



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 031 261 A1** 2009.01.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 031 261.1**

(22) Anmeldetag: **05.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **08.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 15/00** (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C07F 1/08 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(71) Anmelder:

Universität Regensburg, 93053 Regensburg, DE

(72) Erfinder:

Yersin, Hartmut, Prof. Dr., 93161 Sinzing, DE;
Czerwieńiec, Rafal, Dr., 93049 Regensburg, DE;
Monkowiński, Uwe, Dr., Linz, AT

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 103 61 385 A1

WO 07/1 18 671 A1

WO 05/0 56 712 A1

DOU, J.-M., et al.: Synthesis and crystal structure of four Pd(II) complexes containing nido or closo carborane diphosphine ligands. In: Polyhedron 26, 200

7, S. 719-724; \$S.721, complex2\$;

CRESPO, O.: Luminescence

of nido-Carborane-Diphosphine Anions [(PR₂)₂CC₂B₉H₁₀] Their Luminescence Properties upon For

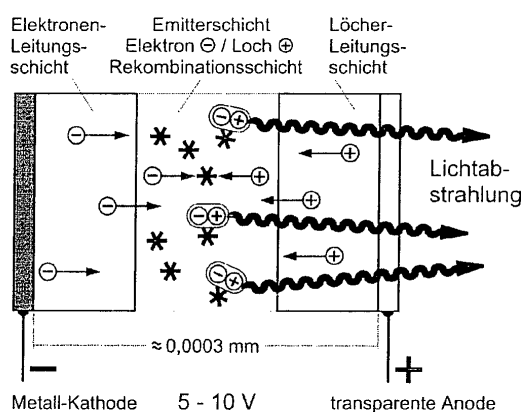
mation of Three-Coordinate. In: Inorg. Chem. 42, (6), zitiert als ACS-Abstr., S.2061-2068; \$Abstr.\$; TEIXEIRA, F., et al.: The formation of nido [7,8-(PR₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀] from closo-1,2-(PR₂)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (R=Ph, Et, iPr or OEt): a process enhanced by complexation. In: J. Organomet. Chem., 509, 1996, S.139-150; \$ganzes Dokument\$; PAUL, A., et al.: Synthesis and Characterization of Ruthenacarborane Complexes Incorporating Unexpected Luminescence from the Complex [3-CO-3,3-(κ²-M RuC₂B₉H₁₁)]. In: Inorg. Chem., 45(1), zitiert als ACS-Abstr., S.370-385; \$Abstr.\$; FISCHER, M. J., et al.: Similar luminescent behavior in and established rhenacarborane complex, [3,3-(CO)₂-3-NO-closo-3,1,2-ReC₂B₉H₁₁] and a new complex anion, [3,3,3-(CO)₃-8-1-clo

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Lumineszierende Metallkomplexe mit sperrigen Hilfsliganden**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Hilfsliganden für lumineszierende Metall-Komplexe, Emitter-Komplexe, umfassend solche Hilfsliganden, sowie Licht emittierende Vorrichtungen und insbesondere organische Licht emittierende Vorrichtungen (OLED), umfassend Metall-Komplexe, welche die erfindungsgemäßen Hilfsliganden aufweisen.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Hilfsliganden für lumineszierende Metall-Komplexe, Emitter-Komplexe umfassend solche Hilfsliganden sowie Licht emittierende Vorrichtungen und insbesondere organische Licht emittierende Vorrichtungen (OLED) umfassend Metall-Komplexe, welche die erfindungsgemäßen Hilfsliganden aufweisen.

[0002] Zur Zeit zeichnet sich ein drastischer Wandel im Bereich der Bildschirm- und Beleuchtungstechnik ab. Es wird möglich sein, flache Displays oder Leuchtflächen mit einer Dicke von unter 0.5 mm zu fertigen. Diese sind durch viele faszinierende Eigenschaften gekennzeichnet. So werden z. B. Leuchtflächen als Tapeten mit sehr geringem Energieverbrauch realisierbar sein. Besonders interessant ist aber, dass Farbbildschirme mit bisher nicht erreichbarer Farb-Echtheit, Helligkeit und Blickwinkelunabhängigkeit, mit geringem Gewicht sowie sehr niedrigem Stromverbrauch herstellbar sein werden. Die Bildschirme werden sich als Mikro-Displays oder Großbildschirme mit mehreren m² Fläche in starrer Form oder flexibel, aber auch als Transmissions- oder Reflexions-Displays gestalten lassen. Ferner wird es möglich sein, einfache und kostensparende Herstellungsverfahren wie Siebdruck oder Tintenstrahldruck oder Vakuum-Sublimation einzusetzen. Dadurch wird im Vergleich zu herkömmlichen Flachbildschirmen eine sehr preiswerte Fertigung ermöglicht. Diese neue Technik basiert auf dem Prinzip der OLEDs, den Organic Light Emitting Diodes.

[0003] OLEDs bestehen vorwiegend aus organischen Schichten, die auch flexibel und kostengünstig zu fertigen sind. OLED-Bauelemente lassen sich großflächig als Beleuchtungskörper, aber auch klein als Pixels für Displays gestalten.

[0004] Einen Überblick über die Funktion von OLEDs findet sich beispielsweise bei H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241,1.

[0005] Seit den ersten Berichten über OLEDs (s. z.B. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913) sind diese Vorrichtungen insbesondere im Hinblick auf die eingesetzten Emittermaterialien weiter entwickelt worden, wobei insbesondere sogenannte Triplett- oder phosphoreszierende Emitter von Interesse sind.

[0006] Entscheidend für den Bau hoch-effektiver OLEDs sind die verwendeten Leuchtmaterialien (Emitter-Moleküle). Diese können in verschiedener Weise realisiert werden, und zwar unter Verwendung rein organischer oder metall-organischer Moleküle sowie von Komplexverbindungen. Es lässt sich zeigen, dass die Lichtausbeute der OLEDs mit Metall-organischen Substanzen, den sog. Triplett-Emittern, wesentlich größer sein kann als für rein organische Materialien. Aufgrund dieser Eigenschaft kommt der Weiterentwicklung der Metall-organischen Materialien ein wesentlicher Stellenwert zu.

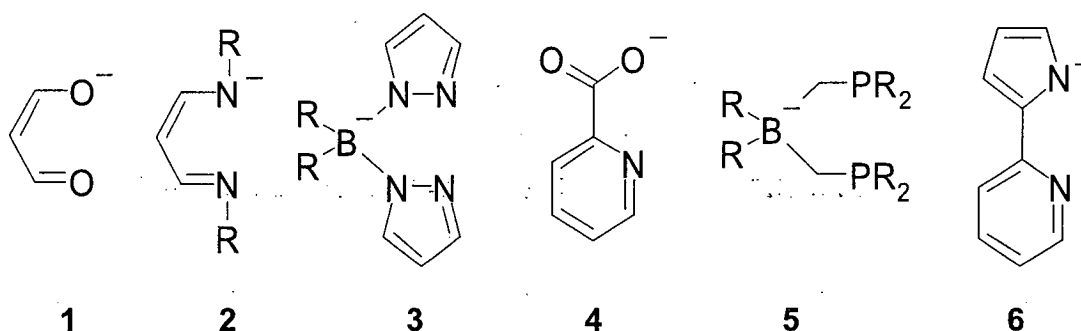
[0007] Unter Einsatz von Metall-organischen Komplexen mit hoher Emissionsquantenausbeute (aus den untersten Triplett-Zuständen zu den Singulett-Grundzuständen) lässt sich eine besonders hohe Effizienz des Devices erzielen. Diese Materialien werden häufig als Triplett-Emitter oder phosphoreszierende Emitter bezeichnet.

[0008] Gegenüber herkömmlichen Technologien, wie etwa Flüssigkristall-Displays (LCDs), Plasma-Displays oder Kathodenstrahlröhren (CRTs) weisen OLEDs zahlreiche Vorteile auf, wie zum Beispiel eine geringe Betriebsspannung, eine dünne Struktur, hoch-effizient selbst-leuchtende Pixel, einen hohen Kontrast und eine gute Auflösung sowie die Möglichkeit, alle Farben darzustellen. Weiterhin emittiert ein OLED Licht beim Anlegen elektrischer Spannung anstelle es nur zu modulieren. Während dem OLED bereits zahlreiche Anwendungen erschlossen sind und auch neue Anwendungsgebiete eröffnet wurden, besteht immer noch ein Bedarf an verbesserten OLEDs und insbesondere an verbesserten Triplett-Emittermaterialien. Bei den bisherigen Lösungen treten insbesondere Probleme bei der Langzeitstabilität, der thermischen Stabilität sowie der chemischen Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff auf. Weiterhin zeigen viele Emitter nur eine geringe Sublimationsfähigkeit. Weiterhin sind mit bisher bekannten Emittermaterialien oftmals wichtige Emissionsfarben nicht verfügbar. Oftmals sind auch hohe Effizienzen bei hohen Stromdichten oder hohe Leuchtdichten nicht erreichbar. Schließlich bestehen bei vielen Emittermaterialien Probleme hinsichtlich der fertigungstechnischen Reproduzierbarkeit. Ein weiterhin oft beobachtetes Problem ist das Entstehen von unerwünschten Aggregaten.

[0009] Viele Emitterkomplexe enthalten neben der chromophoren Einheit auch noch Hilfsliganden (auxiliary, ancillary, spectator ligands), die selbst nicht an den elektronischen Übergängen beteiligt sind, diese aber in vielfältiger Weise modulieren. Zum Teil haben sie einen großen Einfluss auf die energetische Lage der an den Übergängen beteiligten Zustände, insbesondere derjenigen, an denen die Metallzentren beteiligt sind. Ihr Ein-

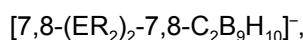
fluss lässt sich häufig gut mit ihren Ligandeneigenschaften, insbesondere ihres Verhältnisses zwischen σ -Donor und π -Akzeptorfähigkeit, aber auch mit sterischen Überlegungen, korrelieren. Systematische Untersuchungen an $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}_2]$ -Komplexen (ppy = 2-Phenylpyridin, L = Hilfsliganden) bestätigen diese Trends (J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1713; J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *Polyhedron* 2004, 23, 419).

[0010] Beispiele für bisher verwendete Hilfsliganden sind Acetylacetonat 1 (und dessen Stickstoffhomolge 2), Pyrazolylborat 3, Picolinat 4 und Bis (phosphinomethylen)borate 5, sowie Verbindungen, die sich ganz allgemein vom Pyrrol ableiten 6. Letztere sind aber in vielen Emitterkomplexen am niedrigsten elektronischen Übergang beteiligt.



[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Emittermaterialien, insbesondere für OLEDs sowie neue Licht emittierende Vorrichtungen bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise überwinden und bei welchen insbesondere die Bildung von unerwünschten Aggregaten vermindert ist.

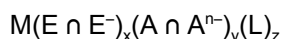
[0012] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



worin E jeweils unabhängig P oder As darstellt, und

R jeweils unabhängig H oder einen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest darstellt als Hilfsligand in Emitterkomplexen.

[0013] Die Erfindung umfasst weiterhin Komplexe der Formel (II)



worin M ein Metall darstellt,

($\text{E}^n \text{E}^-$) eine Verbindung der Formel (I) ist und einen Hilfsliganden darstellt,

($\text{A}^n \text{A}^{n-}$) einen Chromophor-Liganden darstellt,

L jeweils einen Hilfsliganden darstellt,

x 1, 2 oder 3 ist,

y 1, 2 oder 3 ist,

z 0, 1, 2 oder 3 ist, und

n 0, 1 oder 2 ist.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) als Hilfsligand bzw. Komplexe der Formel (II), die einen solchen Hilfsliganden enthalten. Es wurde festgestellt, dass sich Verbindungen der Formel (I) hervorragend als Hilfsliganden in Emitterkomplexen eignen. Verbindungen der Formel (I) sind zweizählige Liganden, die insbesondere eine hohe Stabilität sowie eine hohe Rigidität aufweisen. Weiterhin handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (I) bevorzugt um sterisch anspruchsvolle Hilfsliganden.

[0015] Die Starrheit des Hilfsliganden der Formel (I) führt zu einer verminderten strahlungslosen Deaktivierung des angeregten Zustandes und wirkt sich daher besonders günstig auf die Emissionsquantenausbeute aus. Die Wahl der Hilfsliganden unterliegt aus der photophysikalischen Perspektive der Einschränkung, dass sie selbst keine niedrig liegenden elektronischen Zustände besitzen dürfen, die zu einer direkten Beteiligung an den Übergängen führen. Anderenfalls würden diese Liganden nicht mehr die Rolle eines Hilfsliganden spielen. Für eine Anwendung in OLED-Devices kommen noch weitere Anforderungen an die Liganden hinzu. Die

Neutralität der in OLEDs verwendeten Substanzen, darunter auch der Triplett-Emitter, ist während des Betriebs des Devices von Vorteil, da neutrale Moleküle keine Beweglichkeit im externen elektrischen Feld besitzen. Auch weil die derzeit am weitesten entwickelten OLED-Devices durch Vakuumsublimation hergestellt werden, ist eine Neutralität der Komplexe gefordert. Dies ist auch im Falle von nass-chemisch verarbeiteten Devices wichtig, da neutrale Komplexe in der Regel größere Solubilität in den am häufigsten genutzten organischen Lösungsmitteln aufweisen. Die Hilfsliganden der Formel (I) sind hervorragend geeignet, da sie einfach geladen, zweizählig und chemisch und thermisch stabil sind, eine hohe Ligandfeldstärke haben, kein Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und keine niedrig liegende Triplett-Zustände besitzen.

[0016] Bei den erfindungsgemäßen Hilfsliganden der Formel (I) handelt es sich um einfach negativ geladene, zweizählige nido-Carborandiphosphane bzw. nido-Carboran-diarsane (vgl. [Fig. 2](#)).

[0017] Gerade die Kombination aus den vielseitig einsetzbaren Phosphan-Gruppen und einem sehr starren, einfach negativ geladenen nido-Carboran-Gerüst machen diese Liganden zu idealen Hilfsliganden für einen Einsatz in neutralen Emitter-Komplexen. Insbesondere die hohe Rigidität und Sperrigkeit dieser Liganden ermöglichen stabile neutrale Metall-Komplexe mit hohen Emissionsquantenausbeuten (auch in aus reinem Komplex bestehenden Schichten).

[0018] In der Formel (I) stellt R vorzugsweise jeweils unabhängig Wasserstoff, eine Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamin- oder Arylamingruppe dar, die gegebenenfalls substituiert sein kann oder/und ein oder mehrere Heteroatome aufweisen kann. Die Heteroatome werden insbesondere ausgewählt aus O, S, N, P, Si und/oder Se. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Halogen, insbesondere F, Cl, Br oder I, Alkyl, insbesondere C₁ bis C₂₀, noch mehr bevorzugt C₁ bis C₆-Alkyl, Aryl, OR, SR oder PR₂. In vielen Fällen ist es bevorzugt, dass R zur Erhöhung der Flüchtigkeit des Komplexes als Substituent wenigstens ein Fluoratom enthält.

[0019] Falls nicht anders angegeben, bezeichnet der Ausdruck „Alkyl-“ oder „Alk-“, wie hierin verwendet, jeweils unabhängig eine C₁-C₃₀, bevorzugt eine C₁-C₂₀, und insbesondere eine C₁-C₆ Kohlenwasserstoffgruppe. Die Kohlenwasserstoffgruppen können linear oder verzweigt sein, und können gesättigt sein oder ein oder mehrere C=C-Doppelbindungen oder C=C-Dreifachbindungen aufweisen.

[0020] Der Ausdruck „Aryl-“ bezeichnet ein aromatisches System mit 5 bis z. B. 20 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen, wobei gegebenenfalls ein oder mehrere C-Atome durch Heteroatome ersetzt sein können (z. B. N, S, O).

[0021] Bisher wurden zahlreiche nicht lumineszierende Übergangsmetall-Komplexe mit einigen nido-Carboran-Diphosphan Liganden synthetisiert. Diese Komplexe beinhalteten folgende Zentralionen: Pd²⁺, Ni²⁺, Pt²⁺, Ag⁺, Ru²⁺, Cu⁺, Ru²⁺ und Rh⁺ (F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää, J. Organomet. Chem., 1996, 509, 139, C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, J. Organomet. Chem., 1998, 555, 17, D. Zhang, J. Dou, D. Li, D. Wang, Inorg. Chim. Acta, 2006, 359, 4243, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 4583) und Nicht-Chromophor-Liganden, z. B. Cl⁻, Tris-Phenylphosphan, Isonitrile, usw. Außerdem wurden auch photolumineszierende Au-Cluster (M. J. Calhorda, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J.-M. Lópezde-Luzuriaga, J. L. Perez, M. A. Ramón, L. F. Veiros, Inorg. Chem., 2000, 39, 4280) und Au(I) Komplexe (O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, Inorg. Chem., 1996, 35, 1361, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J.-M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. L. Perez, M. A. Ramón, Inorg. Chem., 2003, 42, 2061) mit nido-Carboran-Diphosphan Liganden synthetisiert. In dem letzten Fan, d. h. für Komplexe von dem Typ Au(I)(nido-Carboran-Diphosphan)(PPh₃) wurde es aber in den zitierten Artikel festgestellt, dass die nido-Carboran-Diphosphan Liganden an den niedrigsten elektronischen Übergängen beteiligt sind (Lumineszenz aus einem intra-ligand angeregten Zustand). Derselben handelt es sich hier um keine Hilfsliganden sondern die nido-Carboran-Diphosphane wirken hier als Chromophor-Liganden.

[0022] Der Begriff „Hilfsligand“ wurde auf den Seiten 3–5 ausführlich besprochen. Definition Ligand im Sinne der Erfindung: Die erfindungsgemäßen Komplexe enthalten zwei funktionale Liganden. Der sterisch anspruchsvolle, einfach negativ geladene Ligand (Eⁿ E⁻) kann zwei Funktionen übernehmen. Er sorgt für einen Ladungsausgleich und verbessert die photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes. Der zweite Ligand (Aⁿ Aⁿ⁻) ist die eigentliche chromophore Einheit und damit letztlich verantwortlich für die Lumineszenz. Unter bestimmten Bedingungen kann es vorteilhaft sein, noch einen weiteren Liganden L einzuführen, um beispielsweise Ladungsneutralität zu erhalten oder das Metallzentrum koordinativ abzusättigen. Diese Liganden können einen wesentlich geringeren sterischen Anspruch aufweisen als der sperrige Hilfsligand (Eⁿ E⁻), sollten

aber bevorzugt wie dieser ebenfalls keine niedrig liegende elektronischen Zustände aufweisen. Insbesondere sollte sich L nicht am elektronischen Übergang beteiligen. Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn L den Metallkomplex stabilisieren kann. L kann neutral oder negativ, insbesondere einfach negativ geladen und ein- oder mehrzählig, insbesondere ein- oder zweizählig sein. Es handelt sich folglich um einen sterisch weniger anspruchsvollen Hilfsliganden, der aus der großen Zahl an Liganden, die die Komplexchemie zur Verfügung stellt, ausgewählt werden kann. Letztlich wird die Wahl eines geeigneten Liganden L von dem entsprechenden Zentralmetall abhängen, beispielsweise: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OCN^- , NO_3^- , NO_2^- , $RCOO^-$, RO^- , RS^- , $R-C\equiv C^-$, Alkyl, Aryl, CO, R-NC, R-CN, R_2S , R_3N , R_3P , R_3As , $R_2N=CR'$, Pyridin, usw. (R und R' = H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl). L kann auch ein aromatischer Ligand sein, insbesondere Phenyl, Pyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin oder Pentafluorphenyl. Bevorzugt liegen die niedrigsten π^* Orbitale des Liganden L höher als die des ($A \rightarrow A^n$)-Chromophor-Liganden. Die Liganden L können auch verknüpft sein, d. h. sie können Bestandteile eines zweizähligen Liganden (L-L') sein.

[0023] Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (I) als Hilfsligand eingesetzt, insbesondere in lumineszierenden oder elektrolumineszierenden Komplexen der Formel (II).

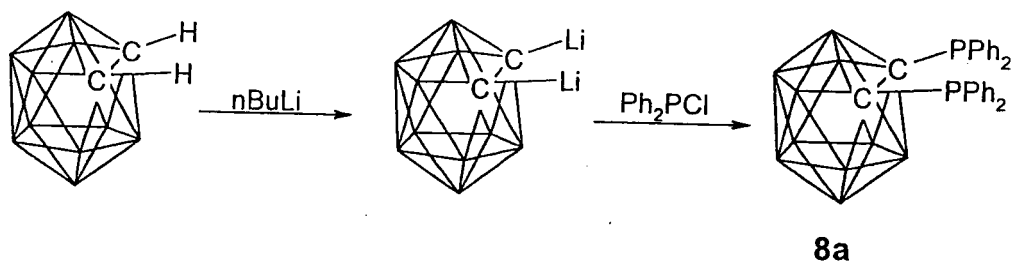
[0024] Neben der hohen chemischen Stabilität sowie der günstigen elektronischen Eigenschaften (hohe energetische Lagen der angeregten Singulett- und Triplett-Zustände) ist auch die Sperrigkeit des Liganden für die Verwendbarkeit als Triplett-EmitteWeisungen in OLEDs von Bedeutung. Das gilt insbesondere für den Fall der quadratisch-planaren Komplexe von Pt(II), Pd(II), Ir(I) oder Rh(I), denn derartige neutrale Komplexe aus dem Stand der Technik, wie $Pt(ppy)(CO)Cl$, $Pt(ppy)_2$, $Pt(ppy)(1)$ oder $Pt(ppy)(4)$ (mit $ppy = 2$ -Phenylpyridin), weisen eine starke Tendenz zur Aggregation auf. Als Folge davon ergeben sich ausgeprägte Metall-Metall-Wechselwirkungen, die die Emissionseigenschaften häufig negativ verändern und die OLED-Eignung der Komplexe ausschließen können. Außerdem kann sich die Aggregation auch sehr ungünstig auf die Verarbeitbarkeit sowohl beim Vakuumverdampfen als auch bei nasschemischen Verfahren auswirken.

[0025] Sterisch anspruchsvolle Liganden, die eine Bildung von stapelartigen oligo- und poly-molekularen Aggregaten verhindern, können die oben genannten Probleme vermeiden und ermöglichen die Verwendung neuer Klassen von monomeren Triplett-Emitter-Materialien. Beispielsweise sind einige quadratisch-planare Komplexe von Pt(II) in ihrer nicht aggregierten, monomeren Form sehr effiziente Emitter, können aber aus den oben genannten Gründen kaum in OLEDs eingesetzt werden. Die Bisphosphane und Bisarsane vom Typ 7 (vgl. [Fig. 2](#)) die ein nido-Carboran-Gerüst beinhalten, vereinen die vorteilhaften Eigenschaften in einem Liganden:

- (i) Negative Ladung Weisungendes Liganden. Das ermöglicht beziehungsweise vereinfacht die Synthese von neutralen Emittern.
- (ii) Zweizählige Bindung an das Zentralion. Damit wird die Stabilität des resultierenden Komplexes erhöht.
- (iii) Rigidität des Hilfsliganden. Hierdurch wird die strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustandes reduziert,
- (iv) Sperrigkeit des Liganden. Damit wird eine gute Isolierung von einzelnen Emitter-Molekülen erreicht und die Entstehung von unerwünschten Aggregaten verhindert.

[0026] Die hierin gezeigten Beispiele $[Pt(ppy)(7a)]$ und $[Pt(thpy)(7a)]$ ($thpy = 2$ -(2-Thienyl)-Pyridin) belegen, dass die Liganden 7 die Aggregation der quadratisch-planaren Komplexe blockieren und die emittierenden Chromophorzentren sterisch isolieren. Dadurch ist es auch möglich, im Festkörper (100% Emitterschicht) hohe Lumineszenzquantenausbeuten der Monomere zu erreichen.

[0027] Für die Synthese von Metal-Komplexen mit den Liganden 7 kann man diese Liganden in Form eines löslichen Salzes (z. B. mit dem $N(C_4H_9)_4^+$ Gegenion). verwenden (siehe Beispiel 3). Alternativ kann man von einem neutralen closo-Carboran-Diphosphan oder Diarsan $B_{10}H_{10}C_2(ER_2)_2$ 8 ausgehen (siehe Beispiele 1 und 2). 8a (E = P, R = Ph) wurde bereits 1963 gemäß Gl. 1 aus dem 1,2-Carboran durch Umsetzung mit $nBuLi$ und Ph_2PCl erhalten ([Abb. 4](#)) (R. P. Alexander, H. Schroeder, Inorg. Chem. 1963, 2, 1107). Die closo-Carboran-Einheit des in-situ formierten Komplexes wird in alkoholischer Lösung zum n/do-Carboran deboroniert. Dieser Syntheseweg ist besonders wichtig für Komplexe mit denjenigen Liganden 7 $B_9H_{10}C_2(ER_2)_2^-$, die als freie Liganden nicht bzw. nur schwer synthetisiert werden können (z. B. Liganden, wo $R = C_nH_{2n+1}$) (F. Teixidor, C. Vinas, M. M. Abad, R. Nunez, R. Kivekas, R. Sillanpää, J. Organomet. Chem., 1995, 503, 193).



[0028] Neben den symmetrisch substituierten bis-Phosphan- und bis-Arsan-Carboranen sind auch unsymmetrisch substituierte Derivate, z. B. $(B_{10}H_{10}C_2)(PR_2)(AsR_2)$ zugänglich. Bei der Synthese solcher Verbindungen ist die Verwendung von Schutzgruppen notwendig. Für den Schutz der C-H Funktion in Carboranen können z. B. Halogenalkylsilane verwendet werden (F. A. Gomez, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 95/5.).

[0029] Die erfindungsgemäßen Komplexe weisen ein Zentralatom auf, bei welchem es sich um ein Metall handelt. Vorzugsweise ist M ein einzelnes Metall-Ion oder Metall-Atom. M ist insbesondere ein Übergangsmetall und wird bevorzugt ausgewählt aus Pt, Pd, Hg, Rh, Ir, Re, Ru, Cu, Os oder W. Das Zentralatom liegt bevorzugt als Pd(II), Hg(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Ir (I), Ir (III), Re(I), Ru(II), Cu(I), Rh(I), Os(II) oder W(0) vor, also als Atom oder als einfach oder zweifach oder dreifach positiv geladenes Ion. Besonders bevorzugt ist das Zentralatom Pt(II) oder Cu(I).

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen Komplexe ein vierfach-kordiniertes Metall-Ion oder Metall-Atom. Solche Komplexe weisen insbesondere die Formel $M(E\ n\ E^-)(A\ n\ A^{n-})$ auf. Das Metall-Ion ist in solchen Komplexen bevorzugt Pt(II), Ir(I), Cu(I), Rh(I) oder Pd(II).

[0031] In einer weiteren Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen Komplexe ein sechsfach-kordiniertes Metall-Ion oder Metall-Atom. Solche Komplexe weisen insbesondere die Formel $M(E\ n\ E)(A\ n\ A^{n-})_2$, $M(E\ n\ E^-)_2(A\ n\ A^{n-})$ oder $M(E\ n\ E^-)(A\ n\ A^{n-})(L)_2$ auf. Das Metall-Ion oder Metall-Atom ist in solchen Komplexen bevorzugt Os(II), Ir(III), Ru(II), Re(I), Pt(IV) oder W(0).

[0032] $(A\ n\ A^{n-})$ stellt erfindungsgemäß einen Chromophorliganden dar. Dieser Ligand ist neutral oder negativ geladen, insbesondere einfach negativ geladen. Die Bindung von $(A\ n\ A^{n-})$ an das Metall im erfindungsgemäßen Komplex erfolgt bevorzugt durch ein Kohlenstoffatom oder durch ein Stickstoffatom, d. h. es besteht ein direkter Kontakt zwischen dem Metall-Atom und einer aromatischen oder konjugierten Gruppierung des Liganden. Das Kohlenstoffatom kann auch eine Carben-Funktion haben. Der Ligand $(A\ n\ A^{n-})$ umfasst vorzugsweise aromatische Gruppierungen und insbesondere zwei aromatische Gruppierungen (Ar-Ar). Bevorzugte Gruppierungen sind in den Ansprüchen angegeben.

[0033] Die Erfindung umfasst weiterhin eine Licht emittierende Vorrichtung umfassend (i) eine Anode, (ii) eine Kathode und (iii) eine Emitterschicht, angeordnet zwischen und in direktem oder indirektem Kontakt mit der Anode und der Kathode, umfassend wenigstens einen Komplex, umfassend einen Hilfsliganden der Formel (I), insbesondere einen Komplex der Formel (II).

[0034] Es wurde festgestellt, dass durch den erfindungsgemäßen Einsatz von Komplexen, umfassend einen Hilfsliganden der Formel (I) in der Emitterschicht Licht emittierende Vorrichtungen erhalten werden können, die hervorragende Eigenschaften aufweisen. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen hohe Quantenausbeuten. Die Komplexe können zudem durch Substitution oder/und Veränderung der Liganden variiert werden, wodurch sich vielfältige Möglichkeiten zur Modifizierung bzw. Steuerung der Emissionseigenschaften ergeben. Durch geeignete Wahl der Liganden können zudem Verbindungen mit hoher Sublimierbarkeit erhalten werden.

[0035] Die Funktionsweise einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Licht emittierenden Vorrichtungen ist schematisch in [Fig. 1](#) gezeigt. Die Vorrichtung umfasst mindestens eine Anode, eine Kathode und eine Emitterschicht. Vorteilhafterweise wird eine oder beide der als Kathode oder Anode verwendeten Elektroden transparent ausgestaltet, sodass das Licht durch diese Elektrode emittiert werden kann. Bevorzugt wird als transparentes Elektrodenmaterial Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet. Besonders bevorzugt wird eine transparente Anode eingesetzt. Die andere Elektrode kann ebenfalls aus einem transparenten Material ausgebildet sein, kann aber auch aus einem anderen Material mit geeigneter Elektronenaustrittsarbeit gebildet sein, falls

Licht nur durch eine der beiden Elektroden emittiert werden soll. Vorzugsweise besteht die zweite Elektrode, insbesondere die Kathode, aus einem Metall mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, beispielsweise aus Aluminium, oder Silber, oder einer Mg/Ag- oder einer Ca/Ag-Legierung. Zwischen den beiden Elektroden ist eine Emitterschicht angeordnet. Diese kann in direktem Kontakt mit der Anode und der Kathode sein, oder in indirektem Kontakt, wobei indirekter Kontakt bedeutet, dass zwischen der Kathode oder Anode und der Emitterschicht weitere Schichten enthalten sind, sodass die Emitterschicht und die Anode oder/und Kathode sich nicht berühren, sondern über weitere Zwischenschichten elektrisch miteinander in Kontakt stehen. Bei Anlegen einer Spannung, beispielsweise einer Spannung von 2–20 V, insbesondere von 5–10 V, treten aus der Kathode, beispielsweise einer leitenden Metallschicht, besonders bevorzugt aus einer Aluminium-Kathode negativ geladene Elektronen aus in eine dünne Elektronen-Leitungsschicht und wandern in Richtung der positiven Anode. Von dieser Anode ihrerseits aus wandern positive Ladungsträger, sogenannte Löcher, in eine organische Locher-Leitungsschicht in Richtung der Kathode. Diese Löcher bewegen sich im Vergleich zu den Elektronen in entgegengesetzter Richtung, und zwar auf die negative Kathode zu. In einer zwischen der Kathode und Anode angeordneten Emitterschicht, die vorzugsweise ebenfalls aus einem organischen Material besteht, befinden sich erfindungsgemäß metallorganische Komplexe mit Hilfsliganden der Formel (I) als Emitter-Moleküle. An den Emitter-Molekülen oder in deren Nähe rekombinieren die wandernden Ladungsträger, also ein negativ geladenes Elektron und ein positiv geladenes Loch, und führen dabei zu neutralen, aber energetisch angeregten Zuständen der Emitter-Moleküle. Die angeregten Zustände der Emitter-Moleküle geben dann die Energie als Lichtemission ab. Die Emitterschicht kann auch identisch mit der Loch- oder/und Elektronen-Leitungsschicht sein, wenn sich die Emittermoleküle in diesen Schichten befinden.

[0036] Die erfindungsgemäßen Licht emittierenden Vorrichtungen können, soweit die Emittermaterialien sublimierbar sind, über Vakuumdeposition hergestellt werden. Alternativ ist auch ein Aufbau über nass-chemische Auftragung möglich, beispielsweise über Spin-Coating-Verfahren, über Inkjet-Printen oder über Siebdruckverfahren. Der Aufbau von OLED-Vorrichtungen wird beispielsweise in US2005/0260449 A1 sowie in WO 2005/098988 A1 ausführlich beschrieben.

[0037] Die erfindungsgemäßen Licht emittierenden Vorrichtungen können mittels der Vakuum-Sublimations-Technik gefertigt werden und mehrere weitere Schichten enthalten, insbesondere eine Elektronen-Injektionsschicht und eine Elektronen-Leitungsschicht (z. B. Alq₃ = Al-8-hydroxychinolin oder β -Alq = Al-bis(2-methyl-8-hydroxychinolato)-4-phenylphenolat) und/oder eine Loch-Injektions- (z. B. CuPc) und Loch-Leitungsschicht oder Loch-Leitungsschicht (z. B. α -NPD). Es ist aber auch möglich, dass die Emitterschicht Funktionen der Loch- bzw. Elektronen-Leitungsschicht übernimmt.

[0038] Die Emitterschicht besteht vorzugsweise aus einem organischen Matrixmaterial mit ausreichend großem Singulett S₀ – Triplett T₁ – Energieabstand (UGH-Matrix-Material), z. B. aus UGH, PVK (Polyvinylcarbazol), CBP (4,4'-Bis(9-carbazolyl)biphenyl) oder anderen Matrixmaterialien. In dieses Matrixmaterial wird der Emitter-Komplex eindotiert, z. B. bevorzugt mit 1 bis 100, insbesondere mit 3 bis 12 Gewichtsprozent.

[0039] Die Emitterschicht kann auch ohne Matrix realisiert werden, indem der entsprechende Komplex als 100%-Material aufgebracht wird.

[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Licht emittierende Vorrichtung zwischen der Kathode und der Emitterschicht oder einer Elektronenleiterschicht noch eine CsF Zwischenschicht auf. Diese Schicht weist insbesondere eine Dicke von 0,5 nm bis 2 nm, bevorzugt von ca. 1 nm auf. Diese Zwischenschicht bewirkt vorwiegend eine Reduzierung der Elektronenaustrittsarbeit.

[0041] Weiterhin bevorzugt wird die Licht emittierende Vorrichtung auf einem Substrat aufgebracht, beispielsweise auf einem Glassubstrat.

[0042] Zum Beispiel lassen sich in einem typischen OLED-Schichtaufbau, bestehend aus einer ITO-Anode, einem Lochleiter aus PEDOT/PSS, der erfindungsgemäßen Emitterschicht, gegebenenfalls einer Lochblockierschicht, einer Elektronenleiterschicht, einer dünnen LiF- oder CsF-Zwischenschicht zur Verbesserung der Elektroneninjektion sowie einer Metall-Elektrode (Kathode) gute Leistungseffizienzen erzielen. Diese verschiedenen Schichten mit einer Gesamtdicke von einigen 100 nm lassen sich z. B. auf einem Glassubstrat oder einem sonstigen Trägermaterial aufbringen.

[0043] Das OLED-Device kann teils nasschemisch gefertigt werden, und zwar zum Beispiel gemäß folgendem Aufbau: Glassubstrat, durchsichtige ITO-Schicht (aus Indium-Zinn-Oxid), z. B. PEDOT/PSS (Polyethylen-dioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure, z. B. 40 nm) oder andere, die Lochinjektion verbessernde Schichten,

100% erfindungsgemäßer Komplex (z. B. 10 bis 80 nm) oder eindotiert (z. B. 1%, insbesondere 4% bis 10%) in eine geeignete Matrix (z. B. 40 nm), aufgedampftes Alq_3 (z. B. 40 nm), aufgedampftes LiF oder CsF als Schutzschicht (z. B. 0,8 nm), aufgedampfte Metallkathode Al oder Ag oder Mg/Ag (z. B. 200 nm).

[0044] Besonders bevorzugt weist ein OLED-Aufbau für einen löslichen, erfindungsgemäßen Emittler die im Folgenden beschriebene und in [Fig. 3](#) dargestellte Struktur auf, umfasst aber wenigstens eine, mehr bevorzugt wenigstens zwei und am meisten bevorzugt alle der nachfolgend genannten Schichten.

[0045] Die Vorrichtung wird vorzugsweise auf ein Trägermaterial aufgebracht, insbesondere auf Glas oder ein anderes festes oder flexibles durchsichtiges Material. Auf das Trägermaterial, wird eine Anode aufgebracht, beispielsweise eine Indium-Zinn-Oxid-Anode. Die Schichtdicke der Anode beträgt vorzugsweise 10 nm bis 100 nm, insbesondere 30 bis 50 nm. Auf die Anode und zwischen Anode und Emitterschicht wird eine HTL-Schicht aus einem Lochleitermaterial aufgebracht, insbesondere aus einem Lochleitermaterial, welches wasserlöslich ist. Ein solches Lochleitermaterial sind beispielsweise PEDOT/PSS (Polyethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure) oder neue HTL-Materialien (Fa. DuPont) zur Verlängerung der Device-Lebensdauer. Die Schichtdicke der HTL-Schicht beträgt vorzugsweise 10 bis 100 nm, insbesondere 40 bis 60 nm. Als Nächstes wird die Emitterschicht (EML) aufgebracht, welche einen erfindungsgemäßen löslichen Emittler enthält. Das Material kann in einem Lösungsmittel, beispielsweise in Aceton, Dichlormethan oder Acetonitril, gelöst werden. Dadurch kann ein Auflösen der darunterliegenden PEDOT/PSS-Schicht vermieden werden. Das erfindungsgemäße Emittlermaterial kann in geringer Konzentration, z. B. 3 bis 12 Gew.-%, aber auch in höherer Konzentration oder als 100%-Schicht eingesetzt werden. Bevorzugt werden Metall-Komplexe umfassend einen Hilfsliganden in einer Konzentration eingebracht, die eine Triplett-Triplett-Annihilation verhindert oder stark einschränkt, insbesondere in einer Konzentration von insgesamt größer 3 Gew.-% und kleiner 12 Gew.-%. Es ist auch möglich, das Emittlermaterial hoch- oder middeldotiert in einer geeigneten Polymerschicht (z. B. PVK) aufzubringen. Für schlecht lösliche, erfindungsgemäße Emittlermaterialien kann das Auftragen durch eine kolloidale Suspension in einem Polymer durchgeführt werden. Die Emitterschicht weist vorzugsweise eine Schichtdicke von 30 bis 100 nm, insbesondere von 40 bis 80 nm auf. Auf die Emitterschicht wird vorzugsweise eine Schicht aus Elektronentransportmaterial aufgebracht, insbesondere mit einer Schichtdicke von 10 bis 80 nm, mehr bevorzugt von 30 bis 50 nm. Ein geeignetes Material für die Elektronentransportmaterialschicht (ETL) ist beispielsweise Alq_3 , welches aufdampfbar ist. Als Nächstes wird vorzugsweise eine dünne Zwischenschicht aufgebracht, welche die Elektroneninjektionsbarriere verringert und die ETL-Schicht schützt. Diese Schicht weist vorzugsweise eine Dicke zwischen 0,1 und 2 nm, insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 nm auf und besteht vorzugsweise aus CsF oder LiF. Diese Schicht wird in der Regel aufgedampft. Für einen weiter vereinfachten OLED-Aufbau können gegebenenfalls der ETL- und/oder die Zwischenschicht entfallen.

[0046] Schließlich wird eine leitende Kathodenschicht aufgebracht, insbesondere aufgedampft. Die Kathodenschicht besteht vorzugsweise aus einem Metall, insbesondere aus Al oder Mg/Ag (insbesondere im Verhältnis 10:1).

[0047] An die Vorrichtung werden vorzugsweise Spannungen von 3 bis 15 V angelegt.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein OLED-Aufbau für einen sublimierbaren erfindungsgemäßen Emittler neben einer Anode, Emitterschicht und Kathode auch noch wenigstens eine, insbesondere mehrere und besonders bevorzugt alle der nachfolgend genannten und in [Fig. 4](#) dargestellten Schichten.

[0049] Der gesamte Aufbau befindet sich vorzugsweise auf einem Trägermaterial, wobei hierfür insbesondere Glas oder jedes andere feste oder flexible durchsichtige Material eingesetzt werden kann. Auf dem Trägermaterial wird die Anode angeordnet, beispielsweise eine Indium-Zinn-Oxid-Anode (ITO). Auf die Anode und zwischen Emitterschicht und Anode wird eine Lochtransportschicht (HTL, hole transport layer) angeordnet, beispielsweise α -NPD. Die Dicke der Lochtransportschicht beträgt vorzugsweise 10 bis 100 nm, insbesondere 30 bis 50 nm. Zwischen der Anode und der Lochtransportschicht können weitere Schichten angeordnet sein, die die Lochinjektion verbessern, z. B. eine Kupfer-Phthalocyanin (CuPc)-Schicht. Diese Schicht ist bevorzugt 5 bis 50, insbesondere 8 bis 15 nm dick. Auf die Lochtransportschicht und zwischen Lochtransport- und Emitterschicht wird vorzugsweise eine Elektronenblockierschicht aufgetragen, die dafür sorgt, dass der Elektronentransport zur Anode unterbunden wird, da ein solcher Strom nur Ohm'sche Verluste verursachen würde. Die Dicke dieser Elektronenblockierschicht beträgt vorzugsweise 10 bis 100 nm, insbesondere 20 bis 40 nm. Auf diese zusätzliche Schicht kann insbesondere dann verzichtet werden, wenn die HTL-Schicht bereits intrinsisch ein schlechter Elektronenleiter ist.

[0050] Bei der nächsten Schicht handelt es sich um die Emitterschicht, die das erfindungsgemäße Emittler-

material enthält oder aus diesem besteht. In der Ausführungsform unter Verwendung von sublimierbaren Emittern werden die Emittermaterialien bevorzugt durch Sublimation aufgetragen. Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise zwischen 10 nm und 200 nm, insbesondere zwischen 50 nm und 150 nm. Das erfindungsgemäße Emittermaterial kann auch gemeinsam mit anderen Materialien, insbesondere mit Matrixmaterialien koverdampft werden. Für im Grünen oder Roten emittierende erfindungsgemäße Emittermaterialien eignen sich gängige Matrixmaterialien wie PVK oder CBP (4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl). Es ist aber auch möglich, eine 100%-Emittermaterial-Schicht aufzubauen. Für im Blauen emittierende erfindungsgemäße Emittermaterialien werden vorzugsweise UHG-Matrixmaterialien eingesetzt (vgl. M.E. Thompson et al., Chem. Mater. 2004, 16, 4743). Zur Erzeugung von mischfarbigem Licht bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen mit verschiedenen Metall-Zentralionen kann ebenfalls eine Koverdampfung angewendet werden.

[0051] Grundsätzlich können erfindungsgemäß gängige Matrixmaterialien für OLEDs, aber auch weitgehend inerte Polymere bzw. kleine Matrixmoleküle ohne besonders ausgeprägte Loch- oder Elektronenmobilitäten als Matrixmaterialien eingesetzt werden.

[0052] Auf die Emitterschicht wird vorzugsweise eine Hole-Blocking-Schicht aufgetragen, welche Ohm'sche Verluste reduziert, die durch Lochströme zur Kathode entstehen könnten. Diese Hole-Blocking-Schicht ist vorzugsweise 10 bis 50 nm, insbesondere 15 bis 25 nm dick. Ein geeignetes Material hierfür ist beispielsweise BCP (4,7-Diphenyl-2,9-dimethyl-phenanholin, auch Bathocuproin genannt). Auf die Hole-Blocking-Schicht und zwischen diese Schicht und die Kathode wird vorzugsweise eine ETL-Schicht aus Elektronentransportmaterial (ETL = electron transport layer) aufgebracht. Vorzugsweise besteht diese Schicht aus aufdampfbarem Alq₃ mit einer Dicke von 10 bis 100 nm, insbesondere von 30 bis 50 nm. Zwischen die ETL-Schicht und die Kathode wird vorzugsweise eine Zwischenschicht aufgebracht, beispielsweise aus CsF oder LiF. Diese Zwischenschicht verringert die Elektroneninjektionsbarriere und schützt die ETL-Schicht. Diese Schicht wird in der Regel aufgedampft. Die Zwischenschicht ist vorzugsweise sehr dünn, insbesondere 0,2 bis 5 nm, mehr bevorzugt 0,5 bis 2 nm dick. Schließlich wird noch eine leitende Kathodenschicht aufgedampft, insbesondere mit einer Dicke von 50 bis 500 nm, mehr bevorzugt von 100 bis 250 nm. Die Kathodenschicht besteht vorzugsweise aus Al, Mg/Ag (insbesondere im Verhältnis 10:1) oder anderen Metallen. An den beschriebenen OLED-Aufbau für einen sublimierbaren erfindungsgemäßen Emitter werden vorzugsweise Spannungen zwischen 3 und 15 V angelegt.

[0053] Erfindungswesentlich ist, dass die Licht emittierende Vorrichtung als Emitter wenigstens einen Komplex umfassend einen Hilfsliganden der Formel (I) enthält.

[0054] Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, dass Metall-Komplexe umfassend Hilfsliganden der Formel (I) hervorragend für optoelektronische Anwendungen und insbesondere als Emitter-Moleküle für Licht emittierende Vorrichtungen und insbesondere für organische Licht emittierende Vorrichtungen (OLEDs) geeignet sind.

[0055] Erfindungsgemäß bevorzugt werden als Emitter-Moleküle Komplexe umfassend Hilfsliganden der Formel (I) eingesetzt. Bei diesen Komplexen handelt es sich insbesondere um lumineszierende oder elektrolumineszierende Verbindungen.

[0056] Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren und die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

[0057] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische und vereinfachte Darstellung zur Funktionsweise eines OLEDs.

[0058] [Fig. 2](#) zeigt die Strukturformel des erfindungsgemäßen Hilfsliganden der Formel (I), (E n E⁻), nämlich der zweizähligen Diphosan-(E=P) bzw. Diarsan-(E=As) Liganden, die ein 7,8-Dicarba-nido-undekaboran-Gerüst enthalten.

[0059] [Fig. 3](#) zeigt ein Beispiel für eine OLED-Vorrichtung mit erfindungsgemäßen Emittern, die nasschemisch aufgetragen werden.

[0060] [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) zeigen Beispiele eines mittels Vakuum-Sublimation gefertigten OLED-Devices.

[0061] [Fig. 6](#) zeigt die molekulare Struktur von Pt(7a)(ppy). In Kristallen von Pt(7a)(ppy) beträgt der kürzeste, intermolekulare Pt-Pt-Abstand 8.54 Å, d. h. jegliche Bildung von stapelartigen Agglomeraten wird durch den sperrigen Liganden 7a verhindert.

[0062] **Fig. 7** zeigt die Phosphoreszenz-Spektren von Pt(ppy)(7a) gemessen in Toluol bei T = 77 K, Acetonitril bei T = 300 K und als Festkörper bei T = 300 K.

[0063] **Fig. 8** zeigt die Phosphoreszenz-Spektren von Pt(thpy)(7a) gemessen in Toluol bei T = 77 K, Acetonitril bei T = 300 K und als Festkörper bei T = 300 K.

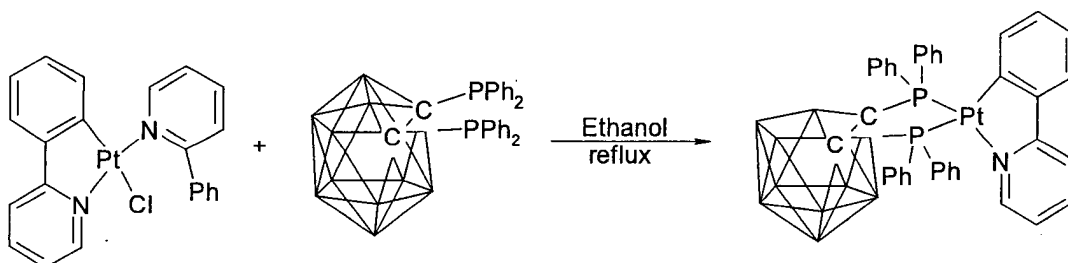
[0064] **Fig. 9** zeigt die Phosphoreszenz-Spektren von [Cu(dphen)(7a)] PF₆ gemessen in Toluol bei T = 77 K und Poly-methylmethacrylat (PMMA) bei T = 300 K.

Beispiele

Beispiel 1: Pt(ppy)(7a)

Synthese

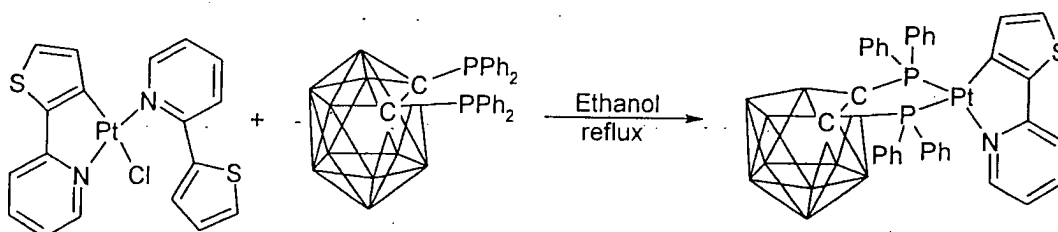
[0065] Der Komplex Pt(ppy)(7a) wird durch Reaktion von Pt(ppy)(ppyH)Cl und 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-closo-Carboran hergestellt (Gl. 2). Äquimolare Mengen an Pt(ppy)(ppyH)Cl und 1,2-bis(Diphenylphosphan)-closo-Carboran werden unter Argon 12 h in Ethanol unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das aus dem Reaktionsgemisch ausgefallene rohe Produkt chromatographisch gereinigt (Al₂O₃, Hexan/Dichlormethan). Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus heißem Ethanol.



Beispiel 2: Pt(thpy)(7a)

Synthese

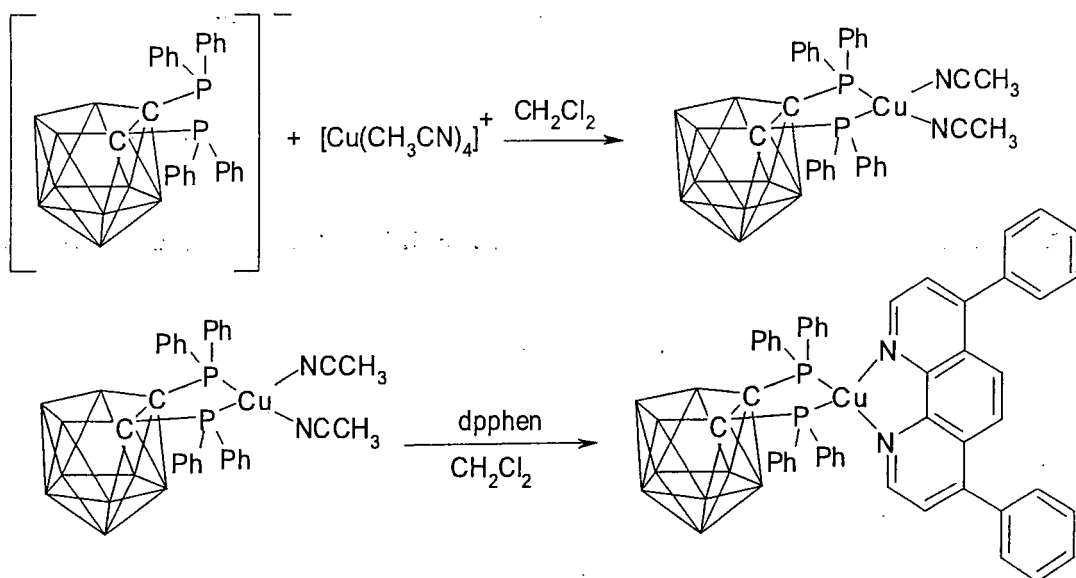
[0066] Der Komplex Pt(thpy)(7a) wird aus Pt(thpy)(thpyH)Cl und 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-closo-carboran hergestellt (Gl. 3). Eine Lösung aus äquimolaren Mengen von Pt(phpy)(phpyH)Cl und 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-closo-carboran wird unter Argon 12 h in refluxierendem Ethanol gerührt. Nach Abkühlung wird das aus dem Reaktionsgemisch ausgefallene rohe Produkt chromatographisch gereinigt (Al₂O₃, Hexan/Dichlormethan). Zusätzlich wird das Produkt aus heißem Ethanol kristallisiert.



Beispiel 3: Cu(dphen)(7a), (dphen = 4,7-Diphenylphenanthrolin)

Synthese

[0067] Der Komplex Cu(dphen)(7a) (dphen = 4,7-Diphenylphenanthrolin), wird aus [Cu(CH₃CN)₄]PF₆, 7a und dphen hergestellt (Gl. 4). Eine Lösung aus äquimolaren Mengen von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ und Tetrabutylammonium-7,8-Bis-(diphenylphosphino)-7,8-dicarba-nido-undecaborat ([NBu₄](7a)) wird unter Argon 2 h in Dichlormethan gerührt. Zu dieser in situ hergestellten Lösung von [Cu(CH₃CN)₂](7a) wird eine äquimolare Menge an dphen zugegeben. Nachdem die Lösung sich intensiv rot gefärbt hat, wird das Reaktionsgemisch chromatographiert (SiO₂, CH₂Cl₂). Die weitere Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan.



ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

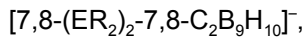
- US 2005/0260449 A1 [\[0036\]](#)
- WO 2005/098988 A1 [\[0036\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241,1 [\[0004\]](#)
- Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913 [\[0005\]](#)
- J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, Inorg. Chem. 2005, 44, 1713 [\[0009\]](#)
- J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, Polyhedron 2004, 23, 419 [\[0009\]](#)
- F. Teixidor, C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää, J. Organomet. Chem., 1996, 509, 139 [\[0021\]](#)
- C. Viñas, M. M. Abad, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, J. Organomet. Chem., 1998, 555, 17 [\[0021\]](#)
- D. Zhang, J. Dou, D. Li, D. Wang, Inorg. Chim. Acta, 2006, 359, 4243 [\[0021\]](#)
- O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 4583 [\[0021\]](#)
- M. J. Calhorda, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J.-M. Lópezde-Luzuriaga, J. L. Perez, M. A. Ramón, L. F. Veiros, Inorg. Chem., 2000, 39, 4280 [\[0021\]](#)
- O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, Inorg. Chem., 1996, 35, 1361 [\[0021\]](#)
- O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J.-M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. L. Perez, M. A. Ramón, Inorg. Chem., 2003, 42, 2061 [\[0021\]](#)
- R. P. Alexander, H. Schroeder, Inorg. Chem. 1963, 2, 1107 [\[0027\]](#)
- F. Teixidor, C. Vinas, M. M. Abad, R. Nunez, R. Kivekas, R. Sillanpää, J. Organomet. Chem., 1995, 503, 193 [\[0027\]](#)
- F. A. Gomez, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 95/5. [\[0028\]](#)
- M.E. Thompson et al., Chem. Mater. 2004, 16, 4743 [\[0050\]](#)

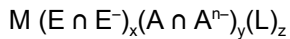
Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) ($E \cap E$):



worin E jeweils unabhängig P oder As darstellt, und
R jeweils unabhängig H oder einen C_1-C_{30} -Kohlenwasserstoffrest darstellt
als Hilfsliganden in Emitter-Komplexen.

2. Metall-Komplex der Formel (II)



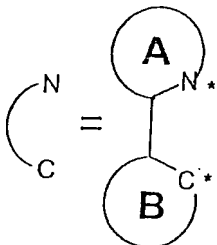
worin M ein Metall darstellt,
($E \cap E^-$) eine Verbindung der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert, ist und einen Hilfsliganden darstellt,
($A \cap A^{n-}$) einen Chromophor-Liganden darstellt,
L jeweils einen Hilfsliganden darstellt,
x 1, 2 oder 3 ist,
y 1, 2 oder 3 ist,
z 0, 1, 2 oder 3 ist, und
n 0, 1 oder 2 ist.

3. Komplex nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt ist aus Pd, Pt, Hg, Ir, Rh, Re, Ru, Cu, Os oder W.

4. Komplex der Formel (II) nach Anspruch 2 oder 3, worin A jeweils unabhängig für C oder N steht.

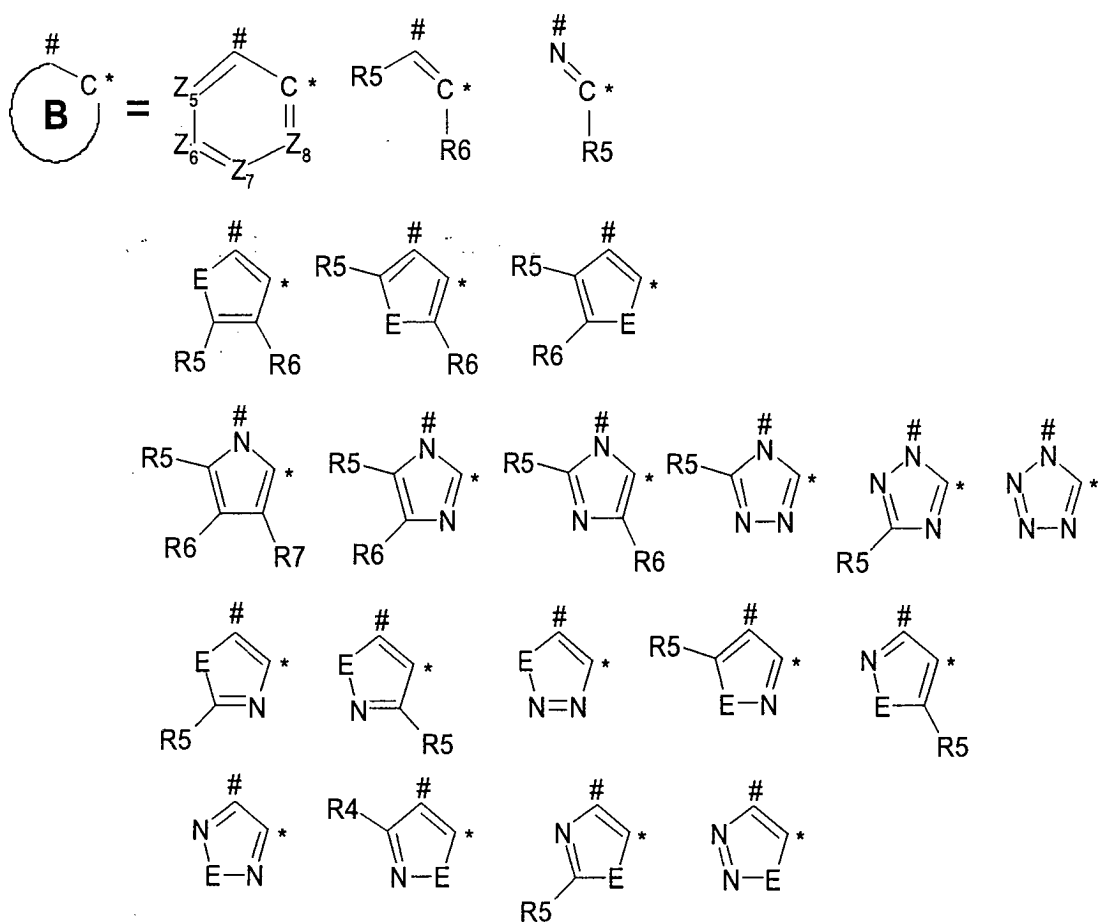
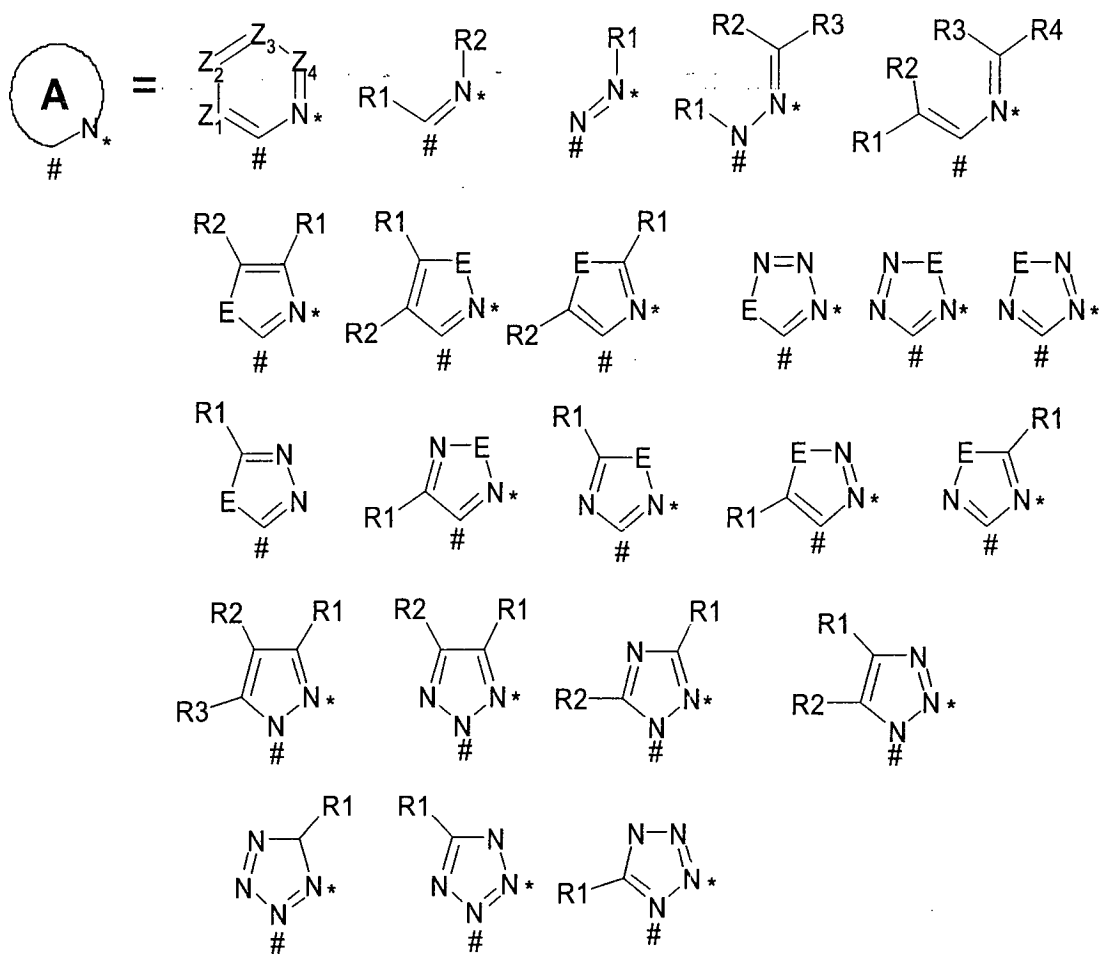
5. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin ($A \cap A^{n-}$) ein zweizähniger, einfach negativ geladener Ligand ist.

6. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin ($A \cap A^{n-}$)



darstellt, wobei die Einheiten A und B aus fünf oder sechs Ringen bestehen können oder offenkettig sind.

7. Komplex der Formel (II) nach Anspruch 6, worin



worin E = O, S, NR',

wobei R' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

Z1 bis Z4 und Z5 bis Z8 jeweils unabhängig voneinander,

C-R(X) oder N darstellen, wobei

R(X) = H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen, -NR'', -PR'', -OR'' oder -SR'' darstellt,

wobei R'' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

wobei die Reste R(X) auch miteinander verknüpft sein können

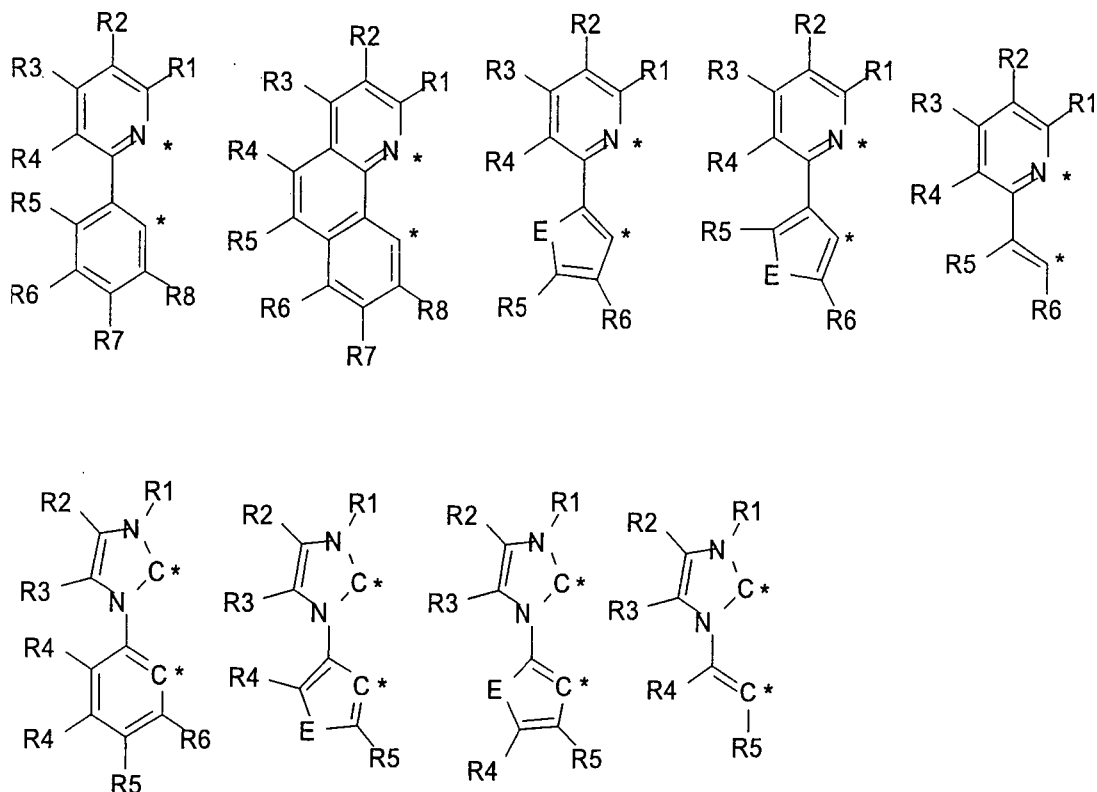
X = eine laufende Nummerierung bedeutet,

R1 bis R7 definiert sind wie R(X)

* das Atom bezeichnet, das die Komplexbindung eingeht, und

das Atom darstellt, das mit der zweiten Einheit verbunden ist.

8. Komplexe der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 7, worin (A n A⁻) dargestellt ist durch



worin E für O, S oder NR' steht, worin

R' = H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl, und worin

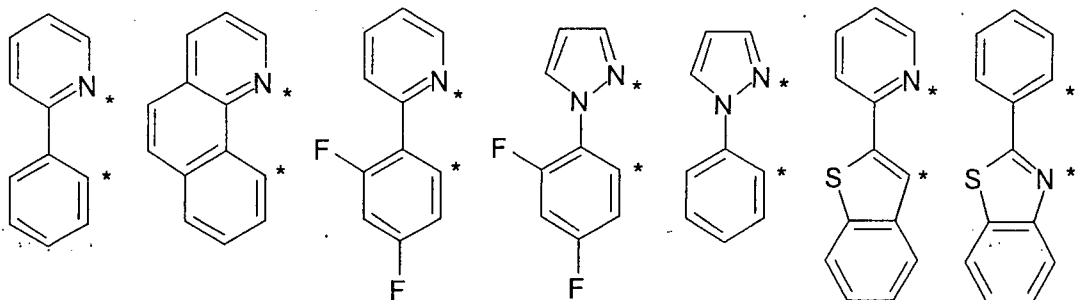
R¹ bis R⁸ jeweils unabhängig Wasserstoff, Halogen oder eine C₁-C₃₀ Kohlenwasserstoffgruppe darstellen, welche ein oder mehrere Heteroatome sowie ein oder mehrere Substituenten enthalten können.

9. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 8 vom Typ Pt(II)(C n N⁻)(E n E⁻)

worin (E n E⁻) wie in Anspruch 1 definiert ist und E jeweils P darstellt,

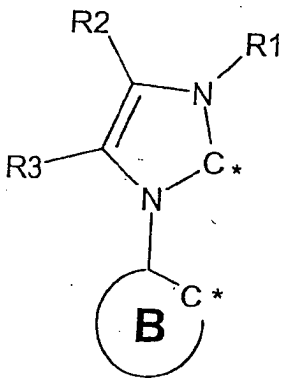
und

(C n N⁻) einen Liganden der Formel



darstellt.

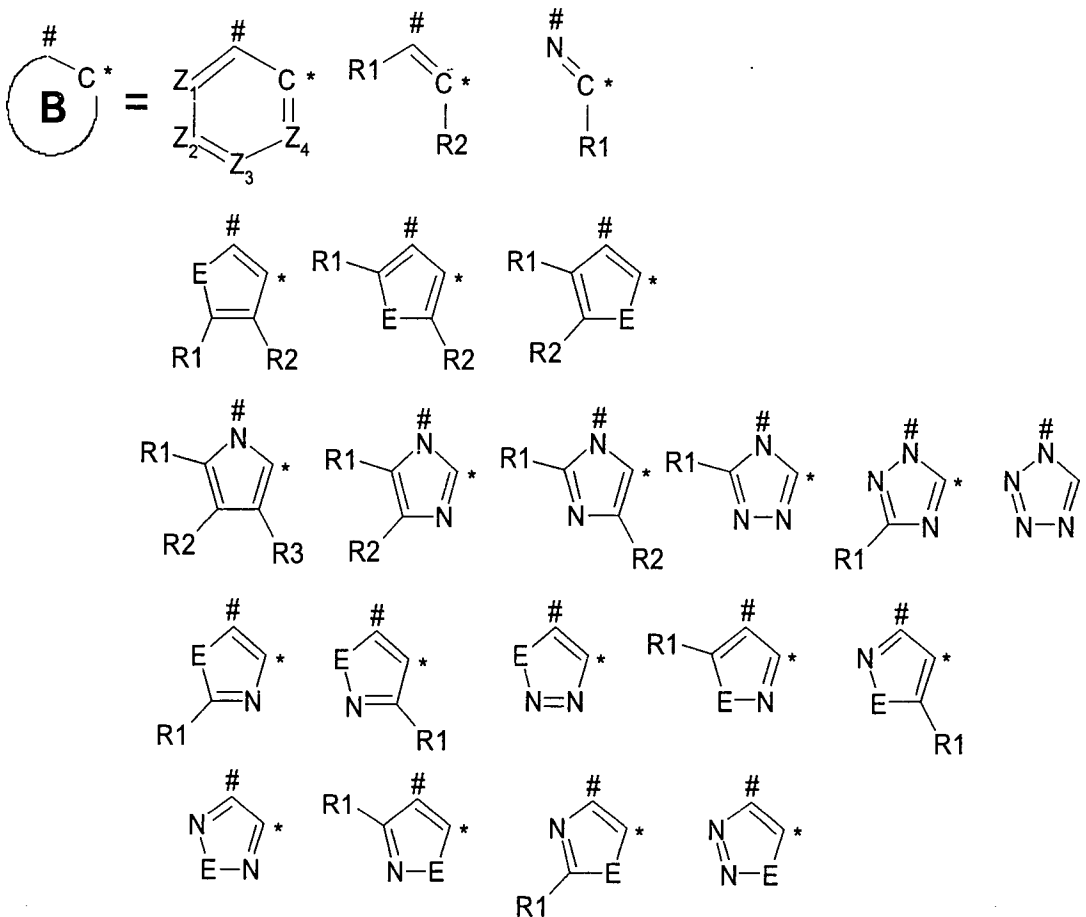
10. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin (A n A⁻) dargestellt ist durch die Formel



wobei B aus einem 5- oder 6-Ring bestehen oder offenkettig sein kann
und

R1, R2 und R3 jeweils unabhängig H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl darstellen.

11. Komplex der Formel (II) nach Anspruch 10, worin



worin E = O, S, NR',

wobei R' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

worin Z1 bis Z4 jeweils unabhängig voneinander,

C-R(X) oder N darstellen, wobei

R(X) = H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen, -NR''₂, -PR''₂, -OR'' oder -SR'' darstellt,

wobei R'' wiederum für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

wobei die Reste R(X) auch miteinander verknüpft sein können

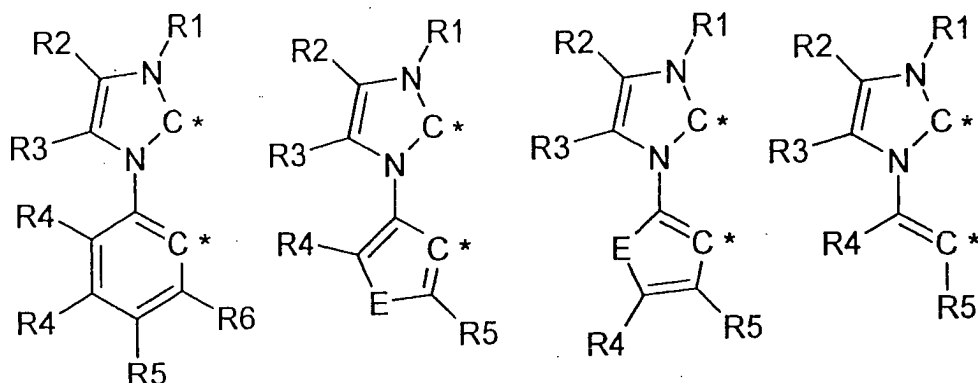
X = eine laufende Nummerierung bedeutet,

R1 bis R3 definiert sind wie R(X)

* das Atom bezeichnet, das die Komplexbindung eingeht, und

das Atom darstellt, das mit der zweiten Einheit verbunden ist.

12. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass (A n A⁻) dargestellt wird durch



worin E = O, S, N R',

wobei R' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

R1 bis R6 jeweils unabhängig ausgewählt ist aus H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen, -NR'', -PR'', -OR'' oder -SR''

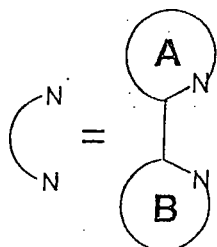
wobei R'' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

* das Atom bezeichnet, das die Komplexbindung eingeht.

13. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 10 bis 12 vom Typ Pd^{II}(P n P)(C n D), Pd^{II}(As n As)(C n D), Pt^{II}(P n P)(C n D), Pt^{II}(As n As)(C n D), Ir^{III}(P n P)₂(C n D), Ir^{III}(As n As)₂(C n D), Ir^{III}(P n P)(C n D)₂, Ir^{III}(As n As)(C n D)₂, Rh^{III}(P n P)₂(C n D), Rh^{III}(As n As)₂(C n D), Rh^{III}(P n P)(C n D)₂, Rh^{III}(As n As)(C n D)₂, Pt^{II}(As n P)(C n D), Ir^{III}(As n P)₂(C n D), wobei D = N oder C (Garben).

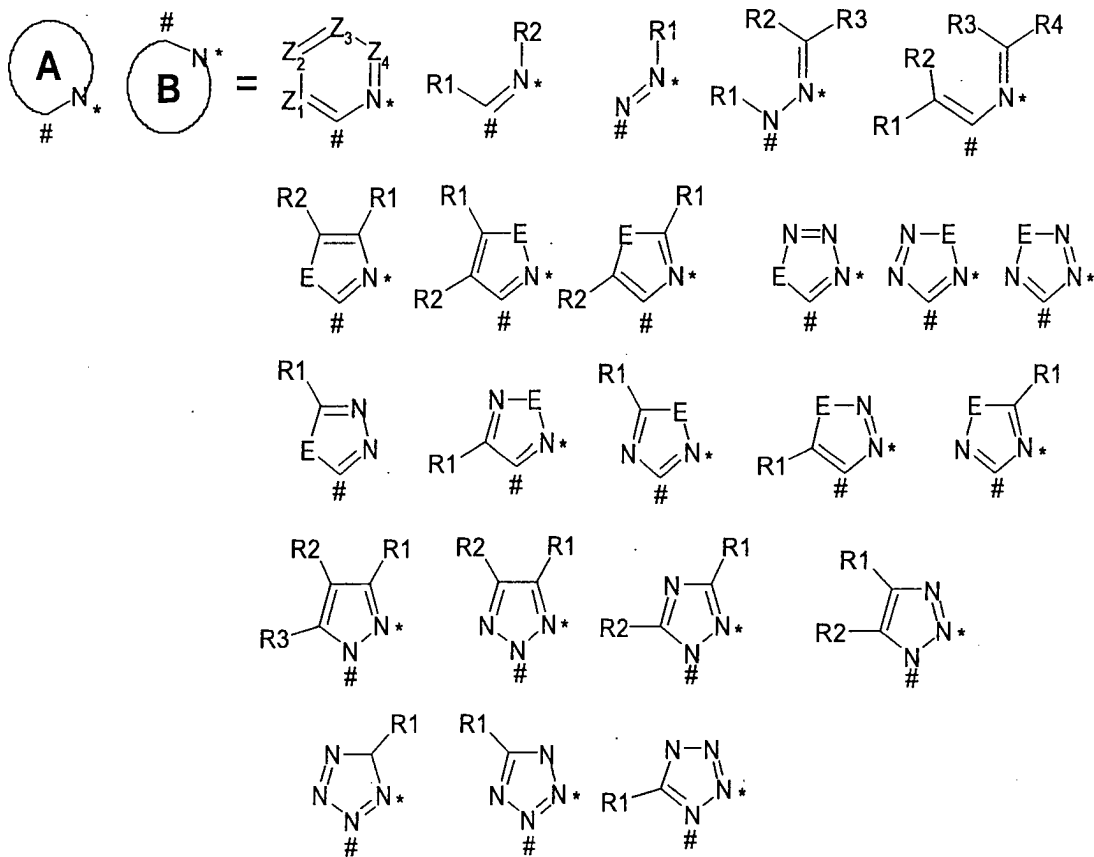
14. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin (A n A) einen α-Diiminliganden darstellt.

15. Komplex der Formel (II) nach Anspruch 14, worin (A n A)



darstellt, worin die Gruppierungen A und B fünf- oder sechsatomige Ringe darstellen oder offenkettig sind.

16. Komplex der Formel (II) nach Anspruch 15, worin



worin E = O, S, NR',

wobei R' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

worin Z1 bis Z4 jeweils unabhängig voneinander,

C-R(X) oder N darstellen, wobei

R(X) = H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen, -NR'', -PR'', -OR'' oder -SR'' darstellt,

wobei R'' wiederum für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

wobei die Reste R(X) auch miteinander verknüpft sein können

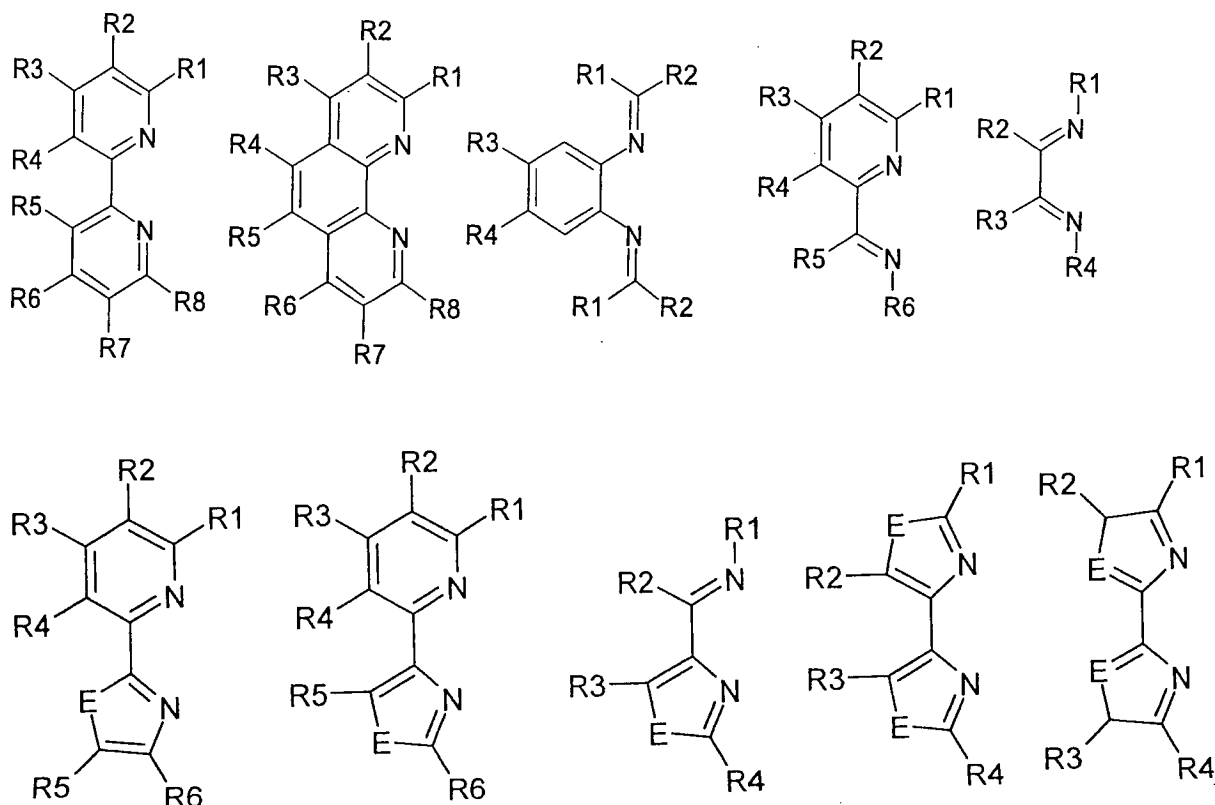
X = eine laufende Nummerierung bedeutet,

R1 bis R4 definiert sind wie R(X)

* das Atom bezeichnet, das die Komplexbindung eingeht, und

das Atom darstellt, das mit der zweiten Einheit verbunden ist.

17. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 14 bis 16, worin (A n A)



darstellt, worin

E = O, S, NR'

worin E = O, S, NR',

wobei R' für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

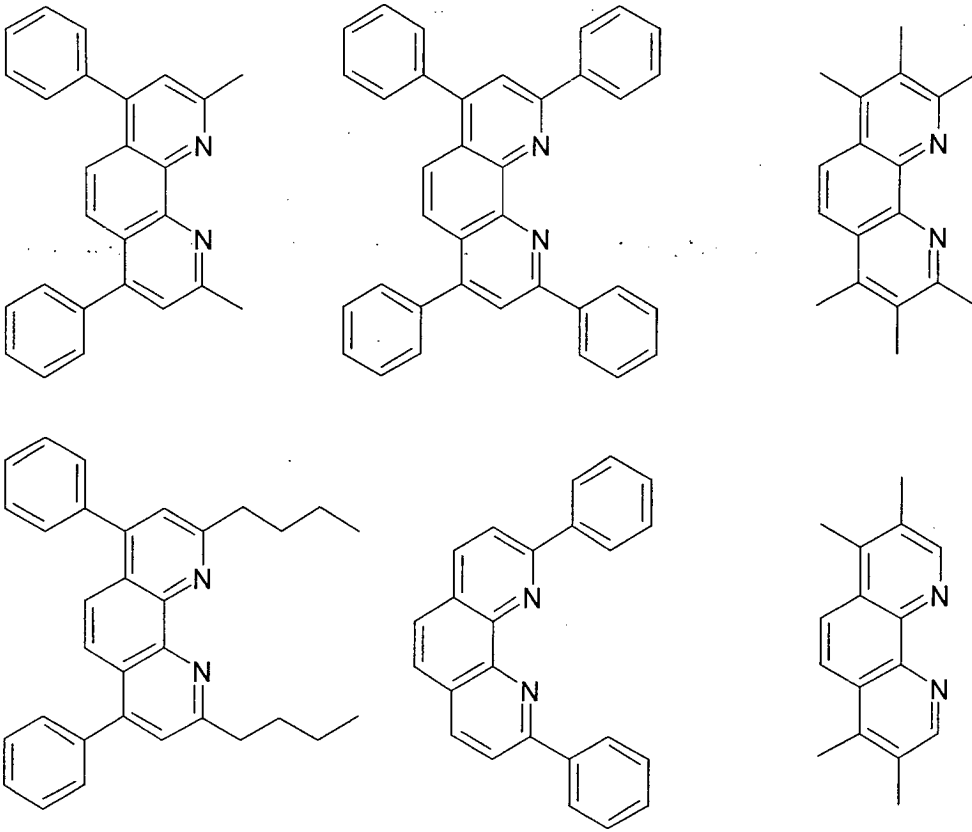
R1 bis R8 = H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen, -NR², -PR², -OR² oder -SR² darstellt,

wobei R² wiederum für H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder Alkynyl steht,

wobei die Reste R1 bis R8 auch miteinander verknüpft sein können

18. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 14 bis 17 vom Typ $\text{Re}^I(\text{CO})_2(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Re}^I(\text{CO})_2(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{P} \text{ n } \text{P})_2(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{As} \text{ n } \text{As})_2(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Cu}^I(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Cu}^I(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Rh}^I(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Rh}^I(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{P} \text{ n } \text{P})_2(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{P} \text{ n } \text{P})_2(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})\text{Cl}(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})\text{Br}(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})(\text{CN})(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})(\text{SCN})(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ag}^I(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ag}^I(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})(\text{Br})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})(\text{CN})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{CO})(\text{SCN})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{CO})(\text{Br})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{CO})(\text{CN})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{CO})(\text{SCN})(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Ru}^{II}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, $\text{Os}^{II}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{P} \text{ n } \text{P})(\text{N} \text{ n } \text{N})$ und $\text{Os}^{II}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{As} \text{ n } \text{As})(\text{N} \text{ n } \text{N})$, worin L¹ und L² CO, CN⁻, SCN⁻, Halogen, Pyridine, Nitrile oder Isonitrile darstellen.

19. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 14 bis 18 vom Typ $\text{Cu}^I(\text{N} \text{ n } \text{N})(\text{P} \text{ n } \text{P})$, wobei es sich bei (N n N) um einen der folgenden Liganden handelt.



20. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 19, ausgewählt aus Pt(ppy)(7a), Pt(thpy)(7a), Pt(ppz)(7a), Pt(46dfppy)(7a), Pt(46dfppz)(7a), Pt(46dfpmopy)(7a), Pt(3thpy)(7a), Pt(btp)(7a), Cu(dphen)(7a), wobei es sich bei (7a) um eine Verbindung der Formel (I) handelt, worin E = P und R = Phenyl.

21. Komplex der Formel (II) nach einem der Ansprüche 2 bis 19, worin L jeweils unabhängig einen weiteren Hilfsliganden darstellt, der sich nicht am elektronischen Übergang beteiligt und den Metallkomplex stabilisieren kann, wobei L negativ geladen oder neutral und ein- oder mehrzählig ist.

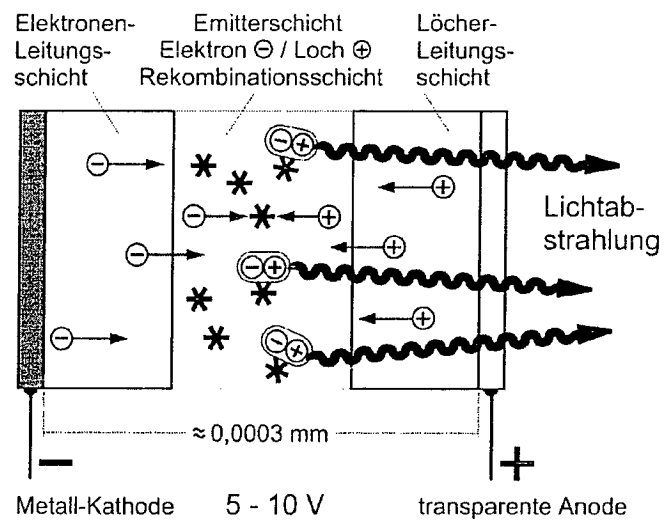
22. Licht emittierende Vorrichtung umfassend
 (i) eine Anode,
 (ii) eine Kathode und
 (iii) eine Emitterschicht, angeordnet zwischen und in direktem oder indirektem Kontakt mit der Anode und der Kathode, umfassend wenigstens einen Komplex umfassend einen Hilfsliganden der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert.

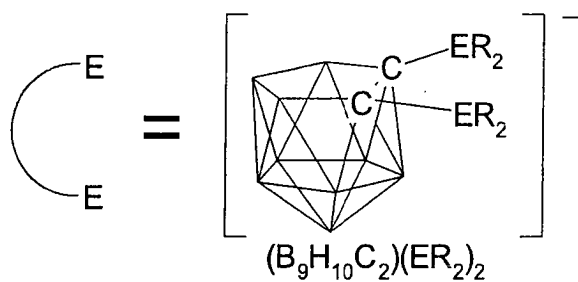
23. Licht emittierende Vorrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Komplexen mit Hilfsliganden der Formel (I) in der Emitterschicht 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emitterschicht, beträgt.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2

E = As, P

7

Figur 3

7	Kathode, Al: 60 nm
6	Zwischenschicht CsF: 0,8 nm
5	ETL, Alq ₃ : 40 nm
4	Emitterschicht 30 bis 100 nm
3	HTL, PEDOT:PSS: 50 nm
2	Anode, ITO: 40 nm
1	Trägermaterial, Glas

Figur 4

Kathode: Al	200 nm
Zwischenschicht: LiF	0,8 nm
Elektronenleitschicht ETL: Alq ₃	40 nm
Emitterschicht EML: CBP mit 6 % Komplex-Dotierung	70 nm
Lochtransportschicht HTL: α -NPD	30 nm
Lochinjektionsschicht HIL: CuPc	10 nm
Anode ITO	40 nm
Trägermaterial Glas	

ETL = Elektronentransportschicht

EML = Emitterschicht

HTL = Lochtransportschicht

HIL = Lochinjektionsschicht

Alq₃ = Aluminium-8-hydroxy-quinolin

α -NPD = 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl

CuPc = Kupfer-Phthalocyanin

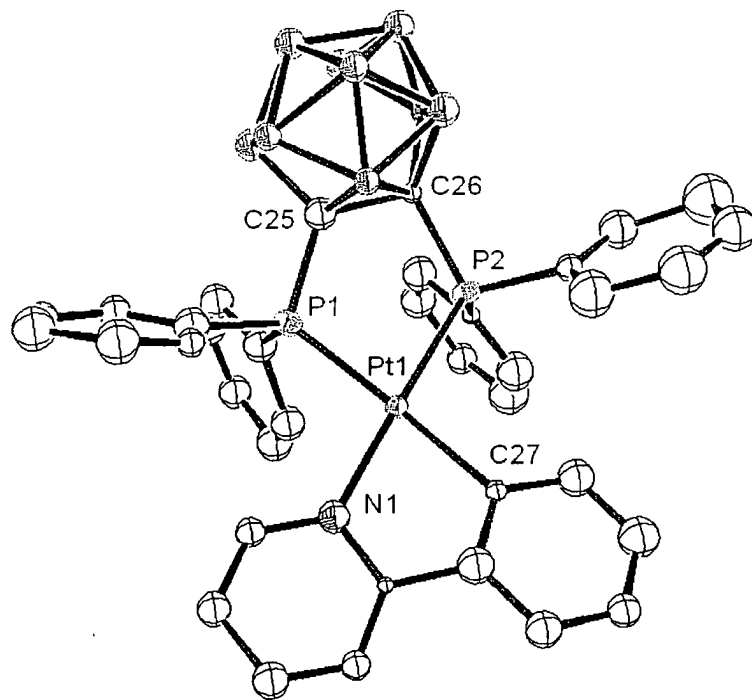
CBP = 4,4'-Bis(N-carbazolyl)biphenyl

ITO = Indium-Zinn-Oxid

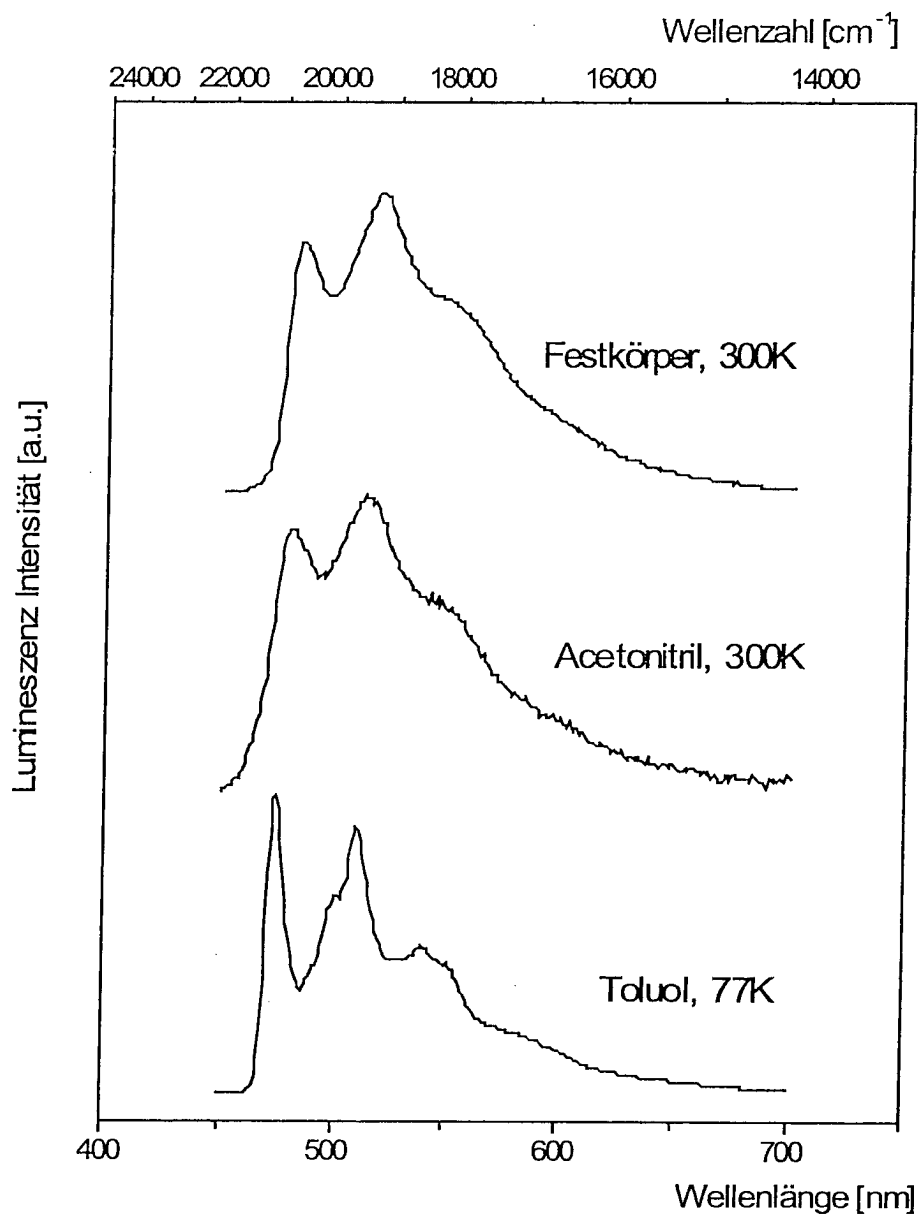
Figur 5

9	Kathode
8	Zwischenschicht
7	ETL
6	Lochblockierschicht
5	Emitterschicht
4	Elektronenblockierschicht
3	HTL
2	Anode, ITO
1	Trägermaterial, Glas

Figur 6

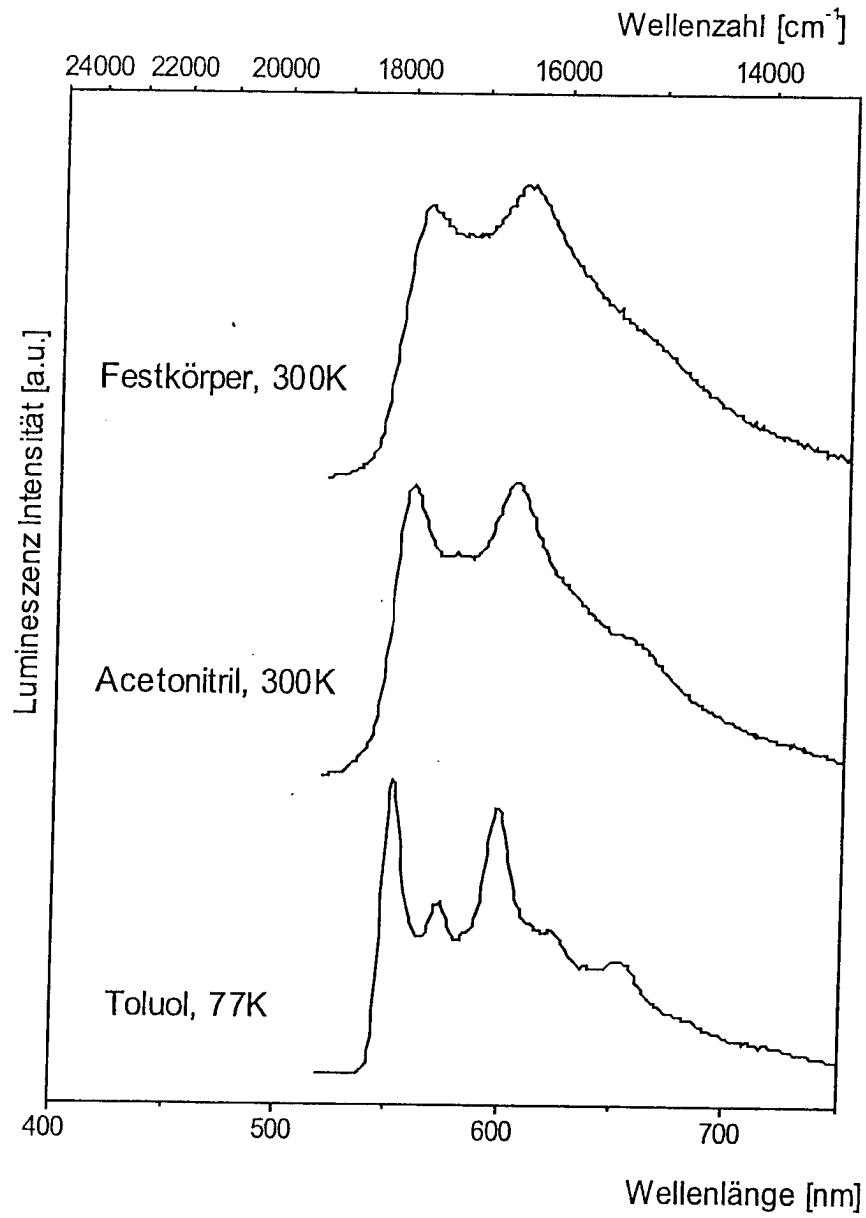


Figur 7



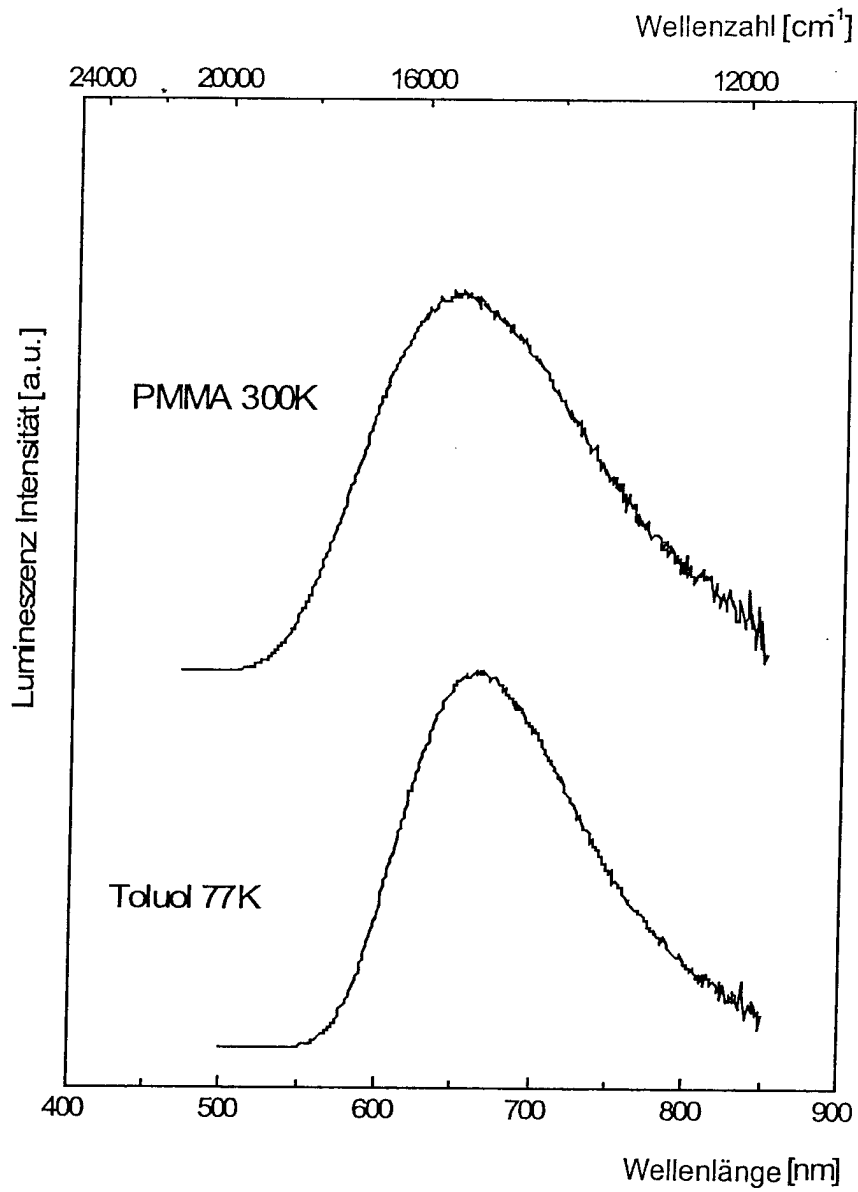
Lösungsmittel	Toluol	Acetonitril 1	Festkörper
Temperatur [K]	77	300	300
Lebensdauer [μs]	40	-	33

Figur 8



Lösungsmittel	Toluol	Acetonitril I	Festkörper
Temperatur [K]	77	300	300
Lebensdauer [μ s]	42	16	34

Figur 9



Lösungsmittel	Toluol	PMMA
Temperatur [K]	77	300
Lebensdauer [μ s]	8.6	1.8