

(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
18. Oktober 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/115970 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 15/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053213

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2007 (03.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06112228.9 5. April 2006 (05.04.2006) EP

(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **FUCHS, Evelyn** [DE/DE]; Waldhornstrasse 17, 68199 Mannheim (DE). **EGEN, Martina** [DE/DE]; Heidelberger Strasse 55, 69221 Dossenheim (DE). **KAHLE, Klaus** [DE/DE]; Hugentotenstrasse 40, 67069 Ludwigshafen (DE). **LENNARTZ, Christian** [DE/DE]; Hans-Purrmann-Strasse 24, 67105 Schifferstadt (DE). **MOLT, Oliver** [DE/DE]; Talstrasse 1a, 69493 Hirschberg (DE). **NORD, Simon** [DE/DE]; Marnheimer Weg 9, 67354 Römerberg (DE). **KOWALSKY, Wolfgang** [DE/DE]; Dorothea-Erxleben-Strasse 41b, 38116 Braunschweig (DE). **SCHILDKNECHT, Christian** [DE/DE]; Heimgarten 12, 38112 Braunschweig (DE). **JOHANNES, Hans-Hermann** [DE/DE]; Mörikestrasse 10, 38124 Braunschweig (DE).

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

Veröffentlicht:

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

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

(54) **Title:** HETEROLEPTIC TRANSITION METAL-CARBENE COMPLEXES AND THEIR USE IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES (OLEDs)

(54) **Bezeichnung:** HETEROLEPTISCHE ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE UND DEREN VERWENDUNG IN ORGANISCHEN LEUCHTDIODEN (OLEDs)

(57) **Abstract:** The present invention relates to heteroleptic carbene complexes comprising at least two different carbene ligands, to a process for preparing the heteroleptic carbene complexes, to the use of the heteroleptic carbene complexes in organic light-emitting diodes, to organic light-emitting diodes comprising at least one inventive heteroleptic carbene complex, to a light-emitting layer comprising at least one inventive heteroleptic carbene complex, to 10 organic light-emitting diodes comprising at least one inventive light-emitting layer, and to devices which comprise at least one inventive organic light-emitting diode.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft heteroleptische Carbenkomplexe enthaltend mindestens zwei verschiedene Carbenliganden, ein Verfahren zur Herstellung der heteroleptischen Carbenkomplexe, die Verwendung der heteroleptischen Carbenkomplexe in organischen Leuchtdioden, organische Leuchtdioden enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex, eine Lichtemittierende Schicht, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex, 10 organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode enthalten.



WO 2007/115970 A1

Heteroleptische Übergangsmetall-Carben-Komplexe und deren Verwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs)

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft heteroleptische Carbenkomplexe enthaltend mindestens zwei verschiedene Carbenliganden, ein Verfahren zur Herstellung der heteroleptischen Carbenkomplexe, die Verwendung der heteroleptischen Carbenkomplexe in organischen Leuchtdioden, organische Leuchtdioden enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex, eine Licht-emittierende Schicht, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex, organische Leuchtdioden, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht sowie Vorrichtungen, die mindestens eine erfindungsgemäße organische Leuchtdiode enthalten.

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, zum Beispiel für Anwendungen in Handys, Laptops usw.

Die Grundprinzipien der Funktionsweise von OLEDs sowie geeignete Aufbauten (Schichten) von OLEDs sind zum Beispiel in WO 2005/113704 und der darin zitierten Literatur genannt.

Im Stand der Technik wurden bereits zahlreiche Materialien vorgeschlagen, die bei der Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren.

In WO 2005/019373 ist erstmals die Verwendung von neutralen Übergangsmetallkomplexen, die mindestens einen Carbenliganden enthalten, in OLEDs offenbart. Diese Übergangsmetallkomplexe können gemäß WO 2005/019373 in jeder Schicht eines OLEDs eingesetzt werden, wobei das Ligandgerüst oder Zentralmetall zur Anpassung an gewünschte Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe variiert werden kann. Beispielsweise ist der Einsatz der Übergangsmetallkomplexe in einer Blockschicht für Elektronen, einer Blockschicht für Excitonen, einer Blockschicht für Löcher oder der Licht-emittierenden Schicht des OLEDs möglich, wobei die Übergangsmetallkomplexe bevorzugt als Emittermoleküle in OLEDs eingesetzt werden.

WO 2005/113704 betrifft lumineszierende Verbindungen, die Carbenliganden tragen. Gemäß WO 2005/113704 sind zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit verschiedenen Carbenliganden genannt, wobei die Übergangsmetallkomplexe bevorzugt als phosphoreszierendes Licht-emittierendes Material, besonders bevorzugt als Dotiersubstanz, eingesetzt werden.

Obwohl bereits Verbindungen bekannt sind, die zum Einsatz in OLEDs, insbesondere als Licht-emittierende Substanzen, geeignet sind, ist die Bereitstellung von effizienteren Verbindungen, die technisch einsetzbar sind, wünschenswert. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist unter Elektrolumineszenz sowohl Elektrofluoreszenz als auch Elektrophosphoreszenz zu verstehen.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung von neuartigen Carbenkomplexen, die zum Einsatz in OLEDs geeignet sind. Insbesondere ist die Bereitstellung von Übergangsmetallkomplexen wünschenswert, die Elektrolumineszenz mit guten Effizienzen zeigen. Des Weiteren soll mit den neuartigen Carbenkomplexen ein „Farb-Finetuning“ bei gleichzeitig guter Effizienz ermöglicht werden.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel (I) gelöst



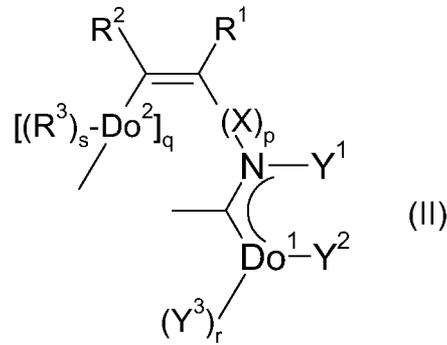
enthaltend mindestens zwei verschiedene Carbenliganden, worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M^1 Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe;

n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 2 ist;

wobei n von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähigkeit sowie von der Ladung der Liganden carben abhängig ist;

carben Carbenligand der allgemeinen Formel (II)



wobei die Symbole in dem Carbenliganden der allgemeinen Formel II die folgenden
5 Bedeutungen aufweisen:

- Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si, be-
vorzugt P, N, O und S;
- 10 Do² Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- r 2, wenn Do¹ C oder Si ist, 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;
- s 2, wenn Do² C ist, 1, wenn Do² N oder P ist und 0, wenn Do² O oder S ist;
- 15 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, He-
teroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-
CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen
(CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein
20 können;
- w 2 bis 10;
- R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;
- 25 p 0 oder 1;
- q 0 oder 1;
- 30 Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Grup-
pe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl-
und Alkenylgruppen;

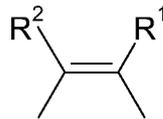
oder

5 Y^1 und Y^2 bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do^1 und dem Stickstoffatom N, die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,

R^1 , R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylreste,

10 oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon 1 bis 5 Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann und der fünf- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Ringen, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen, anelliert sein kann;

25

weiterhin können Y^1 und R^1 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

30 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

35 und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

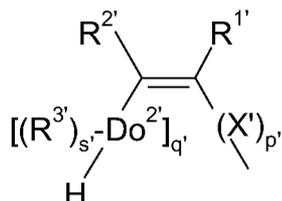
bedeuten;

R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

- 5 dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens 2 Carbenliganden verschiedene Bedeutungen Y^3 aufweisen, wobei Y^3 in mindestens einem ersten Carbenliganden (IIa) die folgende Bedeutung aufweist: Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, wobei, wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, beide Reste Y^3 die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen;
- 10

und

- Y^3 in mindestens einem zweiten Carbenliganden (IIb) die folgende Bedeutung aufweist:
- 15



- wobei Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen, und
- 20

- wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, mindestens einer der beide Resten Y^3 die vorstehend genannte Bedeutung aufweist; der zweite Rest Y^3 kann die vorstehend genannte Bedeutung oder die bezüglich des ersten Carbenliganden für Y^3 genannten Bedeutungen aufweisen;
- 25
- und

- Y^3 in einem dritten oder weiteren Carbenliganden in heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I worin $n > 2$ ist, entweder die in dem ersten Carbenliganden (IIa) genannten Bedeutungen oder die in dem zweiten Carbenliganden (IIb) genannte Bedeutung aufweist;
- 30

- weiterhin können Y^3 und Y^2 in jedem der n Carbenliganden über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:
- 35

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{28}R^{29})_y$, wobei eine oder mehrere nicht benachbar-

te Gruppen ($CR^{28}R^{29}$) durch NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

y 2 bis 10;

5 und

R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{32} , R^{33}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten;

10 Somit handelt es sich bei dem Carbenliganden der allgemeinen Formel II in dem Fall, wenn Do^1 O oder S bedeutet, um einen unsymmetrischen Carbenliganden im Sinne der vorliegenden Anmeldung,.

Die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe der Formel I zeichnen sich
15 somit dadurch aus, dass sie mindestens zwei verschiedene Carbenliganden aufweisen (mindestens einen ersten Carbenliganden IIa und mindestens einen zweiten Carbenliganden IIb). In Abhängigkeit von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms M^1 und von der Zähigkeit sowie von der Ladung der Liganden Carben können neben dem ersten Carbenliganden IIa und dem zweiten Carbenliganden
20 IIb in dem erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex weitere Carbenliganden vorliegen. Die Struktur dieser Carbenliganden kann entweder der Struktur des ersten Carbenliganden IIa oder der Struktur des zweiten Carbenliganden IIb entsprechen, wobei die Substitutionsmuster der einzelnen Carbenliganden unterschiedlich sein können.

25

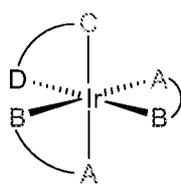
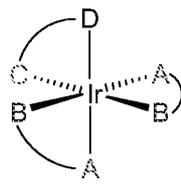
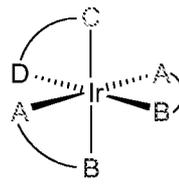
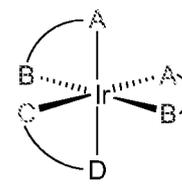
Der erste Carbenligand IIa wird im Folgenden auch als „unsymmetrischer Carbenligand“ bezeichnet, während der zweite Carbenligand IIb als „symmetrischer Carbenligand“ bezeichnet wird. Dabei ist unter einem symmetrischen Carbenliganden im Sinne der vorliegenden Anmeldung nicht zu verstehen, dass der Substituent Y^3 Identität mit
30 der an das N-Atom des in der allgemeinen Formel II dargestellten Carbenliganden gebundenen Gruppe aufweisen muss bzw. Do^1 N sein muss und/oder Y^1 und Y^2 identisch sein müssen oder gemeinsam einen exakt symmetrischen Rest bilden müssen. Die Substitutionsmuster der einzelnen Gruppen können durchaus unterschiedlich sein.

35 Unter einem symmetrischen Carbenliganden im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist ein Carbenligand zu verstehen, worin die Grundstruktur des Substituenten Y^3 mit der Grundstruktur der an das N-Atom in dem Carbenliganden der allgemeinen Formel II gebundenen Gruppe übereinstimmt, wobei die Substitutionsmuster der Gruppen unterschiedlich sein können.

40

Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe, die mindestens einen symmetrischen Carbenliganden (zweiter Carbenligand IIb) und mindestens einen unsymmetrischen Carbenliganden (erster Carbenligand IIa) enthalten, gegenüber entsprechenden Komplexen, die identische Carbenliganden aufweisen, dadurch auszeichnen, dass man durch die unterschiedlichen Liganden (symmetrische und unsymmetrische Carbenliganden in einem Carbenkomplex) eine Feineinstellung der Emissionsfarbe erreichen kann, d. h. eine Mischung der Farben der entsprechenden reinen Carbenkomplexe mit jeweils nur einer Art Ligand, wobei überraschenderweise die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der gemischten Komplexe nicht zwischen den Quantenausbeuten der reinen Komplexe liegen, sondern genauso hoch sind wie die in dem effizienteren der reinen Komplexe. Es wurde somit überraschenderweise gefunden, dass man mit den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I die Emissionsfarbe einstellen kann, ohne eine Verschlechterung der Quantenausbeute in Richtung der Quantenausbeute des weniger effizienten Komplexes.

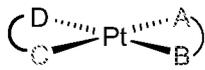
In Abhängigkeit von der Koordinationszahl des eingesetzten Metalls M^1 und der Zahl der eingesetzten Carbenliganden und Nicht-Carbenliganden können verschiedene Isomere der entsprechenden Metallkomplexe bei gleichem Metall M^1 und gleicher Natur der eingesetzten Carbenliganden und Nicht-Carbenliganden vorliegen. Zum Beispiel sind bei Komplexen mit einem Metall M^1 mit der Koordinationszahl 6 (also oktaedrischen Komplexen), zum Beispiel Ir(III)-Komplexen, „fac-mer-Isomere“ (facial/meridional-Isomere) möglich, wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(AB)_2(CD)$, wobei AB und CD bidentate Liganden sind, handelt. Dabei sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung unter „fac-mer-Isomeren“ die im Folgenden dargestellten Isomere zu verstehen:

**fac-Isomer 1****fac-Isomer 2****mer-Isomer 3****mer-Isomer 4**

30

Bei quadratisch planaren Komplexen mit einem Metall M^1 mit der Koordinationszahl 4, zum Beispiel Pt(II)-Komplexen, sind „Isomere“ möglich, wenn es sich um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(AB)(CD)$, wobei AB und CD bidentate Liganden sind, handelt. Dabei sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung unter „Isomeren“ die im Folgenden dargestellten Isomere zu verstehen:

35



Isomer 1



Isomer 2

5

Bei den Symbolen A und B sowie C und D handelt es sich jeweils um eine Bindungsstelle eines Liganden, wobei nur bidentate Liganden vorliegen. Ein bidentater Ligand weist gemäß der vorstehend erwähnten allgemeinen Zusammensetzung eine Gruppe A und eine Gruppe B bzw. eine Gruppe C und eine Gruppe D auf.

10

Dem Fachmann ist grundsätzlich bekannt, was unter cis/trans- bzw. fac-mer-Isomeren zu verstehen ist. Bei Komplexen der Zusammensetzung MA_3B_3 können drei Gruppen der gleichen Art entweder die Ecken einer Oktaederfläche besetzen (faciales Isomer) oder einen Meridian, das heißt zwei der drei Ligandenbindungsstellen sind zueinander trans-ständig (meridionales Isomer). Bezüglich der Definition von cis/trans-Isomeren bzw. fac-mer-Isomeren in oktaedrischen Metallkomplexen siehe zum Beispiel J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neu bearbeitete Auflage, übersetzt und erweitert von Ralf Steudel, Berlin; New York: de Gruyter, 1995, Seiten 575, 576.

20

Bei quadratisch planaren Komplexen bedeutet cis-Isomerie, dass bei Komplexen der Zusammensetzung MA_2B_2 sowohl die beiden Gruppen A als auch die beiden Gruppen B benachbarte Ecken eines Quadrats belegen, während sowohl die beiden Gruppen A als auch die beiden Gruppen B bei der trans-Isomerie jeweils die beiden einander diagonal gegenüber liegenden Ecken eines Quadrats belegen. Bezüglich der Definition von cis/trans-Isomeren in quadratisch planaren Metallkomplexen siehe zum Beispiel J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2., neu bearbeitete Auflage, übersetzt und erweitert von Ralf Steudel, Berlin; New York: de Gruyter, 1995, Seiten 557 bis 559.

30

Im Allgemeinen können die verschiedenen Isomere der Metallkomplexe der Formel I nach dem Fachmann bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Chromatographie, Sublimation oder Kristallisation, getrennt werden.

35

Die vorliegende Erfindung betrifft somit sowohl jeweils die einzelnen Isomere der Carbenkomplexe der Formel I als auch Gemische verschiedener Isomere in jedem beliebigen Mischungsverhältnis.

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe der allgemeinen Formel I ein Metallatom M^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Os, Rh und Pt auf, wobei Os(II), Rh(III), Ir(III) und Pt(II) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ir(III).

5

Die Zahl n der Carbenliganden der allgemeinen Formel II beträgt in den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen der Formel I, worin das Übergangsmetallatom Ir(III) eine Koordinationszahl von 6 aufweist, im Allgemeinen 3, d.h. einen ersten (unsymmetrischen) Carbenliganden (IIa), einen zweiten (symmetrischen) Carbenliganden (IIb) und einen dritten Carbenliganden der allgemeinen Formel II, der entweder symmetrisch oder unsymmetrisch ist.

10

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in Übergangsmetallkomplexen, worin das Übergangsmetallatom Pt(II) eine Koordinationszahl von 4 aufweist, 2, d.h. einen ersten (unsymmetrischen) Carbenliganden (IIa), einen zweiten (symmetrischen) Carbenliganden (IIb).

15

Für die Gruppen Y^1 und Y^2 gilt im Sinne der vorliegenden Anmeldung (sowohl für symmetrische als auch für unsymmetrische Carbenliganden):

20

die Substituenten der Gruppen Y^1 und Y^2 können gemeinsam eine Brücke mit insgesamt zwei bis vier, bevorzugt zwei bis drei Atomen, bilden, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppierung NCD_1 gemeinsam mit dieser Brücke einen fünf- bis siebengliedrigen, bevorzugt fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls zwei - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings – drei Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls Heteroatome, bevorzugt N, enthalten kann, wobei ein fünfgliedriger oder sechsgliedriger aromatischer Ring, der mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert oder unsubstituiert ist, bevorzugt ist, oder der bevorzugte fünfgliedrige oder sechsgliedrige aromatische Ring ist mit weiteren Ringen, die gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten können, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen, anelliert.

25

30

35

Die Gruppe Y^1 kann mit dem Rest R^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

40

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbar-

te Gruppen ($CR^{21}R^{22}$) durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

5 und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten.

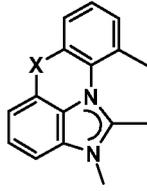
- 10 In dem Fall, dass Y^1 und Y^2 gemeinsam eine Brücke bilden, wobei ein fünf- bis siebengliedriger Ring gebildet wird, kann die verknüpfende Brücke zu dem Rest R^1 direkt mit dem fünf- bis siebengliedrigen Ring verknüpft sein oder an einen Substituenten dieses Rings geknüpft sein, wobei eine direkte Verknüpfung mit dem fünf- bis siebengliedrigen Ring bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist das dem N-Atom (in der allgemeinen Formel II) des fünf- bis siebengliedrigen Rings direkt benachbarte Atom über eine Brücke mit R^1 verknüpft, wenn eine solche Verknüpfung vorliegt (siehe z.B. die nachstehend genannten verbrückten Strukturen). In dem Fall, dass der durch eine gemeinsame Brücke von Y^1 und Y^2 gebildete fünf- bis siebengliedrige Ring mit einem weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring anelliert ist, kann die verknüpfende Brücke mit einem Atom des anellierten Rings verknüpft sein (siehe z.B. die nachstehend genannten verbrückten Strukturen).
- 15
20

Im Folgenden sind bevorzugte verbrückte Strukturen beispielhaft für symmetrische und unsymmetrische Carbenliganden genannt. Die in den dargestellten Ligandsystemen
25 dargestellten Gruppen können z.B. Substituenten tragen oder ein oder mehrere CH-Gruppen in den gezeigten aromatischen Gruppen können durch Heteroatome ersetzt sein. Es ist ebenfalls möglich, dass die Carbenliganden mehrere gleiche oder verschiedene Brücken aufweisen. Die dargestellten Brücken können auch in anderen erfindungsgemäß eingesetzten Ligandsystemen, z.B. in den nachstehend erwähnten
30 Ligandsystemen der Formeln IIaa bis IIae und IIba bis IIbe, vorkommen.

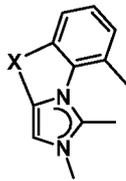
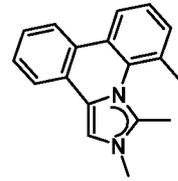
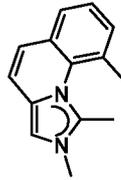
35

40

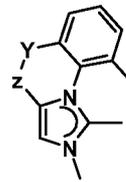
Beispiele für unsymmetrische Carbenliganden mit verbrückten Strukturen:



$X=O, S, SO, SO_2,$
 $CH_2, CMe_2, SiR^{30}R^{31}, NMe$



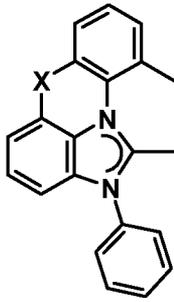
$X=O, S, SO, SO_2,$
 $CH_2, CMe_2, SiR^{30}R^{31}, NMe$



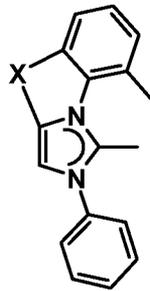
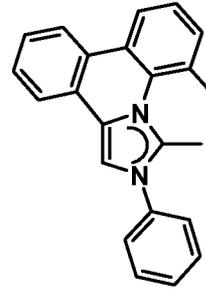
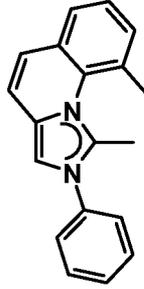
$Y-Z=1x CR^{21}R^{22}$ und $1x O, S,$
 $SO, SO_2, CR^{21}R^{22}, SiR^{30}R^{31}, NR^{18}$
 oder $Y-Z=CO-O, O-CO$

5

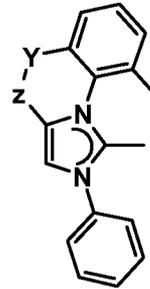
Beispiele für symmetrische Carbenliganden mit verbrückten Strukturen:



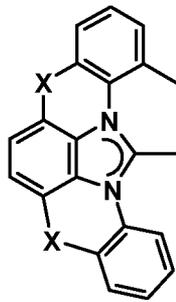
X=O, S, SO, SO₂,
CH₂, CMe₂, SiR³⁰R³¹, NMe



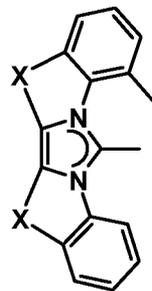
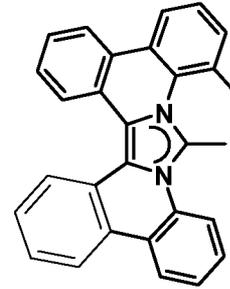
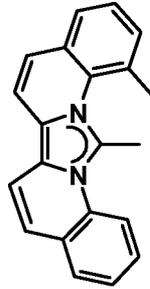
X=O, S, SO, SO₂,
CH₂, CMe₂, SiR³⁰R³¹, NMe



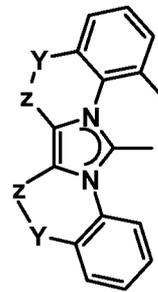
Y-Z=1x CR²¹R²² und 1x O, S,
SO, SO₂, CR²¹R²², SiR³⁰R³¹, NR¹⁸
oder Y-Z=CO-O, O-CO



$X=O, S, SO, SO_2,$
 $CH_2, CMe_2, SiR^{30}R^{31}, NMe$



$X=O, S, SO, SO_2,$
 $CH_2, CMe_2, SiR^{30}R^{31}, NMe$



$Y-Z=1x CR^{21}R^{22}$ und $1x O, S,$
 $SO, SO_2, CR^{21}R^{22}, SiR^{30}R^{31}, NR^{18}$
 oder $Y-Z=CO-O, O-CO$

Die Reste $R^{18}, R^{21}, R^{22}, R^{30}$ und R^{31} wurden bereits vorstehend definiert.

- 5 Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die Begriffe Arylrest oder -gruppe, Heteroarylrest oder -gruppe, Alkylrest oder -gruppe und Alkenylrest oder -gruppe und Alkylrest oder -gruppe die folgenden Bedeutungen:

10 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 C_6 -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 Arylreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, F, Cl, CN, Aryloxy und Alkoxy, Sulfonyl, Heteroaryl. Bevorzugt ist der Arylrest oder die Arylgruppe ein C₆-C₁₈-Arylrest, besonders bevorzugt ein C₆-Arylrest, der gegebenenfalls mit mindestens einem der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C₆-C₁₈-Arylrest, bevorzugt C₆-Arylrest, einen oder zwei der vorstehend genannten Substituenten auf, wobei im Falle eines C₆-Arylrests der eine Substituent in ortho-, meta- oder para-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet ist, und - im Falle von zwei Substituenten - können diese jeweils in meta-Position oder ortho-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet sein oder ein Rest ist in ortho-Position und ein Rest in meta-Position angeordnet oder ein Rest ist in ortho- oder meta-Position angeordnet und der weitere Rest ist in para-Position angeordnet.

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, Thiofphen, Oxazol, Thiazol. 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 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. Dabei sind alle der vorstehend aufgeführten (Hetero-)Arylgruppen geeignet. Besonders bevorzugt sind 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 und iso-Propyl.

40

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
5 Doppelbindungen auf.

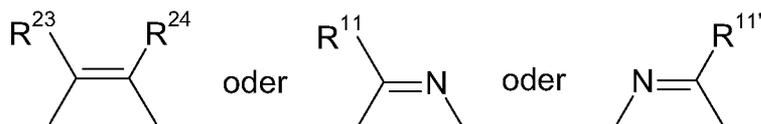
Unter einem Alkynylrest oder einer Alkynylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrests durch eine C-C-Dreifachbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist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

Die Begriffe Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen und Alkenylen haben im Sinne der vorliegenden Anmeldung die bezüglich der Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylreste genannten Bedeutungen mit dem Unterschied, dass die Alkylen-, Arylen-, Heteroarylen-, Alkynylen- und Alkenylengruppen zwei Bindungsstellen zu Atomen des Liganden der Formel II aufweisen.
15

Unter einer aus Y^1 und Y^2 gebildeten Brücke, die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist und die weiteren Atome bevorzugt Stickstoff- oder Kohlenstoffatome sind, wobei die Brücke gesättigt oder bevorzugt ungesättigt sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können, sind bevorzugt die folgenden Gruppen zu verstehen:
20

– Eine Brücke, die zwei Kohlenstoffatome oder ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom aufweist, wobei die Kohlenstoffatome bzw. ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind, so dass die Brücke eine der folgenden Formeln aufweist, wobei die Brücke bevorzugt zwei Kohlenstoffatome aufweist:
25

30



R^{23} , R^{24} , R^{11} und $R^{11'}$ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung,
35 oder

R^{23} und R^{24} bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt 3 bis 5, bevorzugt 4, Atomen, wovon gegebenenfalls 1 bis 5 Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass diese Gruppe einen 5- bis 7-

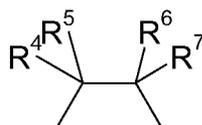
 5 gliedrigen, bevorzugt sechsgliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann. Bevorzugt ist dabei ein sechsgliedriger aromatischer

 10 Ring. Dieser kann mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert oder unsubstituiert sein. Des Weiteren ist es möglich, dass an diesem, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sind. Dabei ist jede denkbare Anellierung möglich. Diese anellierten Reste können wiederum substituiert sein, bevorzugt mit den

 15 in der allgemeinen Definition der Arylreste genannten Resten.

- Eine Brücke, die zwei Kohlenstoffatome aufweist, wobei die Kohlenstoffatome durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, so dass die Brücke die folgende Formel aufweist:

20



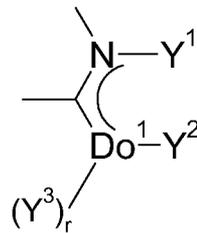
worin R^4 ,
 R^5 , R^6
 25 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung bedeuten, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl.

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

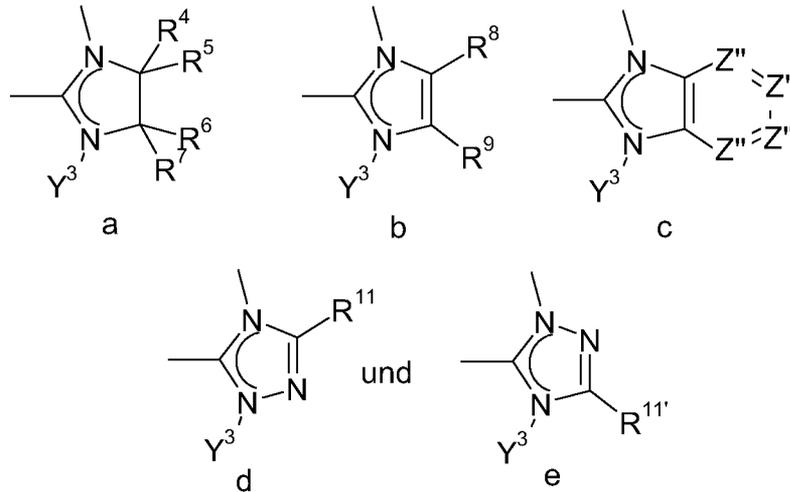
Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufweisen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder

 35 Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste, Aryloxyreste, Carbonylreste, Esterreste, sowohl Oxycarbonyl als auch Carbo-nyloxy, Aminreste, Amidreste, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen,

- 5 CN-Gruppen, Thiogruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäureestergruppen, Boronsäuregruppen, Boronsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen, Phosphonsäureestergruppen, Phosphinreste, Sulfoxidreste, Sulfonylreste, Sulfidreste, Heteroarylreste, Nitrogruppen, OCN, Boranreste, Silylgruppen, Stannatreste, Iminogruppen, Hydrazinreste, Hydrazone, Oximreste, Nitrosogruppen, Diazogruppen, Phosphinoxidgruppen, Hydroxygruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt sind F, Cl, CN, Aryloxy, Alkoxy, Sulfonyl und Heteroaryl.
- 10 Die Gruppierung



- 15 ist sowohl in den symmetrischen Carbenliganden (IIb) als auch in den unsymmetrischen Carbenliganden (IIa) bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

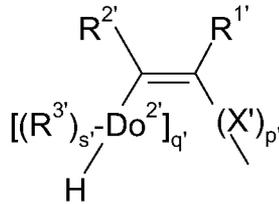


20

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- Z'' unabhängig voneinander CR¹⁰ oder N; bevorzugt sind 0 bis 3 der Gruppen Z'' N, besonders bevorzugt 0 bis 2, ganz besonders bevorzugt 0 oder 1, wobei die übrigen Gruppen Z'' CR¹⁰ bedeuten;
- 5 R⁴, R⁵, R⁶,
R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹
und R^{11'} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl;
- 10 R¹⁰ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R¹⁰ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, oder R¹⁰ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung; wobei bevorzugt mindestens ein Rest R¹⁰ H bedeutet, besonders bevorzugt mindestens zwei Reste R¹⁰ H bedeuten, ganz besonders bevorzugt drei oder vier Reste R¹⁰ H bedeuten;
- 15 weiterhin können R⁴ oder R⁵ in der Gruppierung a, R⁸ in der Gruppierung b, einer der Reste R¹⁰ in der Gruppierung c und R¹¹ in der Gruppierung d mit R¹ über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:
- 20 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei
- 25 x 2 bis 10;
und
- 30 R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R³⁰, R³¹
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
bedeuten, wobei Beispiele betreffend bevorzugt geeignete Brücken vorstehend gezeigt sind;
- 35 Y³ bedeutet in mindestens einem ersten Carbenliganden (IIa) (unsymmetrischer Carbenligand):
Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;
- und
- 40

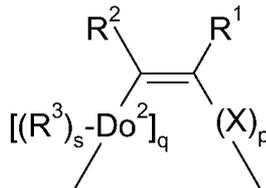
Y³ bedeutet in mindestens einem zweiten Carbenliganden (IIb) (symmetrischer Carbenligand):



5

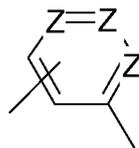
wobei Do^{2'}, q', s', R^{3'}, R^{1'}, R^{2'}, X^{1'} und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do², q, s, R³, R¹, R², X und p aufweisen.

- 10 Die in den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen gegebenenfalls vorhandenen weiteren Carbenliganden (wenn n in den Carbenkomplexen der Formel I > 2 ist) können entweder symmetrisch oder unsymmetrisch sein.
Die Gruppierung



15

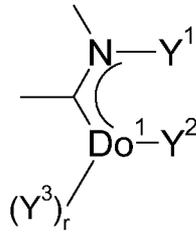
des Carbenliganden der Formel II weist sowohl in den symmetrischen Carbenliganden (IIb) als auch in den unsymmetrischen Carbenliganden (IIa) bevorzugt die Struktur



20

auf, worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 25 Z unabhängig voneinander CR¹² oder N, wobei 0 bis 3 der Symbole Z N bedeuten können, bevorzugt 0 bis 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, und Z in dem Fall, dass 1 Symbol Z N bedeutet, in o-, m- oder p-Position, bevorzugt in o- oder p-Position, zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit der Guppierung



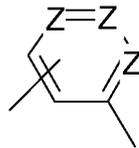
angeordnet sein kann;

5

R^{12} in den Gruppen Z unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl-, Alkenylrest oder jeweils 2 Reste R^{12} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, oder R^{12} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung; bevorzugt

10

H oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;
weiterhin kann die Gruppe der Struktur



15 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit Y^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

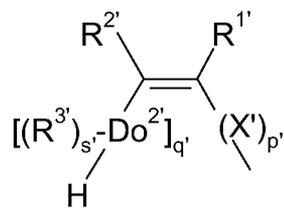
x 2 bis 10;
und
25 R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
bedeuten.

Der Rest Y^3 bedeutet in den unsymmetrischen Carbenliganden (IIa) erfindungsgemäß
30 Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest,

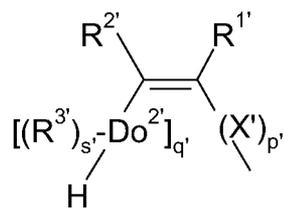
wobei, wenn in den Carbenliganden der allgemeinen Formel II Do¹ C oder Si ist und r 2 bedeutet, beide Reste Y³ die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist Do¹ N und r 1. Bevorzugte Alkyl-, Alkinyl- und Alkenylreste sind vorstehend genannt. Besonders bevorzugt ist der Rest Y³ in den unsymmetrischen Carbenliganden ein Alkylrest, ganz besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert-Butyl, insbesondere besonders bevorzugt Methyl oder iso-Propyl.

Der Rest Y³ bedeutet in den symmetrischen Carbenliganden (IIb) erfindungsgemäß:



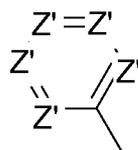
wobei Do^{2'}, q', s', R^{3'}, R^{1'}, R^{2'}, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do², q, s, R³, R¹, R², X und p – die bereits vorstehend definiert sind – aufweisen, und wenn Do¹ C oder Si ist und r 2 bedeutet, mindestens einer der beide Resten Y³ die vorstehend genannten Bedeutungen aufweist; der zweite Rest Y³ kann die vorstehend genannte Bedeutung oder die bezüglich des unsymmetrischen Carbenliganden für Y³ genannten Bedeutungen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist Do¹ N und r 1, d.h. der Rest Y³ weist die vorstehend genannte Bedeutung auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Gruppe



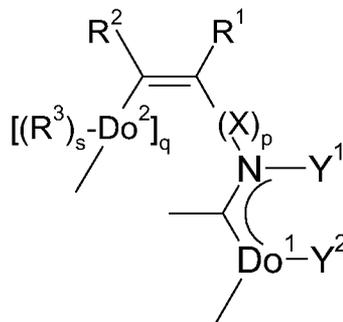
25

in den symmetrischen Carbenliganden die folgende Bedeutung auf:



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 5 Z' unabhängig voneinander CR¹² oder N, wobei 0 bis 5 der Symbole Z' N bedeuten können, bevorzugt 0 bis 4, besonders bevorzugt 0 bis 3, ganz besonders bevorzugt 0 bis 2, insbesondere ganz besonders bevorzugt 0 oder 1, und Z' in dem Fall, dass 1 Symbol Z' N bedeutet, in o-, m- oder p-Position, bevorzugt in o- oder p-Position, zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit der Gruppierung

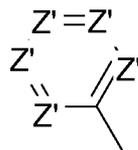


10

angeordnet sein kann;

- 15 R¹² in den Gruppen Z' unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl-, Alkenylrest oder jeweils 2 Reste R¹² bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, oder R¹² bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung; bevorzugt H oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

- 20 weiterhin kann die Gruppe der Struktur



- 25 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R¹² mit Y¹ über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

- Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei
- 30

x 2 bis 10;

und

5 $R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten.

10 Falls in den heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I $n > 2$ ist, z.B. $n = 3$ für $M^1 = Ir(III)$, kann der weitere Rest bzw. können die weiteren Reste Y^3 entweder die bezüglich des ersten (unsymmetrischen) Carbenliganden (IIa) genannten Bedeutungen oder die bezüglich des zweiten (symmetrischen) Carbenliganden (IIb) genannte Bedeutung aufweisen.

15 Weiterhin können Y^3 und Y^2 in jedem der n Carbenliganden der allgemeinen Formel II über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

20 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{28}R^{29})_y$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{28}R^{29})$ durch NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

y 2 bis 10;

25 und

$R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{32}, R^{33}$

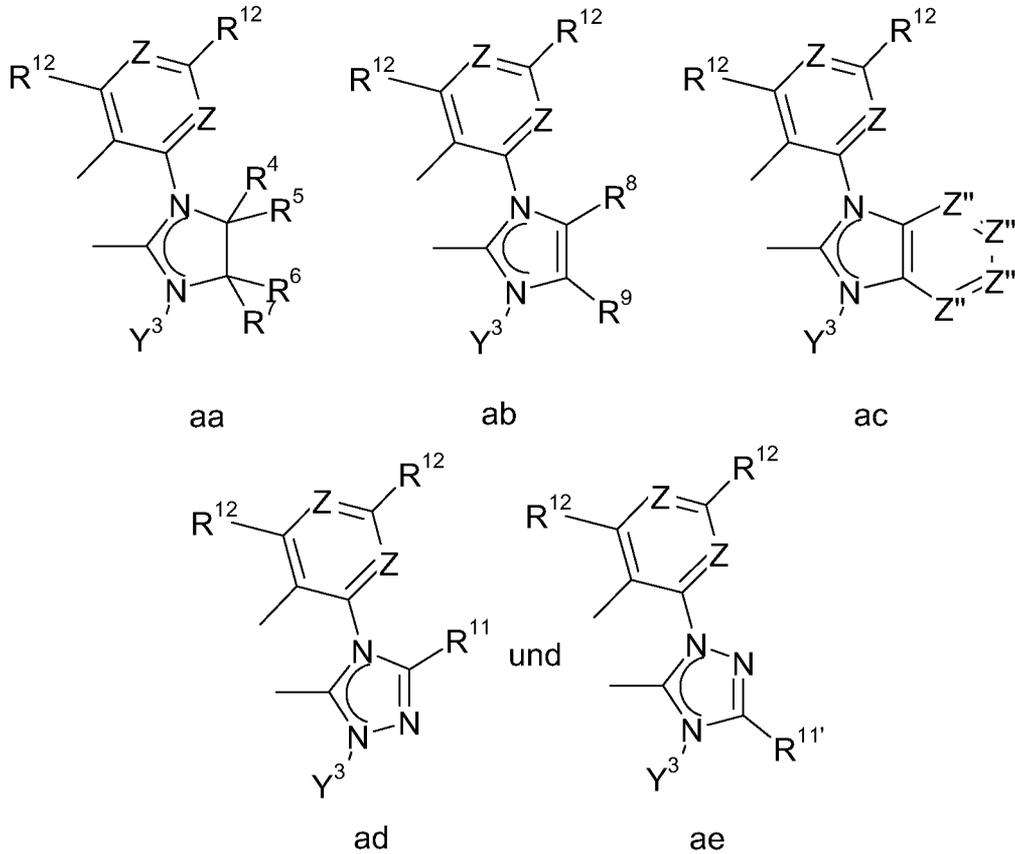
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten.

30 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung heteroleptische Carbenkomplexe der Formel I, worin der mindestens eine erste (unsymmetrische) Carbenligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

35

40



5

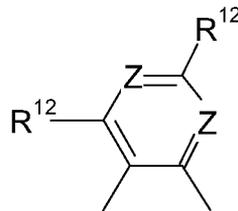
worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- Z gleich oder verschieden CR¹² oder N;
- 10 Z'' gleich oder verschieden CR¹⁰ oder N;
- R¹² unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹² bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;
- 15
- R⁴, R⁵, R⁶,
 R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹
 und R^{11'} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Rest mit
- 20 Donor- oder Akzeptorwirkung;

R^{10} in den Gruppen Z'' unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

5

weiterhin kann die Gruppe der Struktur

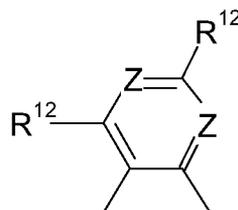


10 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit R^4 oder R^5 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind, in der Gruppierung aa, R^8 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist, in der Gruppierung ab, einen der Reste R^{10} oder einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist, in der Gruppierung ac und R^{11} oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist, in der Gruppierung ad über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;
und
25 R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl bedeuten;
wobei in den Fällen, worin die Gruppe der Struktur



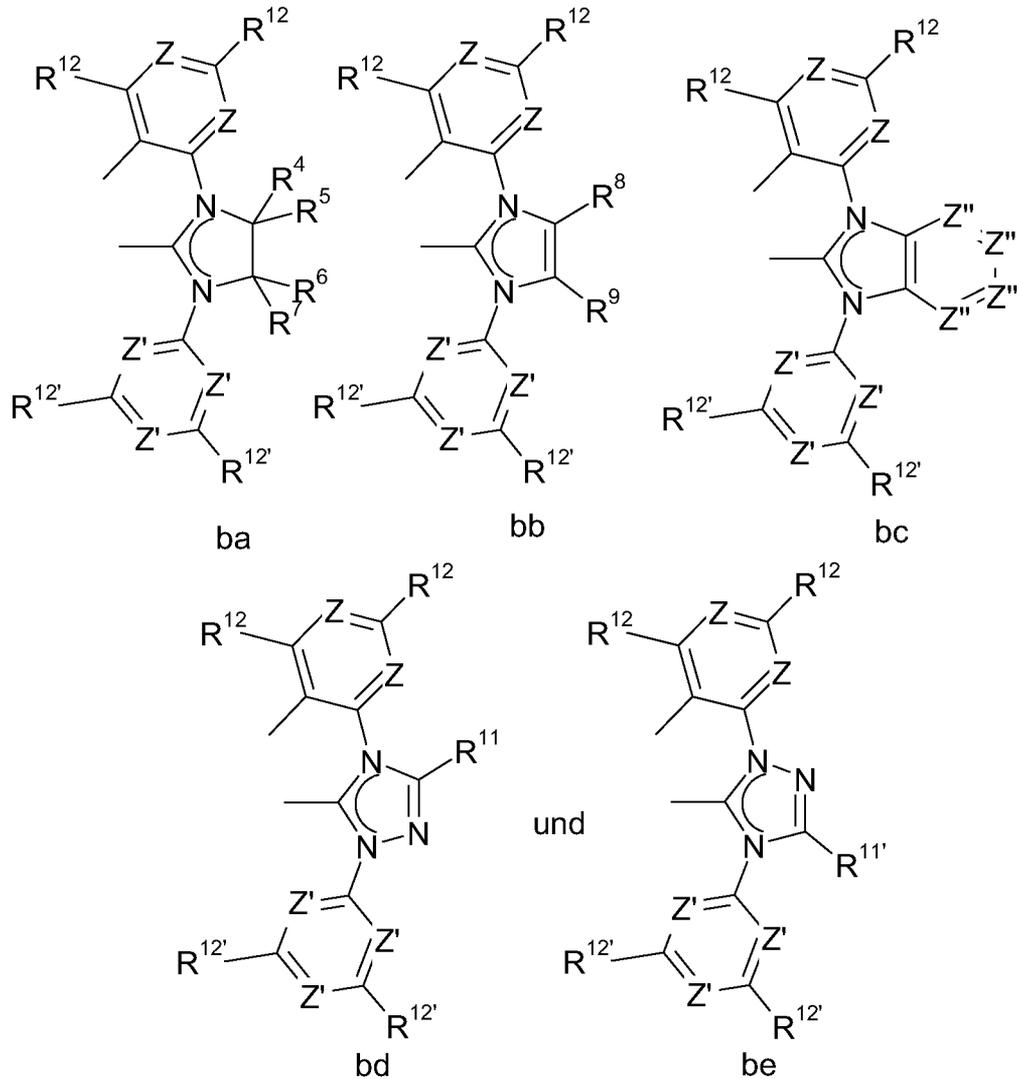
30

über eine Brücke mit dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁴ und R⁵ verknüpft sind (Gruppierung aa), dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁸ verknüpft ist (Gruppierung ab), einem der Kohlenstoffatome, mit dem R¹⁰ verknüpft ist (Gruppierung ac) oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R¹¹ verknüpft ist (Gruppierung ad), verknüpft ist, der jeweilige Rest R⁴ oder R⁵, R⁸, einer der Reste R¹⁰ oder R¹¹ durch eine Bindung zu der Brücke ersetzt ist;

Y³ ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung heteroleptische Carbenkomplexe der Formel I, worin der mindestens eine zweite (symmetrische) Carbenligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

15



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

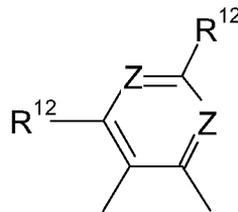
- 5 Z gleich oder verschieden CR^{12} oder N;
 Z' gleich oder verschieden $CR^{12'}$ oder N;
 Z'' gleich oder verschieden CR^{10} oder N;

- 10 R^{12} , $R^{12'}$ gleich oder verschieden jeweils unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bzw. $R^{12'}$ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{12} bzw. $R^{12'}$ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

- 15 R^4 , R^5 , R^6 ,
 R^7 , R^8 , R^9 , R^{11}
 und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

- 20 R^{10} in den Gruppen Z'' unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

- 25 weiterhin kann die Gruppe der Struktur



- 30 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit R^4 oder R^5 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind, in der Gruppierung ba, R^8 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist, in der Gruppierung bb, einen der Reste R^{10} oder einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist, in der Gruppierung bc und R^{11} oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist, in der Gruppierung bd über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

35

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

5

x 2 bis 10;

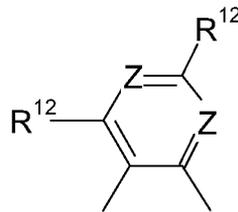
und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

10 bedeuten;

wobei in den Fällen, worin die Gruppe der Struktur



15 über eine Brücke mit dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind (Gruppierung ba), dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist (Gruppierung bb), einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist (Gruppierung bc) oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist (Gruppierung bd), verknüpft ist, der jeweilige Rest R^4 oder R^5 , R^8 , einer der Reste R^{10} oder R^{11} durch eine Bindung zu der Brücke ersetzt ist.

20

Ganz besonders bevorzugt sind heteroleptische Carbenkomplexe der Formel I, die mindestens einen ersten (unsymmetrischen) Carbenliganden gemäß der vorstehend erwähnten ganz besonders bevorzugten Ausführungsform und mindestens einen zweiten (symmetrischen) Carbenliganden gemäß der vorstehenden weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten. Wenn n in den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen der Formel I > 2 ist, ist der eine bzw. sind die mehreren weitere(n) Carbenligand(en) in einer weiter bevorzugten Ausführungsform ebenfalls entweder symmetrische oder unsymmetrische Carbenkomplexe gemäß den vorstehend genannten ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen.

25

30

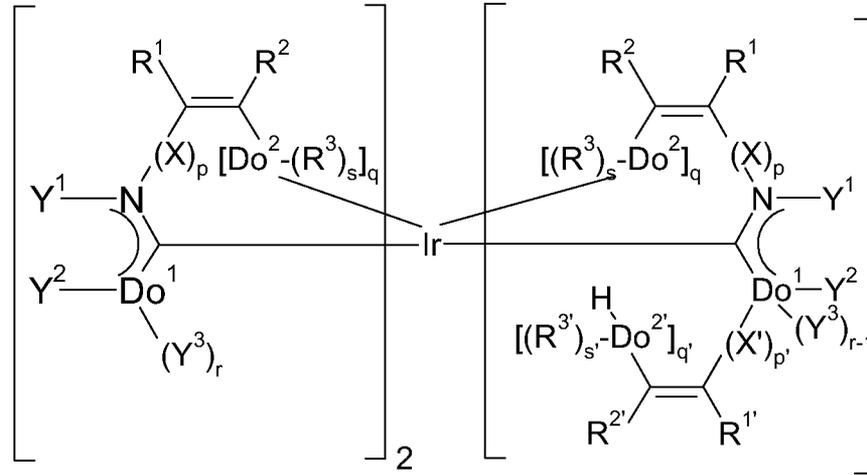
Das Metallatom M^1 ist in den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend

35

aus Ir, Os, Rh und Pt, wobei Os(II), Rh(III), Ir(III) und Pt(II) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ir(III). Ganz besonders bevorzugt sind heteroleptische Carbenkomplexe, worin M^1 Ir(III) und n 3 ist.

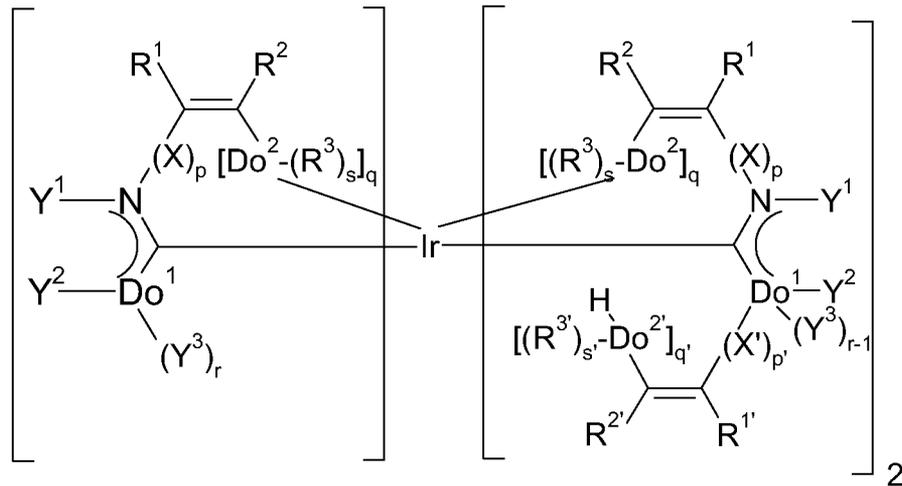
5

Die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe weisen somit in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform die Formeln (Ii) und (Iii) auf:



(Ii)

10

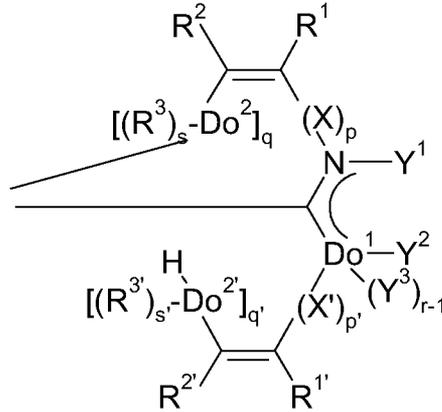


(Iii)

wobei die Symbole in den Carbenkomplexen der allgemeinen Formeln (Ii) und (Iii) die folgenden Bedeutungen aufweisen:

15

Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si, bevorzugt P, N, O und S; wobei in dem Carbenliganden



5

Do¹ nicht O oder S bedeutet;

Do², Do^{2'}

10 unabhängig voneinander Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;

r 2, wenn Do¹ C oder Si ist, 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;

15 s, s' 2, wenn Do² oder Do^{2'} C ist, 1, wenn Do² oder Do^{2'} N oder P ist und 0, wenn Do² oder Do^{2'} O oder S ist;

X, X' unabhängig voneinander Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können;

25 w 2 bis 10;

R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷

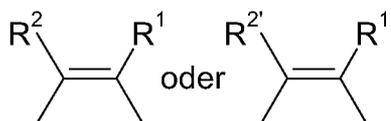
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;

p, p' unabhängig voneinander 0 oder 1;

30

q, q' unabhängig voneinander 0 oder 1;

- Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylgruppen;
oder
- 5 Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do¹ und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,
- 10 R¹, R²,
R^{1'}, R^{2'} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylreste,
oder
- 15 R¹ und R² bzw. R^{1'} und R^{2'} bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon 1 bis 5 Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



- 20 einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann und der fünf- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Ringen, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen, anelliert sein kann;
- 25
- 30 weiterhin können Y¹ und R¹ bzw. Y² und R^{1'} über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:
- Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-
- 35 CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

und

$R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$

5 H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
bedeuten;

R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

10 Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

weiterhin können Y^3 und Y^2 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

15 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynilen, Alkenylen, NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{28}R^{29})_y$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{28}R^{29})$ durch NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

20 y 2 bis 10;

und

$R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{32}, R^{33}$

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten;

25

wobei die Reste, Gruppen und Indizes $R^1, R^2, Y^1, Y^2, Do^1, Do^2, Y^3, X, R^3, p, q, r, s, R^1, R^2, Do^2, R^3, p', q', s'$ in den verschiedenen Carbenliganden jeweils gleich oder verschieden sein können.

30 Somit betrifft eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung heteroleptische Ir(III)-Carbenkomplexe der Formel (Ii), die zwei unsymmetrische und einen symmetrischen Carbenliganden aufweisen, und eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung heteroleptische Ir(III)-Carbenkomplexe der Formel (Iii), die zwei symmetrische und einen unsymmetrischen Carbenliganden aufweisen. Die zwei unsymmetrischen
35 Carbenliganden in den Carbenkomplexen der Formel (Ii) und die zwei symmetrischen Carbenliganden in den Carbenkomplexen der Formel (Iii) können jeweils gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind die zwei unsymmetrischen Carbenliganden in den Carbenkomplexen der Formel (Ii) und die zwei symmetrischen Carbenliganden in den

40

Carbenkomplexen der Formel (Iii) jeweils gleich. Bevorzugte und ganz besonders bevorzugte symmetrische und bevorzugte und ganz besonders bevorzugte unsymmetrische Carbenliganden sind vorstehend genannt.

5

Ganz besonders bevorzugte Ligandkombinationen der in den heteroleptischen Carbenkomplexen der Formeln Ii und Iii (M^1 Ir(III) und n 3) ganz besonders bevorzugt eingesetzten unsymmetrischen Liganden aa bis ae und symmetrischen Liganden ba bis be sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt:

10

<i>unsymmetrischer Carbenligand</i>	<i>symmetrischer Carbenligand</i>				
	ba	bb	bc	bd	be
aa	+ ¹⁾	+	+	+	+
ab	+	+	+	+	+
ac	+	+	+	+	+
ad	+	+	+	+	+
ae	+	+	+	+	+

1) „+“ bedeutet mögliche Kombination von symmetrischen und unsymmetrischen Carbenliganden

15 In den Carbenkomplexen der Formel Ii beträgt die Zahl der unsymmetrischen Liganden aa bis ae 2 und die Zahl der symmetrischen Liganden ba bis be 1, und in den Carbenkomplexen der Formel Iii beträgt die Zahl der unsymmetrischen Liganden aa bis ae 1 und die Zahl der symmetrischen Liganden ba bis be 2. Insbesondere ganz besonders bevorzugt sind die folgenden Ligandkombinationen: unsymmetrischer Carbenligand: ab
 20 - symmetrischer Carbenligand: bb; unsymmetrischer Carbenligand: ab - symmetrischer Carbenligand: bc; unsymmetrischer Carbenligand: ac – symmetrischer Carbenligand: bb; unsymmetrischer Carbenligand: ac – symmetrischer Carbenligand: bc.

25 Besonders bevorzugt sind heteroleptische Carbenkomplexe der Formel Ii, die zwei unsymmetrische und einen symmetrischen Carbenliganden der Formel II aufweisen.

Die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe der Formel I können grundsätzlich analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe
 30 der Formel I mindestens zwei verschiedene Carbenliganden tragen. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Carbenkomplexen sind zum Beispiel in den Übersichtsartikeln

W. A. Hermann et al., *Advances in Organometallic Chemistry*, 2001 Vol. 48, 1 bis 69,
 W. A. Hermann et al., *Angew. Chem.* 1997, 109, 2256 bis 2282 und G. Bertrand et al.
 5 *Chem. Rev.* 2000, 100, 39 bis 91 und der darin zitierten Literatur aufgeführt, sowie in
 WO 2005/113704, WO 2005/019373 und in der nicht vorveröffentlichten europäischen
 Anmeldung mit dem Aktenzeichen EP 06 101 109.4.

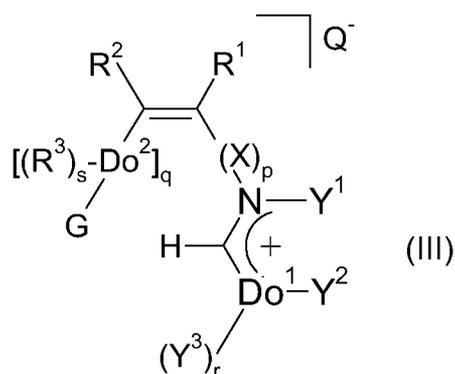
In einer Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carben-
 10 komplexe der Formel I durch Deprotonierung von den Carbenliganden entsprechenden
 Ligandvorläufern und anschließende Umsetzung mit geeigneten, das gewünschte Me-
 tall enthaltenden, Metallkomplexen hergestellt.

Geeignete Ligandvorläufer der symmetrischen und unsymmetrischen Carbenliganden
 15 sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt handelt es sich um kationische Vorstufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren
 zur Herstellung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe der allge-
 meinen Formel I, wobei die Herstellung den folgenden Schritt umfasst:

20

Umsetzung von mindestens 2 Ligandvorläufern der allgemeinen Formel (III)



25 worin

Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF_4^- ,
 BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- ;

und

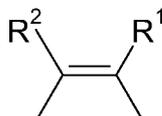
G wenn $Do^2 = C$ ist oder $q = 0$ ist, H bedeutet, und
 30 wenn $Do^2 = N, S, O$ oder P ist, H oder ein freies Elektronenpaar des Hetero-
 atoms bedeutet;

bedeuten, und
die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III die folgenden
Bedeutungen aufweisen:

- 5 Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si,
bevorzugt P, N, O und S;
- Do² Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- 10 r 2, wenn Do¹ C oder Si ist, 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S
ist;
- s 2, wenn Do² C ist, 1, wenn Do² N oder P ist und 0, wenn Do² O oder S ist;
- 15 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen,
Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-
O, O-CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Grup-
pen (CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO er-
setzt sein können;
- 20 w 2 bis 10;
- R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;
- 25 p 0 oder 1;
- q 0 oder 1;
- 30 Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige
Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-,
Alkynyl- und Alkenylgruppen;
oder
Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do¹ und
dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindes-
tens eines ein Kohlenstoffatom ist,
- 35 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder
Alkenylreste,
oder

40

R¹ und R² bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon 1 bis 5 Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



5

einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann und der fünf- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Ringen, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen, anelliert sein kann;

10

15 weiterhin können Y¹ und R¹ über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

20

x 2 bis 10;

und

25 R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R³⁰, R³¹

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

bedeuten;

30

R³ Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

wobei

die mindestens 2 Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III verschiedene Bedeutungen Y³ aufweisen,

wobei

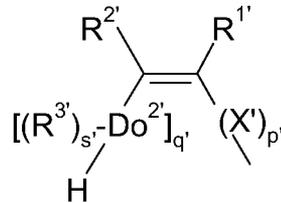
35 Y³ in mindestens einem ersten Ligandvorläufer (IIIa) die folgende Bedeutung aufweist: Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest,

wobei, wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, beide Reste Y^3 die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen;

und

5

Y^3 in mindestens einem zweiten Ligandvorläufer (IIIb) die folgende Bedeutung aufweist:



10 wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X^1 und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen, und

wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, mindestens einer der beide Resten Y^3 die vorstehend genannte Bedeutung aufweist; der zweite Rest Y^3 kann die vorstehend
15 genannte Bedeutung oder die bezüglich des ersten Ligandvorläufers für Y^3 genannten Bedeutungen aufweisen;

mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , wobei M^1 die folgenden Bedeutungen aufweist:

20

M^1 Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe.

25

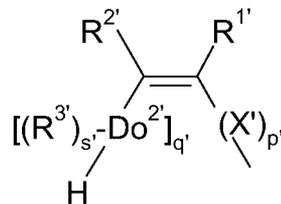
Bevorzugt wird als Metall M^1 Ir, besonders bevorzugt Ir(I) oder Ir(III) eingesetzt.

Bevorzugte Definitionen für Do^1 , Y^1 , Y^2 , Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p und Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X^1 und p' in den Ligandvorläufern der allgemeinen Formel III sind die bezüglich der Carbenliganden der allgemeinen Formel II genannten Definitionen. Bevorzugte Ligandvorläufer der Formel III entsprechen den bevorzugten symmetrischen (IIb) und unsymmetrischen (IIa) Carbenliganden.
30

35

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind unter unsymmetrischen Ligandvorläufern (IIIa) (entsprechend unsymmetrischen Carbenliganden) solche Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III zu verstehen, worin Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest bedeutet, wobei, wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, beide Reste Y^3 die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

Unter symmetrischen Ligandvorläufern (IIIb) (entsprechend symmetrischen Carbenliganden) sind solche Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III zu verstehen, worin Y^3 die folgende Bedeutung aufweist:



10

wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X^1 und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen, und

15 wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, mindestens einer der beide Resten Y^3 die vorstehend genannte Bedeutung aufweist; der zweite Rest Y^3 kann die vorstehend genannte Bedeutung oder die bezüglich des ersten Ligandvorläufers für Y^3 genannten Bedeutungen aufweisen.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe ist grundsätzlich durch gleichzeitige Umsetzung von symmetrischen und unsymmetrischen Ligandvorläufern der allgemeinen Formel III mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 möglich („Eintopfverfahren“) oder durch sequentielle Umsetzung. Die sequentielle Umsetzung kann entweder durch Umsetzung des Metallkomplexes mit
 25 einem symmetrischen Ligandvorläufer (IIIb) in einem ersten Schritt erfolgen, wobei zunächst als Zwischenstufe ein Carbenkomplex, der mindestens einen symmetrischen Carbenliganden entweder der allgemeinen Formel IIb oder als nicht-cyclometallierte Form und mindestens eine weitere Koordinationsmöglichkeit (wobei die weitere Koordinationsmöglichkeit entweder durch eine freie Koordinationsstelle am Metall M^1 oder
 30 durch die Verdrängung anderer Liganden vorliegt) für mindestens einen weiteren bidentaten Carbenliganden aufweist, gebildet wird, oder durch Umsetzung des Metallkomplexes mit einem unsymmetrischen Ligandvorläufer (IIIa) in einem ersten Schritt, wobei zunächst als Zwischenstufe ein Carbenkomplex, der mindestens einen unsymmetrischen Carbenliganden entweder der allgemeinen Formel IIa oder als nicht-cyclometallierte Form und mindestens eine weitere Koordinationsmöglichkeit (wobei
 35 die weitere Koordinationsmöglichkeit entweder durch eine freie Koordinationsstelle am

Metall M^1 oder durch die Verdrängung anderer Liganden vorliegt) für mindestens einen weiteren bidentaten Carbenliganden aufweist, gebildet wird. In einem auf den ersten Schritt folgenden zweiten Schritt erfolgt eine Umsetzung des jeweiligen im ersten Schritt erhaltenen Carbenkomplexes mit einem unsymmetrischen Carbenliganden (wenn im ersten Schritt ein symmetrischer Carbenligand eingesetzt wurde) bzw. mit einem symmetrischen Carbenliganden (wenn im ersten Schritt ein unsymmetrischer Carbenligand eingesetzt wurde).

In dem besonders bevorzugten Fall, dass das Metall M^1 in den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen der Formel I Ir(III) mit einer Koordinationszahl von 6 ist, ergeben sich bei einer sequentiellen Umsetzung z.B. die folgenden besonders bevorzugten Möglichkeiten:

- (ia) *Carbenkomplex der allgemeinen Formel Ii*
- 15 (iaa) Umsetzung eines Metallkomplexes enthaltend mindestens ein Metall M^1 , worin das mindestens eine Metall M^1 Ir ist, mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens doppelt stöchiometrischen Menge eines unsymmetrischen Ligandvorläufers (II-1a), wobei ein Di-Carbenkomplex gebildet wird, der zwei unsymmetrische Carbenliganden und eine weitere Koordinationsstelle für einen weiteren bidentaten Carbenliganden aufweist, und
- 20 (iab) anschließende Umsetzung des erhaltenen Di-Carbenkomplexes mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens stöchiometrischen Menge eines symmetrischen Ligandvorläufers (IIIb), wobei ein heteroleptischer Ir-Carbenkomplex der allgemeinen Formel Ii erhalten wird.
- 25
- (ib) *Carbenkomplex der allgemeinen Formel Ii*
- (iba) Umsetzung eines Metallkomplexes enthaltend mindestens ein Metall M^1 , worin das mindestens eine Metall M^1 Ir ist, mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens stöchiometrischen Menge eines symmetrischen Ligandvorläufers (IIIb), wobei ein Mono-Carbenkomplex gebildet wird, der einen symmetrischen Carbenliganden und zwei weitere Koordinationsstellen für zwei weitere bidentate Carbenliganden aufweist, und
- 30
- (ibb) anschließende Umsetzung des erhaltenen Mono-Carbenkomplexes mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens doppelt stöchiometrischen Menge eines unsymmetrischen Ligandvorläufers (IIIa), wobei ein heteroleptischer Ir-Carbenkomplex der allgemeinen Formel Ii erhalten wird.
- 35
- 40 (iia) *Carbenkomplex der allgemeinen Formel Iii*

- 5 (iiaa) Umsetzung eines Metallkomplexes enthaltend mindestens ein Metall $M^{1'}$, worin das mindestens eine Metall $M^{1'}$ Ir ist, mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens doppelt stöchiometrischen Menge eines symmetrischen Ligandvorläufers (IIIb), wobei ein Di-Carbenkomplex gebildet wird, der zwei symmetrische Carbenliganden und eine weitere Koordinationsstelle für einen weiteren bidentaten Carbenliganden aufweist, und
- 10 (iiab) anschließende Umsetzung des erhaltenen Di-Carbenkomplexes mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens stöchiometrischen Menge eines unsymmetrischen Ligandvorläufers (IIIa), wobei ein heteroleptischer Ir-Carbenkomplex der allgemeinen Formel Iii erhalten wird.
- (iib) *Carbenkomplex der allgemeinen Formel Iii*
- 15 (iiba) Umsetzung eines Metallkomplexes enthaltend mindestens ein Metall $M^{1'}$, worin das mindestens eine Metall $M^{1'}$ Ir ist, mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens stöchiometrischen Menge eines unsymmetrischen Ligandvorläufers (IIIa), wobei ein Mono-Carbenkomplex gebildet wird, der einen unsymmetrischen Carbenliganden und zwei weitere Koordinationsstellen für zwei weitere bidentate Carbenliganden aufweist, und
- 20 (iibb) anschließende Umsetzung des erhaltenen Mono-Carbenkomplexes mit einer im Verhältnis zu Ir mindestens doppelt stöchiometrischen Menge eines symmetrischen Ligandvorläufers (IIIb), wobei ein heteroleptischer Ir-Carbenkomplex der allgemeinen Formel Iii erhalten wird.

25 In den in den Schritten (iaa), (iba), (iiaa) und (iiba) gebildeten Zwischenstufen können die jeweiligen Carbenliganden entweder in cyclometallierter Form oder in nicht cyclometallierter Form vorliegen.

Die vorstehend erwähnten Mono- und Di-Carbenkomplexe können ggf. isoliert werden oder „in situ“, d.h. ohne Aufarbeitung, mit dem weiteren Carbenliganden umgesetzt werden.

30 Die Herstellung der Ligandvorläufer der Formel III erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z.B. in WO 2005/019373 und der darin zitierten Literatur, z.B. Organic Letters, 1999, 1, 953-956; Angewandte Chemie, 2000, 112, 1672-1674 genannt. Weitere geeignete Verfahren sind z.B. in T. Weskamp et al., J. Organometal. Chem. 2000, 600, 12-22; G. Xu et al., Org. Lett. 2005, 7, 4605-4608; V. Lavallo et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5705-5709 genannt. Einige der geeigneten Ligandvorläufer sind kommerziell erhältlich.

40 Bei dem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall $M^{1'}$ handelt es sich um einen Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevor-

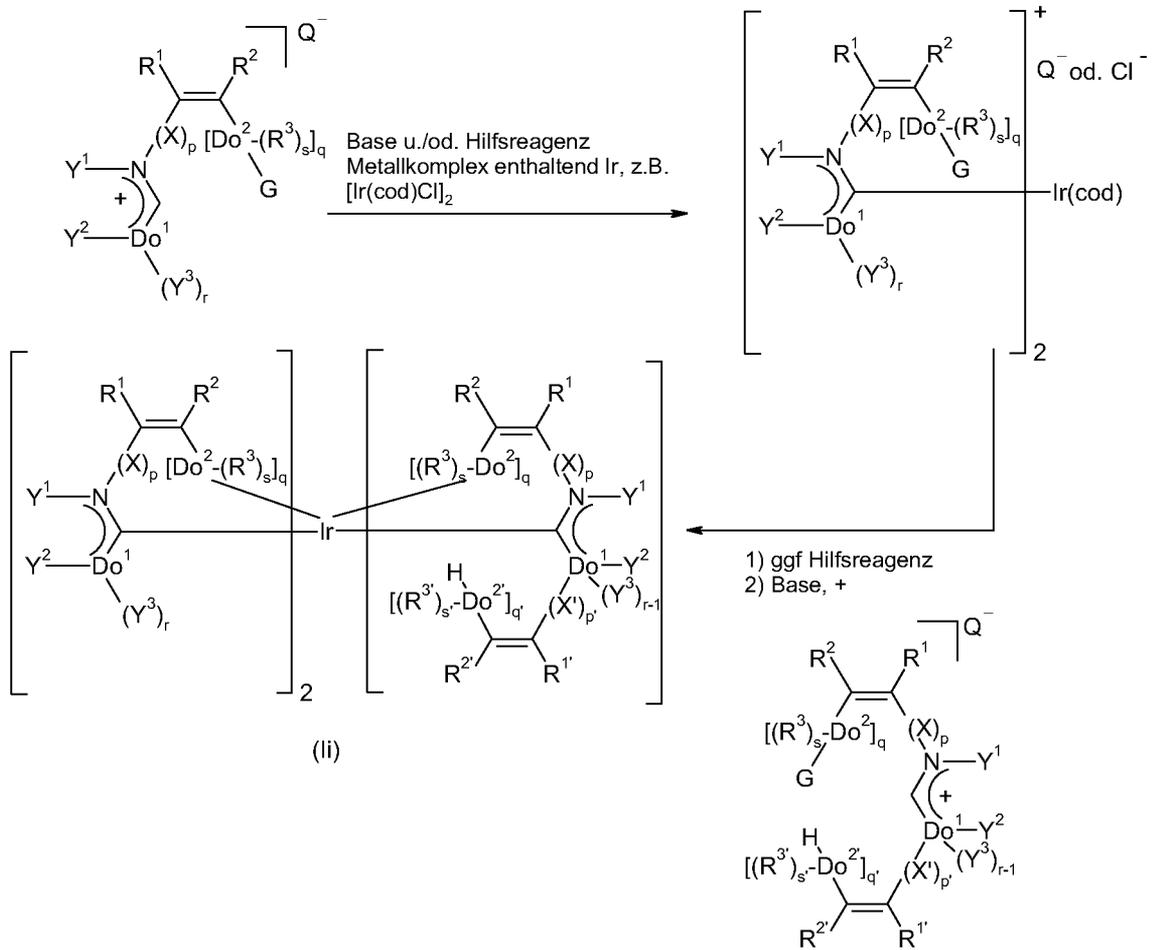
zugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, ganz besonders bevorzugt Ir, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe, bevorzugt Ir(I) oder Ir(III). Geeignete Metallkomplexe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind Pt(cod)Cl₂, 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 n H₂O, Rh(acac)₃, [Os(CO)₃I]₂, [Os₃(CO)₁₂], OsH₄(PPh₃)₃, Cp₂Os, Cp*₂Os, H₂OsCl₆ x 6H₂O, OsCl₃ x H₂O), sowie [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂, [(μ-Cl)Ir(η²-coe)₂]₂, Ir(acac)₃, IrCl₃ x n H₂O, (tht)₃IrCl₃, Ir(η³-Allyl)₃, Ir(η³-Methallyl)₃, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten. Die Metallkomplexe können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden bzw. sind kommerziell erhältlich.

Bei der Herstellung von Iridium(III)-Komplexen der allgemeinen Formel I (M¹ in Formel I ist Ir), die gemäß der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt sind, können die vorstehend genannten Iridium(I)- oder (III)-Komplexe eingesetzt werden, insbesondere [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂, [(μ-Cl)Ir(η²-coe)₂]₂, Ir(acac)₃, IrCl₃ x n H₂O, (tht)₃IrCl₃, Ir(η³-Allyl)₃, Ir(η³-Methallyl)₃, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten.

Im Anschluss an die Umsetzung wird der erfindungsgemäße heteroleptische Carbenkomplex nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgearbeitet und ggf. gereinigt. Üblicherweise erfolgen die Aufarbeitung und Reinigung durch Extraktion, Säulenchromatographie und/oder Umkristallisation gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren.

Im Folgenden ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe der allgemeinen Formel I am Beispiel der vorstehend erwähnten Umsetzung (ia) zur Herstellung von heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel II beispielhaft dargestellt:

30



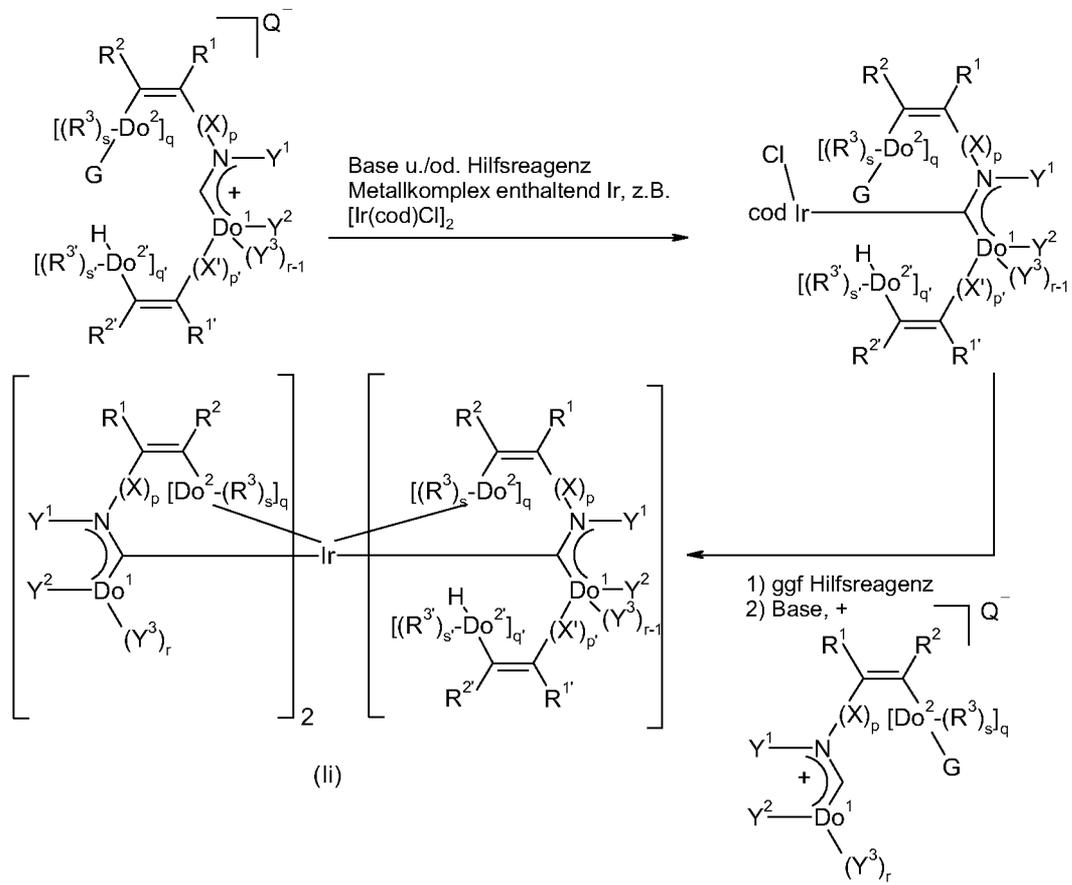
Ein weiterer Syntheseweg (ii) zur Herstellung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe ist im Folgenden beispielhaft dargestellt:

5

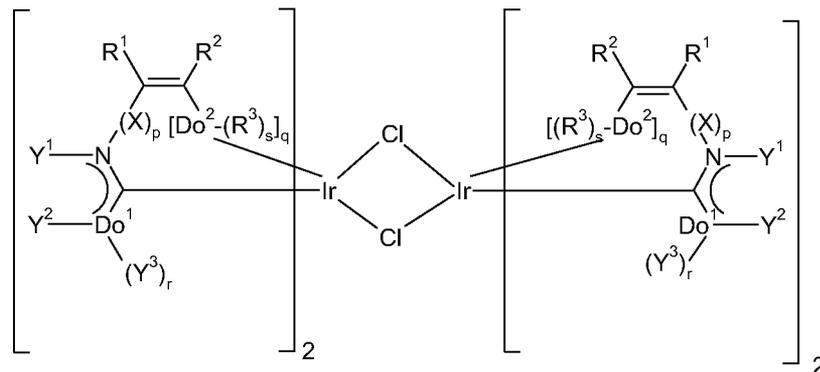
10

15

20



- 5 Des Weiteren können die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe z. B. analog zu WO 2005/113704 hergestellt werden, wobei die folgende Zwischenstufe durchlaufen wird:



10

Die Symbole und Reste in den vorstehend gezeigten allgemeinen Formeln wurden bereits vorstehend definiert.

- Die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe eignen sich hervorragend als Emittersubstanzen, da sie eine Emission (Elektrolumineszenz) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Emittersubstanzen ist es möglich, Verbindungen
- 5 bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz im roten, grünen sowie im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit sehr guter Effizienz zeigen. Dabei ist die Quantenausbeute hoch und die Stabilität der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe im Device hoch.
- 10 Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Elektronen-, Excitonen- oder Lochblocker oder Lochleiter, Elektronenleiter, Lochinjektionsschicht oder Matrixmaterial in OLEDs geeignet, in Abhängigkeit von den eingesetzten Liganden und dem eingesetzten Zentralmetall.
- 15 Organische Licht-emittierende Dioden (OLEDs) sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut:
1. Anode (1)
 2. Löcher-transportierende Schicht (2)
 3. Licht-emittierende Schicht (3)
 - 20 4. Elektronen-transportierende Schicht (4)
 5. Kathode (5)
- Es ist jedoch auch möglich, dass das OLED nicht alle der genannten Schichten aufweist, zum Beispiel ist ein OLED mit den Schichten (1) (Anode), (3) (Licht-emittierende
- 25 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.
- 30 Die heteroleptischen Carbenkomplexe gemäß der vorliegenden Anmeldung können in verschiedenen Schichten eines OLEDs eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in organischen Leuchtdioden (OLEDs), sowie ein OLED enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex.

Die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, besonders bevorzugt als Emittermoleküle, eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Licht-emittierende
5 Schicht enthaltend mindestens einen heteroleptischen Carbenkomplex, bevorzugt als Emittermolekül. Bevorzugte heteroleptische Carbenkomplexe sind vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe können in Substanz – ohne weitere Zusätze - in der Licht-emittierenden Schicht oder einer anderen Schicht des
10 OLEDs, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich und bevorzugt, dass neben den erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexen weitere Verbindungen in den Schichten enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex, 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
15 eingesetzten heteroleptischen Carbenkomplexes zu verändern. Des Weiteren kann – in einer bevorzugten Ausführungsform - ein Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Dieses Verdünnungsmaterial kann ein Polymer sein, zum Beispiel Poly(N-vinylcarbazol) oder Polysilan. Das Verdünnungsmaterial kann jedoch ebenfalls ein
20 kleines Molekül sein, zum Beispiel 4,4'-N, N'-Dicarbazolbiphenyl (CDP=CBP) oder tertiäre aromatische Amine.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten des OLEDs können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Löchertransportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein, in die aus der Elektrode
25 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
30 Elektroneninjectionsschicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturreisistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der
35 OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß, bevorzugt als Emitter-substanzen, verwendeten heteroleptischen Carbenkomplexe 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 elektronen-transportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen
5 sein.

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

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 Metall-
15 oxide 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).
20 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.

25 Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) des 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 eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe beste-
30 hend 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)-
35 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 (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 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.

10

Geeignete Elektronentransportmaterialien für die Schicht (4) der erfindungsgemäßen 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 (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.

20

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.

25

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 Alq_3 mit

35

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
5 - 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
10 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
15 Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organischen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Operating Voltage) zu vermindern.

Das 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)
20 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 das erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:
30

- eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löchertransportierenden Schicht (2);
- 35 - eine Blockschicht für Elektronen und/oder Excitonen zwischen der Löchertransportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);

- eine Blockschicht für Löcher und/oder Excitonen zwischen der Licht-emittierenden 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 das OLED nicht alle der genannten Schichten (1) bis (5) aufweist, zum Beispiel ist ein 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.

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 und z.B. in WO2005/113704 offenbart.

Des Weiteren kann jede der genannten Schichten des erfindungsgemäßen OLEDs 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 Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen OLEDs kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird das 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 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

einen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplex ein polymeres Material in einer der Schichten des OLEDs, bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht, aufwei-
5 sen, werden im Allgemeinen mittels lösungsverarbeitenden Verfahren als Schicht aufgebracht.

Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (2) 500 bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (3) 50 bis
10 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (4) 10 bis 1000 Å, bevorzugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (5) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Kathode (7) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in dem erfindungsgemäßen OLED und somit das Emissionsspektrum des OLED können durch die relative Dicke jeder
15 Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone in der Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in dem OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann
20 bekannt.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in mindestens einer Schicht des erfindungsgemäßen OLEDs, bevorzugt als Emittermolekül in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs, können OLEDs mit
25 hoher Effizienz erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können hoch effiziente 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 erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche
30 Schichten in den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, wor-
35 in Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschirme von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bild-

schirme in Handys, Laptops, Digitalkameras, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen.

5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in diesen inversen OLEDs wiederum in der Lichtemittierenden Schicht eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

10 Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe können neben dem Einsatz in OLEDs als Färbemittel eingesetzt werden, die bei Einstrahlung von Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren (Photolumineszenz).

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe zur Massenfärbung polymerer Materialien.

20 Geeignete polymere Materialien sind Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyimide, Polybenzimidazole, Melaminharze, Silikone, Polyester, Polyether, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien, Polyisopren bzw. die Copolymere der aufgeführten Monomere.

25 Des Weiteren können die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in den folgenden Anwendungen eingesetzt werden:

- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als oder in Küpenfarbstoffe(n), zum Beispiel zur Färbung von Naturstoffen, Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, 30 Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (zum Beispiel Rosshaar) und deren Umwandlungsprodukte wie zum Beispiel die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon)

35 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbmittel, zum Beispiel zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen,

Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

- 5 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Pigmentfarbstoffe, zum Beispiel zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichsstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.
- 10 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Pigmente in der Elektrophotographie: zum Beispiel für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker.
- 15 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und gegebenenfalls auch die Lumineszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.
- 20 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Zusatz zu anderen Farben, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.
- 25 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Lumineszenz, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, zum Beispiel auch für das Recycling von Kunststoffen.
- 30 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Lumineszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.
- 35 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe zur Frequenzumsetzung von Licht, zum Beispiel um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.

- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, zum Beispiel in passiven Anzeigeelementen, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.
- 5 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe in Tintenstrahl Druckern, bevorzugt in homogener Lösung als lumineszierende Tinte.
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.
- 10 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe für Feststoff-Lumineszenz-Markierungen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe für dekorative Zwecke.
- 15 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe zu Tracerzwecken, zum Beispiel in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über
- 20 Nebervalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Lumineszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschocke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 (1985) 361).
- 25 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Lumineszenzfarbstoffe in Szintillatoren.
- 30 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Lumineszenz-Solarkollektoren (siehe Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716).
- 35

- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Lumineszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26 (1977) 6).
- 5 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, zum Beispiel bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
10
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
15
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Photoleitern.
- 20 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, zum Beispiel in Lumineszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.
25
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern zum Beispiel in Form einer Epitaxie.
30
- Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, zum Beispiel in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
35

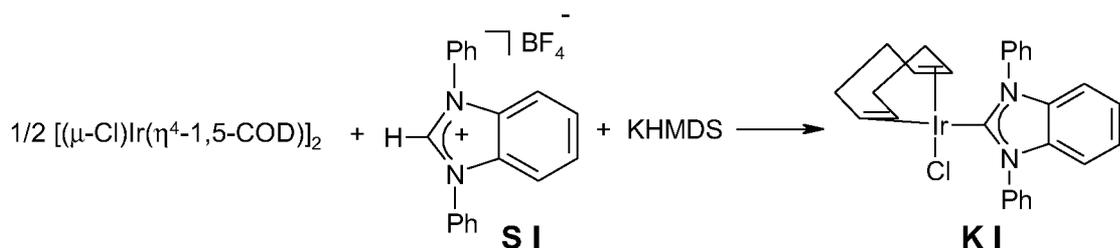
- 5 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.
- 10 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Lumineszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.
- 15 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, zum Beispiel für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifung von Laserlicht.
- 20 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Rheologieverbesserer.
- 25 - Anwendung der erfindungsgemäßen heteroleptischen Carbenkomplexe als Farbstoffe in photovoltaischen Anordnungen zur Umwandlung elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

25

Beispiele

a) Synthese von Komplex **K I**



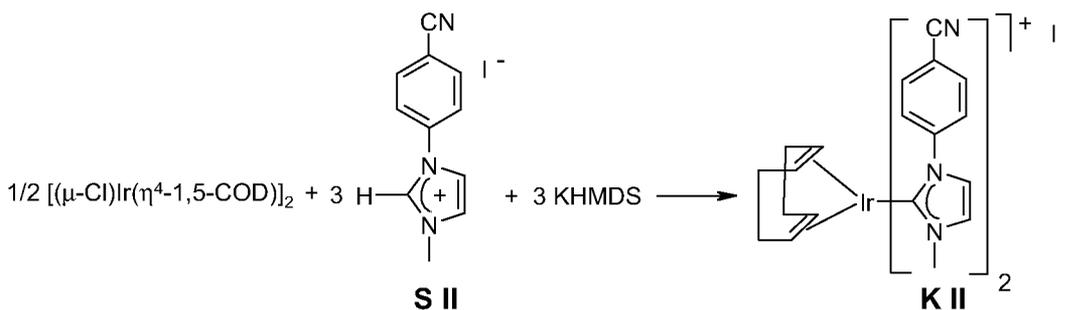
30

In einem 1l-Dreihalskolben werden 16.11 g (45 mmol) Benzimidazoliumsalz **S I** in 250 ml Toluol suspendiert und auf -8°C abgekühlt. Dann werden 90 ml Bis(trimethylsilyl)kaliumamid (KHMDS, 0.5M in Toluol, 45 mmol) innerhalb von 30 min zugesetzt. Das Gemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach innerhalb von 30 min bei -78°C zu einer Lösung von 15.12 g (22.5 mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ in 400 ml Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 18 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden zur Trockene eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält 13.4 g (49 %) gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.96$ (m, 4H), 7.51 (m, 6H), 7.25 (m, 2H), 7.18 (m, 2H) (je CH_{Ph}), 4.31 (m, 2H, CH_{cod}), 2.43 (m, 2H, CH_{cod}), 1.61 (m, 2H), 1.34 (m, 4H), 1.17 (m, 2H) (je $\text{CH}_{2,\text{cod}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 191.5$ (NCN), 137.0, 135.0 (Cq), 128.1, 127.8, 127.1, 122.5, 110.0 (CH_{Ph}), 84.5, 51.4 (je CH_{cod}), 32.1, 28.1 (je $\text{CH}_{2,\text{cod}}$).

20 b) Synthese von Komplex **K II**



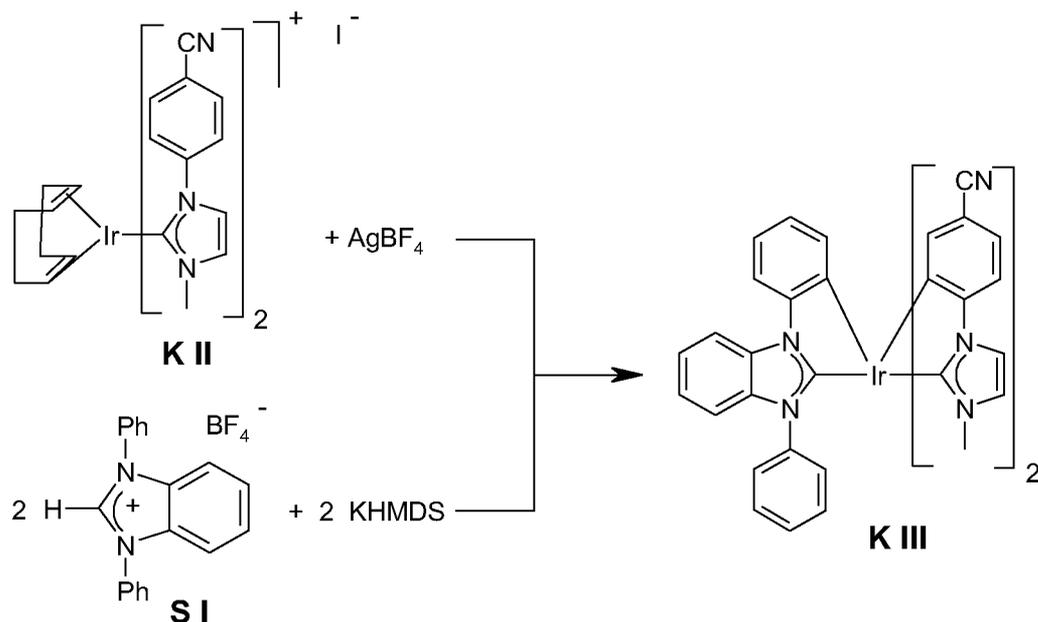
25 13.74 g (44.16 mmol) Imidazoliumiodid **S II** werden in 200 ml THF suspendiert und bei -8°C innerhalb von 30 min mit 88.32 ml Bis(trimethylsilyl)kaliumamid (0.5M in Toluol, 44.16 mmol) versetzt. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei -78°C innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 4.94 g (7.36 mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ in 360 ml THF getropft. Es wird 1.5 h bei Raumtemperatur und 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit THF, H_2O und Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 4.02 g (34 %) orangefarbenes Pulver.

35

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz): $\delta = 8.09$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, CH_{ph}), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, CH_{ph}), 7.46 (s, 2H, NCHCHN), 7.34 (s, 2H, NCHCHN), 4.64 (m, 2H, CH_{cod}), 3.58 (m, 2H, CH_{cod}), 3.06 (s, 6H, NCH_3), 2.33 - 2.01 (m, 4H, CH_2_{cod}), 1.76 - 1.159 (m, 4H, CH_2_{cod}).

5

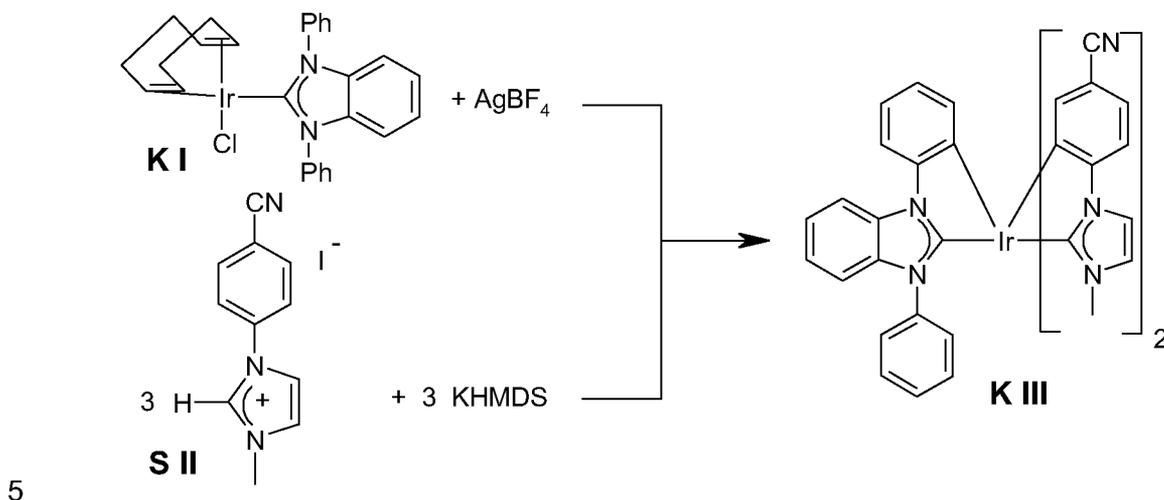
c) Synthese von Komplex **K III** (Weg 1)



10

1.24 g (3.46 mmol) Benzimidazoliumsalz **S I** werden in 90 ml Dioxan suspendiert. Dann werden 6.9 ml Bis(trimethylsilyl)kaliumamid (KHMDs , 0.5M in Toluol, 3.45 mmol) innerhalb von 10 min zugesetzt. Das Gemisch wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach innerhalb von 20 min zu einem Gemisch aus 1.37 g (1.73 mmol) **K II** und 0.34 g (1.73 mmol) Silbertetrafluoroborat in 90 ml Dioxan getropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 21 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und mit Methylenechlorid extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung 0.38 g (27 %) gelbes Pulver.

25

d) Synthese von Komplex **K III** (Weg 2)

2.31 g (7.38 mmol) Imidazoliumsalz **S II** werden in 135 ml Dioxan suspendiert. Dann werden 14.8 ml Bis(trimethylsilyl)kaliumamid (KHMDS, 0.5M in Toluol, 7.40 mmol) innerhalb von 10 min zugesetzt. Das Gemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach innerhalb von 20 min zu einem Gemisch aus 1.5 g (2.46 mmol) **K I** und 0.48 g (2.46 mmol) Silbertetrafluoroborat in 90 ml Dioxan getropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 21 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man nach säulenchromatographischer Aufreinigung 0.70 g (34 %) leicht gelbliches Pulver.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 2.44 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 6.21-6.23 (m, 1H), 6.26 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 6.51 (dd, J = 7.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 6.59-6.60 (m, 1H), 6.72 (dt, J = 7.3 Hz, J = 1.1 Hz, 1H), 6.77 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.81-6.82 (m, 1H), 6.85-6.87 (m, 1H), 7.06-7.19 (m, 4H), 7.21-7.26 (m, 3H), 7.28-7.33 (m, 2H), 7.35-7.39 (m, 2H), 7.43-7.49 (m, 2H), 7.98 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 8.2 Hz, 1H).

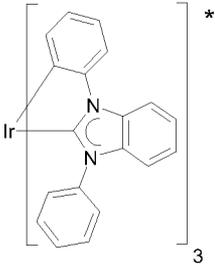
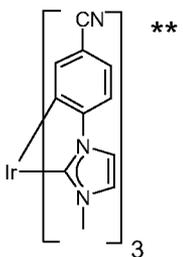
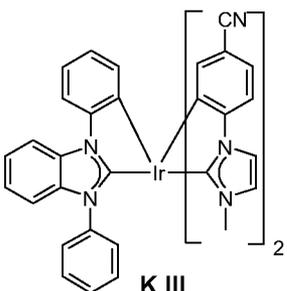
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz): δ = 36.5 (CH₃), 37.5 (CH₃), 108.02 (C_q, CN), 108.04 (C_q, CN), 110.5 (CH), 110.9 (CH), 111.2 (CH), 111.7 (CH), 113.0 (CH), 114.6 (CH), 115.1 (CH), 121.0 (C_q), 121.1 (C_q), 121.66 (CH), 121.73 (CH), 121.8 (CH), 122.7 (CH), 123.8 (CH), 125.3 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (CH), 132.7 (C_q), 137.4 (CH), 138.2 (C_q), 138.4 (C_q), 140.2 (CH), 141.3 (CH), 147.2 (C_q), 149.1 (C_q), 149.7 (C_q), 150.7 (C_q), 151.17 (C_q), 151.23 (C_q), 176.6 (C_q, NCN), 177.5 (C_q, NCN), 187.1 (C_q, NCN).

25

30

5 e) Optische Spektroskopie

Photolumineszenz (Polymethylmethacrylat (PMMA)-Filme, dotiert mit 2 Gew.-% des jeweiligen Carbenkomplexes)

	Emissionswellenlänge	Quantenausbeute
	390 nm	15 %
	460 nm	78 %
 <p>K III</p>	450 nm	78 %

10

* zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 05/019373

** zur Herstellung siehe deutsche Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102004057072.8, angemeldet am: 25.11.2004, Titel: „Verwendung von Übergangsmetall-Carbenkomplexen in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs)“

15

20

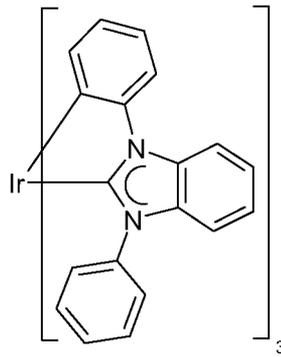
f) Herstellung einer OLED

Das als Anode verwendete ITO-Substrat wird zuerst mit kommerziellen Reinigungsmitteln für die LCD-Produktion (Deconex® 20NS und Neutralisationsmittel 25ORGAN-ACID®) und anschließend in einem Aceton/Isopropanol-Gemisch im Ultraschallbad gesäubert. Zur Beseitigung möglicher organischer Rückstände wird das Substrat in einem Ozonofen weitere 25 Minuten einem kontinuierlichen Ozonfluss ausgesetzt. Diese Behandlung verbessert auch die Lochinjektionseigenschaften des ITOs.

10

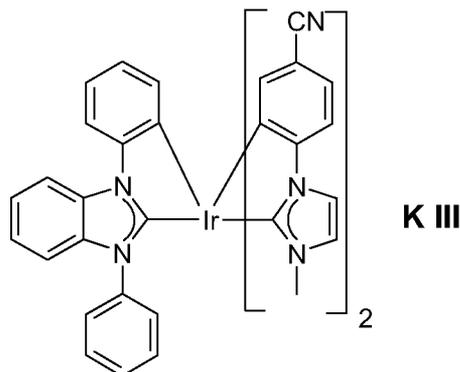
Danach werden die nachfolgend genannten organischen Materialien mit einer Rate von ca. 2-3 nm/min bei etwa 10^{-7} mbar auf das gereinigte Substrat aufgedampft. Als Lochleiter und Excitonenblocker wird Ir(dpbc)₃ mit einer Dicke von 20 nm auf das Substrat aufgebracht.

15



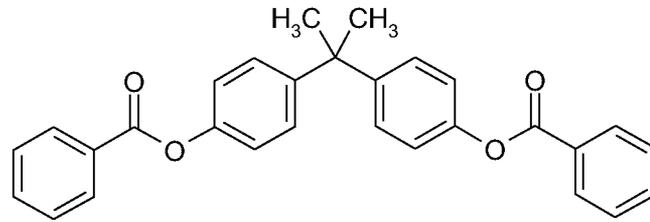
(zur Herstellung siehe Ir-Komplex (7) in der Anmeldung WO 05/019373).

20 Anschließend wird eine Mischung aus 30 Gew.-% der Verbindung



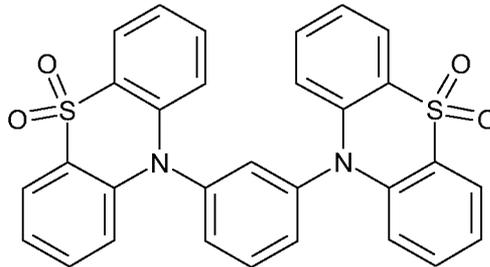
und 70 Gew.-% der Verbindung

25



(zur Herstellung siehe deutsche Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102005014284.2, angemeldet am: 24.03.2005, Titel: „Verwendung von Verbindungen, welche aromatische oder heteroaromatische über Carbonyl-Gruppen enthaltende Gruppen verbundene Ringe enthalten, als Matrixmaterialien in organischen Leuchtdioden“) in einer Dicke von 20 nm aufgedampft, wobei erstere Verbindung als Emitter, letztere als Matrixmaterial fungiert.

10 Anschließend wird das Material



(zur Herstellung siehe deutsche Anmeldung mit dem Aktenzeichen 102004057073.6, angemeldet am: 25.11.2004, Titel: „Verwendung von Phenothiazin-S-oxiden und -S,S-dioxiden als Matrixmaterialien für organische Leuchtdioden“) mit einer Dicke von 9 nm als Excitonen- und Lochblocker aufgedampft.

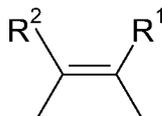
Als nächstes wird ein Elektronentransporter TPBI (1,3,5-Tris(N-phenylbenzylimidazol-2-yl)benzol) in einer Dicke von 40 nm, eine 0,75 nm dicke Lithiumfluorid-Schicht und abschliessend eine 110 nm dicke Al-Elektrode aufgedampft.

Zur Charakterisierung des OLEDs werden Elektrolumineszenz-Spektren bei verschiedenen Strömen bzw. Spannungen aufgenommen. Weiterhin wird die Strom-Spannungs-Kennlinie in Kombination mit der abgestrahlten Lichtleistung gemessen. Die Lichtleistung kann durch Kalibration mit einem Luminanzmeter in photometrische Größen umgerechnet werden.

Für das beschriebene OLED ergeben sich die folgenden elektrooptischen Daten:

Emissionsmaximum	456 nm
CIE(x, y)	0,155; 0,12
Photometrischer Wirkungsgrad bei 4 V	9,6 cd/A
Leistungseffizienz bei 4 V	7,5 lm/W
Externe Quantenausbeute bei 4 V	9,7 %
Leuchtdichte bei 7V	1500 cd/m ²

	Do ²	Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
5	r	2, wenn Do ¹ C oder Si ist, 1, wenn Do ¹ N oder P ist und 0, wenn Do ¹ O oder S ist;
	s	2, wenn Do ² C ist, 1, wenn Do ² N oder P ist und 0, wenn Do ² O oder S ist;
10	X	Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR ¹³ , PR ¹⁴ , BR ¹⁵ , O, S, SO, SO ₂ , CO, CO-O, O-CO und (CR ¹⁶ R ¹⁷) _w , wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR ¹⁶ R ¹⁷) durch NR ¹³ , PR ¹⁴ , BR ¹⁵ , O, S, SO, SO ₂ , CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können;
15	w	2 bis 10;
	R ¹³ , R ¹⁴ , R ¹⁵ , R ¹⁶ , R ¹⁷	H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkinyl;
20		
	p	0 oder 1;
	q	0 oder 1;
25		
	Y ¹ , Y ²	jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkinyl- und Alkenylgruppen; oder
30		Y ¹ und Y ² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do ¹ und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,
	R ¹ , R ²	unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkinyl- oder Alkenylreste, oder
35		R ¹ und R ² bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon 1 bis 5 Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe
40		



5 einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, und der fünf- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Ringen anelliert sein kann;

10 weiterhin können Y^1 und R^1 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

25 H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl bedeuten;

R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

30 dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens 2 Carbenliganden verschiedene Bedeutungen Y^3 aufweisen, wobei

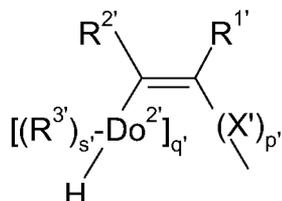
Y^3 in mindestens einem ersten Carbenliganden (IIa) die folgende Bedeutung aufweist:

35 Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, wobei, wenn Do¹ C oder Si ist und r 2 bedeutet, beide Reste Y^3 die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen;

und

Y³ in mindestens einem zweiten Carbenliganden (IIb) die folgende Bedeutung aufweist:

5



wobei Do^{2'}, q', s', R^{3'}, R^{1'}, R^{2'}, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do², q, s, R³, R¹, R², X und p aufweisen, und

10

wenn Do¹ C oder Si ist und r 2 bedeutet, mindestens einer der beide Resten Y³ die vorstehend genannte Bedeutung aufweist; der zweite Rest Y³ kann die vorstehend genannte Bedeutung oder die bezüglich des ersten Carbenliganden für Y³ genannten Bedeutungen aufweisen;

15

und

Y³ in einem dritten oder weiteren Carbenliganden in heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I worin n > 2 ist, entweder die in dem ersten Carbenliganden (IIa) genannten Bedeutungen oder die in dem zweiten Carbenliganden (IIb) genannten Bedeutungen aufweist;

20

weiterhin können Y³ und Y² in jedem der n Carbenliganden über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

25

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR²⁵, PR²⁶, BR²⁷, O, S, SO, SO₂, SiR³²R³³, CO, CO-O, O-CO und (CR²⁸R²⁹)_y, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²⁸R²⁹) durch NR²⁵, PR²⁶, BR²⁷, O, S, SO, SO₂, SiR³²R³³, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

30

y 2 bis 10;

und

R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³², R³³

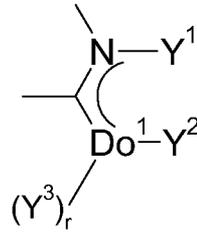
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

35

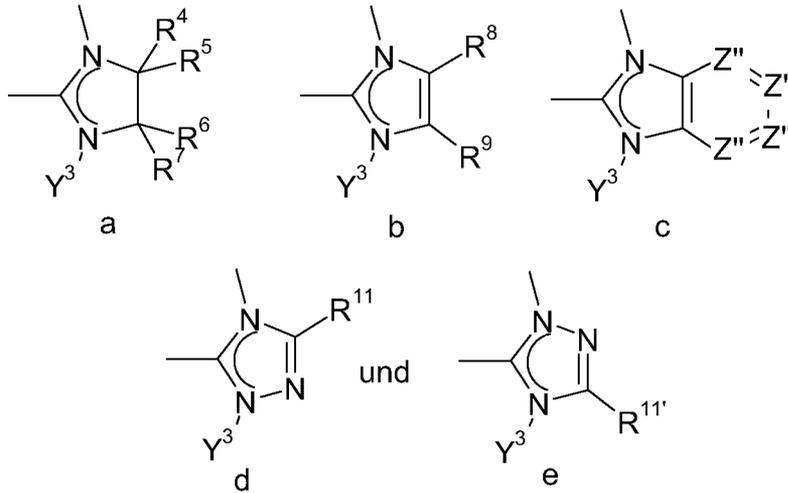
bedeuten.

2. Carbenkomplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung

5



ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



10

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

15

Z'' unabhängig voneinander CR¹⁰ oder N;

R⁴, R⁵, R⁶,
R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹

und R^{11'} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

20

R¹⁰ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R¹⁰ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹⁰ bedeutet einen

Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung; wobei bevorzugt mindestens ein Rest R^{10} H bedeutet, besonders bevorzugt mindestens zwei Reste R^{10} H bedeuten, ganz besonders bevorzugt drei oder vier Reste R^{10} H bedeuten;

weiterhin können R^4 oder R^5 in der Gruppierung a, R^8 in der Gruppierung b, einer der Reste R^{10} in der Gruppierung c und R^{11} in der Gruppierung d mit R^1 über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl bedeuten;

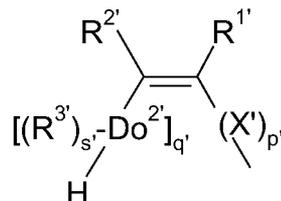
wobei

Y^3 in mindestens einem ersten Carbenliganden (IIa) die folgende Bedeutung aufweist:

Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest;

und

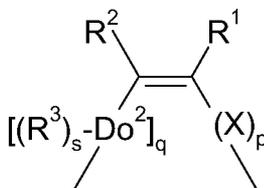
Y^3 in mindestens einem zweiten Carbenliganden (IIb) die folgende Bedeutung aufweist:



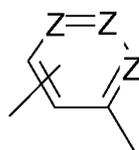
wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

3. Carbenkomplexe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung

5



die Struktur



10

bedeutet,

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

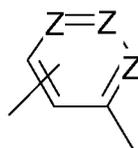
15

Z unabhängig voneinander CR¹² oder N, wobei 0 bis 3 Symbole Z N bedeuten können;

20

R¹² in den Gruppen Z unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl-, Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹² bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

weiterhin kann die Gruppe der Struktur



25

über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R¹² mit Y¹ über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

30

Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

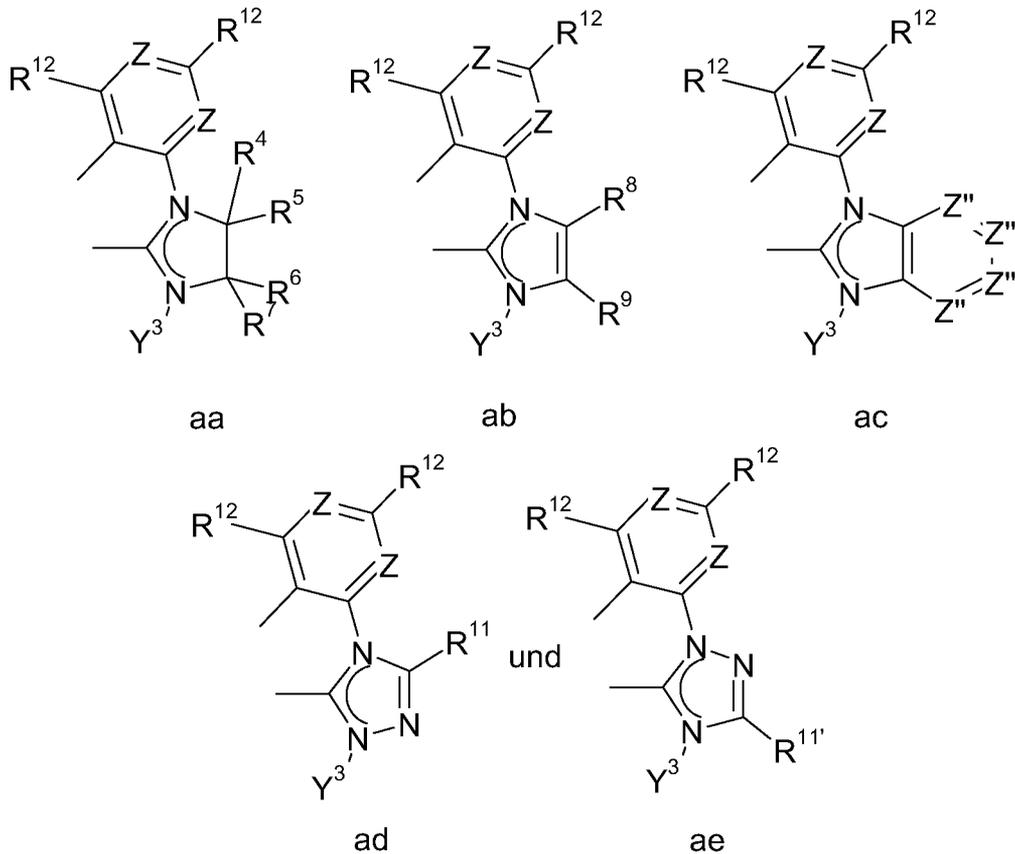
x 2 bis 10;

und

R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R³⁰, R³¹

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl bedeuten.

4. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine erste Carbenligand (IIa) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

20

Z gleich oder verschieden CR¹² oder N;

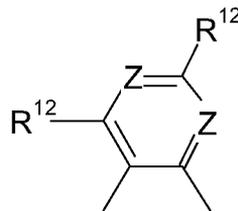
Z'' gleich oder verschieden CR¹⁰ oder N;

5 R^{12} unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{12} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

10 $R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9, R^{11}
 und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

15 R^{10} in den Gruppen Z'' unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

weiterhin kann die Gruppe der Struktur



20 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R^{12} mit R^4 oder R^5 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^4 und R^5 verknüpft sind, in der Gruppierung aa, R^8 oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^8 verknüpft ist, in der Gruppierung ab, einen der Reste R^{10} oder einem der Kohlenstoffatome, mit dem R^{10} verknüpft ist, in der Gruppierung ac und R^{11} oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R^{11} verknüpft ist, in der Gruppierung ad über eine Brücke verknüpft sein, wobei die
 25 Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

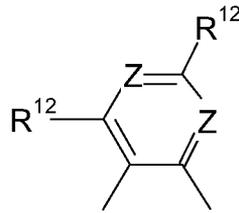
30 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

x 2 bis 10;

und

35 $R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{30}, R^{31}$
 H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl
 bedeuten;

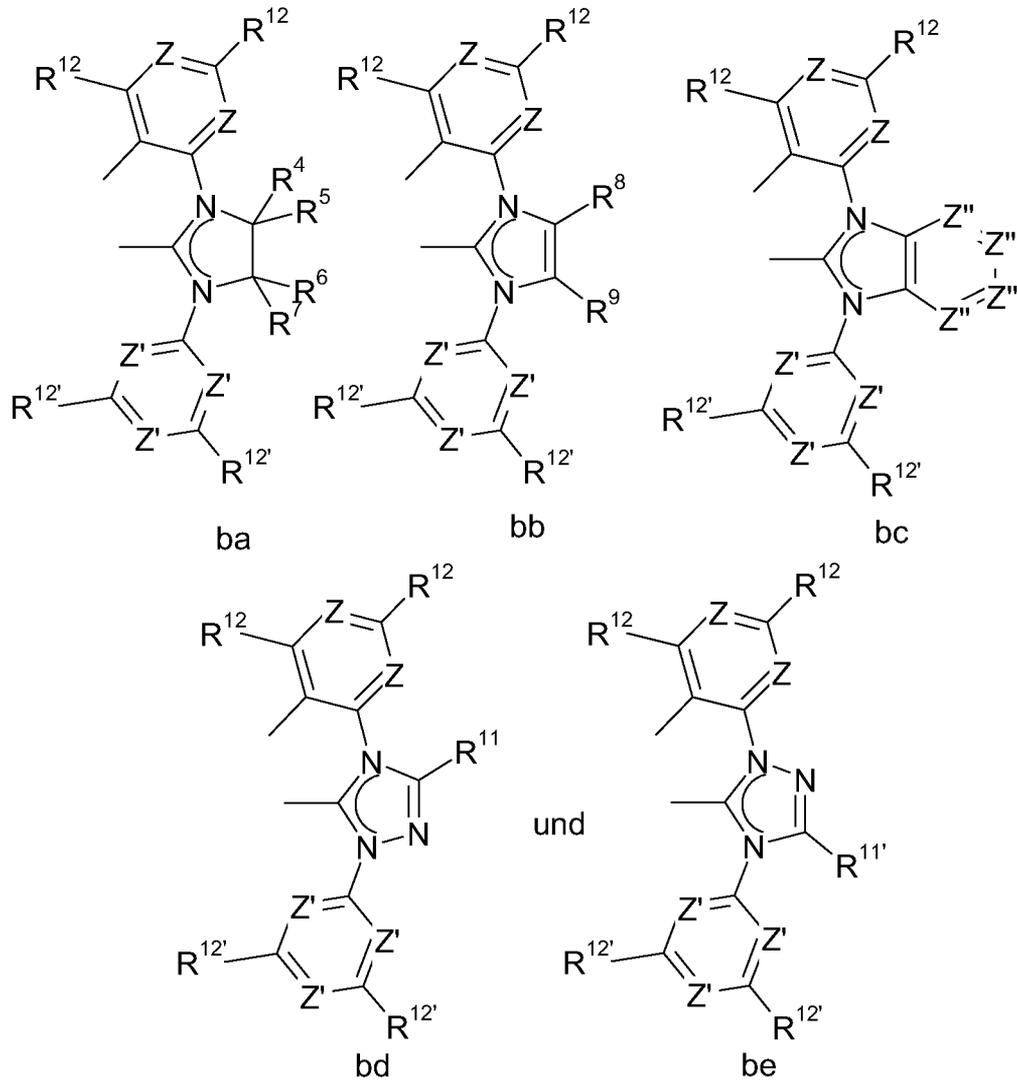
wobei in den Fällen, worin die Gruppe der Struktur



- 5 über eine Brücke mit dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁴ und R⁵ verknüpft sind (Gruppierung aa), dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁸ verknüpft ist (Gruppierung ab), einem der Kohlenstoffatome, mit dem R¹⁰ verknüpft ist (Gruppierung ac) oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R¹¹ verknüpft ist (Gruppierung ad), verknüpft ist, der jeweilige Rest R⁴ oder R⁵, R⁸, einer der Reste R¹⁰ oder R¹¹ durch eine Bindung zu der Brücke ersetzt ist;
- 10

Y³ ein Alkyl-, Alkynyl- oder Alkenylrest.

5. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine zweite Carbenligand (IIb) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- 15



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 5 Z gleich oder verschieden CR¹² oder N;
 Z' gleich oder verschieden CR¹² oder N;
 Z'' gleich oder verschieden CR¹⁰ oder N;

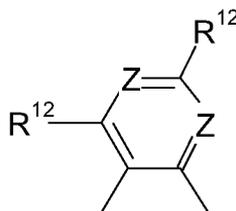
- 10 R¹², R^{12'} gleich oder verschieden jeweils unabhängig voneinander H, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹² bzw. R^{12'} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

- 15 R⁴, R⁵, R⁶,
 R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹

und R¹¹ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

5 R¹⁰ in den Gruppen Z'' unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkynyl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R¹⁰ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹⁰ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

10 weiterhin kann die Gruppe der Struktur



15 über den aromatischen Grundkörper oder über einen der Reste R¹² mit R⁴ oder R⁵ oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁴ und R⁵ verknüpft sind, in der Gruppierung ba, R⁸ oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁸ verknüpft ist, in der Gruppierung bb, einen der Reste R¹⁰ oder einem der Kohlenstoffatome, mit dem R¹⁰ verknüpft ist, in der Gruppierung bc und R¹¹ oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R¹¹ verknüpft ist, in der Gruppierung bd über eine Brücke verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

20 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkynylen, Alkenylen, NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO und (CR²¹R²²)_x, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR²¹R²²) durch NR¹⁸, PR¹⁹, BR²⁰, O, S, SO, SO₂, SiR³⁰R³¹, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

25

x 2 bis 10;

und

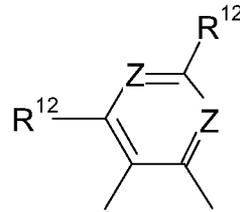
R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R³⁰, R³¹

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl

30

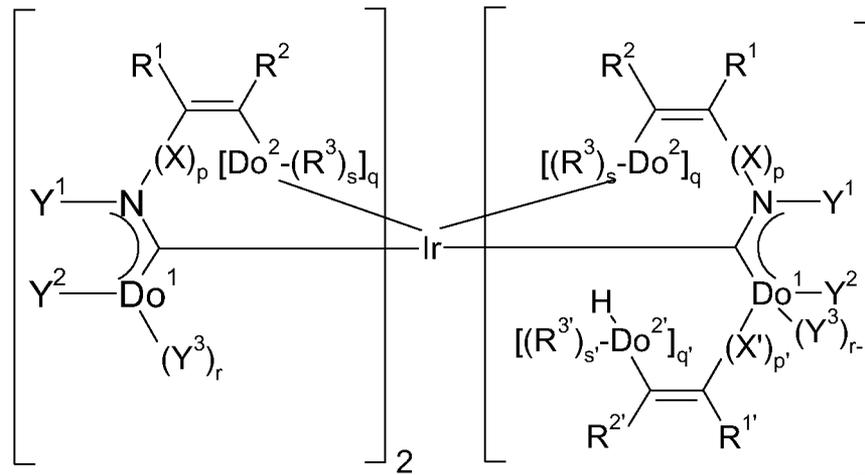
bedeuten;

wobei in den Fällen, worin die Gruppe der Struktur



über eine Brücke mit dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁴ und R⁵ verknüpft sind (Gruppierung ba), dem Kohlenstoffatom, mit dem R⁸ verknüpft ist (Gruppierung bb), einem der Kohlenstoffatome, mit dem R¹⁰ verknüpft ist (Gruppierung bc) oder dem Kohlenstoffatom, mit dem R¹¹ verknüpft ist (Gruppierung bd), verknüpft ist, der jeweilige Rest R⁴ oder R⁵, R⁸, einer der Reste R¹⁰ oder R¹¹ durch eine Bindung zu der Brücke ersetzt ist.

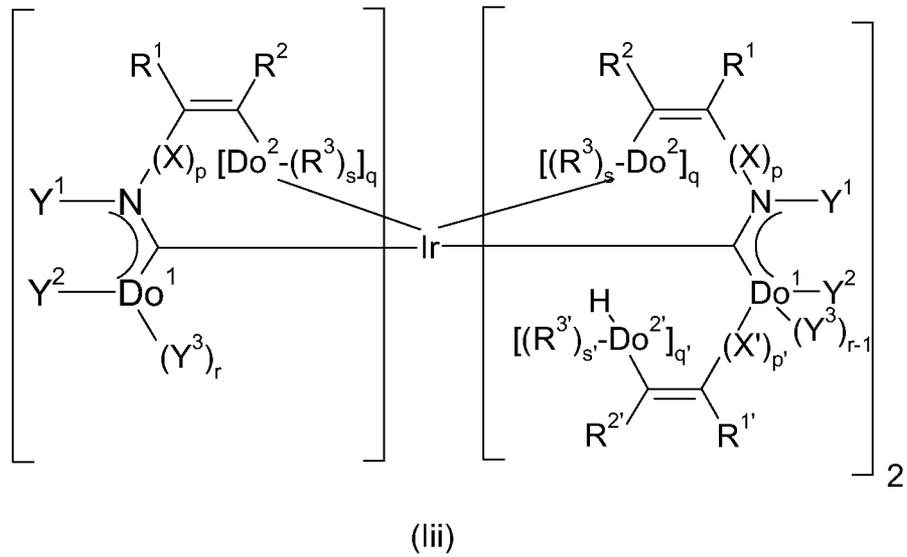
- 5
- 6. Carbenkomplexe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass M¹ Ir(III) und n 3 ist.
- 7. Carbenkomplexe nach Anspruch 6 ausgewählt aus Carbenkomplexen der Formeln (li) und (lii)



(li)

15

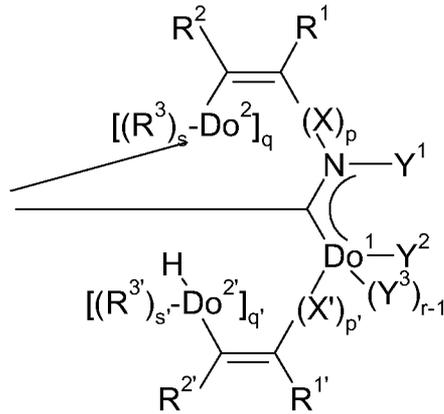
20



wobei die Symbole in den Carbenkomplexen der allgemeinen Formeln (li) und (I-ii) die folgenden Bedeutungen aufweisen:

5

Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si, bevorzugt P, N, O und S; wobei in dem Carbenliganden



10

Do¹ nicht O oder S bedeutet;

Do², Do^{2'}

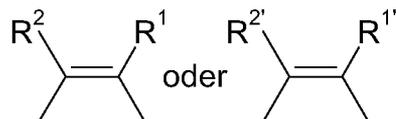
15

unabhängig voneinander Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;

r

2, wenn Do¹ C oder Si ist, 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;

- s, s' 2, wenn Do² oder Do^{2'} C ist, 1, wenn Do² oder Do^{2'} N oder P ist und 0, wenn Do² oder Do^{2'} O oder S ist;
- 5 X, X' unabhängig voneinander Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können;
- 10 w 2 bis 10;
- R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;
- 15 p, p' unabhängig voneinander 0 oder 1;
- q, q' unabhängig voneinander 0 oder 1;
- 20 Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylgruppen;
oder
Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do¹ und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon
- 25 mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,
- R¹, R²,
R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylreste,
- 30 oder
R¹ und R² bzw. R^{1'} und R^{2'} bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon 1 bis 5 Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



35

5 einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann und der fünf- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Ringen anelliert sein kann;

10

weiterhin können Y^1 und R^1 bzw. Y^2 und R^1 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

15 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

20 x 2 bis 10;

und

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}

H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkinyl

bedeuten;

25 R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkinyl- oder Alkenylrest;

Y^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkinyl- oder Alkenylrest;

30 weiterhin können Y^3 und Y^2 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

35 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{28}R^{29})_y$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{28}R^{29})$ durch NR^{25} , PR^{26} , BR^{27} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{32}R^{33}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

y 2 bis 10;

und

R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{32} , R^{33}

40 H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkinyl

bedeuten;

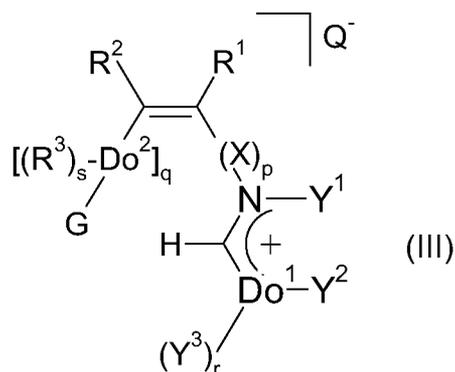
wobei die Reste, Gruppen und Indizes R^1 , R^2 , Y^1 , Y^2 , Do^1 , Do^2 , Y^3 , X , R^3 , p , q , r , s , R^1 , R^2 , Do^2 , R^3 , p' , q' , s' in den verschiedenen Carbenliganden jeweils gleich oder verschieden sein können.

5

8. Verfahren zur Herstellung von heteroleptischen Carbenkomplexen der allgemeinen Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung den folgenden Schritt umfasst:

Umsetzung von mindestens 2 Ligandvorläufern der allgemeinen Formel (III)

10



worin

15 Q^- ein monoanionisches Gegenion, bevorzugt Halogenid, Pseudohalogenid, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- ;

und

G wenn $Do^2 = C$ oder $q = 0$ ist, H bedeutet, und
wenn $Do^2 = N, S, O$ oder P ist, H oder ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms bedeutet;

20

bedeuten, und

die weiteren Symbole in dem Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III die folgenden Bedeutungen aufweisen:

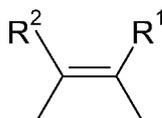
25 Do^1 Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, P, N, O, S und Si, bevorzugt P, N, O und S;

Do^2 Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;

30

r 2, wenn Do^1 C oder Si ist, 1, wenn Do^1 N oder P ist und 0, wenn Do^1 O oder S ist;

- s 2, wenn Do² C ist, 1, wenn Do² N oder P ist und 0, wenn Do² O oder S ist;
- 5 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO und (CR¹⁶R¹⁷)_w, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen (CR¹⁶R¹⁷) durch NR¹³, PR¹⁴, BR¹⁵, O, S, SO, SO₂, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können;
- 10 w 2 bis 10;
- R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷
H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkynyl;
- 15 p 0 oder 1;
- q 0 oder 1;
- 20 Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- und Alkenylgruppen;
oder
Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do¹ und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,
- 25 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkynyl- oder Alkenylreste,
oder
R¹ und R² bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon 1 bis 5 Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe
- 30



35

5 einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines
 10 sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen und/oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann und der fünf- bis siebengliedrige Ring gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Ringen anelliert sein kann.

weiterhin können Y^1 und R^1 über eine Brücke miteinander verknüpft sein, wobei die Brücke die folgenden Bedeutungen aufweisen kann:

15 Alkylen, Arylen, Heteroarylen, Alkinylen, Alkenylen, NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO und $(CR^{21}R^{22})_x$, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $(CR^{21}R^{22})$ durch NR^{18} , PR^{19} , BR^{20} , O, S, SO, SO_2 , $SiR^{30}R^{31}$, CO, CO-O, O-CO ersetzt sein können, wobei

20 x 2 bis 10;
 und
 R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{30} , R^{31}
 H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Alkinyl
 bedeuten;

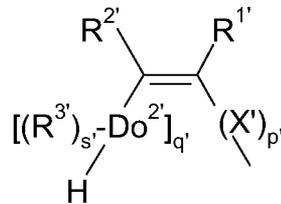
25 R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkinyl- oder Alkenylrest;

wobei
 die mindestens 2 Ligandvorläufer der allgemeinen Formel III verschiedene Be-
 30 deutungen Y^3 aufweisen,
 wobei
 Y^3 in mindestens einem ersten Ligandvorläufer (IIIa) die folgende Bedeutung aufweist:

Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkinyl- oder Alkenylrest,
 35 wobei, wenn Do¹ C oder Si ist und r 2 bedeutet, beide Reste Y^3 die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen;

und

40 Y^3 in mindestens einem zweiten Ligandvorläufer (IIIb) die folgende Bedeutung aufweist:



- 5 wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen, und wenn Do^1 C oder Si ist und r 2 bedeutet, mindestens einer der beide Resten Y^3 die vorstehend genannte Bedeutung aufweist; der zweite Rest Y^3 kann die vorstehend genannte Bedeutung oder die bezüglich des ersten Ligandvorläufers für
- 10 Y^3 genannten Bedeutungen aufweisen;
- mit einem Metallkomplex enthaltend mindestens ein Metall M^1 , wobei M^1 die folgenden Bedeutungen aufweist:
- 15 M^1 Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu und Au, bevorzugt Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Co und Pt, besonders bevorzugt Ir, Pt, Rh und Os, in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall M^1 Ir, bevorzugt Ir(I) oder Ir(III) eingesetzt wird.
10. Verwendung von heteroleptischen Carbenkomplexen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 oder 9 in organischen Leuchtdioden.
- 25 11. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens einen heteroleptischen Carbenkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 oder 9.
- 30 12. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen heteroleptischen Carbenkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß Anspruch 8 oder 9.
- 35 13. Organische Leuchtdiode enthaltend mindestens eine Licht-emittierende Schicht nach Anspruch 12.

14. 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 organische Leuchtdiode gemäß Anspruch 11 oder 13.

5
10

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/018292 A (BASF AG [DE]; BOLD MARKUS [DE]; EGEN MARTINA [DE]; WAGENBLAST GERHARD) 23 February 2006 (2006-02-23) page 15, line 1 - page 21, line 10; claims 1,14,21-23 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	*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	
E earlier document but published on or after the international filing date	*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	
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)	*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.	
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">12 July 2007</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10/08/2007</p>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Richter, Herbert</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053213

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006018292 A	23-02-2006	DE 102004040005 A1 EP 1784471 A2	23-02-2006 16-05-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053213

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F15/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/018292 A (BASF AG [DE]; BOLD MARKUS [DE]; EGEN MARTINA [DE]; WAGENBLAST GERHARD) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Seite 15, Zeile 1 – Seite 21, Zeile 10; Ansprüche 1,14,21-23 -----	1-14

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2007	10/08/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Richter, Herbert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053213

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006018292 A	23-02-2006	DE 102004040005 A1 EP 1784471 A2	23-02-2006 16-05-2007
