

15

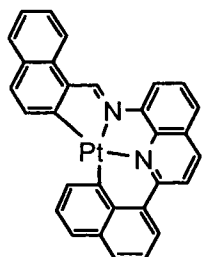


39

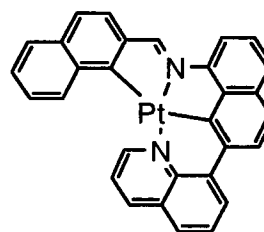


40

20



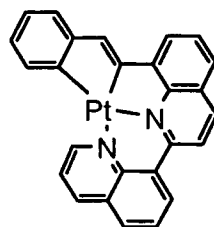
41



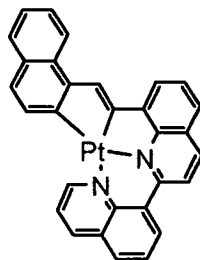
42

25

30



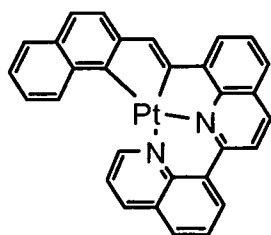
43



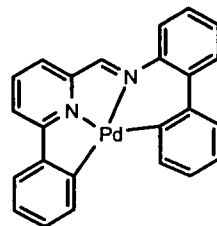
44

35

5

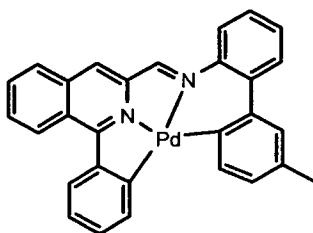


45

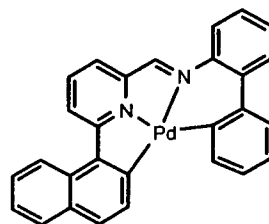


46

10

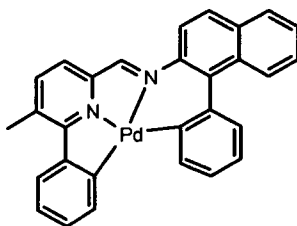


47

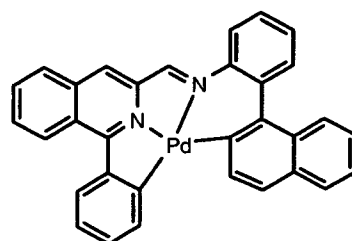


48

15

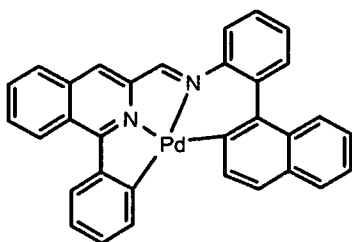


49

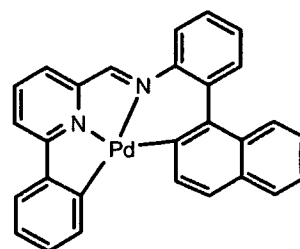


50

20



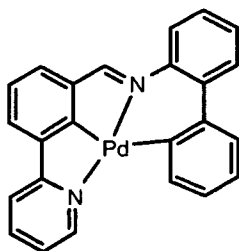
51



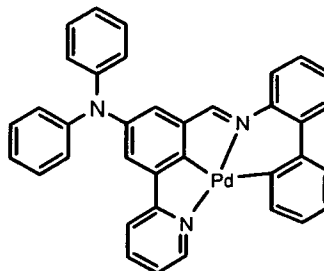
52

25

30



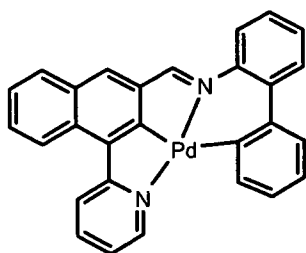
53



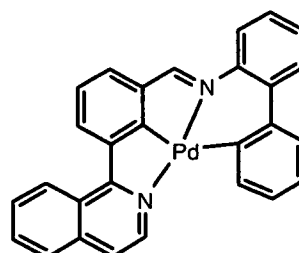
54

35

5

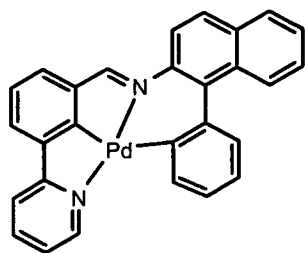


55

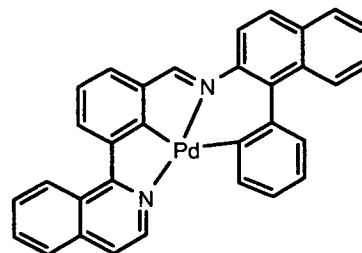


56

10

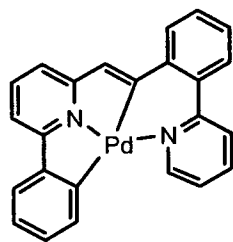


57

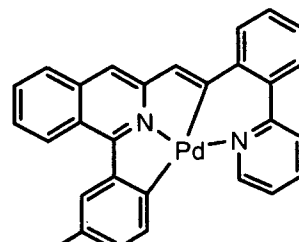


58

15

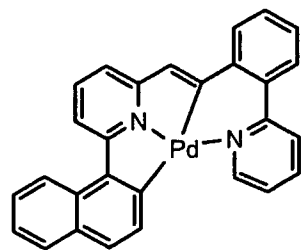


59

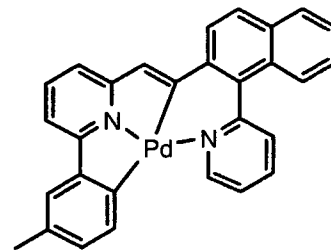


60

20

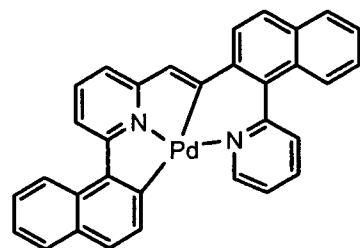


61

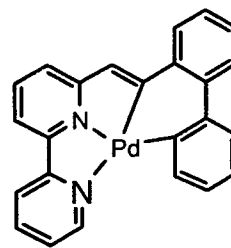


62

25



63

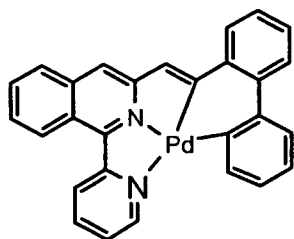


64

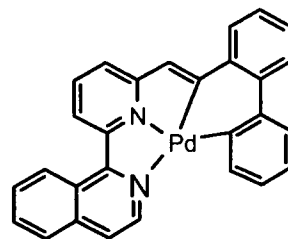
30

35

5

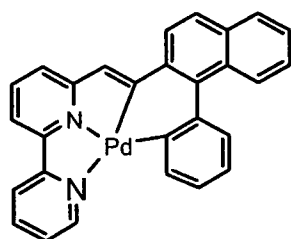


65

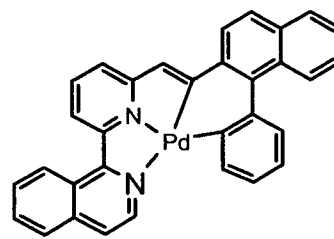


66

10

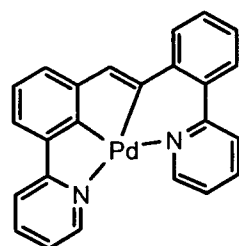


67

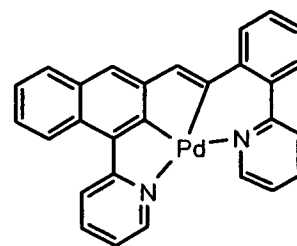


68

15

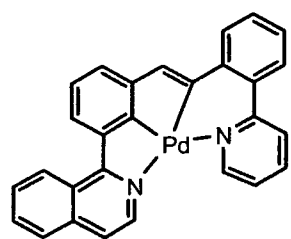


69

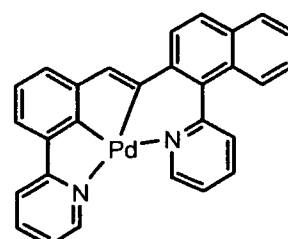


70

20

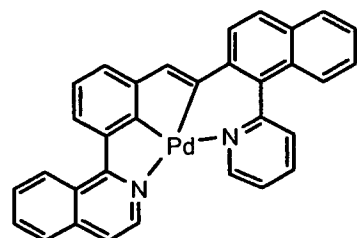


71

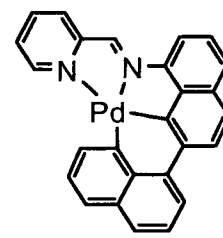


72

25



73

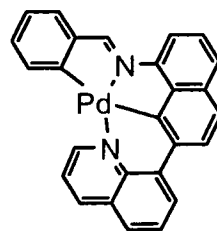
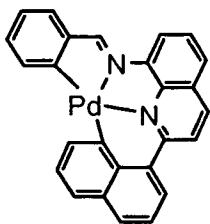


74

30

35

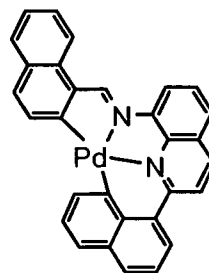
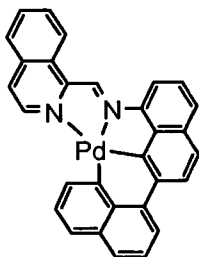
5



75

76

10

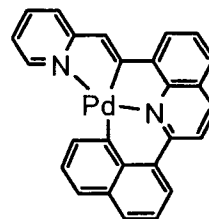
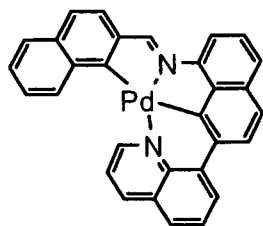


15

77

78

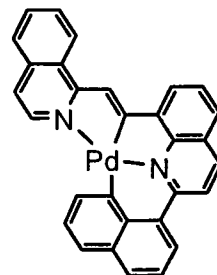
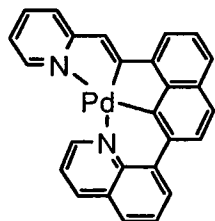
20



79

80

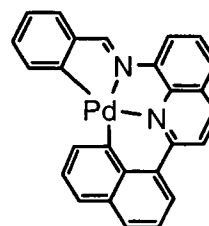
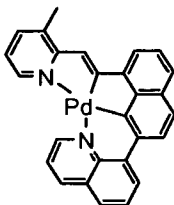
25



81

82

30

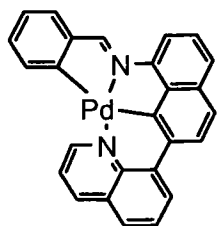


35

83

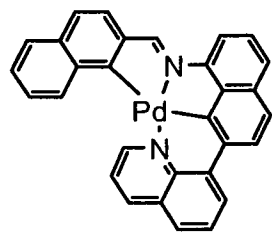
84

5



85

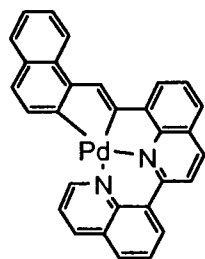
10



86

15

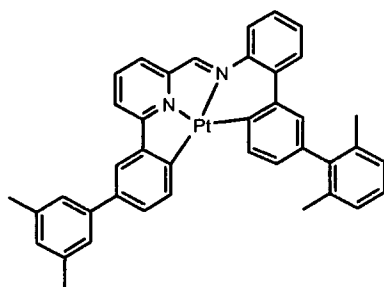
87



88

20

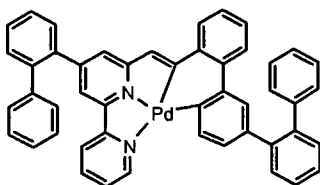
89



90

25

91



92

30

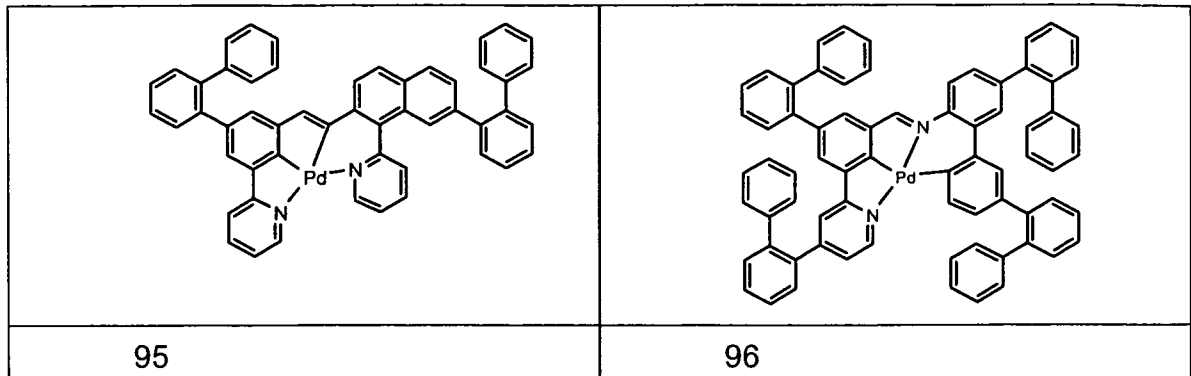
93



94

35

5



10

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um quadratisch planare Komplexe bzw. näherungsweise quadratisch planare Komplexe, welche ein vierfach koordiniertes Metallion, in der Oxidationsstufe +2 enthalten. Das Metall ist bevorzugt ausgewählt aus Metallen der 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Pd und Pt.

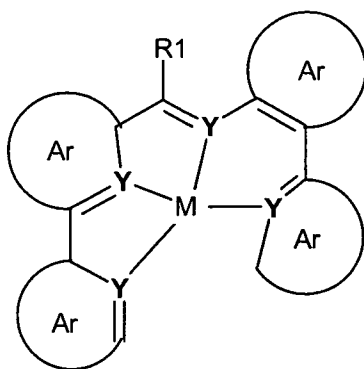
15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine Triplet-Emission auf und haben eine sehr gute Lebensdauer, eine hohe Effizienz, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine hohe Glasübergangstemperatur T_g .

20

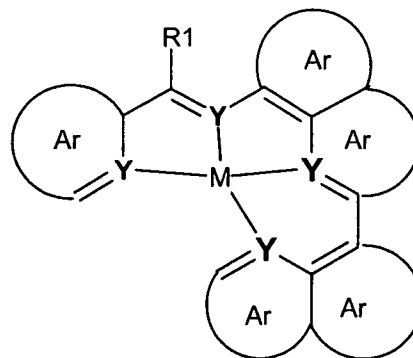
Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder II

25



30

Formel I



Formel II

wobei M, Y, Ar, R, R^1 und R^2 die oben definierte Bedeutung haben.

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel I oder II können nach dem Fachmann allgemein bekannten Syntheseschritten dargestellt werden.

- 5 Als Ausgangspunkt für die Ligandensynthese können z. B. 6-Phenylpyridin-2-carboxaldehyd (J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125(8), 2113-2128), 2-Biphenylamin (Tetrahedron Lett. **2008**, 49(9), 1555-1558), 3-Pyridin-2-ylbenzaldehyd (Org. Lett. **2004**, 6(19), 3337-3340) oder 2-Chloro-8-nitrochinolin (Australian J. Chem. **2003**, 56(1), 39-44) dienen.

10

In einer ersten Stufe erfolgt die Synthese der entsprechenden Teil-
liganden, welche in einem weiteren Schritt zu dem gewünschten Liganden-
system kombiniert werden. Anschließend erfolgt eine Umsetzung mit dem
entsprechenden Metall (beispielsweise Pt oder Pd), welches gewöhnlich
15 als Lösung eines geeigneten Metallsalzes, beispielsweise K_2PtCl_4 oder K_2PdCl_4 , eingesetzt wird.

15

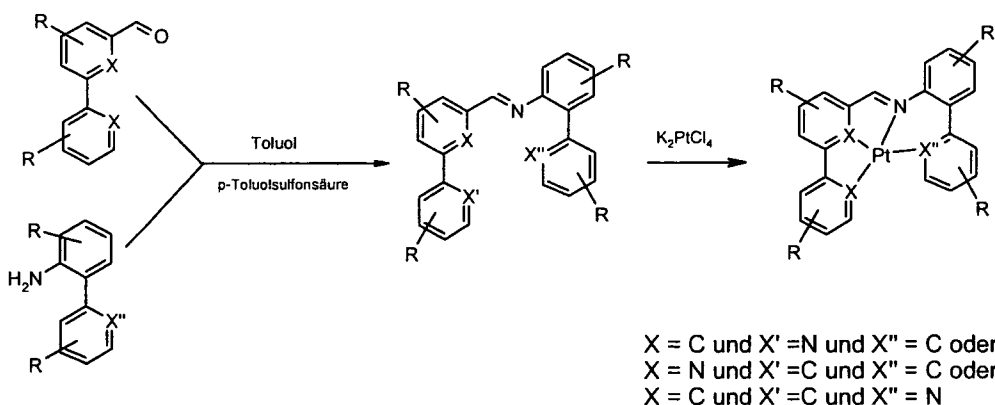
Eine allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Metallkomplexe
gemäß Formel I oder II ist in den Schemata 1 bis 4 dargestellt. Das
20 Zentralmetall Pt kann dabei in analogen Reaktionen durch Pd ersetzt
werden.

20

Schema 1

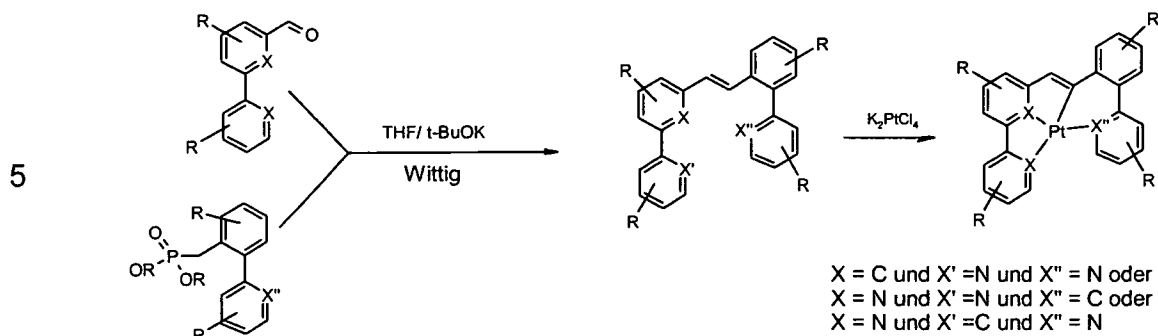
25

30

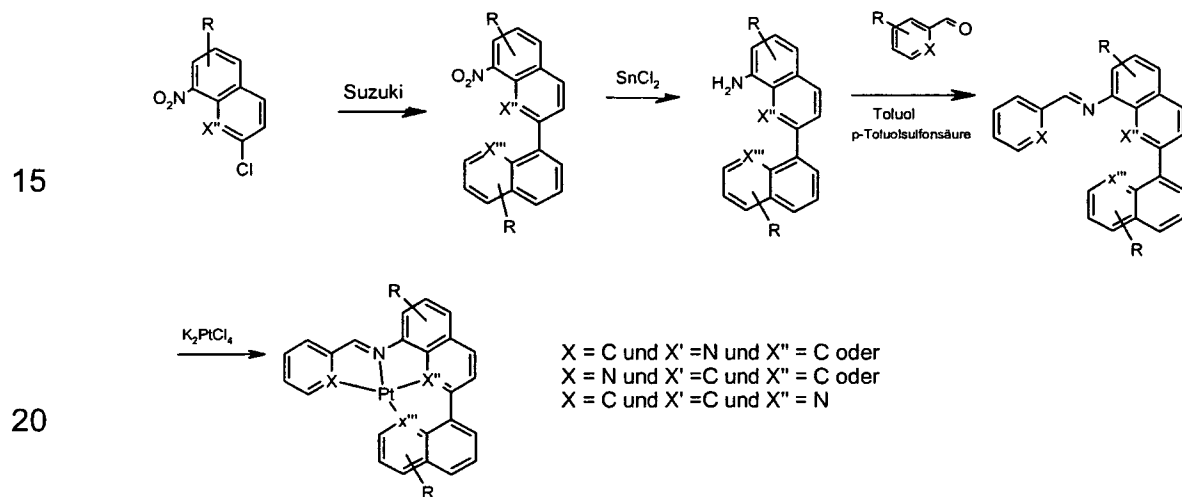


35

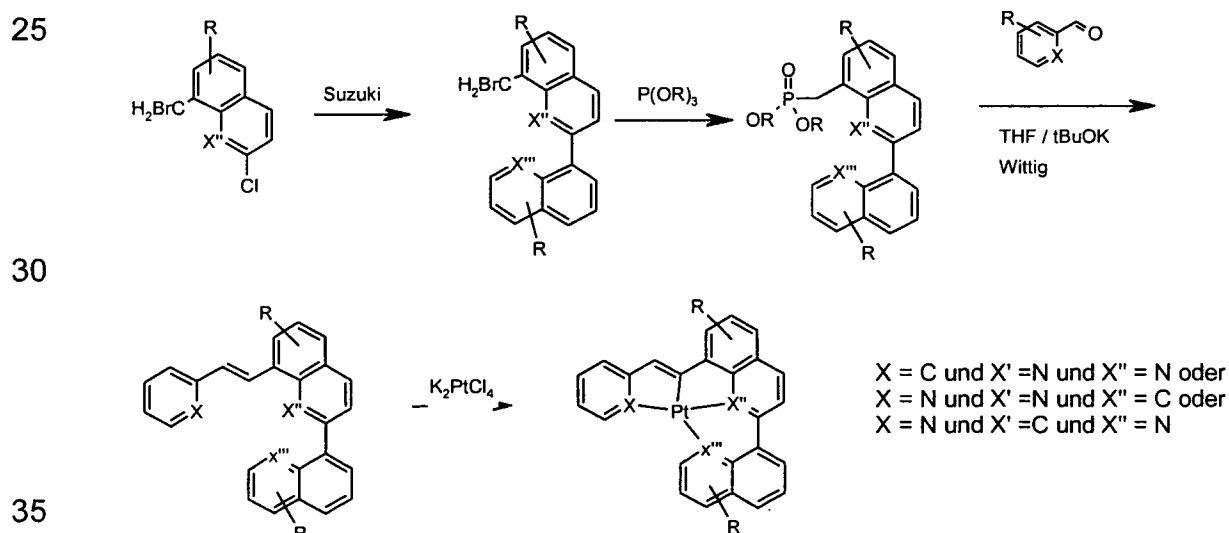
Schema 2



Schema 3



Schema 4



Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer organischen elektronischen Vorrichtung. Als organische elektronische Vorrichtung können erfindungsgemäß organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) oder polymere Elektrolumineszenzvorrichtungen (PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs, PLEDs) dienen.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittterverbindung und/oder als Ladungstransportmaterial und/oder Ladungsinjektionsmaterial, vorzugsweise in einer entsprechenden Schicht. Dies können sowohl Lochtransportschichten, Lochinjektionsschichten, Elektronentransportschichten oder Elektroneninjektionsschichten sein. Auch der Einsatz als Ladungsblockiermaterial ist, je nach Struktur, möglich.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Vorrichtungen, wie z. B. organische Elektrolumineszenzvorrichtungen oder polymere Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (= organische Leuchtdioden, OLEDs, PLEDs), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel I oder II, wie oben definiert. Unter einer organischen elektronischen Vorrichtung im Sinne dieser Erfindung wird eine elektronische Vorrichtung verstanden, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine Schicht,

welche mindestens ein organisches Material enthält. Dabei kann die Vorrichtung zusätzlich zu dem organischen Material auch anorganische Materialien enthalten.

- 5 Bevorzugt liegt die Verbindung der Formel I oder II in der elektronischen Vorrichtung innerhalb einer Schicht vor.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Schicht, enthaltend eine Verbindung der Formel I oder II, wie oben definiert.

10

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Excitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*).

15

20

Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II, wie oben definiert, enthalten.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel I oder II als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht oder als Ladungstransportverbindung eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel I oder II, wie oben definiert, enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden

30

35

verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

5

Wenn die Verbindung gemäß Formel I oder II als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einer oder mehreren als Matrix fungierenden Verbindungen eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel I oder II und dem Matrixmaterial enthält in diesen Fällen zwischen 1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel I oder II bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

10

15

20

25

30

35

Bevorzugte Matrixmaterialien sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offengelegten Anmeldung DE 102008033943.1, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß der nicht offengelegten Anmeldung DE 102008036982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578, oder Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß der nicht offengelegten Anmeldung DE 102008056688.8.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel I oder II als Emitttermaterial in Kombination mit zwei oder mehr verschiedenen Matrixmaterialien. Geeignete
5 Matrixmaterialien sind in diesen Fällen die oben genannten bevorzugten Verbindungen.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren
10 beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem
15 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren,
20 bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

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

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen
35 enthaltend Verbindungen gemäß Formel I oder II, wie oben definiert, angewandt werden.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Gruppen substituiert bzw. funktionalisiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel I oder II, wie oben definiert, wobei eine oder mehrere Bindungen der Verbindungen gemäß Formel I oder II zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel I oder II bildet der Komplex daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein.

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

Polymere, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II können zur Herstellung von PLEDs Verwendung finden, insbesondere als Emitterschicht in PLEDs. Die Erzeugung einer polymeren Emitterschicht kann beispielsweise durch Beschichtung aus Lösung (Spin-Coating oder Druckverfahren) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und die damit hergestellten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

- Im Gegensatz zu vielen Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf.
- Durch die Verwendung von sperrigen Substituenten an den aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen kann die Aggregation der Komplexe und damit die Bildung von Excimeren oder Exciplexen weitgehend unterdrückt werden.
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel I oder II als emittierende Materialien weisen eine exzellente Lebensdauer auf.
- Es sind blau, rot und grün phosphoreszierende Komplexe zugänglich, welche eine effiziente tiefblaue, rote oder auch grüne Emissionsfarbe und bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine hohe Lebensdauer aufweisen. Dies ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik, da bislang blau, rot und grün phosphoreszierende Vorrichtungen häufig mit schlechten Farbkoordinaten und insbesondere einer schlechten Lebensdauer zugänglich waren.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven bei geringen Einsatzspannungen.

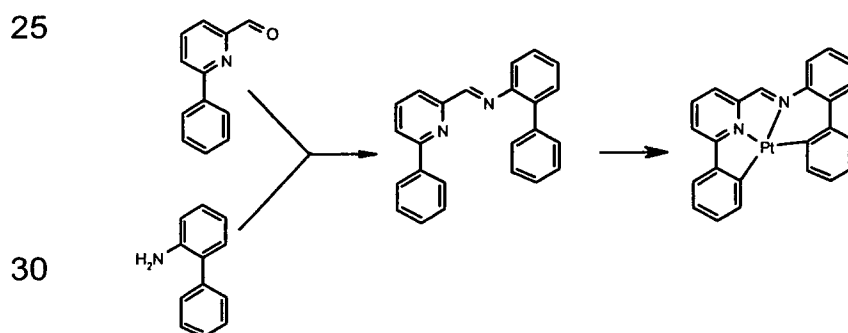
5 Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann ohne
10 erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen synthetisieren und diese in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen einsetzen.

Beispiele:

15 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien dienen z. B. 6-Phenylpyridin-2-carboxaldehyd (J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125(8), 2113-2128), 2-Biphenylamin (Tetrahedron Lett. **2008**, 49(9), 1555-1558), 3-Pyridin-2-ylbenzaldehyd (Org. Lett. **2004**, 6(19), 3337-3340), 2-Chlor-8-nitrochinolin (Australian J. Chem. **2003**, 56(1), 39-44).

Beispiel 1: Synthesevorschrift für Metallkomplex (1)



1. Stufe: Ligandsynthese

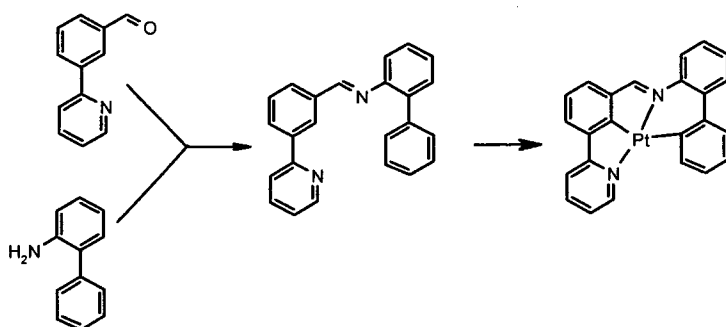
35 Die Ligandsynthese wird unter Nutzung der Azeotrop-Destillation zum Ausschleppen des gebildeten Wassers durchgeführt. Zunächst werden 300 ml getrocknetes Toluol in einer Destillationsapparatur im 500 ml-

Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter bis zum Sieden erhitzt. Anschließend werden eine Lösung von 20 g (120 mmol) 2-Biphenylamin in 50 ml getrocknetem Toluol und eine Lösung von 21.9 g (120 mmol) 6-Phenylpyridin-2-carboxaldehyd in 50 ml Toluol langsam zugetropft. Die Mischung wird mit katalytischen Mengen von p-Toluolsulfonsäure versetzt. Die Destillation wird bis zum Erscheinen des klaren kondensierten Toluols durchgeführt. Die Reste des Lösungsmittels werden im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Der Ligand wird aus Toluol umkristallisiert und mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man 31.5 g (94 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 80 %.

2. Stufe: Komplexsynthese:

Zu einer Lösung aus 17.2 g K_2PtCl_4 (41.5 mmol) in 1300 ml Essigsäure fügt man unter N_2 eine Lösung aus 13.8 g (41.5 mmol) Imin-Ligand in 1300 ml Essigsäure zu und rührt 3 Tage bei 90 °C. Nach 72 h wird der ausgefallene Feststoff mit kaltem Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend unter Schutzgas in $EtOH_{abs}$ umkristallisiert. Dabei erhält man 15.9 g (30 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 73 %.

Beispiel 2: Synthesevorschrift für Metallkomplex (8)



1. Stufe: Ligandsynthese

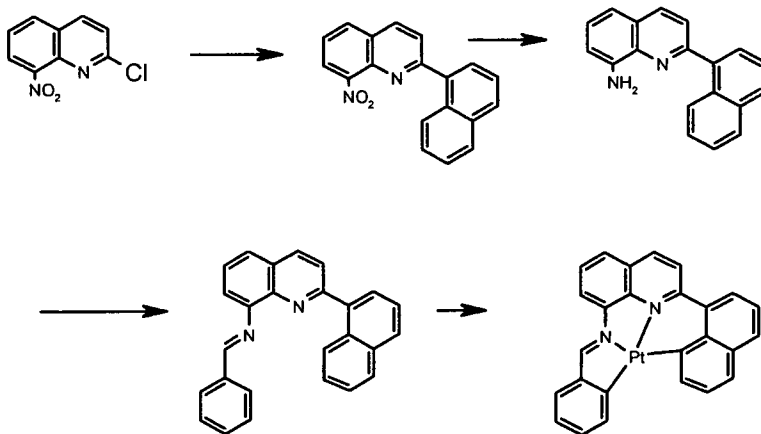
Die Ligandsynthese wird unter Nutzung der Azeotrop-Destillation zum Ausschleppen des gebildeten Wassers durchgeführt. Zunächst werden 300 ml getrocknetes Toluol in einer Destillationsapparatur im 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter bis zum Sieden erhitzt. Anschließend werden eine Lösung von 20 g (120 mmol)

2-Biphenylamin in 50 ml getrocknetem Toluol und eine Lösung von 21.9 g (120 mmol) 3-Pyridin-2-yl-benzaldehyd in 50 ml Toluol langsam zugetropft. Die Mischung wird mit katalytischen Mengen von p-Toluolsulfonsäure versetzt. Die Destillation wird bis zum Erscheinen des klaren kondensierten Toluols durchgeführt. Die Reste des Lösungsmittels werden im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Der Ligand wird aus Toluol umkristallisiert und mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man 30.1 g (90 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 76 %.

2. Stufe: Komplexsynthese

Zu einer Lösung aus 17.2 g K_2PtCl_4 (41.5 mmol) in 1300 ml Essigsäure fügt man unter N_2 eine Lösung aus 13.8 g (41.5 mmol) Imin-Ligand in 1300 ml Essigsäure zu und rührt 3 Tage bei 90 °C. Nach 72 h wird der ausgefallene Feststoff mit kaltem Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend unter Schutzgas in $EtOH_{abs}$ umkristallisiert. Dabei erhält man 14.3 g (27 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 66 %.

Beispiel 3: Synthesevorschrift für Metallkomplex (30)



1. Stufe: 8-Nitro-2-naphthyl-chinolin

18.9 g (110.0 mmol) 1-Naphthylboronsäure, 22.9 g (110.0 mmol) 2-Chlor-8-nitrochinolin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-o-tolylphosphin und dann

112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben und die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockne eingengt. Die Ausbeute beträgt 26.4 g (87 mmol), entsprechend 80 % der Theorie.

2. Stufe: 8-Amin-2-naphthyl-chinolin

12.6 g (42 mmol) 8-Nitro-2-naphthylchinolin und 1.99 g Pd/C (10 %) werden in 200 mL Methanol suspendiert. Unter Rühren bei 0 °C werden 8.4 g (222 mmol) Natriumborhydrid portionsweise hinzugefügt. Nach 2 h Rühren wird die klare Lösung mit verdünnter HCl neutralisiert. Danach wird das Lösungsmittel entfernt, der resultierende Rückstand intensiv mit Wasser gewaschen und in Dioxan umkristallisiert. Der Niederschlag wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Dabei erhält man 9.9 g (56.9 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 88 %.

3. Stufe: 1-[(E)-8-Chinolinylimino)methyl]-naphthalin

Die Ligandensynthese wird unter Nutzung der Azeotrop-Destillation zum Ausschleppen des gebildeten Wassers durchgeführt. Zunächst werden 300 ml getrocknetes Toluol in einer Destillationsapparatur im 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter bis zum Sieden erhitzt. Anschließend werden eine Lösung von 32.4 g (120 mmol) 8-Amin-2-naphthyl-chinolin in 50 ml getrocknetem Toluol und eine Lösung von 12.7 g (120 mmol) Benzaldehyd in 50 ml Toluol langsam zugetropft. Die Mischung wird mit katalytischen Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Die Destillation wird bis zum Erscheinen des klaren kondensierten Toluols durchgeführt. Die Reste des Lösungsmittels werden im Ölpumpenvakuum (130 Pa) entfernt. Der Ligand wird aus Toluol umkristallisiert und mit MeOH gewaschen. Dabei erhält man 32.1 g (89 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 75 %.

4. Stufe: Komplexsynthese

Zu einer Lösung aus 17.2 g K₂PtCl₄ (41.5 mmol) in 1300 ml Essigsäure fügt man unter N₂ eine Lösung aus 14.8 g (41.5 mmol) Imin-Ligand in 1300 ml Essigsäure zu und rührt 3 Tage bei 90 °C. Nach 72 h wird der ausgefallene Feststoff mit kaltem Methanol gewaschen, im Vakuum

getrocknet und anschließend unter Schutzgas in EtOH_{abs} umkristallisiert. Dabei erhält man 13.4 g (24 mmol) kristallinen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 59 %.

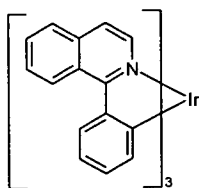
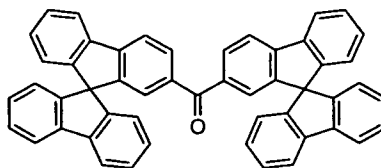
5 **Beispiel 4: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen**

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der
 10 grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Das erste Devicebeispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial Spiro-Keton und dem Gastmaterial (Dotanden) Ir(piq)₃ oder einer
 15 erfindungsgemäßen Verbindung besteht. Des Weiteren werden OLEDs verschiedener Aufbauten beschrieben, jeweils ist das Wirtsmaterial Spiro-Keton. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

20	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren
	Lochtransportschicht (HTL)	20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
25	Emissionsschicht (EML)	40 nm Host: Spiro-Keton (SK) (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton) Dotand: Ir(piq) ₃ (10 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach WO 03/0068526) oder erfindungsgemäße Verbindungen
30	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (Tris(chinolinato)aluminium(III)).
	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al.

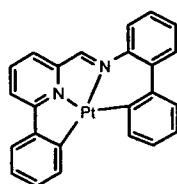
Die Strukturen von Ir(piq)₃ und Spiro-Keton sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet:

 35

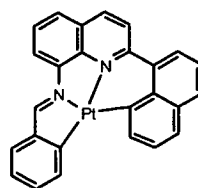
Ir(piq)₃

Spiro-Keton

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind im Folgenden abgebildet:



Beispiel 1



Beispiel 3

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.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Device-Messung zusammengefasst. Die Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen bei verbesserter Effizienz eine erhöhte Lebensdauer.

Tabelle 2: Device-Ergebnisse mit Spiro-Keton als Wirtsmaterial und mit Ir(piq)₃ bzw. erfindungsgemäßen Verbindungen als Dotand

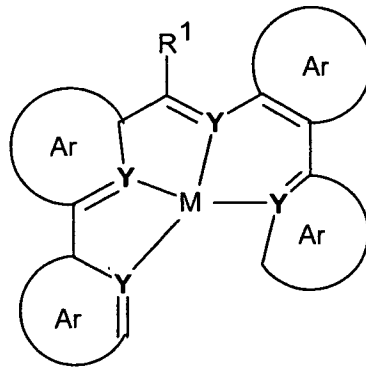
Bsp.	EML	Max. Effizienz [cd/A]	Spannung bei 1000 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer, Anfangshelligkeit 1000 cd/m ²
4a (Vergl.)	SK : 10% Ir(piq) ₃	8	5.0	0.68 / 0.32	30000
4b	SK : 10% Bsp. 1	8.5	5.2	0.68 / 0.32	36000
4c	SK : 10% Bsp. 3	22	5.3	0.62 / 0.38	25000

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel I

5

10

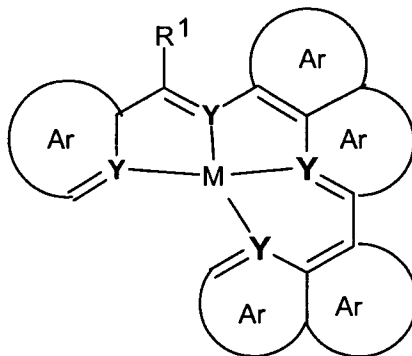


Formel I

15

oder der allgemeinen Formel (II)

20



25

Formel II

wobei

30

M ein Metallion der Oxidationsstufe +2 ist,

35

Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann und die Ringsysteme Ar wahlweise durch Einfachbindungen oder beliebige Reste R miteinander verknüpft sein können,

Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P ist, mit der Maßgabe, dass immer zwei C-Atome und zwei N-Atome oder immer zwei C-Atome und zwei P-Atome an das Metall gebunden sind,

R¹ ein beliebiger Rest ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin gilt:

Ar ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, welches mit einem oder mehreren beliebigen Resten R substituiert sein kann und die Ringsysteme Ar wahlweise durch Einfachbindungen oder beliebige Reste R miteinander verknüpft sein können,

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar¹)₂, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar¹, C(=O)R², P(=O)(Ar¹)₂, P(=O)(R²)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)R², S(=O)₂Ar¹, S(=O)₂R², -CR²=CR²Ar¹, OSO₂R², 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 ist, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können,

Ar¹ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R substituiert sein kann,

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CF₃, CN, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme, wobei R¹ auch mit R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden kann,

R² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass M für Pt oder Pd steht, insbesondere für Pt.

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin gilt:

M ist Pt,

5 Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welches mit mehreren Resten R substituiert sein kann,

10 Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N, mit der Maßgabe, dass immer zwei C-Atome und zwei N-Atome an das Metall gebunden sind,

15 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, $N(Ar^1)_2$, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 15 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann,

20 R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, CN, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann,

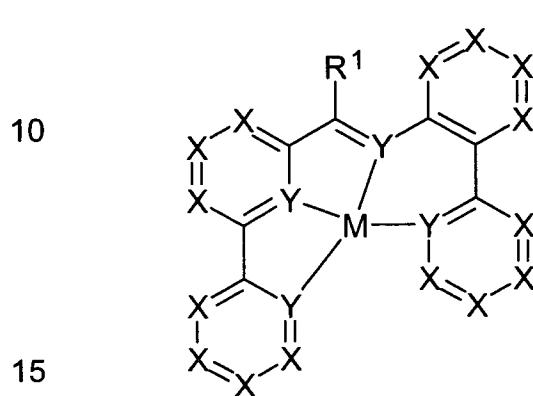
25 R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, CN oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden
30 können; und

Ar^1 ist wie in Anspruch 2 definiert.

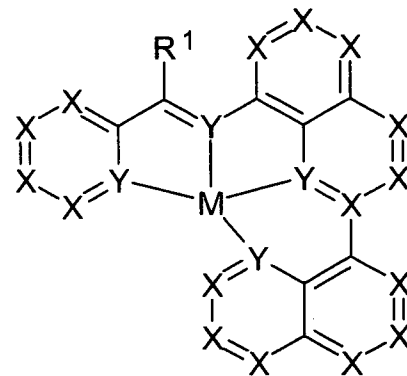
35 5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar ausgewählt ist aus Benzol, Naphthalin, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Chinolin, Isochinolin,

Furan, Thiophen, Pyrrol, Benzofuran, Benzothiophen und Indol, wobei am meisten bevorzugt Benzol, Naphthalin, Pyridin, Chinolin und Isochinolin sind.

- 5 6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 gemäß den Formeln III oder IV,



Formel III

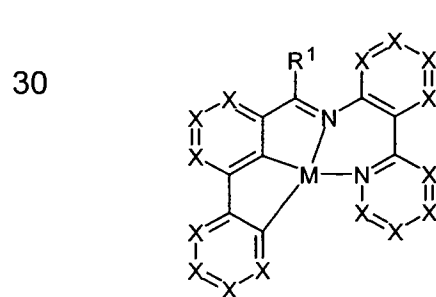


Formel IV

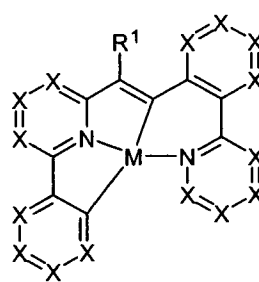
20 wobei M, Y, R und R1 die in Anspruch 1 und 2 genannte Bedeutung haben und X für CR oder N steht.

- 25 7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass maximal zwei Symbole X pro Cyclus für N stehen und die anderen Symbole X in diesem Cyclus für CR stehen.

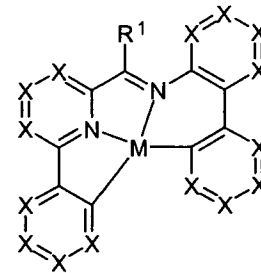
- 30 8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 gemäß einer der Formeln V bis XVI:



Formel V

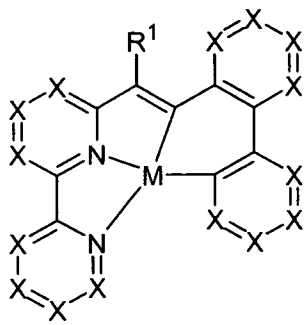


Formel VI

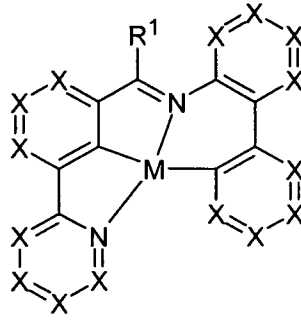


Formel VII

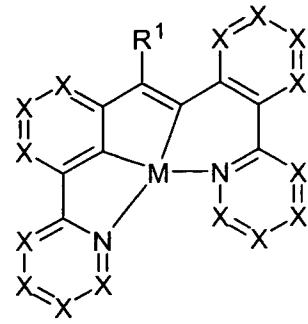
5



Formel VIII

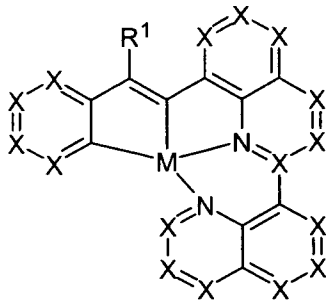


Formel IX

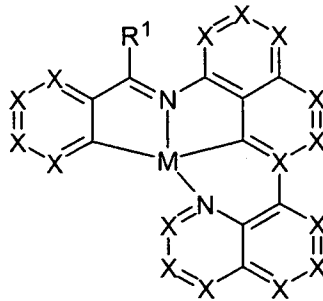


Formel X

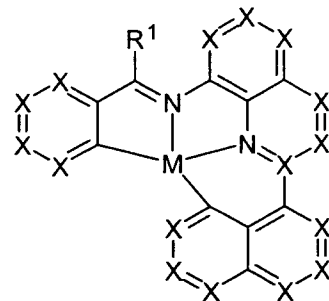
10



Formel XI

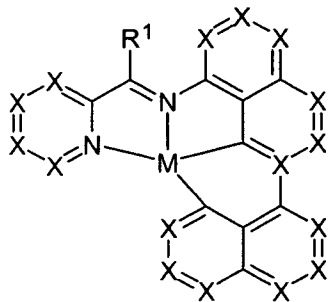


Formel XII

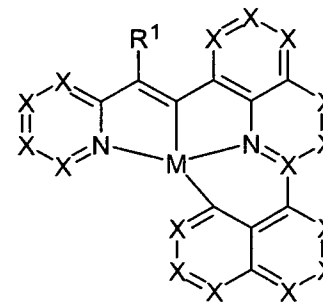


Formel XIII

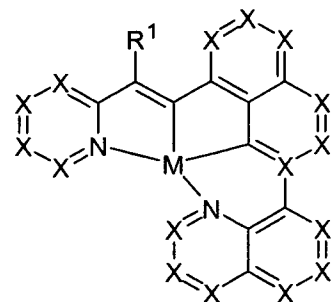
20



Formel XIV



Formel XV



Formel XVI

25

30

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1, 2 und 6 genannten Bedeutungen haben.

35

9. Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei eine oder mehrere Bindungen der Verbindungen gemäß Formel I oder II zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der freie Ligand mit einem entsprechenden Metallsalz zum Komplex umgesetzt wird.
- 5
11. Verwendung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) oder polymeren Elektrolumineszenzvorrichtungen (PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser).
- 10
- 15
12. Schicht enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 20
13. Elektronische Vorrichtung, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen oder polymere Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) oder organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 25
- 30
14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht oder als Ladungstransportverbindung in einer Ladungstransport- oder Ladungsinjektionsschicht eingesetzt wird.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06 C07F15/00 H05B33/14 H01L51/00

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)

C09K C07F H05B H01L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/075311 A1 (OKADA HISASHI [JP]) 5 April 2007 (2007-04-05) page 19; compounds 39,50 page 24; compound 92 paragraph [0436] -----	1-14
A	WO 2008/066192 A1 (FUJIFILM CORP [JP]; IGARASHI TATSUYA; YAGI KAZUNARI) 5 June 2008 (2008-06-05) compound 88 -----	1-14
A	US 2006/243966 A1 (SOTOYAMA WATARU [JP] ET AL) 2 November 2006 (2006-11-02) compound 88 -----	1-14
A	EP 1 731 584 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]) 13 December 2006 (2006-12-13) compound 53 ----- -/-	1-14

☒ 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2010

Date of mailing of the international search report

11/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007407

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 2006/098120 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; NISHIZEKI MASATO [JP]; OSHIYAMA TOMO) 21 September 2006 (2006-09-21) compounds 110,117 -----	1-14
A	US 2008/038586 A1 (NISHIZEKI MASATO [JP] ET AL) 14 February 2008 (2008-02-14) page 27; compounds 2-54 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007407

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **1-3, 5-14 (all in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See attached sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2**Claims 1-3, 5-14 (all in part)**

Claim 1 relates to an extremely large number of possible compounds. However, support and disclosure (PCT Articles 6 and 5) can only be found for a very small proportion of the claimed compounds, see [table 1]. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). The search with respect to claim 1 was restricted to those claimed compounds, which are supported by the description, and to a generalization of their structural formulae (M=Pt, Pd for formulae (I) and (II), (V)-(XVI). The reasoning above applies accordingly to the subject matter of claims 2, 3 and 5-14.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007407

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007075311 A1	05-04-2007	NONE	
WO 2008066192 A1	05-06-2008	EP 2102308 A1 JP 2008160087 A US 2010026174 A1	23-09-2009 10-07-2008 04-02-2010
US 2006243966 A1	02-11-2006	JP 2006257024 A	28-09-2006
EP 1731584 A1	13-12-2006	WO 2005097940 A1 US 2007196687 A1	20-10-2005 23-08-2007
WO 2006098120 A1	21-09-2006	NONE	
US 2008038586 A1	14-02-2008	WO 2006008976 A1	26-01-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007407

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/06 C07F15/00 H05B33/14 H01L51/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K C07F H05B H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/075311 A1 (OKADA HISASHI [JP]) 5. April 2007 (2007-04-05) Seite 19; Verbindungen 39,50 Seite 24; Verbindung 92 Absatz [0436]	1-14
A	WO 2008/066192 A1 (FUJIFILM CORP [JP]; IGARASHI TATSUYA; YAGI KAZUNARI) 5. Juni 2008 (2008-06-05) Verbindung 88	1-14
A	US 2006/243966 A1 (SOTOYAMA WATARU [JP] ET AL) 2. November 2006 (2006-11-02) Verbindung 88	1-14
A	EP 1 731 584 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]) 13. Dezember 2006 (2006-12-13) Verbindung 53	1-14
-/--		

☒ 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

5. März 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/098120 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; NISHIZEKI MASATO [JP]; OSHIYAMA TOMO) 21. September 2006 (2006-09-21) Verbindungen 110,117 -----	1-14
A	US 2008/038586 A1 (NISHIZEKI MASATO [JP] ET AL) 14. Februar 2008 (2008-02-14) Seite 27; Verbindungen 2-54 -----	1-14

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-3, 5-14(alle teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-3, 5-14(alle teilweise)

Der Anspruch 1 bezieht sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen Verbindungen. Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verbindungen gefunden werden, siehe [Tabelle 1]. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23). Die Recherche von Anspruch 1 wurde auf jene beanspruchten Verbindungen beschränkt, die durch die Beschreibung gestützt sind, und eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln, [M=Pt, Pd für Formeln I und II, V-XVI]. Die obige Argumentation gilt entsprechend für den Gegenstand von Anspruch 2,3 und 5-14.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007075311 A1	05-04-2007	KEINE	
WO 2008066192 A1	05-06-2008	EP 2102308 A1 JP 2008160087 A US 2010026174 A1	23-09-2009 10-07-2008 04-02-2010
US 2006243966 A1	02-11-2006	JP 2006257024 A	28-09-2006
EP 1731584 A1	13-12-2006	WO 2005097940 A1 US 2007196687 A1	20-10-2005 23-08-2007
WO 2006098120 A1	21-09-2006	KEINE	
US 2008038586 A1	14-02-2008	WO 2006008976 A1	26-01-2006

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	EP2344608A1	公开(公告)日	2011-07-20
申请号	EP2009736572	申请日	2009-10-15
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	PARHAM AMIR HOSSAIN BUESING ARNE GERHARD ANJA KAISER JOACHIM FORTTE ROCCO		
发明人	PARHAM, AMIR, HOSSAIN BUESING, ARNE GERHARD, ANJA KAISER, JOACHIM FORTTE, ROCCO		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H05B33/14 H01L51/00		
CPC分类号	C07F15/0086 C07F15/006 C09B23/14 C09B23/145 C09B55/003 C09B57/00 C09B57/10 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0081 H01L51/0087 H05B33/14 Y02E10/549		
优先权	102008057050 2008-11-13 DE		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及通式 (I) 或 (II) 的过渡金属配合物，特别是作为有机电子器件中的发光体分子，含有本发明化合物的层和电子器件，以及制备本发明的化合物。