

(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
17. Dezember 2009 (17.12.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/150140 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/057064

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juni 2009 (09.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08157909.6 10. Juni 2008 (10.06.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MOLT, Oliver**
[DE/DE]; Talstrasse 1a, 69493 Hirschberg (DE). **LENN-
ARTZ, Christian** [DE/DE]; Hans-Purrmann-Strasse 24,
67105 Schifferstadt (DE). **FUCHS, Evelyn** [DE/DE];
Waldhornstrasse 17, 68199 Mannheim (DE). **DOR-
MANN, Korinna** [DE/DE]; Portugieser Str. 21, 67098
Bad Dürkheim (DE). **LANGER, Nicole** [NL/DE]; Re-
benstr. 20, 64646 Heppenheim (DE). **SCHILD-
KNECHT, Christian** [DE/DE]; Winkelweg 52, 68305
Mannheim (DE). **RUDOLPH, Jens** [DE/DE]; Wilhelm-
Leuchner-Strasse 2, 67547 Worms (DE). **WAGEN-
BLAST, Gerhard** [DE/DE]; Am Judenacker 8, 67157
Wachenheim (DE). **WATANABE, Soichi** [JP/DE]; S6,
34, 68161 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörsch-
ler Wichmann LLP, Patentanwälte, EASTSITE ONE, Se-
ckenheimer Landstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: NOVEL TRANSITION METAL COMPLEXES AND USE THEREOF IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES -
IV

(54) Bezeichnung: NEUE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE UND DEREN VERWENDUNG IN ORGANISCHEN
LEUCHTDIODEN - IV

(57) Abstract: Metal complexes comprising at least one polycyclic aromatic ligand bound to the central metal by way of one ni-
trogen atom and a carbon atom and at least one hetero atom selected from O and S, an organic light-emitting diode comprising at
least one metal complex according to the invention, a light-emitting layer comprising at least one metal complex according to the
invention, an organic light-emitting diode comprising at least one light-emitting layer according to the invention, use of the at
least one metal complex according to the invention in organic light-emitting diodes and a device selected from the group consist-
ing of stationary screens, such as computer or television screens, screens in printers, cooking devices and sandwich boards, illu-
minations, information boards and mobile screens such as screens in cell phones, laptops, digital cameras, vehicles and destination
displays on busses and roads, said device comprising at least one organic light-emitting diode according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Metallkomplexe enthaltend mindestens einen polycyclischen aromatischen Liganden, der über ein Stick-
stoffatom und ein Kohlenstoffatom mit dem Zentralmetall verknüpft ist und mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus O und S
enthält, eine organische Leuchtdiode enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex, eine Licht-emittierende
Schicht enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex, eine organische Leuchtdiode enthaltend mindestens
eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht, die Verwendung des mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplexes
in organischen Leuchtdioden sowie eine Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen, wie
Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuch-
tungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen, wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzei-
gen an Bussen und Bahnen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode.

WO 2009/150140 A1

Neue Übergangsmetall-Komplexe und deren Verwendung in organischen Leuchtdioden - IV

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe enthaltend mindestens einen polycyclischen aromatischen Liganden, der über ein Stickstoffatom und ein Kohlenstoffatom mit dem Zentralmetall verknüpft ist und mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus O und S enthält, eine organische Leuchtdiode enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex, eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex, eine organische Leuchtdiode enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht, die Verwendung des mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplexes in organischen Leuchtdioden sowie eine Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen, wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen, wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode.

20

In organischen Leuchtdioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt, Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigen Stromverbrauchs eignen sich die Vorrichtungen enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, z. B. für Anwendungen in Handys, Laptops, usw.

25

Die Grundprinzipien der Funktionsweise von OLEDs sowie geeignete Aufbauten (Schichten) von OLEDs sind z. B. in WO 2005/113704 und deren zitierten Literatur genannt.

30

Als Licht-emittierende Materialien (Emitter) können neben fluoreszierenden Materialien (Fluoreszenz-Emitter) phosphoreszierende Materialien (Phosphoreszenz-Emitter) eingesetzt werden. Bei den Phosphoreszenz-Emittern handelt es sich üblicherweise um metallorganische Komplexe, die im Gegensatz zu den Fluoreszenz-Emittern, die eine Singulett-Emission zeigen, eine Triplett-Emission zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4 – 6). Aus quantenmechanischen Gründen ist bei Verwendung der Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Um die Vorteile des Einbaus der metallorganischen Phosphoreszenz-

35

40

Emitter in die Praxis umzusetzen, ist es erforderlich, Phosphoreszenz-Emitter bereitzustellen, die eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Effizienz, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung aufweisen.

5

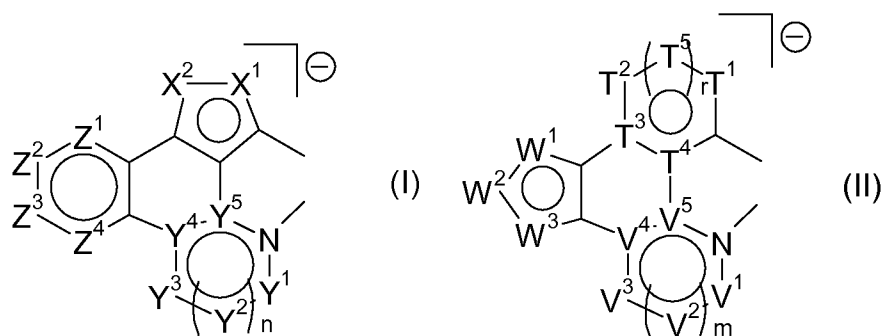
Um den vorstehend genannten Anforderungen zu genügen, sind zahlreiche Phosphoreszenz-Emitter im Stand der Technik vorgeschlagen worden.

So betrifft WO 2007/095118 Metallkomplexe cyclometallierter Imidazo[1,2-f]phenanthridin- und Diimidazo[1,2-A:1',2'-C]chinazolinliganden sowie isoelektronischer und benzanellierter Derivate davon. Die Metallkomplexe gemäß WO 2007/095118 zeichnen sich dadurch aus, dass die vorstehend genannten Liganden gemäß der Offenbarung in WO 2007/095118 als Heteroatome im Wesentlichen ausschließlich Stickstoffatome enthalten. Die Metallkomplexe sind phosphoreszierend und werden in OLEDs eingesetzt. Die OLEDs zeigen gemäß WO 2007/095118 eine langlebige und effiziente blaue, grüne und rote Emission.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung gegenüber dem vorstehend genannten Stand der Technik ist es, weitere zur Phosphoreszenz geeignete Metallkomplexe für die Verwendung in OLEDs bereitzustellen, die ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum zeigen, z. B. gute Effizienzen, eine verbesserte Lebensdauer und höhere Stabilitäten im Device sowie gute Ladungstransporteigenschaften und thermische Stabilität, und die bevorzugt im blauen bis hellblauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei Einsatz in einer OLED als Emittermaterial Elektrolumineszenz zeigen.

25

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Metallkomplex enthaltend mindestens einen Liganden der allgemeinen Formel (I) oder (II)



30

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

X^1, X^2

unabhängig voneinander CR^1 , CH, N, S oder O, mit der Bedingung, dass genau eine der Gruppen X^1 oder X^2 S oder O bedeutet;

5 $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Y^1, Y^2, Y^3$

unabhängig voneinander CR^1 , CH oder N; wobei Y^1 oder Y^3 im Falle von $n = 0$ NR^2 , S oder O bedeuten können;

Y^4, Y^5

10 unabhängig voneinander C oder N;

W^1, W^2, W^3

unabhängig voneinander CR^1 , CH, N, S oder O, mit der Bedingung, dass im Falle von $r = 0$ genau eine der Gruppen W^1, W^2 oder W^3 S oder O bedeutet und im Falle von $r = 1$ genau eine der Gruppen W^1, W^2 oder W^3 O bedeutet;

15

T^1, T^2, T^5

unabhängig voneinander CR^1 , CH, N; wobei T^1 oder T^2 im Falle von $r = 0$ des Weiteren NR^2 , S oder O bedeuten können;

20

T^3, T^4, V^4, V^5

unabhängig voneinander C oder N;

V^1, V^2, V^3

25 unabhängig voneinander CR^1 , CH oder N; wobei V^1 oder V^3 im Falle von $m = 0$ des Weiteren NR^2 , S oder O bedeuten können;

R^1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Heterocycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkinyl, SiR^3_3 , Halogen, ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung; des Weiteren können zwei Reste R^1 gemeinsam eine Alkylen- oder Arylenbrücke bilden;

30

35

R^2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl; des Weiteren können zwei Reste R^2 oder ein Rest R^2 und ein Rest R^1 gemeinsam eine Alkylen- oder Arylenbrücke bilden;

40

R^3 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl;

5 n 0 oder 1, wobei die Gruppe Y^2 bei $n = 0$ nicht vorhanden ist, bevorzugt ist $n = 0$;

m 0 oder 1, wobei die Gruppe V^2 bei $m = 0$ nicht vorhanden ist, bevorzugt ist $m = 0$;

r 0 oder 1, wobei die Gruppe T^5 bei $r = 0$ nicht vorhanden ist, bevorzugt ist $r = 1$.

- 10 Es wurde gefunden, dass für die Verwendung in OLEDs geeignete Metallkomplexe bereitgestellt werden können, wobei sich die OLEDs durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum, z. B. durch gute Effizienzen, eine hervorragende Lebensdauer und sehr gute Stabilitäten im Device sowie gute Ladungstransporteigenschaften und thermische Stabilität gegenüber im Stand der Technik bekannten OLEDs auszeichnen.
- 15 Insbesondere können bei Verwendung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe OLEDs bereitgestellt werden, die im blauen bis hellblauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums Licht emittieren.

20 Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe können in jeder Schicht einer OLED eingesetzt werden, wobei das Ligandgerüst oder Zentralmetall zur Anpassung an gewünschte Eigenschaften der Metallkomplexe variiert werden kann. Beispielsweise ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Metallkomplexe in der Licht-emittierenden Schicht, einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen, einer Blockschicht für Löcher, einer Lochtransportschicht und/oder einer Elektronentransportschicht der

25 OLED in Abhängigkeit von dem Substitutionsmuster der erfindungsgemäßen Metallkomplexe und den elektronischen Gegebenheiten in weiteren in der OLED vorliegenden Schichten möglich. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Metallkomplexe in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzt. Darin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Emittiermaterialien und/oder Matrixmaterialien eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Emittiermaterialien in

30 OLEDs eingesetzt.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die Begriffe unsubstituierter oder substituierter Arylrest oder –gruppe, unsubstituierter oder substituierter Heteroarylrest oder –gruppe, unsubstituierter oder substituierter Alkylrest oder –gruppe, unsubstituierter oder substituierter Cycloalkylrest oder –gruppe, unsubstituierter oder substituierter Heterocycloalkylrest oder –gruppe, unsubstituierter oder substituierter Alkenylrest oder –gruppe, unsubstituierter oder substituierter Alkinylrest oder –gruppe, Aralkylrest oder –gruppe, und Gruppen mit Donor- und/oder Akzeptorwirkung die folgenden Bedeutungen:

40

Unter einem Arylrest (oder -gruppe) ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, der aus einem aromatischen Ring oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aufgebaut ist. Geeignete Grundgerüste sind zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (d. h., dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind zum Beispiel Alkylreste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, Arylreste, bevorzugt C₆-Arylreste, die wiederum substituiert oder unsubstituiert sein können, Heteroarylreste, bevorzugt Heteroarylreste, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, besonders bevorzugt Pyridylreste, Alkenylreste, bevorzugt Alkenylreste, die eine Doppelbindung tragen, besonders bevorzugt Alkenylreste mit einer Doppelbindung und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind nachstehend genannt. Ganz besonders bevorzugt tragen die substituierten Arylreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Isopropyl, F, CN, Aryloxy und Alkoxy, Thioaryl, Thioalkyl, Heteroaryl. Bevorzugt ist der Arylrest oder die Arylgruppe ein C₆-C₁₈-Arylrest, besonders bevorzugt ein C₆-Arylrest, der gegebenenfalls mit mindestens einem oder mehreren der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C₆-C₁₈-Arylrest, bevorzugt C₆-Arylrest, keinen, einen, zwei, drei oder vier der vorstehend genannten Substituenten auf.

Unter einem Heteroarylrest oder einer Heteroarylgruppe sind Reste zu verstehen, die sich von den vorstehend genannten Arylresten dadurch unterscheiden, dass in dem Grundgerüst der Arylreste mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder zwei Kohlenstoffatome des Grundgerüsts der Arylreste durch Heteroatome ersetzt. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst ausgewählt aus Systemen wie Pyridin und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Pyrrol, Furan, Pyrazol, Imidazol, Thiophen, Oxazol, Thiazol, Triazol. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind dieselben, die bereits bezüglich der Arylgruppen genannt wurden.

Unter einem Alkylrest oder einer Alkylgruppe ist ein Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8, ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Alkylrest kann verzweigt oder unverzweigt sein und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt Si, N, O oder S, besonders bevorzugt N, O oder S, unterbrochen sein. Des Weiteren kann dieser Alkylrest mit einem oder mehreren der bezüglich der

Arylgruppen genannten Substituenten substituiert sein. Es ist ebenfalls möglich, dass der Alkylrest eine oder mehrere (Hetero-)Arylgruppen trägt. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung stellen z. B. Benzylreste somit substituierte Alkylreste dar. Dabei sind alle der vorstehend aufgeführten (Hetero-)Arylgruppen geeignet. Besonders bevorzugt sind
5 die Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert-Butyl, ganz besonders bevorzugt sind Methyl, iso-Propyl.

Unter einem Cycloalkylrest oder einer Cycloalkylgruppe ist ein Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (d. h., dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind die bereits vorstehend bezüglich der Arylreste ge-
10 nannten Gruppen. Beispiele für geeignete Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Unter einem Heterocycloalkylrest oder einer Heterocycloalkylgruppe sind Reste zu verstehen, die sich von den vorstehend genannten Cycloalkylresten dadurch unterscheiden, dass in dem Grundgerüst der Cycloalkylreste mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder zwei Kohlenstoffatome des Grundgerüsts der Cycloalkylreste durch Heteroatome ersetzt. Beispiele für geeignete Heterocycloalkylreste sind Reste abgeleitet von Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Tetrahydrofuran, Dioxan.
20

Unter einem Alkenylrest oder einer Alkenylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrests durch eine C-C-Doppelbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist der Alkenylrest eine oder zwei
25 Doppelbindungen auf.

Unter einem Alkynylrest oder einer Alkynylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrests durch eine C-C-Dreifachbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist der Alkynylrest eine oder zwei
30 Dreifachbindungen auf.

Die Begriffe Alkylen und Arylen haben im Sinne der vorliegenden Anmeldung die bezüglich der Alkyl-, und Arylreste genannten Bedeutungen mit dem Unterschied, dass
35 die Alkylen-, und Arylengruppen zwei Bindungsstellen aufweisen.

Bevorzugte Alkylengruppen sind $(CR^4_2)_n$, wobei R^4 H oder Alkyl, bevorzugt H, Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt H und n 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 bedeutet. Ganz besonders bevorzugt ist die Alkylengruppe CH_2 .

- 5 Bevorzugte Arylengruppen sind 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylengruppen, die unsubstituiert sind oder die bezüglich der Arylreste genannten Substituenten tragen können.

Unter einer Gruppe oder einem Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung die folgenden Gruppen zu verstehen:

10

- Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufweisen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste oder Aryloxyreste, OR^3 , Carbonylreste, Esterreste, sowohl Oxycarbonyl als auch Carbonyloxy, Aminogruppen, NR^3_2 , Amidreste, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäureestergruppen, Boronsäuregruppen, Boronsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen, Phosphonsäureestergruppen, Phosphinreste, Sulfoxidreste, Sulfonylreste, Sulfidreste, SR^3 , Nitrogruppen, OCN, Boranreste, Silylgruppen, SiR_3^3 , Stannatreste, Iminogruppen, Hydrazinreste, Hydrazonreste, Oximreste, Nitrosogruppen, Diazogruppen, Phosphinoxidgruppen, Hydroxygruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt sind F, Cl, CN, Aryloxy, Alkoxy, Amino, CF_3 -Gruppen, Sulfonyl, Silyl, Sulfid und Heteroaryl. Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Heteroaryl, Silyl (SiR_3^3), F, Alkoxy oder Aryloxy (OR^3), Sulfidreste (SR^3), Amino (NR^3_2) und CN. Die Reste R^3 sind nachstehend definiert.
- 15
- 20
- 25

- Die vorstehend genannten Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung schließen nicht aus, dass weitere der in der vorliegenden Anmeldung genannte Reste und Substituenten, die nicht in der vorstehenden Liste der Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung aufgeführt sind, eine Donor- oder Akzeptorwirkung aufweisen.
- 30

- Die Arylreste oder -gruppen, Heteroarylreste oder -gruppen, Alkylreste oder -gruppen, Cycloalkylreste oder -gruppen, Heterocycloalkylreste oder -gruppen, Alkenylreste oder -gruppen, Alkynylreste oder -gruppen und Gruppen mit Donor- und/oder Akzeptorwirkung, sowie die Alkylen- und Arylenreste oder -gruppen können – wie vorstehend erwähnt – substituiert oder unsubstituiert sein. Unter einer unsubstituierten Gruppe ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung eine Gruppe zu verstehen, worin die substituierbaren Atome der Gruppe Wasserstoffatome tragen. Unter einer substituierten Gruppe ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung eine Gruppe zu verstehen, worin ein oder meh-
- 35
- 40

rere substituierbare Atom(e) mindestens an einer Position anstelle eines Wasserstoffatoms einen Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind die vorstehend bezüglich der Arylreste oder -gruppen genannten Substituenten.

- 5 Kommen Reste mit denselben Nummerierungen mehrfach in den Verbindungen gemäß der vorliegenden Anmeldung vor, so können diese Reste jeweils unabhängig voneinander die genannten Bedeutungen aufweisen.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist $n=0$ in den Liganden der Formel (I) und $m=0$ in den Liganden der Formel (II). In diesen Fällen sind die Gruppen Y^2 in dem Liganden der Formel (I) bzw. V^2 in dem Liganden der Formel (II) nicht vorhanden. r ist in den Liganden der Formel (II) bevorzugt 1. Es wurde gefunden, dass sich Metallkomplexe, die Liganden der Formel (I) bzw. (II) enthalten, worin $m=0$ und $n=0$ sind und r bevorzugt 1 bedeutet, durch eine Phosphoreszenz im hellblauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums, bevorzugt bei Wellenlängen von 15 450 bis 500 nm, auszeichnen

Die Symbole und Indizes X^1 , X^2 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 und n in Formel (I) weisen unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen auf:

20

X^1 , X^2

unabhängig voneinander CR^1 , CH, N, S oder O, mit der Bedingung, dass genau eine der Gruppen X^1 oder X^2 S oder O bedeutet; bevorzugt bedeutet die weitere Gruppe X^1 oder X^2 CH oder CR^1 ;

25

Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Y^1 , Y^2 , Y^3

unabhängig voneinander CR^1 , CH oder N; wobei Y^1 oder Y^3 im Falle von $n = 0$ NR^2 , S oder O bedeuten können; bevorzugt CH oder CR^1 ;

30

Y^4 , Y^5

unabhängig voneinander C oder N; bevorzugt bedeutet Y^5 C und Y^4 N; und

n 0 oder 1; bevorzugt 0.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen n , Y^1 , Y^3 , Y^4 und Y^5 in Formel (I) die folgenden Bedeutungen auf:

n 0, und

entweder

Y^4 N,

40

und/oder

Y¹
 CH;
 und/oder
 Y³ CR¹;
 5 und/oder
 Y⁵ C.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen Z¹, Z², Z³ und Z⁴ in Formel (I) die folgenden Bedeutungen auf:

10 Z¹, Z², Z³ und Z⁴
 unabhängig voneinander CH oder CR¹.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen X¹ und X² in Formel (I) die folgenden Bedeutungen auf:

15 X² O;
 X¹ CH oder CR¹.

Die Symbole und Indizes T¹, T², T³, T⁴, T⁵, W¹, W², W³, V¹, V², V³, V⁴, V⁵ und m und r in Formel (II) weisen unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen auf:

20 W¹, W², W³
 unabhängig voneinander CR¹, CH, N, S oder O, mit der Bedingung, dass im Falle von r = 0 genau eine der Gruppen W¹, W² oder W³ S oder O bedeutet und im Falle von r = 1 genau eine der Gruppen W¹, W² oder W³ O bedeutet; wobei die beiden weiteren Gruppen W¹, W² oder W³ bevorzugt CH oder CR¹ oder N bedeuten;

25

T¹, T², T⁵
 unabhängig voneinander CR¹, CH, N; für r=0 können T¹ und T² des Weiteren S, O oder NR² bedeuten; bevorzugt CH oder CR¹;

30 T³, T⁴, V⁴, V⁵
 unabhängig voneinander C oder N, wobei bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 der Gruppen T³, T⁴, V⁴, V⁵ N bedeuten, ganz besonders bevorzugt bedeutet V⁴ oder V⁵ N;

35 V¹, V², V³
 unabhängig voneinander CR¹, CH oder N; wobei V¹ oder V³ im Falle von m = 0 des Weiteren NR², S oder O bedeuten können; bevorzugt CH oder CR¹;

40 m 0 oder 1, bevorzugt 0, und;

r 0 oder 1, bevorzugt 1.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten r, W¹, W² und W³

- 5 W¹, W²
unabhängig voneinander CH oder CR¹;
W³ O; und
r 1.

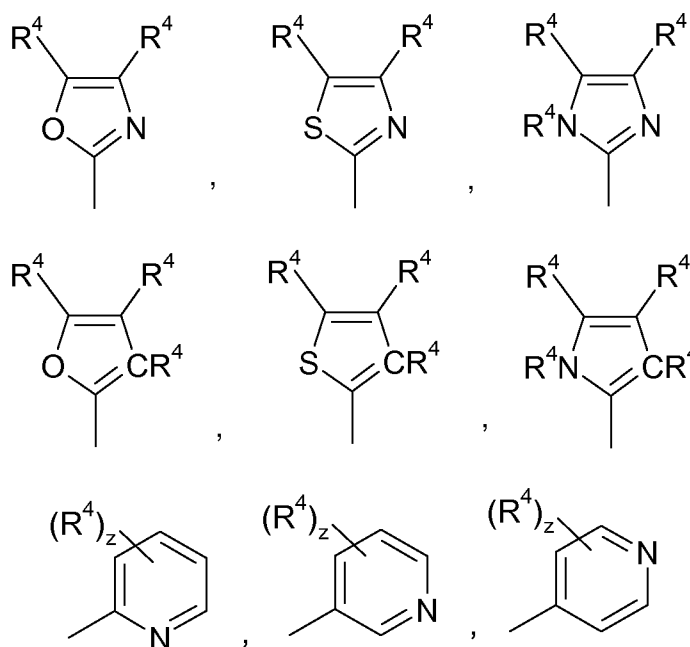
- 10 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform bedeuten r, W¹, W² und W³

- W¹ N
W² CH oder CR¹;
W³ O oder S; und
15 r 1.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Grundgerüst der Liganden der Formeln (I) bzw. (II) insgesamt 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 5, besonders bevorzugt, 3 oder 4 Heteroatome. Mindestens eines der Heteroatome des Grundgerüsts bedeutet erfindungsgemäß N und mindestens ein weiteres der Heteroatome des Grundgerüsts bedeutet erfindungsgemäß O oder S. Dabei weisen die Liganden der Formeln (I) oder (II) besonders bevorzugt neben dem N-Atom 0, 1 oder 2, bevorzugt 1 oder 2 weitere N-Atome und 0 oder 1 Atome ausgewählt aus der Gruppe O und S, auf. Unter dem Grundgerüst des Liganden der Formel (I) bzw. (II) ist das Grundgerüst ohne Berücksichtigung der Liganden (Reste R¹) an dem Grundgerüst der Formel (I) bzw. (II) zu verstehen.
- 20
25

- R¹ bedeutet in den Liganden der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Heterocycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkynyl, SiR³, Halogen, einen Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung, oder zwei Reste R¹ können gemeinsam eine gegebenenfalls substituierte Alkylen- oder Arylenbrücke bilden. Dabei können die beiden Reste R¹ zu einem einzigen Zyklus der Liganden der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) oder zu zwei verschiedenen Zyklen des Liganden der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) gehören. Z. B. können in dem Fall, wenn Y² und Y³ CR¹ bedeuten, die beiden Reste R¹ gemeinsam eine Alkylen- oder Arylenbrücke bilden. Geeignete und bevorzugte Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynylgruppen sowie
- 30
35
40

Substituenten mit Donor- oder Akzeptorwirkung und Alkyl- und Arylgruppen sind die vorstehend genannten Gruppen. Bevorzugt bedeutet R^1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl, SiR^3_3 , Halogen, bevorzugt F, OR^3 , SR^3 , NR^3_2 , CF_3 oder CN. Ganz besonders bevorzugt bedeutet R^1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder SiR^3_3 . Weiter ganz besonders bevorzugt bedeutet R^1 Methyl, iso-Propyl und tert.-Butyl; unsubstituiertes oder substituiertes C_6 -Aryl, wobei als Substituenten insbesondere Methyl oder Isopropyl geeignet sind, wobei ortho-disubstituierte C_6 -Aryle besonders bevorzugt sind; oder C_5 - oder C_6 -Heteroaryl, z. B.



15

worin

R^4 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder SiR^3_3 bedeutet, bevorzugt Wasserstoff, Deuterium, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl oder tert-Butyl; unsubstituiertes oder substituiertes C_6 -Aryl oder C_5 - oder C_6 -Heteroaryl, besonders bevorzugt Wasserstoff; und

20

z 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder zwei;

25

bedeuten.

R^2 bedeutet unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl,

oder zwei Reste R^2 oder ein Rest R^2 und ein Rest R^1 können gemeinsam eine gegebenenfalls substituierte Alkylen- oder Arylenbrücke bilden. Dabei können die beiden Reste R^2 bzw. R^1 und R^2 zu einem einzigen Zyklus der Liganden der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) oder zu zwei verschiedenen Zyklen des Liganden der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) gehören; wobei geeignete und bevorzugte Alkyl-, Aryl- und Heteroarylreste, geeignete Alkylen- oder Arylenbrücken sowie geeignete Substituenten vorstehend genannt sind. Bevorzugt ist R^2 Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl oder C_6 -Aryl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, bevorzugt Phenyl oder ortho,ortho-dialkylsubstituiertes Phenyl.

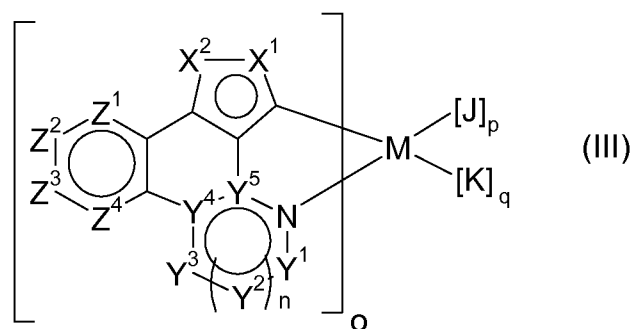
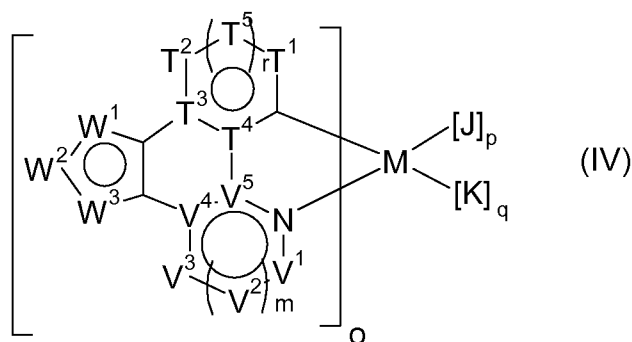
R^3 bedeutet unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl wobei geeignete und bevorzugte Alkyl-, Aryl- und Heteroarylreste sowie geeignete Substituenten vorstehend genannt sind. Bevorzugt ist R^3 Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl oder C_6 -Aryl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann, bevorzugt Phenyl oder Tollyl.

Der erfindungsgemäße Metallkomplex enthält bevorzugt ein Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Metallkomplexe ein Metallatom M ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ag, Au und Cu auf, besonders bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co, Ni und Pt, ganz besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh, Ru und Os, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe. Insbesondere bevorzugt werden Pt(II), Pt(IV), Ir(I), Ir(III), Os(II) und Ru(II), weiter insbesondere bevorzugt Pt(II), Ir(III) und Os(II) und ganz besonders bevorzugt Ir(III) eingesetzt.

Neben dem mindestens einen Liganden der allgemeinen Formeln (I) oder (II) kann der erfindungsgemäße Metallkomplex weitere von den Liganden der allgemeinen Formeln (I) oder (II) verschiedene Liganden enthalten. Beispielsweise können neben mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (I) oder (II) einer oder mehrere neutrale mono- oder bidentate Liganden K sowie gegebenenfalls einer oder mehrere mono- oder dianionische Liganden J, die mono- oder bidentat sein können, vorliegen. Des Weiteren können unterschiedliche Liganden der Formeln (I) oder (II) in dem erfindungsgemäßen Metallkomplex vorliegen. Dabei ist unter einem bidentaten Liganden ein Ligand zu verstehen, der an zwei Stellen an das Metallatom M koordiniert ist. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird der Begriff „zweizählig“ synonym mit dem Begriff „bidentat“ verwendet.

Unter einem monodentaten Liganden ist ein Ligand zu verstehen, der an einer Stelle des Liganden mit dem Metallatom M koordiniert.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform Metallkomplexe der allgemeinen allgemeine Formeln (III) oder (IV)



10 worin die Symbole M, J, K, o, p und q in den Formeln (III) und (IV) unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Ir(III), Pt(II) oder Os(II), besonders bevorzugt Ir(III);

J mono- oder dianionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann, bevorzugt bidentater, monoanionischer Ligand;

20

K neutraler, mono- oder bidentater Ligand, der im Allgemeinen nicht photoaktiv ist: bevorzugte Liganden K sind Phosphine, insbesondere Trialkylphosphine, z. B. PEt_3 , PnBu_3 , Triarylphosphine, z. B. PPh_3 ; Phosphonate und Derivate davon, Arsenate und Derivate davon, Phosphite, CO, Nitrile, Amine, Diene, die einen π -Komplex mit M bilden können, z. B. 2,4-Hexadien, η^4 -Cyclooctadien und η^2 -Cyclooctadien (jeweils 1,3 und 1,5), Allyl, Methallyl, Cycloocten, Norbornadien

25

und neutralen Biscarbene, z. B. die in WO 2008/000726 offenbarten neutralen Biscarbene;

- 5 o 1, 2, 3 oder 4; wobei o bevorzugt für M = Ir(III) 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 2 oder 3 und für M = Pt(II) oder Os(II) 1 oder 2 bedeutet;
- 10 p 0, 1, 2, 3 oder 4; wobei p bevorzugt für M = Ir(III) 0, 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 0 oder 2 und für M = Pt(II) und Os(II) 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 2 für M = Pt(II) und besonders bevorzugt 0 für M = Os(II) bedeutet, wobei p die Zahl der Bindungsstellen zum Metall M bedeutet, d. h., wenn p = 2 ist, kann es sich um zwei monodentate oder einen bidentaten Liganden handeln;
- 15 q 0, 1, 2, 3 oder 4; wobei q bevorzugt für M = Ir(III) 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0; für M = Pt(II) 0 oder 1, besonders bevorzugt 0, und für Os(II) 2 oder 3, besonders bevorzugt 2, bedeutet, wobei q die Zahl der Bindungsstellen zum Metall M bedeutet, d. h., wenn q = 2 ist, kann es sich um zwei monodentate oder einen bidentaten Liganden handeln;

20 wobei o, p und q von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und der Ladung der Liganden abhängig sind.

Für den Fall, dass die Zahl o, p oder q > 1 ist, können die eingesetzten Liganden der Formel (I) bzw. (II), K oder J jeweils gleich oder verschieden sein.

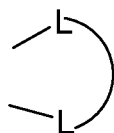
- 25 Für M = Ir(III) ist die Summe o, p + q in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen der Formeln (III) und (IV) im Allgemeinen 3 oder 4 oder 5, d. h. in dem Fall, wenn 3 Liganden der Formeln (I) bzw. (II) vorliegen, ist o 3 und wenn 2 Liganden der Formeln (I) bzw. (II) und z. B. 1 bidentater, monoanionischer Ligand J vorliegt, ist o 2 und p 2, und in dem Fall, wenn z. B. 2 Liganden der Formeln (I) bzw. (II), 1 bidentater, monoanionischer Ligand J und 1 neutraler monoanionischer Ligand K vorliegen, ist o 2, p 2 und q 1. Für M = Pt(II) ist die Summe o + p in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen der Formeln (III) und (IV) im Allgemeinen 2 oder 3, d. h. in dem Fall, wenn 2 Liganden der Formeln (I) bzw. (II) vorliegen, ist o 2 und wenn 1 Ligand der Formeln (I) bzw. (II) und z. B. 1 bidentater, monoanionischer Ligand J vorliegt, ist o 1 und p 2, wobei o jeweils mindestens 1 ist. Für Os(II) ist die Summe o, p + q in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen der Formeln (III) und (IV) im Allgemeinen 4 oder 5, d. h. wenn 2 Liganden der Formeln (I) bzw. (II) und z. B. 1 bidentater, neutraler Ligand K vorliegt, ist o 2 und q 2, und in dem Fall, wenn z. B. 1 Ligand der Formeln (I) bzw. (II), 1 bidentater, monoanionischer Ligand J und 1 neutraler bidentater Ligand K vorliegen, ist o 1, p 2 und q 2.

Die weiteren Symbole und Indizes in den Metallkomplexen der Formeln (III) bzw. (IV) weisen die vorstehend genannten Bedeutungen auf.

Falls verschiedene Isomere der erfindungsgemäßen Metallkomplexe vorliegen können, umfasst die vorliegende Erfindung sowohl jeweils die einzelnen Isomere der Metallkomplexe, als auch Gemische verschiedener Isomere in jedem beliebigen Mischungsverhältnis. Im Allgemeinen können verschiedene Isomere der Metallkomplexe nach dem Fachmann bekannten Verfahren, z. B. durch Chromatographie, Sublimation oder Kristallisation, getrennt werden.

10

Üblicherweise werden als bidentate, monoanionische Liganden J nicht photoaktive oder photoaktive (z. B. heteroleptische Komplexe mit Carbenen, Phenylpyridinen oder Phenylimidazolen) Liganden eingesetzt. Geeignete Liganden J sind z. B. bidentate, monoanionische Liganden der allgemeinen Formel



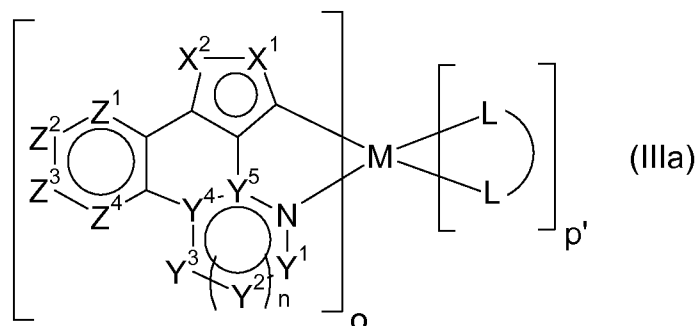
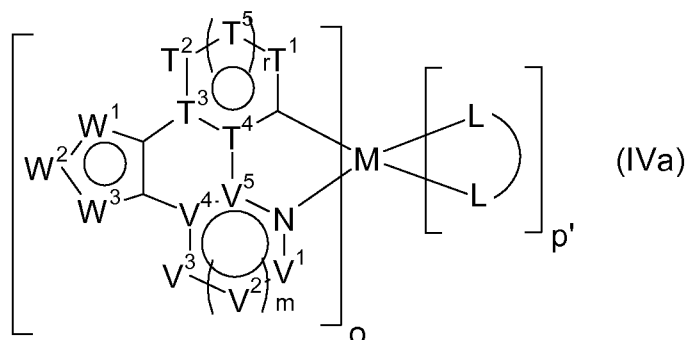
15

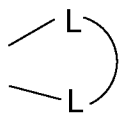
, worin L jeweils unabhängig voneinander ausgewählt ist aus O, N und C. Bevorzugt sind bidentate, monoanionische Liganden J, worin beide Gruppen L O, C oder N bedeuten, oder eine Gruppe L O bedeutet und die andere Gruppe L N oder C bedeutet, oder eine Gruppe L C bedeutet und die andere Gruppe L N bedeutet. Besonders bevorzugte bidentate, monoanionische Liganden sind Acetylacetonat und dessen Derivate, Picolinat und dessen Derivate, bidentate, monoanionische Carbenliganden und dessen Derivate, z. B. Carbenliganden, die in WO 2005/019373, WO 2005/0113704, WO 2006/018292, WO 2006/056418, WO 2007/115981, WO 2007/115970, WO 2008/000727, WO 2006/067074, WO 2006/106842, WO 2007/018067, WO 2007/058255, WO 2007/069542, US 2007/108891, WO 2007/058080, WO 2007/058104 genannt sind, sowie die in WO 02/15645, WO 2005/123873, US 2007/196690, WO 2006/121811 genannten bidentaten, monoanionischen Liganden. Besonders bevorzugt sind die bidentaten, monoanionischen Liganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetylacetonat, Picolinat, Carbenen wie N-Methyl-N-arylimidazolcarben, Arylpyridinen wie 2-Arylpyridinen, insbesondere Phenylpyridinen wie 2-Phenylpyridin, Arylimidazolen wie 2-Arylimidazolen, insbesondere Phenylimidazolen, wie 2-Phenylimidazol und Derivaten der vorstehend genannten Verbindungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Metallkomplex die allgemeine Formel (IIIa) oder (IVa) auf:

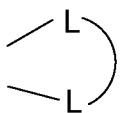
35

16



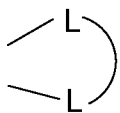
5 worin die Symbole M, , o und p' in den Formeln (IIIa) und (IVa) unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen aufweisen:

10 M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Ir(III) oder Pt(II), besonders bevorzugt Ir(III);

 bidentater monoanionischer Ligand;

15 o 1, 2, 3, 4; wobei o bevorzugt für M = Ir(III) 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 2 oder 3 und für M = Pt(II) 1 oder 2; bedeutet

p' 0, 1 oder 2; wobei p' bevorzugt für M = Ir(III) 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 und für M = Pt(II) 0 oder 1; bedeutet, wobei p' die Zahl der Liganden

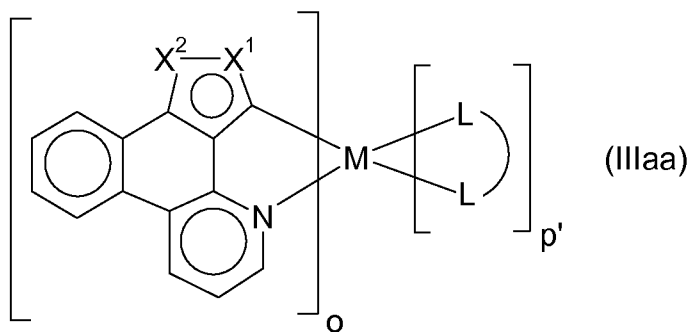
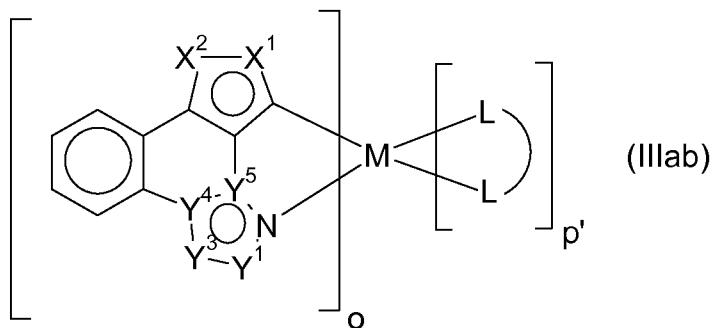
 bedeutet;

wobei o und p' von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms abhängig sind.

- Für M = Ir(III) ist die Summe o + p' in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen der Formel (IIa) besonders bevorzugt 3, und für M = Pt(II) ist die Summe o + p' besonders bevorzugt 2, wobei o jeweils mindestens 1 ist.

- Die weiteren Symbole und Indizes in den Metallkomplexen der Formeln (III) bzw. (IV) weisen die vorstehend genannten Bedeutungen auf. Des Weiteren sind weitere Ausführungsformen von M, des bidentaten, monoanionischen Liganden sowie von o und p' die vorstehend für M, den bidentaten, monoanionischen Liganden, o und p' (bzw. p, wobei p' = 1 p = 2 entspricht) genannten Ausführungsformen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Metallkomplexe der Formel (IIIaa) oder (IIIab):



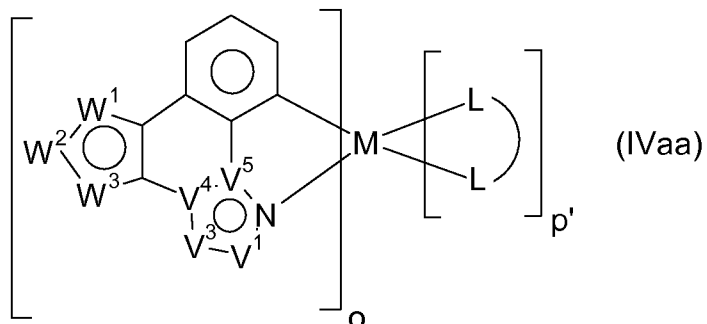
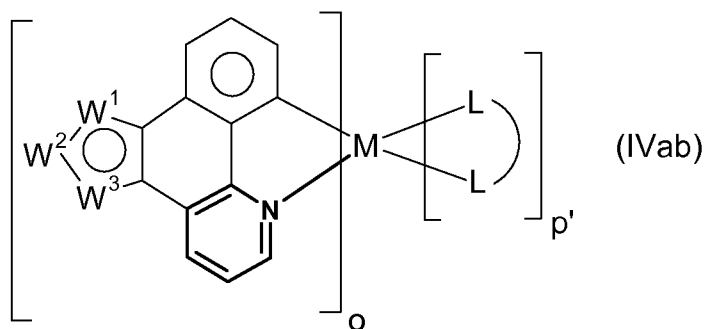
20

worin M, o und p' sowie X¹, X², Y¹, Y³, Y⁴ und Y⁵ in den Formeln (IIIaa) und (IIIab) unabhängig voneinander die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Metallkomplexe der Formel (IVaa) oder (IVab):

25

18

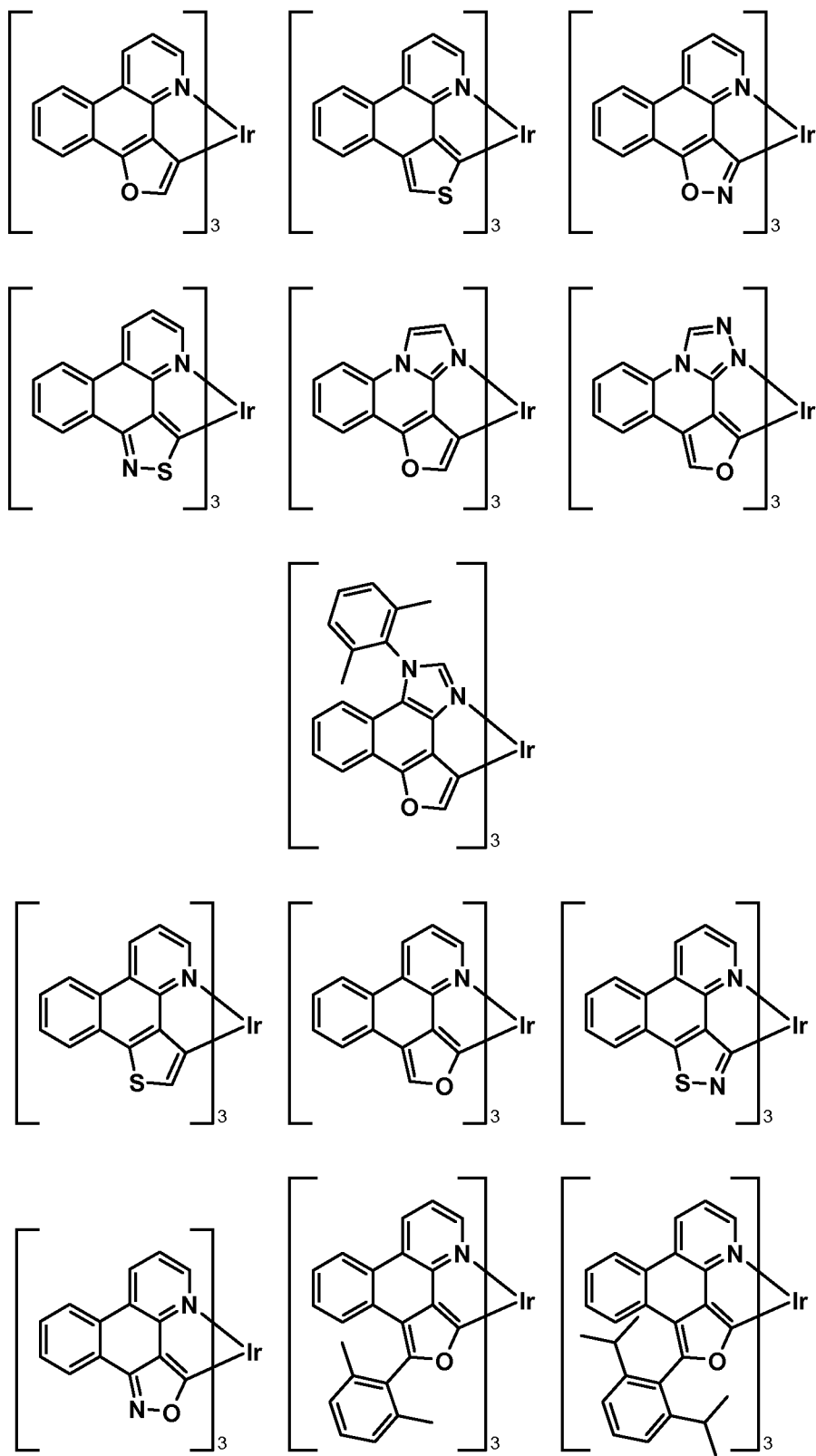


- 5 worin M, o und p' sowie W¹, W², W³, V¹, V³, V⁴ und V⁵ in den Formeln (IVaa) und (IVab) unabhängig voneinander die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

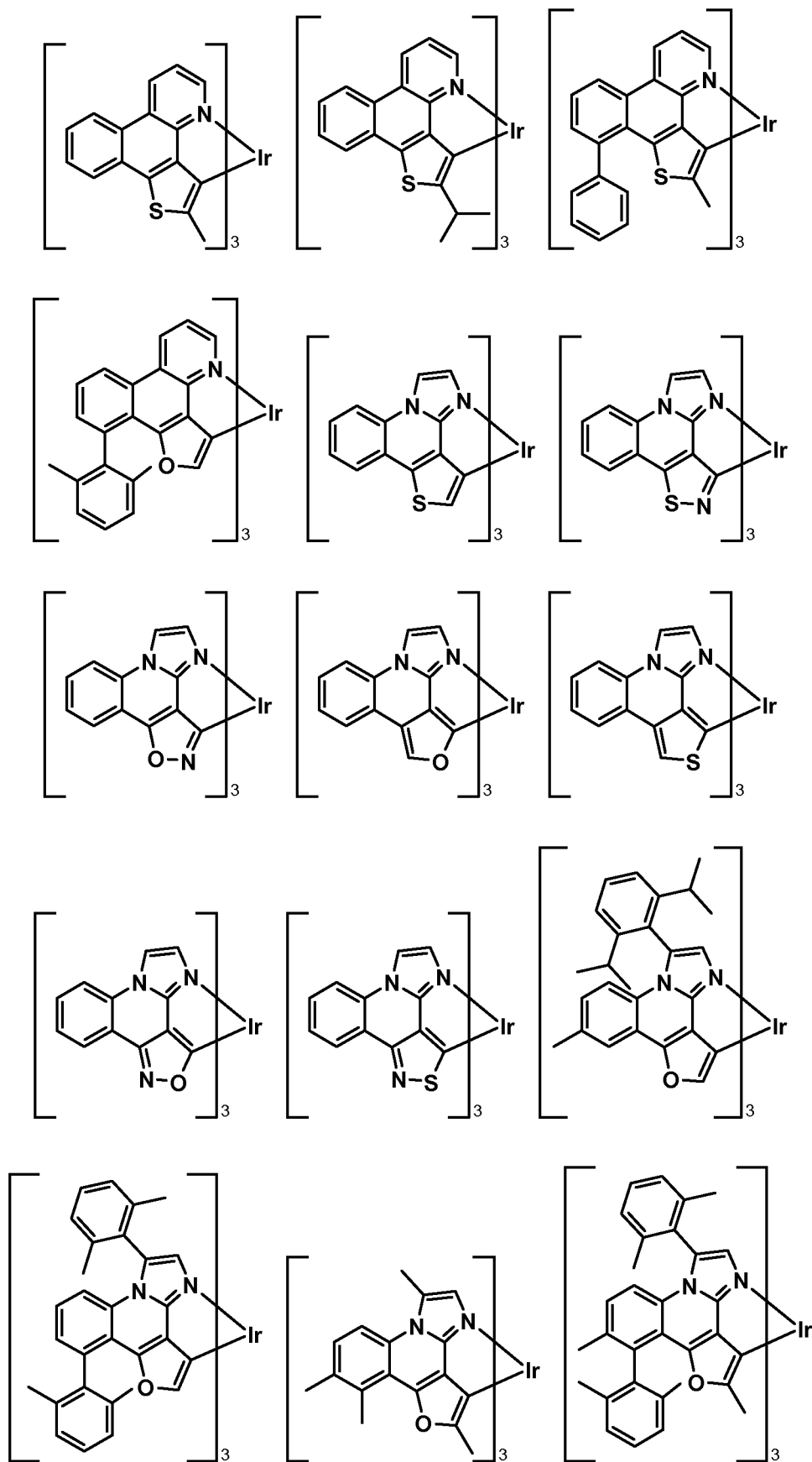
Im Folgenden sind beispielhaft bevorzugte erfindungsgemäße Metallkomplexe der Formeln (IIIa) und (IVa) aufgeführt.

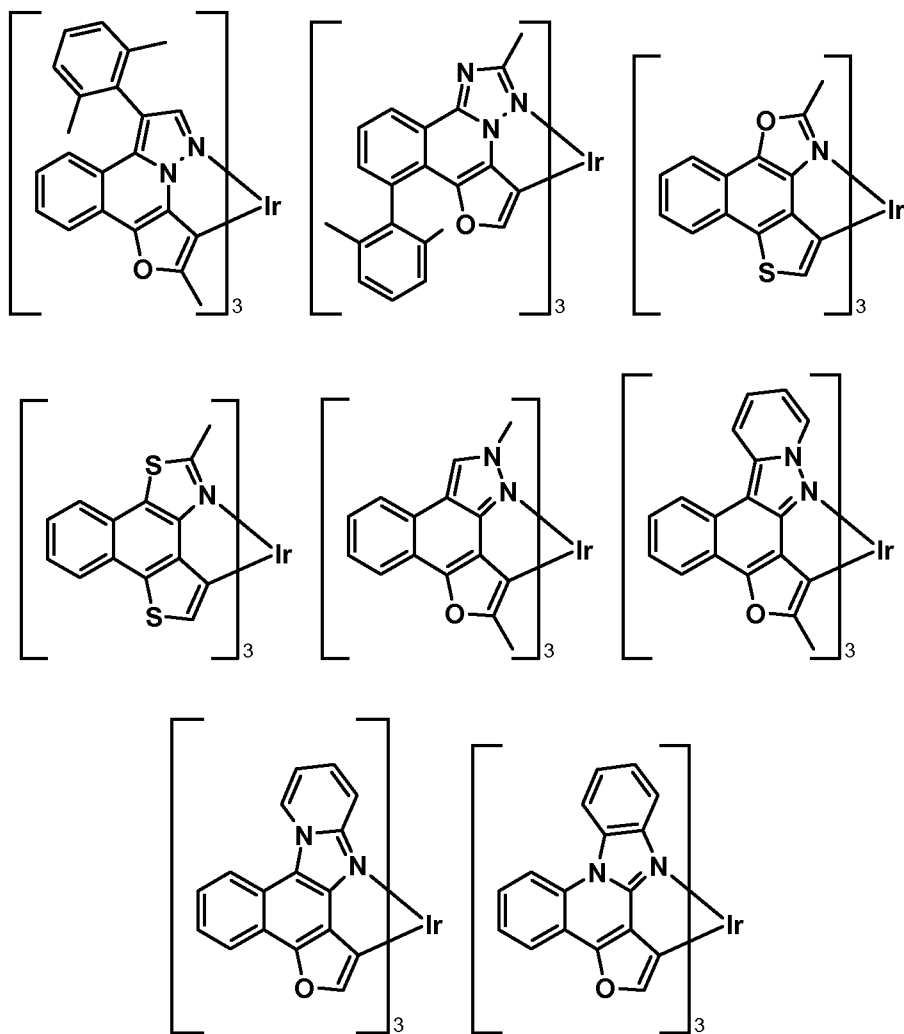
- 10 Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (IIIa):

19



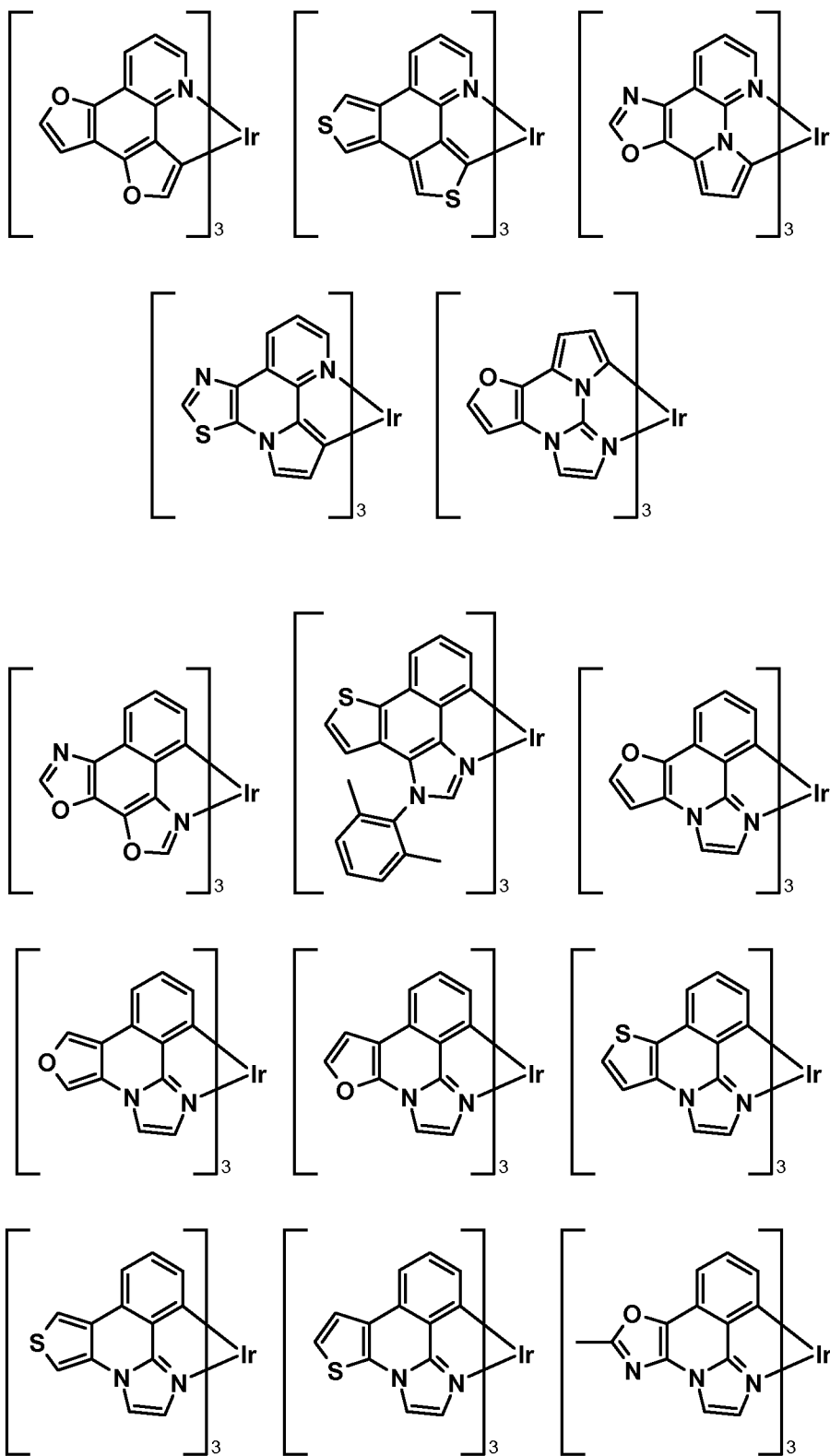
20



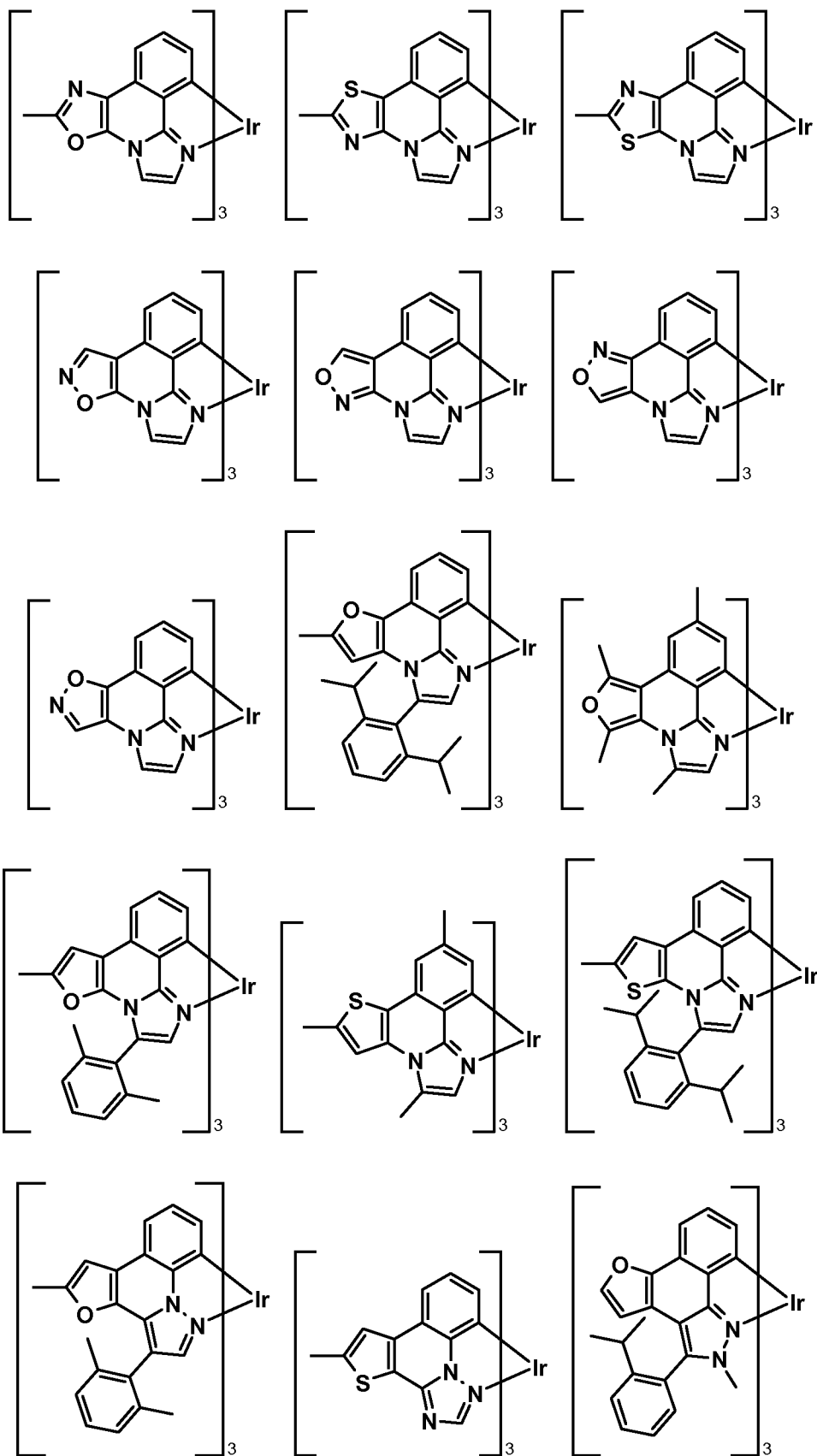


5 Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (IVa):

22



23



Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren bzw. analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Herstellungsverfahren sind z. B. analog zu den in den Beispielen von WO 2007/095118 genannten Verfahren.

5

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen Metallkomplexe ausgehend von den den Liganden der allgemeinen Formeln (I) oder (II) entsprechenden Ligandvorläufern hergestellt. Dabei erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe durch Umsetzung von mindestens einem Ligandvorläufer basierend auf den Liganden
10 der allgemeinen Formeln (I) oder (II) mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M, wobei M die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist.

Das molare Verhältnis zwischen den Ligandvorläufern basierend auf den Liganden der Formeln (I) oder (II) und dem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M ist
15 von der Struktur des gewünschten erfindungsgemäßen Metallkomplexes abhängig sowie von der Anzahl der Liganden der Formeln (I) oder (II). In dem Fall, dass ϕ in den erfindungsgemäßen Metallkomplexen > 1 ist, ist es möglich, dass diese Metallkomplexe durch Umsetzung des Metallkomplexes enthaltend mindestens ein Metall M mit identischen Ligandvorläufern oder durch Umsetzung mit verschiedenen Ligandvorläufern erhalten werden. Geeignete Verfahren und Umsetzungsreihenfolgen zur Herstellung der verschiedenen erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind dem Fachmann be-
20 kannt.

Bei dem mit dem Ligandvorläufer umzusetzenden Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M handelt es sich um einen Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re und Cu, besonders bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt,
25 ganz besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh, Pd, Ru und Os in jeder geeigneten für das entsprechende Metall möglichen Oxidationsstufe.

Geeignete mit dem Ligandvorläufer umzusetzende Metallkomplexe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind: Pd(OAc)₂, Pt(cod)Cl₂,
35 Pt(cod)Me₂, Pt(acac)₂, Pt(PPh₃)₂Cl₂, PtCl₂, [Rh(cod)Cl]₂, Rh(acac)CO(PPh₃), Rh(acac)(CO)₂, Rh(cod)₂BF₄, RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃ x nH₂O, Rh(acac)₃, [Os(CO)₃l₂]₂, [Os₃(CO)₁₂], OsH₄ (PPh₃)₃Cp₂Os, Cp^{*}₂Os, H₂OsCl₆ x 6H₂O, OsCl₃ x H₂O, Ru(acac)₃, RuCl₂(cod), Ru(2-methylallyl)₂(cod), [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂, [(μ-Cl)Ir(η²-coe)₂]₂, Ir(acac)₃, IrCl₃ x nH₂O, (tht)₃IrCl₃, Ir(η³-allyl)₃, Ir(η³-metallyl)₃, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten. Die Metallkomple-
40

xe können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden bzw. sind kommerziell erhältlich.

5 Im Anschluss an die vorstehend erwähnte Umsetzung des mit dem Ligandvorläufer umzusetzenden Metallkomplexes mit einem oder mehreren Ligandvorläufern wird der erhaltene erfindungsgemäße Metallkomplex im Allgemeinen nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgearbeitet und gegebenenfalls gereinigt. Üblicherweise erfolgen Aufarbeitung und Reinigung durch Extraktion, Säulenchromatographie und/oder Umkristallisation gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren.

10

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe werden in organischen Leuchtdioden (OLEDs) verwendet. Sie eignen sich als Emittersubstanzen, da sie eine Emission (Elektrolumineszenz) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Mithilfe der erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Emittersubstanzen ist es
15 möglich, Verbindungen bereitzustellen, die Elektrolumineszenz, bevorzugt Elektrophosphoreszenz, insbesondere im blauen bis hellblauen Bereich, bevorzugt bei Wellenlängen von 450 bis 500 nm, des elektromagnetischen Spektrums mit guter Effizienz zeigen. Dabei ist die Quantenausbeute hoch und insbesondere die Lebensdauer und die Stabilität der erfindungsgemäßen Metallkomplexe im Device hoch.

20

Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Elektronen-, Excitonen- oder Lochblocker, Lochleiter, Elektronenleiter, Lochinjektionsschicht oder Matrixmaterial in OLEDs geeignet, in Abhängigkeit von den eingesetzten Liganden und dem eingesetzten Zentralmetall.

25

Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut:

1. Anode (1)
- 30 2. Löcher-transportierende Schicht (2)
3. Licht-emittierende Schicht (3)
4. Elektronen-transportierende Schicht (4)
5. Kathode (5)

35 Es ist jedoch auch möglich, dass die OLED nicht alle der genannten Schichten aufweist, zum Beispiel ist eine OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (5) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Löcher-transportierende Schicht) und (4) (Elektronen-transportierende Schicht) durch die angrenzenden Schichten übernommen werden. OLEDs, die die

Schichten (1), (2), (3) und (5) bzw. die Schichten (1), (3), (4) und (5) aufweisen, sind ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe können in verschiedenen Schichten einer OLED eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine OLED enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex sowie die Verwendung mindestens eines erfindungsgemäßen Metallkomplexes in OLEDs. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, besonders bevorzugt als Emittermoleküle, eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex als Matrixmaterial oder Emittermolekül, bevorzugt als Emittermolekül. Bevorzugte erfindungsgemäße Metallkomplexe sind vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe können in Substanz – ohne weitere Zusätze – in der Licht-emittierenden Schicht oder einer anderen Schicht der OLED, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich und bevorzugt, dass neben den erfindungsgemäßen Metallkomplexen weitere Verbindungen in den Schichten, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Beispielsweise kann in der Licht-emittierenden Schicht ein fluoreszierender Farbstoff anwesend sein, um die Emissionsfarbe des als Emittermoleküls eingesetzten erfindungsgemäßen Metallkomplexes zu verändern. Des Weiteren kann – in einer bevorzugten Ausführungsform – mindestens ein Matrixmaterial eingesetzt werden. Geeignete Matrixmaterialien sind dem Fachmann bekannt. Im Allgemeinen wird das Matrixmaterial so ausgewählt, dass die Bandlücke des Matrixmaterials größer ist als die Bandlücke des als Emitter eingesetzten, erfindungsgemäßen Metallkomplexes. Unter Bandlücke ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung die Triplettenergie zu verstehen. Bevorzugt eingesetzte geeignete Matrixmaterialien, insbesondere bei Verwendung von erfindungsgemäßen Metallkomplexen als Emittermaterialien, die im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums Licht emittieren, sind z. B. Carbenkomplexe, insbesondere die in WO 2005/019373, WO 2005/0113704, WO 2006/018292, WO 2006/056418, WO 2007/115981, WO 2008/000726 und WO 2008/000727 genannten Carbenkomplexe; Disilylcarbazole, z. B. 9-(4-tert.-Butyl-phenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol, 9-(Phenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol sowie in der nicht vorveröffentlichten PCT-Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP 2007/059648 genannte Disilylcarbazole und die in WO 2004/095889, EP 1617710, EP 1617711, WO 2006/112265, WO 2006/130598 aufgeführten Verbindungen.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten der OLED können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Löcher-

transportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein, in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden und einer Schicht, die die Löcher von der Lochinjektionsschicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronen-transportierende Schicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektroneninjektionsschicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturresistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäßen, bevorzugt als Emittersubstanzen verwendeten Metallkomplexe angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Loch-transportierenden Schicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der elektronentransportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine OLED enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht. Die weiteren Schichten in dem OLED können aus einem beliebigen Material aufgebaut sein, das üblicherweise in solchen Schichten eingesetzt wird und dem Fachmann bekannt ist.

Geeignete Materialien für die vorstehend genannten Schichten (Anode, Kathode, Loch- und Elektroneninjektionsmaterialien, Loch- und Elektronentransportmaterialien und Loch- und Elektronenblockermaterialien, Matrixmaterialien, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemitter) sind dem Fachmann bekannt und z. B. in H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Ed.: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, Chapter 3, Seiten 295 bis 411 genannt.

Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metalllegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle umfassen die Metalle der Gruppen 11, 4, 5 und 6 des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen 12, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO).

Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können.

5

Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) der erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise
10 eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD), N, N'-Diphenyl-N, N'-Bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)-phenyl]cyclohexan (TAPC), N, N'-Bis(4-methylphenyl)-N, N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylendiamin (PDA), α -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methyl-phenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin
20 (TTB) 4,4',4''-tris(N,N-Diphenylamino)triphenylamin (TDTA) und Porphyrinverbindungen sowie Phthalocyaninen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen, PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen), bevorzugt PEDOT dotiert mit PSS (Polystyrolsulfonat), und Polyanilinen. Es ist ebenfalls
25 möglich, Löcher transportierende Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Moleküle in Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

Geeignete Elektronentransportmaterialien für die Schicht (4) der erfindungsgemäßen
30 OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie Tris(8-hydroxychinolato)aluminium (Alq_3), Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie 2,9-Dimethyl, 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (DDPA = BCP) oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (DPA) und Azolverbindungen wie 2-(4-Biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazol
35 (TAZ). Dabei kann die Schicht (4) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Excitons an den Grenzflächen der Schichten des OLEDs zu vermeiden. Vorzugsweise verbessert die Schicht (4) die Beweglichkeit der Elektronen und reduziert ein Quenchen des Excitons.

40

Von den vorstehend als Lochtransportmaterialien und Elektronen transportierende Materialien genannten Materialien können einige mehrere Funktionen erfüllen. Zum Beispiel sind einige der Elektronen leitenden Materialien gleichzeitig Löcher blockende Materialien, wenn sie ein tief liegendes HOMO aufweisen.

5

Die Ladungstransportschichten können auch elektronisch dotiert sein, um die Transporteigenschaften der eingesetzten Materialien zu verbessern, um einerseits die Schichtdicken großzügiger zu gestalten (Vermeidung von Pinholes/Kurzschlüssen) und um andererseits die Betriebsspannung des Devices zu minimieren. Beispielsweise können die Lochtransportmaterialien mit Elektronenakzeptoren dotiert werden, zum Beispiel können Phthalocyanine bzw. Arylamine wie TPD oder TDTA mit Tetrafluorotetracyano-chinodimethan (F4-TCNQ) dotiert werden. Die Elektronentransportmaterialien können zum Beispiel mit Alkalimetallen dotiert werden, beispielsweise Alq₃ mit Lithium. Die elektronische Dotierung ist dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-dotierte organische Schichten); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003 und Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 – 103 offenbart.

Die Kathode (5) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen Ladungsträgern dient. Die Kathode kann jedes Metall oder Nichtmetall sein, das eine geringere Arbeitsfunktion aufweist als die Anode. Geeignete Materialien für die Kathode sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe 1, zum Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe 2, Metallen der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente, umfassend die Seltenerdmetalle und die Lanthanide und Aktinide. Des Weiteren können Metalle wie Aluminium, Indium, Calcium, Barium, Samarium und Magnesium sowie Kombinationen davon eingesetzt werden. Weiterhin können Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.

Die OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten enthalten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2) und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Transport der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinander anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analoger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3) und der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu erleichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen. Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:

- 5 - eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löcher-transportierenden Schicht (2);
- eine Blockschicht für Elektronen und/oder Excitonen zwischen der Löcher-transportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
- eine Blockschicht für Löcher und/oder Excitonen zwischen der Licht-emittierenden
- 10 Schicht (3) und der Elektronen-transportierenden Schicht (4);
- eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (4) und der Kathode (5).

Wie bereits vorstehend erwähnt, ist es jedoch auch möglich, dass die OLED nicht alle

15 der genannten Schichten (1) bis (5) aufweist, zum Beispiel ist eine OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende Schicht) und (5) (Kathode) ebenfalls geeignet, wobei die Funktionen der Schichten (2) (Löcher-transportierende Schicht) und (4) (Elektronen-transportierende Schicht) durch die angrenzenden Schichten übernommen werden. OLEDs, die die Schichten (1), (2), (3) und (5) bzw. die Schichten (1),

20 (3), (4) und (5) aufweisen, sind ebenfalls geeignet.

Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die einzelnen Schichten sowie geeignete OLED-Aufbauten sind dem Fachmann bekannt

25 und z. B. in WO2005/113704 offenbart.

Des Weiteren kann jede der genannten Schichten der erfindungsgemäßen OLED aus zwei oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Des Weiteren ist es möglich, dass einige oder alle der Schichten (1), (2), (3), (4) und (5) oberflächenbehandelt sind, um die

30 Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, eine OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen OLED kann nach dem Fachmann bekannten

35 Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird die OLED durch aufeinander folgende Dampfabscheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas oder Polymerfilme. Zur Dampfabscheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische Verdampfung, Chemical Vapor Deposition und andere. In einem alternativen Verfahren

40 können die organischen Schichten aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten

Lösungsmitteln beschichtet werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungs-
techniken angewendet werden. Zusammensetzungen, die neben dem mindestens ei-
nen erfindungsgemäßen Metallkomplex ein polymeres Material in einer der Schichten
der OLED, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, aufweisen, werden im Allge-
5 meinen mittels lösungsverarbeitenden Verfahren als Schicht aufgebracht.

Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (1) 500
bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (2) 50 bis
1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (3) 10 bis 1000 Å, bevor-
10 zugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (4) 50 bis 1000 Å, bevorzugt
200 bis 800 Å, Kathode (5) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der
Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in der erfindungsgemäßen OLED
und somit das Emissionsspektrum der OLED können durch die relative Dicke jeder
Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht
15 sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone
in der Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen
Schichten in der OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdi-
cken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann
bekannt.

20 Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Metallkomplexe in mindestens einer Schicht der
erfindungsgemäßen OLED, bevorzugt als Emittermolekül in der Licht-emittierenden
Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs, können OLEDs mit hoher Effizienz erhalten
werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Opti-
25 mierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können hoch effi-
ziente Kathoden wie Ca, Ba oder LiF eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue
Löcher-transportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder
eine Erhöhung der Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemä-
ßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in den OLEDs
30 vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um
Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, wor-
in Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt
35 aus stationären und mobilen Bildschirmen. Stationäre Bildschirme sind z. B. Bildschir-
me von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Re-
klametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z. B. Bild-
schirme in Handys, Laptops, Kameras, insbesondere Digitalkameras, Fahrzeugen so-
wie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen.

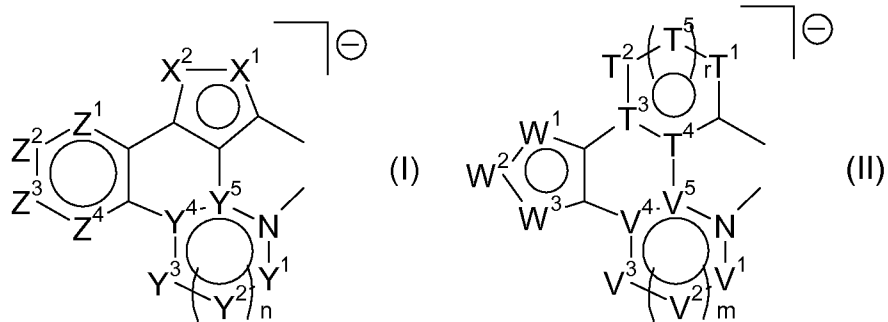
Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Metallkomplexe in diesen inversen OLEDs wiederum in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

5

Patentansprüche

1. Metallkomplex enthaltend mindestens einen Liganden der allgemeinen Formel (I) oder (II)

5



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

10

X^1, X^2

unabhängig voneinander CR^1 , CH, N, S oder O, mit der Bedingung, dass genau eine der Gruppen X^1 oder X^2 S oder O bedeutet;

15

$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Y^1, Y^2, Y^3$

unabhängig voneinander CR^1 , CH oder N; wobei Y^1 oder Y^3 im Falle von $n = 0$ NR^2 , S oder O bedeuten können;

20

Y^4, Y^5

unabhängig voneinander C oder N;

25

W^1, W^2, W^3

unabhängig voneinander CR^1 , CH, N, S oder O, mit der Bedingung, dass im Falle von $r = 0$ genau eine der Gruppen W^1, W^2 oder W^3 S oder O bedeutet und im Falle von $r = 1$ genau eine der Gruppen W^1, W^2 oder W^3 O bedeutet;

30

T^1, T^2, T^5

unabhängig voneinander CR^1 , CH oder N, wobei T^1 oder T^2 im Falle von $r = 0$ des Weiteren NR^2 , S oder O bedeuten können;

T^3, T^4, V^4, V^5

unabhängig voneinander C oder N;

V^1, V^2, V^3

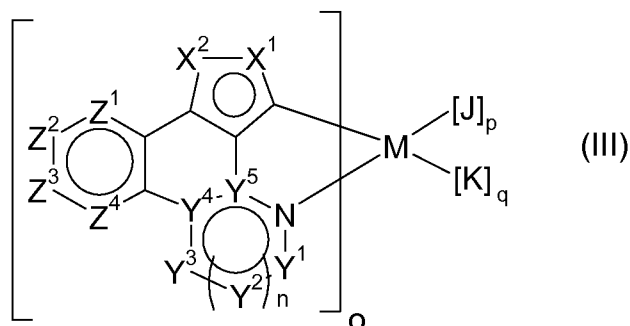
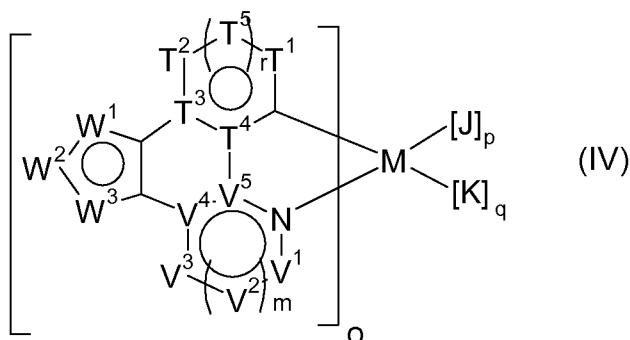
unabhängig voneinander CR^1 , CH oder N; wobei V^1 oder V^3 im Falle von $m = 0$ des Weiteren NR^2 , S oder O bedeuten können;

- 5 R^1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Heterocycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Alkinyl, SiR^3_3 , Halogen, ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung; des Weiteren können zwei Reste R^1 gemeinsam eine Alkylen- oder Arylenbrücke bilden;
- 10
- 15 R^2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl; des Weiteren können zwei Reste R^2 oder ein Rest R^2 und ein Rest R^1 gemeinsam eine Alkylen- oder Arylenbrücke bilden;
- 20 R^3 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl;
- n 0 oder 1, wobei die Gruppe Y^2 bei $n = 0$ nicht vorhanden ist;
- 25 m 0 oder 1, wobei die Gruppe V^2 bei $m = 0$ nicht vorhanden ist;
- r 0 oder 1, wobei die Gruppe T^5 bei $r = 0$ nicht vorhanden ist;
- 30 2. Metallkomplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n in Formel (I) oder m in Formel (II) 0 bedeuten.
3. Metallkomplex nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 35 n 0 bedeutet, und
- entweder
- Y^4 N,
- und/oder
- Y^1 CH;
- und/oder
- 40 Y^3 CR^1

und/oder
 Y^5 C
 bedeuten.

- 5 4. Metallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 Z^1 , Z^2 , Z^3 und Z^4
 unabhängig voneinander CH oder CR^1
 bedeuten.
- 10 5. Metallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 der Ligand der Formel (I) oder (II) insgesamt 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 5, beson-
 ders bevorzugt 3 oder 4 Heteroatome in seinem Grundgerüst aufweist.
- 15 6. Metallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 R^1 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsub-
 stituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes Hete-
 roaryl, SiR^3_3 , F, OR^3 , SR^3 , NR^3_2 , CF_3 oder CN,
- 20 R^2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsub-
 stituiertes oder substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes
 Heteroaryl, oder zwei Reste R^2 oder ein Rest R^2 und ein Rest R^1 können
 gemeinsam eine gegebenenfalls substituierte Alkylen- oder Arylenbrücke
 bilden; und
- 25 R^3 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder un-
 substituiertes oder substituiertes Aryl, unsubstituiertes oder substituiertes
 Heteroaryl
- 30 bedeuten.
7. Metallkomplex nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
 der Metallkomplex die allgemeine Formel (III) oder (IV) aufweist

36



worin die Symbole M, J, K, o, p und q in den Formeln (III) und (IV) unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen aufweisen:

5

M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Ir(III), Pt(II) oder Os(II), besonders bevorzugt Ir(III);

10

J mono- oder dianionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann, bevorzugt bidentater, monoanionischer Ligand;

15

K neutraler, mono- oder bidentater Ligand, der im Allgemeinen nicht photoaktiv ist: bevorzugte Liganden K sind Phosphine, insbesondere Trialkylphosphine, z. B. PEt_3 , PnBu_3 , Triarylphosphine, z. B. PPh_3 ; Phosphonate und Derivate davon, Arsenate und Derivate davon, Phosphite, CO, Nitrile, Amine, Diene, die einen π -Komplex mit M bilden können, z. B. 2,4-Hexadien, η^4 -Cyclooctadien und η^2 -Cyclooctadien (jeweils 1,3 und 1,5), Allyl, Methallyl, Cycloocten, Norbornadien und neutralen Biscarbene;

20

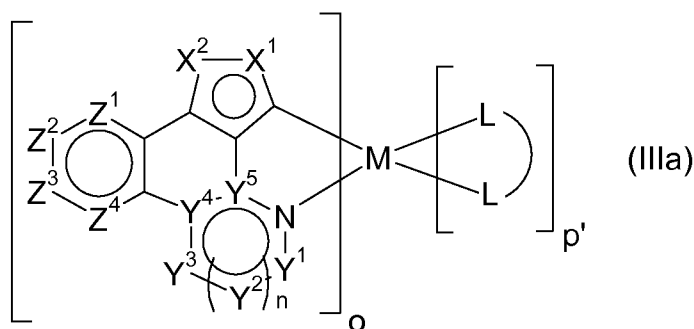
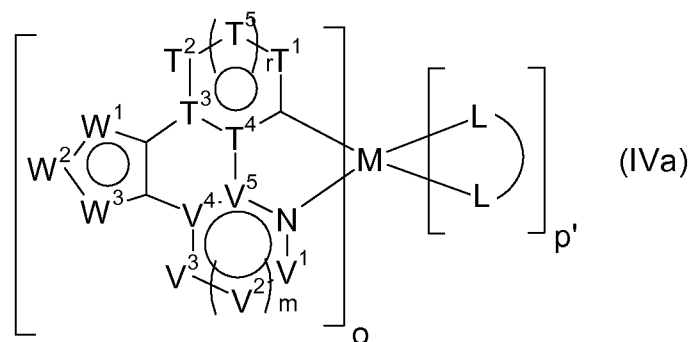
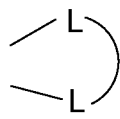
o 1, 2, 3 oder 4; wobei o bevorzugt für M = Ir(III) 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 2 oder 3 und für M = Pt(II) oder Os(II) 1 oder 2 bedeutet;

25

- p 0, 1, 2, 3 oder 4; wobei p bevorzugt für M = Ir(III) 0, 1 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 0 oder 2 und für M = Pt(II) und Os(II) 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 2 für M = Pt(II) und besonders bevorzugt 0 für M = Os(II) bedeutet, wobei p die Zahl der Bindungsstellen zum Metall M bedeutet, d. h., wenn p = 2 ist, kann es sich um zwei monodentate oder einen bidentaten Liganden handeln;
- q 0, 1, 2, 3 oder 4; wobei q bevorzugt für M = Ir(III) 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0; für M = Pt(II) 0 oder 1, besonders bevorzugt 0, und für Os(II) 2 oder 3, besonders bevorzugt 2, bedeutet, wobei q die Zahl der Bindungsstellen zum Metall M bedeutet, d. h., wenn q = 2 ist, kann es sich um zwei monodentate oder einen bidentaten Liganden handeln;

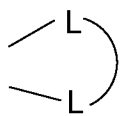
wobei o, p und q von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und der Ladung der Liganden abhängig sind.

8. Metallkomplex nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex die allgemeine Formel (IIIa) oder (IVa) aufweist:



worin die Symbole M, , o und p' in den Formeln (IIIa) und (IVa) unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen aufweisen:

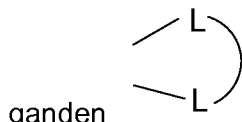
- 5 M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Übergangsmetallen der Gruppe IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Version), in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe; bevorzugt Ir(III) oder Pt(II), besonders bevorzugt Ir(III);



bidentater monoanionischer Ligand;

- 10 o 1, 2, 3, 4; wobei o bevorzugt für M = Ir(III) 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 2 oder 3 und für M = Pt(II) 1 oder 2; bedeutet

- p' 0, 1 oder 2; wobei p' bevorzugt für M = Ir(III) 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1 und für M = Pt(II) 0 oder 1; bedeutet, wobei p' die Zahl der Li-



ganden

bedeutet;

15

wobei o und p' von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms abhängig sind.

- 20 9. Metallkomplex nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass L in dem bidentaten monoanionischen Liganden jeweils unabhängig voneinander ausgewählt ist aus O, N und C; bevorzugt sind monoanionische bidentate Liganden, worin beide Gruppen L O, C oder N bedeuten oder eine Gruppe L O bedeutet und die andere Gruppe L N oder C bedeutet oder eine Gruppe L C bedeutet und die andere Gruppe L N bedeutet; besonders bevorzugt sind die bidentaten monoanionischen
- 25 Liganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetylacetonat, Picolinat, Carbenen, Arylpyridinen und Arylimidazolen und Derivaten der vorstehend genannten Verbindungen.

- 30 10. Metallkomplex nach einem der Ansprüche 8 oder 9, worin bedeuten:

M Ir(III) oder Pt(II), bevorzugt Ir(III);

o für M = Ir(III) 1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3; für M = Pt(II) 1 oder 2;

- 35 p' für M = Ir(III) 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1; für M = Pt(II) 0 oder 1;

wobei die Summe $o + p'$ für $M = \text{Ir(III)}$ 3 und für $M = \text{Pt(II)}$ 2 bedeutet und o mindestens 1 ist.

- 5 11. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens einen Metallkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Metallkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 10 13. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens eine Licht-emittierende Schicht gemäß Anspruch 12.
14. Verwendung von mindestens einem Metallkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in organischen Leuchtdioden.
- 15 15. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen
20 sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen enthaltend mindestens eine organische Leuchtdiode gemäß Anspruch 11 oder 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/057064

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

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, 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	WO 2007/028417 A (UNIV BRAUNSCHWEIG TECH [DE]; JOHANNES HANS-HERMANN [DE]; KOWALSKY WOLF) 15 March 2007 (2007-03-15) page 13 claims 1-21	1-15
A	US 2007/190359 A1 (KNOWLES DAVID B [US] ET AL) 16 August 2007 (2007-08-16) page 41 claims 1-33	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2009

Date of mailing of the international search report

10/09/2009

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

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/057064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007028417 A	15-03-2007	CN 101300264 A	05-11-2008
		EP 1926741 A1	04-06-2008
		WO 2007028822 A1	15-03-2007
		JP 2009507064 T	19-02-2009
		US 2009165846 A1	02-07-2009
<hr/>			
US 2007190359 A1	16-08-2007	NONE	
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/057064

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K11/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K

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

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

EPO-Internal, 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	WO 2007/028417 A (UNIV BRAUNSCHWEIG TECH [DE]; JOHANNES HANS-HERMANN [DE]; KOWALSKY WOLF) 15. März 2007 (2007-03-15) Seite 13 Ansprüche 1-21	1-15
A	US 2007/190359 A1 (KNOWLES DAVID B [US] ET AL) 16. August 2007 (2007-08-16) Seite 41 Ansprüche 1-33	1-15

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E 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 nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Mehdaoui, Imed

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/057064

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007028417 A	15-03-2007	CN 101300264 A	05-11-2008
		EP 1926741 A1	04-06-2008
		WO 2007028822 A1	15-03-2007
		JP 2009507064 T	19-02-2009
		US 2009165846 A1	02-07-2009

US 2007190359 A1	16-08-2007	KEINE	
