

(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
2. April 2009 (02.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/039845 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/001588

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2008 (26.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 046 445.4
28. September 2007 (28.09.2007) DE
10 2008 004 471.7 15. Januar 2008 (15.01.2008) DE
10 2008 006 113.1 25. Januar 2008 (25.01.2008) DE
10 2008 015 940.9 27. März 2008 (27.03.2008) DE
PCT/DE2008/000868
20. Mai 2008 (20.05.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE/DE]; Leibnizstrasse 4, 93055 Regensburg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Günter [DE/DE]; Lange Strasse 13, 91334 Hemhofen (DE).

(74) Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH; Ridlerstrasse 55, 80339 München (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, CN, CO, CR, CU, CZ, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ORGANIC RADIATION-EMITTING COMPONENT

(54) Bezeichnung: ORGANISCHES STRAHLUNGSEMITTIERENDES BAUTEIL

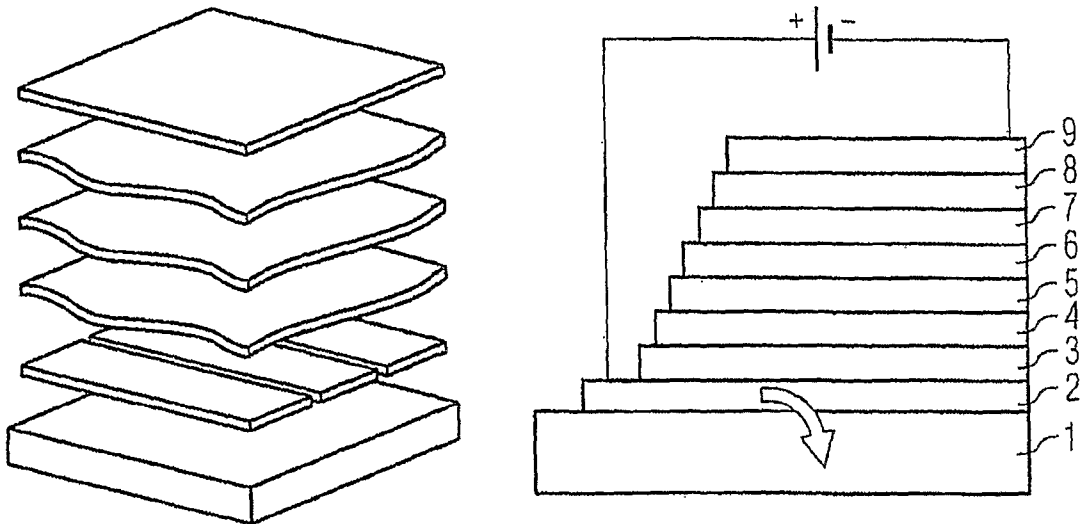


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to an organic radiation-emitting component such as an organic light-emitting diode (OLED) comprising at least two electrode layers and an organic self-emitting layer disposed therebetween having a phosphorescent triple emitter and a phosphorescent metal complex. The radiation-emitting layer comprises a metal complex, preferably a transitional metal complex, embedded in a matrix and comprising at least one substituted or unsubstituted guanidinate ligand.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/039845 A1



MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein organisches strahlungsemitterendes Bauteil wie eine Organische Leuchtdiode (OLED), zumindest zwei Elektrodenschichten und dazwischen zumindest eine organische selbst emittierende Schicht mit einem phosphoreszenz-Triplettemitter umfassend sowie einen phosphoreszenten Metallkomplex. Die strahlungsemitterende Schicht enthält in einer Matrix eingebettet einen den Metallkomplex, bevorzugt einen Übergangsmetallkomplex, mit zumindest einem substituierten oder unsubstituierten Guanidinat-Liganden.

Beschreibung

Organisches strahlungsemitterendes Bauteil

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein organisches strahlungsemitterendes Bauteil wie z.B. eine Organische Leuchtdiode (OLED), das zumindest zwei Elektrodenschichten und dazwischen zumindest eine organische strahlungsemitterende Schicht mit einem Triplettemitter umfasst sowie eine hierfür
10 geeignete phosphoreszente Metallkomplexverbindung.

Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldungen 10 2007 046 445.4, 10 2008 015 940.9, 10 2008 006 113.1 und 10 2008 004 471.7, deren Offenbarungsgel-
15 halt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird. Diese Patentanmeldung beansprucht weiterhin die Priorität der internationalen Patentanmeldung PCT/DE2008/000868, deren Offenbarungsgel-
halt bezüglich Komplexen mit Guanidin-Anionen oder Komplexen mit Liganden, die eine anionische Guanidingruppe enthalten, hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.
20

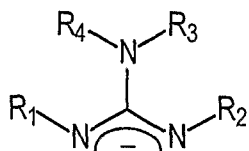
Der Stand der Technik stellt eine Vielzahl von OLEDs bereit, die rot und/oder grün leuchten. OLEDs, die tiefblau, hellblau und/oder blaugrün strahlenden und annehmbare, weil wirtschaftlich interessantere, Lebensdauern haben sind seltener.
25

Cotton et al. haben gezeigt, dass der hpp-Ligand (Anion des 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine = Hhpp) die außerordentliche Fähigkeit besitzt, Komplexe in hohen
30 Oxidationsstufen durch seine enorme Basisizität zu stabilisieren (F. A. Cotton, L. M. Daniels, C.A. Murillo, D.J. Timmons, C.C. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9249-9256, sowie Tab. 3 aus F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. van Dorn, C. C. Wilkinson;
35 „Closed-Shell Molecules That Ionize More Readily Than Cesium“, Science Vol 298 (2002) 1971.).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine verbesserte OLED zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein strahlungsemittierendes organisches Bauteil, aufweisend ein Substrat, zumindest eine untere Elektrodenschicht, zumindest eine organische strahlungsemittierende Schicht und darüber zumindest eine obere Elektrodenschicht, wobei in der emittierenden Schicht in einer Matrix zumindest ein strahlungsemittierender Metallkomplex enthalten ist, der zumindest einen Liganden, der über eine Guanidin-Anion-Gruppe am Zentralatom koordiniert ist, aufweist. Nachfolgend wird ein derartiger Ligand, der ein Guanidin-Anion ist oder eine anionische Guanidingruppe enthält auch Guanidinat-Ligand genannt.

Vorteilhafterweise enthält der in der Matrix in der Emissionsschicht eingebettete Metallkomplex zumindest einen anionischen Liganden, der die Struktureinheit eines Anions, abgeleitet vom Guanidin, also der Guanidin-Anion-Gruppe:



enthält. Dieser Guanidinat-Ligand kann substituiert oder unsubstituiert sein.

Weitere Metallkomplexe mit niedrigen Ionisierungsenthalpien sind auch aus dem oben zitierten Science-Artikel von Cotton et al. bekannt. Diese Metallkomplexe wurden bislang zur n-Dotierung von organischen halbleitenden Materialien eingesetzt. In der folgenden Tabelle, die aus dem genannten Artikel von Cotton et al. entnommen ist, sind ausgewählte Beispiele derartiger Metallkomplexe, an denen der so genannte „hpp-“ Ligand, ein "paddlewheel"-Ligand gebunden ist, dargestellt.

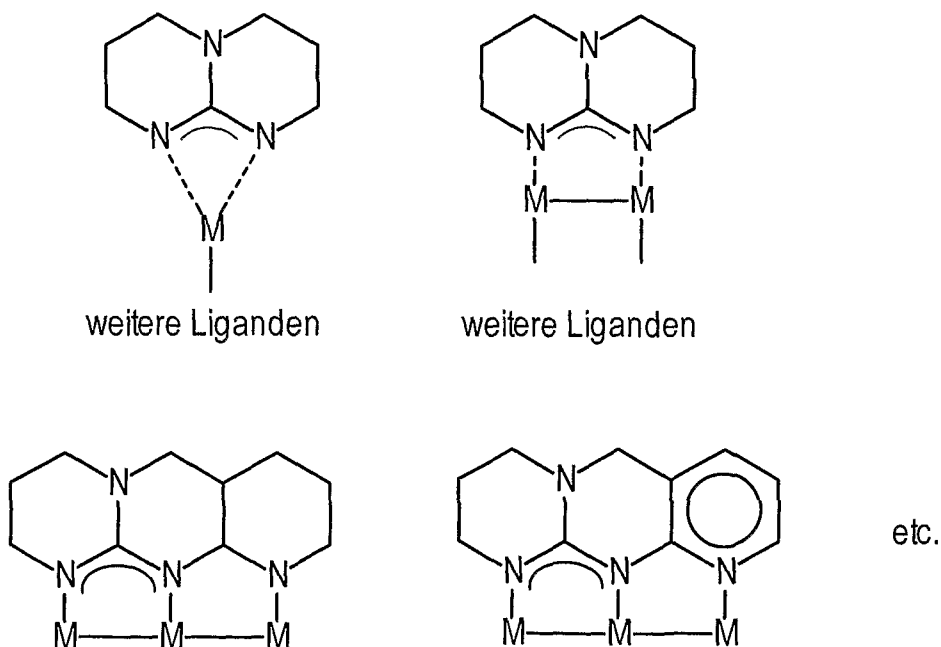
Table 3. First ionizations of atoms and chemically prepared and isolated molecules below 5 eV. Transient and low-temperature species detected in molecular beam techniques are discussed in the text. All of the dinuclear molecules have closed-shell singlet $\sigma^2\pi^4\delta^2$ configurations.

Molecule or atom	Spin state	IE (eV)	Type	Ref.
$W_2(hpp)_4$		3.514	Onset	This work
$W_2(hpp)_4$		3.76	Vertical	This work
Cs	Doublet	3.89	Atomic	(3, 22, 23)
$(\eta^6-C_6Et_6)(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	Doublet	3.95	Onset	(23)
$Mo_2(hpp)_4$		4.01	Onset	This work
Fr	Doublet	4.07	Atomic	(22, 23)
Rb	Doublet	4.18	Atomic	(3, 22, 23)
$(\eta^6-C_6Et_6)(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	Doublet	4.21	Vertical	(23)
$Mo_2(hpp)_4$		4.33	Vertical	This work
K	Doublet	4.34	Atomic	(3, 22, 23)
$Cp(\eta^5-C_6Et_6)Fe$	Doublet	4.54	Vertical	(24)
$Cp(\eta^5-C_6Me_6)Fe$	Doublet	4.68	Vertical	(24)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Co$	Doublet	4.71	Vertical	(25)
$Cp(\eta^5-C_6H_3(CMe_3)_3)Fe$	Doublet	4.74	Vertical	(24)
$Cr_2(hpp)_4$		4.76	Onset	This work
$(\eta^5-C_9Me_7)_2Co$	Doublet	4.89	Vertical	(26)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr$	Triplet	4.93	Vertical	(25)
$Cr_2(hpp)_4$		5.00	Vertical	This work

Überraschend hat sich gezeigt, dass Metallkomplexe mit dem
 5 dort offenbarten „hpp“-Ligand und auch generell Metallkomple-
 xe mit Guanidinat-Liganden in Emittersystemen oder Emitter-
 schichten für organische Leuchtdioden zu einer effizienten
 kurzwelligeren Emission führen und dabei auch eine ausreichende
 Stabilität zeigen. Die Emitter eignen sich zum Beispiel zur
 10 Emission von roter Strahlung, oranger Strahlung, gelber
 Strahlung, grüner Strahlung, blauer Strahlung und violetter
 Strahlung. Zu nennen sind insbesondere auch Emitter, die
 tiefblau (kleiner etwa 450 nm), hellblau (etwa 450 nm bis 500
 nm) und/oder blaugrün (größer etwa 500 nm) emittieren. In den
 15 Metallkomplexen können dabei neben den genannten Guanidinat-
 Liganden auch ein oder mehrere (gleiche oder verschiedene)
 weitere Liganden (im folgenden Koliganden genannt) enthalten
 sein.

Vorteilhafterweise umfasst der Metallkomplex ein Übergangsmetallatom oder ein Lanthanoid als Zentralatom, insbesondere ein Übergangsmetall der 7., 8., 9., 10., oder 11. Gruppe des Periodensystems, bevorzugt Ir, Pt, Au, Re, Rh, Ru, Os, Pd, Ag, Zn; besonders bevorzugt ist Iridium, Platin und Gold. Dabei kann auch mehr als ein substituierter oder unsubstituierter Guanidinat-Ligand gebunden sein.

Nachfolgend werden die erfindungsgemäß möglichen Bindungsmöglichkeiten des Guanidinat-Liganden an den Metallzentren beispielhaft mit einem hpp-Liganden gezeigt. Der Ligand kann dabei nur an ein Metallzentrum koordiniert sein oder verbrückend wirken. Im Sinne der Erfindung sind auch gemischte Varianten, wo ein hpp-Ligand zweizählig an ein erstes Metallatom gebunden ist, während ein weiterer an dem ersten Metallatom und einem zweiten Metallatom verbrückend wirkt.



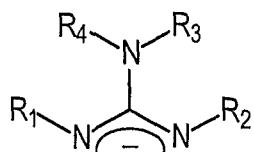
Die Koordinationssphäre des Metallatoms wird gegebenenfalls durch weitere beliebige Koliganden, insbesondere auch Liganden, abgeleitet vom Guandingerüst vervollständigt.

Gemäß vorliegender Erfindung haben sich nicht nur Komplexe mit dem hpp-Ligand selbst in Emissionsschichten strahlungsemitterender Bauteile als vorteilhaft erwiesen, sondern insbesondere auch Liganden mit einem in vielfältiger Weise modifizierten Guandin-Grundgerüst.

Bislang wurden die Guanidinat-Liganden nicht für Emittersysteme benutzt, weil ein wissenschaftliches Vorurteil bestand, die nicht voll durchkonjugierten Liganden, wie die mit Guanidin-Gruppe, würden sich für Emittersysteme nicht eignen. Unter einem voll durchkonjugierten Liganden wird hierbei ein Ligand verstanden, der mindestens einen Aromaten und/oder mehrere konjugierte Doppelbindungen enthält.

Erfindungsgemäß wurde hingegen festgestellt, dass Guanidinat-Liganden zur Stabilisierung in metallorganischen phosphoreszenten Emittlern herangezogen werden können, obwohl in diesen kein durchkonjugiertes System vorliegt. Die Emissionswellenlänge der erfindungsgemäßen Guanidinat-Komplexe kann daher auch vom Kolidanden bestimmt sein. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Guanidinat-Ligand den emittierenden Komplex gegenüber Elektronen stabilisiert. Die Guanidinat-Liganden können dabei weitere Substituenten enthalten, die die Koordination an weitere Metallatome fortsetzen. Dann entstehen mehrkernige Komplexe.

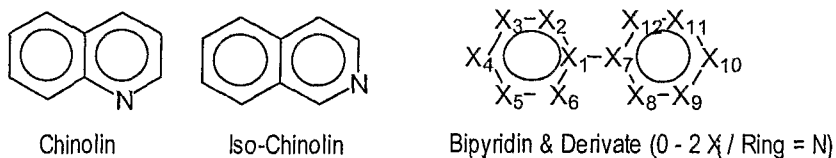
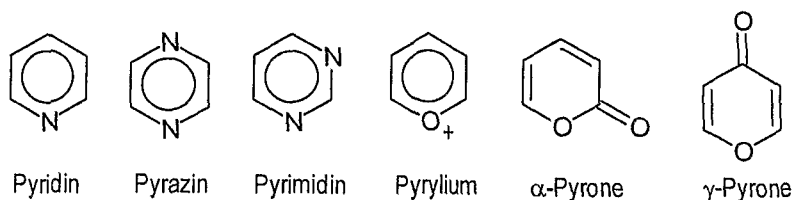
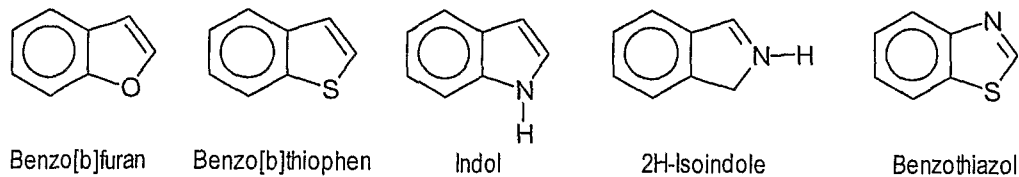
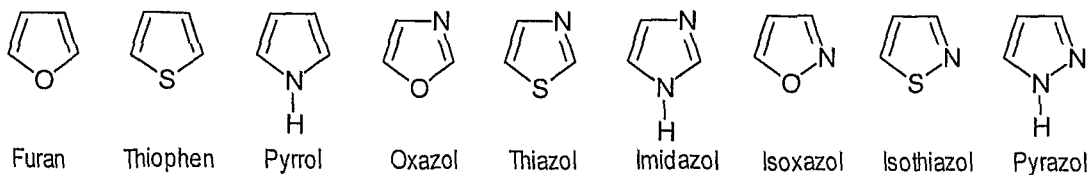
Somit enthält der in der Matrix der Emissionsschicht eingebettete Metallkomplex zumindest einen anionischen Liganden mit der allgemeinen Strukturformel:



30

Durch Variation der der Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 lassen sich verschiedenartige Liganden erzeugen, die geeignet für die Emittersysteme im erfindungsgemäßen Bauteil sind. R_1 , R_2 , R_3 und R_4 können dabei unabhängig voneinander H, unverzweigte (z.B. Methyl-, Ethyl-), verzweigte, kondensierte (wie z.B. Decahydronaphthyl-) und ringförmige (wie z. B. Cyclohexyl-) Alkylreste, Aromaten, kondensierte Aromaten, Heterocyclen und kondensierte Heterocyclen sowie gegebenenfalls vollständig oder teilweise substituierte Alkylreste, Aromaten, kondensierte Aromaten, Heterocyclen und kondensierte Heterocyclen sein.

Weiterhin können die Gruppen R_1 und R_4 und/oder die Gruppen R_2 und R_3 (und gegebenenfalls auch die Gruppen R_3 und R_4) miteinander verbunden sein, und insbesondere eine Alkylen-Brücke darstellen, so das ein Ring ausgebildet wird, der insbesondere 5- oder 6-gliedrig sein kann. Die Alkylreste und Alkylenreste können Ethergruppen (Ethoxy-, Methoxy-, Propoxy-, usw.), Ester-, Amid-, Carbonatgruppen etc. enthalten. R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind - wie erwähnt - nicht auf gesättigte Systeme beschränkt, sondern können auch folgende Reste beinhalten bzw. hierin bestehen: substituierte bzw. unsubstituierte Aromaten und Heterocyclen. Als Aromaten sind hierbei insbesondere zu nennen: Phenyl, Diphenyl, Naphthyl, Phenanthryl etc. bzw. Benzyl etc. Eine Zusammenstellung in Frage kommender Heterocyclen ist nachfolgend dargestellt:



Dies ist nur eine Auswahl von substituierten bzw. unsubstitu-
ierten Heterozyklen, die als Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 oder als
5 Bestandteil dieser Reste in Frage kommen. Der Einfachheit
halber ist nur die Grundeinheit dargestellt. Die Bindung an
den Liganden kann an jeder bindungsfähigen Stelle des Grund-
körpers oder einen Linker erfolgen. Zudem können diese Reste
selbst noch beispielweise durch elektronenziehende oder e-
10 lektronschiebende Gruppen substituiert sein.

Als Koliganden kommen alle Liganden und Ligandensysteme in
Frage, die bislang in Komplexen, die als Emitter in organi-
schen selbstemittierenden Bauteile wie beispielsweise in O-
15 LEDs (organischen Leuchtdioden) verwendet wurden oder als da-
zu geeignet beschrieben wurden, in Betracht. Grundsätzlich
eignen sich im Wesentlichen einzähnige, zweizähnige oder
mehrzähnige über ein C-, N-, P-, As-, Sb-, O-, S- und/oder
Se-Atom an das Zentralatom koordinierte Koliganden. Einige
20 bekannte Beispiele für Koliganden finden sich beispielsweise

in WO2005097942A1, WO2006013738A1, WO2006098120A1,
WO2006008976A1, WO2005097943A1 oder, US 6,902,830, US
7,001,536, US 6,830,828. Als Koliganden eignen sich daher er-
findungsgemäß insbesondere eine Vielzahl von zumindest zwei-
5 zähnigen Liganden, die über ein C-Atom und ein N-Atom oder
über zwei N-Atome an das Metallatom koordiniert vorliegen
(Beispiel: 2-Phenylpyridin oder 2-Phenylimidazol) zum Einsatz
in Emittern für organische Leuchtdioden.

10 Als Koliganden sind auch Liganden geeignet, die über eine
Fluorierung der Phenylpyridin-Liganden in Bis(2,4-
difluorophenyl-2-pyridyl)-Iridium(III)-picolinat (FIRPic) o-
der Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-
pyrazolyl)borate-Iridium(III) (FIR6) erhalten werden. Die
15 Fluorierung verschiebt die Emission zu kürzeren Wellenlängen.
Weiterhin geeignet sind Carbenliganden (WO200519373 oder
EP1692244B1); durch Erhöhung der Elektronendichte wird hie-
reine elektronische Struktur erzeugt, die eine tiefblaue E-
mission erzeugt.

20 Der Inhalt der vorstehend in Bezug auf die Koliganden genann-
ten Druckschriften, insbesondere was Struktur und Synthese
der Koliganden betrifft, soll hiermit per Referenz Bestand-
teil der Offenbarung der vorliegenden Beschreibung sein. Alle
25 Verbindungen in den genannten Patenten sind in diese Erfin-
dungsmeldung einbezogen, sofern sie die beschriebenen Bedin-
gungen durch die beanspruchte Modifikation erfüllen.

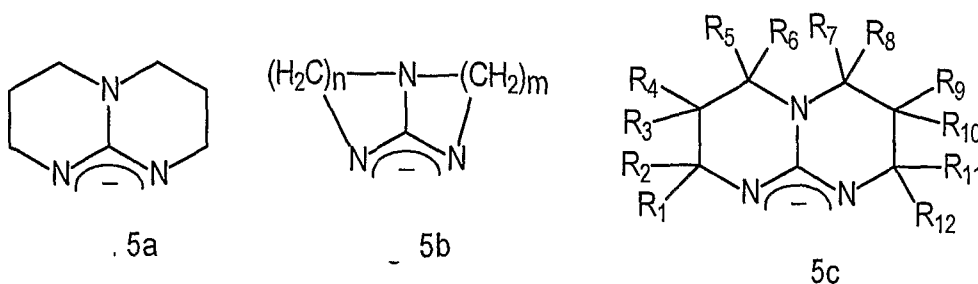
30 Im Unterschied zu Metallkomplexen, die ausschließlich Koli-
ganden enthalten, weisen die erfindungsgemäßen Komplexe mit
Liganden, die über eine darin enthaltene Guanidin-Anion-
Gruppe an das Zentralatom koordiniert sind, eine verbesserte
Stabilität und eine leichtere Zugänglichkeit auf.

35 Bevorzugt wird durch die Liganden, die über eine darin ent-
haltene Guanidin-Anion-Gruppe an das Zentralatom koordiniert
sind, in homo- bzw. heteroleptischen organometallischen Kom-
plexen zumindest ein Zentralatom insbesondere in der Oxidati-

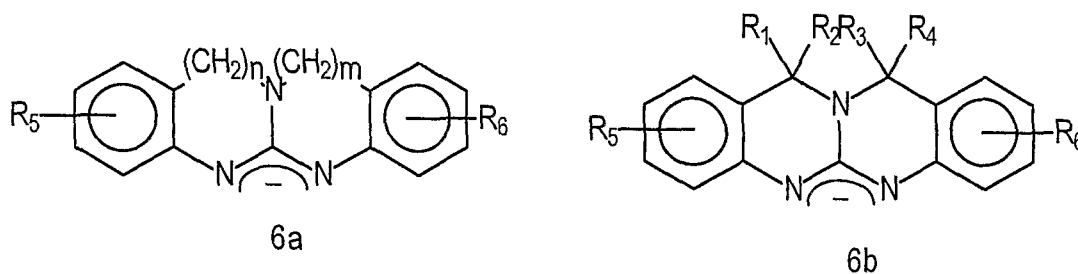
onsstufe Ir(III), Pt(II) und/oder Au(I) stabilisiert, wobei das Emissionsspektrum des Komplexes - sofern die vorstehend angegebenen Kolliganden enthalten sind - zur kürzeren Emissionsswellenlängen verschoben wird und/oder die Stabilität gegenüber Elektronen im fertigen OLED-Bauteil erhöht wird.

Im Folgenden sollen zur Erläuterung einige beispielhafte, geeignete Guanidinat-Liganden aufgezeigt werden:

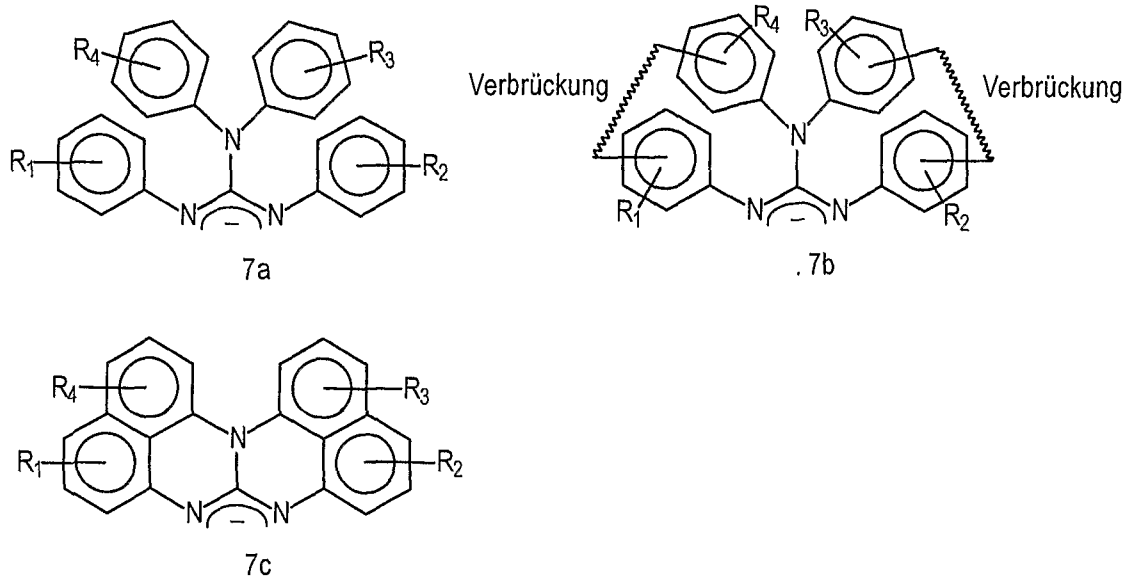
Besonders bevorzugt ist das hpp-Anion selbst (nachfolgende mit 5a bezeichnet). Die Länge der beiden Brücken, die die Stickstoffatome miteinander verbinden können unabhängig voneinander variiert werden (nachfolgend mit 5b bezeichnet). Dabei sind n bzw. m ganze Zahlen, die unabhängig voneinander zwischen 1 und 10 gewählt werden können, wobei n und/oder m mit 2, 3 oder 4 bevorzugt sind. Die nachfolgend als 5c bezeichnete Struktur zeigt beispielhaft das verbrückte Guanidinderüst mit n und m = 3. Die Substituenten R₁ - R₁₂ können gleich oder verschieden sein und haben hierbei die selbe Bedeutung wie die Substituenten R₁ - R₄, die vorstehend für die allgemeine Struktur des Guanidinat-Liganden definiert wurden. Im Unterschied dazu können in Struktur 5c auch jeweils zwei Substituenten zueinander benachbarter Kohlenstoffatome miteinander verbunden sein, und insbesondere Alkylenbrücken darstellen, so dass ein, zwei oder mehrere Ringe ausgebildet werden, die unabhängig voneinander insbesondere 5- oder 6-gliedrig sein können.



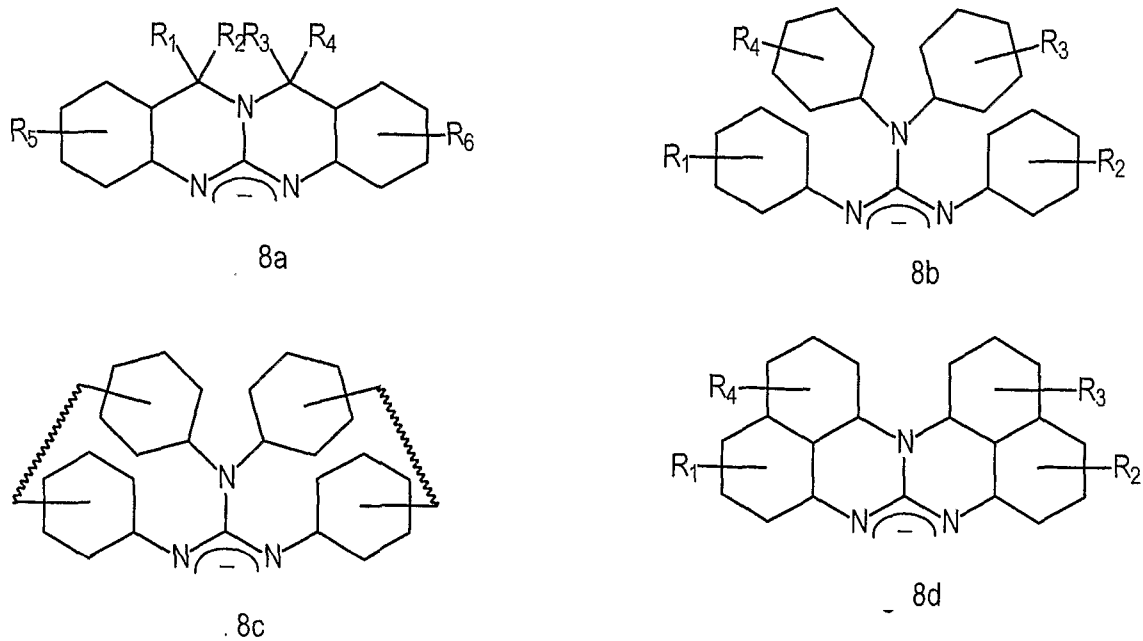
Weiterhin geeignet sind Verbindungen der nachfolgenden Strukturen 6a und 6b; sie zeigen ein Derivat mit kondensierten aromatischen Ringsystemen. Besonders bevorzugt ist hier $n = 0, 1, 2$ und $m = 0, 1, 2$. Die Substituenten R_1 bis R_4 in Struktur 6b können dabei gleich oder verschieden sein und haben die selbe Bedeutung wie die Substituenten $R_1 - R_4$, die vorstehend für die allgemeine Struktur des Guanidinat-Liganden definiert wurden. Anders also dort definiert, können in Struktur 6b die Substituenten R_1 oder R_2 mit den Substituenten R_3 oder R_4 verbunden sein, und insbesondere eine Alkylen-Brücke darstellen, so dass ein Ring ausgebildet wird, der insbesondere 5- oder 6-gliedrig sein kann. Die Substituenten R_5 und R_6 in Struktur 6a und 6b stehen für ein komplettes Substitutionsmuster, das auch aus mehreren einzelnen Substituenten, die jeweils die vorstehende Bedeutung der Reste $R_1 - R_4$ haben können, aufgebaut sein kann.



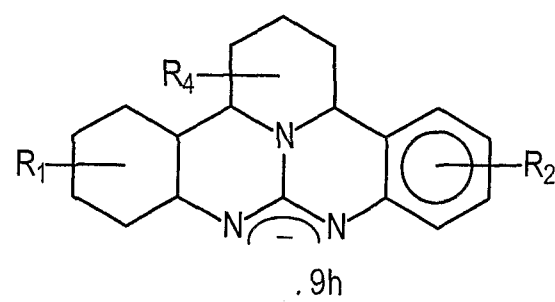
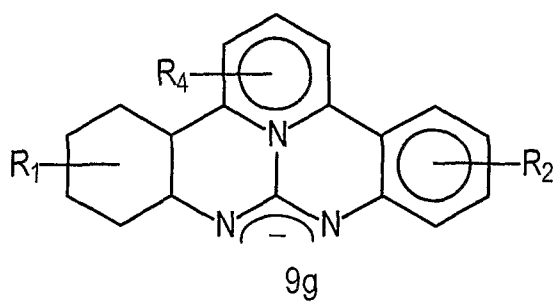
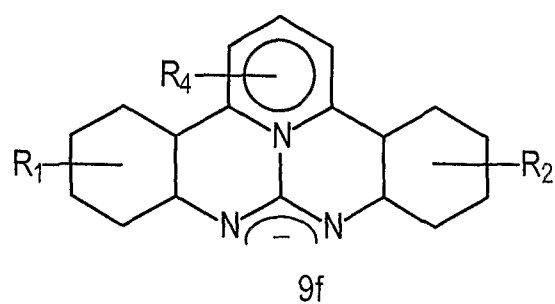
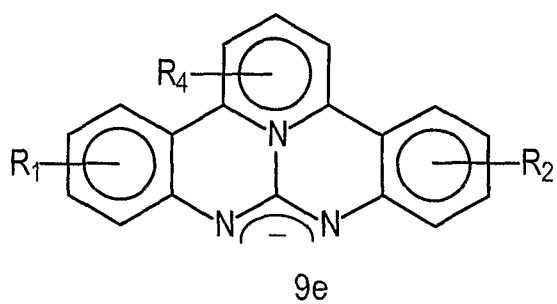
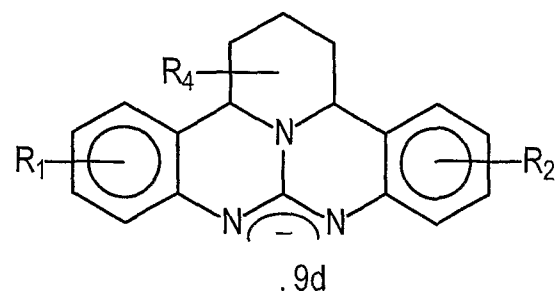
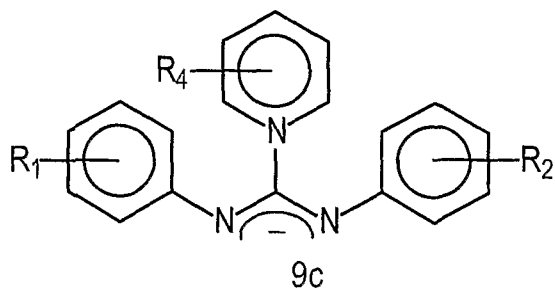
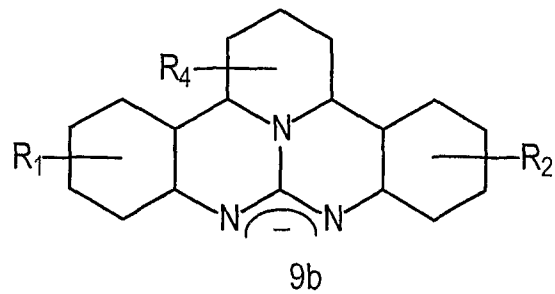
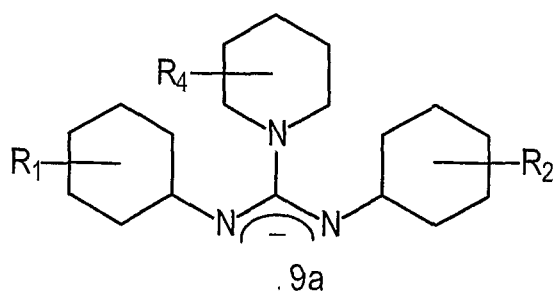
Weiterhin geeignet sind Verbindungen der nachfolgenden Strukturen 7a-c. Sie zeigen verschiedene Liganden mit zentralem Guanidinkern mit aromatischen Substituenten. Diese können dabei einzeln (7a), verbrückend - wobei sowohl Brücken zwischen verschiedenen aromatischen Substituenten (7b) als auch Brücken zwischen zwei an einen aromatischen Substituenten gebundenen Substituenten R_x vorliegen können - oder kondensiert (7c) angeordnet sein. R_x ($x = 1 - 4$) können gleich oder verschieden sein und stellen dabei jeweils einen oder mehrere an einen Ring gebundene Substituenten, die wie vorstehend für die allgemeine Struktur des Guanidinat-Liganden definiert sind, dar.



5 Ferner geeignet sind Verbindungen der nachfolgenden Strukturen 8a-8d und 9a-9h. Die Strukturen 8a-8d stellen Guanidinderivate mit gesättigten Ringsystemen bzw. Substituenten dar. R_x ($x = 1 - 4$) können darin gleich oder verschieden sein und stellen dabei jeweils einen oder mehrere an einen Ring gebundene Substituenten, der wie vorstehend für die allgemeine Struktur des Guanidinat-Liganden definiert ist, dar.



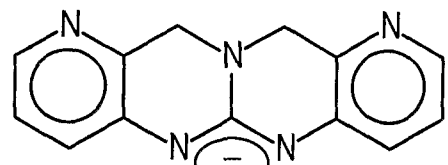
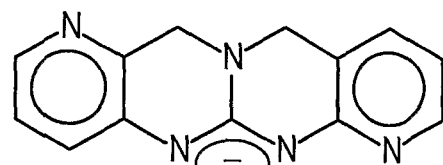
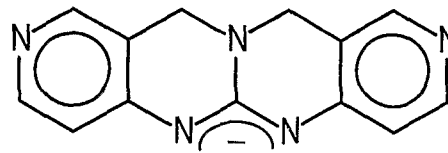
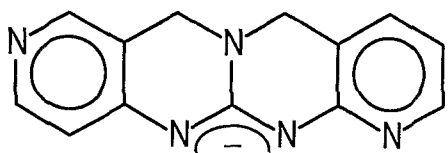
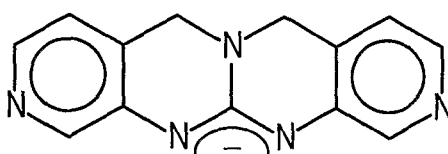
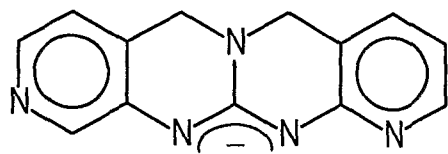
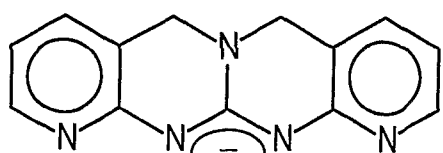
Die Strukturen 9a-9h stellen gemischte bzw. höher kondensier-
te Varianten der Strukturen 7 a-d und 8 a-d dar.



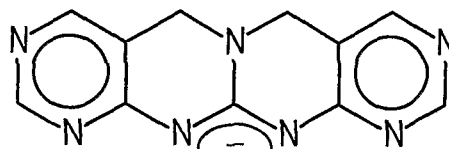
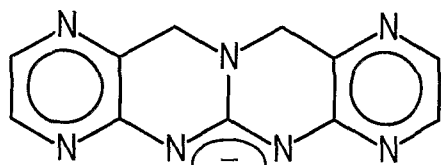
Im Sinne der Erfindung sind auch Guandinderivate, die weitere heterozyklische Substituenten (aromatisch oder aliphatisch) enthalten, geeignet. Nachfolgend sind einige Strukturformeln abgebildet, die Guandinderivate mit ankondensierten sechs-

5 gliederigen Ringen zeigen. Im Falle aromatischer Ringe können X_1 - X_{10} unabhängig voneinander C-H bzw. C-R oder N sein. Im Falle aliphatischer Ringe können X_1 - X_{10} unabhängig voneinander CH_2 , -C-HR bzw. C- R_1R_2 oder N bzw. NH oder NR sein. Die Reste R bzw. R_1 bzw. R_2 können hierbei jeweils gleich oder ver-

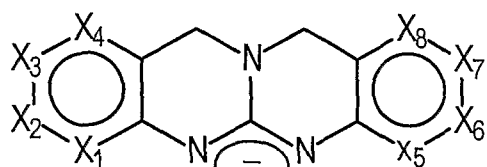
10 schieden sein und stellen Substituenten, die wie vorstehend für die allgemeine Struktur des Guanidinat-Liganden definiert sind, dar.



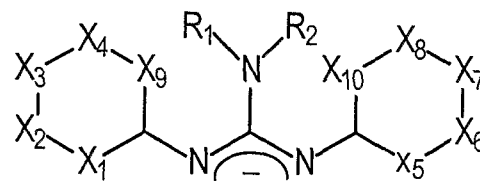
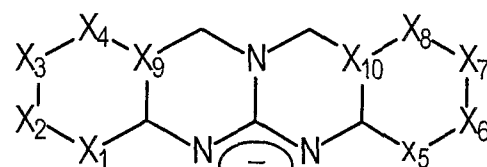
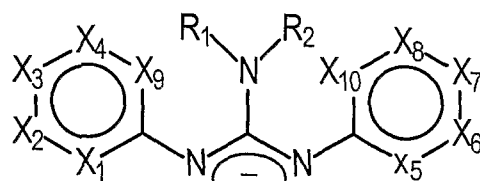
beziehungsweise



allgemein



oder

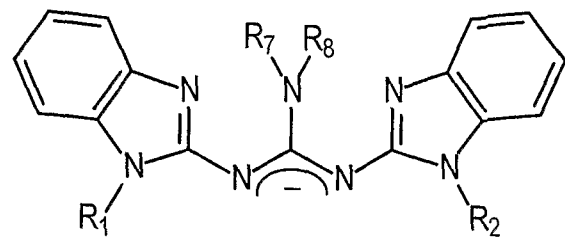
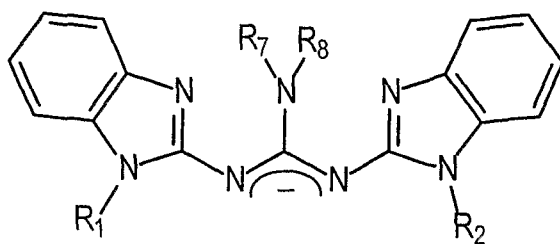
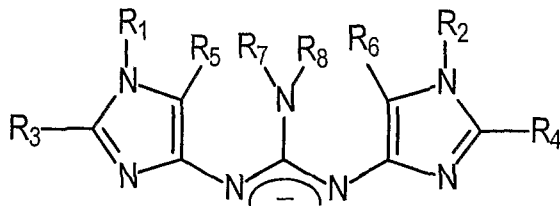
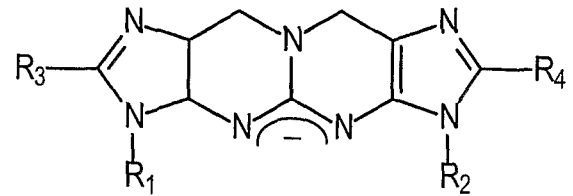
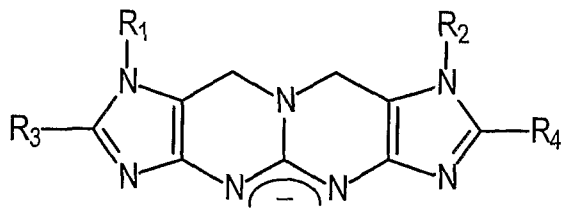


In analoger Weise sind auch Vertreter der vorstehenden Guanidinderivate mit ankondensierten Chinolin- und Isochinolin-Gruppen geeignet. Weiterhin geeignet sind Guandinderivate, bei denen die vorstehend gezeigten aromatischen Ringe auch hydriert sind und/oder mit einem bzw. mehreren Substituenten R substituiert sind (Die Reste R können hierbei gleich oder verschieden sein und stellen Substituenten, die wie vorstehend für die allgemeine Struktur des Guanidinat-Liganden definiert sind, dar).

10

Schließlich sind auch Guanidinderivate der nachfolgenden Strukturen (mit Imidazol bzw. Benzimidazolsubstituenten) geeignet. Die Substituenten R_1 - R_8 können hierbei gleich oder verschieden sein und stellen Substituenten, die wie vorstehend für die Guandin-Anion-Gruppe definiert sind, dar. Ist jedoch wenigstens R_1 oder $R_2 = H$ besteht die Möglichkeit durch eine weitere Deprotonierung zweifach negativ geladene Ligandensysteme zu erhalten. In analoger Weise sind auch Guanidinderivate mit Pyrazol-Gruppen geeignet.

20



Des Weiteren sind im Sinne der Erfindung Liganden mit Guanidin-
 5 dinggrundgerüst geeignet, die zusätzlich P, S, O, As, Sb, F,
 oder auch metallorganische Substituenten, wie beispielweise
 Ferrocenyl, Phthalocyaninyl (wobei das Zentralatom Zn, Fe, Ni
 etc. sein kann) enthalten.

Mit der Erfindung gelingt erstmals die Identifikation eines Strukturelements, das zur Erhöhung der Stabilität in metallorganischen phosphoreszenten Emittern, insbesondere in Triplettemittern herangezogen werden kann. Die erfindungsgemäßen Liganden beinhalten das Anion eines Guanidin-Derivates, das in verschiedenartiger Weise an Metallatome koordiniert werden kann. Die anionischen Liganden werden dabei durch Deprotonierung des entsprechenden neutralen Liganden mit Guandineinheit erhalten. Die Ligandsysteme können dabei weitere Substituenten enthalten, die die Koordination an weitere Metallatome fortsetzen.

Die Erfindung wird nachfolgend noch anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Figur 1 zeigt die schematische Seitenansicht eines strahlungsemitternden Bauelements.

Figur 2a bis c zeigt Photolumineszenzspektren für verschiedene Metallkomplexverbindungen.

Die Figur 1 zeigt den schematisierten Schichtaufbau eines organischen selbstemittierenden Bauteils. Von unten nach oben ist folgender Schichtaufbau realisiert:

Ganz unten befindet sich das Substrat 1, das beispielsweise transparent sein kann und aus Glas sein kann. Darauf befindet sich die untere Elektrodenschicht 2, die beispielsweise ein transparentes leitendes Oxid wie beispielsweise Zinkoxid, Zinnoxid, Cadmiumoxid, Titanoxid, Indiumoxid oder Indiumzinnoxid (ITO) sein kann. Über dieser Elektrodenschicht 2 liegt die Lochinjektionsschicht 3, über der wiederum die Lochtransportschicht 4 angeordnet ist und über der die organische aktive Schicht, die Emissionsschicht 5 liegt. Auf der Emissionsschicht 5 liegt die Lochblockierende Schicht 6, auf der die Elektronentransportschicht 7 und schließlich die Elektroneninjektionsschicht 8 mit angrenzender oberer Elektrode 9, beispielsweise einer Metallelektrode oder einer weiteren transparenten Elektrode, z.B. aus einem der vorstehend genannten transparenten leitenden Oxide.

Bei Anlegen einer Spannung zwischen oberer und unterer Elektrode fließt Strom durch das Bauteil und in der organischen aktiven Schicht 5 werden Photonen freigesetzt, die in Form von Licht über die untere Elektrode 2 und das Substrat 1 das Bauteil verlassen.

In der Emissionsschicht 5 sind erfindungsgemäß in einer Matrix Metallkomplexe vorgesehen, die ein Ionisierungspotential kleiner/gleich 5 eV haben. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Metallkomplexe vorgesehen, die zumindest einen Liganden, der über eine Guanidin-Anion-Gruppe am Zentralatom koordiniert, aufweisen.

Die Herstellung eines derartigen strahlungsemitterenden Bauteils kann z.B. folgendermaßen erfolgen:

Mittels HF-Sputtern wird zunächst eine ITO-Schicht als Anode auf einer Glasplatte abgeschieden. Zur Abscheidung der weiteren funktionellen Schichten wird dieses Substrat in einen Rezipienten eingebracht; dieser enthält eine oder mehrere Quellen, in denen organisches Material (zur Herstellung der ein-

zelnen funktionellen Schichten der strahlungsemitternden Vorrichtung wie Emittermaterialien oder p- oder n-Dotanten) verdampft werden kann. Ferner werden ein oder mehrere Quellen für die Zuführung von einem oder mehreren verschiedenen Matrixmaterialien vorgesehen. Zur Ausbildung einer Lochinjektionsschicht wird aus einer Quelle mit Matrixmaterial und einer Quelle mit p-Dotant gemeinsam auf der Glasplatte mit der Anode abgeschieden. Entsprechend erfolgt die gemeinsame Abscheidung von Dotant und Matrixmaterial für die Lochtransport-
5 schicht. Anschließend erfolgt die gemeinsame Abscheidung eines Matrixmaterials und des erfindungsgemäßen Metallkomplexes und gegebenenfalls einer weiteren phosphoreszierenden Verbindung, wobei die Emitterschicht erhalten wird. Die Abscheidung weiterer enthaltener Schichten wie Blockierschicht, Elektronentransportschicht und Elektroneninjektionsschicht erfolgt analog. Abschließend wird eine 150 nm dicke Aluminiumschicht als reflektive Elektrode gebildet.
10
15

Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele zur Herstellung von Übergangskomplexverbindungen angegeben.
20

Guanidinderivate können beispielsweise nach den Herstellungsverfahren gemäß Dalton Trans., 2006, 4623-4631, Inorganic Chemistry, 2006, 45, 5493-5500 sowie Inorg. Chem 1997, 36, 867 und gemäß der WO 2005/086251 A2, der US 4,797,487 und der EP 0 198 680 A1 synthetisiert werden. Für diese Synthesen benötigte Triamine sind z.B. gemäß FI 82445 erhältlich. Auf diese Herstellungsverfahren wird hiermit vollinhaltlich Bezug genommen.
25

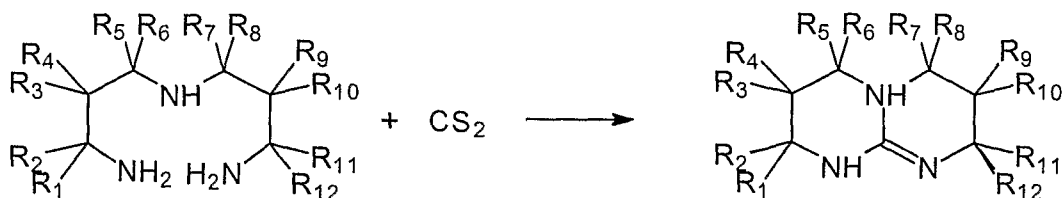
30

1. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung bicyclischer Guanidinderivate:

100 mmol Schwefelkohlenstoff werden zu einer Lösung von 100 mmol Triamin in 150 ml p-Xylol zugefügt. Das erhaltene Gemisch wird anschließend so lange unter Rückfluss erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr gebildet wird (ca. 10 Tage).

5 Das bicyclische Guanidin kann mittels Kristallisation durch Abkühlen der Xylol-Lösung und üblicherweise auch durch Sublimation gereinigt werden.

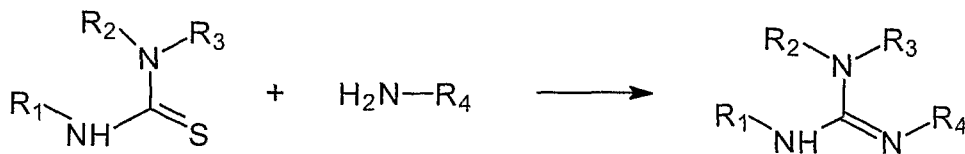
Die Synthese wird nachfolgend anhand eines substituierten oder unsubstituierten N-3-Aminopropyl-1,3-propandiamins gezeigt:
10



15 2. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung monocyclischer oder acyclischer Guanidinderivate:

100 mmol des Thioharnstoff-Derivats werden zu einer Lösung von 100 mmol primärem Amin in 150 ml p-Xylol zugefügt. Das erhaltene Gemisch wird anschließend so lange unter Rückfluss erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr gebildet wird (ca. 10 Tage). Das erhaltene Guanidin-Derivat kann mittels Kristallisation durch Abkühlen der Xylol-Lösung und üblicherweise auch durch Sublimation gereinigt werden:
20

25

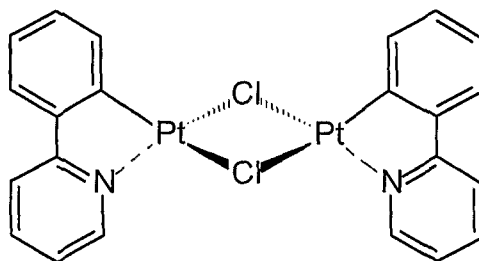


30 3. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Komplexen mit Guanidiat-Liganden:

1 mmol eines Metallsalzes der Formel $L^1_k L^2_m MX_n$ oder der Formel $[L^1_k L^2_m MX_n]_2$ werden in 20 ml Dichlormethan oder in 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert und auf -70°C abgekühlt. Ferner wird jeweils $n \cdot 1$ mmol Natriummethylat (oder alternativ Butyllithium) und $n \cdot 1$ mmol Guanidinderivat in 40 ml Dichlormethan suspendiert (hierbei entspricht n der Anzahl zu koordinierender Guanidinat-Liganden) und ebenfalls auf -70°C gekühlt. Diese Suspension wird langsam zur Suspension des Metallsalzes zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 48h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über eine Fritte filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Gegebenenfalls kann der erhaltene Guanidinat-Komplex durch Waschen mit Pentan gereinigt werden.

Bei der angegebenen Formel des Metallkomplexes entspricht L^1 einem beliebigen Liganden; k entspricht der Anzahl pro Metall koordinierter L^1 -Liganden und kann auch 0 sein; L^2 entspricht einem beliebigen Neutralliganden, der bei der Umsetzung mit dem Guanidinat-Liganden abgespalten wird (z.B. ein C_2H_4 -Ligand); m entspricht der Anzahl pro Metall koordinierter L^2 -Liganden und ist > 0 , für einzähnige Neutralliganden (wie z.B. C_2H_4) gilt $m-1=n$; X ist ein Halogen-Ligand oder ein anderer einfach negativ geladener Ligand (z.B. ein Carboxylat-Ligand wie Acetat); n entspricht der Anzahl zu koordinierender Guanidinat-Liganden bzw. der Anzahl der Liganden X ;

4. Synthese von Di(μ -chloro)-bis[(phenyl-pyridino)platin(II)] = Verbindung 1



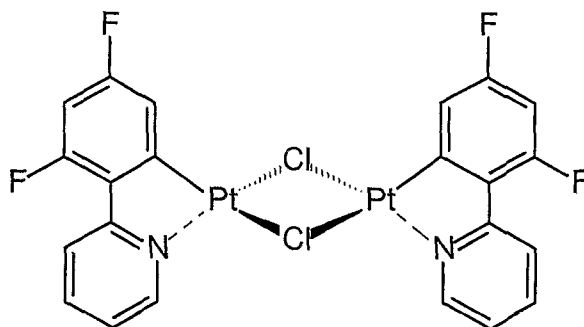
30

Verbindung 1

12 mmol (4,98 g) Kaliumtetrachloroplatinat werden in 24 ml heißem entgastem Wasser gelöst und unter starkem Rühren wieder abgekühlt. Dabei fällt das Kaliumtetrachloroplatinat als feine Suspension aus. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 12 mmol (1,86 g) Phenylpyridin in 72 ml Ethoxyethanol zuge-
5 getropft. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt, wobei sich zunehmend ein dunkelgrüner Niederschlag bildet. Die Suspension wird zum Ausfällen des Rohprodukts mit 30 ml Wasser unterschichtet und nach ca. 2h umgerührt. Das Rohprodukt wird ab-
10 gesaugt und mehrmals mit einem Wasser/Alkohol-Gemisch (10:1) gewaschen. An dieser Stelle wird das Produkt luftstabil. Anschließend wird es im Vakuum ca. 20h getrocknet. Verschiedene Chargen zeigen im Feststoff eine gelbe bis grüne Färbung je nach Anteil an Verunreinigungen. Das Rohprodukt kann jedoch
15 ohne weitere Reinigung für die folgenden Versuche verwendet werden.

Ausbeute: : 3,56 g (77,2%)

5. Synthese von Di(μ -chloro)-bis[(2,4-difluor-phenylpyridino)platin(II)] = Verbindung 2
20



Verbindung 2

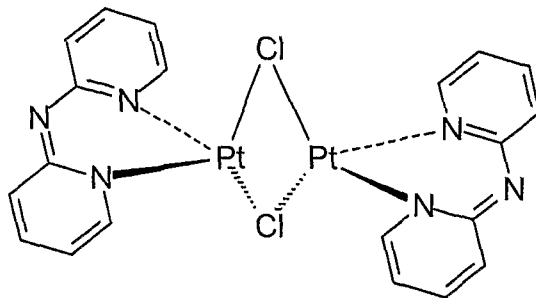
25 7,23 mmol (3 g) Kaliumtetrachloroplatinat werden in 14 ml heißem entgastem Wasser gelöst und unter starkem Rühren auf 30°C abgekühlt. Dabei fällt das Kaliumtetrachloroplatinat als feine Suspension aus. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 7,23 mmol (1,387g) 2,4-Difluor-phenylpyridin in 42 ml E-
30 thoxyethanol langsam zuge-
tropft. Die Suspension wird ca. 20h auf 70°C erhitzt, wobei sich zunehmend ein gelb-grüner Niederschlag bildet. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raum-

temperatur zum Ausfällen des Rohprodukts mit 30 ml Wasser unterschichtet und nach ca. 2h umgerührt. Das gelb-grüne Rohprodukt wird abgesaugt und mehrmals mit einem Wasser/Alkohol-Gemisch (10:1) gewaschen. Im Exsikkator unter Vakuum ca. 20h

5 trocknen.

Ausbeute: 2,36g (78%)

6. Synthese von Di(μ -chloro)-bis[(di-pyridylamino)platin(II)] = Verbindung 3



10

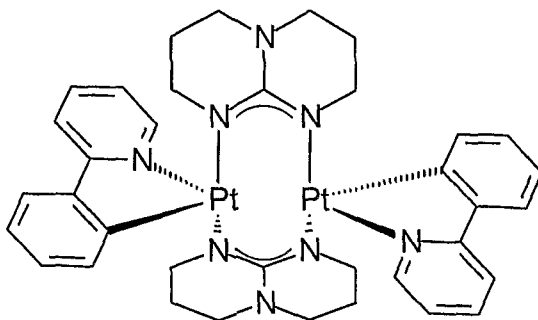
Verbindung 3

3 mmol (1,245 g) Kaliumtetrachloroplatinat werden in 6 ml heißem entgastem Wasser gelöst und unter starkem Rühren auf 30°C abgekühlt. Dabei fällt das Kaliumtetrachloroplatinat als feine Suspension aus. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 3 mmol (0,514 g) Dipyridylamin in 45 ml Ethoxyethanol langsam zugetropft. Die Suspension wird ca. 20h auf 70°C erhitzt, wobei sich zunehmend ein cremefarbener Niederschlag bildet. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur zum Ausfällen des Rohprodukts mit 40 ml Wasser unterschichtet und nach ca. 2h umgerührt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und mehrmals mit einem Wasser/Alkohol-Gemisch (10:1) gewaschen. Im Exsikkator unter Vakuum ca. 20h trocknen.

25 Ausbeute: 1 g (83%)

7. Synthese von Di(μ -hpp)-bis[(phenyl-pyridino)platin(II)] = Verbindung 4

30



Verbindung 4

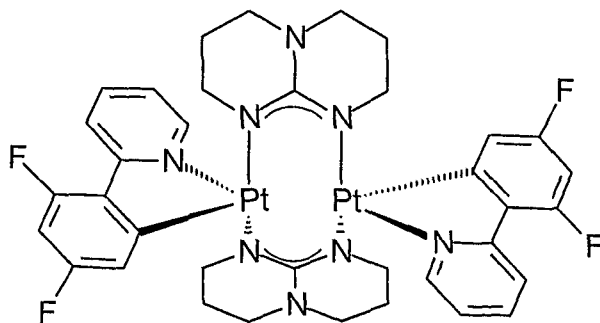
5 0,39 mmol (0,3 g) Di(μ -chloro)-bis[(phenyl-
pyridino)platin(II)] (Verbindung 1) werden in 25 ml Dichlor-
methan suspendiert. Gleichzeitig werden 0,78 mmol (108,6 mg)
Hhpp und 0,78 mmol (42,13 mg) Natriummethylat in 20 ml Dich-
lormethan suspendiert. Beide Suspensionen werden unter dem
10 Rühren auf -70°C abgekühlt und dann Hhpp-Suspension wird zu
der Di(μ -chloro)-bis[(phenyl-pyridino)platin(II)]-Suspension
zugegeben. Die Mischung wird ca. 48h bei Raumtemperatur ge-
rührt. Nach 48h wird das Gemisch über eine P4-Fritte abfilt-
riert und mit Dichlormethan mehrmals nachgewaschen. Die Lö-
15 sung wird im Vakuum eingeeengt. Anschließend wird die Substanz
mit Pentan gewaschen. Die Pentan-Extraktion zeigt aber im
Photolumineszenzspektrum das gleiche Ergebnis, wie das gewa-
schene Produkt.

Ausbeute: praktisch quantitativ

20

In Figur 2a ist das Photolumineszenzspektrum der Verbindung 8
gezeigt, mit einem Emissionsmaximum bei 498 nm und 531 nm.

8. Synthese von Di(μ -hpp)-bis[(2,4-difluor-phenyl-
25 pyridino)platin(II)] = Verbindung 5



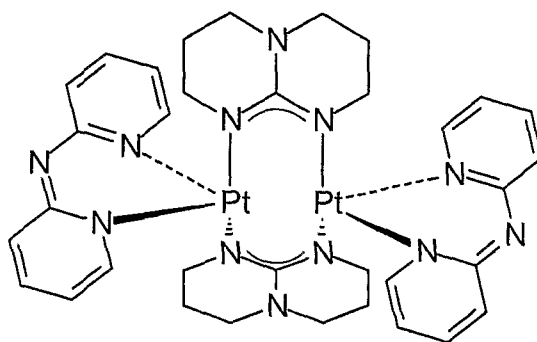
Verbindung 5

1,19 mmol (1 g) Di(μ -chloro)-bis[(2,4-difluor-phenyl-
 5 pyridino)platin(II)] (Verbindung 2) werden in 20 ml Dichlor-
 methan suspendiert und auf -70°C abgekühlt. Dazu wird eine
 Mischung aus 2,377 mmol (128,4 mg) Natriummethylat und 2,377
 mmol (330,9 mg) Hhpp, suspendiert in 40 ml Dichlormethan und
 ebenfalls auf -70°C gekühlt, langsam zugetropft. Die grünli-
 10 che Reaktionsmischung wird 48h bei Raumtemperatur gerührt,
 wobei sich die Mischung bräunlich färbt. Anschließend wird
 über eine Fritte filtriert und mit Dichlormethan nachgewa-
 schen. Das Filtrat wird eingeeengt, man erhält ein bräunlich-
 beiges Produkt. Eine mit Ether herausgelöste Fraktion ergibt
 15 das gleiche PL-Spektrum wie das Rohprodukt.
 Ausbeute: praktisch quantitativ

In Figur 2b ist das Photolumineszenzspektrum der Verbindung 9
 gezeigt, mit einem Emissionsmaximum bei 473 nm und 501 nm.

20

9. Synthese von Di(μ -hpp)-bis[(dipyridylamino)platin(II)] =
 Verbindung 6



Verbindung 6

25

1,25 mmol (1 g) Di(μ -chloro)-bis[(di-pyridylamino)platin(II)]
(Verbindung 3) werden in 10 ml Dichlormethan suspendiert und
auf -70°C abgekühlt. Dazu wird eine Mischung aus 2,496 mmol
5 (134,8 mg) Natriummethylat und 2,496 mmol (347,4 mg) Hhpp,
suspendiert in 35 ml Dichlormethan und ebenfalls auf -70°C
gekühlt, langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich
dabei gelb. Man lässt 48h unter Rühren bei Raumtemperatur re-
agieren. Danach wird die Substanz durch die P4-Fritte abfilt-
10 riert und mit Dichlormethan mehrmals nachgewaschen. Das Filt-
rat wird eingeeengt und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute 1,04 g (83%)

In Figur 2c ist das Photolumineszenzspektrum der Verbindung
15 10 gezeigt, mit einem Emissionsmaximum bei 463 nm.

Patentansprüche

1. Strahlungsemittierendes organisches Bauteil, umfassend ein Substrat (1), zumindest eine untere Elektrodenschicht (2),
5 zumindest eine organische strahlungsemittierende Schicht (5) und eine darüber angeordnete obere Elektrodenschicht (9), wobei die strahlungsemittierende Schicht (5) eine Matrix aufweist, in der zumindest ein strahlungsemittierender Metallkomplex enthalten ist, der zumindest einen substituierten oder unsubstituierten Guanidinat-Liganden, der über eine Guanidin-Anion-Gruppe an das im Metallkomplex enthaltene Zentralatom koordiniert ist, aufweist.
2. Bauteil nach Anspruch 1, wobei das Bauteil jeweils zwischen den Elektrodenschichten neben der strahlungsemittierenden Schicht (5) noch eine oder mehrere Hilfsschichten hat.
3. Bauelement nach Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Substrat (1) und die untere Elektrodenschicht (2) transparent sind.
- 20 4. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der in der strahlungsemittierenden Schicht (5) enthaltene Metallkomplex zumindest ein Zentralatom, ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle und der Lanthanoide, aufweist.
- 25 5. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der in der strahlungsemittierenden Schicht (5) enthaltene Metallkomplex als Guanidinat-Liganden zumindest einen hpp-Liganden aufweist.
- 30 6. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der in der Emissionsschicht enthaltene Metallkomplex zumindest zweikernig ist und der Guanidinat-Ligand die zumindest zwei Metallatome verbrückt.
- 35 7. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zumindest zwei der Stickstoffatome des Guanidinat-Liganden durch Kohlenwasserstoffbrücken, die substituiert oder unsub-

stituiert und/oder aromatisch, kondensiert aromatisch oder nicht aromatisch und/oder heterocyclisch sind, verbrückt sind.

5 8. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Guanidinat-Ligand bicyclisch ist und das bicyclische System die N-Atome des Guanidinat-Liganden enthält.

10 9. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der in der Emissionsschicht enthaltene Metallkomplex homoleptisch ist.

10. Bauteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das tiefblau, hellblau und/oder blaugrün emittiert.

15

11. Phosphoreszente Metallkomplexverbindung, die zumindest ein metallisches Zentralatom M und zumindest einen durch das metallische Zentralatom M koordinierten substituierten oder unsubstituierten Guanidinat-Liganden umfasst sowie mindestens einen weiteren Liganden (Koliganden), wobei der mindestens eine Koligand über zumindest ein C-, N-, P-, As-, Sb-, O-, S- und/oder Se-Atom an das Zentralatom M koordiniert ist.

20

12. Verbindung nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das metallische Zentralatom M aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Ir, Pt, Au, Re, Rh, Ru, Os, Pd, Ag und Lanthanoide umfasst.

25

13. Verbindung nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, wobei der Metallkomplex zumindest zweikernig ist und der Guanidinat-Ligand die zumindest zwei Metallatome verbrückt.

30

14. Verbindung nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, wobei der Guanidinat-Ligand bicyclisch ist und das bicyclische System die N-Atome des Guanidinat-Liganden enthält.

35

15. Verbindung nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, wobei zumindest ein Koligand zwei- oder mehrzählig ist.

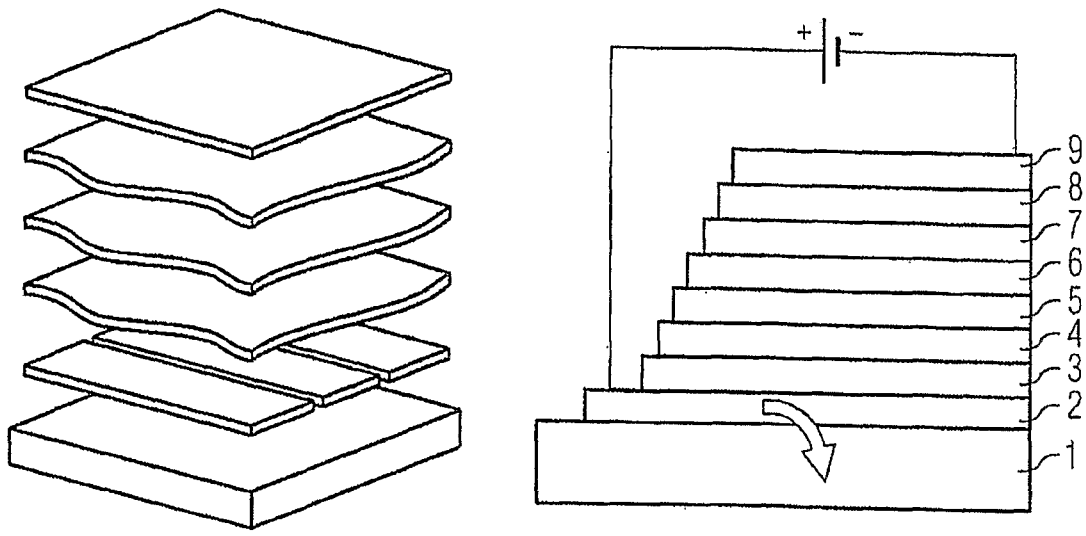


Fig. 1

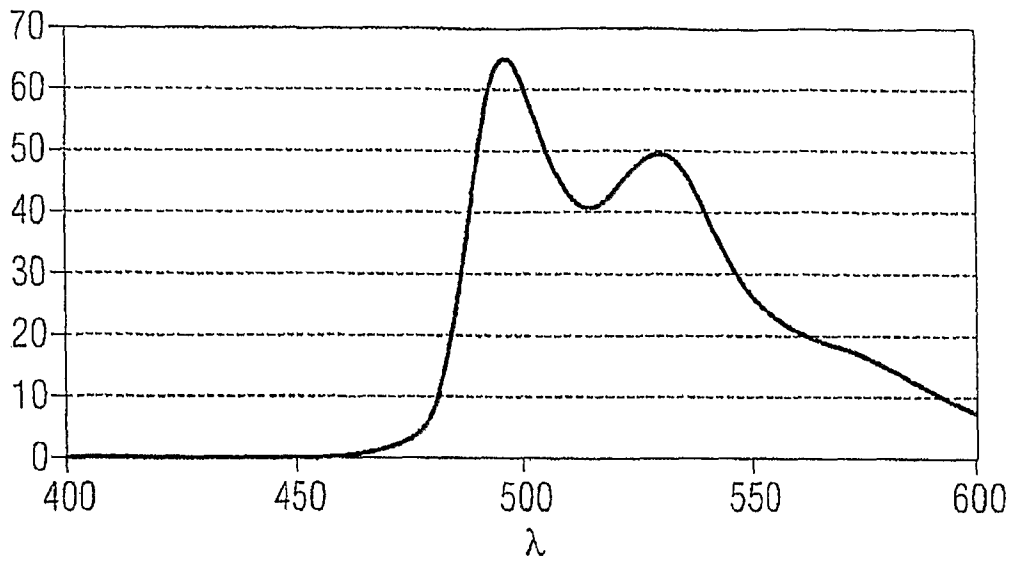


Fig. 2a

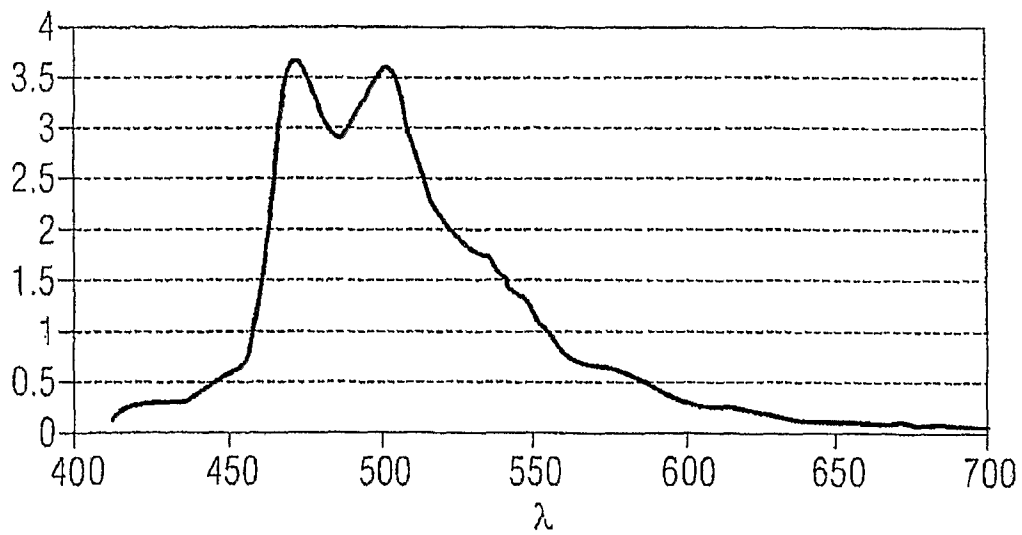


Fig. 2b

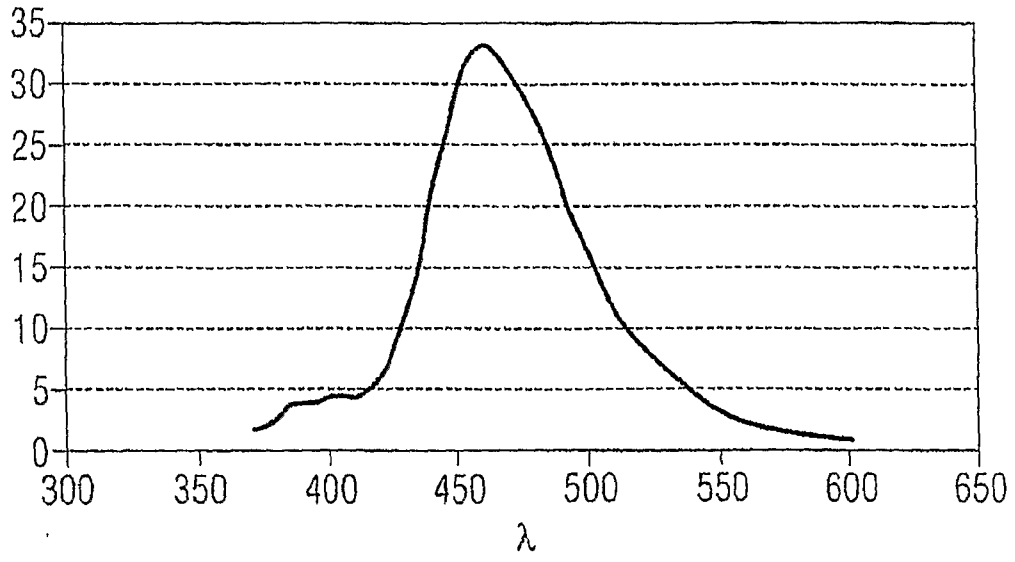


Fig. 2c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2008/001588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H01L C07F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/240282 A1 (LIN CHENG-HUNG [TW]) 26 October 2006 (2006-10-26) the whole document	1-4,6-15
X	US 2007/048546 A1 (REN XIAOFAN [US]) 1 March 2007 (2007-03-01) pages 2-7 claims 1-20	1-4,6-15
X	US 2006/222887 A1 (OKADA HISASHI [JP]) 5 October 2006 (2006-10-05) pages 1-3 pages 56-67 pages 78-81 pages 87-95 claims 1-21	1-3,6-10
	----- -/--	

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 Februar 2009

Date of mailing of the international search report

17/02/2009

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

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2008/001588

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BERRY J F; COTTON F A; HUANG P; MURILLO C A; WANG X: "A hardwon dirhodium paddlewheel with guanidinate type (hpp) bridging ligands" DALTON TRANSACTIONS, 7 December 2005 (2005-12-07), pages 3713-3715, XP002512869 the whole document -----	11-15
A	WO 2006/008976 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; NISHIZEKI MASATO [JP]; OSHIYAMA TOMO) 26 January 2006 (2006-01-26) paragraphs [0039], [0310] claims 1-46 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2008/001588

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2006240282	A1	26-10-2006	TW	282250 B	01-06-2007
US 2007048546	A1	01-03-2007	EP	1920479 A1	14-05-2008
			WO	2007027440 A1	08-03-2007
US 2006222887	A1	05-10-2006	NONE		
WO 2006008976	A	26-01-2006	US	2008038586 A1	14-02-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2008/001588

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K11/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K H01L C07F

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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/240282 A1 (LIN CHENG-HUNG [TW]) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) das ganze Dokument	1-4,6-15
X	US 2007/048546 A1 (REN XIAOFAN [US]) 1. März 2007 (2007-03-01) Seiten 2-7 Ansprüche 1-20	1-4,6-15
X	US 2006/222887 A1 (OKADA HISASHI [JP]) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Seiten 1-3 Seiten 56-67 Seiten 78-81 Seiten 87-95 Ansprüche 1-21	1-3,6-10
	----- -/--	

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
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Februar 2009	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/02/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Mehdaoui, Imed

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2008/001588

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BERRY J F; COTTON F A; HUANG P; MURILLO C A; WANG X: "A hardwon dirhodium paddlewheel with guanidinate type (hpp) bridging ligands" DALTON TRANSACTIONS, 7. Dezember 2005 (2005-12-07), Seiten 3713-3715, XP002512869 das ganze Dokument -----	11-15
A	WO 2006/008976 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC [JP]; NISHIZEKI MASATO [JP]; OSHIYAMA TOMO) 26. Januar 2006 (2006-01-26) Absätze [0039], [0310] Ansprüche 1-46 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2008/001588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006240282 A1	26-10-2006	TW 282250 B	01-06-2007
US 2007048546 A1	01-03-2007	EP 1920479 A1 WO 2007027440 A1	14-05-2008 08-03-2007
US 2006222887 A1	05-10-2006	KEINE	
WO 2006008976 A	26-01-2006	US 2008038586 A1	14-02-2008