

(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
13. August 2015 (13.08.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/117718 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/000043

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2015 (13.01.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14000417.7 5. Februar 2014 (05.02.2014) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **STOESSEL, Philipp**; Sophienstrasse 30, 60487
Frankfurt am Main (DE). **KOENEN, Nils**; Heidelberger
Strasse 30 B, 64285 Darmstadt (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

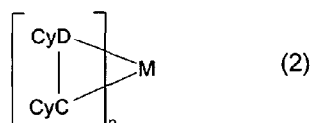
(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung : METALLKOMPLEXE



(57) **Abstract:** The invention relates to metal complexes and to electronic devices, in particular organic electroluminescence devices, containing said metal complexes.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Metallkomplexe.

WO 2015/117718 A1

Metallkomplexe

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe, welche sich für den Einsatz als Emitter in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eignen.

5

In organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) werden als emittierende Materialien zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-
10 emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebs-
spannung und Lebensdauer. Dies gilt insbesondere für OLEDs, welche im
15 kürzerwelligen Bereich, also grün und insbesondere blau, emittieren.

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter vor allem Iridium- und Platinkomplexe eingesetzt. Als Iridiumkomplexe werden insbesondere bis- und tris-ortho-metallierte
20 Komplexe mit aromatischen Liganden eingesetzt, wobei die Liganden über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Stickstoffatom oder über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Carben-Kohlenstoffatom an das Metall binden. Beispiele für solche
Komplexe sind Tris(phenylpyridyl)iridium(III) und Derivate davon (z. B.
25 gemäß US 2002/0034656 oder WO 2010/027583). Aus der Literatur ist eine Vielzahl verwandter Liganden und Iridium- bzw. Platinkomplexe bekannt, wie beispielsweise Komplexe mit 1- oder 3-Phenylisochinolin-
liganden (z. B. gemäß EP 1348711 oder WO 2011/028473), mit 2-Phenyl-
chinolinen (z. B. gemäß WO 2002/064700 oder WO 2006/095943) oder mit
30 Phenyl-carbenen (z. B. gemäß WO 2005/019373). Platinkomplexe sind beispielsweise aus der WO 2003/040257 bekannt. Auch wenn mit der-
artigen Metallkomplexen bereits gute Ergebnisse erzielt werden, sind hier
noch weitere Verbesserungen wünschenswert.

35

- 2 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emitter für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist die Aufgabe, Emitter bereitzustellen, welche verbesserte Eigenschaften in Bezug auf Effizienz, Betriebsspannung, Lebensdauer, Farbkoordinaten und/oder Farbreinheit, d. h. Breite der Emissionsbande, zeigen. Weiterhin ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Metallkomplexe bereitzustellen, die eine erhöhte Oxidationsstabilität, insbesondere in Lösung, aufweisen. Dies ist insbesondere daher wünschenswert, da bekannt ist, dass gerade ortho-metallierte Iridiumkomplexe gute Sensibilisatoren für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff sind, welcher wiederum ein sehr aggressives Oxidationsmittel ist, der die Metallkomplexe selber angreifen kann.

Weiterhin gibt es bei vielen Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik noch Verbesserungsbedarf in Bezug auf die Sublimierbarkeit und die Löslichkeit. Insbesondere tris-ortho-metallierte Komplexe weisen aufgrund des hohen Molekulargewichts häufig hohe Sublimationstemperaturen auf, was wiederum zu thermischer Zersetzung bei der Sublimation führen kann. Auch ist eine Vielzahl von Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik nicht ausreichend löslich, um eine Verarbeitung aus Lösung aus gängigen organischen Lösemitteln zu ermöglichen.

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatkomplexe, die mindestens einen ankondensierten aliphatischen 6- oder 7-Ring ohne benzyliche Protonen enthalten, diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Aus EP 1191613 sind Iridiumkomplexe bekannt, welche an der koordinierenden Phenylgruppe eines Phenylpyridinliganden einen ankondensierten aliphatischen Cyclus aufweisen. Die in diesem Dokument offenbarten Komplexe weisen jedoch eine hohe Oxidationsempfindlichkeit, insbesondere in Lösung, auf, so dass hier weitere Verbesserungen wünschenswert wären. Weiterhin sind hier auch noch Verbesserungen

- 3 -

bezüglich der Eigenschaften der Komplexe bei Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wünschenswert.

5 Aus US 2007/0231600 sind Iridiumkomplexe bekannt, die an jeder der beiden koordinierenden Aryl- bzw. Heteroarylgruppen einen Sechsring ankondensiert enthalten. Verbindungen mit rein aliphatischen Sechsringen ohne benzyliche Protonen sind jedoch nicht offenbart.

10 K. H. Lee et al. (Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2009, 9, 7099-7103) offenbaren einen heteroleptischen $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ Komplex, der einen ankondensierten Tetramethylcyclohexanring enthält. Aufgrund der häufig geringeren Lebensdauer heteroleptischer Komplexe mit Acetyl-
 15 acetonat als Coliganden sind tris-ortho-metallierte Komplexe vorzuziehen, da diese im Allgemeinen eine höhere Lebensdauer aufweisen. Die tris-ortho-metallierten Komplexe weisen allerdings den Nachteil auf, dass sie durch das höhere Molekulargewicht im Vergleich zu Acetylacetonat-
 20 Komplexen bei höherer Temperatur sublimieren, was je nach genauer Struktur des Komplexes auch zu einer thermischen Zersetzung bei der Sublimation bzw. beim Aufdampfen bei der Herstellung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung führen kann. Hier sind daher weitere
 Verbesserungen wünschenswert.

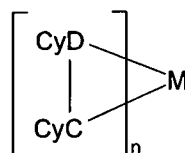
Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung gemäß Formel (1),



25

welche eine Teilstruktur $\text{M}(\text{L})_n$ der Formel (2) enthält:

30



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

35

- 4 -

M ist Iridium oder Platin;

5 CyC ist eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Fluorengruppe, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an M koordiniert und welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche jeweils über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist;

10 CyD ist eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an M koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist;

15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO₂, OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3
20 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkyl-
30 gruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Diarylamino-
gruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei benach-
35 barte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches,

aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine
10 oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch
15 einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2
20 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches
25 Ringsystem bilden;

30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

35

- 6 -

L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bidentater Ligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome an M bindet;

5

n ist 1, 2 oder 3 für M = Iridium und ist 1 oder 2 für M = Platin;

m ist 0, 1 oder 2 für M = Iridium und ist 0 oder 1 für M = Platin;

10

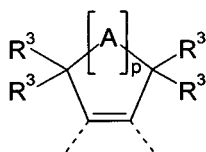
dabei können CyC und CyD auch über eine Gruppe ausgewählt aus $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S miteinander verknüpft sein;

15

dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine Einfachbindung oder eine bivalente oder trivalente Brücke verknüpft sein und so ein tetradentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen;

20

dadurch gekennzeichnet, dass CyD und/oder CyC zwei benachbarte Kohlenstoffatome aufweist, die jeweils mit Resten R substituiert sind, wobei die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der folgenden Formel (3) aufspannen,



25

Formel (3)

wobei R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome im Liganden andeuten und weiterhin gilt:

30

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$ mit der Maßgabe, dass in der Gruppe $-(A)_p-$ nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind;

35

- 5 R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;
- 10
- 15
- 20 p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 2 oder 3.

Dabei ist die Anwesenheit einer Teilstruktur der Formel (3), also eines ankondensierten aliphatischen Sechs- oder Siebenrings, erfindungswesentlich. Wie aus der oben genannten Formel (3) hervorgeht, enthält der durch die vier C-Atome und die Gruppen A gebildete 6- bzw. 7-Ring keine benzyllischen Protonen, da R^3 ungleich Wasserstoff ist. In der oben abgebildeten Struktur der Formel (3) sowie den weiteren als bevorzugt genannten Ausführungsformen dieser Struktur wird formal eine Doppelbindung zwischen den zwei Kohlenstoffatomen abgebildet. Dies stellt eine Vereinfachung der chemischen Struktur dar, da diese beiden Kohlenstoffatome in das aromatische oder heteroaromatische System des Liganden eingebunden sind und somit die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt. Das Einzeichnen der formalen Doppelbindung ist somit nicht limitierend für die Struktur auszulegen, sondern es

25

30

35

ist dem Fachmann offensichtlich, dass hiermit eine aromatische Bindung gemeint ist.

5 Dabei bedeutet „benachbarte Kohlenstoffatome“, dass die Kohlenstoffatome direkt aneinander gebunden sind. Weiterhin bedeutet „benachbarte Reste“ in der Definition der Reste, dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

10 Wenn benachbarte Reste in den erfindungsgemäßen Strukturen ein aliphatisches Ringsystem bilden, dann ist es bevorzugt, wenn dieses aliphatische Ringsystem keine aziden benzylichen Protonen aufweist. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ringsystems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, vollständig substituiert sind und keine Wasserstoffatome gebunden enthalten. Dies
15 kann weiterhin auch dadurch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ringsystems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, die Brückenköpfe einer bi- oder polycyclischen Struktur sind. Die an Brückenkopfkohlenstoffatome gebundenen Protonen sind aufgrund der räumlichen Struktur des Bi- oder Polycyclus wesentlich weniger
20 azide als benzyliche Protonen an Kohlenstoffatomen, die nicht in einer bi- oder polycyclischen Struktur gebunden sind, und werden im Sinne der vorliegenden Erfindung als nicht-azide Protonen angesehen.

25 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
30 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

35 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne

dieser Erfindung enthält 1 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamino, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl oder Terphenyl, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-,

1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

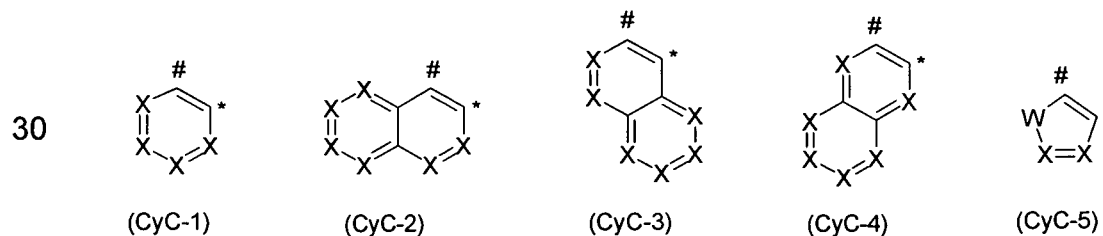
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihidropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolcarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren,

1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin,
 Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-
 carbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol,
 Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-
 Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thia-
 diazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin,
 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzo-
 thiadiazol.

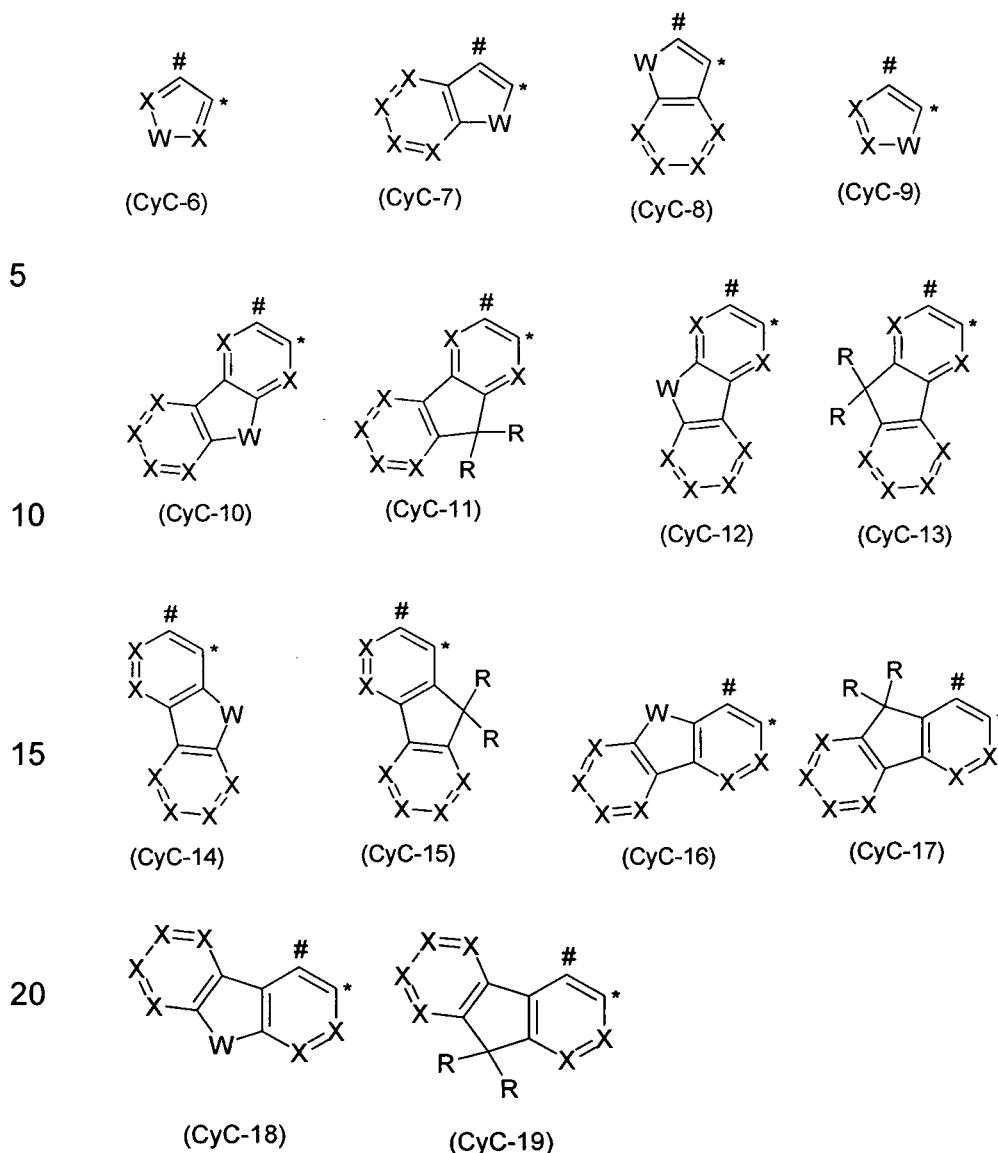
Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet,
 dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf
 einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung der Liganden L und L'
 so gewählt werden, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms M
 kompensieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC
 eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen,
 besonders bevorzugt 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, ganz besonders
 bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, insbesondere bevorzugt
 mit 6 aromatischen Ringatomen, welche über ein Kohlenstoffatom an M
 koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein
 kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyC sind die Strukturen der
 folgenden Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils an
 der durch # gekennzeichneten Position an CyD bindet und an der durch *
 gekennzeichneten Position an das Metall M koordiniert,



35



25 wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

30 W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR, O oder S.

Falls die Gruppe der Formel (3) an CyC gebunden ist, stehen zwei benachbarte Gruppen X in CyC für CR und bilden zusammen mit den Resten R, die an diese Kohlenstoffatome gebunden sind, eine Gruppe der oben genannten bzw. unten genauer ausgeführten Formel (3).

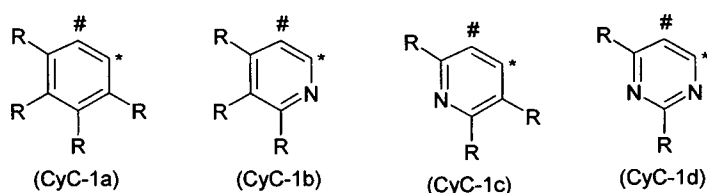
35

Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in CyC für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in CyC für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyC für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

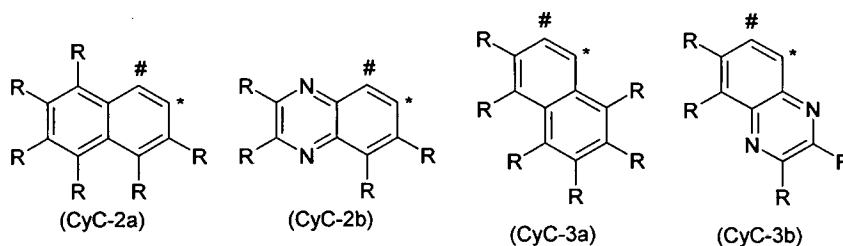
5

Besonders bevorzugte Gruppen CyC sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyC-1a) bis (CyC-19a),

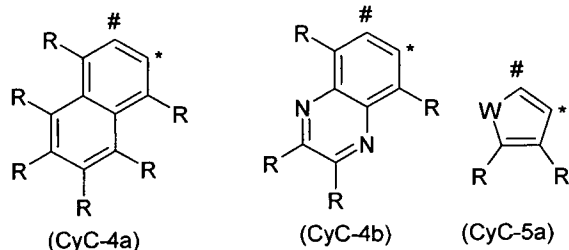
10



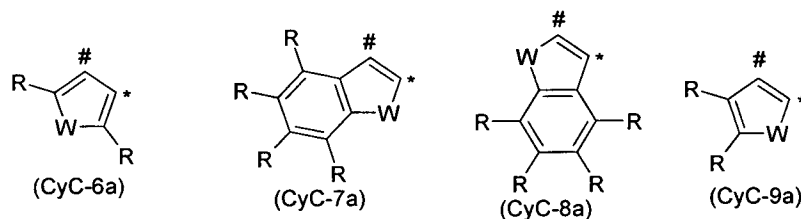
15



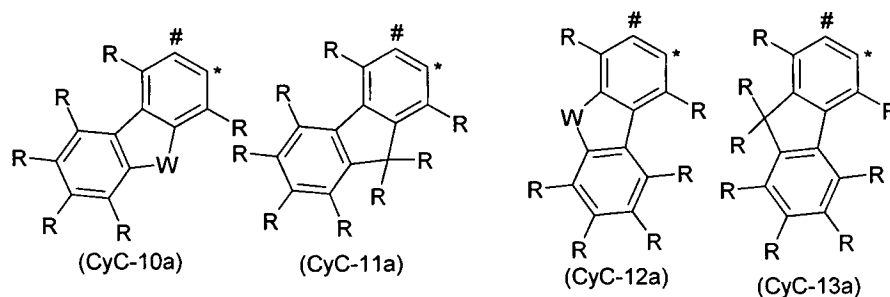
20



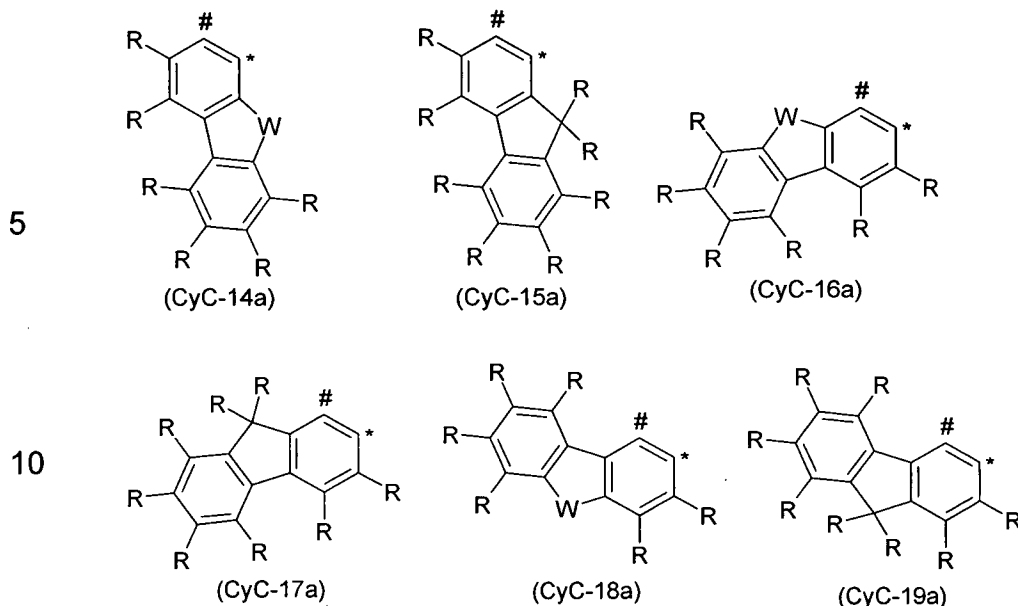
25



30



35



15 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Wenn an CyC die Gruppe der Formel (3) vorliegt, spannen zwei benachbarte Reste R zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie binden, einen Ring der Formel (3) auf.

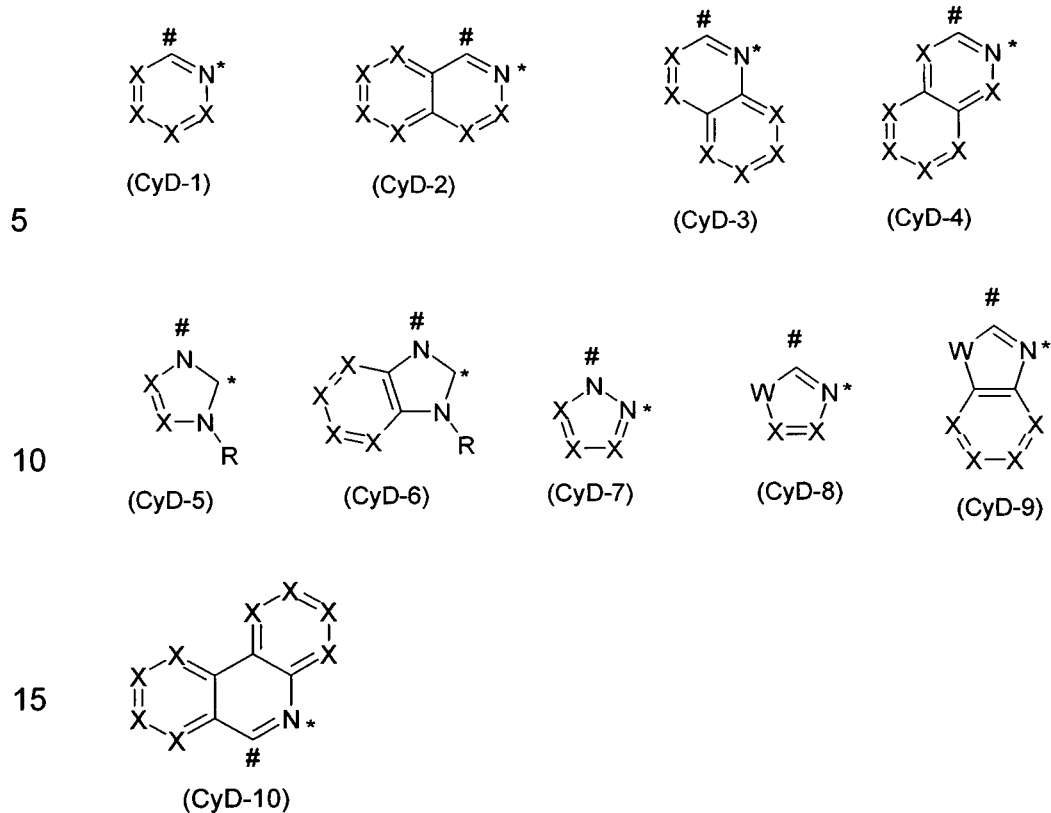
20 Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-19) sind die Gruppen (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) und (CyC-16), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) und (CyC-16a).

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an M koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist.

30

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyD sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyD-1) bis (CyD-10), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall M koordiniert,

35



wobei X, W und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

Falls die Gruppe der Formel (3) an CyD gebunden ist, stehen zwei benachbarte Gruppen X in CyD für CR und bilden zusammen mit den Resten R, die an diese Kohlenstoffatome gebunden sind, eine Gruppe der oben genannten bzw. unten genauer ausgeführten Formel (3).

25

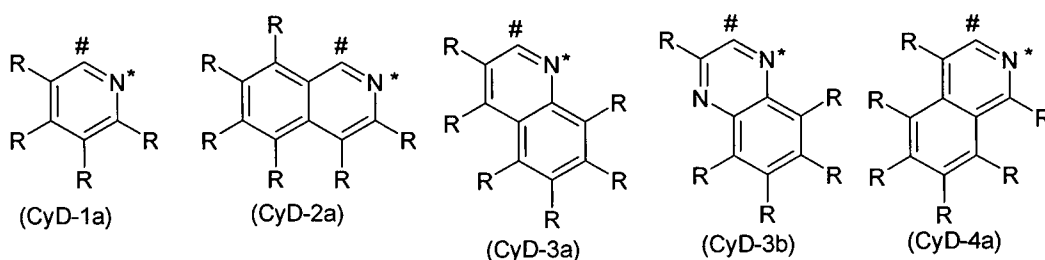
Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in CyD für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in CyD für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyD für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

30

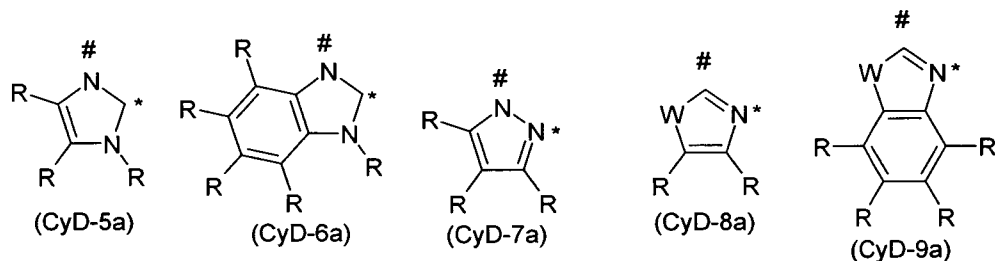
Besonders bevorzugte Gruppen CyD sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyD-1a) bis (CyD-10a),

35

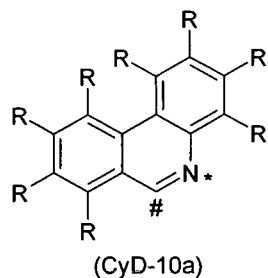
- 16 -



5



10



15

20 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Wenn an CyD die Gruppe der Formel (3) vorliegt, spannen zwei benachbarte Reste R zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie binden, einen Ring der Formel (3) auf.

25 Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyD-1) bis (CyD-10) sind die Gruppen (CyD-1), (CyD-3), (CyD-4), (CyD-5) und (CyD-6), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyD-1a), (CyD-3a), (CyD-4a), (CyD-5a) und (CyD-6a).

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen und gleichzeitig ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen. Besonders bevorzugt ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 aromatischen Ringatomen,
 35 und gleichzeitig ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen

- 17 -

Ringatomen. Dabei können CyC und CyD mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein.

Die oben genannten bevorzugten Gruppen CyC und CyD können beliebig miteinander kombiniert werden. Geeignet sind somit im Liganden L die folgenden Kombinationen aus CyC und CyD:

5

10

15

20

25

30

35

Nr.	CyC	CyD
1	CyC-1	CyD-1
2	CyC-1	CyD-2
3	CyC-1	CyD-3
4	CyC-1	CyD-4
5	CyC-1	CyD-5
6	CyC-1	CyD-6
7	CyC-1	CyD-7
8	CyC-1	CyD-8
9	CyC-1	CyD-9
10	CyC-1	CyD-10
11	CyC-2	CyD-1
12	CyC-2	CyD-2
13	CyC-2	CyD-3
14	CyC-2	CyD-4
15	CyC-2	CyD-5
16	CyC-2	CyD-6
17	CyC-2	CyD-7
18	CyC-2	CyD-8
19	CyC-2	CyD-9
20	CyC-2	CyD-10
21	CyC-3	CyD-1
22	CyC-3	CyD-2
23	CyC-3	CyD-3
24	CyC-3	CyD-4
25	CyC-3	CyD-5
26	CyC-3	CyD-6
27	CyC-3	CyD-7
28	CyC-3	CyD-8
29	CyC-3	CyD-9
30	CyC-3	CyD-10
31	CyC-4	CyD-1
32	CyC-4	CyD-2
33	CyC-4	CyD-3
34	CyC-4	CyD-4
35	CyC-4	CyD-5
36	CyC-4	CyD-6
37	CyC-4	CyD-7

38	CyC-4	CyD-8
39	CyC-4	CyD-9
40	CyC-4	CyD-10
41	CyC-5	CyD-1
42	CyC-5	CyD-2
43	CyC-5	CyD-3
44	CyC-5	CyD-4
45	CyC-5	CyD-5
46	CyC-5	CyD-6
47	CyC-5	CyD-7
48	CyC-5	CyD-8
49	CyC-5	CyD-9
50	CyC-5	CyD-10
51	CyC-6	CyD-1
52	CyC-6	CyD-2
53	CyC-6	CyD-3
54	CyC-6	CyD-4
55	CyC-6	CyD-5
56	CyC-6	CyD-6
57	CyC-6	CyD-7
58	CyC-6	CyD-8
59	CyC-6	CyD-9
60	CyC-6	CyD-10
61	CyC-7	CyD-1
62	CyC-7	CyD-2
63	CyC-7	CyD-3
64	CyC-7	CyD-4
65	CyC-7	CyD-5
66	CyC-7	CyD-6
67	CyC-7	CyD-7
68	CyC-7	CyD-8
69	CyC-7	CyD-9
70	CyC-7	CyD-10
71	CyC-8	CyD-1
72	CyC-8	CyD-2
73	CyC-8	CyD-3
74	CyC-8	CyD-4
75	CyC-8	CyD-5
76	CyC-8	CyD-6

	77	CyC-8	CyD-7
	78	CyC-8	CyD-8
	79	CyC-8	CyD-9
	80	CyC-8	CyD-10
	81	CyC-9	CyD-1
	82	CyC-9	CyD-2
5	83	CyC-9	CyD-3
	84	CyC-9	CyD-4
	85	CyC-9	CyD-5
	86	CyC-9	CyD-6
	87	CyC-9	CyD-7
	88	CyC-9	CyD-8
	89	CyC-9	CyD-9
10	90	CyC-9	CyD-10
	91	CyC-10	CyD-1
	92	CyC-10	CyD-2
	93	CyC-10	CyD-3
	94	CyC-10	CyD-4
	95	CyC-10	CyD-5
	96	CyC-10	CyD-6
15	97	CyC-10	CyD-7
	98	CyC-10	CyD-8
	99	CyC-10	CyD-9
	100	CyC-10	CyD-10
	101	CyC-11	CyD-1
	102	CyC-11	CyD-2
	103	CyC-11	CyD-3
20	104	CyC-11	CyD-4
	105	CyC-11	CyD-5
	106	CyC-11	CyD-6
	107	CyC-11	CyD-7
	108	CyC-11	CyD-8
	109	CyC-11	CyD-9
	110	CyC-11	CyD-10
25	111	CyC-12	CyD-1
	112	CyC-12	CyD-2
	113	CyC-12	CyD-3
	114	CyC-12	CyD-4
	115	CyC-12	CyD-5
	116	CyC-12	CyD-6
30	117	CyC-12	CyD-7
	118	CyC-12	CyD-8
	119	CyC-12	CyD-9
	120	CyC-12	CyD-10
	121	CyC-13	CyD-1
	122	CyC-13	CyD-2
	123	CyC-13	CyD-3
	124	CyC-13	CyD-4
35	125	CyC-13	CyD-5

	126	CyC-13	CyD-6
	127	CyC-13	CyD-7
	128	CyC-13	CyD-8
	129	CyC-13	CyD-9
	130	CyC-13	CyD-10
	131	CyC-14	CyD-1
	132	CyC-14	CyD-2
	133	CyC-14	CyD-3
	134	CyC-14	CyD-4
	135	CyC-14	CyD-5
	136	CyC-14	CyD-6
	137	CyC-14	CyD-7
	138	CyC-14	CyD-8
	139	CyC-14	CyD-9
	140	CyC-14	CyD-10
	141	CyC-15	CyD-1
	142	CyC-15	CyD-2
	143	CyC-15	CyD-3
	144	CyC-15	CyD-4
	145	CyC-15	CyD-5
	146	CyC-15	CyD-6
	147	CyC-15	CyD-7
	148	CyC-15	CyD-8
	149	CyC-15	CyD-9
	150	CyC-15	CyD-10
	151	CyC-16	CyD-1
	152	CyC-16	CyD-2
	153	CyC-16	CyD-3
	154	CyC-16	CyD-4
	155	CyC-16	CyD-5
	156	CyC-16	CyD-6
	157	CyC-16	CyD-7
	158	CyC-16	CyD-8
	159	CyC-16	CyD-9
	160	CyC-16	CyD-10
	161	CyC-17	CyD-1
	162	CyC-17	CyD-2
	163	CyC-17	CyD-3
	164	CyC-17	CyD-4
	165	CyC-17	CyD-5
	166	CyC-17	CyD-6
	167	CyC-17	CyD-7
	168	CyC-17	CyD-8
	169	CyC-17	CyD-9
	170	CyC-17	CyD-10
	171	CyC-18	CyD-1
	172	CyC-18	CyD-2
	173	CyC-18	CyD-3
	174	CyC-18	CyD-4

- 19 -

5	175	CyC-18	CyD-5
	176	CyC-18	CyD-6
	177	CyC-18	CyD-7
	178	CyC-18	CyD-8
	179	CyC-18	CyD-9
	180	CyC-18	CyD-10
	181	CyC-19	CyD-1
	182	CyC-19	CyD-2
	183	CyC-19	CyD-3
	184	CyC-19	CyD-4

185	CyC-19	CyD-5
186	CyC-19	CyD-6
187	CyC-19	CyD-7
188	CyC-19	CyD-8
189	CyC-19	CyD-9
190	CyC-19	CyD-10

10 Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die oben als besonders bevorzugt genannten Gruppen CyC und CyD miteinander kombiniert werden. Bevorzugt sind somit im Liganden L die folgenden Kombinationen aus CyC und CyD:

15

20

25

30

35

Nr.	C	N
1	CyC-1a	CyD-1a
2	CyC-1a	CyD-2a
3	CyC-1a	CyD-3a
4	CyC-1a	CyD-4a
5	CyC-1a	CyD-5a
6	CyC-1a	CyD-6a
7	CyC-1a	CyD-7a
8	CyC-1a	CyD-8a
9	CyC-1a	CyD-9a
10	CyC-1a	CyD-10a
11	CyC-2a	CyD-1a
12	CyC-2a	CyD-2a
13	CyC-2a	CyD-3a
14	CyC-2a	CyD-4a
15	CyC-2a	CyD-5a
16	CyC-2a	CyD-6a
17	CyC-2a	CyD-7a
18	CyC-2a	CyD-8a
19	CyC-2a	CyD-9a
20	CyC-2a	CyD-10a
21	CyC-3a	CyD-1a
22	CyC-3a	CyD-2a
23	CyC-3a	CyD-3a
24	CyC-3a	CyD-4a
25	CyC-3a	CyD-5a
26	CyC-3a	CyD-6a
27	CyC-3a	CyD-7a
28	CyC-3a	CyD-8a
29	CyC-3a	CyD-9a
30	CyC-3a	CyD-10a
31	CyC-4a	CyD-1a
32	CyC-4a	CyD-2a
33	CyC-4a	CyD-3a
34	CyC-4a	CyD-4a
35	CyC-4a	CyD-5a
36	CyC-4a	CyD-6a
37	CyC-4a	CyD-7a
38	CyC-4a	CyD-8a
39	CyC-4a	CyD-9a
40	CyC-4a	CyD-10a
41	CyC-5a	CyD-1a
42	CyC-5a	CyD-2a
43	CyC-5a	CyD-3a
44	CyC-5a	CyD-4a
45	CyC-5a	CyD-5a
46	CyC-5a	CyD-6a

47	CyC-5a	CyD-7a
48	CyC-5a	CyD-8a
49	CyC-5a	CyD-9a
50	CyC-5a	CyD-10a
51	CyC-6a	CyD-1a
52	CyC-6a	CyD-2a
53	CyC-6a	CyD-3a
54	CyC-6a	CyD-4a
55	CyC-6a	CyD-5a
56	CyC-6a	CyD-6a
57	CyC-6a	CyD-7a
58	CyC-6a	CyD-8a
59	CyC-6a	CyD-9a
60	CyC-6a	CyD-10a
61	CyC-7a	CyD-1a
62	CyC-7a	CyD-2a
63	CyC-7a	CyD-3a
64	CyC-7a	CyD-4a
65	CyC-7a	CyD-5a
66	CyC-7a	CyD-6a
67	CyC-7a	CyD-7a
68	CyC-7a	CyD-8a
69	CyC-7a	CyD-9a
70	CyC-7a	CyD-10a
71	CyC-8a	CyD-1a
72	CyC-8a	CyD-2a
73	CyC-8a	CyD-3a
74	CyC-8a	CyD-4a
75	CyC-8a	CyD-5a
76	CyC-8a	CyD-6a
77	CyC-8a	CyD-7a
78	CyC-8a	CyD-8a
79	CyC-8a	CyD-9a
80	CyC-8a	CyD-10a
81	CyC-9a	CyD-1a
82	CyC-9a	CyD-2a
83	CyC-9a	CyD-3a
84	CyC-9a	CyD-4a
85	CyC-9a	CyD-5a
86	CyC-9a	CyD-6a
87	CyC-9a	CyD-7a
88	CyC-9a	CyD-8a
89	CyC-9a	CyD-9a
90	CyC-9a	CyD-10a
91	CyC-10a	CyD-1a
92	CyC-10a	CyD-2a
93	CyC-10a	CyD-3a

	94	CyC-10a	CyD-4a
	95	CyC-10a	CyD-5a
	96	CyC-10a	CyD-6a
	97	CyC-10a	CyD-7a
	98	CyC-10a	CyD-8a
	99	CyC-10a	CyD-9a
5	100	CyC-10a	CyD-10a
	101	CyC-11a	CyD-1a
	102	CyC-11a	CyD-2a
	103	CyC-11a	CyD-3a
	104	CyC-11a	CyD-4a
	105	CyC-11a	CyD-5a
	106	CyC-11a	CyD-6a
10	107	CyC-11a	CyD-7a
	108	CyC-11a	CyD-8a
	109	CyC-11a	CyD-9a
	110	CyC-11a	CyD-10a
	111	CyC-12a	CyD-1a
	112	CyC-12a	CyD-2a
	113	CyC-12a	CyD-3a
15	114	CyC-12a	CyD-4a
	115	CyC-12a	CyD-5a
	116	CyC-12a	CyD-6a
	117	CyC-12a	CyD-7a
	118	CyC-12a	CyD-8a
	119	CyC-12a	CyD-9a
	120	CyC-12a	CyD-10a
20	121	CyC-13a	CyD-1a
	122	CyC-13a	CyD-2a
	123	CyC-13a	CyD-3a
	124	CyC-13a	CyD-4a
	125	CyC-13a	CyD-5a
	126	CyC-13a	CyD-6a
	127	CyC-13a	CyD-7a
25	128	CyC-13a	CyD-8a
	129	CyC-13a	CyD-9a
	130	CyC-13a	CyD-10a
	131	CyC-14a	CyD-1a
	132	CyC-14a	CyD-2a
	133	CyC-14a	CyD-3a
30	134	CyC-14a	CyD-4a
	135	CyC-14a	CyD-5a
	136	CyC-14a	CyD-6a
	137	CyC-14a	CyD-7a
	138	CyC-14a	CyD-8a
	139	CyC-14a	CyD-9a
	140	CyC-14a	CyD-10a
35	141	CyC-15a	CyD-1a
	142	CyC-15a	CyD-2a

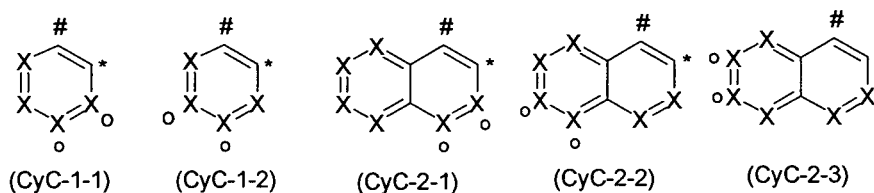
	143	CyC-15a	CyD-3a
	144	CyC-15a	CyD-4a
	145	CyC-15a	CyD-5a
	146	CyC-15a	CyD-6a
	147	CyC-15a	CyD-7a
	148	CyC-15a	CyD-8a
	149	CyC-15a	CyD-9a
	150	CyC-15a	CyD-10a
	151	CyC-16a	CyD-1a
	152	CyC-16a	CyD-2a
	153	CyC-16a	CyD-3a
	154	CyC-16a	CyD-4a
	155	CyC-16a	CyD-5a
	156	CyC-16a	CyD-6a
	157	CyC-16a	CyD-7a
	158	CyC-16a	CyD-8a
	159	CyC-16a	CyD-9a
	160	CyC-16a	CyD-10a
	161	CyC-17a	CyD-1a
	162	CyC-17a	CyD-2a
	163	CyC-17a	CyD-3a
	164	CyC-17a	CyD-4a
	165	CyC-17a	CyD-5a
	166	CyC-17a	CyD-6a
	167	CyC-17a	CyD-7a
	168	CyC-17a	CyD-8a
	169	CyC-17a	CyD-9a
	170	CyC-17a	CyD-10a
	171	CyC-18a	CyD-1a
	172	CyC-18a	CyD-2a
	173	CyC-18a	CyD-3a
	174	CyC-18a	CyD-4a
	175	CyC-18a	CyD-5a
	176	CyC-18a	CyD-6a
	177	CyC-18a	CyD-7a
	178	CyC-18a	CyD-8a
	179	CyC-18a	CyD-9a
	180	CyC-18a	CyD-10a
	181	CyC-19a	CyD-1a
	182	CyC-19a	CyD-2a
	183	CyC-19a	CyD-3a
	184	CyC-19a	CyD-4a
	185	CyC-19a	CyD-5a
	186	CyC-19a	CyD-6a
	187	CyC-19a	CyD-7a
	188	CyC-19a	CyD-8a
	189	CyC-19a	CyD-9a
	190	CyC-19a	CyD-10a

Wie oben beschrieben, ist es erfindungswesentlich, dass CyD und/oder CyC bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen zwei benachbarte Kohlenstoffatome aufweist, die jeweils mit Resten R substituiert sind, wobei die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der oben genannten Formel (3) aufspannen.

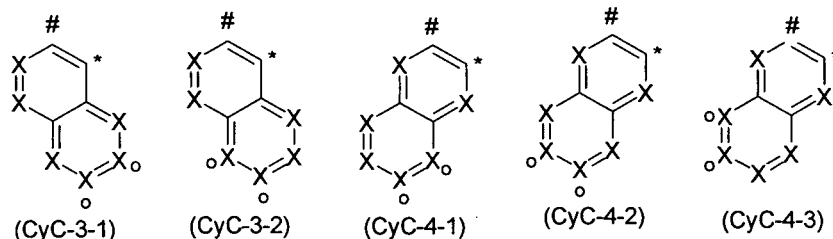
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Ligand L entweder genau eine Gruppe der Formel (3), oder er enthält zwei Gruppen der Formel (3), von denen eine an CyC und die andere an CyD gebunden ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der Ligand L genau eine Gruppe der Formel (3). Dabei kann die Gruppe der Formel (3) entweder an CyC oder an CyD vorliegen, wobei die Gruppe der Formel (3) in jeder möglichen Position an CyC oder CyD gebunden sein.

In den folgenden Gruppen (CyC-1-1) bis (CyC-19-1) und (CyD-1-1) bis (CyD-10-1) sind jeweils die bevorzugten Positionen für benachbarte Gruppen X, welche für CR stehen, abgebildet, wobei die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Ring der oben genannten Formel (3) aufspannen,

20

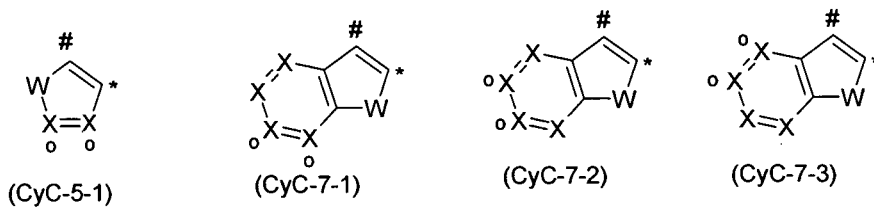


25

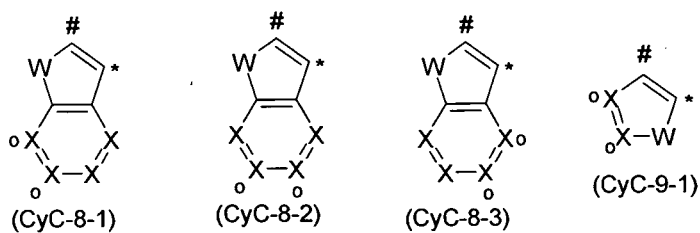


30

35

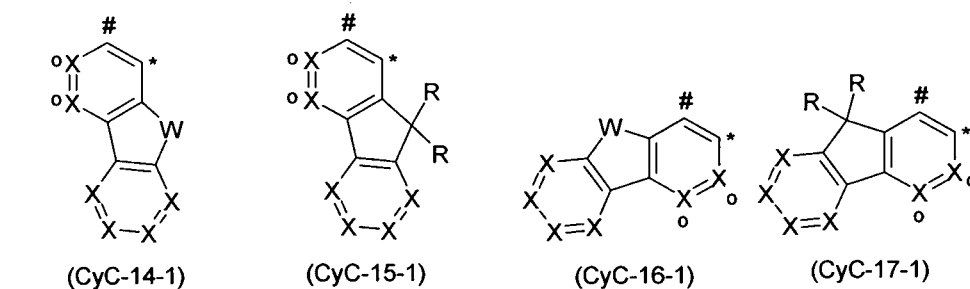


5

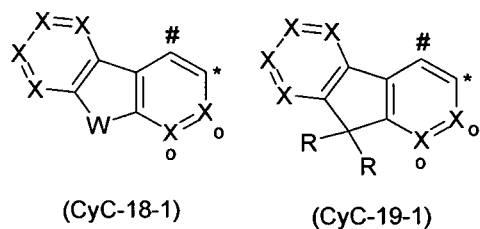


10

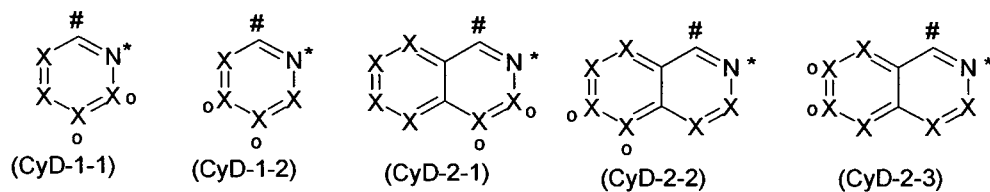
15



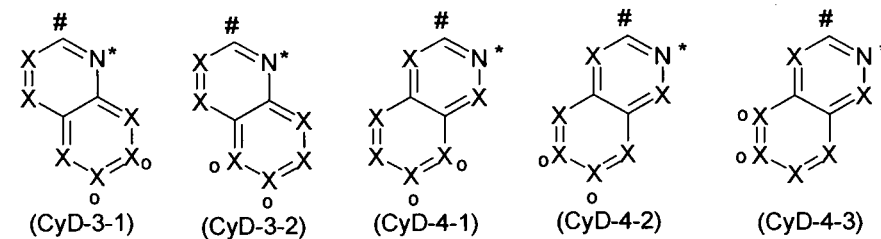
20



25

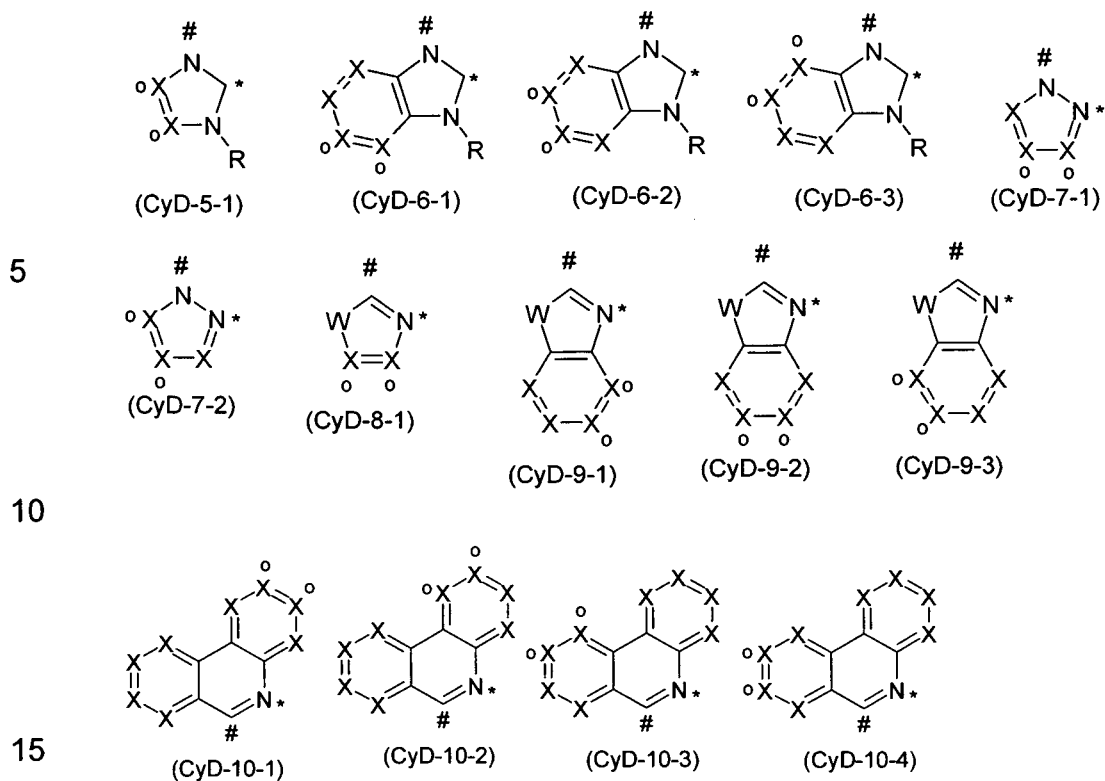


30



35

- 24 -



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und ^o jeweils die Positionen kennzeichnet, die für CR stehen, wobei die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Ring der oben genannten Formel (3) aufspannen.

20

Ebenso sind in den beiden oben aufgeführten Tabellen die Gruppen (CyC-1-1) bis (CyC-19-1) bzw. (CyD-1-1) bis (CyD-10-4) statt den in den Tabellen aufgeführten Gruppen (CyC-1) bis (CyC-19) oder (CyD-1) bis (CyD-19) bevorzugt.

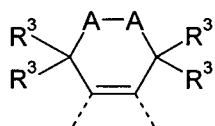
25

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen gemäß den Formel (3) ausgeführt. Wesentlich bei der Gruppe der Formel (3) ist, dass diese keine aziden benzylichen Protonen aufweist.

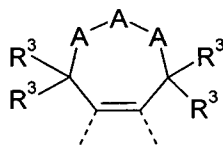
30

Wenn der Index $p = 2$ ist, handelt es sich bei der Gruppe der Formel (3) um eine Sechsringstruktur der folgenden Formel (4), und wenn der Index $p = 3$ ist, handelt es sich bei der Gruppe der Formel (3) um eine Siebenringstruktur der folgenden Formel (5),

35



Formel (4)



Formel (5)

5

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $p = 2$, es handelt sich also bevorzugt um eine Struktur der Formel (4).

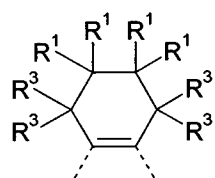
15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (3), (4) und (5) steht maximal eine der Gruppen A für ein Heteroatom, insbesondere für O oder NR^3 , und die andere Gruppe A für $p = 2$ bzw. die anderen beiden Gruppen A für $p = 3$ stehen für $\text{C}(\text{R}^1)_2$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht A gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $\text{C}(\text{R}^1)_2$.

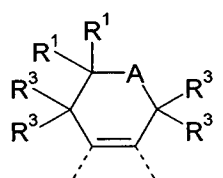
20

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind somit die Strukturen der Formeln (4-A) und (4-B), wobei die Struktur der Formel (4-A) besonders bevorzugt ist,

25



Formel (4-A)



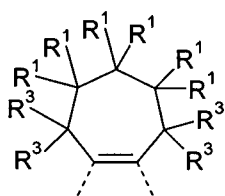
Formel (4-B)

30

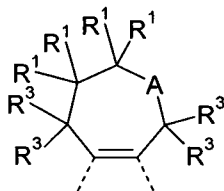
wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A für O oder NR^3 steht.

35

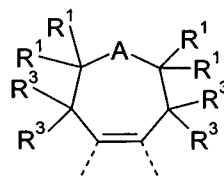
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (5) sind die Strukturen der Formeln (5-A), (5-B) und (5-C), wobei die Struktur der Formel (5-A) besonders bevorzugt ist,



Formel (5-A)



Formel (5-B)



Formel (5-C)

5

wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A für O oder NR^3 steht.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Formeln (4-A), (4-B), (5-A), (5-B) und (5-C) ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt Methyl, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden können. Besonders bevorzugt steht R^1 für Wasserstoff.

15

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in der Gruppe der Formel (3) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$ ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

25

30

35

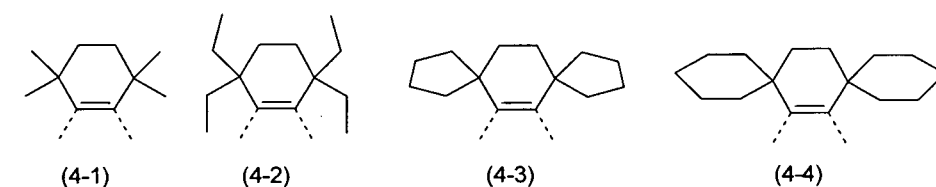
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in der Gruppe der Formel (3) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 5 C-Atomen

- 27 -

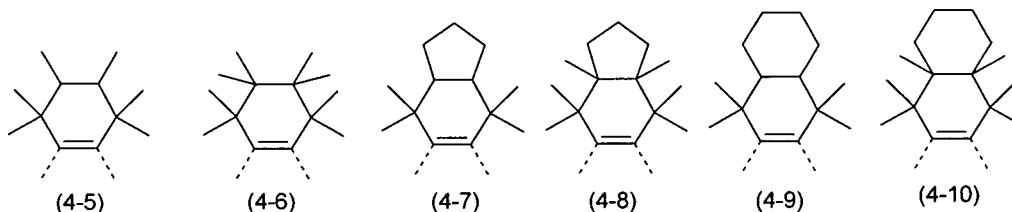
oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

Beispiele für geeignete Gruppen der Formel (4) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (4-1) bis (4-16):

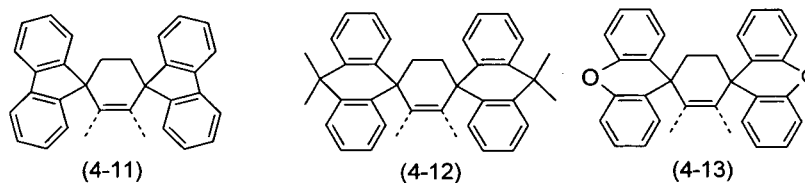
10



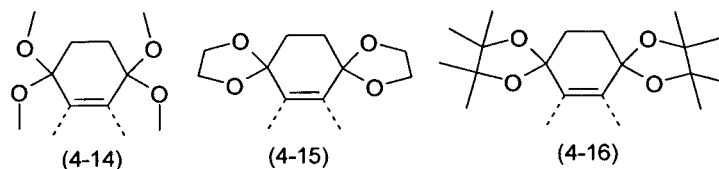
15



20



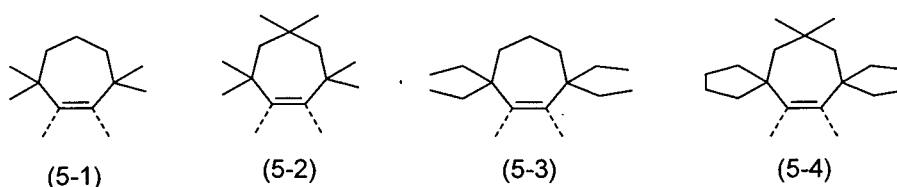
25

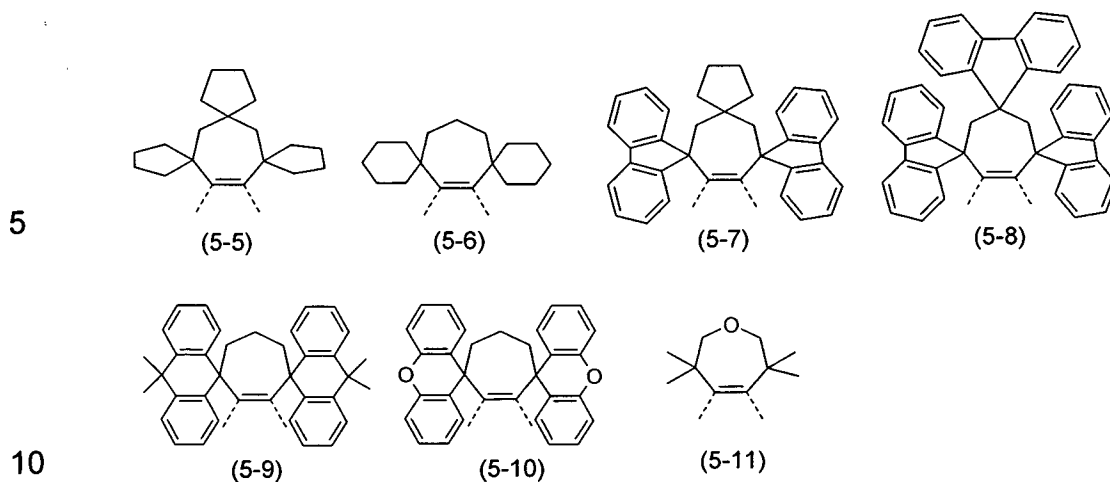


30

Beispiele für geeignete Gruppen der Formel (5) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (5-1) bis (5-11):

35





Wenn in der Teilstruktur der Formel (2) Reste R gebunden sind, so sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Rest R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

5 Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituirt sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$ oder O ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituirt sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituirt sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituirt sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituirt sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

25 Bevorzugte Reste R^2 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

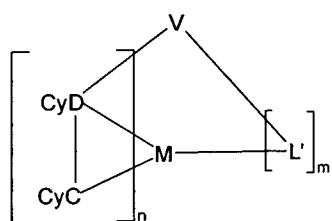
30 Wie oben beschrieben, kann auch statt einem der Reste R eine verbrückende Einheit vorhanden sein, die diesen Liganden L mit einem oder mehreren weiteren Liganden L bzw. L' verknüpft. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist statt einem der Reste R, insbesondere
35 statt der Reste R, die in ortho- oder meta-Position zum koordinierenden

Atom stehen, eine verbrückende Einheit vorhanden, so dass die Liganden dreizähnigen oder mehrzähnigen oder polypodalen Charakter aufweisen. Es können auch zwei solcher verbrückenden Einheiten vorhanden sein. Dies führt zur Bildung makrocyclischer Liganden bzw. zur Bildung von Kryptaten.

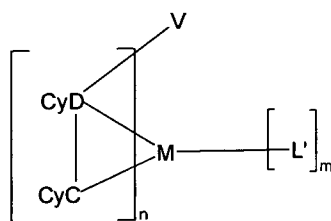
5

Bevorzugte Strukturen mit mehrzähnigen Liganden bzw. mit polydentaten Liganden sind die Metallkomplexe der folgenden Formeln (6) bis (11),

10

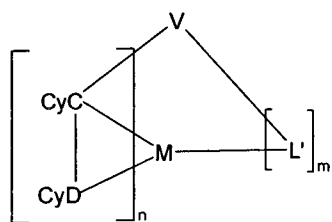


Formel (6)

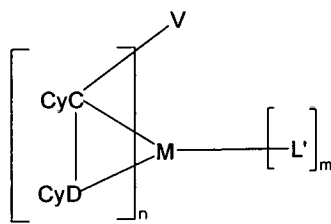


Formel (7)

15

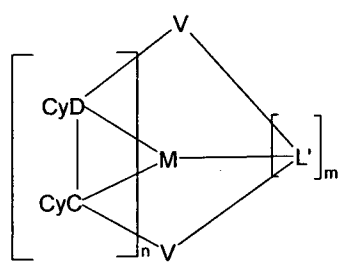


Formel (8)

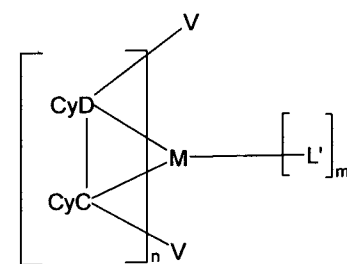


Formel (9)

20



Formel (10)



Formel (11)

30

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

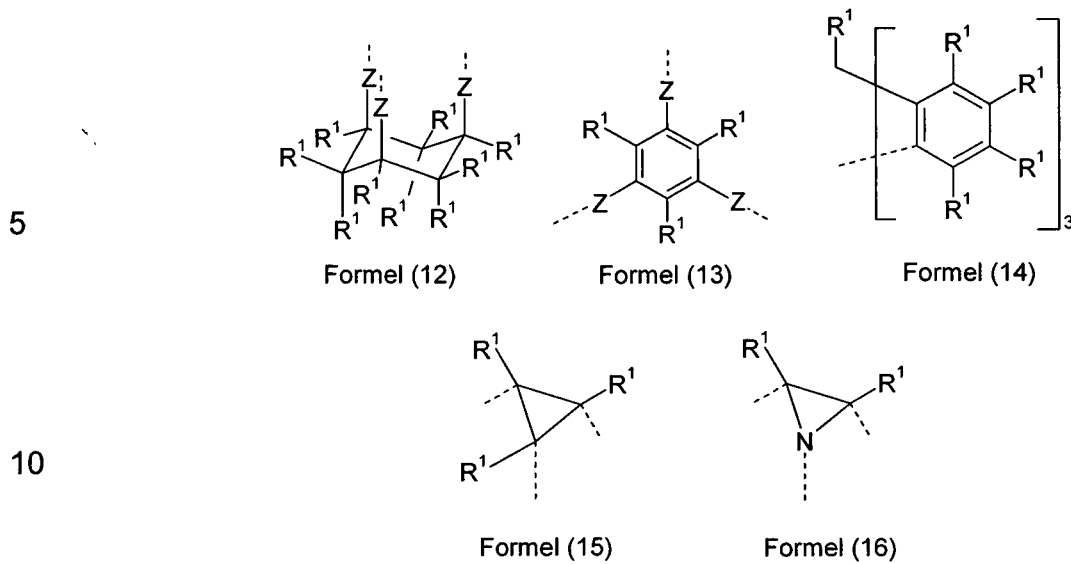
35

Dabei stellt in den Strukturen der Formeln (6) bis (11) V bevorzugt eine Einfachbindung oder eine verbrückende Einheit dar, enthaltend 1 bis 80

Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet. Dabei kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L bzw. L' muss nicht identisch sein. Die verbrückende Einheit V kann neutral, einfach, zweifach oder dreifach negativ oder einfach, zweifach oder dreifach positiv geladen sein. Bevorzugt ist V neutral oder einfach negativ oder einfach positiv geladen, besonders bevorzugt neutral. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass insgesamt ein neutraler Komplex entsteht. Dabei gelten für die Liganden die oben für die Teilstruktur ML_n genannten Bevorzugungen und n ist bevorzugt mindestens 2.

Die genaue Struktur und chemische Zusammensetzung der Gruppe V hat keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes, da die Aufgabe dieser Gruppe im Wesentlichen darin liegt, durch die Verbrückung von L miteinander bzw. mit L' die chemische und thermische Stabilität der Komplexe zu erhöhen.

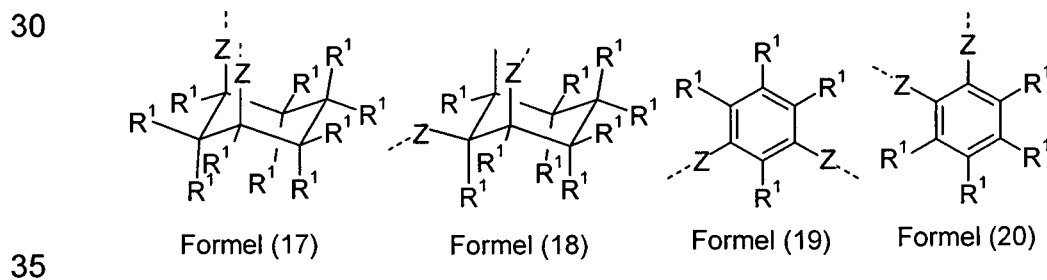
Wenn V eine trivalente Gruppe ist, also drei Liganden L miteinander bzw. zwei Liganden L mit L' oder einen Liganden L mit zwei Liganden L' verbrückt, ist V bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus B, $B(R^1)^-$, $B(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2)_3^-$, $B(O)_3$, $(R^1)B(O)_3^-$, $B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^-$, $B(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)B(C(R^1)_2O)_3^-$, $B(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)B(OC(R^1)_2)_3^-$, $C(R^1)$, CO^- , $CN(R^1)_2$, $(R^1)C(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(O)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)C(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)C(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $Si(R^1)$, $(R^1)Si(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(O)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(OC(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2O)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, $(R^1)Si(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$, N, NO, $N(R^1)^+$, $N(C(R^1)_2)_3$, $(R^1)N(C(R^1)_2)_3^+$, $N(C=O)_3$, $N(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $(R^1)N(C(R^1)_2C(R^1)_2)^+$, P, $P(R^1)^+$, PO, PS, $P(O)_3$, $PO(O)_3$, $P(OC(R^1)_2)_3$, $PO(OC(R^1)_2)_3$, $P(C(R^1)_2)_3$, $P(R^1)(C(R^1)_2)_3^+$, $PO(C(R^1)_2)_3$, $P(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, $P(R^1)(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$, $PO(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$, S^+ , $S(C(R^1)_2)_3^+$, $S(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$,
 oder eine Einheit gemäß Formel (12) bis (16),



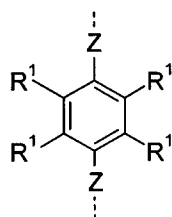
wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden
 15 L bzw. L' andeuten und Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten
 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung, O, S,
 S(=O), S(=O)₂, NR¹, PR¹, P(=O)R¹, C(R¹)₂, C(=O), C(=NR¹), C(=C(R¹)₂),
 Si(R¹)₂ oder BR¹. Die weiteren verwendeten Symbole haben die oben
 genannten Bedeutungen.

20 Wenn V für eine Gruppe CR₂ steht, so können die beiden Reste R auch
 miteinander verknüpft sein, so dass auch Strukturen wie zum Beispiele
 9,9-Fluoren geeignete Gruppen V sind.

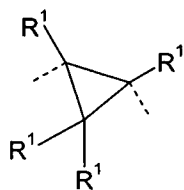
25 Wenn V eine bivalente Gruppe ist, also zwei Liganden L miteinander bzw.
 einen Liganden L mit L' verbrückt, ist V bevorzugt gleich oder verschieden
 bei jedem Auftreten gewählt aus der Gruppe bestehend aus BR¹, B(R¹)₂⁻,
 C(R¹)₂, C(=O), Si(R¹)₂, NR¹, PR¹, P(R¹)₂⁺, P(=O)(R¹), P(=S)(R¹), O, S, Se,
 oder eine Einheit gemäß Formel (17) bis (26),



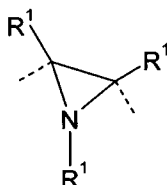
- 33 -



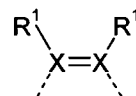
Formel (21)



Formel (22)

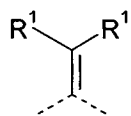


Formel (23)

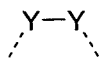


Formel (24)

5



Formel (25)



Formel (26)

10

wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung zu den Teilliganden L bzw. L' andeuten, Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C(R¹)₂, N(R¹), O oder S steht und die weiteren verwendeten Symbole jeweils die oben aufgeführten Bedeutungen haben.

15

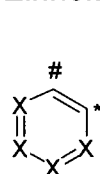
Im Folgenden werden bevorzugte Liganden L' beschrieben, wie sie in Formel (1) vorkommen. Entsprechend können auch die Ligandengruppen L' gewählt sein, wenn diese über eine verbrückende Einheit V an L gebunden sind, wie in Formeln (6), (8) und (10) angedeutet.

20

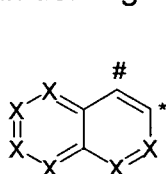
Die Liganden L' sind bevorzugt monoanionische bidentate Liganden, die über ein neutrales Stickstoffatom und ein negativ geladenes Kohlenstoffatom oder über ein neutrales Kohlenstoffatom und ein negativ geladenes Kohlenstoffatom an M binden. Dabei ist es bevorzugt, dass die Liganden L' mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring bilden, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring. Wie oben beschrieben, können die Liganden L' auch über eine verbrückende Gruppe V an L gebunden sein. Die Liganden L' sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin, etc., welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen ist eine Vielzahl derartiger Liganden bekannt, und er kann ohne erfinderisches Zutun weitere derartige

35

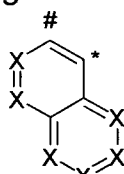
Liganden als Ligand L' für Verbindungen gemäß Formel (1) auswählen. Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen, wie sie durch die folgenden Formeln (27) bis (50) dargestellt sind, wobei eine Gruppe über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carbenkohlenstoffatom bindet und die andere Gruppe bevorzugt über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom bindet. Der Ligand L' kann dann aus den Gruppen der Formeln (27) bis (50) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden. Die Position, an der die Gruppen an das Metall M koordinieren, sind durch * gekennzeichnet. Diese Gruppen können auch über eine oder zwei verbrückende Einheiten V an den Liganden L gebunden sein.



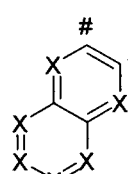
Formel (27)



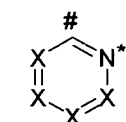
Formel (28)



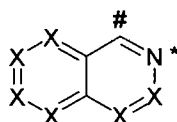
Formel (29)



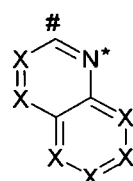
Formel (30)



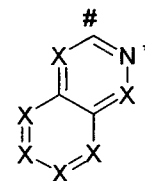
Formel (31)



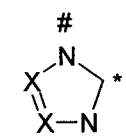
Formel (32)



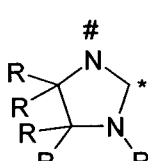
Formel (33)



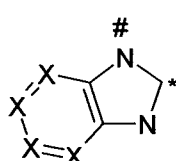
Formel (34)



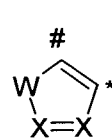
Formel (35)



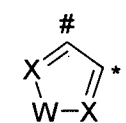
Formel (36)



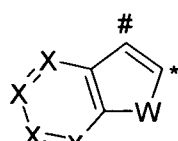
Formel (37)



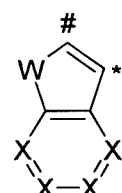
Formel (38)



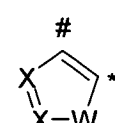
Formel (39)



Formel (40)

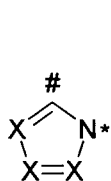


Formel (41)

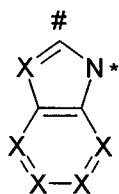


Formel (42)

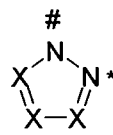
- 35 -



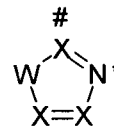
Formel (43)



Formel (44)

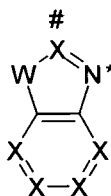


Formel (45)

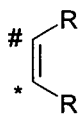


Formel (46)

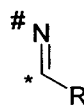
5



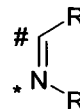
Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)



Formel (50)

10

Dabei hat W die oben genannte Bedeutung und X steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N, wobei hier die oben genannte Limitierung, dass mindestens zwei benachbarte Gruppen X für CR stehen und die Reste R einen Ring der Formel (3) bilden, nicht gilt. R hat dieselbe Bedeutung wie oben beschrieben, wobei hier auch zwei Reste R, die an zwei unterschiedlichen Cyclen der oben genannten Formeln (27) bis (59) gebunden sind, miteinander auch ein aromatisches Ringsystem bilden können. Bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

15

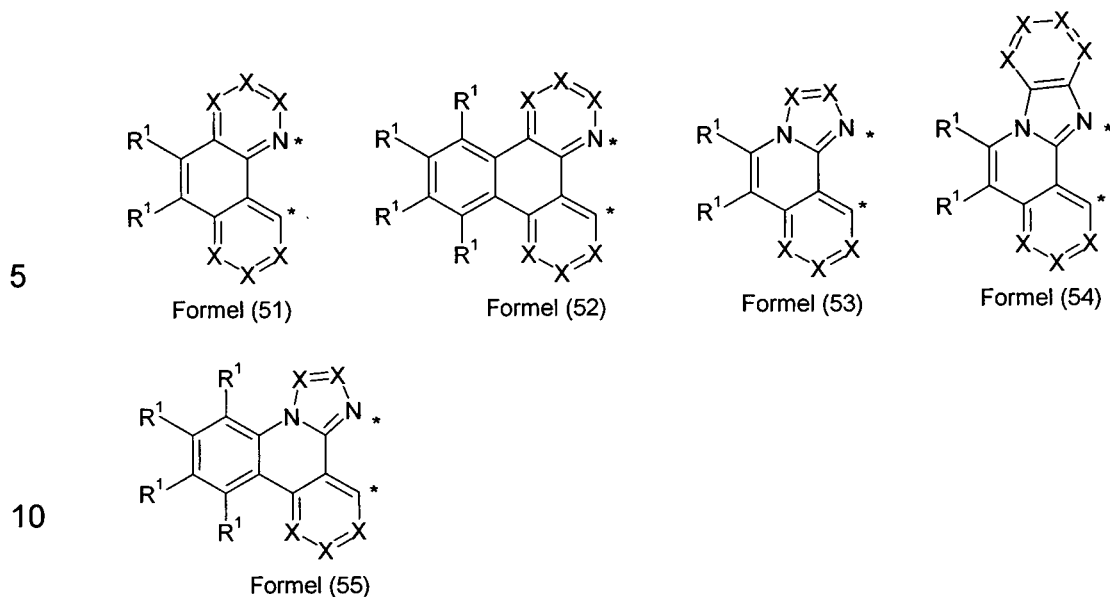
20

25

30

Wenn zwei Reste R im Liganden L', die an zwei unterschiedlichen Cyclen der oben genannten Formeln (27) bis (50) gebunden sind, miteinander auch ein aromatisches Ringsystem bilden, können sich beispielsweise Liganden ergeben, die insgesamt eine einzige größere Heteroarylgruppe darstellen, wie beispielsweise Benzo[h]chinolin, etc.. Bevorzugte Liganden, die durch Ringbildung zweier Reste R an den unterschiedlichen Cyclen entstehen, sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen der Formeln (51) bis (55),

35



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Bevorzugte Reste R in den oben aufgeführten Strukturen von L' sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, $N(R^1)_2$, CN, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, CN, $B(OR^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, insbesondere iso-Propyl oder tert-Butyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder

20

25

30

35

mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

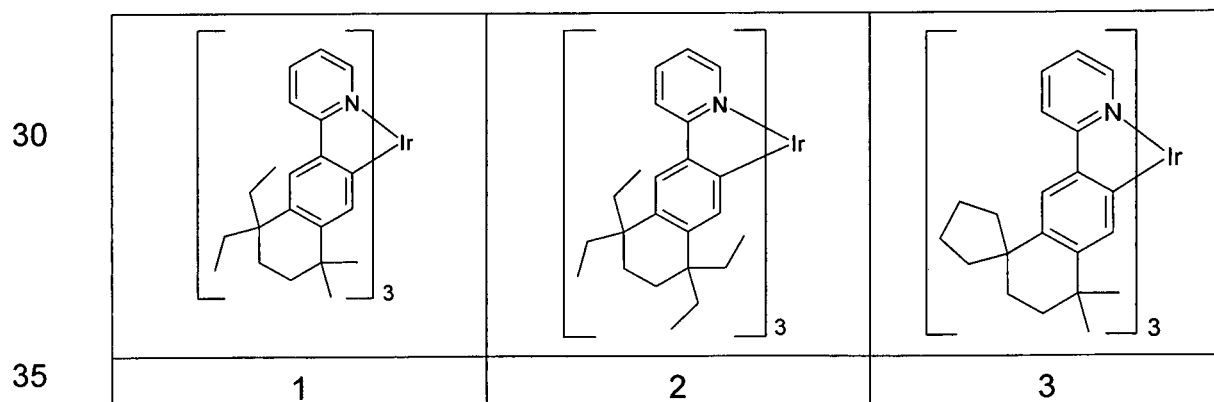
5 Bevorzugte Reste R¹ in den oben aufgeführten Strukturen von L' sind analog zu den oben aufgeführten bevorzugten Resten R¹ definiert.

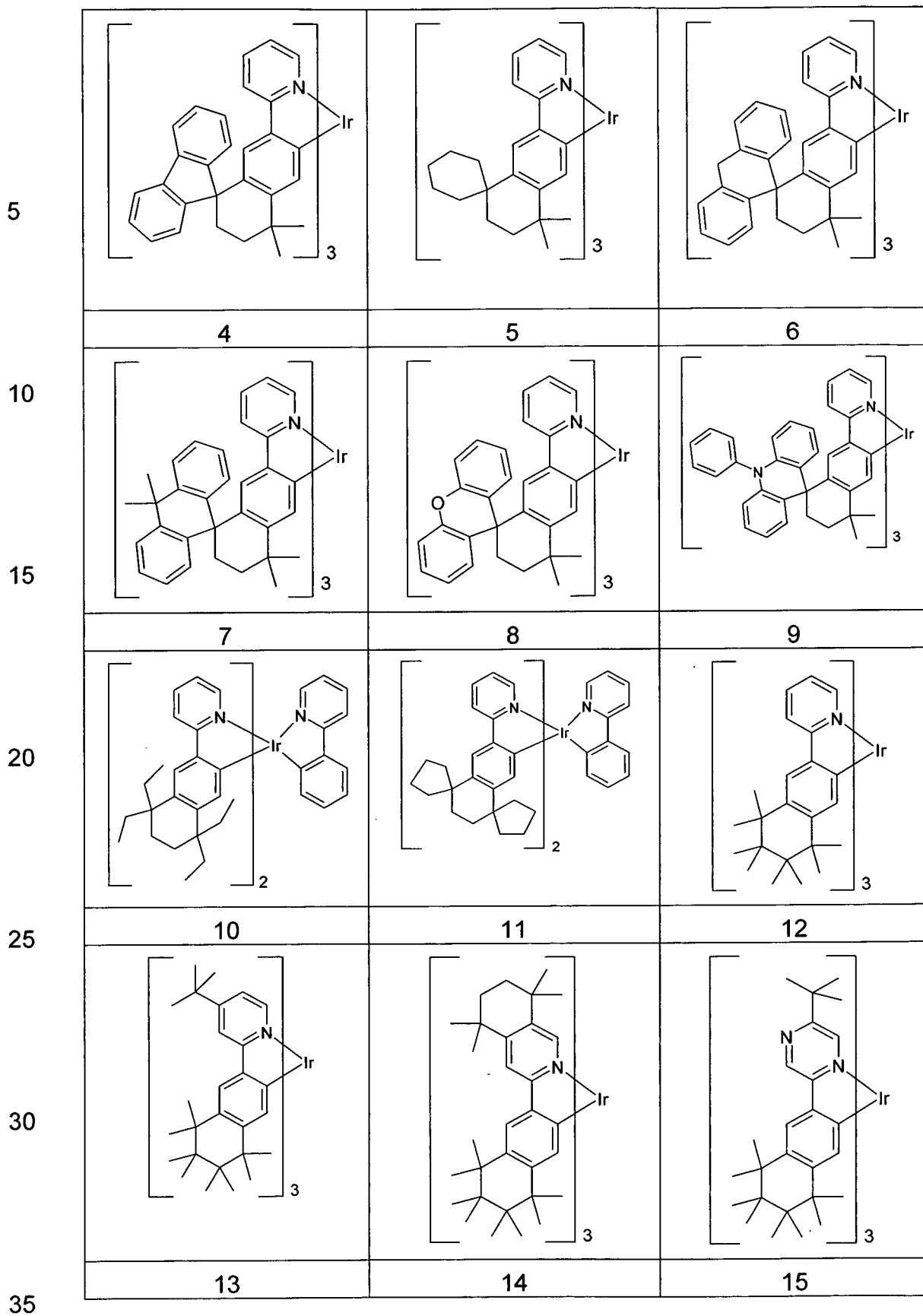
Die erfindungsgemäßen Komplexe können facial bzw. pseudofacial sein, oder sie können meridional bzw. pseudomeridional sein.

10 Die Liganden L und/oder L' können je nach Struktur auch chiral sein. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sie Substituenten enthalten, beispielsweise Alkyl-, Alkoxy, Dialkylamino- oder Aralkylgruppen, welche ein oder mehrere Stereozentren aufweisen. Da es sich bei der Grundstruktur des Komplexes auch um eine chirale Struktur handeln kann, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich. Die
15 erfindungsgemäßen Komplexe umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie auch die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

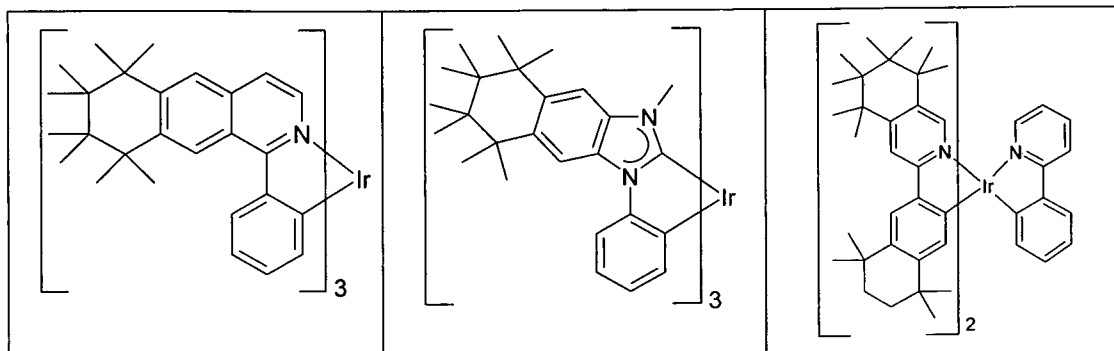
20 Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

25 Beispiele für geeignete Verbindungen gemäß Formel (1) sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Strukturen.





5

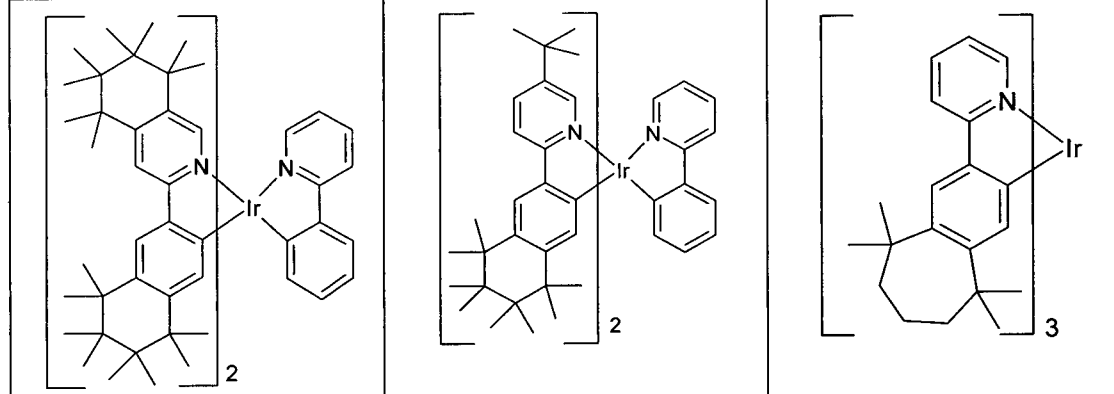


16

17

18

10



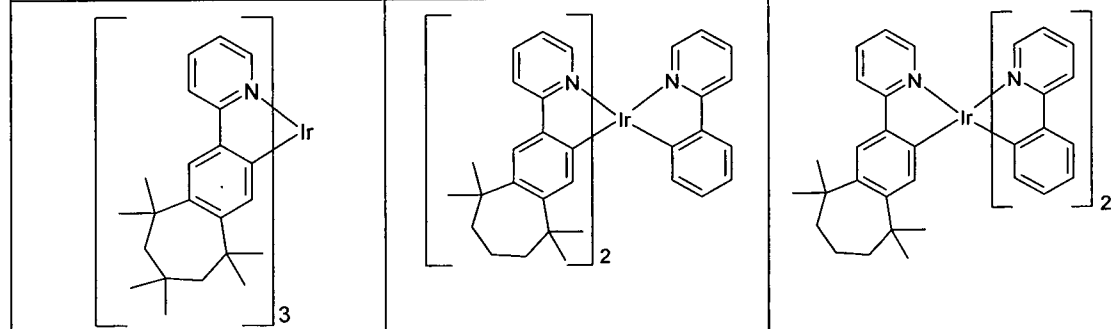
15

19

20

21

20



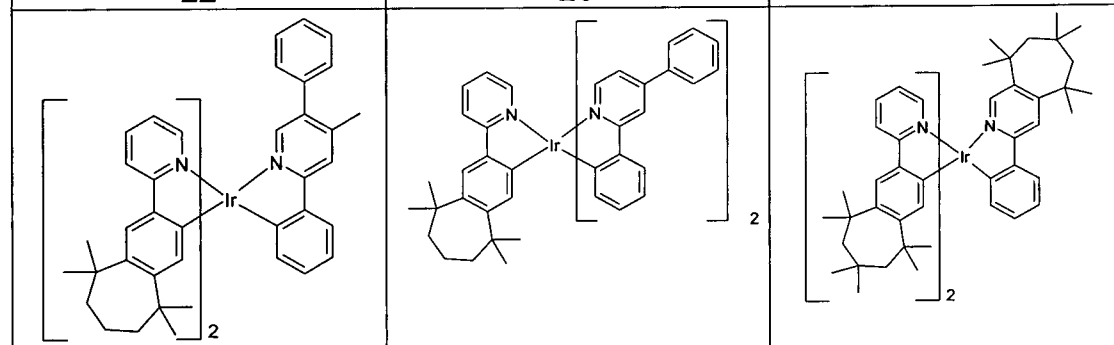
25

22

23

24

30



25

26

27

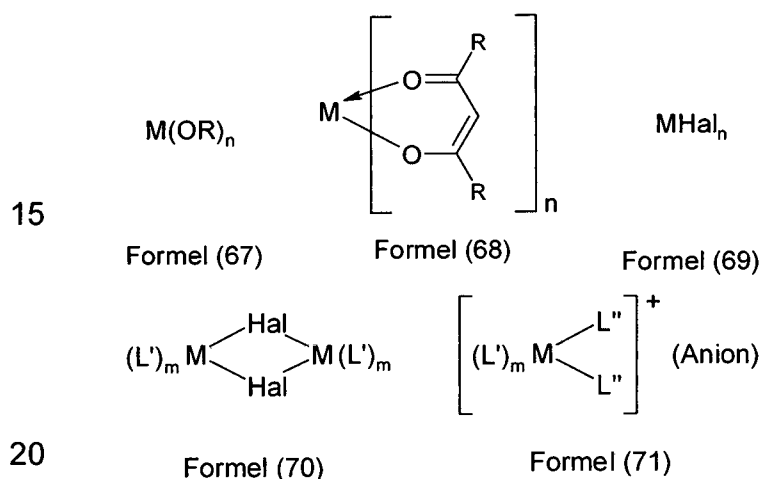
35

- 40 -

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Es haben sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders geeignet herausgestellt.

5 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel (67), mit Metallketoketonaten der Formel (68), mit Metallhalogeniden der Formel (69), mit dimeren Metall-

10



20

wobei die Symbole M, m, n und R die oben angegebenen Bedeutungen haben, Hal = F, Cl, Br oder I ist, L'' für einen Alkohol, insbesondere für einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Nitril, insbesondere Acetonitril oder Benzonitril, steht und (Anion) ein nicht-kordinierendes Anion ist, wie beispielsweise Triflat.

25

Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart. Besonders geeignet sind $[IrCl_2(acac)_2]^-$, beispielsweise $Na[IrCl_2(acac)_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise

35

$\text{Ir}(\text{acac})_3$ oder Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionato)iridium, und $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wobei x üblicherweise für eine Zahl zwischen 2 und 4 steht.

Geeignete Platin-Edukte sind beispielsweise PtCl_2 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$, $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{DMSO})_2$ oder $\text{PtCl}_2(\text{Benzonitril})_2$.

5

Die Synthese kann auch durch Umsetzung der Liganden L mit Iridiumkomplexen der Formel $[\text{Ir}(\text{L}')_2(\text{HOMe})_2]\text{A}$ oder $[\text{Ir}(\text{L}')_2(\text{NCMe})_2]\text{A}$ oder durch Umsetzung der Liganden L' mit Iridiumkomplexen der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{A}$ oder $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{NCMe})_2]\text{A}$, wobei A jeweils ein nicht koordinierendes Anion, wie z. B. Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, etc., darstellt, in dipolar-protischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, etc., durchgeführt werden.

10

15

Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt wie in WO 2002/060910 und in WO 2004/085449 beschrieben. Heteroleptische Komplexe können beispielsweise auch gemäß WO 05/042548 synthetisiert werden. Dabei kann die Synthese beispielsweise auch thermisch, photochemisch und/oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Weiterhin kann die Synthese auch im Autoklaven bei erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

20

25

Die Reaktionen können ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden Liganden durchgeführt werden. Gegebenenfalls können Lösemittel oder Schmelzhilfen zugesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind protische oder aprotische Lösemittel, wie aliphatische und / oder aromatische Alkohole (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc.), Oligo- und Polyalkohole (Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin, etc.), Alkoholether (Ethoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, Polyethylenglykol, etc.), Ether (Di- und Triethylenglykoldimethylether, Diphenylether, etc.), aromatische, heteroaromatische und oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Pyridin, Lutidin, Chinolin, iso-Chinolin, Tridecan, Hexadecan, etc.), Amide (DMF, DMAC, etc.), Lactame (NMP), Sulfoxide (DMOS) oder Sulfone (Dimethylsulfon, Sulfolan, etc.). Geeignete Schmelz-

30

35

hilfen sind Verbindungen, die bei Raumtemperatur fest vorliegen, jedoch beim Erwärmen der Reaktionsmischung schmelzen und die Reaktanden lösen, so dass eine homogene Schmelze entsteht. Besonders geeignet sind Biphenyl, m-Terphenyl, Triphenylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bis-phenoxybenzol, Triphenylphosphinoxid, 18-Krone-6, Phenol, 1-Naphthol, Hydrochinon, etc..

Durch diese Verfahren, gegebenenfalls gefolgt von Aufreinigung, wie z. B. Umkristallisation oder Sublimation, lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels ¹H-NMR und/oder HPLC) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, löslich gemacht werden. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit einem Polymer gemischt werden. Ebenso ist es möglich, diese Verbindungen kovalent in ein Polymer einzubauen. Dies ist insbesondere möglich mit Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, oder mit reaktiven, polymerisierbaren Gruppen, wie Olefinen oder Oxetanen, substituiert sind. Diese können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Die Oligomerisation bzw. Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität bzw. über die polymerisierbare Gruppe. Es ist weiterhin möglich, die Polymere über derartige Gruppen zu vernetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Polymere können als vernetzte oder unernetzte Schicht eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei ein oder mehrere Bindungen der erfindungsgemäßen Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer
5 vorhanden sind. Je nach Verknüpfung der erfindungsgemäßen Verbindung bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die
10 Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Verbindungen in Oligomeren, Dendrimern und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die Einheiten gemäß Formel (1) bzw. die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 20 bis 80 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere,
15 welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/022026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydro-
20 phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere
30 Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger
35 Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind

Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese
Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder
Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei
oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Löse-
mittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methyl-
5 benzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol,
Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon,
1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin,
2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-
Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -
10 Terpeneol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclo-
hexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan,
Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzyl-
ether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether,
Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycol-
15 monobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldi-
methylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptyl-
benzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen
dieser Lösemittel.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formu-
lierung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung bzw.
mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer, Polymer oder Dendrimer
und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann
beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben ge-
25 nannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Ver-
bindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Ver-
bindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt
wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann
auch polymer sein.

30 Die oben beschriebenen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben
aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektroni-
schen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Ein weiterer
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer
35 erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung. Noch-

- 45 -

mals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

5 Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse eingesetzt werden.

10
15
20
25
30

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockier-

35

schichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransport-

5 schichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO₃ oder WO₃ oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung

10 steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese

15 bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere

20 bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere

25 andere Schichten phosphoreszieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als

30 emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung

35 aus der Verbindung gemäß Formel (1) und dem Matrixmaterial enthält

- 47 -

zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

Als Matrixmaterial können generell alle Materialien eingesetzt werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des Emitters.

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes

Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplett-Emittern zusammen mit einer Matrix einzusetzen. Dabei dient der Triplett-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den Triplett-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum. So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Komplexe gemäß Formel (1) als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettmitter, beispielsweise für grün oder rot emittierende Triplettmitter, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial oder als Elektronenblockiermaterial. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Komplexe als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch

bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂,
5 MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt
10 weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teil-
15 transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte
20 organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO₃ oder WO₃, oder (per)fluorierte elektronenarme
25 Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

30 In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun jedes dieser Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

35

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

5 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck von üblicherweise kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist
10 auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

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

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

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten
35 aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende

Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) und ein Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

5 Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

10 Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen; zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

15 1. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen im Vergleich zu analogen Verbindungen, welche keine Struktureinheit gemäß Formel (3) enthalten, eine verringerte Sublimationstemperatur auf. Dies resultiert in deutlichen Vorteilen bei der Aufreinigung der Komplexe sowie bei der Herstellung von vakuumprozessierten Elektrolumineszenzvorrichtungen, da der thermische Stress, dem die Materialien bei der
20 Sublimation ausgesetzt sind, deutlich reduziert wird. Alternativ sind bei Verwendung einer höheren Sublimationstemperatur höhere Sublimationsraten möglich, was einen Vorteil bei der technischen Herstellung der Komplexe darstellt. Dadurch wird für manche tris-ortho-metallierte Metallkomplexe erst die zersetzungsfreie bzw. weitgehend zersetzungsfreie Sublimation ermöglicht, die ansonsten durch die hohe
25 Sublimationstemperatur nicht möglich ist.

30 2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen im Vergleich zu analogen Verbindungen, welche keine Struktureinheit gemäß Formel (3) enthalten, eine höhere Löslichkeit auf. So sind viele Verbindungen, die den erfindungsgemäßen Verbindungen ansonsten gleichen, jedoch keine Struktureinheit gemäß Formel (3) enthalten, nur schlecht bzw. in niedriger Konzentration in einer Vielzahl gängiger organischer Lösemittel löslich. Dagegen sind die erfindungsgemäßen Verbindungen in
35 einer Vielzahl gängiger organischer Lösemittel in deutlich höherer

Konzentration löslich, wodurch auch die Verarbeitung und Herstellung der Elektrolumineszenzvorrichtungen aus Lösung ermöglicht wird. Eine höhere Löslichkeit stellt weiterhin einen Vorteil bei der Aufreinigung der Komplexe in der Synthese dar.

- 5 3. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen teilweise ein sehr schmales Emissionsspektrum auf, was zu einer hohen Farbreinheit der Emission führt, wie sie insbesondere für Displayanwendungen wünschenswert ist.
- 10 4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf.
- 15 5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf. Insbesondere ist die Effizienz deutlich höher gegenüber analogen Verbindungen, die keine Struktureinheit gemäß Formel (3) enthalten.
- 20 6. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen im Vergleich zu analogen Verbindungen, welche eine Struktureinheit gemäß Formel (3) enthalten, in der ein oder mehrere Gruppen R^3 für Wasserstoff stehen, eine höhere Oxidationsstabilität auf, insbesondere in Lösung.

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

30 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße elektronische Vorrichtungen herstellen und somit die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen.

Beispiele:

35 Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durch-

geführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen.

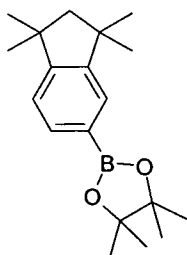
5

A: Synthese der Synthone S, SP, SH, SB:

Beispiel SP1: 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-5-boronsäure-pinakolester

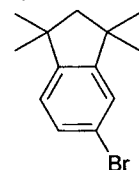
Variante 1:

10



15

A) 5-Brom-1,1,3,3-tetramethyl-indan [169695-24-3], SP1-Br



20

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 87.2 g (500 mmol) 1,1,3,3-Tetramethylindan [4834-33-7] in 1000 ml Dichlormethan wird mit 0.6 g wasserfreiem Eisen(III)chlorid und dann unter Lichtausschluss tropfenweise mit einer Mischung von 25.6 ml (500 mol) Brom und 300 ml Dichlormethan so versetzt, dass die Temperatur + 5 °C nicht übersteigt. Man rührt die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur nach, versetzt dann langsam mit 300 ml gesättigter Natriumsulfit-Lösung, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit je 1000 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat, filtriert über eine kurze Säule aus Kieselgel und zieht dann das Lösungsmittel ab. Abschließend wird der Feststoff einmal aus wenig (ca. 100 - 150 ml) Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 121.5 g (480 mmol), 96%; Reinheit: ca. 95%ig nach ¹H-NMR.

25

30

B) 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-5-boronsäure-pinakolester, SP1

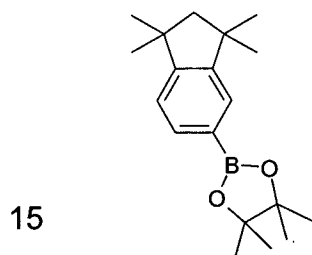
Ein Gemisch von 25.3 g (100 mmol) S4-Br, 25.4 g (120 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 29.5 g (300) mmol Kaliumacetat, wasserfrei,

35

- 54 -

561 mg (2 mmol) Tricyclohexylphosphin und 249 mg (1 mmol) Palladium-(II)acetat und 400 ml Dioxan wird 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 500 ml Dichlormethan aufgenommen, über ein Celite-Bett filtriert, das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingengt und abschließend noch
 5 tropfenweise mit ca. 100 ml Methanol versetzt, um die Kristallisation zu vervollständigen. Ausbeute: 27.9 g (93 mmol), 93%; Reinheit: ca. 95%ig nach ¹H-NMR. Als Öl anfallende Boronsäureester können auch ohne Reinigung weiter umgesetzt werden.

10 **Variante 2:**

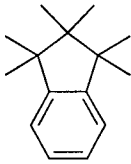
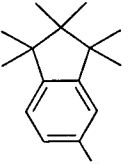
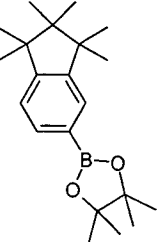
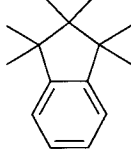
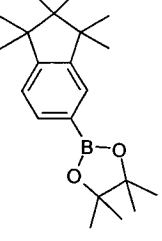
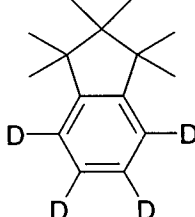
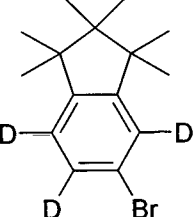
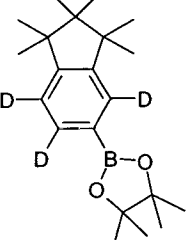
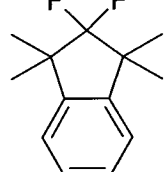
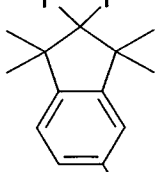
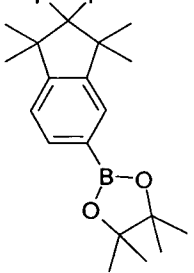


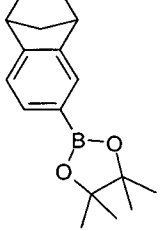


800 ml n-Heptan werden mit 3.3 g (5 mmol) Bis[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]di-μ-methoxydi-iridium(I) [12148-71-9], dann mit 2.7 g (10 mmol) 4,4'-Di-tert-butyl-[2,2']bipyridinyl [72914-19-3] und dann mit 5.1 g
 20 (10 mmol) Bis-(pincolato)diboran versetzt und 15 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man 127.0 g (500 mmol) Bis(pincolato)diboran und dann 87.2 g (500 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-indan [4834-33-7] zu und erwärmt für 12 h auf 80 °C (DC-Kontrolle-Heptan:Ethylacetat 5:1). Nach Erkalten versetzt man die Reaktionsmischung mit 300 ml Ethylacetat,
 25 filtriert über ein Kieselgel-Bett ab und engt das Filtrat im Vakuum komplett ein. Das Rohprodukt wird zweimal aus Aceton (ca. 800 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 136.6 g (455 mmol), 91%; Reinheit: ca. 99%ig nach ¹H-NMR.

30 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Bromid	Produkt Boronsäureester Variante	Aus- beute

35

5	<p>SP2</p>  <p>91324-94-6</p>	 <p>SP2-Br</p>	 <p>SP2 1</p>	<p>80%</p>
10	<p>SP2</p>  <p>91324-94-6</p>	<p>---</p>	 <p>SP2 1</p>	<p>95%</p>
15	<p>SP3</p>  <p>142076-41-3</p>	 <p>SP3-Br</p>	 <p>SP3 1</p>	<p>81%</p>
25	<p>SP4</p>  <p>59508-28-0</p>	 <p>SP4-Br</p>	 <p>SP4 1</p>	<p>78%</p>
35	<p>SP5</p>  <p>4486-29-7</p>	 <p>16499-72-2</p>	 <p>SP5 1</p>	<p>80%</p>

5

10


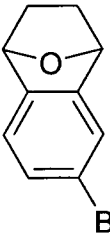
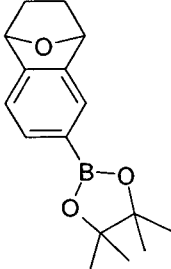
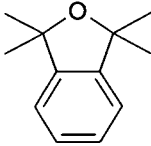
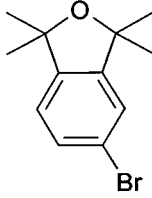
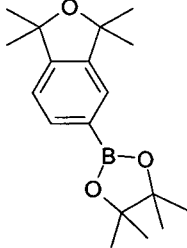
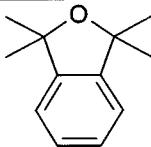
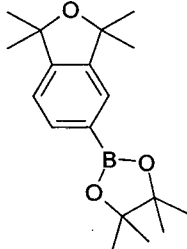
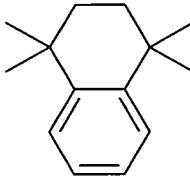
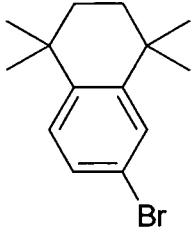
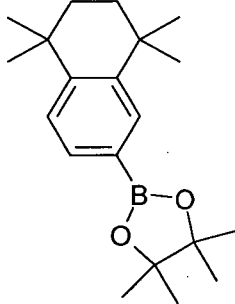
15

20

25

30

35

		SP5-Br	SP5 1	
SP6	 35185-96-7	 SP6-Br	 SP6 1	82%
SP7	 113710-83-1	 SP7-Br	 SP7 1	79%
SP7	 113710-83-1	---	 SP7 2	89%
SH1	 6683-46-1	 SH1-Br 27452-17-1	 SH1 1	74%

5

10

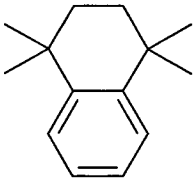
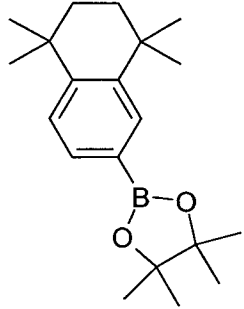
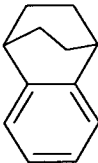
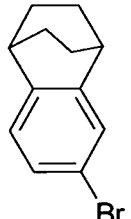
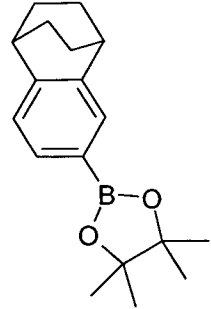
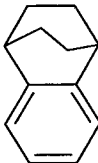
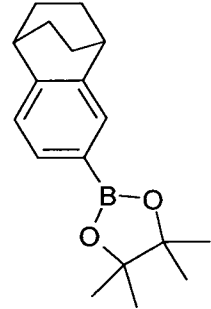
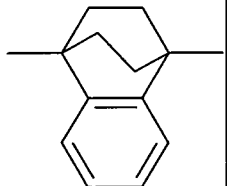
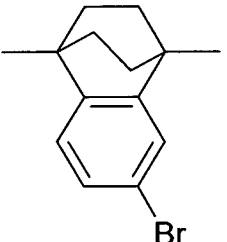
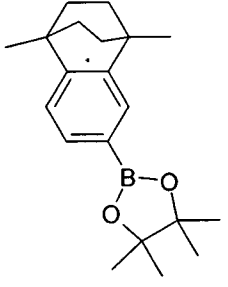
15

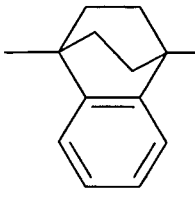
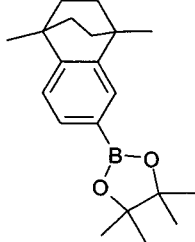
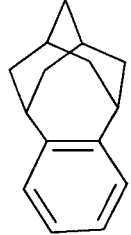
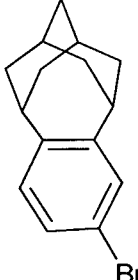
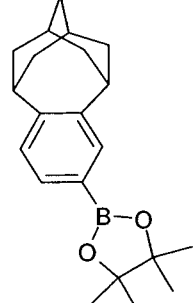
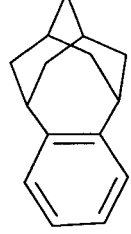
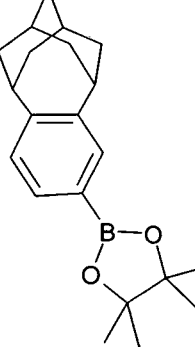
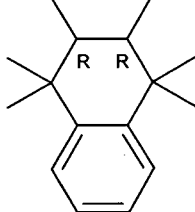
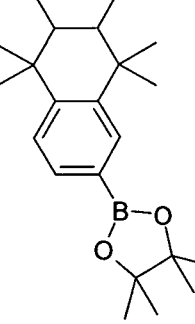
20

25

30

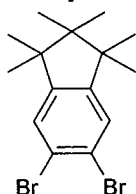
35

SH1	 <p>6683-46-1</p>	---	 <p>2 SH1</p>	92%
SB1	 <p>4175-52-4</p>	 <p>SB1-Br</p>	 <p>SB1 1</p>	80%
SB1	 <p>4175-52-4</p>	---	 <p>SB1 2</p>	93%
SB2	 <p>2716-23-6</p>	 <p>SB2-Br</p>	 <p>SB2 1</p>	81%

<p>5</p>	<p>SB2</p>  <p>2716-23-6</p>	<p>---</p>	 <p>SB2 2</p>	<p>90%</p>
<p>10</p>	<p>SB3</p>  <p>60749-53-3</p>	 <p>SB3-Br</p>	 <p>SB3 1</p>	<p>74%</p>
<p>20</p>	<p>SB3</p>  <p>60749-53-3</p>	<p>---</p>	 <p>SB3 2</p>	<p>94%</p>
<p>30</p>	<p>SH17</p>  <p>853763-39-0</p>	<p>---</p>	 <p>SH17 2</p>	<p>84%</p>
<p>35</p>				

5	 872286-95-8	---	 SH18 2	90%
---	-----------------	-----	---------------	-----

10

Beispiel SP8: 5,6-Dibrom-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan

15

Eine Lösung von 101.2 g (500 mmol) 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan [91324-94-6] in 2000 ml Dichlormethan wird mit 1.3 g wasserfreiem Eisen-(III)chlorid und dann unter Lichtausschluss tropfenweise mit einer Mischung von 64.0 ml (1.25 mol) Brom und 300 ml Dichlormethan so versetzt, dass die Temperatur 25 °C nicht übersteigt. Gegebenenfalls wird mit einem Kaltwasserbad gegengekühlt. Man rührt die Reaktionsmischung

20 16 h bei Raumtemperatur nach, versetzt dann langsam mit 500 ml gesättigter Natriumsulfit-Lösung, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit je 1000 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat, filtriert über eine kurze Säule aus Kieselgel und zieht dann das Lösungsmittel ab. Abschließend wird der Feststoff einmal aus wenig (ca.

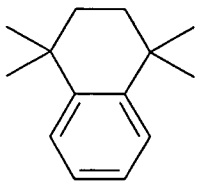
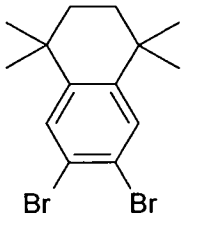
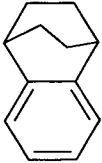
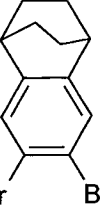
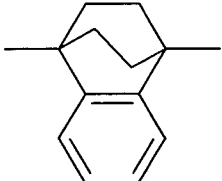
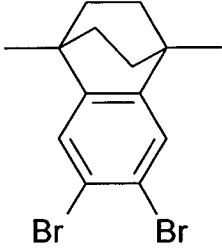
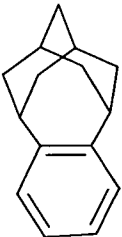

25 100 ml) Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 135.8 g (377 mmol), 75%; Reinheit: ca. 95%ig nach ¹H NMR.

30

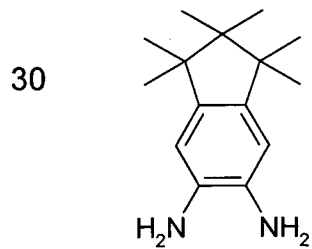
Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

35

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
SP9	 113710-83-1	 SP9	80%

5	<p>SH2</p>  <p>6683-46-1</p>	 <p>184885-74-3</p> <p>SH2</p>	76%
10	<p>SB4</p>  <p>4175-52-4</p>	 <p>SB4</p>	69%
15	<p>SB5</p>  <p>2716-23-6</p>	 <p>SB5</p>	72%
25	<p>SB6</p>  <p>60749-53-3</p>	 <p>SB6</p>	78%

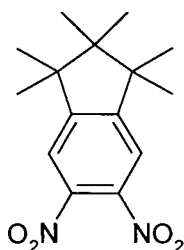
Beispiel SP10: 5,6-Diamino-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan



35

A: 5,6-Dinitro-1,1,2,2,3,3-tetramethyl-indan, SP10a

5



10

15

20

Zu einer gut gerührten, auf 0° C gekühlten Mischung aus 101.2 g (500 mmol) 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan [91324-94-6] und 350 ml 95 Gew.-%iger Schwefelsäure tropft man langsam 350 ml 100 Gew.-%ige Salpetersäure so zu, dass die Temperatur + 5° C nicht übersteigt. Anschließend lässt man während 2 – 3 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen und gießt die Reaktionsmischung dann in ein gut gerührtes Gemisch aus 6 kg Eis und 2 kg Wasser. Man stellt durch Zugabe von 40 Gew.-%iger NaOH auf pH = 8-9 ein, extrahiert dreimal mit je 1000 ml Ethylacetat, wäscht die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 1000 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt dann das Ethylacetat im Vakuum fast vollständig bis zur beginnenden Kristallisation und vervollständigt die Kristallisation durch Zusatz von 500 ml n-Heptan. Man saugt von den so erhaltenen beigefarbenen Kristallen ab und trocknet diese im Vakuum. Ausbeute: 136.2 g (466 mmol), 93%; Reinheit: ca. 94%ig nach ¹H-NMR.

25

30

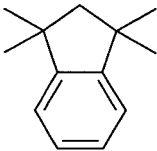
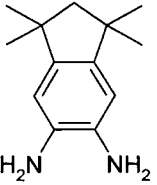
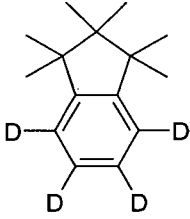
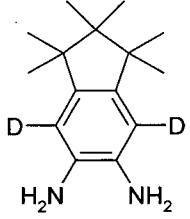
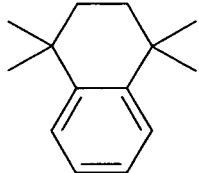
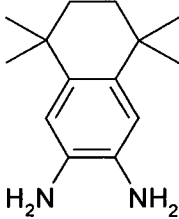
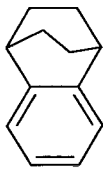
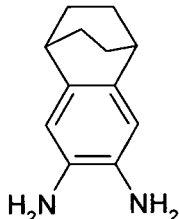
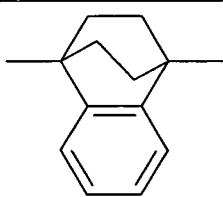
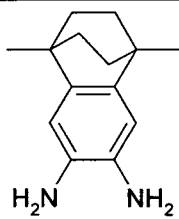
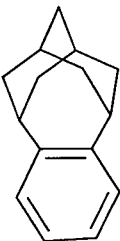
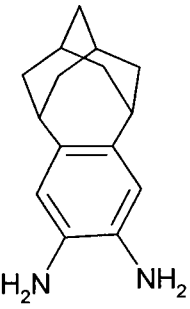
B: 5,6-Diamino-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan, SP10

136.2 g (466 mmol) 5,6-Dinitro-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan, SP10a werden bei Raumtemperatur in 1200 ml Ethanol an 10 g Palladium/Kohle bei 3 bar Wasserstoffdruck während 24 h hydriert. Die Reaktionsmischung wird zweimal über ein Celite-Bett filtriert, der nach Entfernen des Ethanols erhaltene braune Feststoff wird Kugelrohr-destilliert (T ca. 160 °C, p ca. 10⁻⁴ mbar). Ausbeute: 98.5 g (424 mmol), 91%; Reinheit: ca. 95% nach ¹H-NMR.

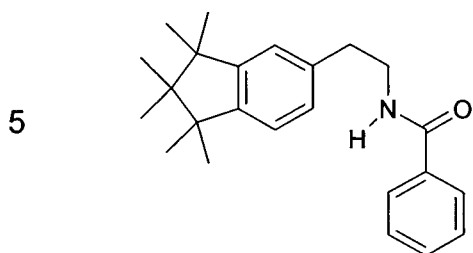
Analog werdem folgende Verbindungen dargestellt:

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
------	--------	---------	----------

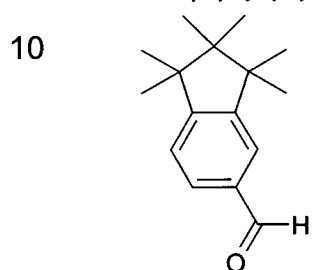
35

5	<p>SP11</p>	 <p>4834-33-7</p>	 <p>SP11</p>	<p>84%</p>
10	<p>SP12</p>	 <p>142076-41-3</p>	 <p>SP11</p>	<p>76%</p>
15	<p>SH3</p>	 <p>6683-46-1</p>	 <p>SH3</p>	<p>75%</p>
20	<p>SB7</p>	 <p>4175-52-4</p>	 <p>SB7</p>	<p>72%</p>
25	<p>SB8</p>	 <p>2716-23-6</p>	 <p>SB8</p>	<p>70%</p>
35	<p>SB9</p>	 <p>60749-53-3</p>	 <p>SB9</p>	<p>74%</p>

Beispiel SP13: N-[2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethylindan-5-yl)-ethyl]-benzamid



A: 1,1,2,2,3,3-Hexamethylindan-5-carboxaldehyd, SP13a



Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte, gut gerührte Lösung von 140.6 g (500 mmol) 5-Brom-1,1,2,2,3,3-hexamethylindan, SP2-Br, in 1000 ml THF wird tropfenweise so mit 200 ml (500 mmol) n-BuLi, 2.5 M in n-Hexan versetzt, dass die Tempertur $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 30 min. nach und lässt dann eine Mischung aus 42.3 ml (550 mmol) DMF und 50 ml THF unter gutem Rühren zulaufen. Man rührt 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und quencht durch Zugabe von 300 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Man trennt die organische Phase ab, entfernt das THF im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht einmal mit 300 ml 5%iger Salzsäure, zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird ohne weitere Reinigung in Stufe B eingesetzt. Ausbeute: 107.1 g (465 mmol), 93%; Reinheit: ca. 95% nach $^1\text{H-NMR}$.

20

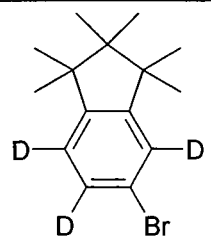
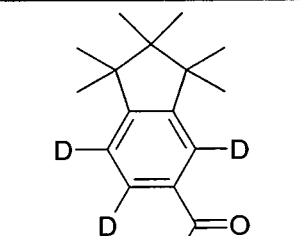
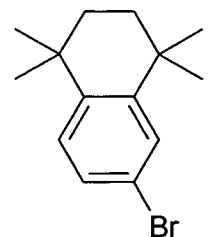
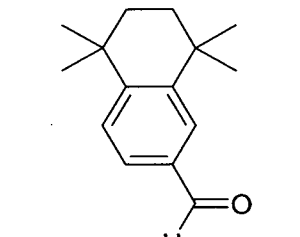
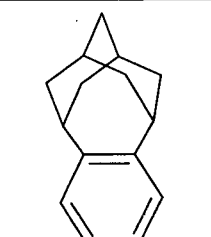
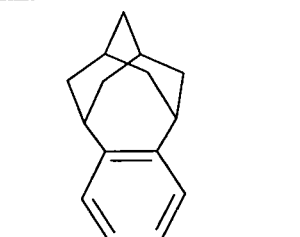
25

30

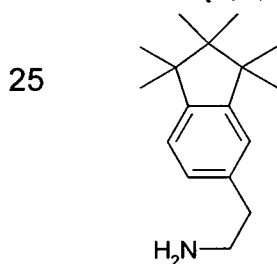
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute

- 64 -

5	<p>SP14a</p>  <p>SP3-Br</p>	 <p>SP14a</p>	91%
10	<p>SH4a</p>  <p>SH1-Br</p>	 <p>SH4a</p>	89%
15 20	<p>SB10a</p>  <p>SB3-Br</p>	 <p>SB10a</p>	88%

B: 2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-5-indanyl)-ethylamin, SP13b

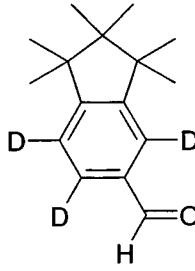
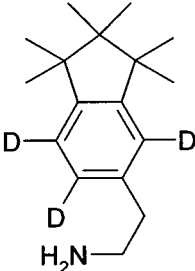
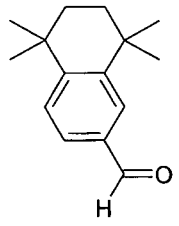
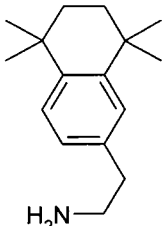


30 Ein Gemisch aus 80.6 g (350 mmol) 1,1,2,2,3,3-Hexamethylindan-5-carboxaldehyd, SP13a, 400 ml Nitromethan und 4.6 g (70 mmol) Ammoniumacetat, wasserfrei wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, bis das Edukt verbraucht ist (DC-Kontrolle). Nach Erkalten gießt man die Reaktionsmischung in 1000 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 300 ml

35 Dichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen dreimal mit

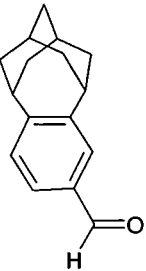
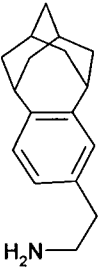
gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit je 300 ml
 Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über
 Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der dunkle
 ölige Rückstand wird in 1000 ml THF gelöst und unter Eiskühlung langsam
 zu einer Lösung von 38.0 g (1.0 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1000 ml
 5 THF getropft (Vorsicht: Exotherme Reaktion!). Nach beendeter Zugabe
 lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Reaktions-
 Mischung 20 h bei Raumtemperatur nach. Die Reaktionsmischung wird
 unter Eiskühlung durch langsame Zugabe von 500 ml gesättigter Natrium-
 10 sulfat-Lösung hydrolysiert. Man saugt von den Salzen ab, wäscht diese
 mit 500 ml THF nach, entfernt das THF im Vakuum, nimmt den Rückstand
 in 1000 ml Dichlormethan auf, wäscht die Lösung dreimal mit je 300 ml
 Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über
 Magnesiumsulfat und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Die
 Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation (p ca. 10^{-4} mbar, T = 200 °C).
 15 Ausbeute: 67.0 g (273 mmol), 78%; Reinheit: ca. 95% nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
20 SP14b	 S14a	 S14b	74%
25 SH4b	 SH4a	 SH4b	70%

- 66 -

5

SB10b			72%
	SB10a	SB10b	

10

15

C: N-[2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethylindan-5-yl)-ethyl]-benzamid, SP13

Eine Mischung von 24.5 g (100 mmol) 2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-5-indanyl)-ethylamin, SP13b, 14.1 ml (100 mmol) Triethylamin und 150 ml Dichlormethan wird bei 0 °C mit einer Lösung von 14.1 g (100 mmol) Benzoesäurechlorid [98-88-4] in 100 ml Dichlormethan unter gutem Rühren tropfenweise so versetzt, dass die Temperatur 30 °C nicht übersteigt. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt, der farblose Feststoff wird mit 100 ml Methanol versetzt, abgesaugt, dreimal mit 50 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 31.1 g (89 mmol), 89%; Reinheit: ca. 98% nach ¹H-NMR.

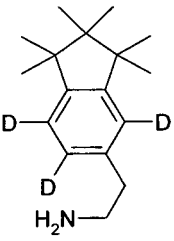
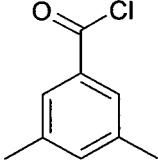
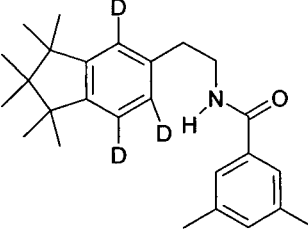
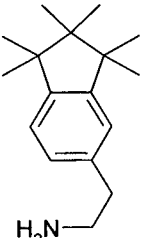
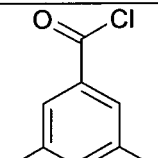
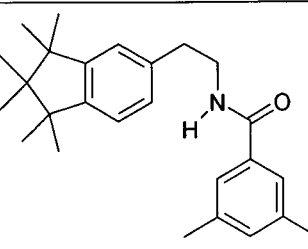
20

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

25

30

35

Bsp.	Edukt	Carbon-säurechlorid	Produkt	Aus-beute
SP14				74%
SP15				86%

5

10

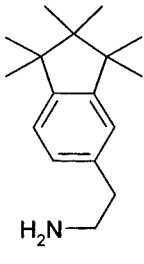
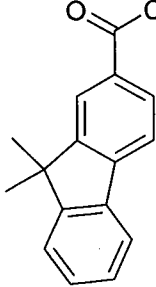
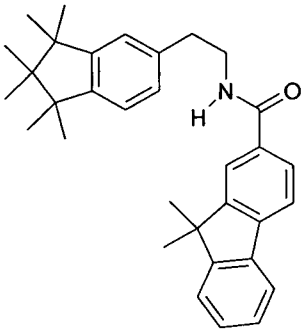
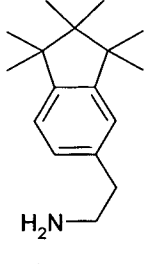
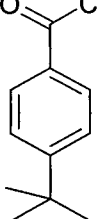
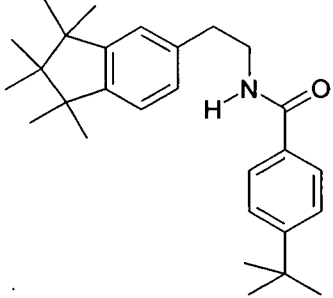
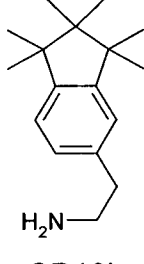
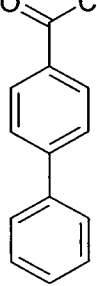
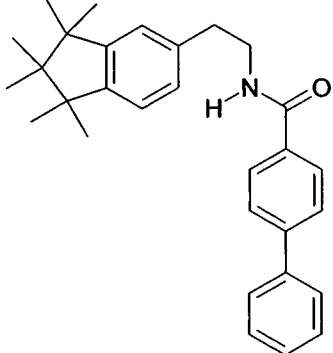
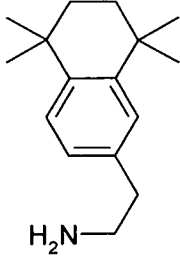
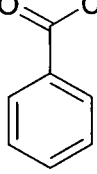
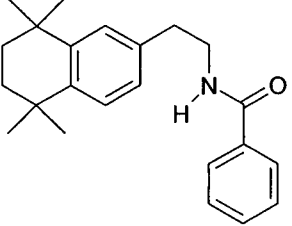
15

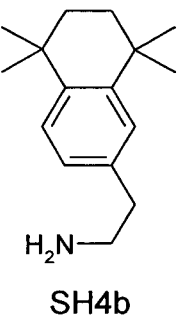
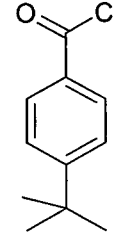
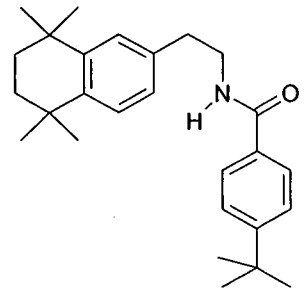
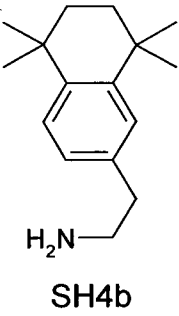
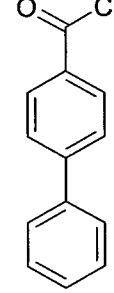
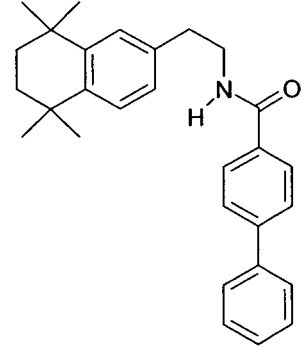
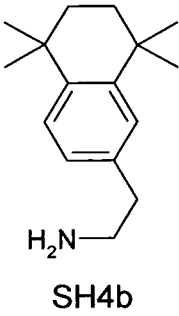
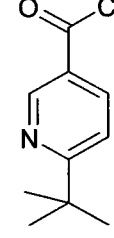
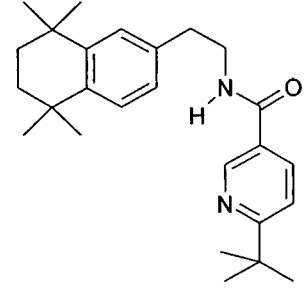
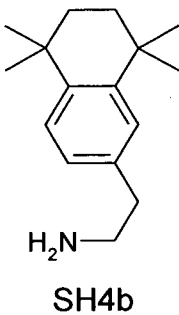
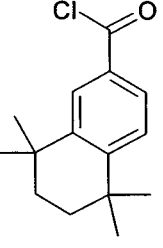
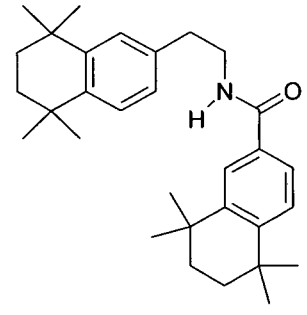
20

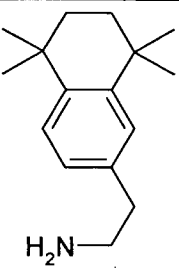
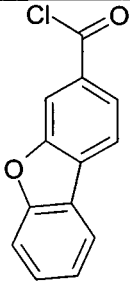
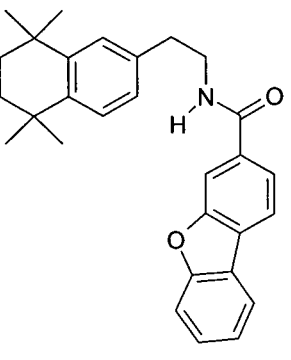
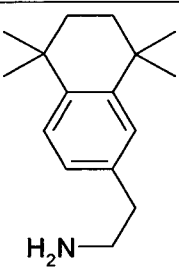
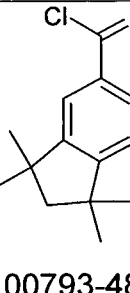
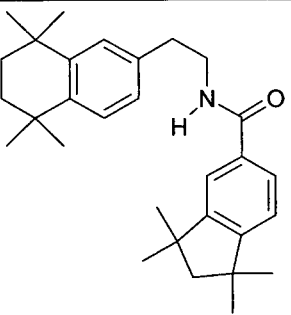
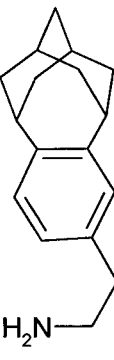
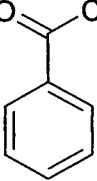
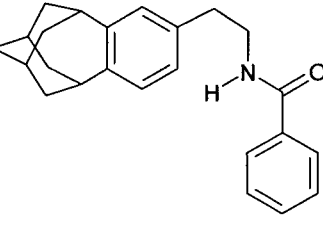
25

30

35

<p>SP16</p>	<p>SP13b</p>  <p>SP13b</p>	 <p>765314-57-6</p>	 <p>SP16</p>	<p>88%</p>
<p>SP17</p>	<p>SP13b</p>  <p>SP13b</p>	 <p>1710-98-1</p>	 <p>SP17</p>	<p>83%</p>
<p>SP18</p>	<p>SP13b</p>  <p>SP13b</p>	 <p>14002-51-8</p>	 <p>SP18</p>	<p>80%</p>
<p>SH4</p>	<p>SH4b</p>  <p>SH4b</p>	 <p>98-88-4</p>	 <p>SH4</p>	<p>70%</p>

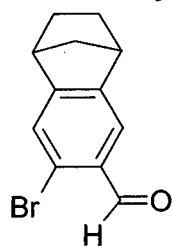
<p>5</p>	<p>SH5</p>  <p>SH4b</p>	 <p>1710-98-1</p>	 <p>SH5</p>	<p>76%</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>SH6</p>  <p>SH4b</p>	 <p>14002-51-8</p>	 <p>SH6</p>	<p>73%</p>
<p>20</p>	<p>SH7</p>  <p>SH4b</p>	 <p>1005786-37-7</p>	 <p>SH7</p>	<p>74%</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>SH8</p>  <p>SH4b</p>	 <p>104224-50-2</p>	 <p>SH8</p>	<p>72%</p>

5	<p>SH9</p>  <p>SH4b</p>	 <p>104224-50- 2</p>	 <p>SH9</p>	72%
10	<p>SH10</p>  <p>SH4b</p>	 <p>100793-48- 4</p>	 <p>SH10</p>	76%
15	<p>SB10</p>  <p>SB10b</p>	 <p>98-88-4</p>	 <p>SB10</p>	82%

25

Beispiel SP19: 7-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methano-naphthalin-6-carbaldehyd

30



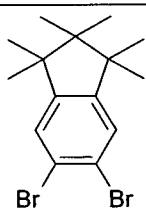
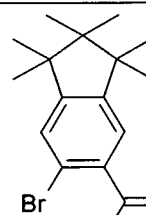
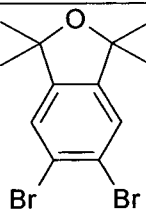
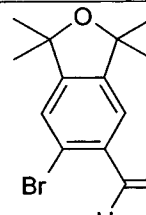
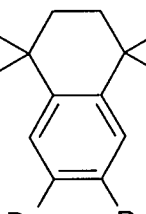
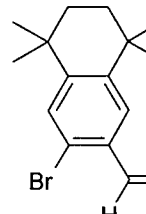
35

Durchführung analog L. S. Chen et al., J. Organomet. Chem. **1980**, 193, 283-292. Eine auf -110 °C gekühlte Lösung von 30.2 g (100 mmol)

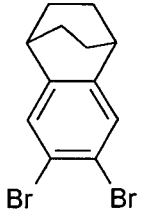
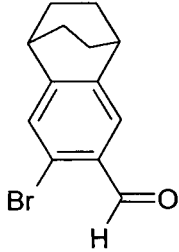
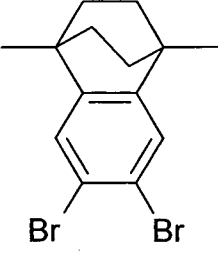
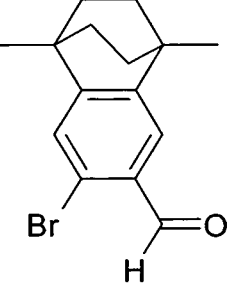
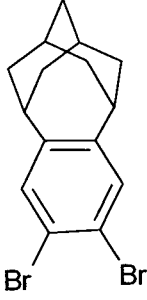
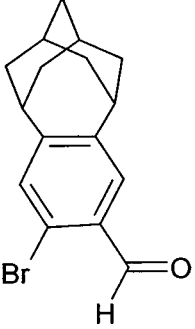
- 70 -

6,7-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methano-naphthalin [42810-32-2] in einem Gemisch aus 1000 ml THF und 1000 ml Diethylether wird so mit 40 ml (100 mmol) n-BuLi, 2.5 M in Hexan, vorgekühlt auf -110 °C, versetzt, dass die Temperatur -105 °C nicht übersteigt. Man rührt 30 min. nach, versetzt dann tropfenweise mit einem auf -110 °C vorgekühlten Gemisch aus 9.2 ml (120 mmol) DMF und 100 ml Diethylether, rührt dann 2 h nach, lässt auf -10 °C erwärmen, fügt 1000 ml 2 N HCl zu und rührt 2 h bei Raumtemperatur nach. Man trennt die organische Phase ab, wäscht diese einmal mit 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und unterwirft den Rückstand einer Kugelrohrdestillation (T ca. 90 °C, p ca. 10⁻⁴ mbar). Ausbeute: 15.8 g (63 mmol), 63%; Reinheit: ca. 95% nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

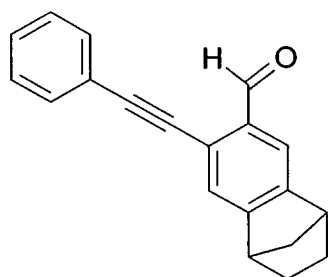
Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
SP20	 SP8	 SP20	68%
SP21	 SP9	 SP21	60%
SH11	 SH2	 SH11	60%

- 71 -

5	SB11  SB4	 SB11	55%
10	SB12  SB5	 SB12	50%
15	SB13  SB6	 SB13	53%

Beispiel SP22: 7-Phenyl-ethynyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin-6-carbaldehyd

25



30

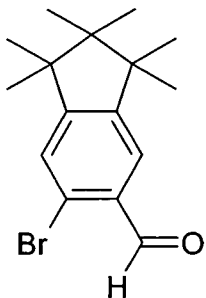
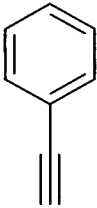
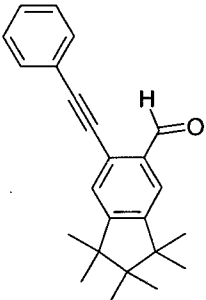
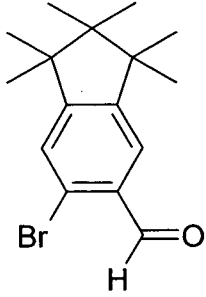
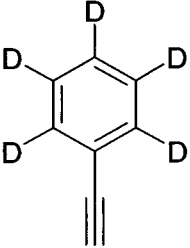
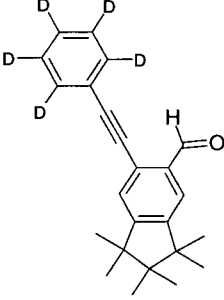
35

Eine Lösung von 25.1 g (100 mmol) 7-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin-6-carbaldehyd, SP19 in einem Gemisch aus 200 ml DMF und 100 ml Triethylamin wird konsekutiv mit 1.6 g (6 mmol) Triphenylphosphin, 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat, 571 mg (30 mmol) Kupfer-

- 72 -

(I)iodid und 15.3 g (150 mmol) Phenylacetylen [536-74-3] versetzt und 4 h bei 65 °C gerührt. Nach Erkalten wird vom ausgefallenen Triethylammonium-hydrochlorid abgesaugt, dieses wird mit 30 ml DMF nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der ölige Rückstand wird in 300 ml Ethylacetat aufgenommen, die Lösung wird fünfmal mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, und die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethylacetats im Vakuum wird der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographiert (n-Heptan:Ethylacetat 99:1). Ausbeute: 19.6 g (72 mmol), 72%; Reinheit: ca. 97% nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Derivate dargestellt werden:

Bsp.	Brom-arylaldehyd	Alkin	Produkt	Ausbeute
SP23	 SP20	 536-74-3	 SP23	69%
SP24	 SP20	 25837-46-1	 S24	69%

5

10

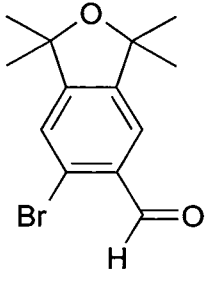
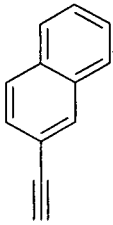
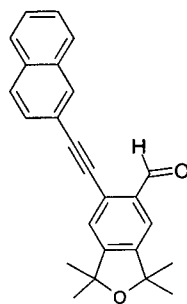
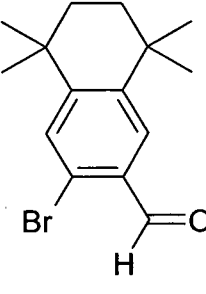
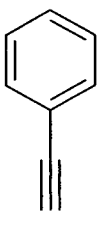
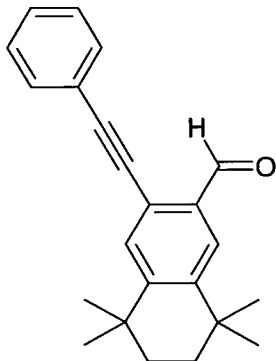
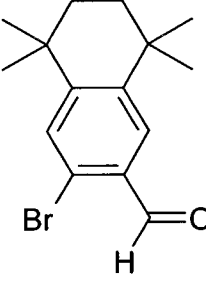
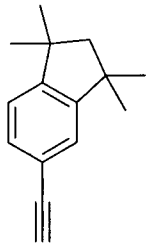
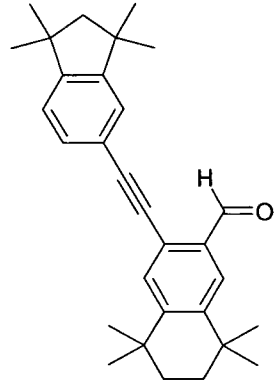
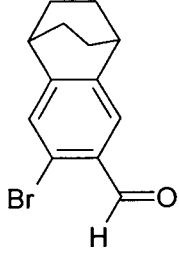
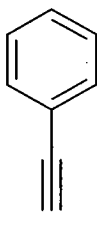
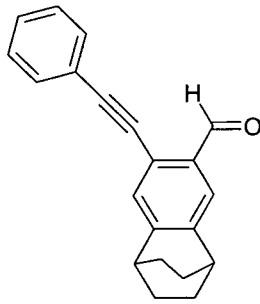
15

20

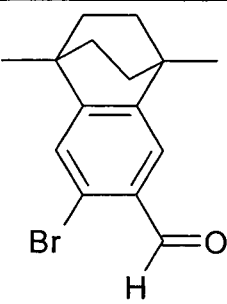
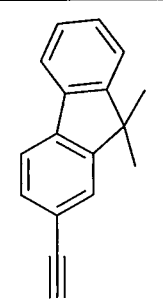
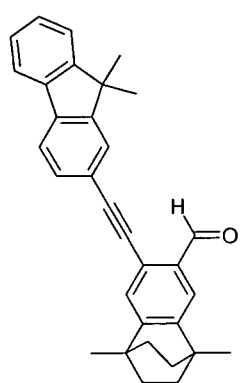
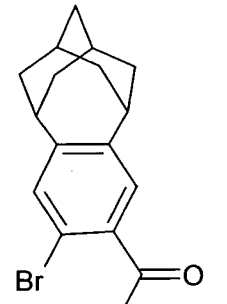
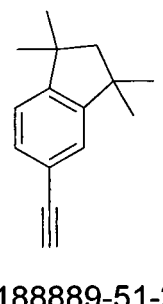
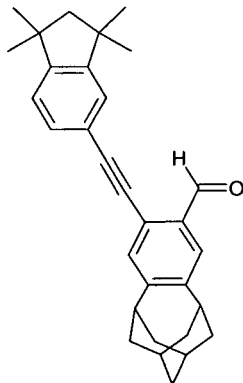
25

30

35

<p>SP25</p>	 <p>SP21</p>	 <p>2949-26-0</p>	 <p>SP25</p>	<p>70%</p>
<p>SH12</p>	 <p>SH11</p>	 <p>536-74-3</p>	 <p>SH12</p>	<p>66%</p>
<p>SH13</p>	 <p>SH11</p>	 <p>188889-51-2</p>	 <p>SH13</p>	<p>67%</p>
<p>SB14</p>	 <p>SB11</p>	 <p>536-74-3</p>	 <p>SB14</p>	<p>61%</p>

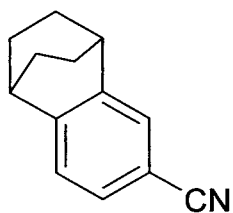
- 74 -

5	SB15  SB12	 876726-86-2	 SB15 63%
10 15	SB16  SB13	 188889-51-2	 SB16 73%

20

Beispiel SB17:

25



30

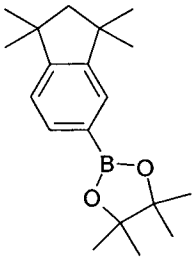
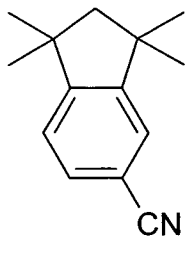
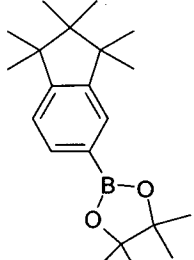
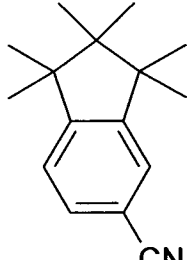
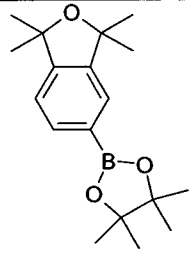
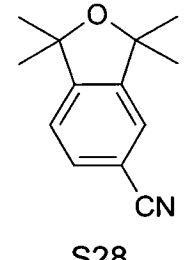
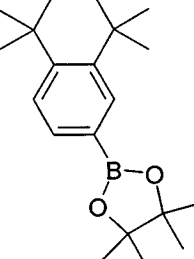
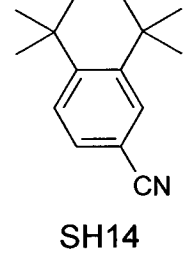
Durchführung analog G. Zhang et al., *Ad. Synth. & Catal.*, 2011, 353(2+3), 291. Ein Gemisch aus 28.4 g (100 mmol) SB1, 9.4 g (105 mmol) Kupfer(I)-cyanid, 41.5 g (300 mmol) Kaliumcarbonat, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 400 ml DMF und 3.6 ml Wasser wird 10 h bei 70 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das DMF weitgehend im Vakuum, verdünnt den Rückstand mit 500 ml Dichlormethan, filtriert von den Salzen über ein Celite-Bett ab, wäscht das Filtrat dreimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Der nach Entfernen des Dichlormethans verbleibende

35

- 75 -

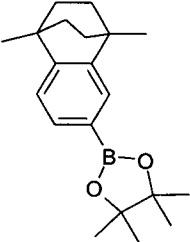
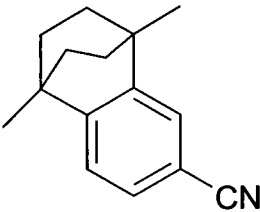
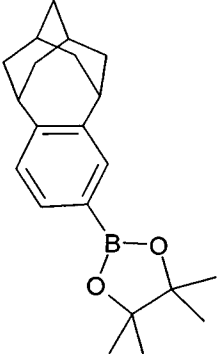
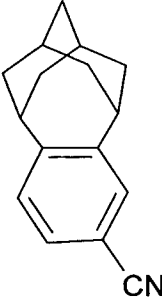
ölige Rückstand wird Kugelrohr-destilliert. Ausbeute: 11.5 g (63 mmol),
63%; Reinheit: ca. 97%ig nach ^1H NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

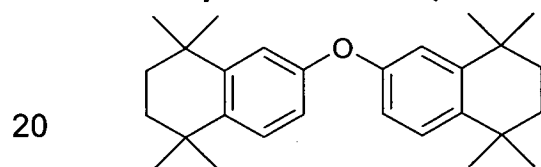
Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
5 SP26	 SP1	 SP26	58%
10 SP27	 SP2	 SP27	60%
15 SP28	 SP7	 S28	61%
20 SH14	 SH1	 SH14	62%

35

- 76 -

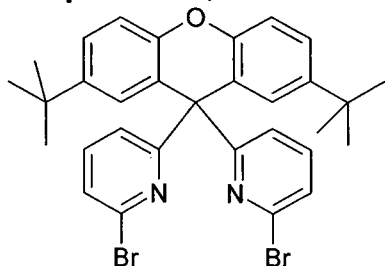
5	 <p style="text-align: center;">SB2</p>	 <p style="text-align: center;">SB18</p>	65%
15	 <p style="text-align: center;">SB3</p>	 <p style="text-align: center;">SB19</p>	66%

Beispiel SH15: Bis-(1,1,4,4-tetramethyl-tetrahydro-naphth-6-yl)ether



25 Durchführung analog zu G. Chen et al., Tetrahedron Letters 2007, 48, 3, 47. Ein gut gerührtes Gemisch aus 53.5 g (200 mmol) 6-Brom-1,1,4,4-tetramethyl-tetrahydro-naphthalin, SH1-Br, 212.2 g (800 mmol) Trikaliumphosphat-trihydrat, 300 Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 449 mg (2 mmol) Palladium(II)-acetat, 809 mg (4 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 1000 ml Dioxan wird 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man von den Salzen ab, wäscht diese mit 300 ml Dioxan nach, engt das Filtrat im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht die Lösung dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt dann das Ethylacetat im Vakuum. Der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation (p ca. 10^{-4} mbar, T ca. 180 °C) gereinigt. Ausbeute: 28.1 g (72 mmol), 72%; Reinheit: ca. 96% nach $^1\text{H-NMR}$.

35

Beispiel S1: 2,7-Di-tert-butyl-9,9'-(6-brompyridin-2-yl)xanthen, S1

5

10

15

20

25

Eine Lösung von 84.7 g (300 mmol) Di(4-tert-butylphenyl)ether [24085-65-2] in 1500 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 120 ml (300 mmol) n-BuLi, 2.5 M in n-Hexan versetzt und dann 60 h unter Rückfluss gerührt.

Nach Abkühlen auf -10 °C wird die Reaktionsmischung portionsweise mit 82.1 g (240mmol) Bis-(6-brom-pyridin-2-yl)methanon versetzt und dann 1.5 h bei -10 °C nachgerührt. Man quencht die Reaktionsmischung durch Zugabe von 30 ml Ethanol, rotiert das Lösungsmittel komplett im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 1000 ml Eisessig auf, gibt unter Rühren

150 ml Essigsäureanhydrid und dann tropfenweise 30 ml konz. Schwefelsäure zu und rührt 3 h bei 60 °C nach. Dann entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf und stellt unter Eiskühlung durch Zugabe von 10 Gew.-%iger, wässriger NaOH alkalisch. Man trennt die organische Phase ab, wäscht diese dreimal mit je 500 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, engt die organische Phase komplett ein und nimmt den Rückstand in 500 ml Methanol auf, homogenisiert in der Wärme und rührt dann 12 h nach, wobei das Produkt kristallisiert. Der nach Absaugen erhaltene Feststoff wird in 1000 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird über ein Celite-Bett filtriert, das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand wird zweimal aus Toluol : Methanol (1:1) umkristallisiert und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 56.3 g (87 mmol), 36%; Reinheit: ca. 95% nach ¹H-NMR.

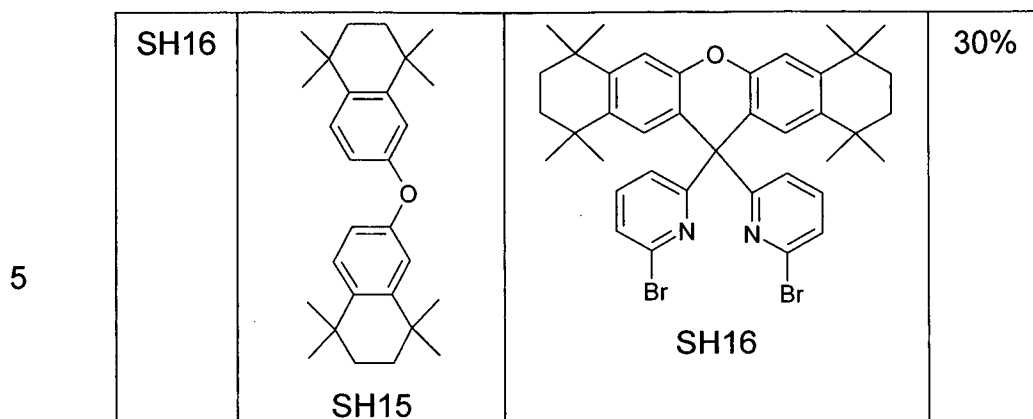
30

Analog kann folgende Verbindung dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute

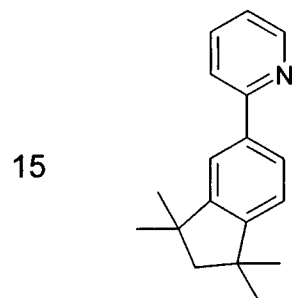
35

- 78 -



10 **B: Synthese der Liganden LP, LH und LB:**

Beispiel LP1: 2-(1,1,3,3-Tetramethyl-indan-5-yl)pyridine, LP1



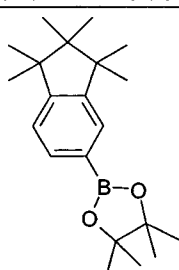
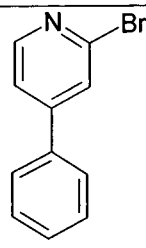
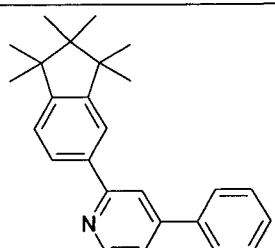
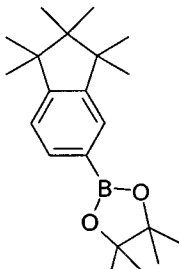
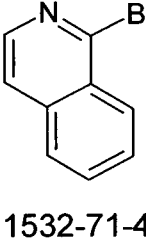
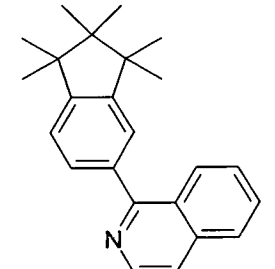
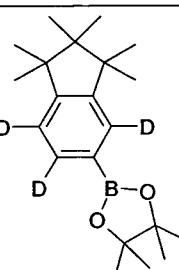
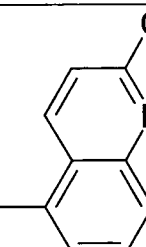
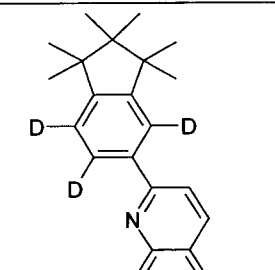
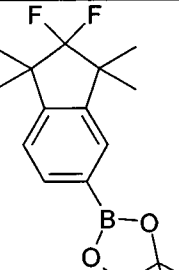
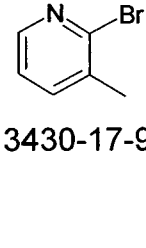
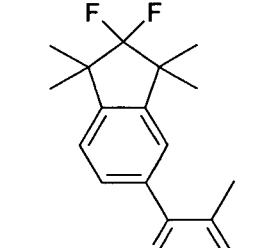
20 Ein Gemisch aus 30.0 g (100 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-indan-5-boronsäure-pinakolester, SP1, 17.4 g (110 mmol) 2-Brompyridin [109-04-6], 46.1 g (200 mmol) Trikaliumphosphat-mono-hydrat, 300 ml Dioxan und 100 ml Wasser wird mit 821 mg (2 mmol) S-Phos und dann mit 249 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt.

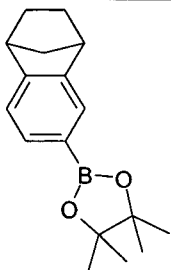
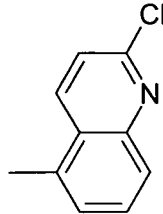
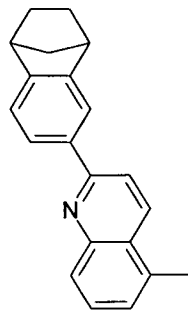
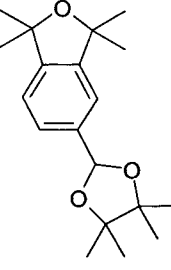
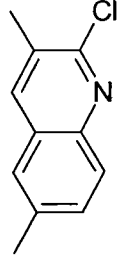
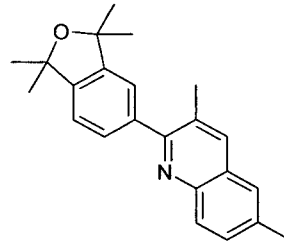
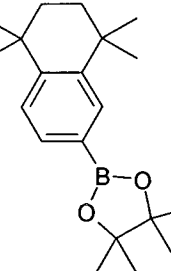
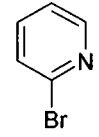
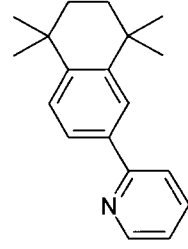
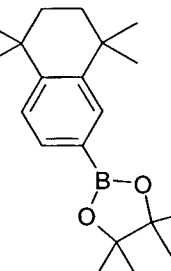
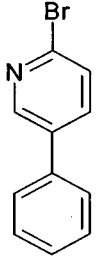
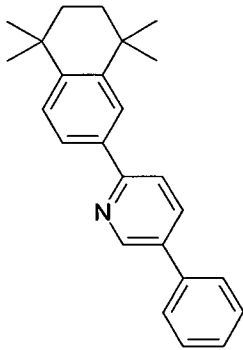
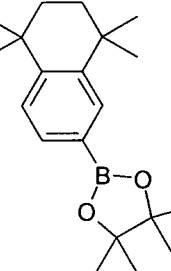
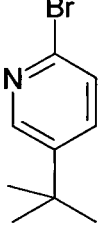
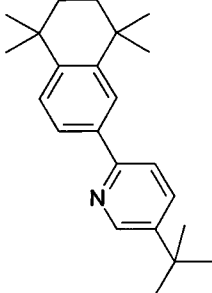
25 Nach Erkalten trennt man die wässrige Phase ab, engt die organische zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett vom Trockenmittel ab und engt erneut zur Trockene ein. Das so erhaltene Öl wird durch zweimalige fraktionierte Kugelrohr-

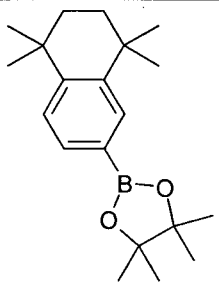
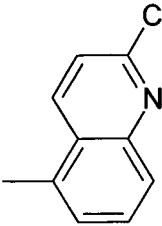
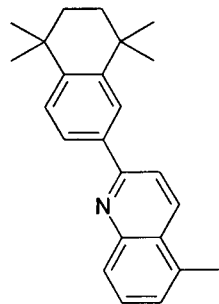
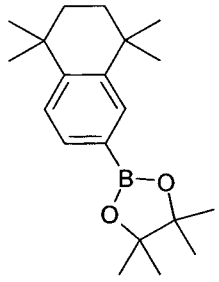
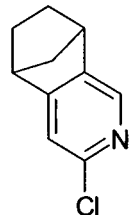
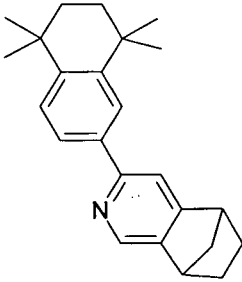
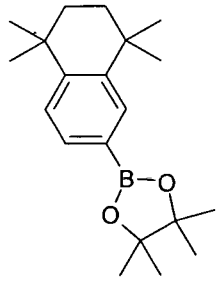
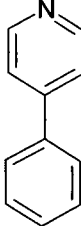
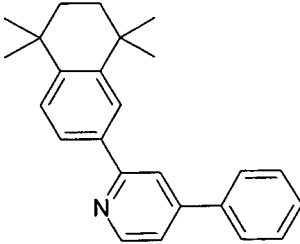
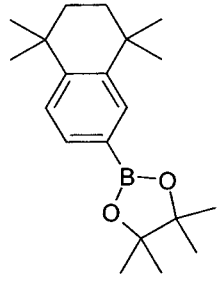
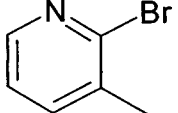
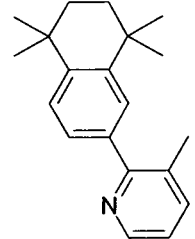
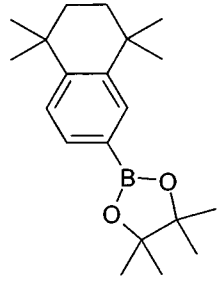
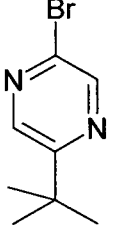
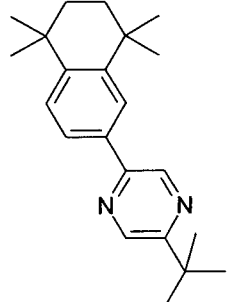
30 destillation von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 15.3 g (61 mmol), 61%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ¹H NMR.

35 Analog werden folgende Verbindungen dargestellt. Feststoffe werden durch Umkristallition und fraktionierte Sublimation (p ca. 10⁻⁴ - 10⁻⁵ mbar,

T ca. 160 - 240 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Öle werden chromatographisch gereinigt, fraktioniert Kugelrohrdestilliert oder im Vakuum getrocknet, um Leichtsieder zu entfernen.

Bsp.	Produkt Boronsäureester	Bromid	Ligand	Ausbeute
5 10	 SP2	 54151-74-5		66%
15	 SP2	 1532-71-4		67%
20 25	 SP3	 23952-31-0		61%
30 35	 SP4	 3430-17-9		63%

<p>5</p>	<p>LP6</p>  <p>SP5</p>	 <p>23952-31-0</p>	 <p>58%</p>
<p>10</p>	<p>LP7</p>  <p>SP7</p>	 <p>132118-28-6</p>	 <p>59%</p>
<p>15</p>	<p>LH1</p>  <p>SH1</p>	 <p>109-04-6</p>	 <p>60%</p>
<p>20</p>	<p>LH2</p>  <p>SH1</p>	 <p>107351-82-6</p>	 <p>63%</p>
<p>30</p>	<p>LH3</p>  <p>SH1</p>	 <p>1142197-19-0</p>	 <p>63%</p>
<p>35</p>			

<p>5</p>	<p>LH4</p>	 <p>SH1</p>	 <p>23952-31-0</p>		<p>64%</p>
<p>10</p>	<p>LH5</p>	 <p>SH1</p>	 <p>106203-65-0</p>		<p>61%</p>
<p>15</p>	<p>LH6</p>	 <p>SH1</p>	 <p>54151-74-5</p>		<p>59%</p>
<p>20</p>	<p>LH7</p>	 <p>SH1</p>	 <p>3430-17-9</p>		<p>60%</p>
<p>30</p>	<p>LH8</p>	 <p>SH1</p>	 <p>959238-69-8</p>		<p>69%</p>
<p>35</p>					

5

10

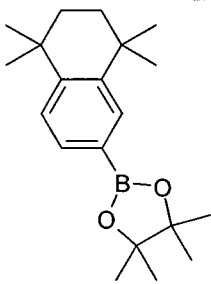
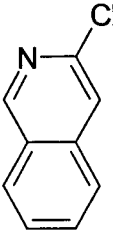
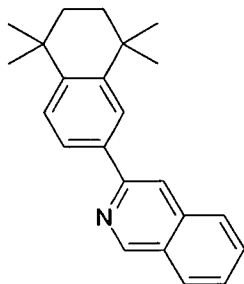
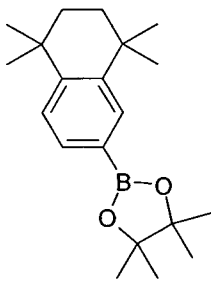
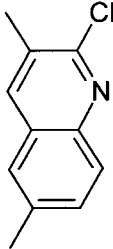
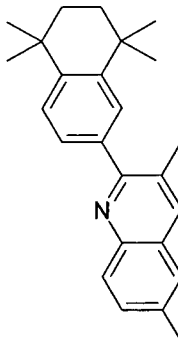
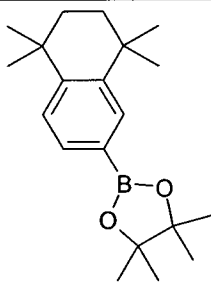
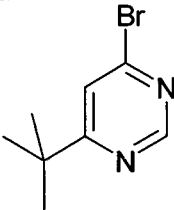
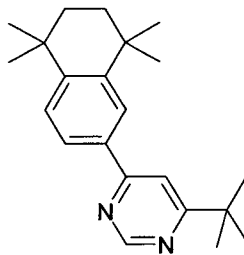
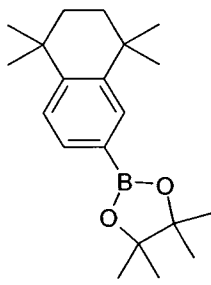
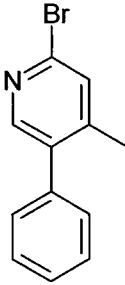
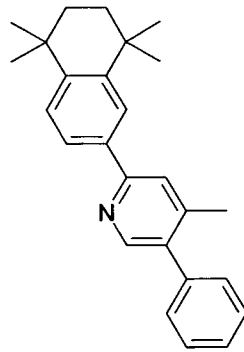
15

20

25

30

35

LH9	 <p>SH1</p>	 <p>19493-45-9</p>		63%
LH10	 <p>SH1</p>	 <p>132118-28-6</p>		64%
LH11	 <p>SH1</p>	 <p>19136-36-8</p>		67%
LH12	 <p>SH1</p>	 <p>1438809-78-9</p>		60%

5

10

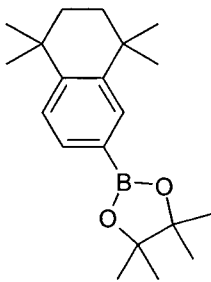
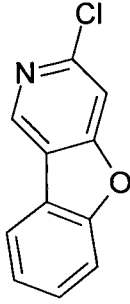
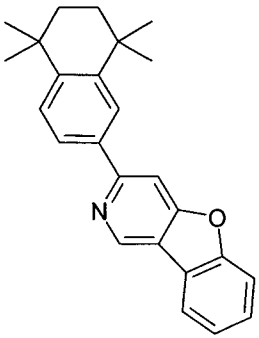
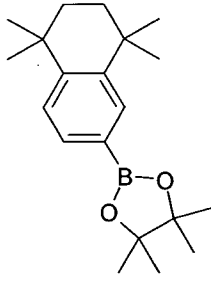
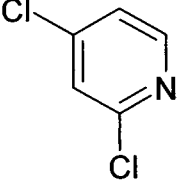
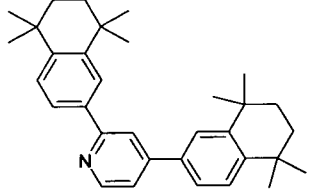
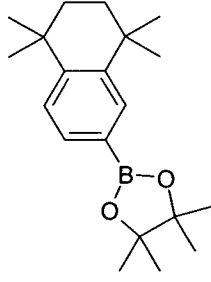
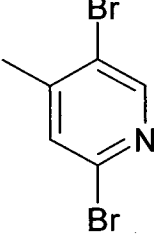
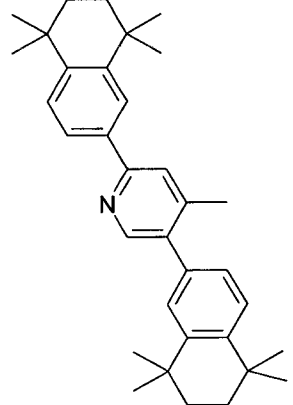
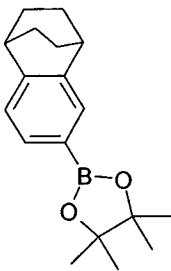
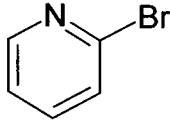
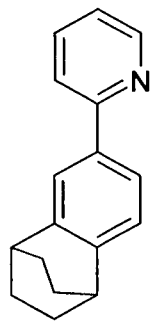
15

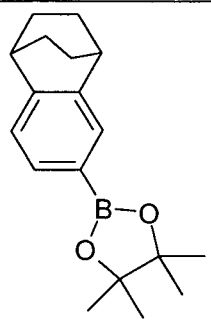
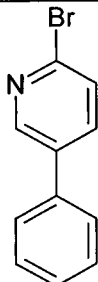
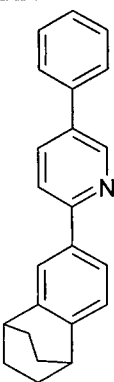
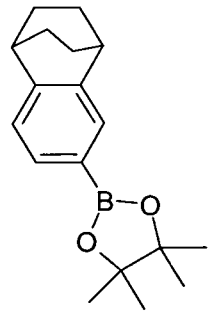
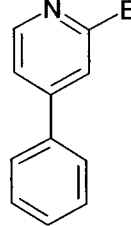
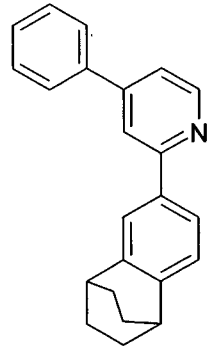
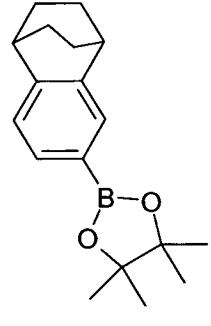
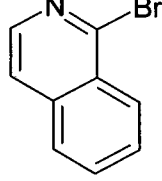
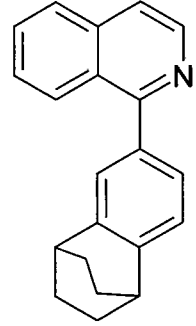
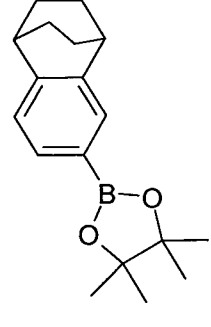
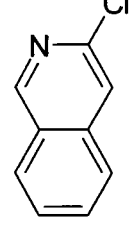
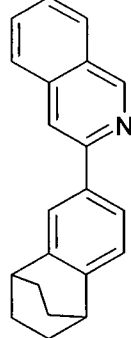
20

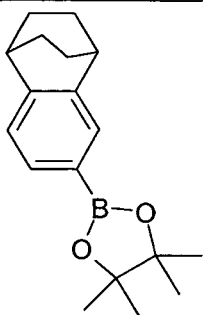
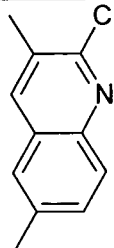
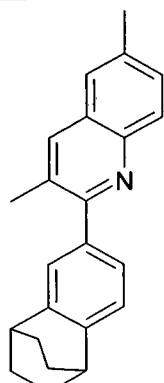
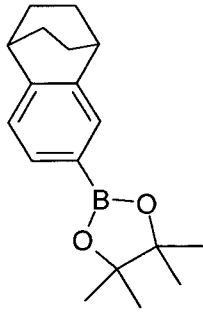
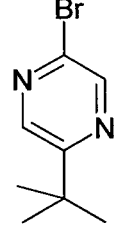
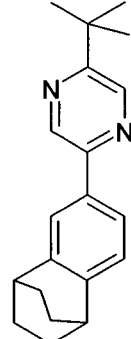
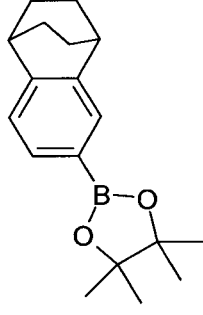
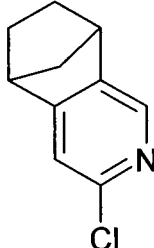
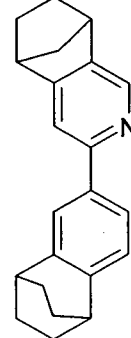
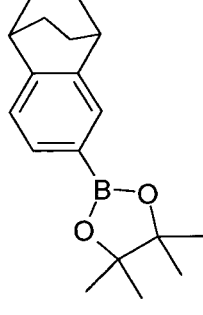
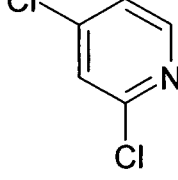
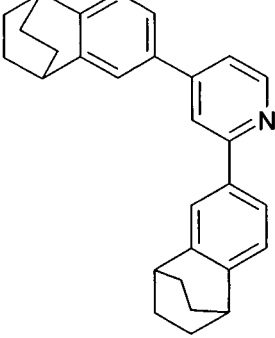
25

30

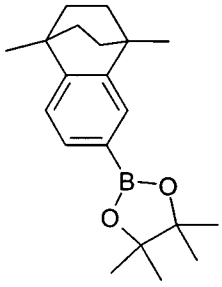
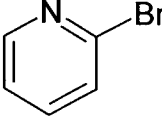
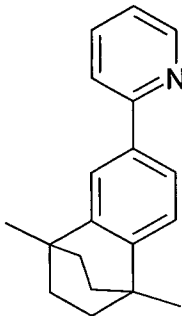
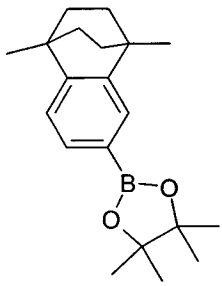
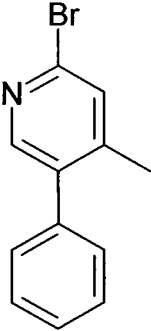
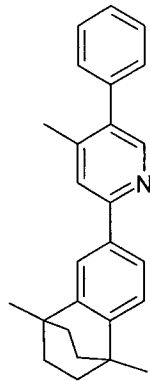
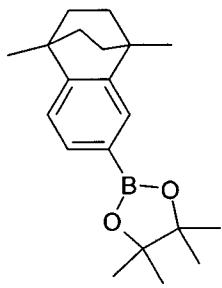
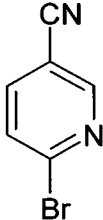
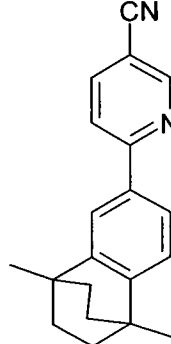
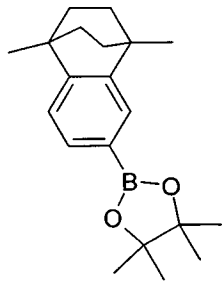
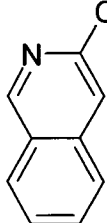
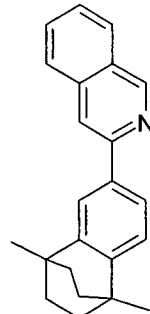
35

LH13	 <p>SH1</p>	 <p>1251041-55-0</p>	 <p>62%</p>
LH14	 <p>SH1 2.2 eq Boronsäure</p>	 <p>26452-80-2</p>	 <p>65%</p>
LH15	 <p>SH1 2.2 eq Boronsäure</p>	 <p>3430-26-0</p>	 <p>63%</p>
LB1	 <p>SB1</p>	 <p>109-04-6</p>	 <p>60%</p>

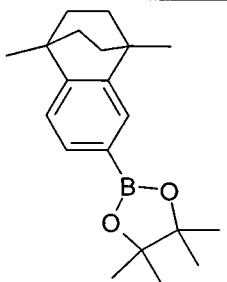
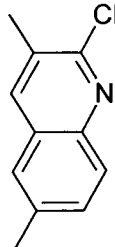
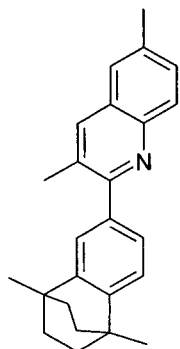
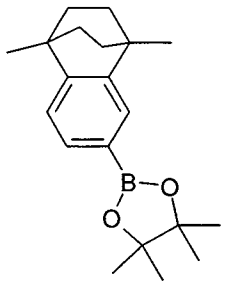
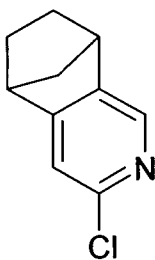
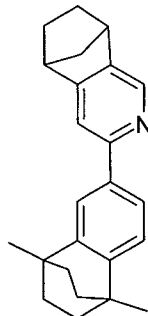
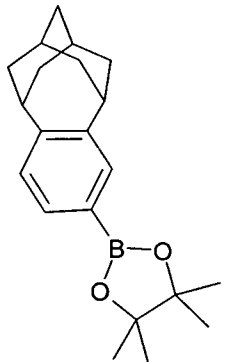
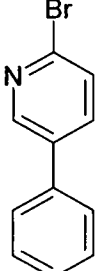
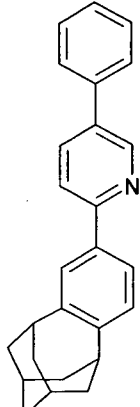
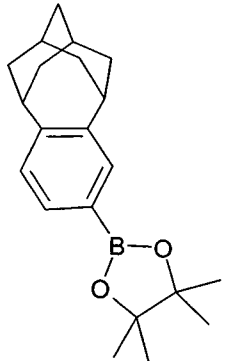
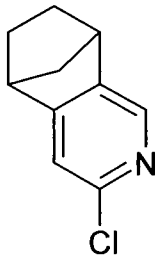
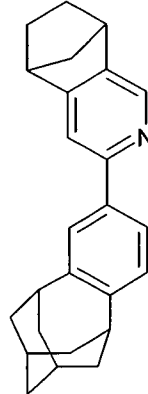
5	<p>LB2</p>  <p>SB1</p>	 <p>107351-82-6</p>		55%
10	<p>LB3</p>  <p>SB1</p>	 <p>54151-74-5</p>		58%
20	<p>LB4</p>  <p>SB1</p>	 <p>1532-71-4</p>		54%
30	<p>LB5</p>  <p>SB1</p>	 <p>19493-45-9</p>		50%

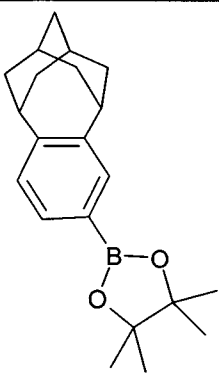
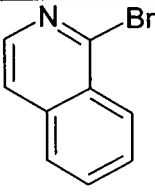
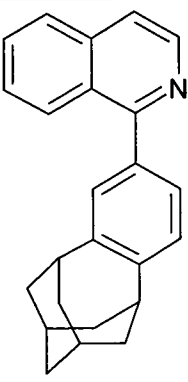
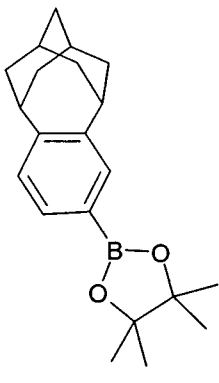
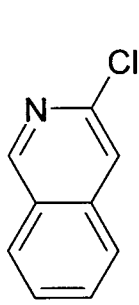
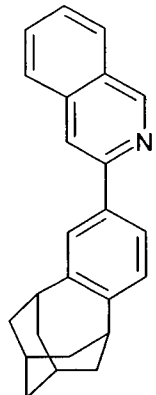
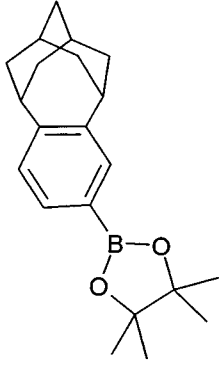
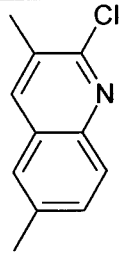
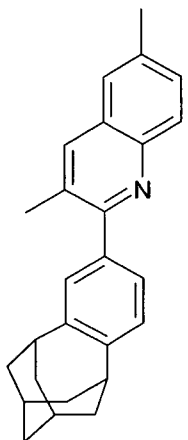
<p>5</p>	<p>LB6</p>	 <p>SB1</p>	 <p>132118-28-6</p>	 <p>48%</p>
<p>10</p>	<p>LB7</p>	 <p>SB1</p>	 <p>959238-69-8</p>	 <p>57%</p>
<p>15</p>	<p>LB8</p>	 <p>SB1</p>	 <p>106203-65-0</p>	 <p>55%</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>LB9</p>	 <p>SB1 2.2 eq Boronsäure</p>	 <p>26452-80-2</p>	 <p>48%</p>

5
10
15
20
25
30

<p>LB10</p>	 <p>SB2</p>	 <p>109-04-6</p>		<p>61%</p>
<p>LB11</p>	 <p>SB2</p>	 <p>1438809-78-9</p>		<p>60%</p>
<p>LB12</p>	 <p>SB2</p>	 <p>139585-70-9</p>		<p>57%</p>
<p>LB13</p>	 <p>SB2</p>	 <p>19493-45-9</p>		<p>56%</p>

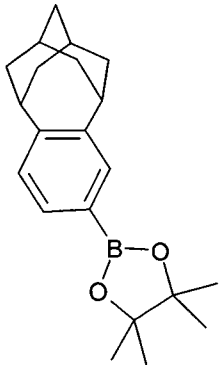
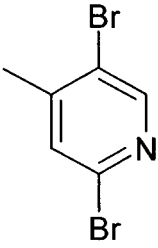
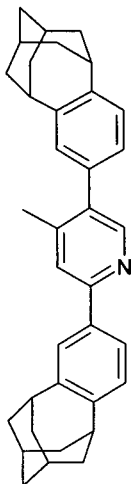
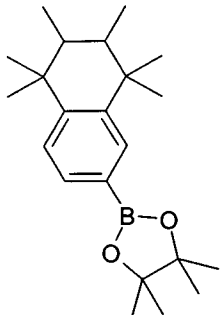
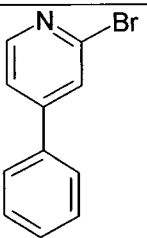
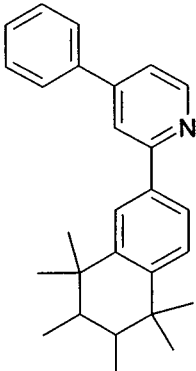
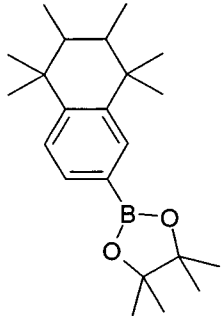
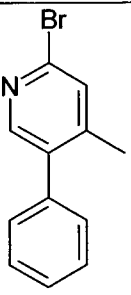
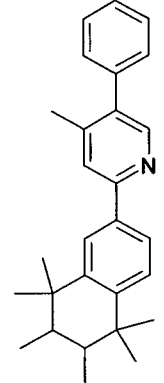
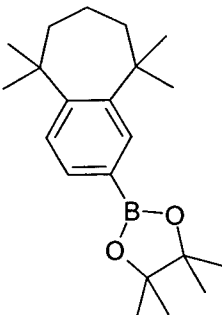
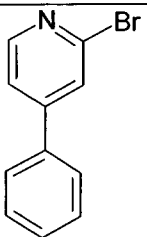
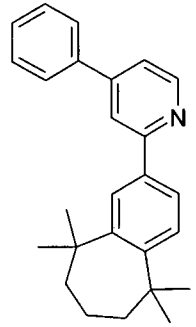
35

<p>5</p>	<p>LB14</p>  <p>SB2</p>	 <p>132118-28-6</p>	 <p>59%</p>
<p>10</p>	<p>LB15</p>  <p>SB2</p>	 <p>106203-65-0</p>	 <p>53%</p>
<p>15</p> <p>20</p>	<p>LB16</p>  <p>SB3</p>	 <p>107351-82-6</p>	 <p>62%</p>
<p>25</p> <p>30</p>	<p>LB17</p>  <p>SB3</p>	 <p>106203-65-0</p>	 <p>59%</p>

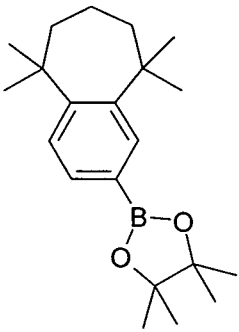
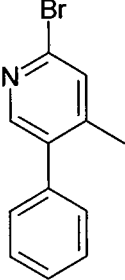
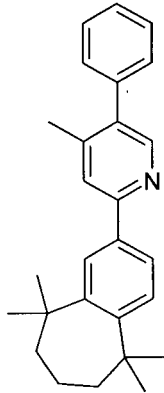
<p>5</p>	<p>LB18</p>  <p>SB3</p>	 <p>1532-71-4</p>		<p>57%</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>LB19</p>  <p>SB4</p>	 <p>19493-45-9</p>		<p>60%</p>
<p>20</p> <p>25</p>	<p>LB20</p>  <p>SB3</p>	 <p>132118-28-6</p>		<p>62%</p>

30

35

<p>5</p>	<p>LB21</p>	 <p>SB4 2.2eq Boronsäure</p>	 <p>3430-26-0</p>		<p>47%</p>
<p>10</p>	<p>LH53</p>	 <p>SH17</p>	 <p>54151-74-5</p>		<p>45%</p>
<p>20</p>	<p>LH54</p>	 <p>SH17</p>	 <p>1438809-78-9</p>		<p>48%</p>
<p>30</p>	<p>LH55</p>	 <p>SH18</p>	 <p>54151-74-5</p>		<p>40%</p>

- 90 -

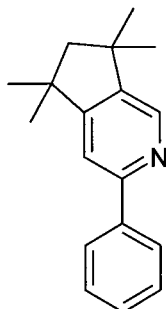
LH56	 <p>SH18</p>	 <p>1438809-78-9</p>		42%
------	---	---	---	-----

5

10

Beispiel LP8: 5,5,7,7-Tetramethyl-3-phenyl-6,7-dihydro-5H-[2]pyridine

15



20

25

30

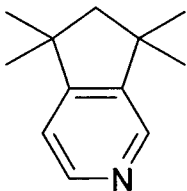
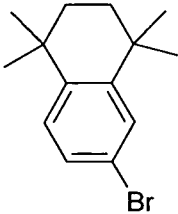
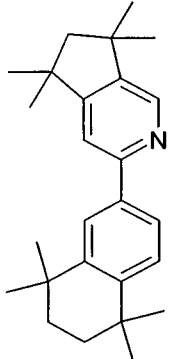
Durchführung analog A. Mazzanti et al., Eur. J. Org. Chem., 2011, 6725. Ein auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Gemisch aus 10.5 ml (100 mmol) Brombenzol und 500 ml Diethylether wird tropfenweise mit 40 ml (100 mmol) n-Butyllithium, 2.5 M in n-Hexan versetzt und 30 min. nachgerührt. Dann tropft man 17.5 g (100 mmol) 5,5,7,7-Tetramethyl-6,7-dihydro-5H-[2]pyridin [1562418-53-4] zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 12 h nach, quencht durch Zugabe von 100 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, trocknet diese über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand an Kieselgel mit Diethylether:n-Heptan (3:7, v:v) chromatographiert und anschließend zweimal fraktioniert Kugelrohr-destilliert. Ausbeute: 12.1 g (48 mmol), 48%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

35

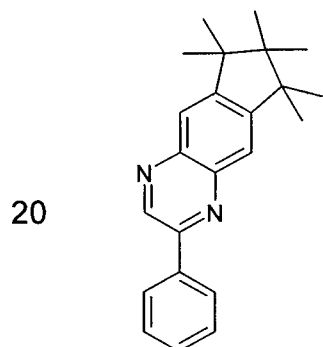
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Feststoffe werden durch Umkristallisation und fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 160 - $240\text{ }^{\circ}\text{C}$) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit werden. Öle werden chromatographisch

- 91 -

gereinigt, fraktioniert Kugelrohr-destilliert oder im Vakuum getrocknet, um Leichtsieder zu entfernen.

Bsp.	Pyridin	Bromid	Ligand	Ausbeute
5 LH16		 SH1-Br		38%
10				

15 **Beispiel LP9: 6,6,7,7,8,8-Hexamethyl-2-phenyl-7,8-dihydro-6H-cyclopenta[g]chinoxalin**



25 Durchführung analog S. V. More et al., Tetrahedron Lett. 2005, 46, 6345.
Ein Gemisch aus 23.2 g (100 mmol) 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5,6-diamin, SP10, 13.4 g (100 mmol) Oxo-phenyl-acetaldehyd [1074-12-0], 767 mg (3 mmol) Iod und 75 ml Acetonitril wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 20 ml Acetonitril, zweimal mit je 75 ml n-Heptan und kristallisiert dann
30 zweimal aus Ethanol/Ethylacetat um. Abschließend wird der Feststoff durch fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 220 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit.
Ausbeute: 22.1 g (67 mmol), 67%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

35

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt. Feststoffe werden durch Umkristallisation und fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 160 - 240 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit werden. Öle werden chromatographisch gereinigt, fraktioniert Kugelrohr-destilliert oder im Vakuum getrocknet, um Leichtsieder zu entfernen.

5

10

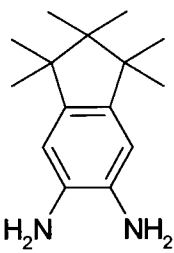
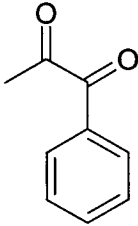
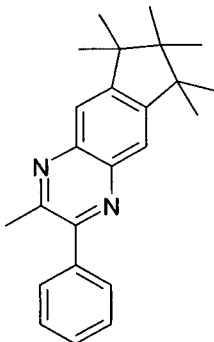
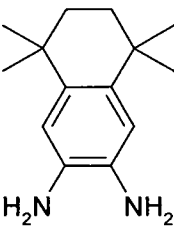
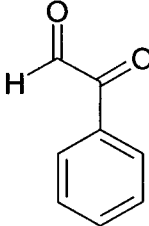
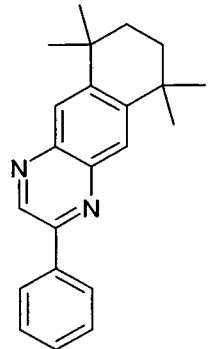
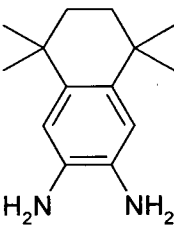
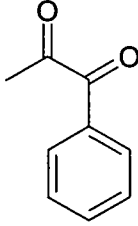
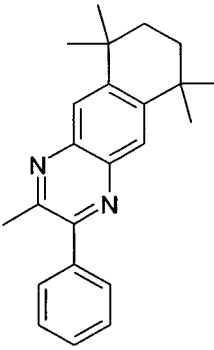
15

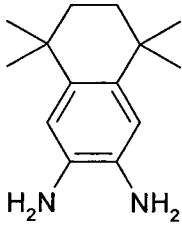
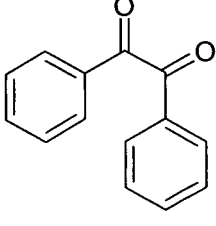
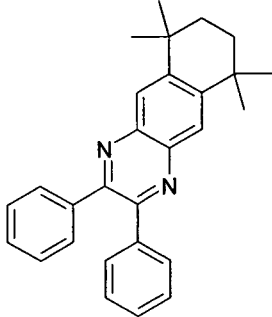
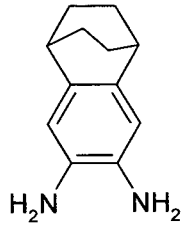
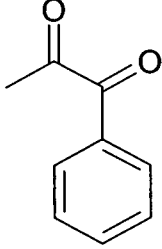
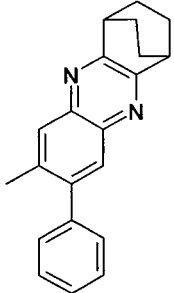
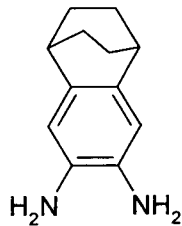
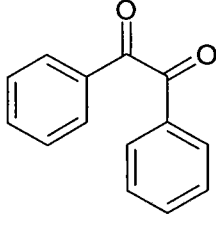
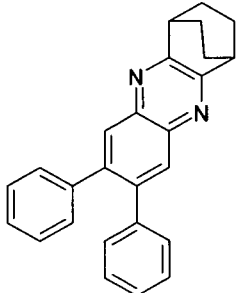
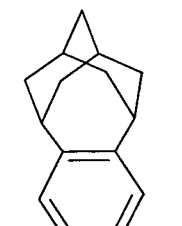
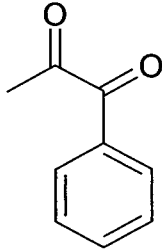
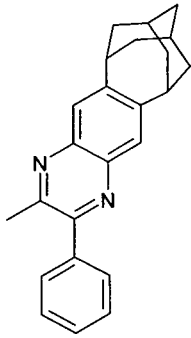
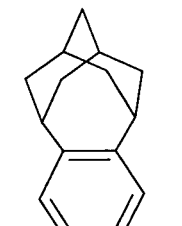
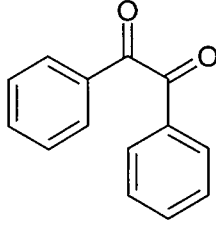
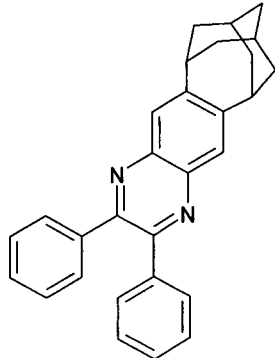
20

25

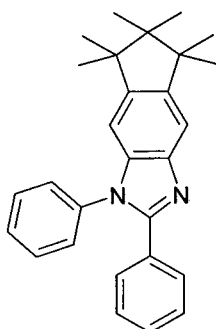
30

35

Bsp.	Diamin	Diketon	Ligand	Ausbeute
LP10	 SP10	 579-07-7		58%
LH17	 SH3	 1074-12-0		46%
LH18	 SH3	 579-07-7		49%

5	<p>LH19</p>  <p>SH3</p>	 <p>134-81-6</p>	 <p>64%</p>
10	<p>LB22</p>  <p>SB7</p>	 <p>579-07-7</p>	 <p>44%</p>
15	<p>LB23</p>  <p>SB7</p>	 <p>134-81-6</p>	 <p>67%</p>
20	<p>LB24</p>  <p>SB9</p>	 <p>579-07-7</p>	 <p>43%</p>
30	<p>LB25</p>  <p>SB9</p>	 <p>134-81-6</p>	 <p>59%</p>
35			

Beispiel LP11: 5,5,6,6,7,7-Hexamethyl-1,2-diphenyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]imidazol



5

10

15

20

Durchführung analog D. Zhao et al., Org. Lett., 2011, 13, 24, 6516. Ein Gemisch aus 36.0 g (100 mmol) 5,6-Dibrom-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan SP8, 21.6 g (110 mmol) N-Phenyl-benzamidin [1527-91-9], 97.8 g (300 mmol) Caesiumcarbonat, 100 g Molsieb 4A, 1.2 g (2 mmol) Xanthphos, 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat und 600 ml o-Xylol wird unter gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man von den Salzen über ein Celite-Bett ab, wäscht diese mit 500 ml o-Xylol nach, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand dreimal aus Cyclohexan/Ethylacetat um. Abschließend wird der Feststoff durch fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 230 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 28.0 g (71 mmol), 71%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

25

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt. Feststoffe werden durch Umkristallisation und fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 160 - 240 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit werden. Öle können chromatographisch gereinigt, fraktioniert Kugelrohr-destilliert oder im Vakuum getrocknet werden, um Leichtsieder zu entfernen.

30

35

5

10

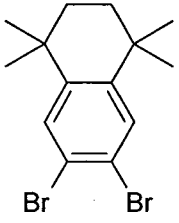
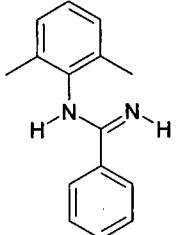
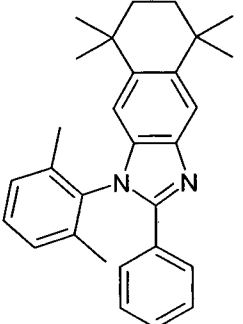
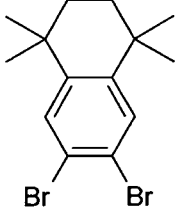
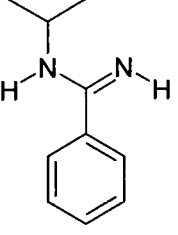
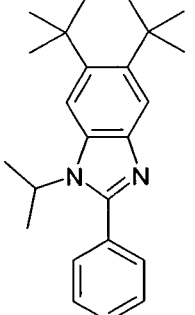
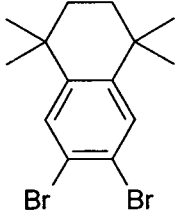
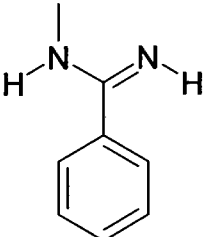
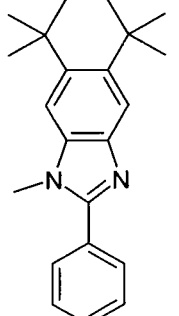
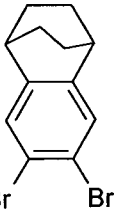
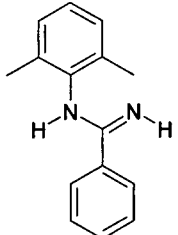
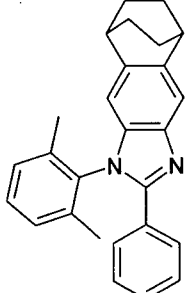
15

20

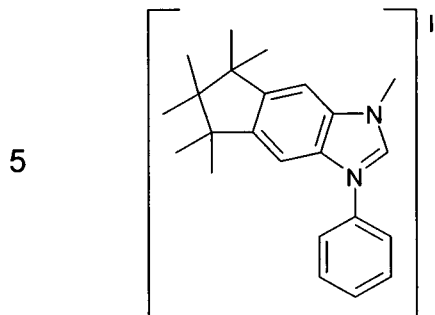
25

30

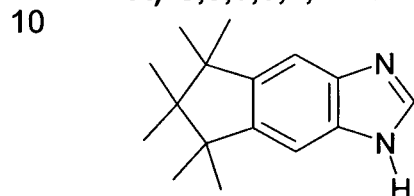
35

Bsp.	1,2-Dihalogen- Verbindung	Benzamidin	Ligand	Aus- beute
LH20	 SH2	 16239-27-3		41%
LH21	 SH2	 53510-31-9		36%
LH22	 SH2	 34028-17-6		40%
LB26	 SB4	 16239-27-3		44%

Beispiel LP12: 1,5,5,6,6,7,7-Heptamethyl-3-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]imidazolium-iodid, LP12



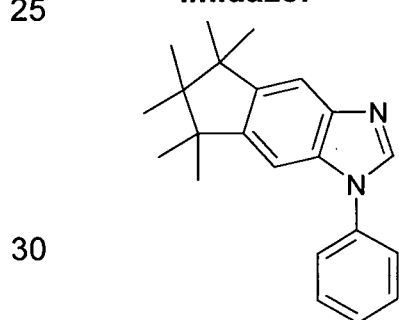
A) 5,5,6,6,7,7-Hexamethyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]imidazol



15 Durchführung analog Z.-H. Zhang et al., J. Heterocycl. Chem. 2007, 44, 6, 1509. Ein gut gerührtes Gemisch aus 116.2 g (500 mmol) 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5,6-diamin, SP10, 90.9 ml (550 mmol) Triethoxymethan [122-51-0] und 400 ml Acetonitril wird mit 1.3 g (5 mmol) Iod versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit wenig Acetonitril, dreimal mit je 100 ml n-Heptan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 108.8 g (449 mmol), 90%; Reinheit: ca. 97%ig nach ¹H NMR.

20

B) 5,5,6,6,7,7-Hexamethyl-1-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]-imidazol



Durchführung analog S. Zhang et al., Chem. Commun. 2008, 46, 6170. Ein Gemisch aus 24.2 g (100 mmol) 5,5,6,6,7,7-Hexamethyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]imidazol, A), 12.6 ml (120 mmol) Brombenzol [108-86-1], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 952 mg (5 mmol) Kupfer(I)-

35

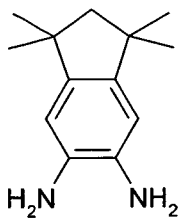
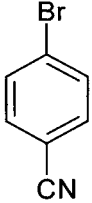
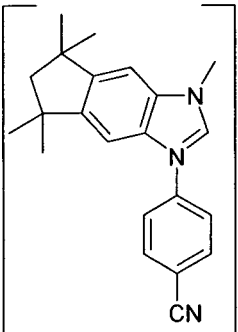
- 97 -

iodid, 1.0 g (10 mmol) N,N-Dimethylglycin, 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml DMSO wird unter gutem Rühren 36 h auf 120 °C erhitzt. Nach Erkalten saugt man von den Salzen ab, wäscht diese mit 1000 ml Ethylacetat nach, wäscht die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit je 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalz-
 5 lösung, trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Cyclohexan um. Ausbeute: 28.3 g (89 mmol), 89%; Reinheit: ca. 97%ig nach ¹H NMR.

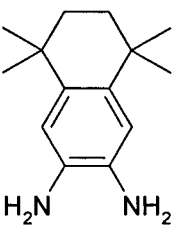
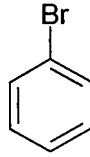
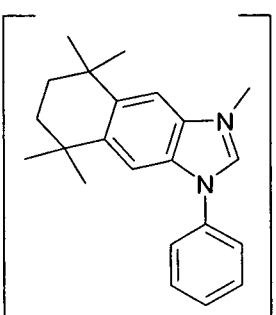
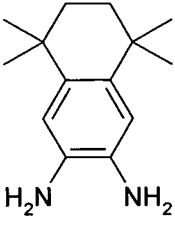
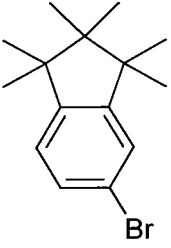
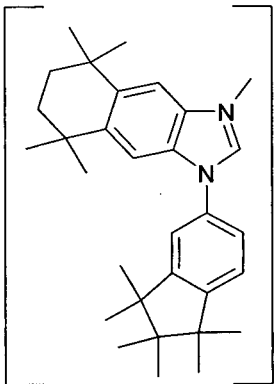
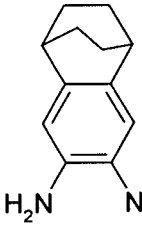
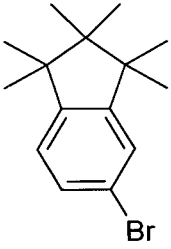
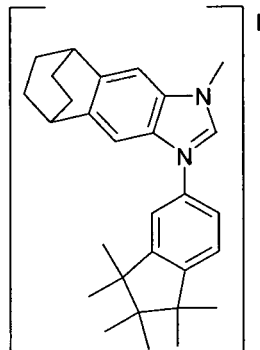
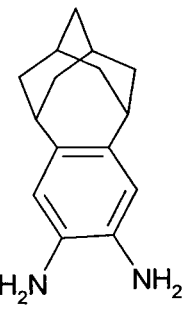
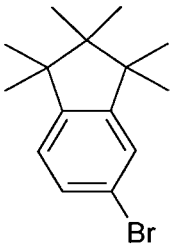
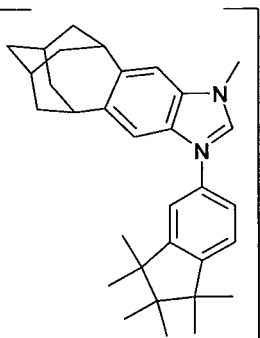
C) 1,5,5,6,6,7,7-Heptamethyl-3-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]imidazolium-iodid

10 Eine Suspension von 28.3 g (89 mmol) 5,5,6,6,7,7-Hexamethyl-1-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]imidazol, B), in 100 ml THF wird unter Rühren mit 12.6 ml (200 mmol) Methyljodid [74-88-4] versetzt und 24 h bei 45 °C gerührt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab,
 15 wäscht diesen dreimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 23.5 g (51 mmol), 57%; Reinheit: ca. 99%ig nach ¹H NMR.

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

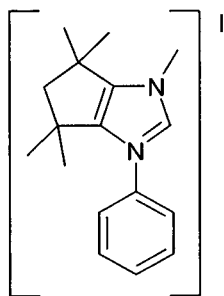
Bsp.	1,2-Diamin	Bromaromat Alkylhalogenid	Ligand	Aus- beute über 3 Stufen
LP13	 SP11	 623-00-7 MeI		46%

35

5	<p>LH23</p>  <p>SH3</p>	 <p>108-86-1 Mel</p>	 <p>40%</p>
10	<p>LH24</p>  <p>SH3</p>	 <p>SP2-Br Mel</p>	 <p>38%</p>
20	<p>LB27</p>  <p>SB7</p>	 <p>SP2-Br Mel</p>	 <p>37%</p>
30	<p>LB28</p>  <p>SB9</p>	 <p>SP2-Br Mel</p>	 <p>39%</p>

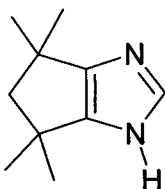
Beispiel LP14: 1,4,4,6,6-Pentamethyl-3-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-cyclopentaimidazolium-iodid

5



A) 4,4,6,6-Tetramethyl-1,4,5,6-tetrahydro-cyclopentaimidazol

10



15

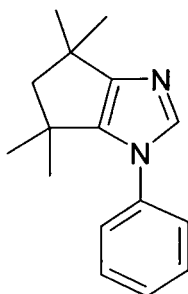
20

Darstellung analog G. Bratulescu, Synthesis, 2009, 14, 2319. Ein inniges Gemisch aus 1.54 g (10.0 mmol) 3,3,5,5-Tetramethyl-cyclophentan-1,2-dion [20633-06-1], 4.21 g (3.0 mmol) Urotropin, 7.7 g (10 mmol) Ammoniumacetat und 0.3 ml Eisessig wird in einer temperaturgesteuerten Mikrowelle so lange erhitzt, bis eine Innentemperatur von ca. 120 °C erreicht ist, und dann ca. 15 min. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Erkalten gibt man die Masse in 150 ml Wasser, stellt unter Rühren mit wässriger Ammoniak-Lösung (10 Gew.-% ig) auf pH = 8 ein, saugt dann vom ausgefallenen Feststoff ab und wäscht diesen mit Wasser. Nach Trocknen wird aus Ethanol/Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 1.17 g (7.1 mmol), 71%; Reinheit: ca. 98%ig nach ¹H NMR.

25

B) 4,4,6,6-Tetramethyl-1-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-cyclopentaimidazol

30



35

Darstellung analog LP12, B). Einsatz von 1.64 g (10.0 mmol) 4,4,6,6-Tetramethyl-1,4,5,6-tetrahydro-cyclopentaimidazol, A), die restlichen Edukte und Lösungsmittel werden entsprechend stöchiometrisch ange-

- 100 -

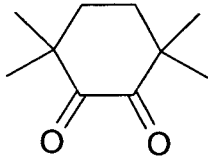
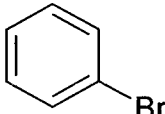
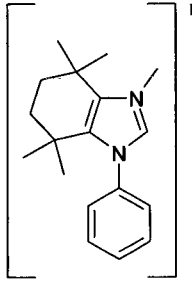
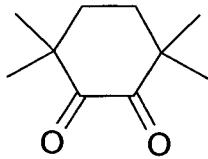
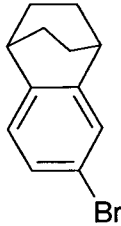
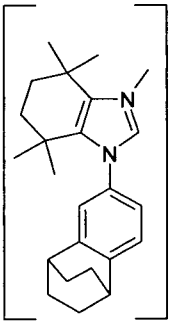
passt. Ausbeute: 1.53 g (6.3 mmol), 63%; Reinheit: ca. 98%ig nach ^1H NMR.

C) 1,4,4,6,6-Pentamethyl-3-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-cyclopenta-imidazolium-iodid

5 Darstellung analog LP12, C). Einsatz von 2.4 g (10.0 mmol) 4,4,6,6-Tetramethyl-1-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-cyclopentaimidazol, B), die restlichen Edukte und Lösungsmittel werden entsprechend stöchiometrisch angepasst. Ausbeute: 2.26 g (5.9 mmol), 59%; Reinheit: ca. 99%ig nach ^1H NMR.

10

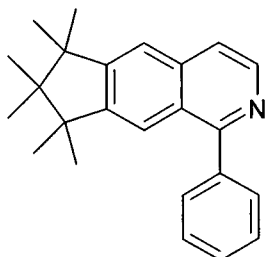
Analog werden folgende Verbindungen dargestellt.

Bsp.	1,2-Dion	Bromaromat Alkylhalogenid	Ligand	Aus- beute 3 Stufen
LH25	 20651-89-2	 108-86-1		28%
LB29	 20651-89-2	 SB1-Br		33%

30

35

Beispiel LP15: 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-6-aza-cyclopenta[b]naphthalin



5

Eine Lösung von 34.8 g (100 mmol) N-[2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethylindan-5-yl)-ethyl]-benzamid, SP13 in 150 ml o-Xylol wird bei 90 °C unter gutem Rühren portionsweise mit 17.0 g (120 mmol) Phosphorpentoxid versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung tropft man 28.0 ml (300 mmol) Phosphorylchlorid zu und rührt weitere 4 h unter Rückfluss nach. Die auf 80 °C abgekühlte Reaktionsmischung wird unter gutem Rühren auf 1000 g Eis gegossen und dann durch Zugabe von fester NaOH alkalisch (pH ca. 12) gestellt. Man extrahiert das Gemisch dreimal mit je 300 ml Toluol, wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der ölige Rückstand wird in 200 ml o-Dichlorbenzol gelöst, die Lösung wird mit 86.9 g (1 mol) Mangandioxid versetzt und anschließend 16 h unter Rückfluss am Wasserabscheider gekocht. Nach Erkalten wird vom Mangandioxid über eine Celite-Schicht abfiltriert, der Feststoff wird mit 500 ml eines Gemischs aus Dichlormethan und Ethanol (10:1) gewaschen und die vereinigten Filtrate werden im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird aus Cyclohexan / Ethylacetat umkristallisiert und abschließend durch fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 230 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 20.1 g (61 mmol), 61%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

10

15

20

25

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

30

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute

35

5

10

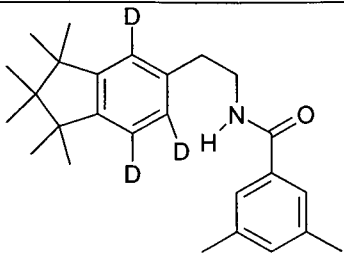
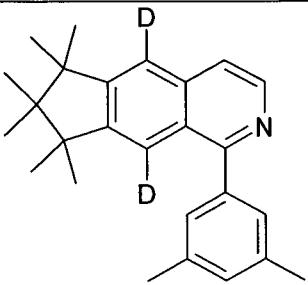
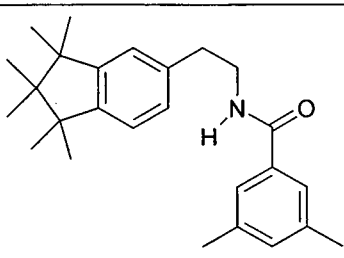
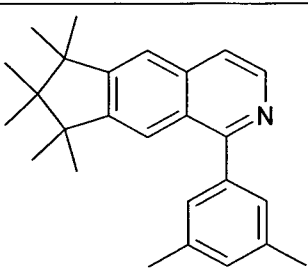
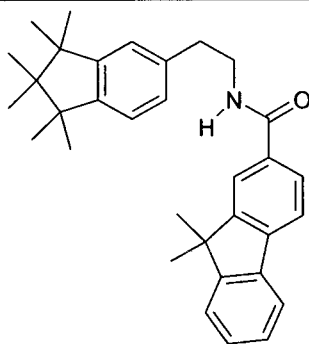
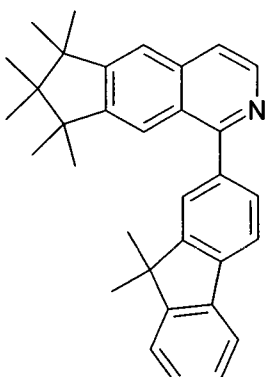
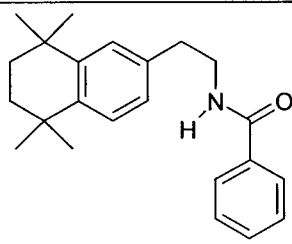
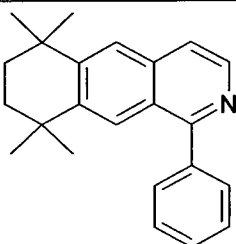
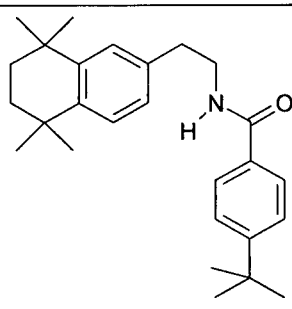
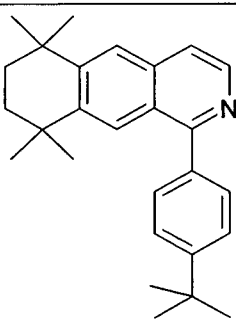
15

20

25

30

35

<p>LP16</p>	 <p>SP14</p>		<p>66%</p>
<p>LP17</p>	 <p>SP15</p>		<p>67%</p>
<p>LP18</p>	 <p>SP16</p>		<p>65%</p>
<p>LH26</p>	 <p>SH4</p>		<p>63%</p>
<p>LH27</p>	 <p>SH5</p>		<p>60%</p>

5

10

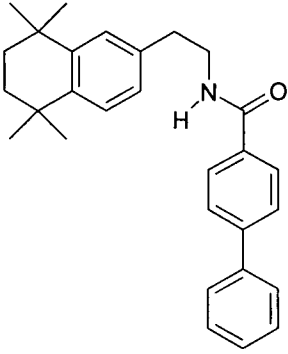
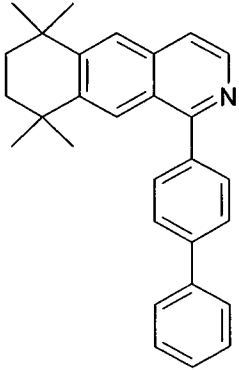
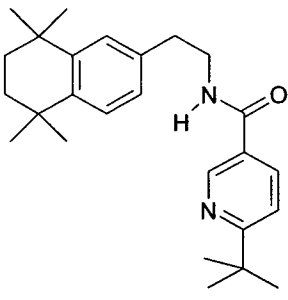
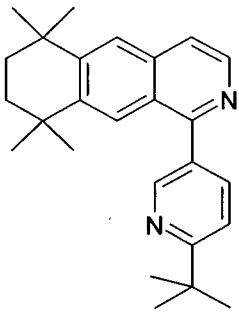
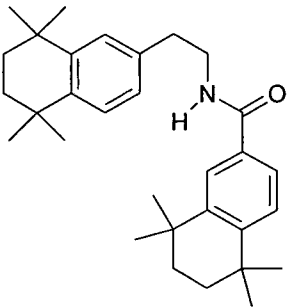
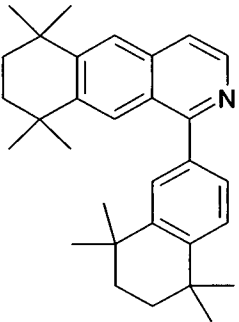
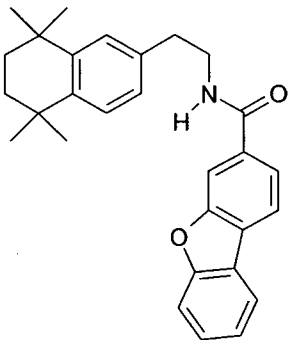
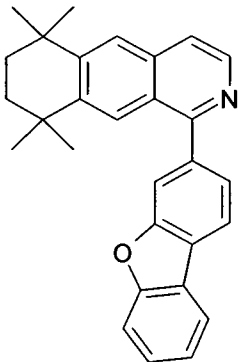
15

20

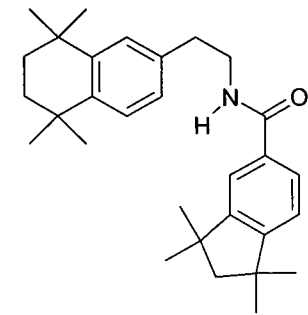
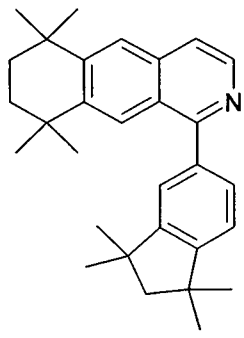
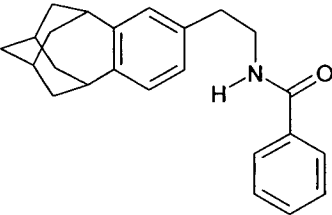
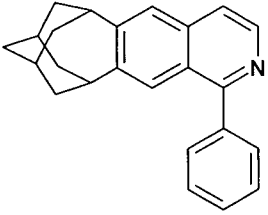
25

30

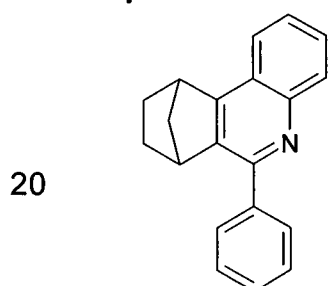
35

<p>LH28</p>	 <p>SH6</p>		<p>63%</p>
<p>LH29</p>	 <p>SH7</p>		<p>48%</p>
<p>LH30</p>	 <p>SH8</p>		<p>65%</p>
<p>LH31</p>	 <p>SH9</p>		<p>61%</p>

- 104 -

5 LH32	 <p style="text-align: center;">SH10</p>		66%
10 LB30	 <p style="text-align: center;">SB10</p>		63%

15 **Beispiel LP19: 7,8,9,10-Tetrahydro-7,10-methano-6-phenyl-phenanthridin**



25 Ein gut gerührtes Gemisch aus 46.6 g (500 mmol) Anilin, 58.4 (550 mmol) Benzaldehyd, 94.2 g (1 mol) Norbornen und 1300 ml Dichlormethan wird tropfenweise mit 14.2 g (100 mmol) Bortrifluoridetherat versetzt und dann 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wäscht man die Reaktionsmischung zweimal mit je 400 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt dann das Dichlormethan im Vakuum. Der Rückstand wird in 1000 ml o-Dichlorbenzol aufgenommen, mit 435 g (5 mol) Mangandioxid versetzt und 16 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten fügt man 1000 ml Ethylacetat zu, saugt vom Mangandioxid über eine Celite-Schicht ab, wäscht das Mangandioxid mit 1000 ml Ethylacetat nach und befreit die vereinigten Filtrate im Vakuum von den Lösungsmitteln. Der Rückstand wird zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert und abschließend durch fraktionierte Sublimation (p

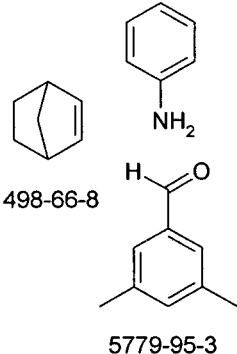
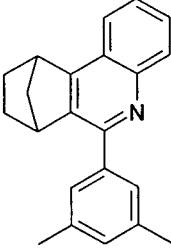
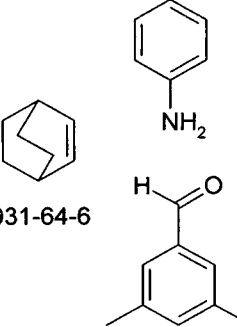
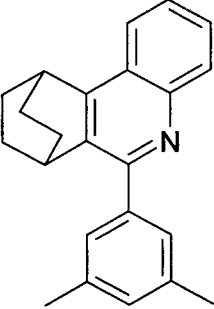
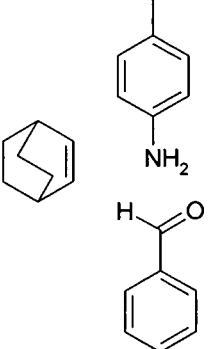
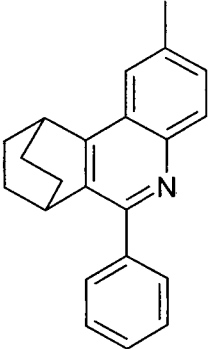
30

35

- 105 -

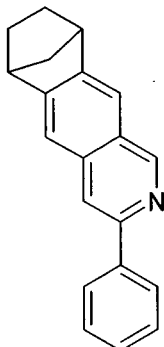
ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 230 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 76.0 g (280 mmol), 56%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

5	Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
10 15	LP20	<p data-bbox="613 667 699 696">62-53-3</p>  <p data-bbox="500 891 597 920">498-66-8</p> <p data-bbox="613 1032 711 1061">5779-95-3</p>		66%
20	LB31	 <p data-bbox="488 1323 586 1352">931-64-6</p>		27%
25 30	LB32	<p data-bbox="630 1462 727 1491">106-49-0</p>  <p data-bbox="634 1688 732 1718">106-49-0</p>		27%

35

- 106 -

Beispiel LP21: 5,8-Methano-5,6,7,8-tetrahydro-3-phenyl-2-aza-anthracen

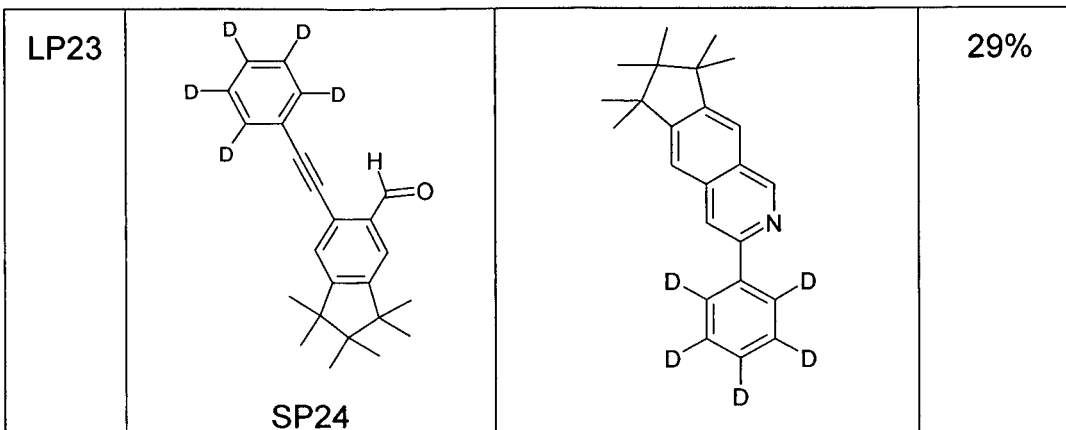
10 Ein Gemisch aus 13.6 g (50 mmol) 7-(3,3-Dimethyl-but-1-ynyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin-6-carbaldehyd, SP22 und 500 ml methanolische Ammoniak-Lösung (2M) wird in einem Autoklaven 5 h bei 140 °C gerührt. Nach Erkalten wird das Methanol im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (n-Heptan:Ethylacetat 95:5) und abschließend durch fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4} - 10^{-5} mbar, T ca. 230 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 5.1 g (17 mmol), 34%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

20 Analog können folgende Derivate dargestellt werden:

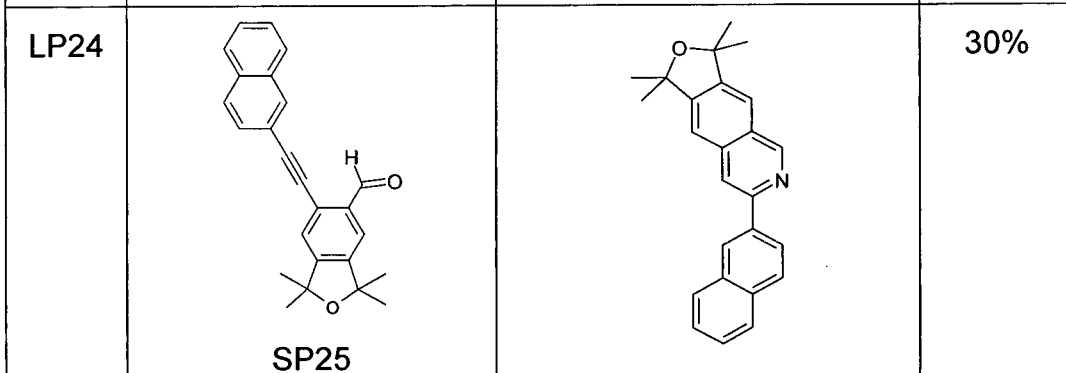
Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
LP22	<p>25</p> <p>30 SP23</p>		37%

35

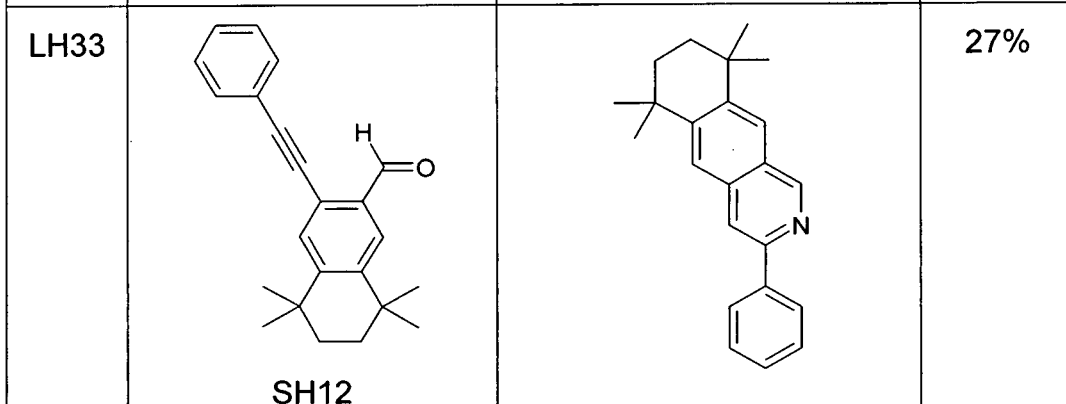
5



10

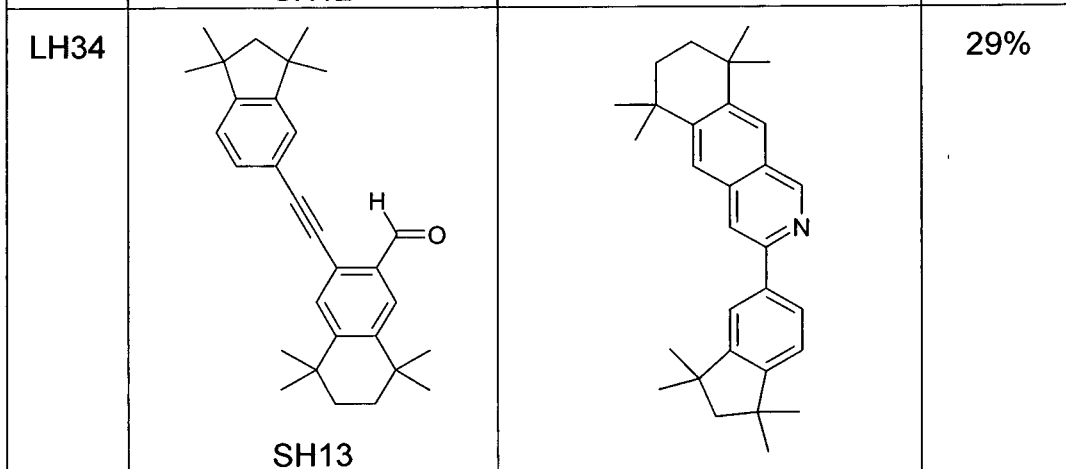


15



20

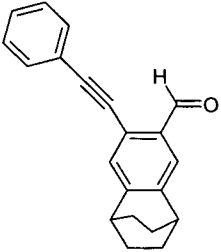
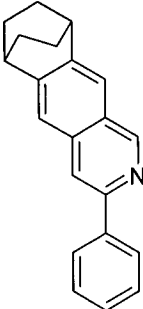
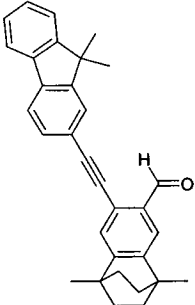
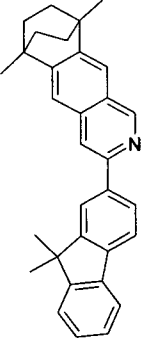
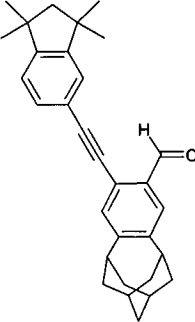
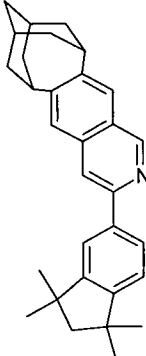
25



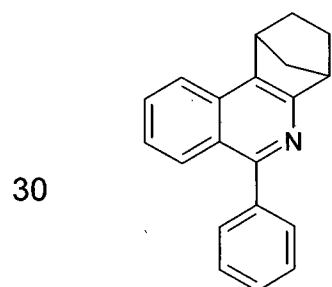
30

35

- 108 -

5 LB33	 SB14		28%
10 LB34	 SB15		26%
15 20 LB35	 SB16		29%

25 **Beispiel LP25: 1R,4S-Methano-1,2,3,4-tetrahydro -9-phenyl-10-aza-**
phenanthren

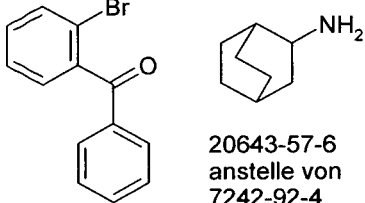
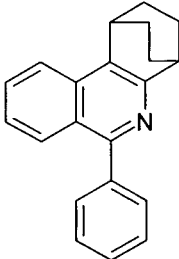


35 Ein Gemisch aus 26.1 g (100 mmol) 2-Bromphenyl-phenyl-methanon
[13047-06-8], 11.1 g (100 mmol) (1R,2R,4S)-Bicyclo[2.2.1]-heptan-2-amin
[7242-92-4] und 23.3 ml (105 mmol) Tetraethoxysilan [78-10-4] wird mit

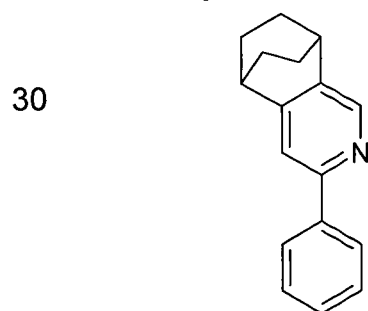
- 109 -

einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und dann 16 h am Wasser-
 abscheider bei 160 °C erhitzt, wobei das Ethanol abdestilliert. Nach
 Erkalten versetzt man den Rückstand mit 500 ml Diethylether, wäscht
 zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und
 zweimal mit je 300 ml Wasser und trocknet dann über Magnesiumsulfat.
 5 Nach Entfernen des Diethylethers versetzt man den öligen Rückstand mit
 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 5 g Palladium-Kohle (5 Gew.-%ig),
 2.6 g (10 mmol) Triphenylphosphin, 100 g Glaskugeln (3 mm Durch-
 messer) und 300 ml Mesitylen und erhitzt erneut 16 h unter Rückfluss.
 Nach Erkalten saugt man von den Salzen über eine Celite-Schicht ab,
 10 wäscht diese mit 500 ml Toluol nach und engt die vereinigten Filtrate im
 Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird dreimal aus DMF / Ethanol
 umkristallisiert und abschließend durch fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-4}
 $- 10^{-5}$ mbar, T ca. 230 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Neben-
 komponenten befreit. Ausbeute: 14.9 g (55 mmol), 55%; Reinheit: ca.
 15 99.5%ig nach ^1H NMR.

Analog können folgende Derivate dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
LB36	 <p>20643-57-6 anstelle von 7242-92-4</p>		35%

Beispiel LB37:

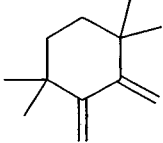
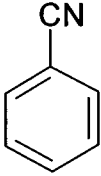
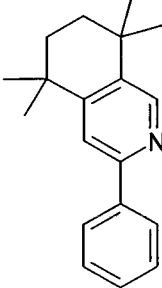
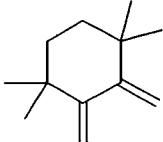
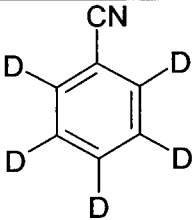
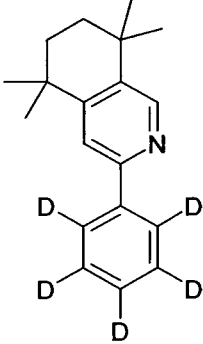
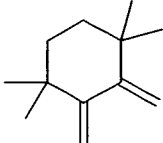
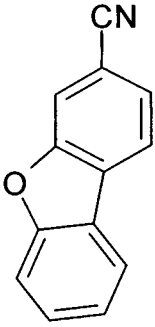
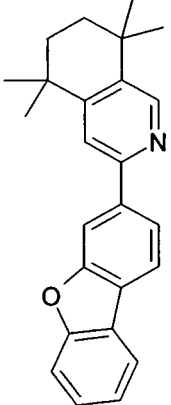


35

- 110 -

Darstellung analog M. Ohashi et al., J. Am. Chem. Soc, 2011, 133, 18018.
 Ein Gemisch aus 13.4 g (100 mmol) 2.3-Dimethylen-bicycol[2.2.2]octan
 [36439-79-9], 51.5 g (50 mmol) Benzonitril [100-47-0], 1.4 g (5 mmol) Bis-
 cyclooctadien-nickel(0) [1295-35-8], 5.6 g (20 mmol) Tricyclohexylphosphin
 [2622-14-2] und 200 ml *o*-Xylol wird unter Einleiten eines schwachen
 5 Argonstroms 30 h unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten
 filtriert man über ein Celite-Bett ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.
 Der Rückstand wird zweimal Kugelrohr-Destilliert. Ausbeute: 6.4 g
 (27 mmol), 54 %; Reinheit: ca. 98% ig nach ¹H NMR.

10 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Olefin	Nitril	Produkt	Aus- beute
LH35	 153495-32-0	 100-47-0		22%
LH36	 153495-32-0	 2102-15-0		18%
LH37	 153495-32-0	 29021-90-7		24%

5

10

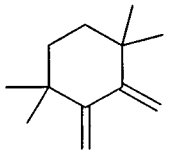
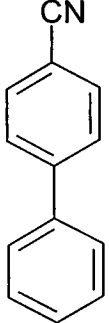
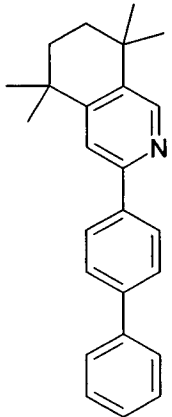
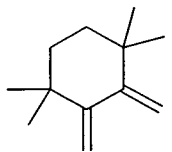
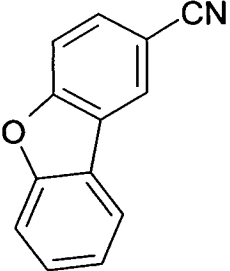
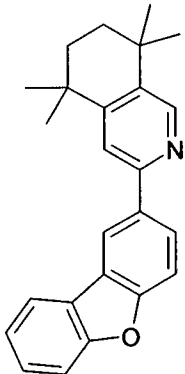
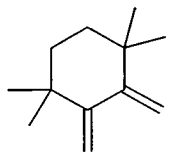
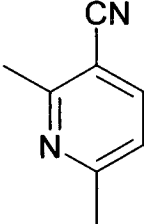
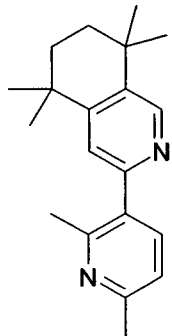
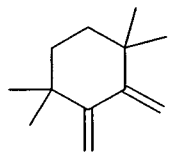
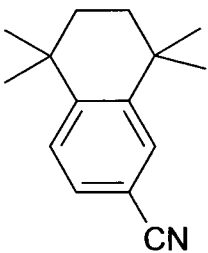
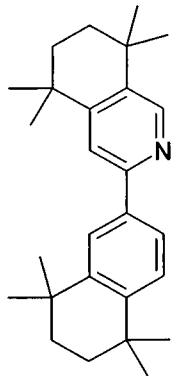
15

20

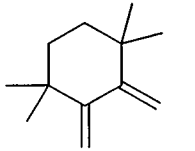
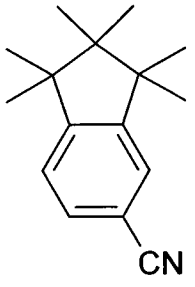
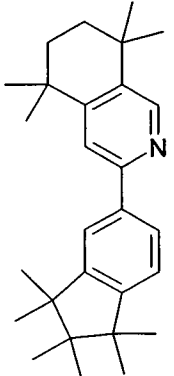
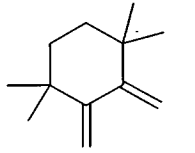
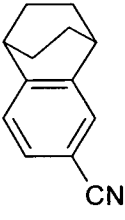
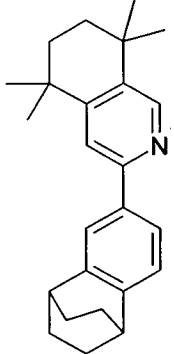
25

30

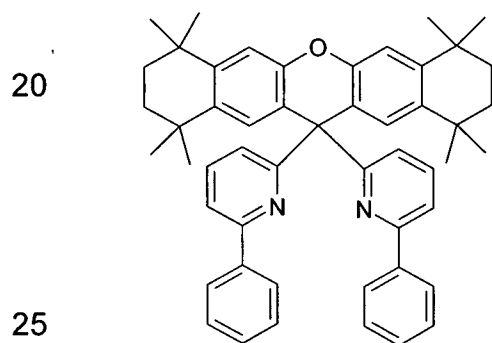
35

<p>LH38</p>	 <p>153495-32-0</p>	 <p>2920-38-9</p>		<p>20%</p>
<p>LH39</p>	 <p>153495-32-0</p>	 <p>20927-96-2</p>		<p>19%</p>
<p>LH40</p>	 <p>153495-32-0</p>	 <p>1721-24-0</p>		<p>17%</p>
<p>LH41</p>	 <p>153495-32-0</p>	 <p>SH14</p>		<p>20%</p>

- 112 -

5	LH42	 153495-32-0	 SP27		22%
10	LB38	 153495-32-0	 SB17		24%
15					

Beispiel LH43: Tetradentate Liganden



30

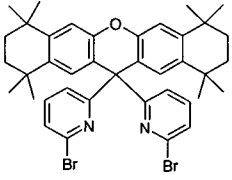
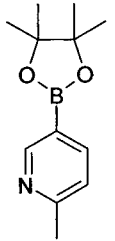
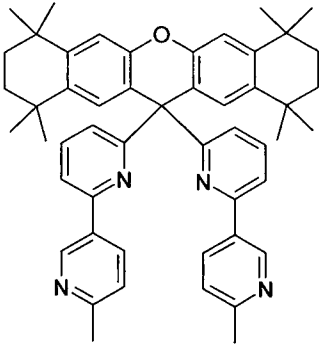
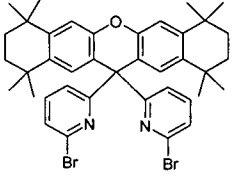
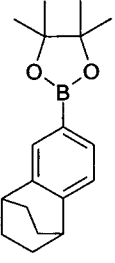
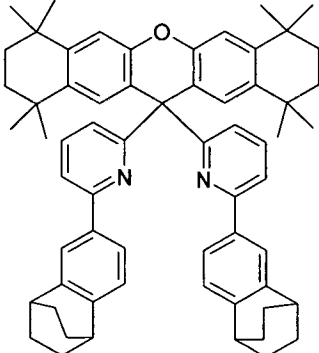
35

Ein Gemisch aus 71.5 g (100 mmol) SH16, 61.2 g (230 mmol) Phenylboronsäure [24388-23-6], 42.4 g (400 mmol) Natriumcarbonat, 1.2 g (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(0), 300 ml Toluol, 200 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über ein Celite-Bett filtriert, wobei das Celite mit 300 ml Toluol nachgewaschen wird, die vereinigten Filtrate werden dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum vom Toluol befreit. Der Rückstand wird dreimal aus Ethanol unter Zusatz von wenig Ethylacetat umkristallisiert und abschließend durch fraktionierte Sublimation (p ca.

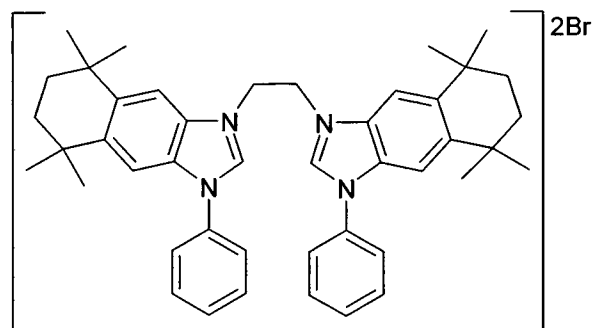
- 113 -

10^{-5} mbar, T ca. 310 °C) von Leicht siedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 33.3 g (47 mmol), 47%; Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Ausbeute
LH44	 SH16	 610768-32-6		46%
LH45	 SH16	 SB1		42%

Beispiel LH46: Tetradentate Liganden



Durchführung analog C. Cao et al., Synth. Commun. 2012, 42, 380.

Ein Gemisch aus 15.2 g (50 mmol) LH23 B) und 4.7 g (25 mmol) 1,2-Dibromethan [106-93-4] wird in einem Autoklaven 6 h auf 120 °C

- 114 -

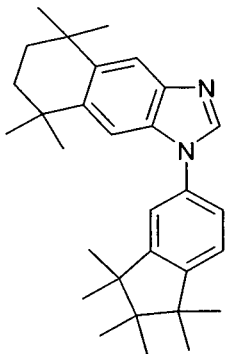
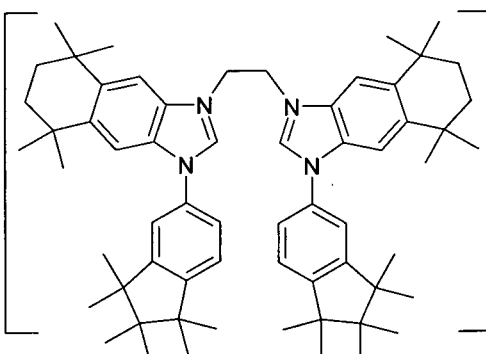
erhitzt. Nach Erkalten nimmt man die feste Masse in 100 ml tert-Butyl-methyl-ether auf, homogeniert unter Rühren, filtriert vom weißen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 50 ml tert-Butyl-methyl-ether und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 15.1 g (19 mmol), 76%; Reinheit: ca. 98.0%ig nach ^1H NMR.

5

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

10

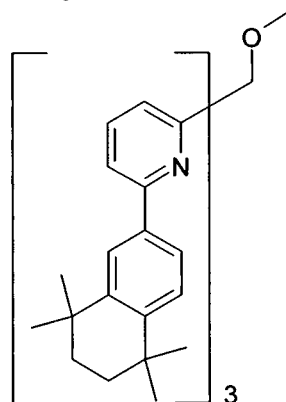
15

Bsp.	Imidazol	Ligand	Ausbeute
LH47	 LH24 B)		73%

20

Beispiel LH48: Hexadentate Liganden

25



30

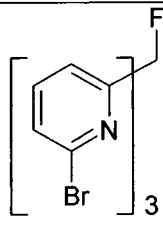
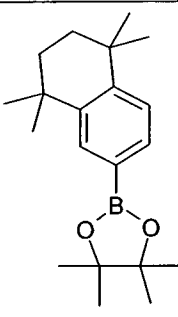
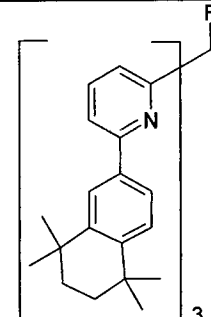
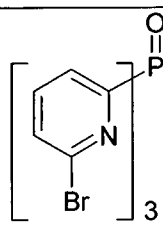
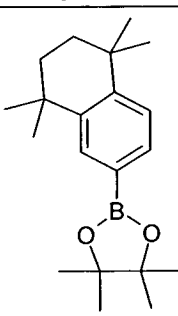
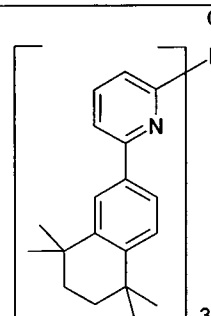
Ein Gemisch aus 51.4 g (100 mmol) Tris(6-brom-pyridin-2-yl)methoxy-methan [336158-91-9], 103.7 g (330 mmol) SH1, 42.4 g (400 mmol) Natriumcarbonat, 1.2 g (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(0), 500 ml Toluol, 300 ml Dioxan und 500 ml Wasser wird 36 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über ein Celite-Bett filtriert, wobei das Celite mit 400 ml Toluol nachgewaschen

35

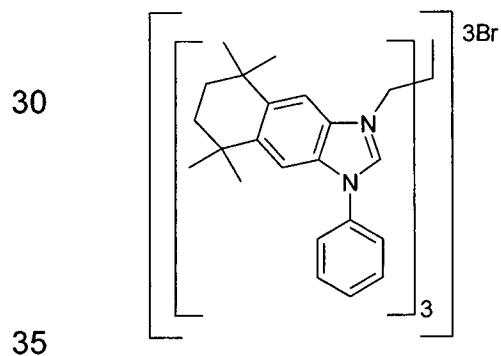
- 115 -

wird, die vereinigten Filtrate werden dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum vom Toluol befreit. Der Rückstand wird dreimal aus iso-Propanol unter Zusatz von wenig Ethylacetat umkristallisiert und abschließend durch fraktionierte Sublimation (p ca. 10^{-5} mbar, T ca. 310 °C) von Leichtsiedern und nicht flüchtigen Nebenkomponenten befreit. Ausbeute: 38.7 g (44 mmol), 44%;
 5 Reinheit: ca. 99.5%ig nach ^1H NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Ausbeute
LH49	 760177-68-2	 SH1		47%
LH50	 197776-47-9	 SH1		40%

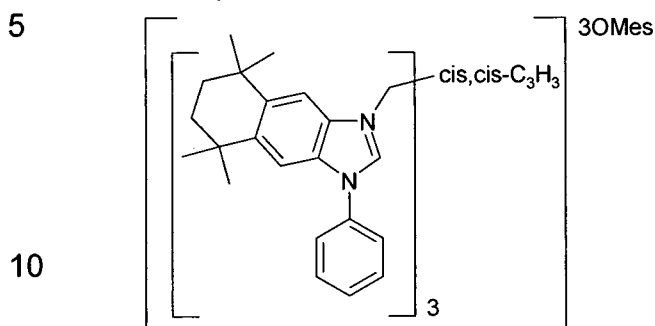
Beispiel LH51: Hexadentate Liganden



- 116 -

Durchführung analog LH46, wobei das 1,2-Dibromethan durch 5.2 g (16.7 mmol) 1,1,1-Tris(brommethyl)ethan [60111-68-4] ersetzt wird. Ausbeute: 14.8 g (12 mmol), 72%; Reinheit: ca. 99.0%ig nach ^1H NMR.

Analog kann Verbindung LH52 dargestellt werden:

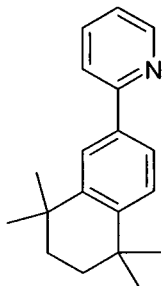


1,1,1-Tris(brommethyl)ethan wird durch 6.1 g (16.7 mmol) cis, cis-1,2,3-Cyclopropantrimethanol-tri-methansulfonsäureester [945230-85-3] ersetzt. Ausbeute: 14.8 g (11.5 mmol), 69%; Reinheit: ca. 99.0%ig nach ^1H NMR.

15

Beispiel LH1: 2-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-2-yl)pyridine, LP1

20



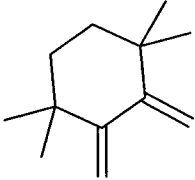
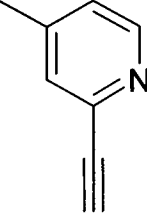
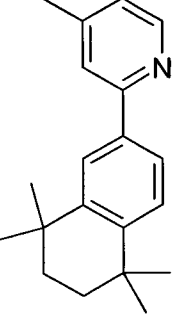
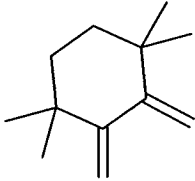
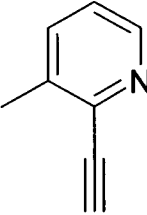
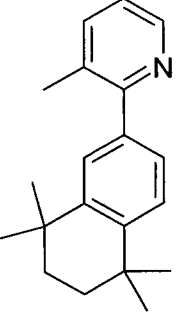
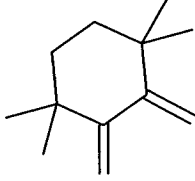
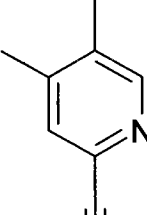
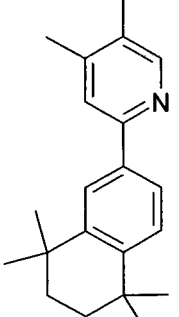
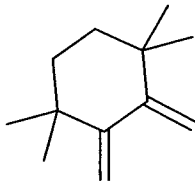
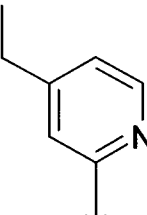
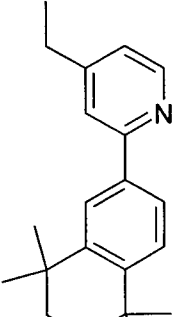
25

Ein Gemisch aus 16.4 g (100 mmol) 1,1,4,4-Tetramethyl-2,3-dimethylen-cyclohexan [153495-32-0], 12.4 g (120 mmol) 2-Ethynyl-pyridin [1945-84-2] und 50 ml Chlorbenzol wird 16 bei 120 °C gerührt. Dann fügt man 26.1 g (300 mmol) aktiviertes Mangan(II)oxid zu und rührt weiter 3 h bei 120 °C. Nach Erkalten erweitert man mit 200 ml Ethylacetat, filtriert über ein Celite-Bett an und entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges 2-Ethynyl-pyridin im Vakuum. Der ölige Rückstand wird zweimal Kugelrohrdestilliert (p ca. 10^{-4} mbar, T ca. 190 °C). Ausbeute: 18.8 g (71 mmol), 71%; Reinheit: ca. 99.0%ig nach ^1H NMR.

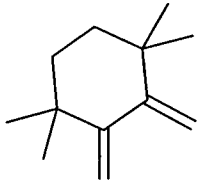
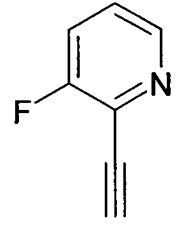
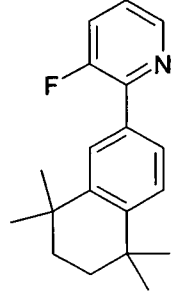
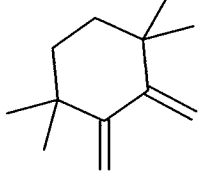
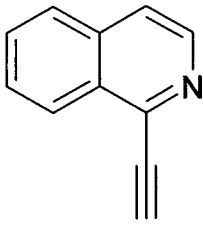
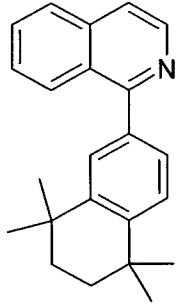
30

35

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Edukt	Produkt	Aus- beute
5 LH57		 30413-54-8		68%
10 LH7		 30413-59-3		65%
20 LH58		 512197-95-4		73%
25 30 LH59		 512197-93-2		70%

- 118 -

5 LH60		 1401685-43-5		63%
10 LH61		 86520-96-9		78%

15 **C: Synthese der Metallkomplexe**

1) Homoleptische tris-faciale Iridium-Komplexe vom Phenyl-Pyridin-, Phenyl-Imidazol- bzw. Phenyl-Benzimidazol-Typ:

Variante A: Tris-acetylacetonato-iridium(III) als Iridium-Edukt

20 Ein Gemisch aus 10 mmol Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 40-60 mmol (bevorzugt 40 mmol) des Liganden L, gegebenenfalls 1 – 10 g - typischerweise 3 g - eines inerten hochsiedenden Zusatzes als Schmelzhilfe bzw. Lösungsmittel, z. B. Hexadecan, m-Terphenyl, Triphenylen, Bis-phenylether, 3-Phenoxy-toluol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bis-phenoxy-

25 benzol, Triphenylphosphinoxid, Sulfolan, 18-Krone-6, Triethylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykole, Phenol, 1-Naphthol, Hydrochinon, etc., und ein glasummantelter Magnetrührkern werden unter Vakuum (10^{-5} mbar) in eine dickwandige 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei

30 das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Um eine Sublimation der Liganden an kältere Stellen der Ampulle zu vermeiden, muss die gesamte Ampulle die angegebene Temperatur besitzen. Alternativ kann die Synthese in einem Rührautoklaven mit Glaseinsatz erfolgen. Nach Erkalten (ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck!) wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit

35 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml eines Suspensions-

mittels (das Suspensionsmittel wird so gewählt, dass der Ligand gut, der Metallkomplex jedoch schlecht darin löslich ist, typische Suspensionsmittel sind Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Aceton, THF, Ethylacetat, Toluol, etc.) 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff ab, wäscht mit 50 ml des Suspensionsmittels nach und trocknet diesen im Vaku-
5 um. Der trockene Feststoff wird in einem kontinuierlichen Heißextraktor auf einem 3-5 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch Aktivitätsstufe 1) platziert und dann mit einem Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml, das Extraktionsmittel wird so gewählt, dass der Komplex darin in der Hitze gut und in der Kälte schlecht löslich ist, besonders geeignete Extraktionsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Mesitylen,
10 Naphthalin, o-Dichlorbenzol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe sind in der Regel ungeeignet, da sie die Komplexe gegebenenfalls halogenieren oder zersetzen) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vaku-
15 um auf ca. 100 ml eingeeengt. Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit
20 des Metallkomplexes mittels NMR und / oder HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5% wird der Heißextraktionsschritt wiederholt, wobei ab der 2. Extraktion das Alox-Bett weggelassen wird. Ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9% erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C, bevorzugt für Komplexe mit Molmassen
25 größer ca. 1300 g/mol. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 230 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird. Gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe können alternativ auch
30 an Kieselgel chromatografiert werden.

Werden chirale Liganden eingesetzt, fallen die abgeleiteten fac-Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an. Die Enantiomere Λ, Δ der Punktgruppe C_3 weisen in der Regel eine deutlich geringere Löslichkeit im Extraktionsmittel auf als die Enantiomeren der Punktgruppe C_1 , die sich
35

folglich in der Mutterlauge anreichern. Eine Trennung der C3- von den C1-Diastereomeren auf diesem Wege ist häufig möglich. Daneben können die Diastereomeren auch chromatographisch getrennt werden. Werden Liganden der Punktgruppe C1 enantiomerenrein eingesetzt, entsteht ein Diastereomerenpaar Λ, Δ der Punktgruppe C3. Die Diastereomeren können durch Kristallisation oder Chromatographie getrennt und damit als enantiomerenreine Verbindungen erhalten werden.

Variante B: Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)iridium(III) als Iridium-Edukt

Durchführung analog zu Variante A, wobei anstelle von 10 mmol Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] 10 mmol Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)iridium [99581-86-9] eingesetzt werden. Die Verwendung dieses Edukts ist vorteilhaft, da die Reinheit der erhaltenen Rohprodukte häufig besser ist als bei Variante A. Außerdem ist der Druckaufbau in der Ampulle häufig nicht so ausgeprägt.

Variante C: Natrium[cis-,trans-di-chloro-(bis-acetylacetonato)]iridat(III) als Iridium-Edukt

Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium[cis-,trans-di-chloro-(bis-acetylacetonato)]iridat(III) [876296-21-8] und 60 mmol das Liganden in 50 ml Ethylen-, Propylen- oder Diethylenglykol wird unter einem leichten Argonstrom für die angegebene Zeit unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf 60 °C verdünnt man unter Rühren mit einem Gemisch aus 50 ml Ethanol und 50 ml 2 N Salzsäure, rührt 1 h nach, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 30 ml Ethanol und trocknet dann im Vakuum. Reinigung durch Heißextraktion oder Chromatographie und fraktionierte Sublimation, wie unter A beschrieben.

Bsp.	Ligand L	Ir-Komplex Diastereomer	Variante Reaktionsmedium Schmelzhilfe Reaktionstemp. Reaktionszeit Suspensionsmittel Extraktionsmittel	Ausbeute

5

10

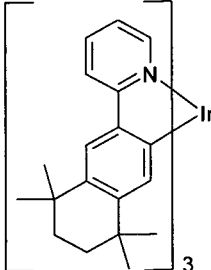
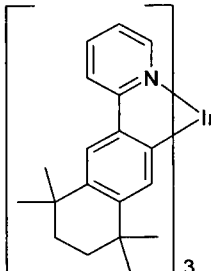
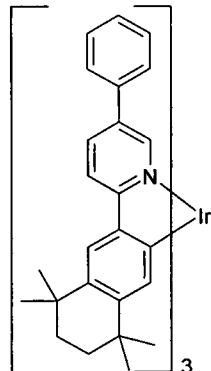
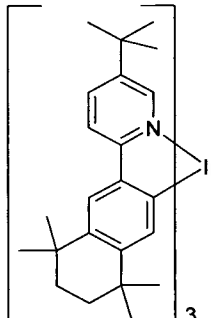
15

20

25

30

35

Ir(LH1) ₃	LH1		<p>A</p> <p>---</p> <p>---</p> <p>270 °C</p> <p>24 h</p> <p>EtOH</p> <p>Ethylacetat</p>	46%
Ir(LH1) ₃	LH1		<p>C</p> <p>Propylenglykol</p> <p>---</p> <p>RF</p> <p>100 h</p> <p>---</p> <p>o-Xylol</p>	37%
Ir(LH2) ₃	LH2		<p>A</p> <p>---</p> <p>---</p> <p>270 °C</p> <p>24 h</p> <p>EtOH</p> <p>Ethylacetat</p>	52%
Ir(LH3) ₃	LH3		wie Ir(LH2) ₃	50%

5

10

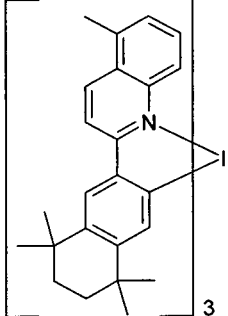
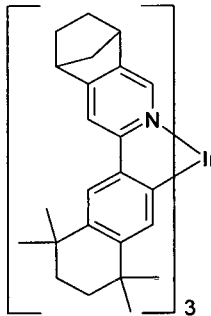
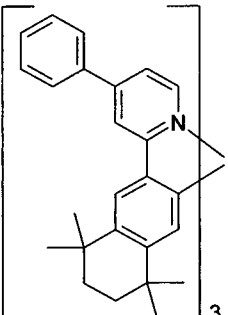
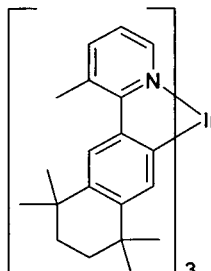
15

20

25

30

35

Ir(LH4) ₃	LH4		<p>A --- Hydrochinon 280 °C 40 h EtOH Ethylacetat</p>	9%
Ir(LH5) ₃	LH5	 <p>Δ,Δ-C3</p>	wie Ir(LH2) ₃	18%
Ir(LH6) ₃	LH6		wie Ir(LH2) ₃	43%
Ir(LH7) ₃	LH7		wie Ir(LH2) ₃	37%

5

10

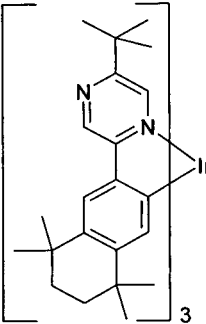
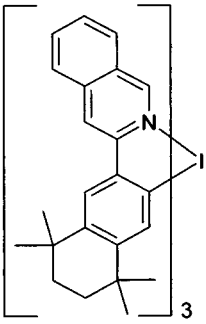
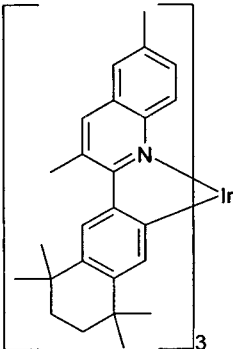
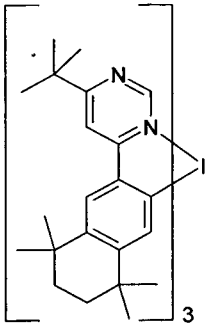
15

20

25

30

35

<p>Ir(LH8)₃</p>	<p>LH8</p>		<p>A --- Hydrochinon 280 °C 40 h EtOH Ethylacetat</p>	<p>24%</p>
<p>Ir(LH9)₃</p>	<p>LH9</p>		<p>wie Ir(LH2)₃</p>	<p>37%</p>
<p>Ir(LH10)₃</p>	<p>LH10</p>		<p>wie Ir(LH4)₃</p>	<p>10%</p>
<p>Ir(LH11)₃</p>	<p>LH11</p>		<p>wie Ir(LH8)₃</p>	<p>31%</p>

5

10

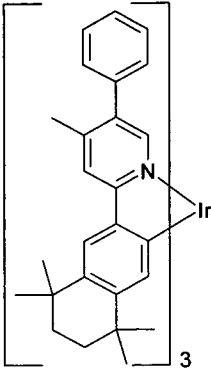
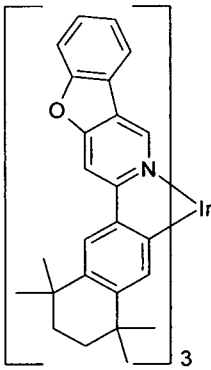
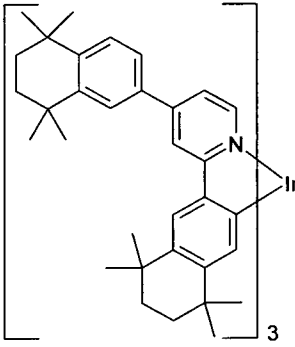
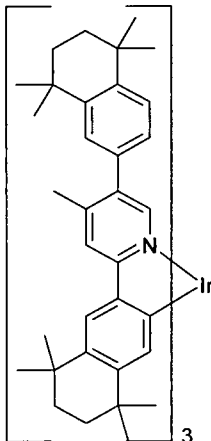
15

20

25

30

35

<p>Ir(LH12)₃</p>	<p>LH12</p>		<p>wie Ir(LH2)₃</p>	<p>35%</p>
<p>Ir(LH13)₃</p>	<p>LH13</p>		<p>wie Ir(LH2)₃</p>	<p>32%</p>
<p>Ir(LH14)₃</p>	<p>LH14</p>		<p>wie Ir(LH2)₃ Chromatographie Kieselgel n-Heptan:DCM 8:1</p>	<p>40%</p>
<p>Ir(LH15)₃</p>	<p>LH15</p>		<p>wie Ir(LH2)₃ Chromatographie Kieselgel n-Heptan:DCM 8:1</p>	<p>37%</p>

5

10

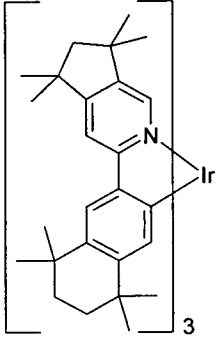
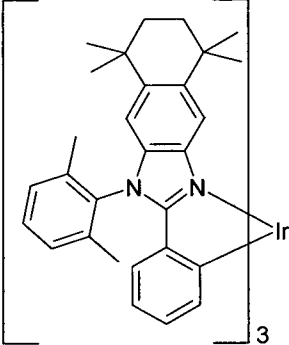
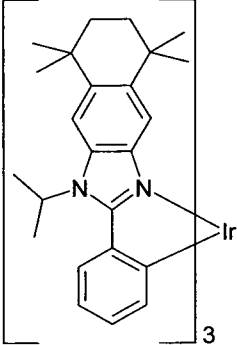
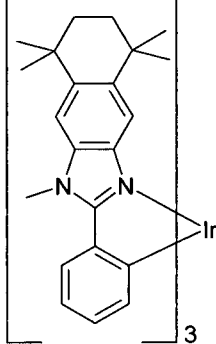
15

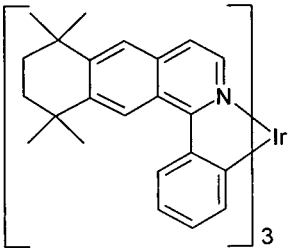
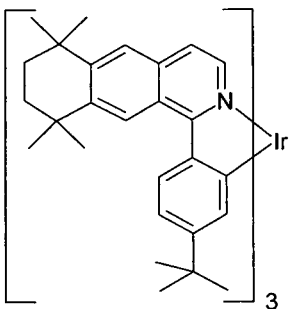
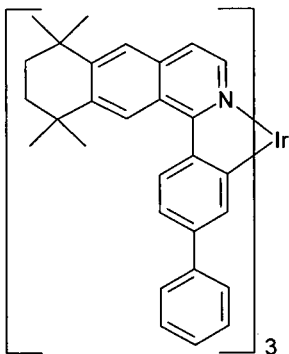
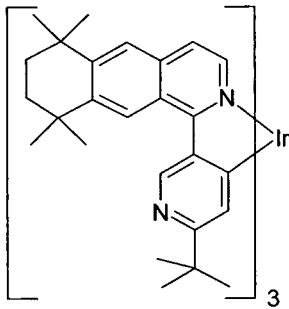
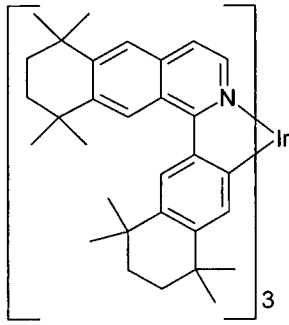
20

25

30

35

<p>$\text{Ir}(\text{LH16})_3$</p>	<p>LH16</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH2})_3$</p>	<p>39%</p>
<p>$\text{Ir}(\text{LH20})_3$</p>	<p>LH20</p>		<p>A --- --- 280 °C 30 h EtOH Toluol</p>	<p>40%</p>
<p>$\text{Ir}(\text{LH21})_3$</p>	<p>LH21</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH20})_3$</p>	<p>34%</p>
<p>$\text{Ir}(\text{LH22})_3$</p>	<p>LH22</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH20})_3$</p>	<p>30%</p>

5	Ir(LH26) ₃	LH26		wie Ir(LH2) ₃	41%
10	Ir(LH27) ₃	LH27		wie Ir(LH2) ₃	43%
15	Ir(LH28) ₃	LH28		wie Ir(LH2) ₃	42%
20	Ir(LH29) ₃	LH29		<p>A --- --- 280 °C 30 h Aceton Toluol</p>	28%
25	Ir(LH30) ₃	LH30		<p>wie Ir(LH2)₃ Chromatographie Kieselgel n-Heptan:DCM 8:1</p>	30%
30					
35					

5

10

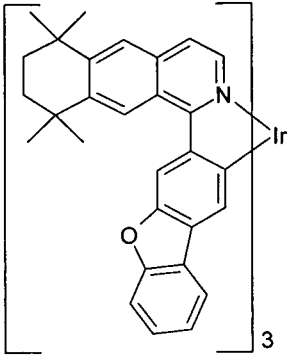
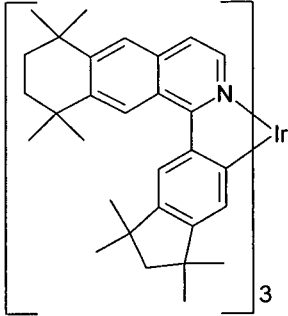
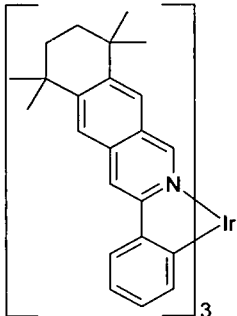
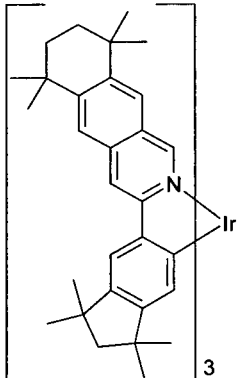
15

20

25

30

35

<p>$\text{Ir}(\text{LH31})_3$</p>	<p>LH31</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH2})_3$</p>	<p>36%</p>
<p>$\text{Ir}(\text{LH32})_3$</p>	<p>LH32</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH2})_3$ Chromatographie Kieselgel n-Heptan:DCM 8:1</p>	<p>35%</p>
<p>$\text{Ir}(\text{LH33})_3$</p>	<p>LH33</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH2})_3$</p>	<p>41%</p>
<p>$\text{Ir}(\text{LH34})_3$</p>	<p>LH34</p>		<p>wie $\text{Ir}(\text{LH2})_3$</p>	<p>40%</p>

5

10

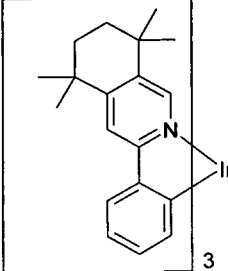
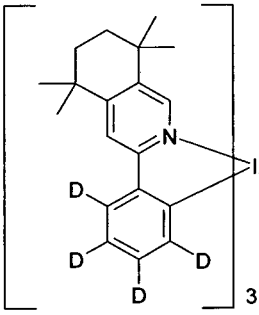
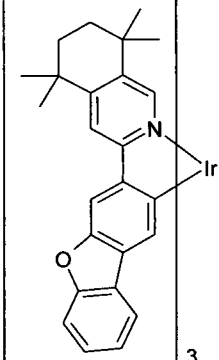
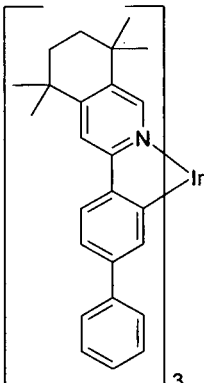
15

20

25

30

35

$\text{Ir}(\text{LH35})_3$	LH35		wie Ir(LH2) ₃	40%
$\text{Ir}(\text{LH36})_3$	LH36		wie Ir(LH2) ₃	28%
$\text{Ir}(\text{LH37})_3$	LH37		wie Ir(LH2) ₃	40%
$\text{Ir}(\text{LH38})_3$	LH38		wie Ir(LH2) ₃	44%

5

10

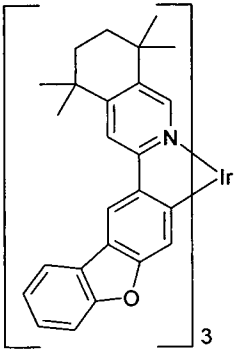
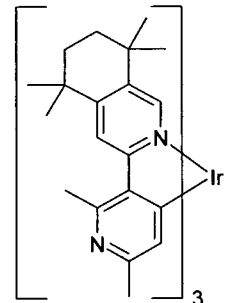
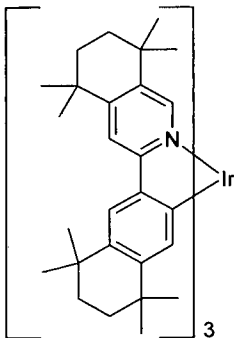
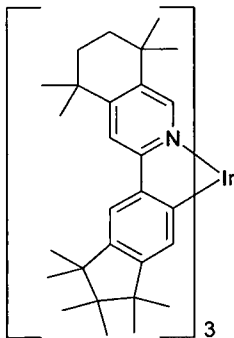
15

20

25

30

35

$\text{Ir}(\text{LH39})_3$	LH39		wie Ir(LH2) ₃	38%
$\text{Ir}(\text{LH40})_3$	LH40		A --- Hydrochinon 280 °C 35 h Toluol Ethylacetat	30%
$\text{Ir}(\text{LH41})_3$	LH41		wie Ir(LH2) ₃ Chromatographie Kieselgel Toluol	42%
$\text{Ir}(\text{LH42})_3$	LH42		wie Ir(LH2) ₃ Chromatographie Kieselgel Toluol	39%

5

10

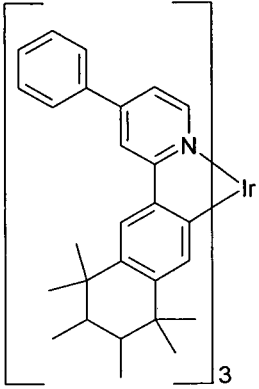
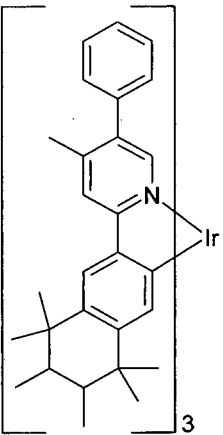
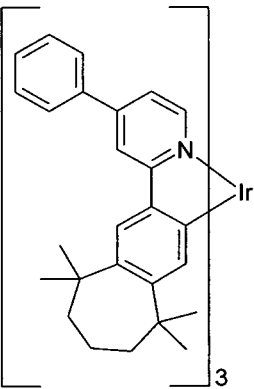
15

20

25

30

35

<p>Ir(LH53)₃</p>	<p>LH53</p>		<p>A --- --- 270 °C 24 h EtOH Acetonitril</p>	<p>38%</p>
<p>Ir(LH54)₃</p>	<p>LH54</p>		<p>wie Ir(L53)₃</p>	<p>44%</p>
<p>Ir(LH55)₃</p>	<p>LH55</p>		<p>wie Ir(LH2)₃ Chromatographie Kieselgel Toluol</p>	<p>33%</p>

5

10

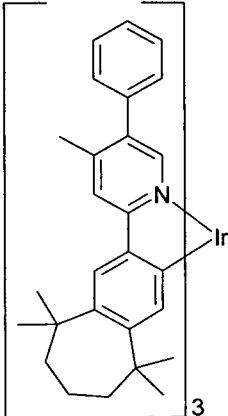
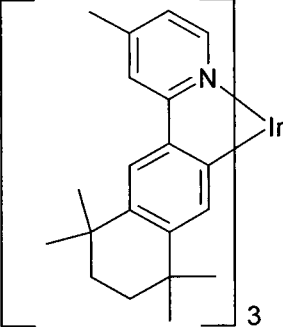
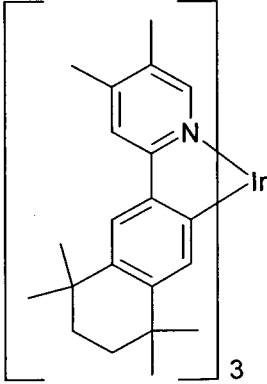
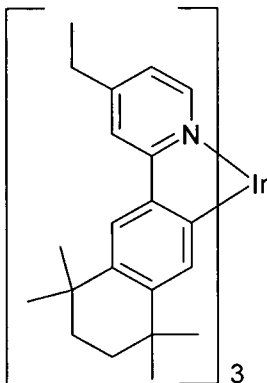
15

20

25

30

35

$\text{Ir}(\text{LH56})_3$	LH56		wie Ir(LH2) ₃ Chromatographie Kieselgel Toluol	37%
$\text{Ir}(\text{LH57})_3$	LH57		wie Ir(L53) ₃	46%
$\text{Ir}(\text{LH58})_3$	LH58		wie Ir(L53) ₃	43%
$\text{Ir}(\text{LH59})_3$	LH59		wie Ir(L53) ₃	37%

- 132 -

5	Ir(LH60) ₃	LH60		wie Ir(L53) ₃	41%
10 15	Ir(LH61) ₃	LH61		wie Ir(L2) ₃	47%

2) Homoleptische Iridium-Komplexe vom Arduengo-Carben-Typ:

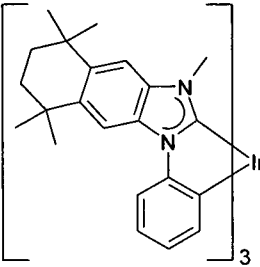
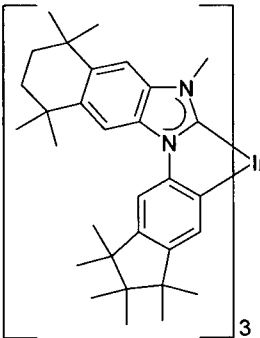
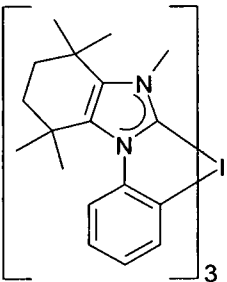
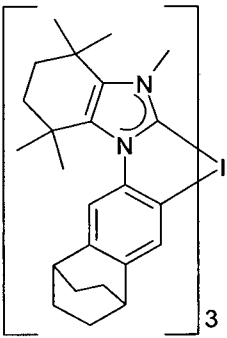
Darstellung analog K. Tsuchiya, et al., Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 926.

Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden, 3 mmol Iridium(III)chlorid-Hydrat, 10 mmol Silbercarbonat, 10 mmol Natriumcarbonat in 75 ml 2-Ethoxyethanol wird 24 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Erkalten gibt man 300 ml Wasser zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal mit 30 ml Wasser und dreimal mit je 15 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene fac-/mer-Isomerengemisch wird an Kieselgel chromatographiert. Die Isomeren werden anschließend fraktioniert sublimiert bzw. im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Bsp.	Ligand L	Ir-Komplex Diastereomer	Ausbeute
------	-------------	----------------------------	----------

35

- 133 -

5	fac-Ir(LH23) ₃ mer-Ir(LH23) ₃	LH23	 The structure shows an iridium atom coordinated to three LH23 ligands. Each ligand consists of a benzimidazole ring system with a phenyl group at the 2-position and a 1,1,1-trimethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl group at the 5-position. The entire complex is enclosed in brackets with a subscript 3.	35% 10%
10	fac-Ir(LH24) ₃ mer-Ir(LH24) ₃	LH24	 The structure shows an iridium atom coordinated to three LH24 ligands. Each ligand consists of a benzimidazole ring system with a phenyl group at the 2-position and a 1,1,1-trimethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl group at the 5-position. The entire complex is enclosed in brackets with a subscript 3.	37% 12%
15	fac-Ir(LH25) ₃	LH25	 The structure shows an iridium atom coordinated to three LH25 ligands. Each ligand consists of a benzimidazole ring system with a phenyl group at the 2-position and a 1,1,1-trimethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl group at the 5-position. The entire complex is enclosed in brackets with a subscript 3.	33%
20	fac-Ir(LB29) ₃	LB29	 The structure shows an iridium atom coordinated to three LB29 ligands. Each ligand consists of a benzimidazole ring system with a naphthalen-1-yl group at the 2-position and a 1,1,1-trimethyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl group at the 5-position. The entire complex is enclosed in brackets with a subscript 3.	29%

30 3) Iridium-Komplexe vom Typ [Ir(L)₂Cl]₂

Variante A:

Ein Gemisch aus 22 mmol des Liganden, 10 mmol Iridium(III)chlorid-Hydrat, 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wird unter gutem Rühren
16 – 24 h unter Rückfluss erhitzt. Falls sich der Ligand nicht oder nicht
35 vollständig im Lösungsmittelgemisch unter Rückfluss löst, wird so lange

- 134 -

1,4-Dioxan zugesetzt, bis eine Lösung entstanden ist. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit Ethanol/Wasser (1:1, vv) und trocknet dann im Vakuum. Das so erhaltene Chloro-Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

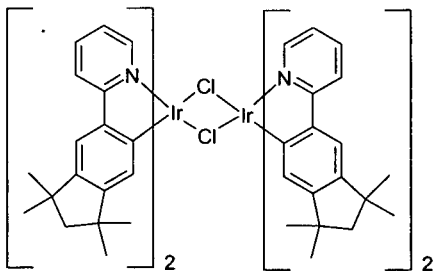
5 Variante B:

Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium-bis-acetylacetonato-dichloro-iridat(III) [770720-50-8], 24 mmol des Liganden L und ein glasummantelter Magnet-rührkern werden unter Vakuum (10^{-5} mbar) in eine dickwandige 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Nach Erkalten – ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck! – wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml des angegebenen Suspensionsmittels (das Suspensionsmittel wird so gewählt, dass der Ligand gut, das Chloro-Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ jedoch schlecht darin löslich ist, typische Suspensionsmittel sind Dichlormethan, Aceton, Ethylacetat, Toluol, etc.) 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$, der noch ca. 2 eq NaCl enthält, nachfolgend das rohe Chloro-Dimer genannt, ab und trocknet diesen im Vakuum. Das so erhaltene rohe Chloro-Dimer der Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

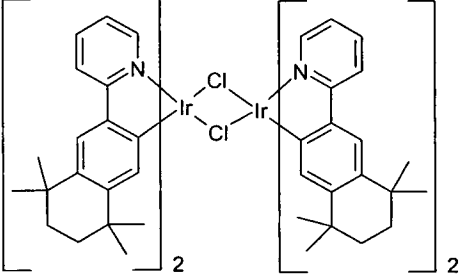
25

30

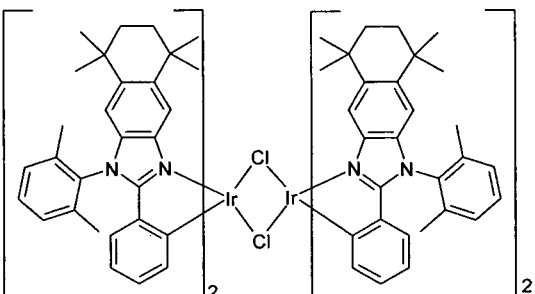
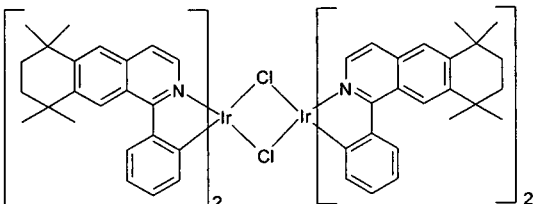
35

Bsp.	Ligand L	Ir-Komplex Variante Temp. / Zeit Diastereomer	Ausbeute
$[\text{Ir}(\text{LP1})_2\text{Cl}]_2$	L1	 <p style="text-align: center;">A</p>	76%

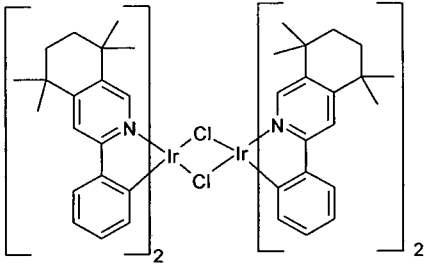
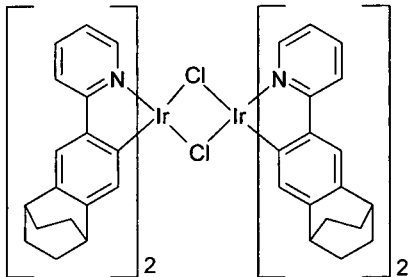
- 135 -

	$[\text{Ir}(\text{LP}2)_2\text{Cl}]_2$	L2	$\text{Ir}[(\text{LP}2)\text{Cl}]_2$ A	81%
5	$[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	LH1	 B	76%
10	$[\text{Ir}(\text{LH}2)_2\text{Cl}]_2$	LH2	$[\text{Ir}(\text{LH}2)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	80%
	$[\text{Ir}(\text{LH}3)_2\text{Cl}]_2$	LH3	$[\text{Ir}(\text{LH}3)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	78%
15	$[\text{Ir}(\text{LH}4)_2\text{Cl}]_2$	LH4	$[\text{Ir}(\text{LH}4)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	81%
	$[\text{Ir}(\text{LH}5)_2\text{Cl}]_2$	LH5	$[\text{Ir}(\text{LH}5)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	80%
20	$[\text{Ir}(\text{LH}6)_2\text{Cl}]_2$	LH6	$[\text{Ir}(\text{LH}6)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	75%
	$[\text{Ir}(\text{LH}7)_2\text{Cl}]_2$	LH7	$[\text{Ir}(\text{LH}7)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	77%
	$[\text{Ir}(\text{LH}9)_2\text{Cl}]_2$	LH9	$[\text{Ir}(\text{LH}9)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	81%
25	$[\text{Ir}(\text{LH}10)_2\text{Cl}]_2$	LH10	$[\text{Ir}(\text{LH}10)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	80%
	$[\text{Ir}(\text{LH}12)_2\text{Cl}]_2$	LH12	$[\text{Ir}(\text{LH}12)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	76%
30	$[\text{Ir}(\text{LH}14)_2\text{Cl}]_2$	LH14	$[\text{Ir}(\text{LH}14)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	78%
	$[\text{Ir}(\text{LH}15)_2\text{Cl}]_2$	LH15	$[\text{Ir}(\text{LH}15)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	78%
	$[\text{Ir}(\text{LH}16)_2\text{Cl}]_2$	LH16	$[\text{Ir}(\text{LH}16)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	79%
35	$[\text{Ir}(\text{LH}17)_2\text{Cl}]_2$	LH17	$[\text{Ir}(\text{LH}17)_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH}1)_2\text{Cl}]_2$	46%

- 136 -

	$[\text{Ir}(\text{LH18})_2\text{Cl}]_2$	LH18	$[\text{Ir}(\text{LH18})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH1})_2\text{Cl}]_2$	38%
	$[\text{Ir}(\text{LH19})_2\text{Cl}]_2$	LH19	$[\text{Ir}(\text{LH19})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH1})_2\text{Cl}]_2$	40%
5	$[\text{Ir}(\text{LH20})_2\text{Cl}]_2$	LH20	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">250 °C / 80 h</p>	84%
	$[\text{Ir}(\text{LH21})_2\text{Cl}]_2$	LH21	$[\text{Ir}(\text{LH21})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH20})_2\text{Cl}]_2$	86%
15	$[\text{Ir}(\text{LH22})_2\text{Cl}]_2$	LH22	$[\text{Ir}(\text{LH22})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH20})_2\text{Cl}]_2$	83%
	$[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	LH26	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">240 °C / 60 h</p>	85%
25	$[\text{Ir}(\text{LH27})_2\text{Cl}]_2$	LH27	$[\text{Ir}(\text{LH27})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	85%
	$[\text{Ir}(\text{LH28})_2\text{Cl}]_2$	LH28	$[\text{Ir}(\text{LH28})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	83%
	$[\text{Ir}(\text{LH29})_2\text{Cl}]_2$	LH29	$[\text{Ir}(\text{LH29})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	67%
30	$[\text{Ir}(\text{LH30})_2\text{Cl}]_2$	LH30	$[\text{Ir}(\text{LH30})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	83%
	$[\text{Ir}(\text{LH31})_2\text{Cl}]_2$	LH31	$[\text{Ir}(\text{LH31})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	85%
35	$[\text{Ir}(\text{LH32})_2\text{Cl}]_2$	LH32	$[\text{Ir}(\text{LH32})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH26})_2\text{Cl}]_2$	86%

- 137 -

	$[\text{Ir}(\text{LH33})_2\text{Cl}]_2$	LH33	$[\text{Ir}(\text{LH32})_2\text{Cl}]_2$ B 260 °C / 30 h	86%
	$[\text{Ir}(\text{LH34})_2\text{Cl}]_2$	LH34	$[\text{Ir}(\text{LH34})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH33})_2\text{Cl}]_2$	88%
5	$[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$	LH35	 B 255 °C / 25 h	86%
	$[\text{Ir}(\text{LH36})_2\text{Cl}]_2$	LH36		$[\text{Ir}(\text{LH36})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$
15	$[\text{Ir}(\text{LH37})_2\text{Cl}]_2$	LH37	$[\text{Ir}(\text{LH37})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$	88%
	$[\text{Ir}(\text{LH38})_2\text{Cl}]_2$	LH38	$[\text{Ir}(\text{LH38})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$	89%
20	$[\text{Ir}(\text{LH39})_2\text{Cl}]_2$	LH39	$[\text{Ir}(\text{LH39})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$	87%
	$[\text{Ir}(\text{LH40})_2\text{Cl}]_2$	LH40	$[\text{Ir}(\text{LH40})_2\text{Cl}]_2$ B 265 °C / 35 h	63%
25	$[\text{Ir}(\text{LH41})_2\text{Cl}]_2$	LH41	$[\text{Ir}(\text{LH41})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$	89%
	$[\text{Ir}(\text{LH42})_2\text{Cl}]_2$	LH42	$[\text{Ir}(\text{LH42})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LH35})_2\text{Cl}]_2$	89%
30	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2\text{Cl}]_2$	LB1	 A	76%
35				

5

10

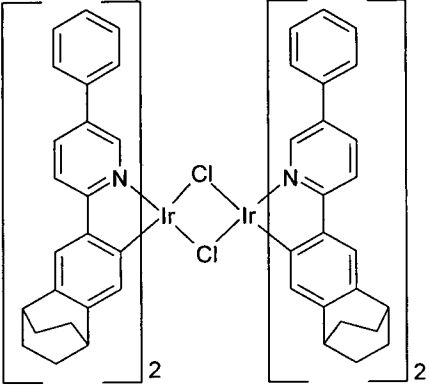
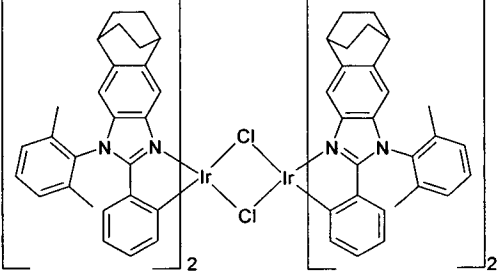
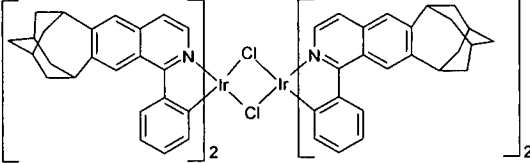
15

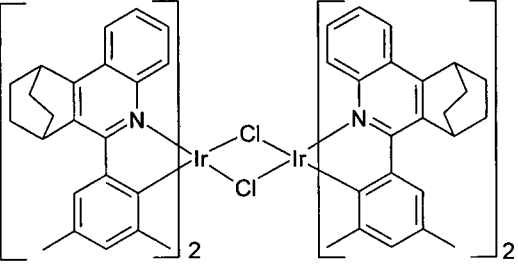
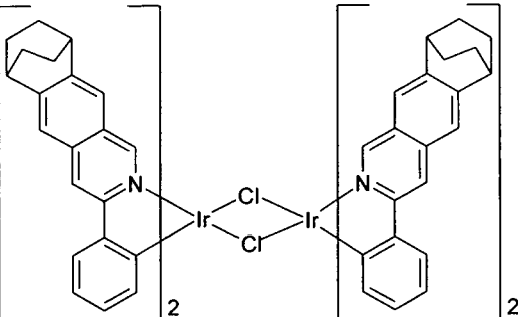
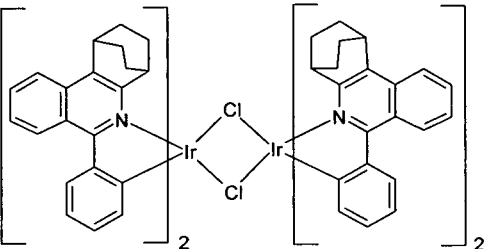
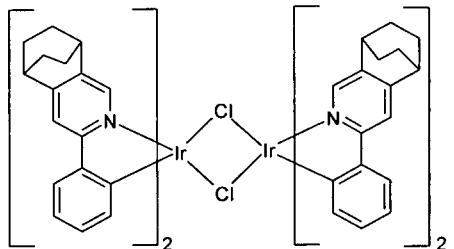
20

25

30

35

$[\text{Ir}(\text{LB2})_2\text{Cl}]_2$	LB2	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">240 °C / 20 h</p>	76%
$[\text{Ir}(\text{LB5})_2\text{Cl}]_2$	LB5	$[\text{Ir}(\text{LB5})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LB1})_2\text{Cl}]_2$	79%
$[\text{Ir}(\text{LB9})_2\text{Cl}]_2$	LB9	$[\text{Ir}(\text{LB9})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LB2})_2\text{Cl}]_2$	81%
$[\text{Ir}(\text{LB10})_2\text{Cl}]_2$	LB10	$[\text{Ir}(\text{LB10})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LB1})_2\text{Cl}]_2$	76%
$[\text{Ir}(\text{LB16})_2\text{Cl}]_2$	LB16	$[\text{Ir}(\text{LB16})_2\text{Cl}]_2$ wie $[\text{Ir}(\text{LB2})_2\text{Cl}]_2$	82%
$[\text{Ir}(\text{LB26})_2\text{Cl}]_2$	LB26	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">270 °C / 60 h</p>	75%
$[\text{Ir}(\text{LB30})_2\text{Cl}]_2$	LB30	 <p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">245 °C / 24 h</p>	83%

5	[Ir(LB31) ₂ Cl] ₂	LB31	 <p style="text-align: center;">B 250 °C / 50 h</p>	81%
10 15	[Ir(LB33) ₂ Cl] ₂	LB33	 <p style="text-align: center;">B 260 °C / 30 h</p>	88%
20 25	[Ir(LB36) ₂ Cl] ₂	LB36	 <p style="text-align: center;">B 280 °C / 40 h</p>	53%
30	[Ir(LB37) ₂ Cl] ₂	LB37	 <p style="text-align: center;">B 260 °C / 30 h</p>	88%
35	[Ir(LB38) ₂ Cl] ₂	LH42	<p style="text-align: center;">[Ir(LB38)₂Cl]₂ wie [Ir(LH35)₂Cl]₂</p>	87%

4) Iridium-Komplexe vom Typ $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$

Eine Suspension von 5 mmol des Chloro-Dimers $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ in 150 ml Dichlormethan wird mit 5 ml Methanol und dann mit 10 mmol Silber(I)tri-
 5 fluormethansulfonat [2923-28-6] versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt vom ausgefallenen Silber(I)chlorid über ein Celite-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den gelben Rückstand in 30 ml Toluol oder Cyclohexan auf, filtriert vom Feststoff ab, wäscht diesen mit n-Heptan und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene Produkt der
 10 Formel $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

10

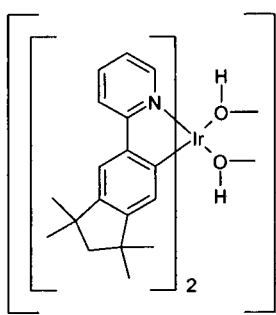
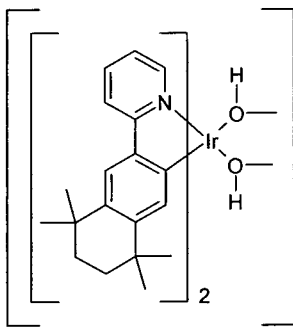
15

20

25

30

35

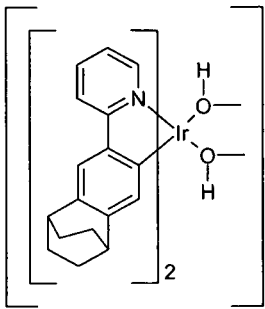
Bsp.	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	Aus- beute
$[\text{Ir}(\text{LP1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$\text{Ir}[(\text{LP1})\text{Cl}]_2$		81%
$[\text{Ir}(\text{LP2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LP2})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LP2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	79%
$[\text{Ir}(\text{LH1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LH1})_2\text{Cl}]_2$	 $\text{Ir}(\text{LH1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	
$[\text{Ir}(\text{LH2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LH2})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LH2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	80%
$[\text{Ir}(\text{LH3})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LH3})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LH3})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	78%
$[\text{Ir}(\text{LH4})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LH4})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LH4})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	81%
$[\text{Ir}(\text{LH5})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LH5})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LH5})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	83%
$[\text{Ir}(\text{LH6})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LH6})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LH6})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	80%

- 141 -

	[Ir(LH7) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH7) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH7) ₂ (HOMe) ₂]OTf	81%
	[Ir(LH9) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH9) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH9) ₂ (HOMe) ₂]OTf	81%
	[Ir(LH10) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH10) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH10) ₂ (HOMe) ₂]OTf	86%
	[Ir(LH12) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH12) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH12) ₂ (HOMe) ₂]OTf	79%
5	[Ir(LH14) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH14) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH14) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
	[Ir(LH15) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH15) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH15) ₂ (HOMe) ₂]OTf	83%
	[Ir(LH16) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH16) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH16) ₂ (HOMe) ₂]OTf	78%
	[Ir(LH17) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH17) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH17) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
10	[Ir(LH18) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH18) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH18) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
	[Ir(LH19) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH19) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH19) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
	[Ir(LH20) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH20) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH20) ₂ (HOMe) ₂]OTf	85%
	[Ir(LH21) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH21) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH21) ₂ (HOMe) ₂]OTf	86%
	[Ir(LH22) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH22) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH22) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
15	[Ir(LH26) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH26) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH26) ₂ (HOMe) ₂]OTf	85%
	[Ir(LH27) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH27) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH27) ₂ (HOMe) ₂]OTf	84%
	[Ir(LH28) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH28) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH28) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
	[Ir(LH29) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH29) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH29) ₂ (HOMe) ₂]OTf	85%
20	[Ir(LH30) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH30) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH30) ₂ (HOMe) ₂]OTf	84%
	[Ir(LH31) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH31) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH31) ₂ (HOMe) ₂]OTf	79%
	[Ir(LH32) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH32) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH32) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
	[Ir(LH33) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH33) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH33) ₂ (HOMe) ₂]OTf	82%
	[Ir(LH34) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH34) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH34) ₂ (HOMe) ₂]OTf	83%
25	[Ir(LH35) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH35) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH35) ₂ (HOMe) ₂]OTf	85%
	[Ir(LH36) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH36) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH36) ₂ (HOMe) ₂]OTf	81%
	[Ir(LH37) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH37) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH37) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
	[Ir(LH38) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH38) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH38) ₂ (HOMe) ₂]OTf	85%
30	[Ir(LH39) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH39) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH39) ₂ (HOMe) ₂]OTf	80%
	[Ir(LH40) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH40) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH40) ₂ (HOMe) ₂]OTf	84%
	[Ir(LH41) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH41) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH41) ₂ (HOMe) ₂]OTf	84%
	[Ir(LH42) ₂ (HOMe) ₂]OTf	[Ir(LH42) ₂ Cl] ₂	[Ir(LH42) ₂ (HOMe) ₂]OTf	86%

35

- 142 -

5	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB1})_2\text{Cl}]_2$	 $[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	82%
	$[\text{Ir}(\text{LB2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB2})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	75%
10	$[\text{Ir}(\text{LB5})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB5})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB5})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	78%
	$[\text{Ir}(\text{LB9})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB9})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB9})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	79%
	$[\text{Ir}(\text{LB10})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB10})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB10})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	80%
	$[\text{Ir}(\text{LB16})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB16})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB16})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	78%
15	$[\text{Ir}(\text{LB26})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB26})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB26})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	78%
	$[\text{Ir}(\text{LB30})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB30})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB30})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	82%
	$[\text{Ir}(\text{LB31})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB31})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB31})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	82%
	$[\text{Ir}(\text{LB33})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB33})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB33})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	76%
	$[\text{Ir}(\text{LB36})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB36})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB36})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	75%
20	$[\text{Ir}(\text{LB37})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB37})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB37})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	77%
	$[\text{Ir}(\text{LB38})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	$[\text{Ir}(\text{LB38})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{LB38})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$	74%

5) Heteroleptische Iridium-Komplexe vom Phenylpyridin-, Phenylimidazol- bzw. Phenylbenzimidazol-Typ :

25 Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden L, 10 mmol Bis(methanol)bis[2-(2-pyridinyl-κN]phenyl-κC]iridium(III)-trifluormethansulfonat [1215692-14-0] bzw. Bis(methanol)bis[2-(6-methyl-2-pyridinyl-κN]phenyl-κC]iridium(III)-trifluormethansulfonat [1215692-29-7] bzw. erfindungsgemäße Iridium-Komplexe vom Typ $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$, 11 mmol 2,6-Dimethylpyridin und

30 150 ml Ethanol wird 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 30 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (Lösemittel bzw. deren Gemische, z.B. DCM, THF, Toluol, n-Heptan, Cyclohexan) chromatographiert, und wie unter 1) Variante A

35 beschrieben fraktioniert sublimiert.

5

10

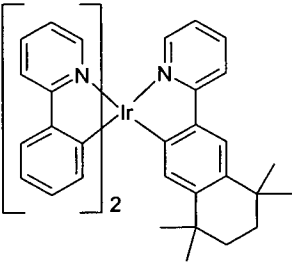
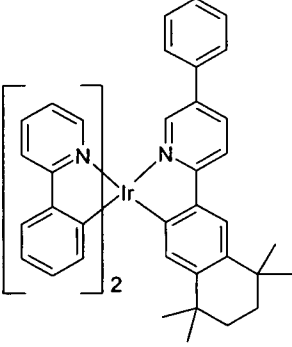
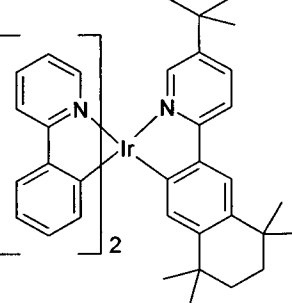
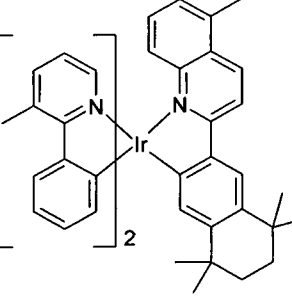
15

20

25

30

35

Bsp.	[Ir(L) ₂ (HOMe) ₂]OTf Ligand L	Ir-Komplex Diastereomer	Aus- beute
Ir500	1215692-14-0 LH1		44%
Ir501	1215692-14-0 LH2		43%
Ir502	1215692-14-0 LH3		45%
Ir503	1215692-29-7 LH4		27%

5

10

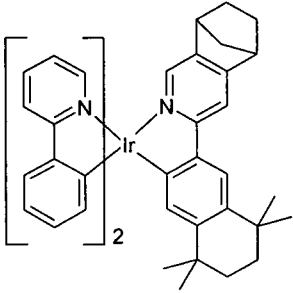
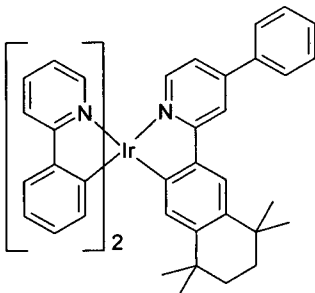
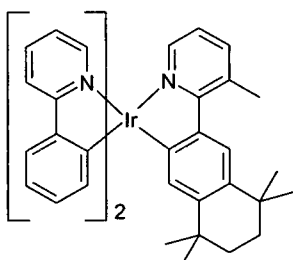
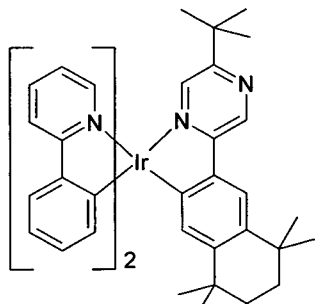
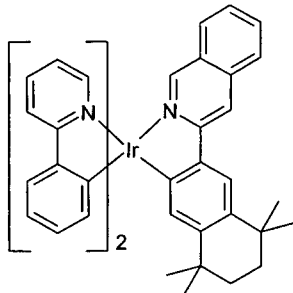
15

20

25

30

35

Ir504	1215692-14-0 LH5	 <p>Diastereomerenmischung</p>	38%
Ir505	1215692-14-0 LH6		50%
Ir506	1215692-14-0 LH7		48%
Ir507	1215692-14-0 LH8		24%
Ir508	1215692-14-0 LH9		42%

5

10

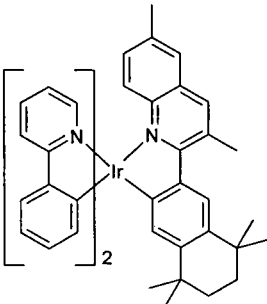
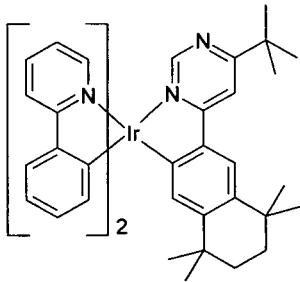
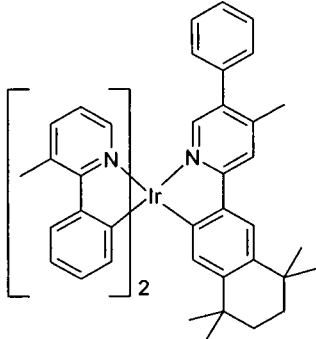
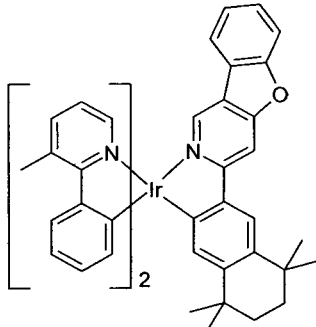
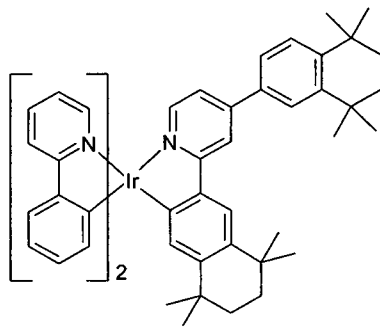
15

20

25

30

35

<p>Ir509</p>	<p>1215692-14-0 LH10</p>		<p>23%</p>
<p>Ir510</p>	<p>1215692-14-0 LH11</p>		<p>26%</p>
<p>Ir511</p>	<p>1215692-29-7 LH12</p>		<p>44%</p>
<p>Ir512</p>	<p>1215692-29-7 LH13</p>		<p>46%</p>
<p>Ir513</p>	<p>1215692-14-0 LH14</p>		<p>43%</p>

5

10

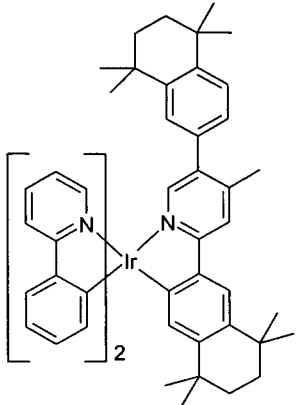
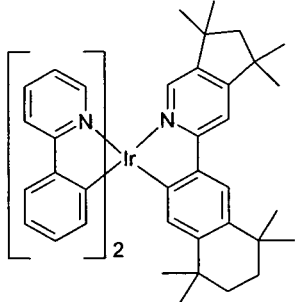
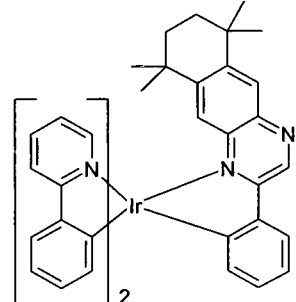
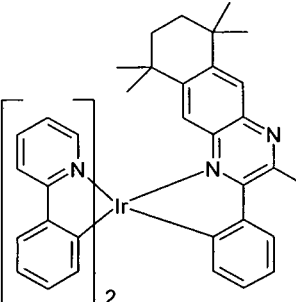
15

20

25

30

35

<p>Ir514</p>	<p>1215692-14-0 LH15</p>		<p>52%</p>
<p>Ir515</p>	<p>1215692-14-0 LH16</p>		<p>40%</p>
<p>Ir516</p>	<p>1215692-14-0 LH17</p>		<p>23%</p>
<p>Ir517</p>	<p>1215692-14-0 LH18</p>		<p>21%</p>

5

10

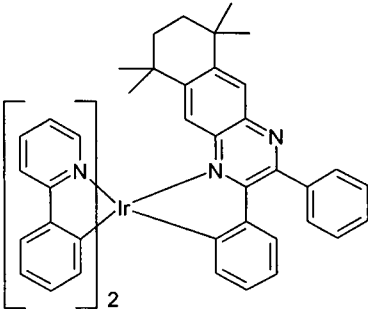
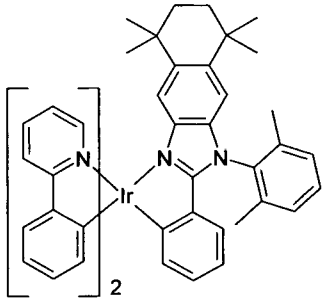
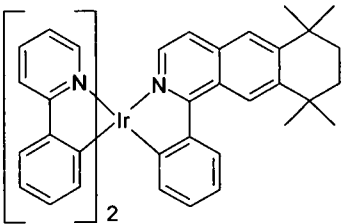
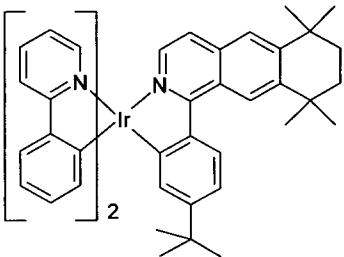
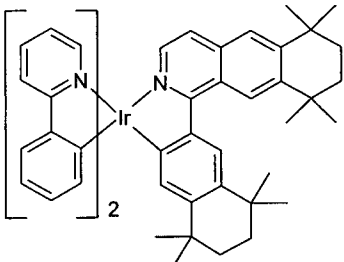
15

20

25

30

35

Ir518	1215692-14-0 LH19		25%
Ir519	1215692-14-0 LH20		25%
Ir520	1215692-14-0 LH26		45%
Ir521	1215692-14-0 LH27		41%
Ir522	1215692-14-0 LH30		38%

5

10

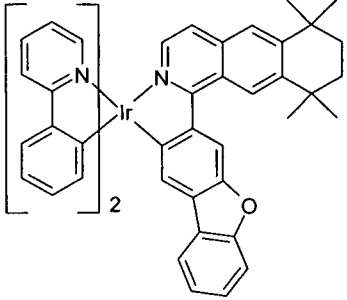
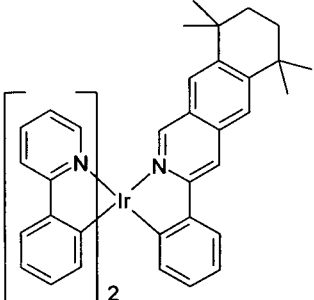
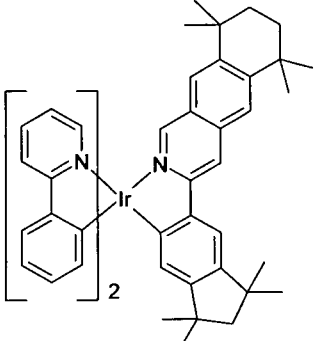
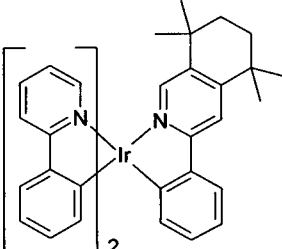
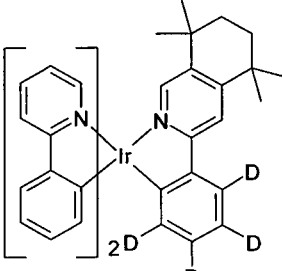
15

20

25

30

35

Ir523	1215692-14-0 LH31		43%
Ir524	1215692-14-0 LH33		43%
Ir525	1215692-14-0 LH34		43%
Ir526	1215692-14-0 LH35		43%
Ir527	1215692-14-0 LH36		43%

5

10

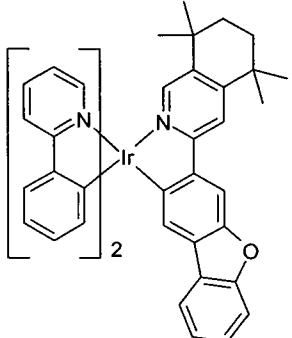
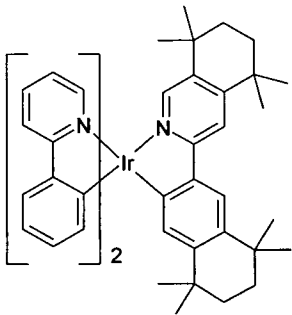
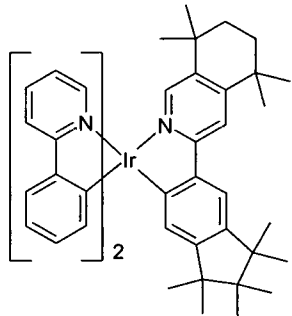
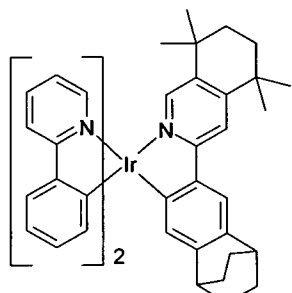
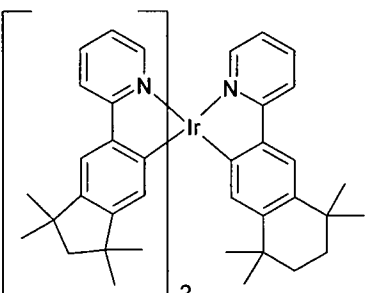
15

20

25

30

35

Ir528	1215692-14-0 LH37		43%
Ir529	1215692-14-0 LH41		43%
Ir530	1215692-14-0 LH42		43%
Ir531	1215692-14-0 LB38		43%
Ir532	[Ir(LP1) ₂ (HOMe) ₂] OTf LH1		46%

5

10

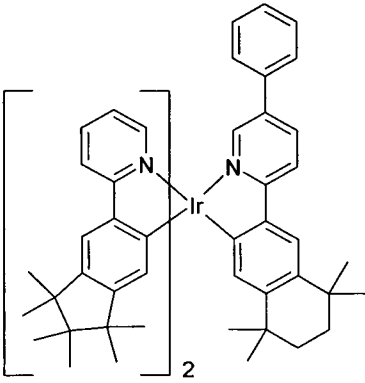
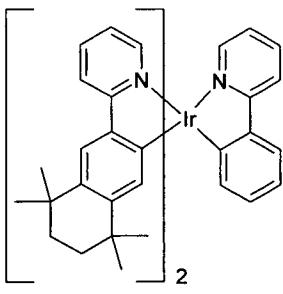
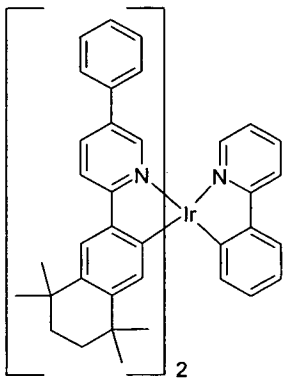
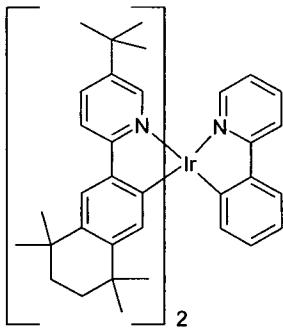
15

20

25

30

35

Ir533	$[\text{Ir}(\text{LP}2)_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ LH2		44%
Ir534	$[\text{Ir}(\text{LH}1)_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		46%
Ir535	$[\text{Ir}(\text{LH}2)_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		50%
Ir536	$[\text{Ir}(\text{LH}3)_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		43%

5

10

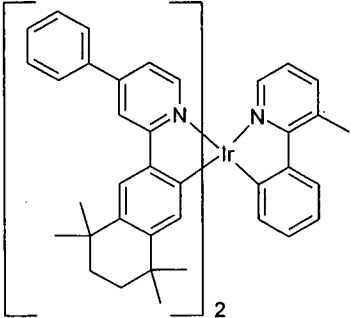
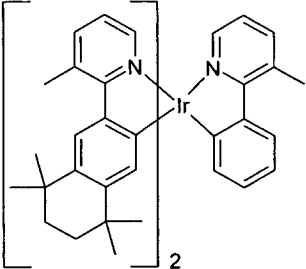
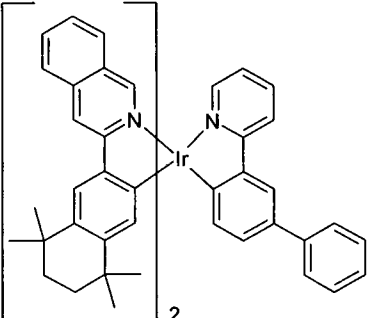
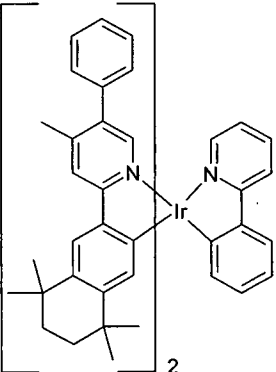
15

20

25

30

35

<p>Ir537</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH6})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 10273-90-2</p>		<p>45%</p>
<p>Ir538</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH7})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 10273-90-2</p>		<p>38%</p>
<p>Ir539</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH9})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 458541-39-4</p>		<p>46%</p>
<p>Ir540</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH12})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>45%</p>

5

10

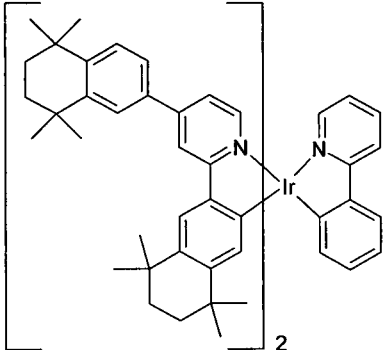
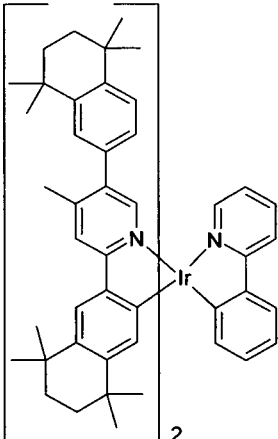
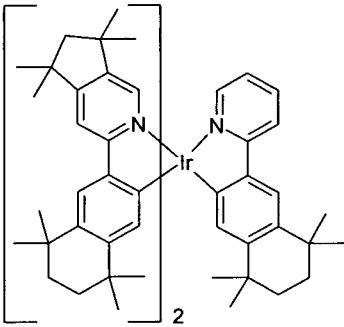
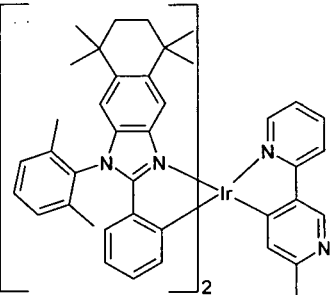
15

20

25

30

35

<p>Ir541</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH14})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>40%</p>
<p>Ir542</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH15})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>40%</p>
<p>Ir543</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH16})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH1</p>		<p>42%</p>
<p>Ir544</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH20})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 340026-65-5</p>		<p>20%</p>

5

10

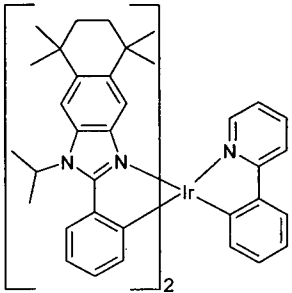
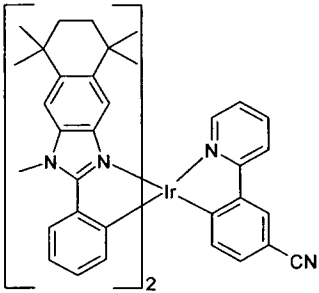
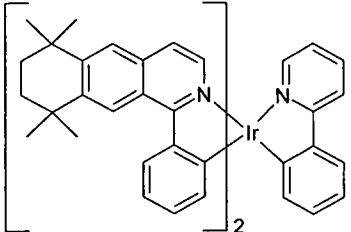
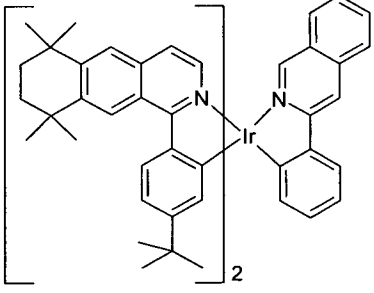
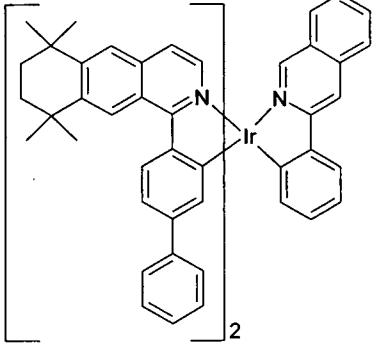
15

20

25

30

35

<p>Ir545</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH21})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>26%</p>
<p>Ir546</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH22})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 4350-51-0</p>		<p>29%</p>
<p>Ir547</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH26})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>45%</p>
<p>Ir548</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH27})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 37993-76-3</p>		<p>43%</p>
<p>Ir549</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH28})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 37993-76-3</p>		<p>43%</p>

5

10

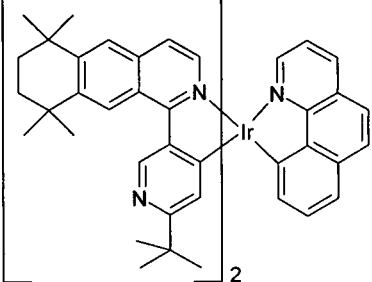
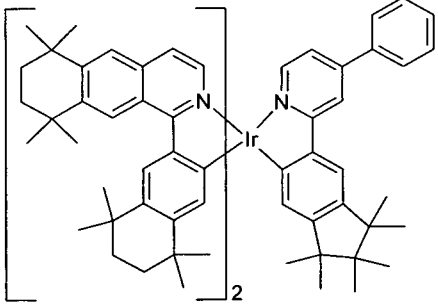
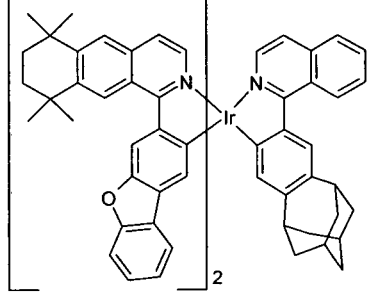
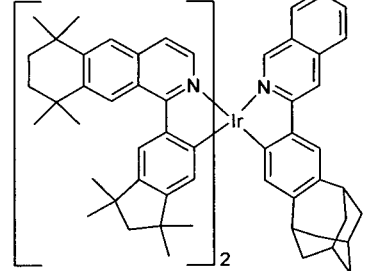
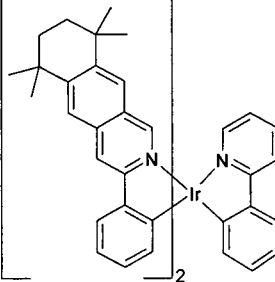
15

20

25

30

35

<p>Ir550</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH29})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 230-27-3</p>		<p>21%</p>
<p>Ir551</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH30})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LP2</p>		<p>38%</p>
<p>Ir552</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH31})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB18</p>		<p>36%</p>
<p>Ir553</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH32})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB19</p>		<p>39%</p>
<p>Ir554</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH33})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>48%</p>

5

10

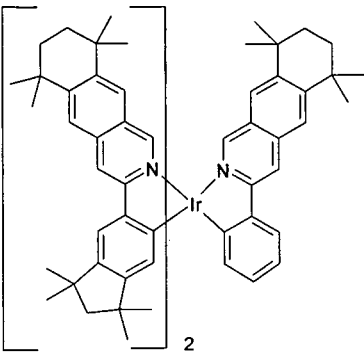
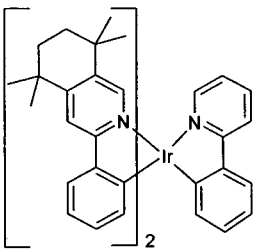
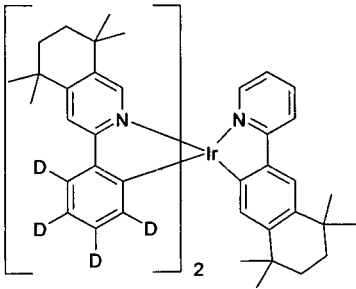
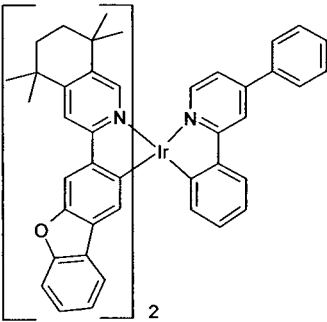
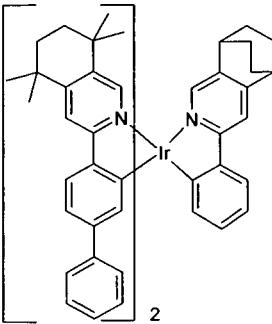
15

20

25

30

35

Ir555	$[\text{Ir}(\text{LH34})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH33		45%
Ir556	$[\text{Ir}(\text{LH35})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56		47%
Ir557	$[\text{Ir}(\text{LH36})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH1		36%
Ir558	$[\text{Ir}(\text{LH37})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 26274-35-1		41%
Ir559	$[\text{Ir}(\text{LH}38)_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LB37		45%

5

10

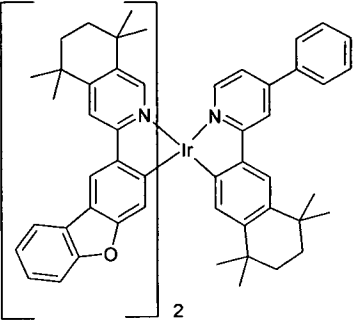
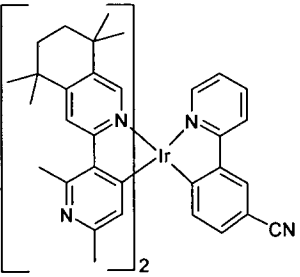
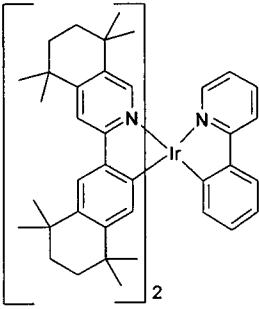
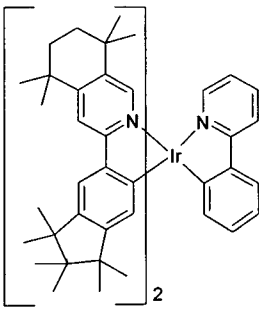
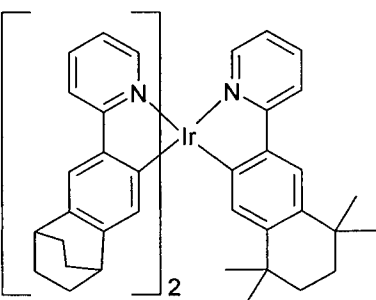
15

20

25

30

35

<p>Ir560</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH39})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH6</p>		<p>42%</p>
<p>Ir561</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH40})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 4350-51-0</p>		<p>31%</p>
<p>Ir562</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH41})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>46%</p>
<p>Ir563</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LH42})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ 1008-89-56</p>		<p>45%</p>
<p>Ir564</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LB1})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH1</p>		<p>44%</p>

5

10

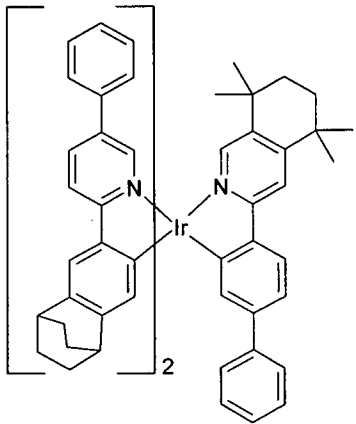
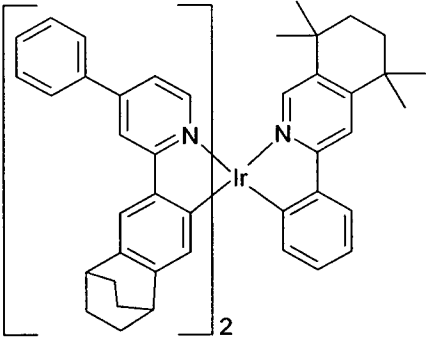
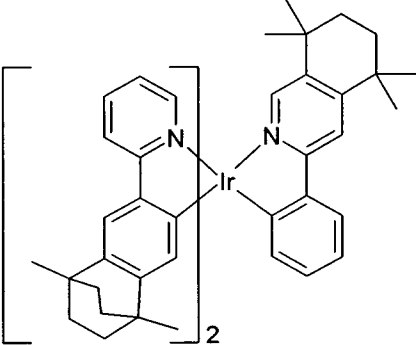
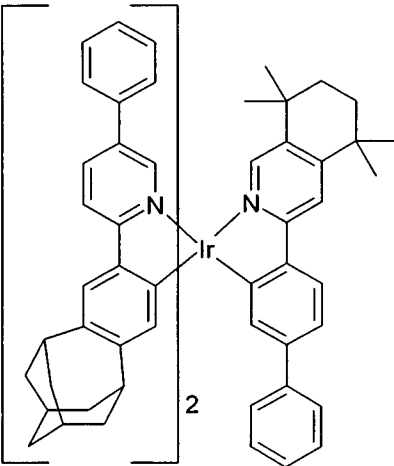
15

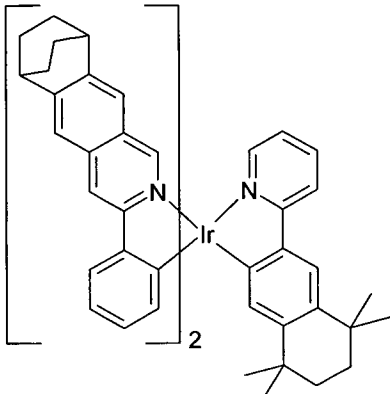
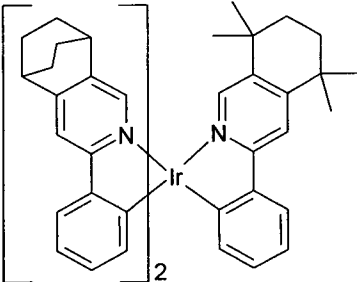
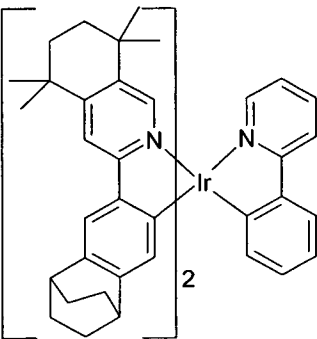
20

25

30

35

<p>Ir565</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LB2})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH38</p>		<p>39%</p>
<p>Ir566</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LB3})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH35</p>		<p>40%</p>
<p>Ir567</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LB10})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH35</p>		<p>41%</p>
<p>Ir568</p>	<p>$[\text{Ir}(\text{LB16})_2(\text{HOMe})_2]\text{OTf}$ LH38</p>		<p>39%</p>

5	Ir569 [Ir(LB33) ₂ (HOMe) ₂]OTf LH1		40%
10	Ir570 [Ir(LB37) ₂ (HOMe) ₂]OTf LH35		45%
15	Ir571 [Ir(LB38) ₂ (HOMe) ₂]OTf 1008-89-56		47%

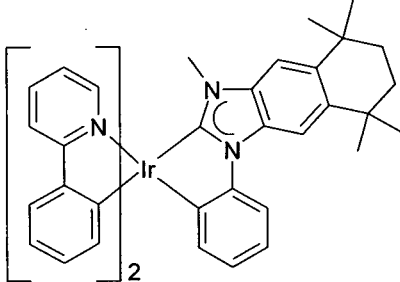
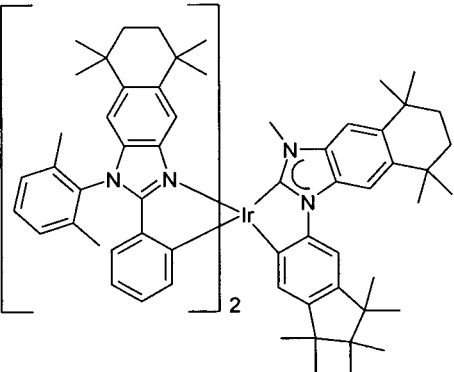
25 **6) Heteroleptische tris-faciale Iridium-Komplexe enthaltend Liganden vom Arduengo-Carben-Typ:**

25 Darstellung analog A. G. Tennyson et al., Inorg. Chem., 2009, 48, 6924.
 30 Ein Gemisch aus 22 mmol des Liganden, 10 mmol Iridium-Chloro-Dimer [Ir(L)₂Cl]₂, 10 mmol Siber(I)oxid und 300 ml 1,2-Dichlorethan wird 30 h bei 90 °C gerührt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff über ein Celite-Bett ab, wäscht diesen einmal mit 30 ml 1,2-Dichlorethan und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (Lösemittel bzw. deren Gemische, z. B. Dichlormethan, THF, Toluol, n-Heptan, Cyclohexan) chromatographiert, und wie unter 1) Variante A beschrieben fraktioniert sublimiert.
 35

5

10

15

Bsp.	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ Ligand L	Ir-Komplex Diastereomer	Ausbeute
Ir572	$[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 603109-48-4 LH23		43%
Ir573	$[\text{Ir}(\text{LH20})_2\text{Cl}]_2$ LH24		45%

20

7) Platin-Komplexe tetradentater Liganden:

25

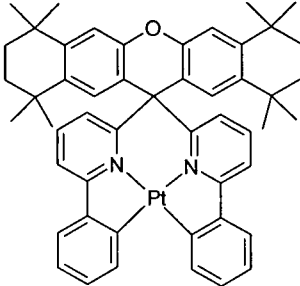
Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden L, 10 mmol K_2PtCl_4 , 400 mmol Lithiumacetat, wasserfrei, und 200 ml Eisessig wird 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von 200 ml Wasser extrahiert man zweimal mit je 250 ml Toluol, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht das Celite mit 200 ml Toluol nach und entfernt dann das Toluol im Vakuum. Der so erhaltene Feststoff wird wie unter 1) Variante A beschrieben durch Heißextraktion gereinigt und dann fraktioniert sublimiert.

30

Bsp.	Ligand L	Pt-Komplex	Extraktionsmittel	Aus- beute

35

- 160 -

Pt(LH43)	LH43		Toluol	40%
Pt(LH44)	LH44	Pt(LH44)	Toluol	19%
Pt(LH45)	LH45	Pt(LH45)	Cyclohexan	37%

5

10

10) Platin-Komplexe tetradentater Liganden vom Arduengo-Carben-Typ:

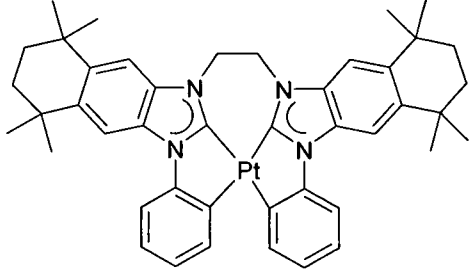
Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden, 10 mmol Silber(I)oxid und 200 ml Dioxan wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 100 ml Butanon, 20 mmol Natriumcarbonat und 10 mmol Cyclooctadienyl-platin-dichlorid versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff mit 500 ml heißem Toluol ausgerührt, die Suspension wird über ein Celite-Bett filtriert und das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit DCM chromatographiert und dann wie unter 1) Variante A beschrieben fraktioniert sublimiert.

15

20

25

30

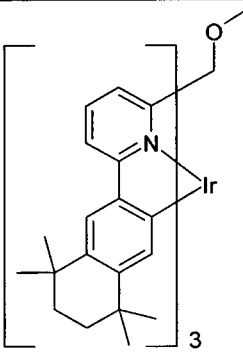
Bsp.	Ligand	Pt-Komplex	Ausbeute
Pt(LH46)	LH46		25%
Pt(LH47)	LH47	Pt(LH47)	28%

35

11) Iridium-Komplexe hexadentater Liganden:

- 161 -

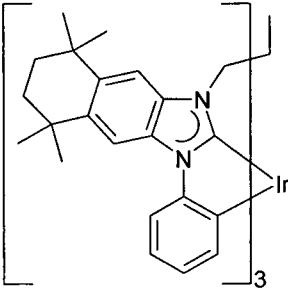
Ein Gemisch aus 10 mmol des Liganden L, 10 mmol Natrium-bis-acetyl-
 acetonato-dichloro-iridat(III) [770720-50-8] und 200 ml Triethylenglycol-
 dimethylether wird 48 h bei 210 °C am Wasserabscheider (das Acetyl-
 aceton und thermische Spaltprodukte des Lösungsmittel destillieren ab)
 erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von 200 ml Wasser saugt man vom
 5 ausgefallenen Feststoff ab und trocknet im Vakuum. Der Feststoff wird mit
 500 ml heißem THF ausgerührt, die Suspension wird noch heiß über ein
 Celite-Bett abfiltriert, das Celite wird mit 200 ml THF nachgewaschen und
 die vereinigten Filtrate werden zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene
 Feststoff wird wie unter 1) Variante A beschrieben durch Heißextraktion mit
 10 Toluol gereinigt und dann fraktioniert sublimiert.

Bsp.	Ligand	Ir-Komplex	Aus- beute
Ir(LH48)	LH48		21%
Ir(LH49)	LH49	Ir(LH49)	22%
Ir(LH50)	LH50	Ir(LH50)	19%

12) Iridium-Komplexe hexadentater Liganden vom Arduengo-Carben-Typ:

Darstellung analog K. Tsuchiya et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 926.

Ein Gemisch aus 3 mmol des Liganden, 3 mmol Iridium(III)chlorid-Hydrat,
 10 mmol Silbercarbonat und 10 mmol Natriumcarbonat in 75 ml 2-Ethoxy-
 ethanol wird 48 h unter Rückfluss erwärmt. Nach Erkalten gibt man 300 ml
 30 Wasser zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen einmal
 mit 30 ml Wasser und dreimal mit je 15 ml Ethanol und trocknet im
 Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (DCM) chromato-
 graphiert und dann wie unter 1) Variante A beschrieben fraktioniert
 35 sublimiert.

Bsp.	Ligand	Ir-Komplex	Aus- beute
5 Ir(LH51)	LH51		23%
10 Ir(LH52)	LH52	Ir(LH52)	17%

Derivatisierung der Metallkomplexe

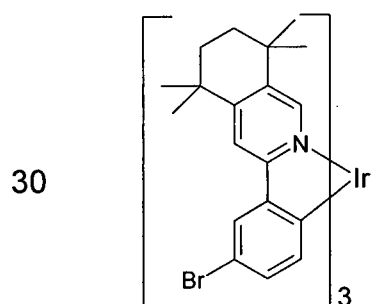
1) Halogenierung der fac-Iridium-Komplexe:

15 Eine Lösung bzw. Suspension von 10 mmol eines Komplexes, der in para-Position zum Iridium A x C-H-Gruppen (mit A = 1, 2 oder 3) trägt, in 500 ml Dichlormethan wird unter Licht- und Luftausschluss bei 30 °C mit A x 10.5 mmol N-Halogensuccinimid (Halogen: Cl, Br, I) versetzt und 20 h gerührt. In DCM schlecht lösliche Komplexe können auch in anderen Lösungsmitteln (TCE, THF, DMF, etc.) und bei erhöhter Temperatur umge-

20 setzt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol ausgekocht, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält so die in para-Position zum Iridium bromierten fac-Iridium-Komplexe.

25

Synthese von Ir(LH35-Br)₃:



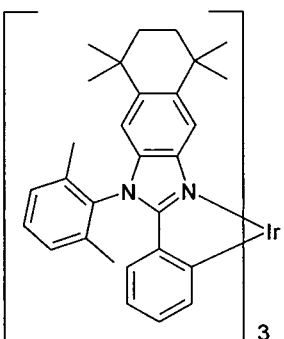
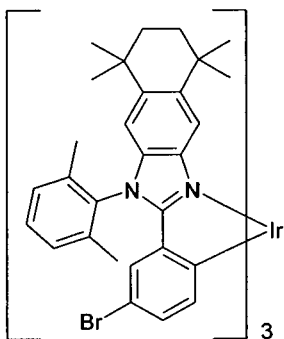
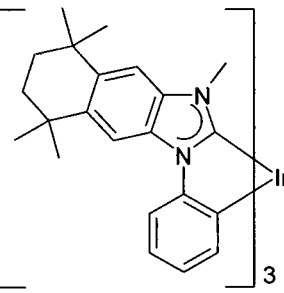
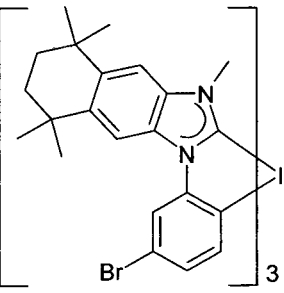
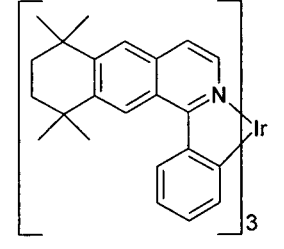
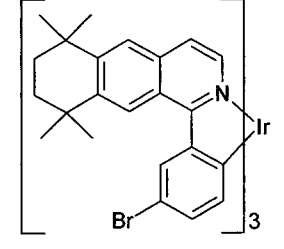
35

Eine bei 30 °C gerührte Suspension von 9.8 g (10 mmol) Ir(LH35)₃ in 500 ml DCM wird auf ein Mal mit 5.6 g (31.5 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und dann weitere 20 h gerührt. Nach Entfernen von ca. 450 ml des

- 163 -

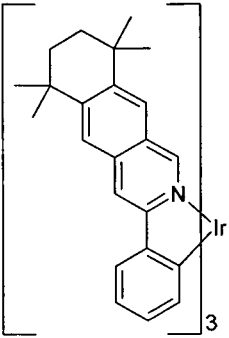
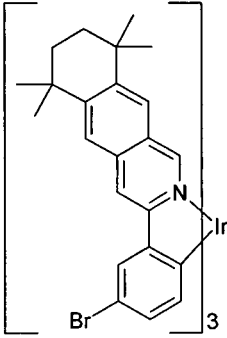
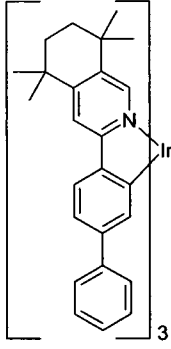
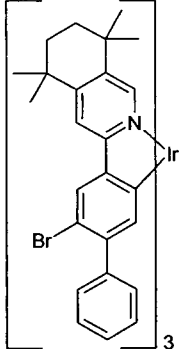
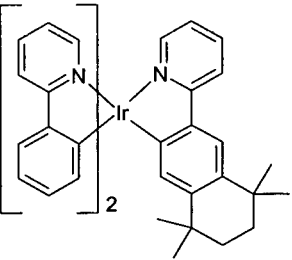
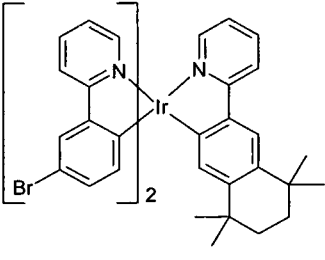
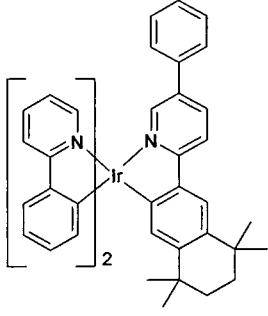
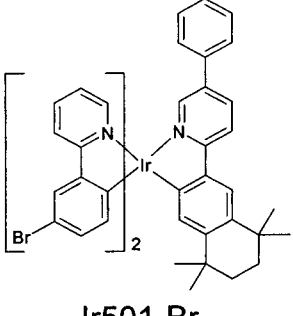
DCMs im Vakuum wird die gelbe Suspension mit 100 ml Methanol versetzt, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.4 g (9.3 mmol) 93%; Reinheit: > 99.0 %ig nach NMR.

5 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Komplex	Bromierter Komplex	Ausbeute
10 15	 Ir(LH20) ₃	 Ir(LH20-Br) ₃	90%
20	 Ir(LH23) ₃	 Ir(LH23-Br) ₃	88%
25 30	 Ir(LH26) ₃	 Ir(LH26-Br) ₃	85%

35

5

<p>Ir(LH33-Br)₃</p>	 <p>Ir(LH33)₃</p>	 <p>Ir(LH33-Br)₃</p>	<p>87%</p>
<p>Ir(LH38-Br)₃</p>	 <p>Ir(LH38)₃</p>	 <p>Ir(LH38-Br)₃</p>	<p>90%</p>
<p>Ir500-Br₂</p>	 <p>Ir500</p>	 <p>Ir500-Br₂</p>	<p>85%</p>
<p>Ir501-Br₂</p>	 <p>Ir501</p>	 <p>Ir501-Br₂</p>	<p>91%</p>

35

5

10

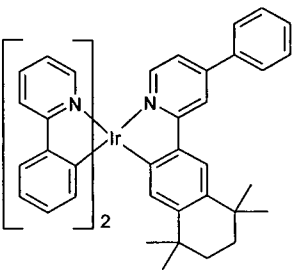
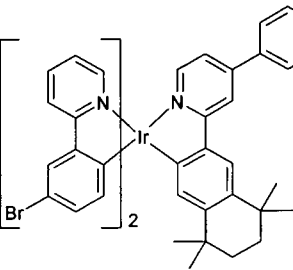
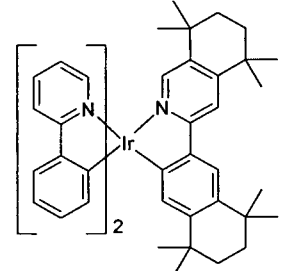
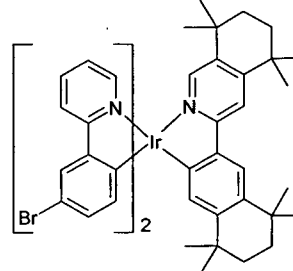
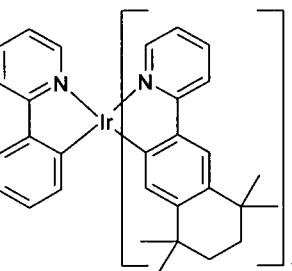
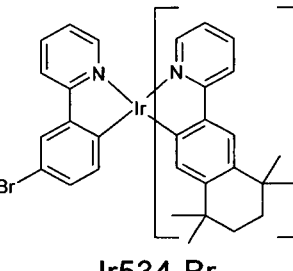
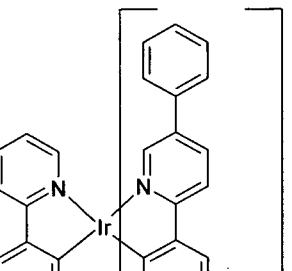
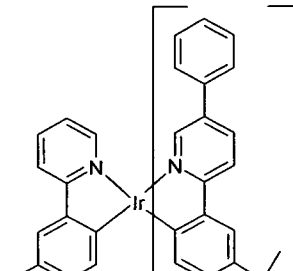
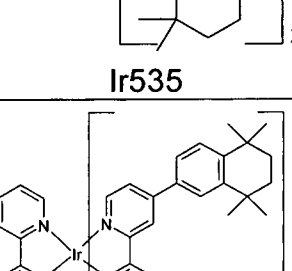
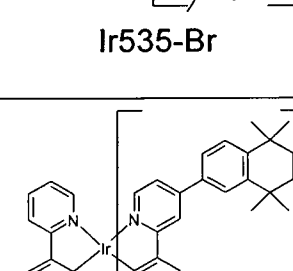
15

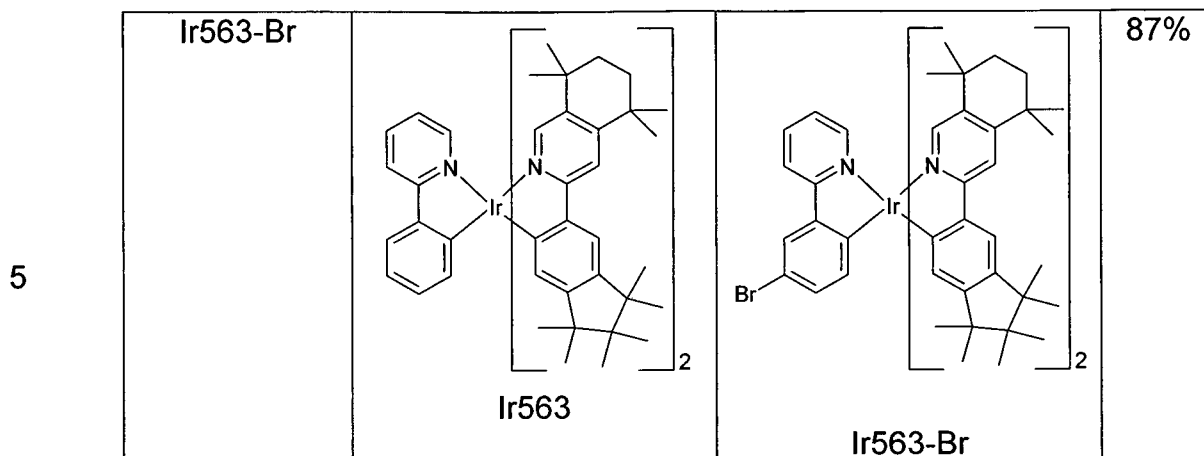
20

25

30

35

<p>Ir505-Br₂</p>	 <p>Ir505</p>	 <p>Ir505-Br₂</p>	<p>90%</p>
<p>Ir529-Br₂</p>	 <p>Ir529</p>	 <p>Ir529-Br₂</p>	<p>88%</p>
<p>Ir534-Br</p>	 <p>Ir534</p>	 <p>Ir534-Br</p>	<p>89%</p>
<p>Ir535-Br</p>	 <p>Ir535</p>	 <p>Ir535-Br</p>	<p>91%</p>
<p>Ir541-Br</p>	 <p>Ir541</p>	 <p>Ir541-Br</p>	<p>85%</p>



10

2) Suzuki-Kupplung an den bromierten fac-Iridium-Komplexen:

Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:

15

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-20 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 40 - 80 mmol Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird zweimal an Kieselgel gesäut. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

30

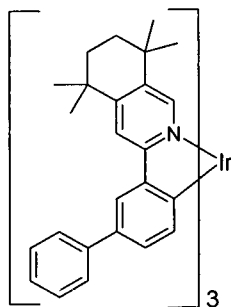
Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

35

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-20 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 60 - 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei oder Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln

- 167 -

(3 mm Durchmesser) in 100 ml - 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 1 - 24 h unter Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-*tert*-butylphosphin, SPhos, XPhos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin : Palladium Verhältnis 2:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

Synthese von Ir600:**Variante A:**

Einsatz von 12.2 g (10.0 mmol) Ir(LH35-Br)₃ und 4.9 g (40.0 mmol) Phenylboronsäure [98-80-6], 17.7 (60 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser, 100 °C, 12 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat (90:10, vv). Ausbeute: 6.3 g (5.2 mmol) 52 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Komplex Boronsäure Variante	Produkt	Aus- beute

5

10

15

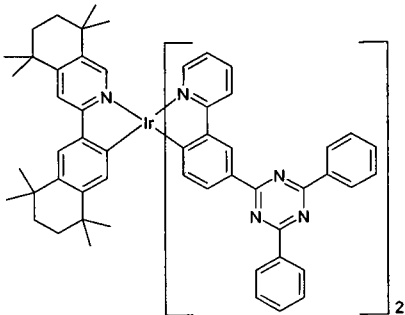
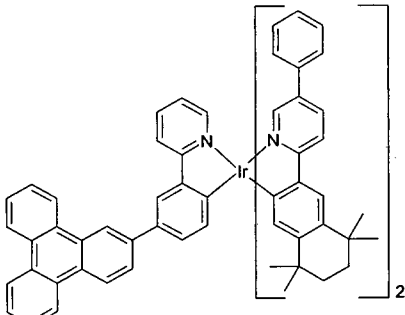
20

25

30

35

Ir601	<p>$\text{Ir}(\text{LH38-Br})_3$ 1233200-59-3 A chromatographische Trennung mit Toluol</p>		57%
Ir602	<p>$\text{Ir}(\text{LH33-Br})_3$ 84110-40-7 B SPhos:$\text{Pd}(\text{ac})_2$ / 2:1 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Toluol chromatographische Trennung mit Toluol</p>		53%
Ir603	<p>$\text{Ir}(\text{LH26-Br})_3$ 5122-95-2 A chromatographische Trennung mit Toluol</p>		64%
Ir604	<p>$\text{Ir}(\text{LH20-Br})_3$ 84110-40-7 B SPhos:$\text{Pd}(\text{ac})_2$ / 2:1 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Toluol chromatographische Trennung mit Toluol</p>		61%
Ir605	<p>$\text{Ir}500\text{-Br}_2$ 100379-00-8 B SPhos:$\text{Pd}(\text{ac})_2$ / 2:1 Cs_2CO_3 / Dioxan chromatographische Trennung mit Tol/DCM (95:5 vv)</p>		33%

5	Ir606	Ir529-Br ₂ 1251825-65-6 A chromatographische Trennung mit n-Heptan/EE (90:10)		58%
10	Ir607	Ir535-Br 654664-63-8 A chromatographische Trennung mit n-Heptan/DCM (90:10)		51%

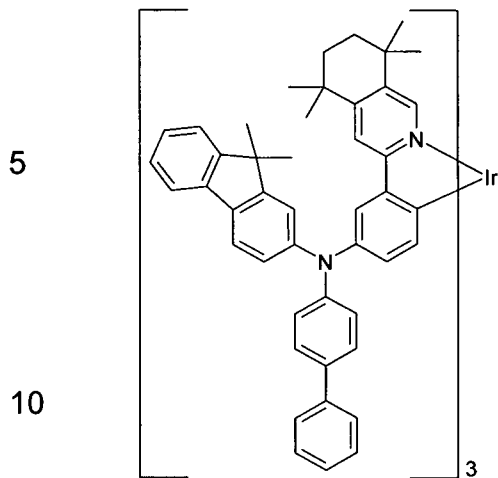
15

3) Buchwald-Kupplung an den Iridium-Komplexen:

Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 12-20 mmol des Diarylamins oder Carbazols pro Brom-Funktion, 1.1 molare Menge an Natrium-tert-butylat pro eingesetztem Amin bzw. 80 mmol Trikaliumphosphat (wasserfrei) bei Carbazolen, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 - 500 ml Toluol bzw. o-Xylol bei Carbazolen wird mit 0.4 mmol Tri-tert-butylphosphin und dann mit 0.3 mmol Palladium(II)acetat versetzt und unter gutem Rühren 16 - 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol bzw. o-Xylol nach, entfernt das Lösungsmittel fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml EtOH und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird zweimal an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

35

Synthese von Ir700:

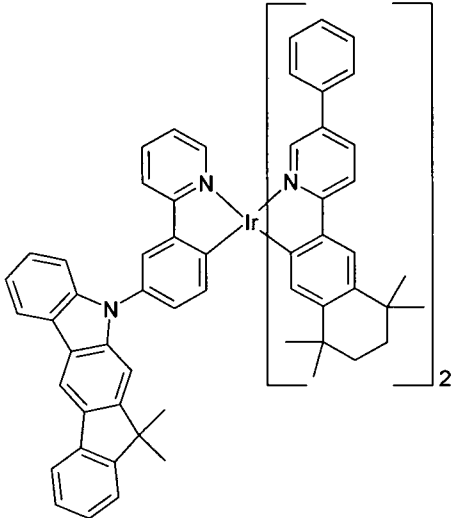
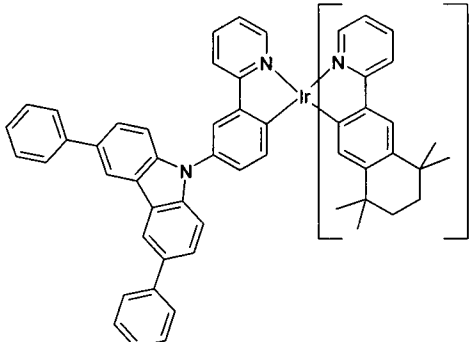
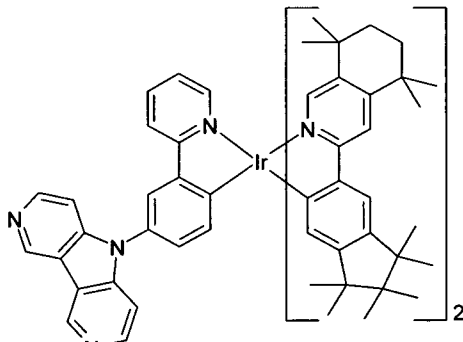


Einsatz von 12.2 g (10 mmol) Ir(LH35-Br)₃ und 14.5 g (40 mmol) N-[1,1'-biphenyl]-4-yl-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amin [897671-69-1]. Tempern.
 15 Ausbeute: 8.5 g (4.1 mmol) 41 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt Edukt Amin oder Carbazol	Aus- beute
Ir701	<p>20</p> <p>25</p> <p>30</p> <p>Ir505-Br₂ [1257220-47-5]</p>	40%

- 171 -

5 10	<p data-bbox="354 293 435 327">Ir702</p>  <p data-bbox="797 819 922 853">Ir535-Br</p> <p data-bbox="743 869 971 902">[1257220-47-5]</p>	45%
15 20	<p data-bbox="354 916 435 949">Ir703</p>  <p data-bbox="797 1267 922 1301">Ir534-Br</p> <p data-bbox="764 1317 954 1350">[56525-79-2]</p>	47%
25 30	<p data-bbox="354 1364 435 1397">Ir704</p>  <p data-bbox="797 1738 922 1771">Ir563-Br</p> <p data-bbox="781 1787 938 1821">[244-78-0]</p>	37%

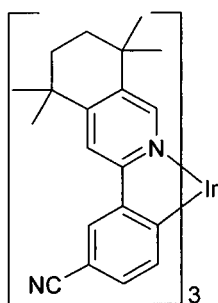
4) Cyanierung der Iridium-Komplexe:

35 Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 13 mmol Kupfer(I)-cyanid pro Brom-Funktion und 300 ml NMP wird 20 h bei 200 °C gerührt.

- 172 -

Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, filtriert über Celite von den Kupfersalzen ab, engt das Dichlormethan im Vakuum fast bis zur Trockene ein, gibt 100 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Chromatographie oder Heißextraktion und fraktionierte Sublimation des Rohprodukts wie in C: Synthese der Metallkomplexe, 1) Homoleptische tris-faciale Iridium-Komplexe vom Phenyl-Pyridin-, Phenyl-Imidazol- bzw. Phenyl-Benzimidazol-Typ: Variante A beschrieben.

10 Synthese von Ir800:

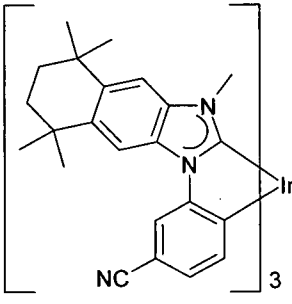
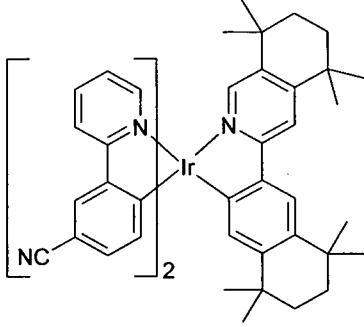


15 Einsatz von 12.2 g (10 mmol) Ir(LH35-Br)₃ und 3.5 g (39 mmol) Kupfer(I)-cyanid. Sublimation. Ausbeute: 4.6 g (4.3 mmol) 43 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt Edukt	Aus- beute
25 30 35 Ir801	<p data-bbox="781 1827 959 1861">Ir(LH20-Br)₃</p>	35%

- 173 -

5	 <p style="text-align: center;">fac-Ir(LH23-Br)₃</p>	37%
10 15	 <p style="text-align: center;">Ir529-Br₂</p>	44%

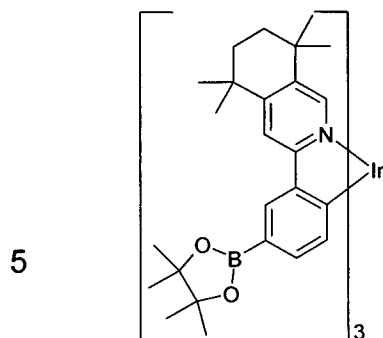
5) Borylierung der Iridium-Komplexe:

Ein Gemisch von 10 mmol des bromierten Komplexes, 12 mmol Bis-(pinacolato)diboran [73183-34-3] pro Brom-Funktion, 30 mmol Kaliumacetat, wasserfrei pro Bromfunktion, 0.2 mmol Tricyclohexylphosphin, 0.1 mmol Palladium(II)acetat und 300 ml Lösungsmittel (Dioxan, DMSO, NMP, etc.) wird 4–16 h bei 80-160 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 300 ml Dichlormethan, THF oder Ethylacetat aufgenommen, über ein Celite-Bett filtriert, das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingeengt und abschließend noch tropfenweise mit ca. 100 ml Methanol versetzt, um die Kristallisation zu vervollständigen. Die Verbindungen können aus Dichlormethan, Ethylacetat oder THF unter Zusatz von Methanol oder alternativ aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

30

Synthese von Ir900:

35



10 Einsatz von 12.2 g (10 mmol) Ir(LH35-Br)₃ und 9.1 g (36 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], DMSO, 120 °C, 6 h, aufnehmen und Celite-Filtration in THF, Umkristallisation aus THF:Methanol. Ausbeute: 6.8 g (5.0 mmol) 50%; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
15 Ir901	<p>Ir500-Br₂</p>	<p>Ir901</p>	60%
20 Ir902	<p>Ir505-Br₂</p>	<p>Ir902</p>	64%

30

6) Suzuki-Kupplung an den borylierten fac-Iridium-Komplexen:

Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:

35 Eine Suspension von 10 mmol eines borylierten Komplexes, 12-20 mmol Arylbromid pro (RO)₂B-Funktion und 80 mmol Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird mit

- 175 -

0.6 mmol Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man
5 filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird zweimal an Kieselgel gesäult. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das
10 Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

15 **Variante B, einphasige Reaktionsmischung:**

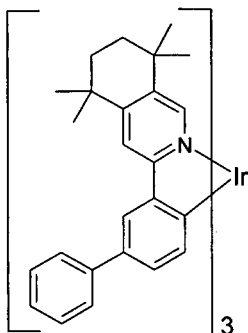
Eine Suspension von 10 mmol eines borylierten Komplexes, 12-20 mmol Arylbromid pro (RO)₂B-Funktion und 60 - 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei, Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml - 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF,
20 Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 1 - 24 h unter Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-*tert*-butylphosphin, SPhos, XPhos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin : Palladium Verhältnis 2:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

30

Synthese von Ir600:

35

5



10

Variante A:

Einsatz von 13.6 g (10.0 mmol) Ir900 und 4.2 ml (40.0 mmol) Brombenzol [108-86-1], 17.7 (60 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)-acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser, 100 °C, 12 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat (90:10, vv). Ausbeute: 6.3 g (5.2 mmol) 52 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

15

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

20

25

30

Bsp.	Komplex Boronsäure Variante	Produkt	Aus- beute
Ir608	Ir901 1153-85-1 A chromatographische Trennung mit Toluol	 Ir608	63%
Ir609	Ir902 1369587-63-2 A chromatographische Trennung mit Toluol	 Ir609	55%

35

Polymere enthaltend die Metallkomplexe:**Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Bromide bzw. Boronsäure-Derivate als polymerisierbare Gruppe, Suzuki-Polymerisation****Variante A – Zweiphasiges Reaktionsgemisch:**

5 Die Monomere (Bromide und Boronsäuren bzw. Boronsäureester, Reinheit nach HPLC > 99.8 % ig) werden in der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Gesamtkonzentration von ca. 100 mmol/L in einem Gemisch aus 2 Volumenteilen Toluol : 6 Volumenteilen Dioxan : 1 Volumenteil Wasser gelöst bzw. suspendiert. Dann gibt man 2 mol Äquivalente Tri-kalium-phosphat pro eingesetzter Br-Funktionalität zu, rührt

10 5 min. nach, fügt dann 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.005 bis 0.0005 mol Äquivalente Palladium(II)acetat (Verhältnis Phosphin zu Pd bevorzugt 6:1) pro eingesetzter Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren 2-3 h unter Rückfluss. Falls die Viskosität der Mischung zu stark ansteigt, kann mit einem Gemisch aus 2

15 Volumenteilen Toluol : 3 Volumenteilen Dioxan verdünnt werden. Nach insgesamt 4-6 h Reaktionszeit fügt man zum end-capping 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Boronsäure-Funktionalität eines Monobromaromaten und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Br-Funktionalität einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters zu

20 und kocht weitere 1 h nach. Nach Erkalten verdünnt man mit 300 ml Toluol, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 300 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett ab, um Palladium zu entfernen und engt dann zur Trockene ein. Man löst das Rohpolymer in THF (Konzentration ca. 10 – 30 g/L) und lässt

25 die Lösung unter sehr gutem Rühren langsam in das doppelte Volumen Methanol einlaufen. Das Polymer wird abgesaugt und dreimal mit Methanol gewaschen. Der Umfällvorgang wird fünfmal wiederholt, danach wird das Polymer im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 30 – 50 °C getrocknet.

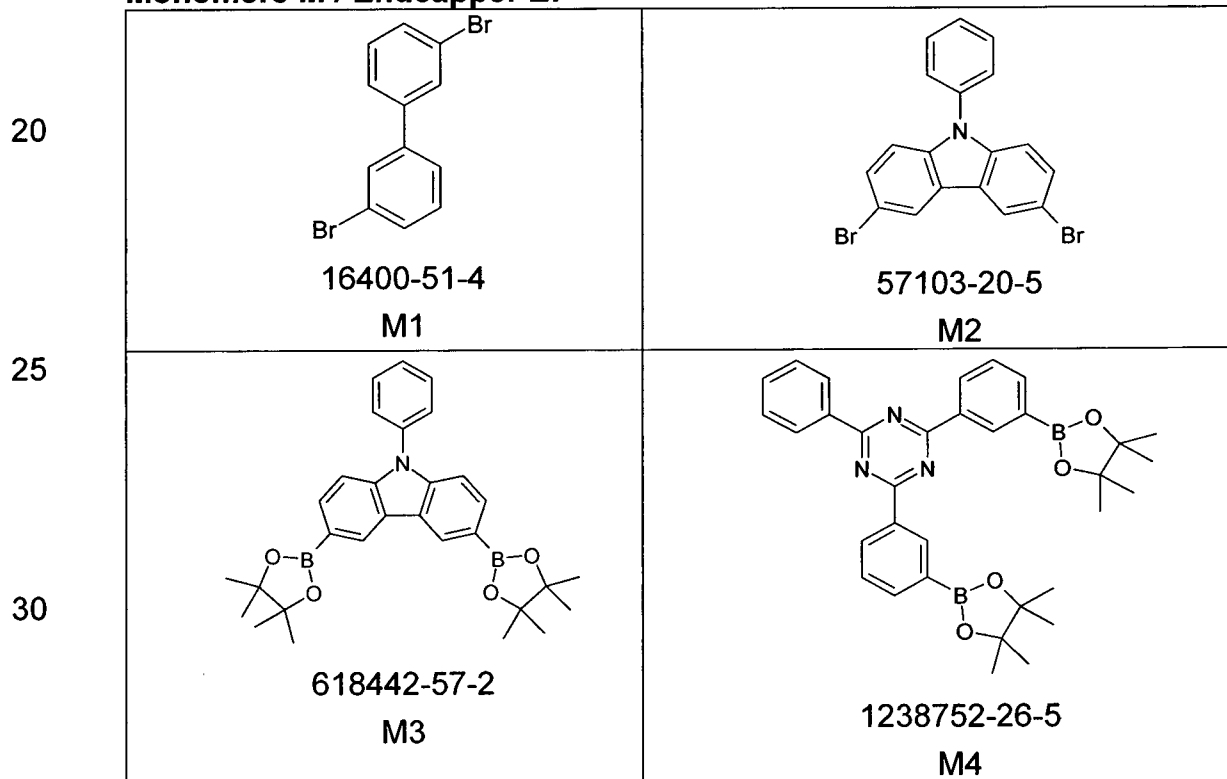
Variante B – Einphasiges Reaktionsgemisch:

30 Die Monomere (Bromide und Boronsäuren bzw. Boronsäureester, Reinheit nach HPLC > 99.8 % ig) werden in der in Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Gesamtkonzentration von ca. 100 mmol/L in einem Lösemittel (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid,

35 NMP, DMSO, etc.) gelöst bzw. suspendiert. Dann gibt man 3 mol Äquiva-

- 178 -

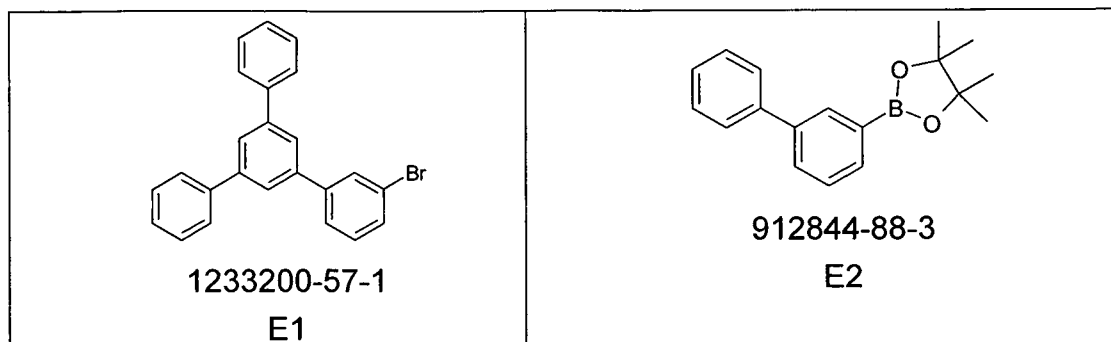
lente Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei, Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc. jeweils wasserfrei) pro Br-Funktionalität und das Gewichtsäquivalent Glaskugeln (3 mm Durchmesser) zu, rührt 5 min. nach, fügt dann 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.005 bis 0.0005 mol Äquivalente Palladium(II)acetat (Verhältnis Phosphin zu Pd bevorzugt 6:1) pro Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren 2-3 h unter Rückfluss. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-tert-butylphosphin, SPhos, XPhos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin : Palladium Verhältnis 2:1 bis 1.3:1 beträgt. Nach insgesamt 4-12 h Reaktionszeit fügt man zum end-capping 0.05 mol Äquivalente eines Monobromaromaten und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters zu und kocht weiter 1 h nach. Man entfernt das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in Toluol auf, und reinigt das Polymer wie unter Variante A beschrieben.

Monomere M / Endcapper E:

35

- 179 -

5

**Polymere:**

Zusammensetzung der Polymere, mol %:

10

Polymer	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	M4 [%]	Ir-Komplex / [%]
P1	---	30	---	45	Ir(LH35-Br) ₃ / 10
P2	---	30	---	40	Ir500-Br ₂ / 10
P3	20	30	25	20	Ir902 / 5

15

Molekulargewichte und Ausbeute der erfindungsgemäßen Polymere:

20

Polymer	Mn [g mol ⁻¹]	Polydispersität	Ausbeute
P1	180.000	4.8	56%
P2	250.000	2.3	61%
P3	310.000	2.4	66%

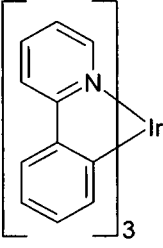
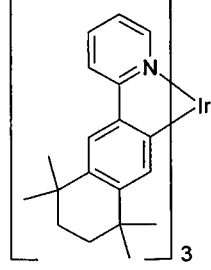
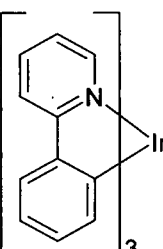
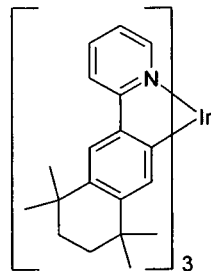
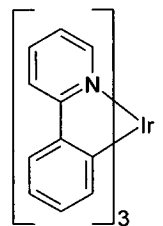
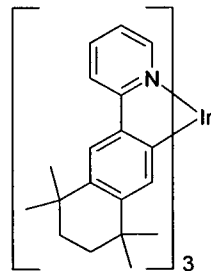
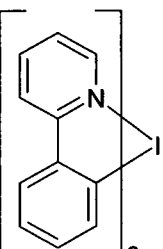
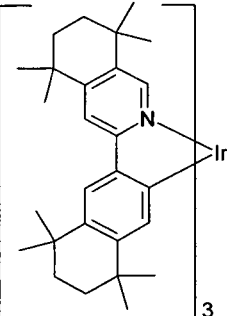
Vergleich der Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösemitteln

25

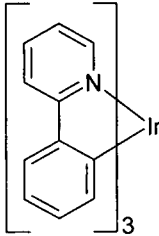
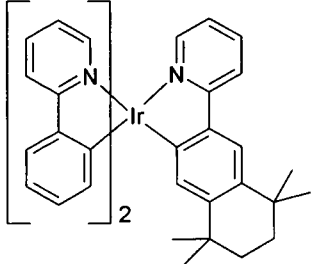
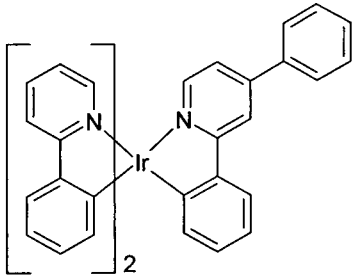
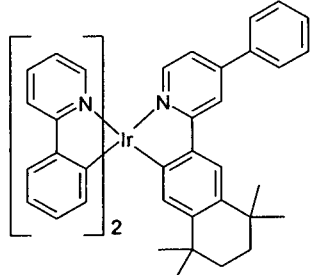
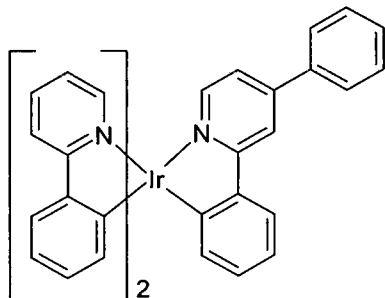
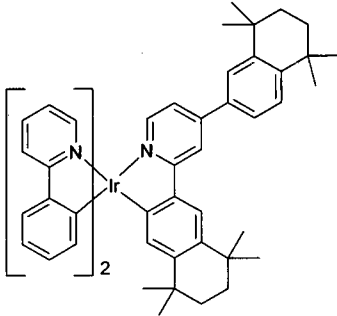
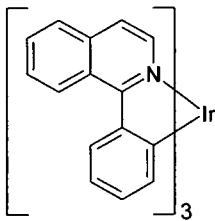
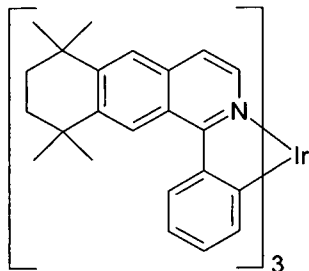
Die erfindungsgemäßen Komplexe weisen die in der Tabelle ausgewiesene Löslichkeit, in den angegebenen Lösungsmitteln bei 25 °C, auf. Der Vergleich mit den Komplexen ohne erfindungsgemäßen Cyclus zeigt, dass die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Komplexe deutlich (Faktor ca. 5 - 50) größer ist.

30

35

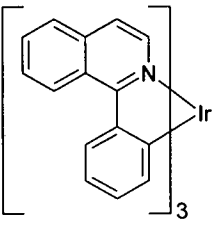
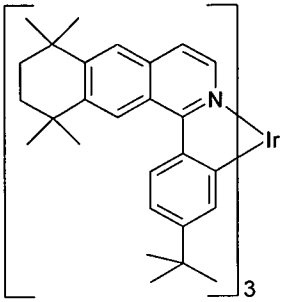
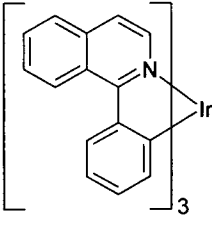
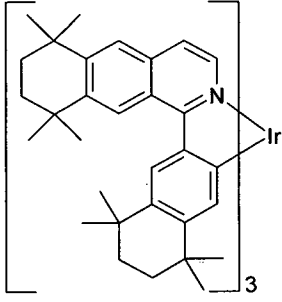
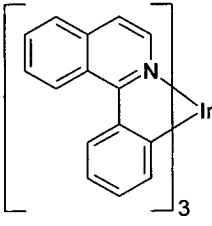
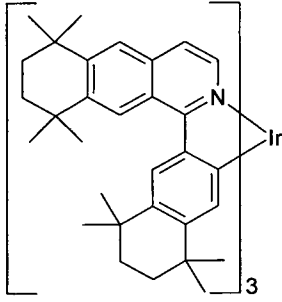
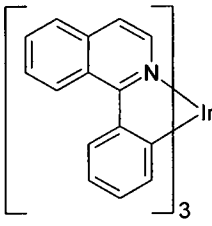
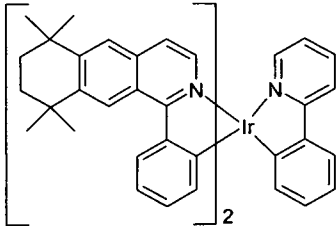
Bsp.	Lösungs- mittel	Vergleichskomplex Löslichkeit	Komplex Löslichkeit [g/ml]
5	Lös1 Toluol	 <p>94928-86-6 << 1 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH1)₃ > 15 mg/ml</p>
10	Lös2 o-Xylol	 <p>94928-86-6 << 1 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH1)₃ > 25 mg/ml</p>
20	Lös3 3-Phen- oxy- toluol	 <p>94928-86-6 < 5 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH1)₃ > 35 mg/ml</p>
30	Lös4 Toluol	 <p>94928-86-6 << 1 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH41)₃ > 50 mg/ml</p>
35			

5

Lös5	Toluol	 <p>94928-86-6 << 1 mg/ml</p>	 <p>Ir500 > 10 mg/ml</p>
Lös6	Toluol	 <p>1215281-24-5 < 20 mg/ml</p>	 <p>Ir505 > 80 mg/ml</p>
Lös7	Toluol	 <p>1215281-24-5 < 20 mg/ml</p>	 <p>Ir513 >> 200 mg/ml</p>
Lös8	Toluol	 <p>435293-93-9 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH26)₃ > 15 mg/ml</p>

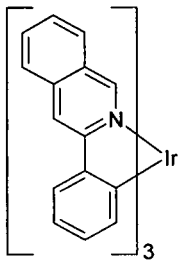
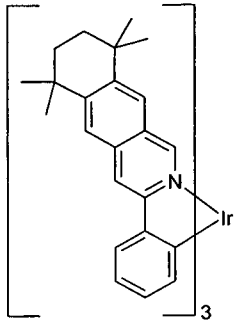
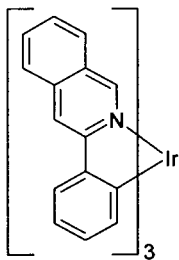
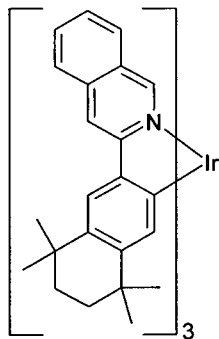
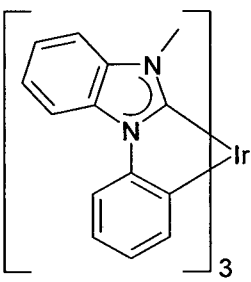
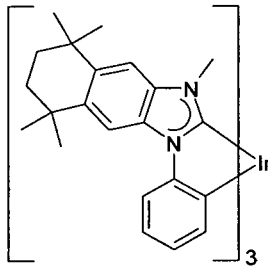
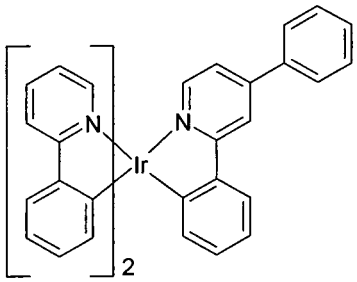
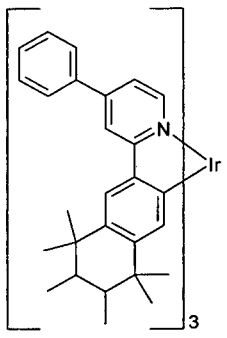
35

5

<p>Lös9</p>	<p>Toluol</p>	 <p>435293-93-9 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH27)₃ > 25 mg/ml</p>
<p>Lös10</p>	<p>Toluol</p>	 <p>435293-93-9 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH30)₃ > 50 mg/ml</p>
<p>Lös11</p>	<p>Cyclohexan</p>	 <p>435293-93-9 << 1 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH30)₃ > 10 mg/ml</p>
<p>Lös12</p>	<p>Toluol</p>	 <p>435293-93-9 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir547 > 50 mg/ml</p>

35

5

<p>Lös13</p>	<p>Toluol</p>	 <p>863567-55-9 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH33)₃ > 25 mg/ml</p>
<p>Lös14</p>	<p>Toluol</p>	 <p>863567-55-9 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH9)₃ > 20 mg/ml</p>
<p>Lös15</p>	<p>Toluol</p>	 <p>869486-05-5 < 2 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH23)₃ > 20 mg/ml</p>
<p>Lös16</p>	<p>Toluol</p>	 <p>1215281-24-5 < 20 mg/ml</p>	 <p>Ir(LH53)₃ > 70 mg/ml</p>

10

15

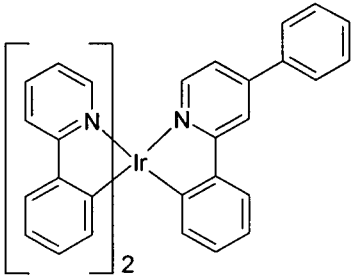
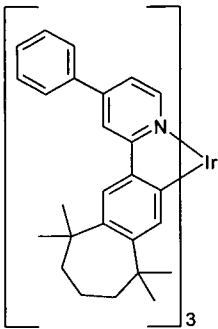
20

25

30

35

5

Lös17	Toluol	 <p data-bbox="695 589 899 674">1215281-24-5 < 20 mg/ml</p>	 <p data-bbox="1146 640 1300 723">Ir(LH55)₃ > 90 mg/ml</p>
-------	--------	---	---

10

Sublimation der Komplexe

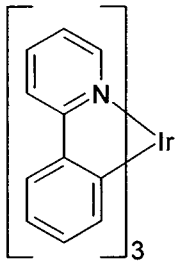
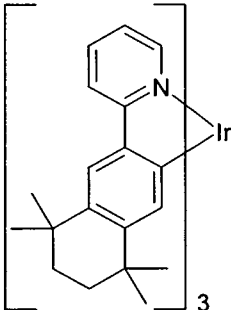
15

Die erfindungsgemäßen Komplexe weisen die in der Tabelle ausgewiesene Sublimationstemperatur und Rate bei einem Basisdruck von ca. 10⁻⁵ mbar auf. Der Vergleich mit Komplexen ohne erfindungsgemäßen Cyclus zeigt, dass die Sublimationstemperatur der erfindungsgemäßen Komplexe geringer und die Sublimationsrate deutlich größer ist. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Komplexe unter den Sublimationsbedingungen stabil.

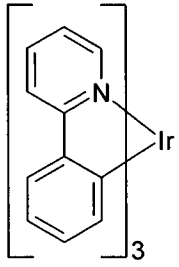
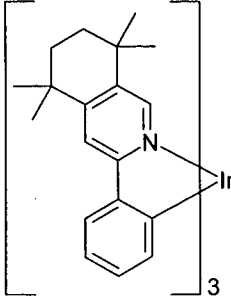
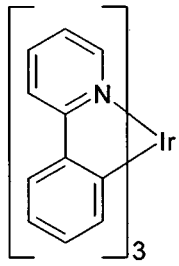
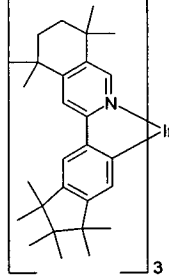
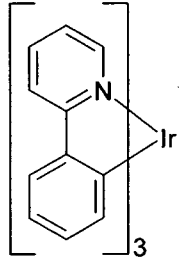
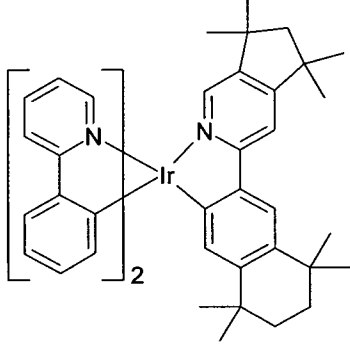
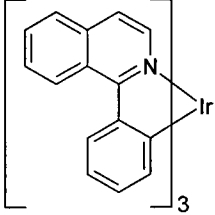
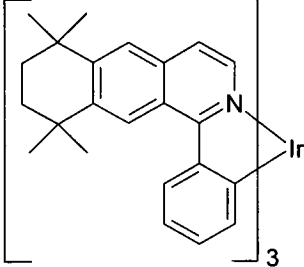
20

25

30

Bsp.	Vergleichskomplex	Komplex
Sub1	 <p data-bbox="475 1556 797 1688">94928-86-6 T, subl.: 330 – 340 °C Rate: ca. 5 g/h</p>	 <p data-bbox="951 1608 1182 1740">Ir(LH1)₃ T, subl.: 315 °C Rate: ca. 9 g/h</p>

35

<p>5</p>	<p>Sub2</p>  <p>94928-86-6 T, subl.: 330 – 340 °C Rate: ca. 5 g/h</p>	 <p>Ir(LH35)₃ T, subl.: 310 °C Rate: ca. 8 g/h</p>
<p>10</p>	<p>Sub3</p>  <p>94928-86-6 T, subl.: 330 – 340 °C Rate: ca. 5 g/h</p>	 <p>Ir(LH42)₃ T, subl.: 345 °C Rate: ca. 12 g/h</p>
<p>20</p>	<p>Sub4</p>  <p>94928-86-6 T, subl.: 330 – 340 °C Rate: ca. 5 g/h</p>	 <p>Ir515 T, subl.: 325 °C Rate: ca. 10 g/h</p>
<p>30</p>	<p>Sub5</p>  <p>435293-93-9</p>	
<p>35</p>		

5

10

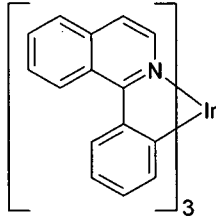
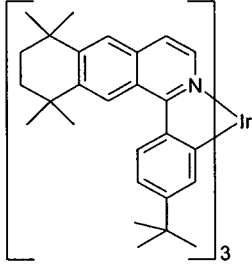
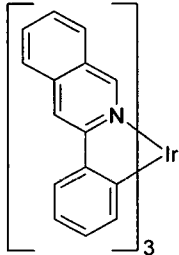
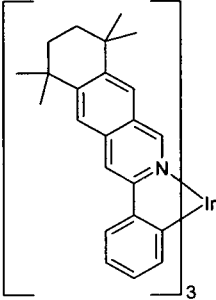
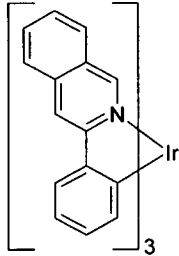
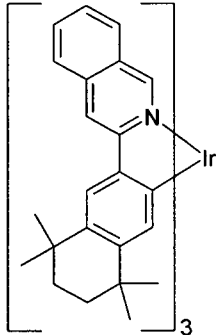
15

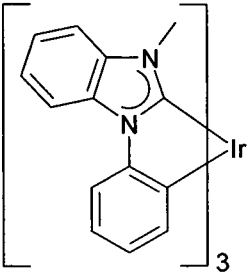
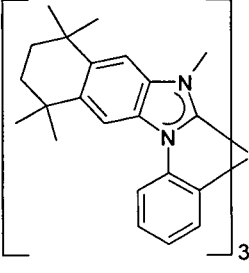
20

25

30

35

	<p>T, subl.: 390 °C Rate: < 0.5 g/h partielle Zersetzung</p>	<p>Ir(LH26)₃ T, subl.: 380 °C Rate: ~ 4 g/h keine Zersetzung</p>
Sub6	 <p>435293-93-9 T, subl.: 390 °C Rate: < 0.5 g/h partielle Zersetzung</p>	 <p>Ir(LH27)₃ T, subl.: 370 °C Rate: ~ 3 g/h keine Zersetzung</p>
Sub7	 <p>863567-55-9 T, subl.: 390 °C Rate: < 0.5 g/h partielle Zersetzung</p>	 <p>Ir(LH33)₃ T, subl.: 375 °C Rate: ~ 3 g/h keine Zersetzung</p>
Sub8	 <p>863567-55-9 T, subl.: 390 °C Rate: < 0.5 g/h partielle Zersetzung</p>	 <p>Ir(LH9)₃ T, subl.: 365 °C Rate: ~ 5 g/h keine Zersetzung</p>

Sub9		
5	Ir(LH23)_3 T, subl.: 370 °C Rate: < 1 g/h partielle Zersetzung und fac > mer Isomerisierung	Ir(LH23)_3 T, subl.: 360 °C Rate: ~ 3 g/h keine Zersetzung keine fac > mer Isomerisierung
10		

Beispiel: Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

15 Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

20 In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (50 nm, Indium-Zinn-Oxid) bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 3 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / optionale Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

25

30

Zunächst werden vakuumprozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand,

35

5 Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-
verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine
Angabe wie M3:M2:Ir(LH1)₃ (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das
Material M3 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35%
und Ir(LH1)₃ in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann
auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien
bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die
zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 7
gezeigt.

10 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die
Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und
die Spannung (gemessen bei 1000 cd/m² in V) bestimmt aus Strom-
Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien). Für ausgewählte
15 Versuche wird die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit
definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte
aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet,
dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der
die Leuchtdichte auf 50% der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z.B.
20 1000 cd/m² auf 500 cd/m². Je nach Emissionsfarbe wurden unterschied-
liche Starthelligkeiten gewählt. Die Werte für die Lebensdauer können mit
Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für
andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebens-
dauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

25 **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emitter- materialien in phosphoreszierenden OLEDs**

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als
phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs
einsetzen. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die
30 Iridium-Verbindungen gemäß Tabelle 3 verwendet. Die Ergebnisse der
OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

- 189 -

	Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
	Orange - Rote OLEDs					
5	D-IrR1	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir-R1 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
10	D-IrR2	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir-R2 (60%:30%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-IrR3	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir-R3 (60%:30%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
15	D-Ir(LH4) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH4) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir(LH9) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH9) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
20	D-Ir(LH10) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH10) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir(LH26) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH26) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir(LH27) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH27) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
30	D-Ir(LH32) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH32) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
35	D-Ir(LH33) ₃	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir(LH33) ₃ (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm

- 190 -

	D-Ir(LH61) ₃	HTM 270 nm	--	M7:M8:Ir(LH61) ₃ (60%:30%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
5	D-Ir503	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir503 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir509	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir509 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
10	D-Ir516	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir516 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir517	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir517 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
15	D-Ir520	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir520 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir521	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir521 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir522	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir522 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
25	D-Ir523	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir523 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir524	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir524 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
30	D-Ir539	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir539 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm

35

- 191 -

	D-Ir547	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir547 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
5	D-Ir548	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir548 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
	D-Ir554	HTM 270 nm	---	M7:M8:Ir554 (65%:30%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 35 nm
10	Gelbe OLEDs					
	D-Ir-Y1	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir-Y1 (58%:30%:12%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
15	D-Ir-Y2	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir-Y2 (62%:30%:8%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
	D-Ir(LH6) ₃	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir(LH6) ₃ (62%:30%:8%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
20	D-Ir(LH8) ₃	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir(LH8) ₃ (60%:30%:10%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
	D-Ir505	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir505 (62%:30%:8%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
25	D-Ir508	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir508 (62%:30%:8%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
	D-Ir512	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir512 (62%:30%:8%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
30						
35	D-Ir537	HTM 240 nm	---	M7:M8:Ir537 (62%:30%:8%) 25 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm

- 192 -

Grüne OLEDs						
	D-Ir-G1	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir-G1 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
5	D-Ir-G2	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir-G2 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D-Ir-G4	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir-G4 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir-G4b	NPB 40 nm	---	CBP:Ir-G4 (80%:20%) 30 nm	BCP 10 nm	AIQ (20 nm) LiQ (2 nm)
15	D-Ir(LH1) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH1) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D-Ir(LH1) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH1) ₃ (55%:30%:15%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir(LH3) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH3) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D-Ir(LH7) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH7) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30	D-Ir(LH16) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH16) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35						

- 193 -

	D-Ir(LH35) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH35) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
5	D-Ir(LH36) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH36) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir(LH41) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH41) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D-Ir(LH42) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH42) ₃ (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir(LH49) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH49) ₃ (62%:30%:8%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D-Ir(LH57) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH57) ₃ (62%:30%:8%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir(LH58) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH58) ₃ (62%:30%:8%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D-Ir(LH59) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH59) ₃ (62%:30%:8%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir(LH60) ₃	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir(LH60) ₃ (62%:30%:8%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D-Ir500	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir500 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir501	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir501 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30						
35						

- 194 -

	D-Ir502	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir502 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
5	D-Ir506	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir506 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir507	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir507 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D-Ir510	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir510 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir511	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir511 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D-Ir519	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir519 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir526	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir526 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D-Ir527	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir527 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir529	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir529 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D-Ir530	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir530 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir531	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir531 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30						
35						

- 195 -

	D-Ir532	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir532 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
5	D-Ir533	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir533 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir534	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir534 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D-Ir536	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir536 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir538	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir538 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D-Ir543	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir543 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir556	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir556 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D-Ir557	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir557 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir562	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir562 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D-Ir563	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir563 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Ir570	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir570 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30						
35						

- 196 -

	D-Ir571	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir571 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
5	D-Ir572	HTM 220 nm	---	M7:M8:Ir572 (65%:30%:5%) 25 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D-Pt(LH43)	HTM 220 nm	---	M7:M8:Pt(LH43) (60%:30%:10%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D-Pt(LH45)	HTM 220 nm	---	M7:M8:Pt(LH45) (60%:30%:10%) 30 nm	HBM2 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Blaue OLEDs						
15	D-Ir-B1	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M1:M4:Ir-B1 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
	D-Ir-B2	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:Ir-B2 (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
20	D-Ir(LH23) ₃	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:fac-Ir(LH23) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
25	D-Ir(LH25) ₃	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:fac-Ir(LH25) ₃ (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
	D-Ir(LH40) ₃	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M1:M4:Ir(LH40) ₃ (60%:35%:5%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
30	D-Ir561	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M1:M4:Ir561 (60%:35%:5%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
35	D-Pt(LH44)	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:Pt(LH44) (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm

	D-Pt(LH46)	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:Pt(LH46) (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
5	D-Pt(LH47)	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4 Pt(LH47) (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
	D-Ir(LH51)	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:Ir(LH51) (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
10	D-Ir(LH52)	HTM 180 nm	EBM 10 nm	M10:M4:Ir(LH52) (45%:45%:10%) 25 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD80 (h) 1000 cd/m ²	
Orange - Rote OLEDs					
	D-IrR1	13.2	2.9	0.67/0.33	13000
	D-IrR2	19.1	3.2	0.66/0.35	23000
	D-IrR3	15.1	3.3	0.68/0.31	8000
20	D-Ir(LH4) ₃	18.5	3.1	0.69/0.30	---
	D-Ir(LH9) ₃	19.6	3.0	0.65/0.34	17000
	D-Ir(LH10) ₃	18.9	3.1	0.69/0.30	---
	D-Ir(LH26) ₃	18.5	3.0	0.69/0.30	19000
	D-Ir(LH27) ₃	18.4	3.0	0.69/0.30	18000
	D-Ir(LH32) ₃	18.9	3.2	0.70/0.30	18000
25	D-Ir(LH33) ₃	19.2	3.1	0.64/0.35	14000
	D-Ir(LH61) ₃	18.0	3.0	0.70/0.30	21000
	D-Ir503	19.3	3.0	0.64/0.35	22000
	D-Ir509	19.5	3.1	0.64/0.35	23000
	D-Ir516	17.1	3.1	0.63/0.36	---
	D-Ir517	17.4	3.2	0.65/0.34	11000
	D-Ir520	17.2	3.1	0.63/0.36	18000
30	D-Ir521	17.8	3.1	0.63/0.36	18000
	D-Ir522	18.2	3.1	0.63/0.36	20000
	D-Ir523	18.0	3.0	0.66/0.33	22000
	D-Ir524	19.3	3.0	0.65/0.34	21000
	D-Ir539	19.5	3.1	0.66/0.34	---
	D-Ir547	18.9	3.0	0.67/0.31	20000
35	D-Ir548	19.5	3.0	0.68/0.32	22000
	D-Ir554	19.688	3.0	0.64/0.35	19000

- 198 -

Gelbe OLEDs					
	D-Ir-Y1	19.6	2.8	0.39/0.62	35000
	D-Ir-Y2	22.1	2.9	0.44/0.56	34000
	D-Ir(LH6) ₃	23.7	3.0	0.47/0.52	38000
	D-Ir(LH8) ₃	21.3	3.0	0.45/0.55	---
5	D-Ir505	23.9	2.9	0.44/0.55	41000
	D-Ir508	22.6	3.0	0.59/0.38	---
	D-Ir537	22.1	2.9	0.46/0.52	40000
Grüne OLEDs					
	D-Ir-G1	18.1	3.3	0.32/0.64	7000
	D-Ir-G2	19.2	3.2	0.35/0.62	16000
	D-Ir-G4	16.3	3.7	0.34/0.63	600
10	D-Ir-G4b	14.6	5.8	0.34/0.63	160
	D-Ir(LH1) ₃	23.3	3.2	0.33/0.64	18000
	D-Ir(LH1) ₃	22.9	3.3	0.36/0.61	16000
	D-Ir(LH3) ₃	24.1	3.3	0.35/0.62	20000
	D-Ir(LH7) ₃	23.7	3.3	0.34/0.64	21000
	D-Ir(LH16) ₃	24.3	3.3	0.35/0.63	24000
15	D-Ir(LH35) ₃	22.8	3.2	0.33/0.64	22000
	D-Ir(LH36) ₃	23.4	3.2	0.33/0.65	25000
	D-Ir(LH41) ₃	24.5	3.3	0.35/0.62	25000
	D-Ir(LH42) ₃	24.3	3.3	0.35/0.61	24000
	D-Ir(LH49) ₃	20.7	3.4	0.41/0.56	---
	D-Ir(LH57) ₃	22.3	3.3	0.34/0.64	21000
20	D-Ir(LH58) ₃	23.0	3.2	0.32/0.65	23000
	D-Ir(LH59) ₃	22.9	3.3	0.34/0.63	---
	D-Ir(LH60) ₃	21.4	3.3	0.39/0.58	---
	D-Ir500	23.3	3.2	0.33/0.63	22000
	D-Ir501	24.0	3.1	0.35/0.62	27000
	D-Ir502	23.9	3.2	0.33/0.63	20000
25	D-Ir506	24.0	3.1	0.33/0.63	20000
	D-Ir507	22.8	3.2	0.38/0.59	20000
	D-Ir510	23.3	3.3	0.39/0.58	18000
	D-Ir511	24.1	3.2	0.34/0.63	23000
	D-Ir519	23.1	3.4	0.18/0.53	---
	D-Ir526	24.4	3.2	0.34/0.63	23000
	D-Ir527	24.5	3.2	0.34/0.62	24000
30	D-Ir529	24.3	3.2	0.33/0.63	25000
	D-Ir530	24.2	3.2	0.33/0.63	24000
	D-Ir531	24.4	3.2	0.33/0.63	25000
	D-Ir532	24.6	3.2	0.33/0.63	23000
	D-Ir533	24.5	3.1	0.35/0.62	26000
	D-Ir534	24.1	3.2	0.33/0.63	---
35	D-Ir536	24.4	3.2	0.33/0.62	25000
	D-Ir538	24.0	3.2	0.35/0.61	24000

- 199 -

	D-Ir543	24.3	3.3	0.33/0.63	25000
	D-Ir556	22.8	3.2	0.33/0.62	22000
	D-Ir557	23.9	3.2	0.33/0.62	22000
	D-Ir562	24.0	3.3	0.33/0.63	25000
	D-Ir563	24.3	3.3	0.33/0.63	---
	D-Ir570	23.9	3.2	0.33/0.62	20000
5	D-Ir571	24.1	3.2	0.34/0.62	22000
	D-Ir572	20.4	3.3	0.26/0.51	---
	D-Pt(LH43)	19.9	3.2	0.35/0.61	16000
	D-Pt(LH45)	20.9	3.2	0.35/0.61	18000
	Blaue OLEDs				
					LD50 (h) 1000 cd/m²
10	D-Ir-B1	16.1	4.9	0.18/0.37	1100
	D-Ir-B2	3.0	5.2	0.16/0.07	60
	D-Ir(LH23) ₃	9.4	5.4	0.15/0.17	100
	D-Ir(LH25) ₃	6.5	5.9	0.15/0.11	---
	D-Ir(LH40) ₃	21.9	4.1	0.15/0.26	500
15	D-Ir561	21.0	4.3	0.16/0.29	700
	D-Pt(LH44)	19.5	3.5	0.18/0.38	16000
	D-Pt(LH46)	12.5	5.3	0.16/0.25	---
	D-Pt(LH47)	12.1	5.1	0.16/0.26	---
	D-Ir(LH51)	13.9	5.1	0.15/0.23	---
	D-Ir(LH52)	14.4	5.0	0.15/0.22	---

20

2) Lösungs-prozessierte Devices:**A: Aus löslichen Funktionsmaterialien**

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / PEDOT (80 nm) / Interlayer (80 nm) / Emissionsschicht (80 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-

35

Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion, in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices vom Typ1 enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol):M5:M6:Ir(LH)₃ (20%:35%:35%:10%), die vom Typ2 enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol):M5:M6:Ir(LH6)₃:Ir(LH)₃ (20%:25%:40%:10%:5%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130 °C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium (5 nm) und dann Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99.99 % (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5 x 10⁻⁶ mbar) aufgedampft. Optional kann zunächst eine Lockblockierschicht und dann eine Eletronentransportschicht und dann erst die Kathode (z.B. Al oder LiF/Al) im Vakuum aufgedampft werden. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 4 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

30

Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Orange und Rote OLEDs					

35

- 201 -

	Sol-D-Ir-R2	Ir-R2 Typ2	18.8	3.6	0.67/0.33	20000
	Sol-D-Ir(LH28) ₃	Ir(LH28) ₃ Typ1	18.8	3.9	0.65/0.35	150000
	Sol-D-Ir(LH29) ₃	Ir(LH29) ₃ Typ1	19.5	3.7	0.61/0.38	---
5	Sol-D-Ir(LH30) ₃	Ir(LH30) ₃ Typ2	19.1	3.7	0.69/0.30	180000
	Sol-D-Ir(LH31) ₃	Ir(LH31) ₃ Typ1	19.5	3.6	0.68/0.31	---
	Sol-D-Ir(LH34) ₃	Ir(LH34) ₃ Typ1	19.9	3.7	0.65/0.35	---
10	Sol-D-Ir518	Ir518 Typ1	17.1	3.7	0.70/0.30	---
	Sol-D-Ir523	Ir523 Typ2	19.1	3.8	0.64/0.35	160000
	Sol-D-Ir525	Ir525 Typ2	19.8	3.8	0.63/0.36	---
15	Sol-D-Ir549	Ir549 Typ2	19.5	3.8	0.65/0.35	---
	Sol-D-Ir550	Ir550 Typ2	19.0	3.9	0.62/0.35	170000
	Sol-D-Ir551	Ir551 Typ2	20.0	3.8	0.67/0.33	200000
20	Sol-D-Ir552	Ir552 Typ2	19.7	3.9	0.68/0.32	---
	Sol-D-Ir553	Ir553 Typ2	20.0	3.9	0.68/0.32	---
	Sol-D-Ir555	Ir555 Typ2	20.5	3.8	0.65/0.34	---
25	Sol-D-Ir569	Ir569 Typ2	20.2	3.8	0.65/0.33	---
	Sol-D-Ir602	Ir602 Typ2	19.0	4.0	0.63/0.36	---
	Sol-D-Ir603	Ir603 Typ2	18.1	3.9	0.66/0.33	---
30	Sol-D-Ir700	Ir700 Typ2	17.0	3.7	0.62/0.37	---
Gelbe OLEDs vom Typ1						

35

	Sol-D-Ir-Y3	Ir-Y3	19.7	3.9	0.48/0.49	120000
	Sol-D-Ir(LH6) ₃	Ir(LH6) ₃	21.5	4.1	0.45/0.54	200000
	Sol-D-Ir(LH11) ₃	Ir(L11) ₃	22.1	4.3	0.53/0.46	---
	Sol-D-Ir(LH53) ₃	Ir(L53) ₃	21.0	4.3	0.44 /0.54	140000
5	Sol-D-Ir(LH55) ₃	Ir(L55) ₃	21.2	4.4	0.43/0.55	---
	Sol-D-Ir513	Ir513	22.4	4.2	0.44/0.55	250000
	Sol-D-Ir541	Ir541	22.1	4.1	0.45/0.54	---
	Sol-D-Ir558	Ir558	21.4	4.1	0.46/0.53	---
	Sol-D-Ir560	Ir560	21.7	4.1	0.47/0.48	---
10	Sol-D-Ir566	Ir566	21.9	4.1	0.46/0.53	---
	Sol-D-Ir608	Ir608	19.1	3.9	0.38/0.57	---
	Sol-D-Ir609	Ir609	20.9	4.2	0.42/0.54	---
	Sol-D-Ir701	Ir701	19.8	4.0	0.41/0.56	220000
15	Grüne – Blaugrüne OLEDs vom Typ1					

20

25

30

35

- 203 -

	Sol-D-Ir-G3	Ir-G3	18.8	4.4	0.33/0.63	100000
	Sol-D-Ir-G5	Ir-G5	18.3	4.6	0.34/0.62	3000
	Sol-D-Ir-G6	Ir-G6	21.3	4.7	0.33/0.63	27000
	Sol-D-Ir-G7	Ir-G7	21.6	4.7	0.33/0.63	60000
5	Sol-D-Ir(LH1) ₃	Ir(LH1) ₃	22.2	4.6	0.33/0.65	190000
	Sol-D-Ir(LH5) ₃	Ir(LH5) ₃	22.7	4.7	0.33/0.64	220000
	Sol-D-Ir(LH12) ₃	Ir(LH12) ₃	21.9	4.6	0.34/0.62	---
	Sol-D-Ir(LH13) ₃	Ir(LH13) ₃	21.8	4.6	0.44/0.52	220000
	Sol-D-Ir(LH15) ₃	Ir(LH15) ₃	22.1	4.6	0.34/0.61	200000
10	Sol-D-Ir(LH20) ₃	Ir(LH20) ₃	19.3	4.6	0.22/0.42	---
	Sol-D-Ir(LH21) ₃	Ir(LH21) ₃	19.1	4.7	0.21/0.43	---
	Sol-D-Ir(LH37) ₃	Ir(LH37) ₃	21.1	4.6	0.36/0.61	190000
	Sol-D-Ir(LH38) ₃	Ir(LH38) ₃	21.6	4.6	0.35/0.63	---
15	Sol-D-Ir(LH39) ₃	Ir(LH39) ₃	21.3	4.6	0.37/0.61	---
	Sol-D-Ir(LH54) ₃	Ir(LH54) ₃	21.6	4.6	0.34/0.63	200000
	Sol-D-Ir(LH56) ₃	Ir(LH56) ₃	21.7	4.7	0.35/0.62	210000
	Sol-D-Ir514	Ir514	22.3	4.5	0.34/0.63	210000
	Sol-D-Ir515	Ir515	22.1	4.6	0.34/0.63	---
20	Sol-D-Ir528	Ir528	21.5	4.7	0.35/0.62	---
	Sol-D-Ir535	Ir535	21.8	4.7	0.36/0.61	---
	Sol-D-Ir540	Ir540	22.2	4.6	0.34/0.63	---
	Sol-D-Ir542	Ir542	22.5	4.6	0.34/0.63	---
25	Sol-D-Ir545	Ir545	21.4	4.6	0.28/0.49	---
	Sol-D-Ir546	Ir546	20.5	4.5	0.23/0.46	---
	Sol-D-Ir564	Ir564	21.8	4.6	0.33/0.64	---
	Sol-D-Ir565	Ir565	21.3	4.5	0.45/0.52	---
30	Sol-D-Ir567	Ir567	22.3	4.7	0.33/0.63	180000
	Sol-D-Ir568	Ir568	21.5	4.6	0.45/0.52	---
	Sol-D-Ir600	Ir600	20.2	4.5	0.34/0.64	---
	Sol-D-Ir601	Ir601	20.0	4.6	0.35/0.63	---
	Sol-D-Ir604	Ir604	19.8	4.6	0.23/0.46	---
35	Sol-D-Ir605	Ir605	21.8	4.6	0.33/0.63	---

5

Sol-D-Ir606	Ir606	20.9	4.5	0.23/0.46	---
Sol-D-Ir607	Ir607	19.9	4.5	0.35/0.62	---
Sol-D-Ir702	Ir702	20.8	4.6	0.45/0.52	---
Sol-D-Ir703	Ir703	20.3	4.6	0.33/0.63	---
Sol-D-Ir704	Ir704	19.7	4.4	0.32/0.62	---
Sol-D-Ir800	Ir800	16.1	4.3	0.16/0.35	---
Sol-D-Ir801	Ir801	16.7	4.5	0.17/0.40	---
Sol-D-Ir803	Ir803	19.2	4.5	0.17/0.38	---

10

B: Aus polymeren Funktionsmaterialien:

15

Herstellung der OLEDs wie unter A: beschrieben. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Polymere in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 10 und 15 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 5 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

20

Tabelle 4: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Polymer	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
Gelbe OLEDs				
D-P3	P3	20.1	3.7	0.42/0.57
Grüne OLEDs				
D-P1	P1	20.5	4.0	0.33/0.61
D-P2	P2	20.6	4.1	0.32/0.63

25

3) Weiß emittierende OLEDs

30

Gemäß den allgemeinen Verfahren aus 1) wird eine weiß emittierende OLED mit folgendem Schichtaufbau hergestellt:

35

Tabelle 5: Aufbau der weißen OLEDs

Bsp.	HTL2 Dicke	EML Rot Dicke	EML Blau Dicke	EML Grün Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
D-W1	HTM	EBM:Ir521	M1:M4:Ir(LH40) ₃	M3:Ir(LH1) ₃	M3	ETM1:ETM2

	230 nm	(97%:3%) 10 nm	(65%:30%:5%) 8 nm	(95%:5%) 7 nm	10 nm	(50%:50%) 30 nm
--	--------	-------------------	----------------------	------------------	-------	--------------------

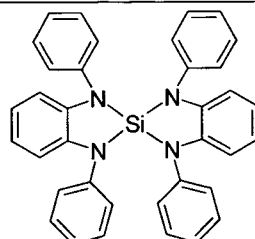
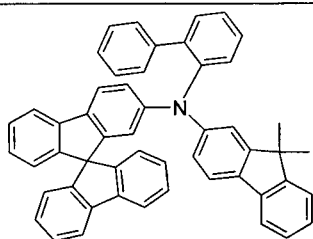
Tabelle 6: Deviceergebnisse

5

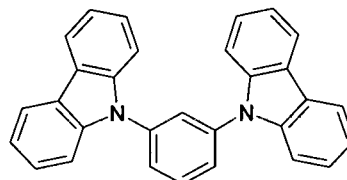
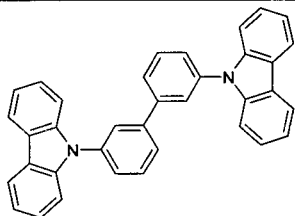
Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
D-W1	20.9	5.7	0.42/0.38	5000

Tabelle 7: Strukturformeln der verwendeten Materialien

10



15

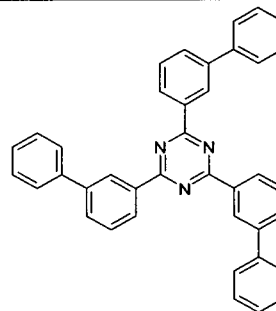
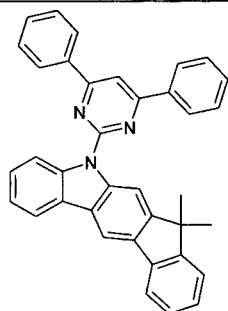


20

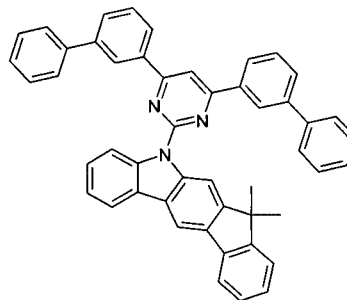
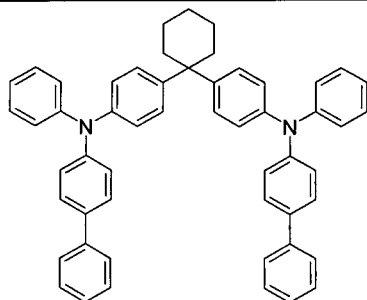
M1

M2

25



30

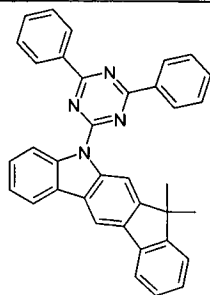


35

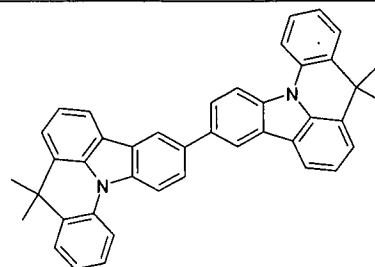
M5

M6

5

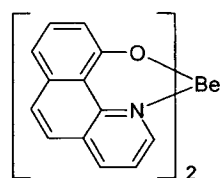


M7



M8

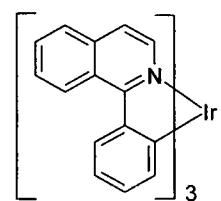
10



148896-39-3

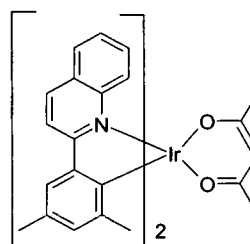
M9

15



435293-93-9

Ir-R1

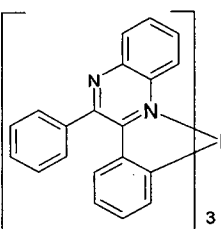


1056874-46-4

Ir-R2

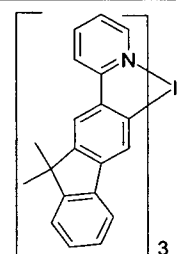
20

25



863714-61-8

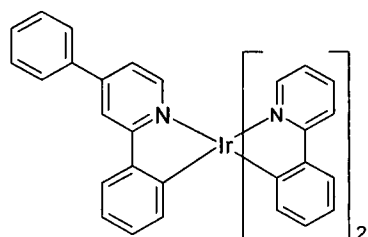
Ir-R3



458532-65-5

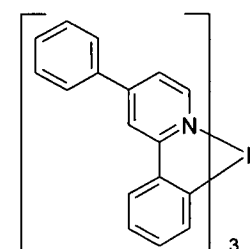
Ir-Y1

30



1215281-24-5

Ir-Y2

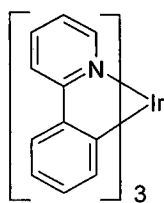


459133-57-4

Ir-Y3

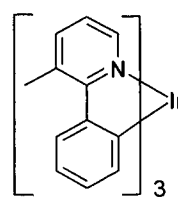
35

5



693794-98-8

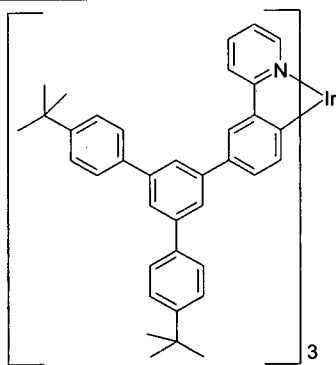
Ir-G1



359014-71-4

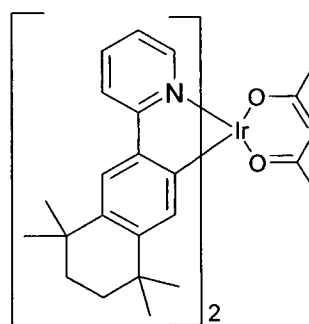
Ir-G2

10



856219-87-9

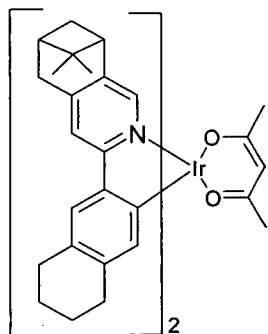
Ir-G3



15

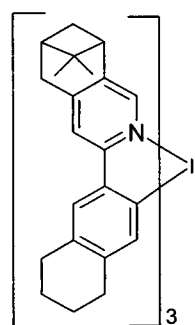
Ir-G4

20



951661-21-5

Ir-G5

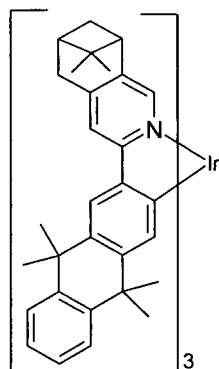


952594-15-9

Ir-G6

25

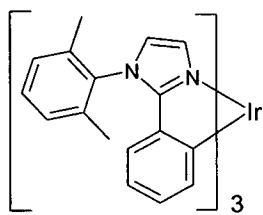
30



Ir-G7

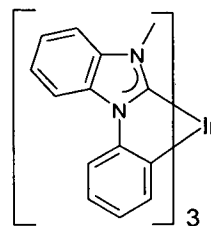
35

5



1013022-35-9

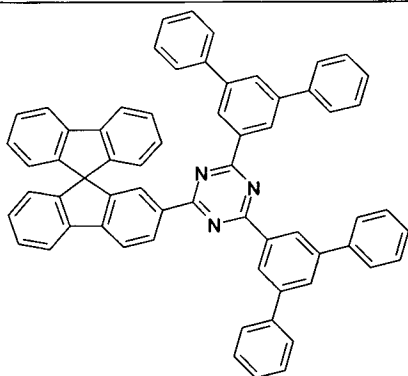
Ir-B1



869486-05-5

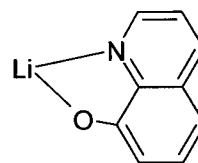
Ir-B2

10



1233200-52-6

ETM1

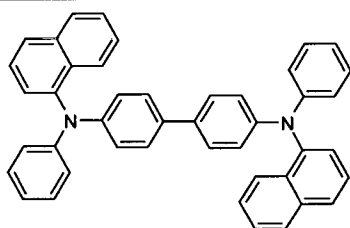


25387-93-3

ETM2 / Liq

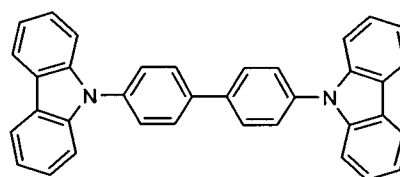
15

20



123847-85-8

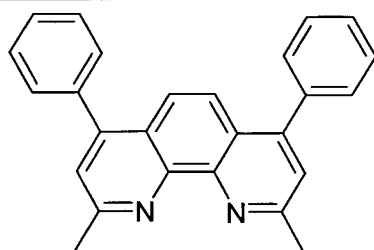
NPB



58328-31-7

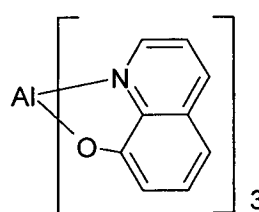
CBP

25



4733-39-5

BCP



Alq₃

30

35

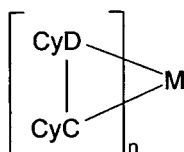
Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



5

enthaltend eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2):



10

Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

15

M ist Iridium oder Platin;

CyC ist eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen oder eine Fluorengruppe, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an M koordiniert und welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche jeweils über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist;

20

CyD ist eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an M koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist;

25

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder

30

35

- 210 -

Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Di-heteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-

- 211 -

5 atomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

10 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

15 L' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bidentater Ligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome an M bindet;

20 n ist 1, 2 oder 3 für M = Iridium und ist 1 oder 2 für M = Platin;

m ist 0, 1 oder 2 für M = Iridium und ist 0 oder 1 für M = Platin;

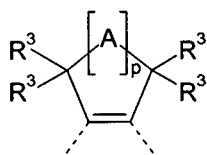
25 dabei können CyC und CyD auch über eine Gruppe ausgewählt aus $C(R^1)_2$, $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, NR^1 , O oder S miteinander verknüpft sein;

dabei können auch mehrere Liganden L miteinander oder L mit L' über eine Einfachbindung oder eine bivalente oder trivalente Brücke verknüpft sein und so ein tetradentates oder hexadentates Ligandensystem aufspannen;

30 dadurch gekennzeichnet, dass CyD und/oder CyC zwei benachbarte Kohlenstoffatome aufweist, die jeweils mit Resten R substituiert sind, wobei die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der folgenden Formel (3) aufspannen,

35

- 212 -



Formel (3)

5

wobei R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome im Liganden andeuten und weiterhin gilt:

10

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$ mit der Maßgabe, dass in der Gruppe $-(A)_p-$ nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind;

15

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;

20

25

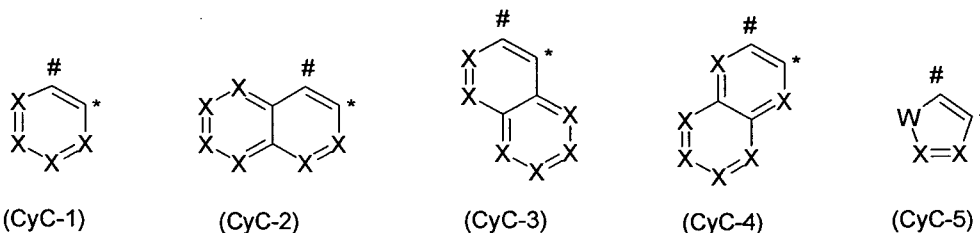
30

p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 2 oder 3.

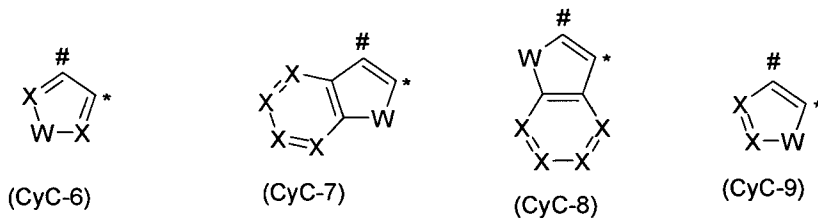
35

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe CyC ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyD bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an M koordiniert,

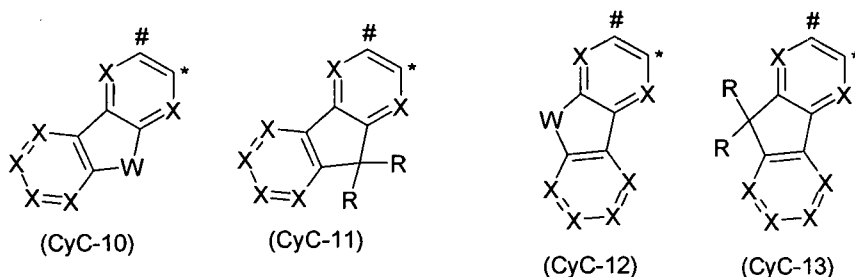
5



10

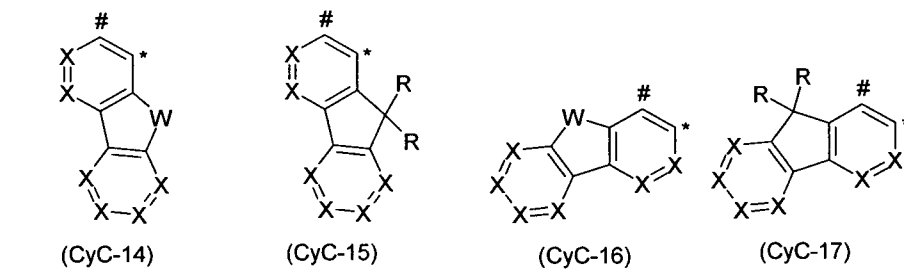


15

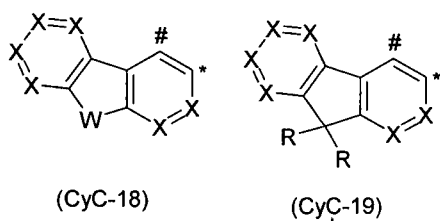


20

25



30

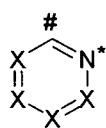


35

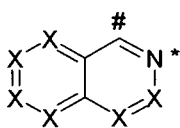
- 214 -

und dass CyD ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyD-1) bis (CyD-10), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an M koordiniert,

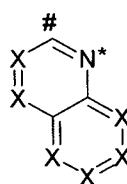
5



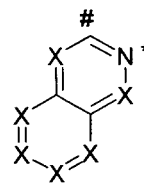
(CyD-1)



(CyD-2)

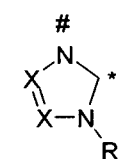


(CyD-3)

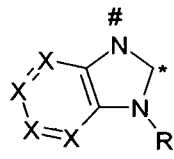


(CyD-4)

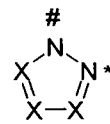
10



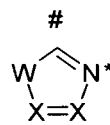
(CyD-5)



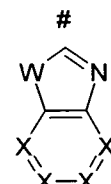
(CyD-6)



(CyD-7)

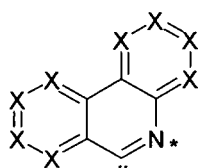


(CyD-8)



(CyD-9)

15



(CyD-10)

20

wobei R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

25

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen CR oder N;

W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen NR, O oder S;

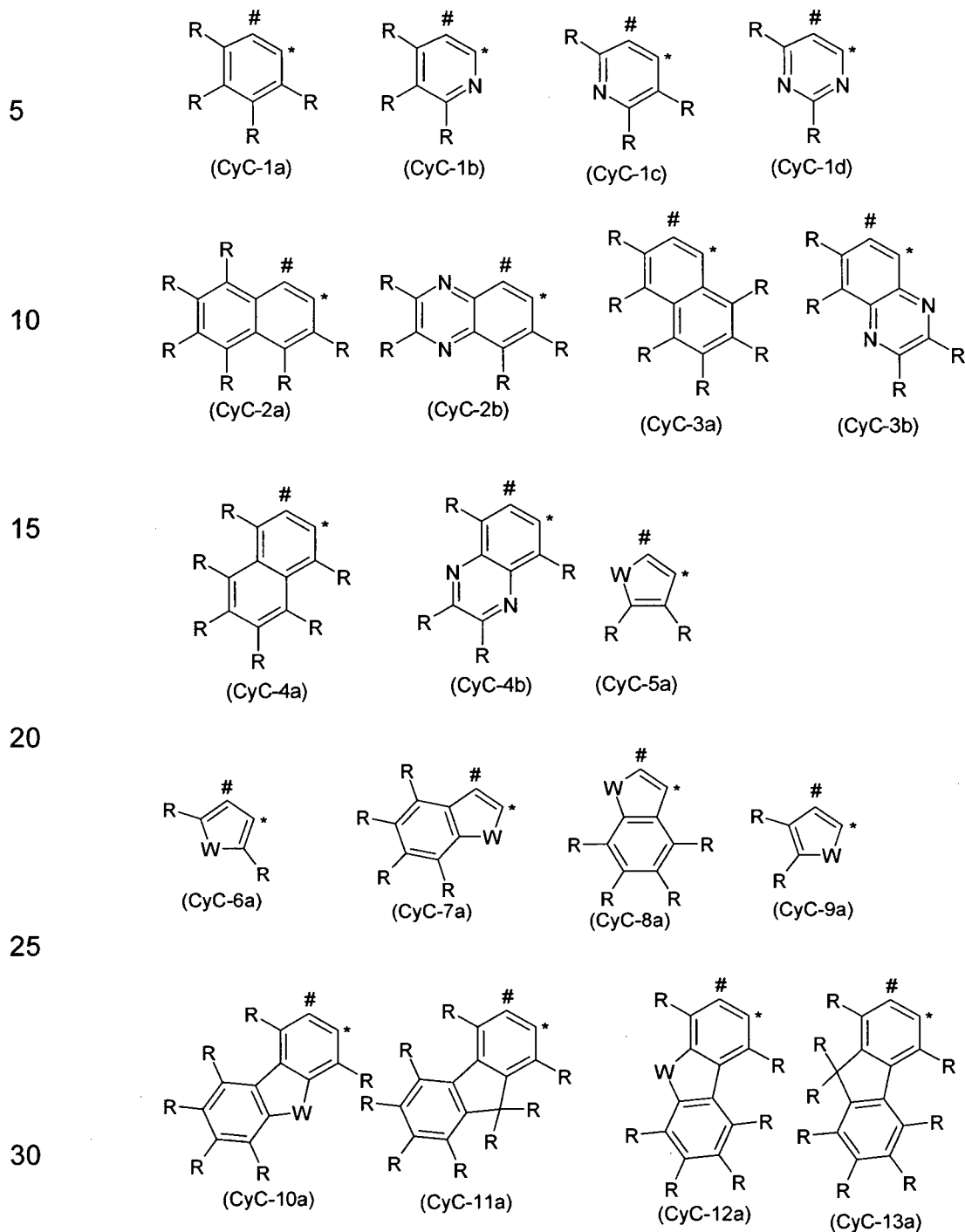
30

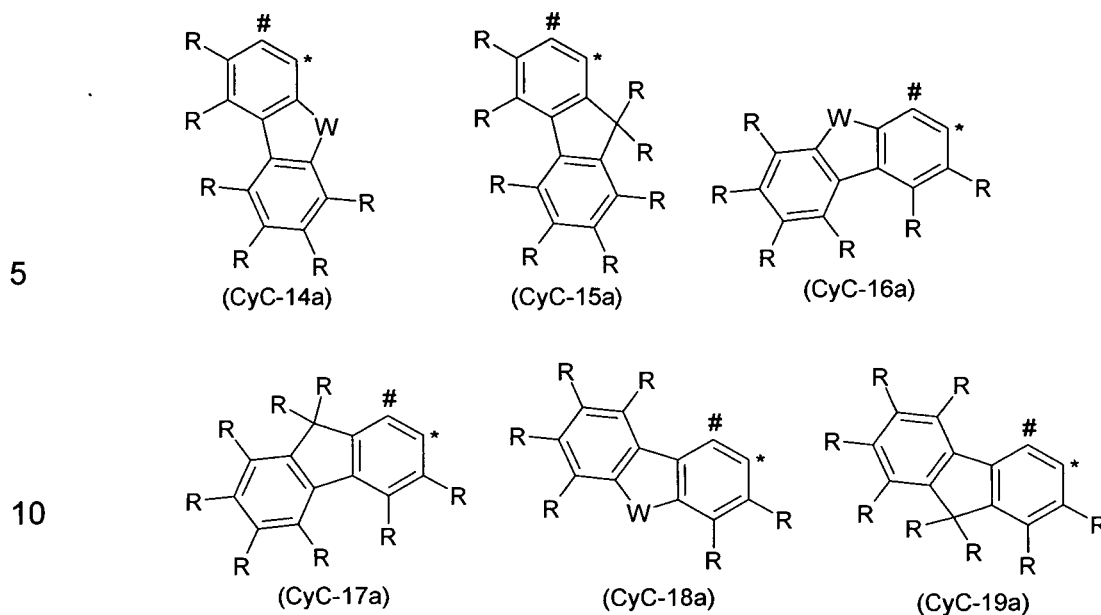
dabei stehen in CyC und/oder in CyD zwei benachbarte Gruppen X für CR und bilden zusammen mit den Resten R, die an diese Kohlenstoffatome gebunden sind, eine Gruppe der Formel (3).

35

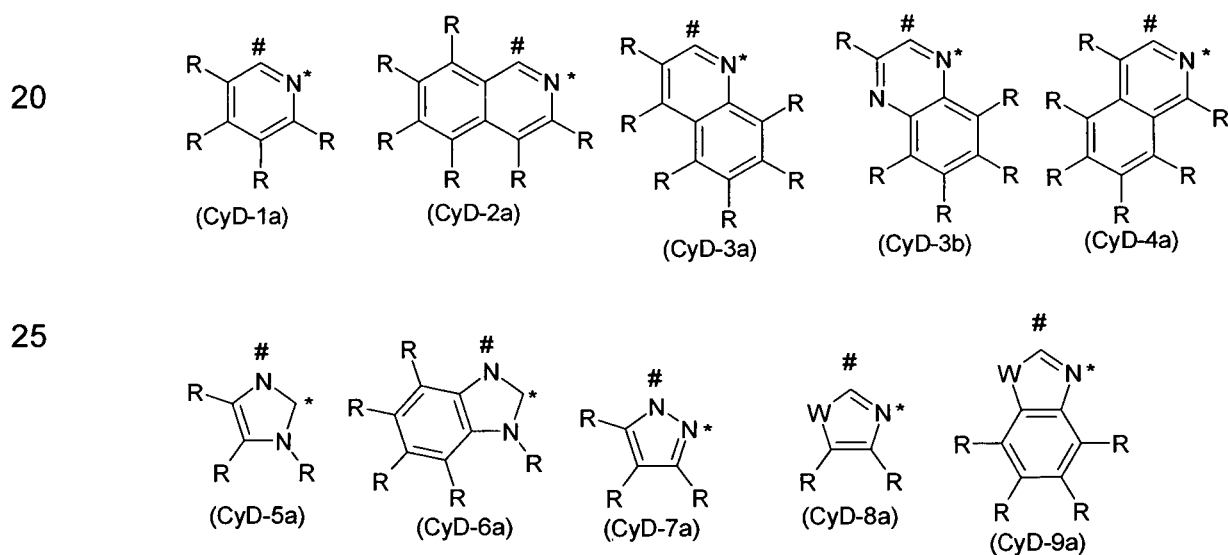
- Verbindung Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe CyC ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyC-1a) bis (CyC-19a), wobei die Gruppe CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an M koordiniert,

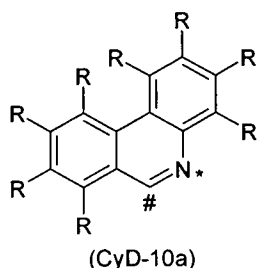
zeichneten Position an CyD bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an M koordiniert,





15 und dass die Gruppe CyD ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (CyD-1a) bis (CyD-10a), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an M koordiniert,





5

wobei die verwendeten Symbole die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Bedeutungen aufweisen und in mindestens einer der Gruppen CyC und/oder CyD zwei benachbarte Reste R zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie binden, einen Ring der Formel (3) aufspannen.

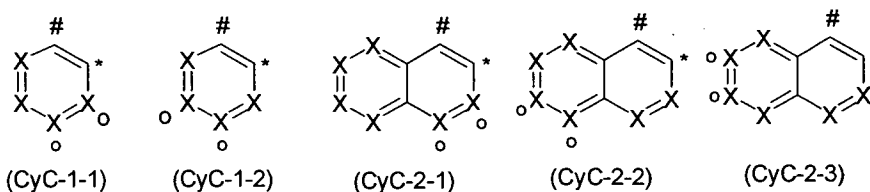
10

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L entweder genau eine Gruppe der Formel (3) enthält oder dass er zwei Gruppen der Formel (3) enthält, von denen eine an CyC und die andere an CyD gebunden ist.

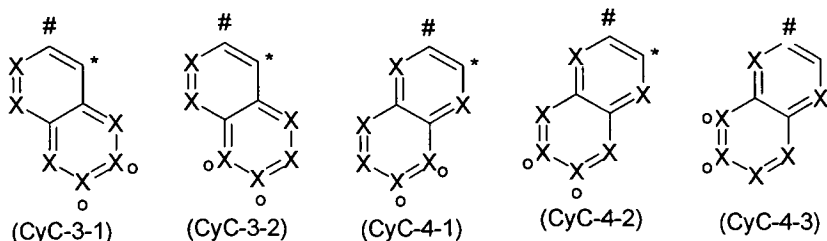
15

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass CyC ausgewählt ist aus den Gruppen (CyC-1-1) bis (CyC-19-1) und/oder dass CyD ausgewählt ist aus den Gruppen (CyD-1-1) bis (CyD-10-1),

20

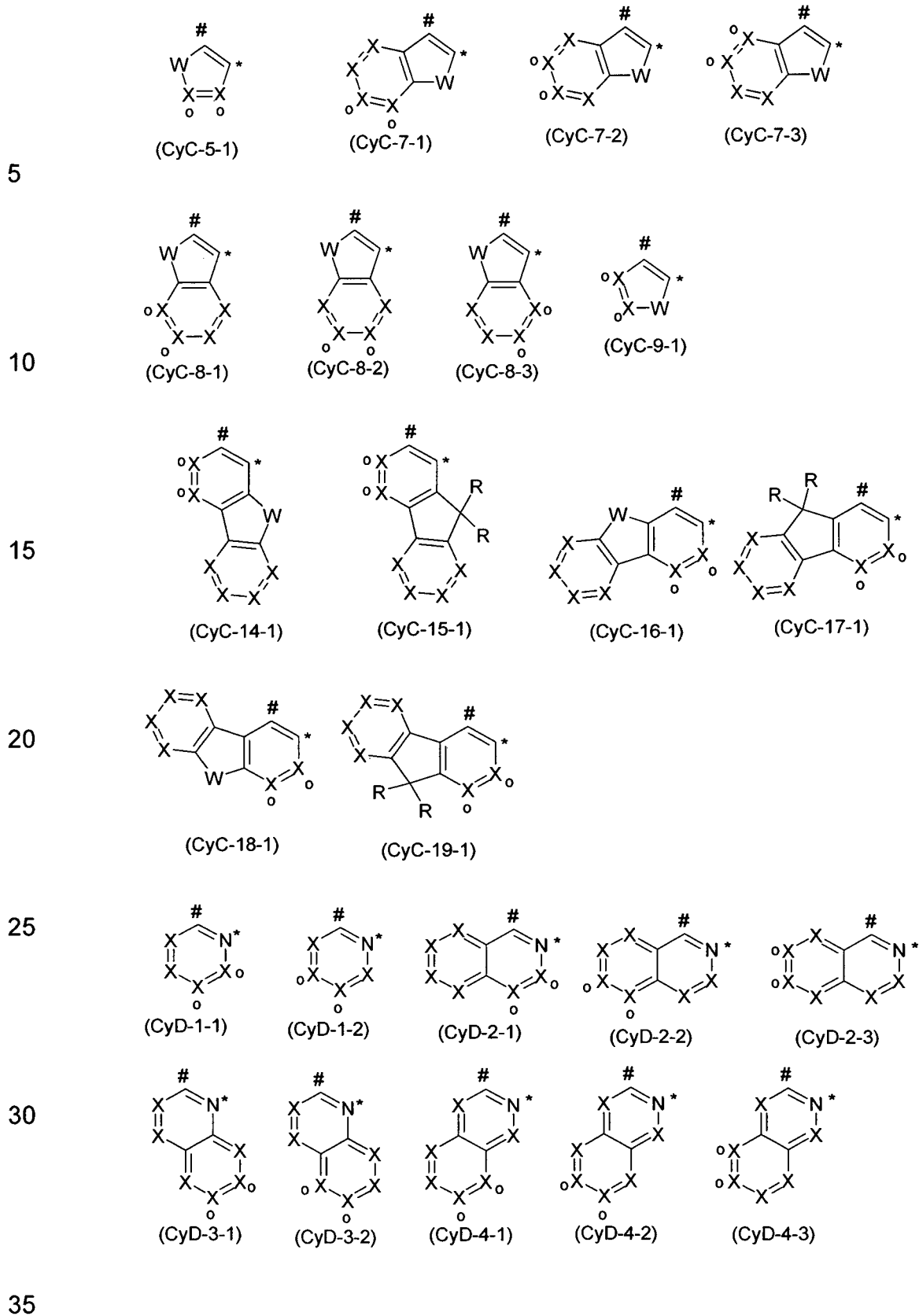


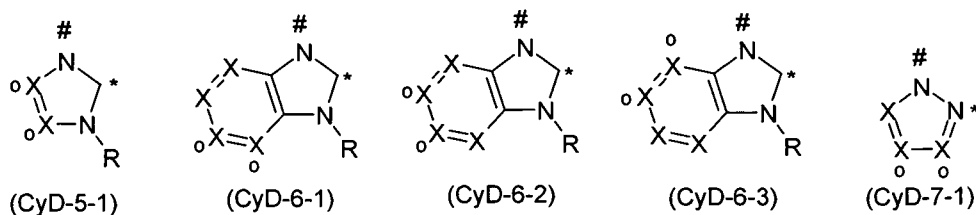
25



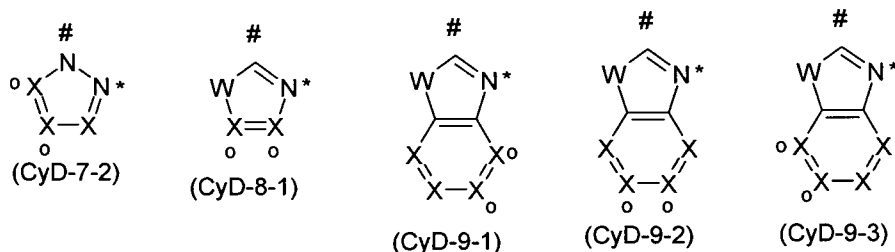
30

35

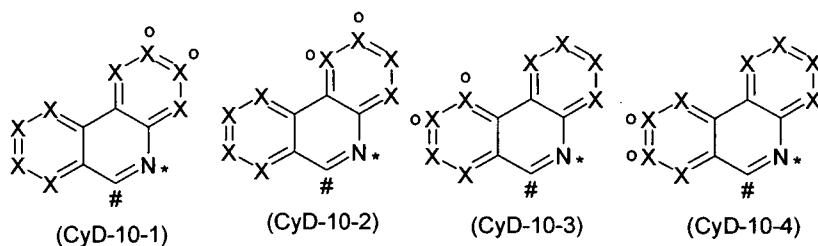




5



10



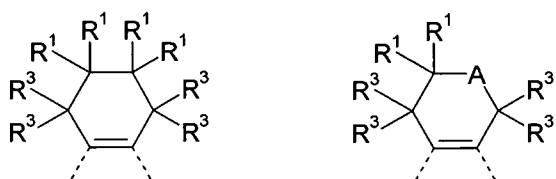
15

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Bedeutungen aufweisen und ^o jeweils die Positionen kennzeichnet, die für CR stehen, wobei die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Ring der Formel (3) aufspannen.

20

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (3) für p = 2 ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (4-A) und (4-B) und für p = 3 ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (5-A), (5-B) und (5-C),

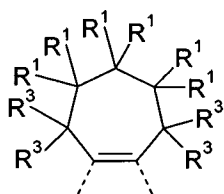
25



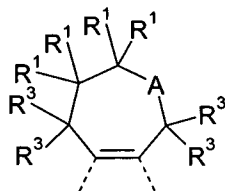
Formel (4-A)

Formel (4-B)

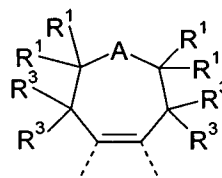
35



Formel (5-A)



Formel (5-B)



Formel (5-C)

5

wobei R¹ und R³ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und A für O oder NR³ steht.

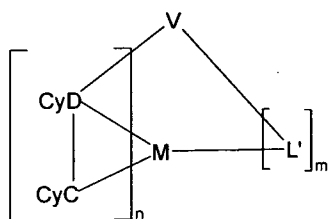
10

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ in Formel (3), (4-A), (4-B), (5-A), (5-B) und (5-C) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere benachbarte Reste R¹ miteinander ein aliphatisches Ring-system bilden können.

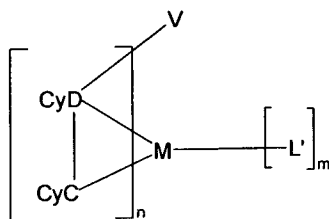
15

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (6) bis (11),

20

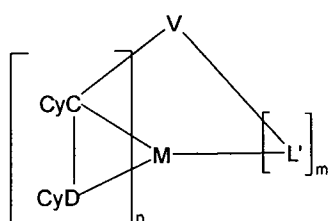


Formel (6)

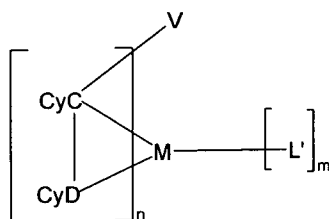


Formel (7)

25



Formel (8)

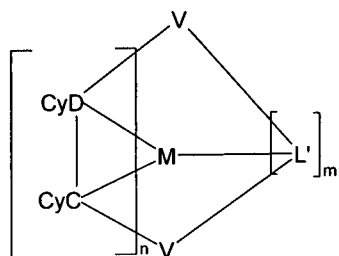


Formel (9)

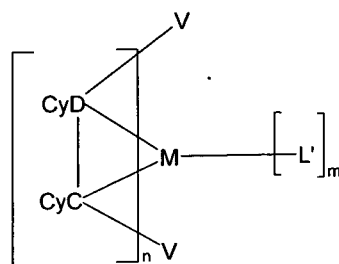
30

35

5



Formel (10)



Formel (11)

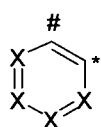
10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und V eine Einfachbindung oder eine verbrückende Einheit, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus darstellt, die die Teilliganden L miteinander oder L mit L' miteinander kovalent verbindet.

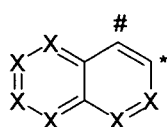
15

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass L' ein monoanionischer bidentater Ligand ist, der über ein neutrales Stickstoffatom und ein negativ geladenes Kohlenstoffatom oder über ein neutrales Kohlenstoffatom und ein negativ geladenes Kohlenstoffatom an M bindet, insbesondere ausgewählt aus einer Kombination aus zwei Gruppen der Formeln (27) bis (50),

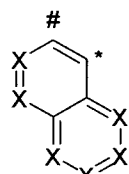
20



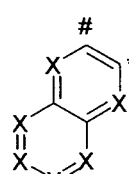
Formel (27)



Formel (28)

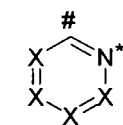


Formel (29)

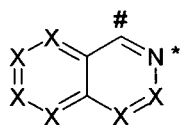


Formel (30)

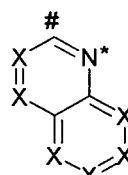
25



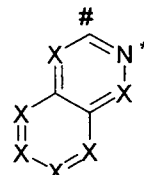
Formel (31)



Formel (32)



Formel (33)

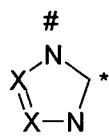


Formel (34)

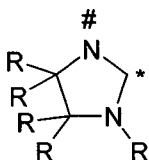
30

35

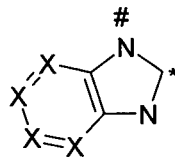
- 222 -



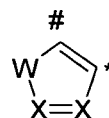
Formel (35)



Formel (36)

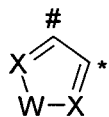


Formel (37)

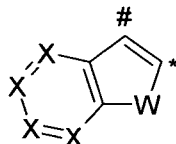


Formel (38)

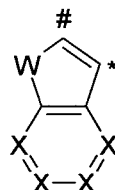
5



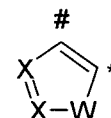
Formel (39)



Formel (40)

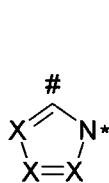


Formel (41)

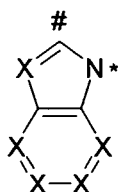


Formel (42)

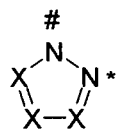
10



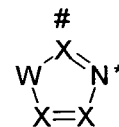
Formel (43)



Formel (44)

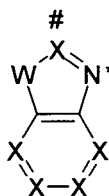


Formel (45)

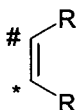


Formel (46)

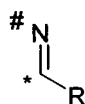
15



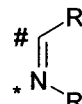
Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)



Formel (50)

20

25

wobei zwei Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden und der durch * gekennzeichneten Position an M koordinieren; W hat die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen; X steht bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N; R hat dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 1 beschrieben, wobei hier auch zwei Reste R, die an zwei unterschiedlichen Cyclen der Formeln (27) bis (59) gebunden sind, miteinander auch ein aromatisches Ringsystem bilden können.

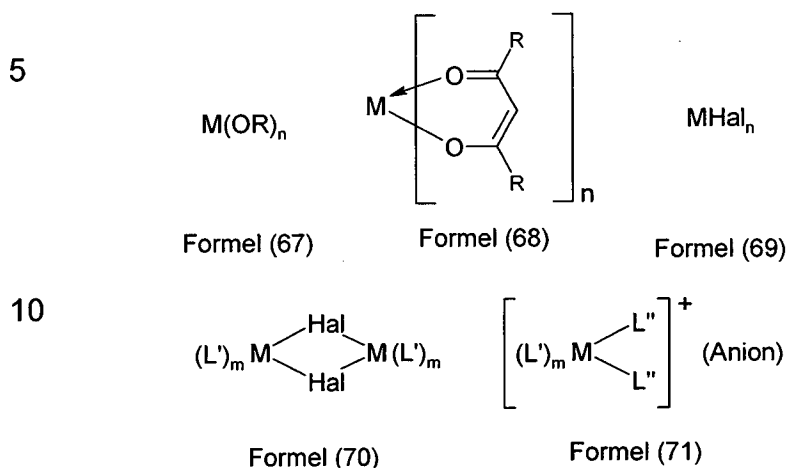
30

35

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch Umsetzung des freien Liganden L und gegebenenfalls L' mit Metallalkoholaten der Formel (67), mit

- 223 -

Metallketoketonaten der Formel (68), mit Metallhalogeniden der Formel (69), mit dimeren Metallkomplexen der Formel (70) oder mit Metallkomplexen der Formel (71),



15 oder mit Metallverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen,

wobei die Symbole M, m, n und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, Hal = F, Cl, Br oder I ist, L'' für einen Alkohol oder ein Nitril steht und (Anion) ein nicht-kordinierendes Anion ist;

20

11. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein oder mehrere Bindungen der Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.
- 25
12. Formulierung, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11 und mindestens eine weitere Verbindung, insbesondere ein Lösemittel.
- 30
13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eines Polymers, Oligomers oder Dendrimers nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung oder zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse.
- 35

14. Elektronische Vorrichtung, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden, enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11.
15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder das Polymer, Oligomer oder Dendrimer nach Anspruch 11 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.
16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die emittierende Schicht ein oder mehrere Matrixmaterialien enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ketonen, Phosphin-oxiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Triarylaminen, Carbazolen, Indolocarbazolen, Indenocarbazolen, Azacarbazolen, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Diazasilolen, Diazaphospholen, Triazininen, Zinkkomplexen, Dibenzofuranen oder verbrückten Carbazolen.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06 H01L51/00 H05B33/10 C07F15/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K H01L H05B 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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2011, STOESSEL, PHILIPP ET AL: "Transition metal cyclometalated 2-arylbenzimidazole complexes as blue phosphorescent materials for organic light-emitting devices", XP002736158, retrieved from STN Database accession no. 2011:1654765 abstract & WO 2011/157339 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; HEIL HOLGER [DE]; JOOST) 22 December 2011 (2011-12-22) ----- -/--	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 February 2015	Date of mailing of the international search report 13/03/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000043

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 16 January 2014 (2014-01-16), STOESEL, PHILIPP ET AL: "Metal complexes with heterocyclic ligands and their preparation and use in electronic devices", XP002736159, retrieved from STN Database accession no. 2014:71438 abstract & WO 2014/008982 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 16 January 2014 (2014-01-16)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2009, LEE, KUM HEE ET AL: "Highly efficient green-emitting electrophosphorescent iridium complexes with enhanced steric hindrance", XP002736160, retrieved from STN Database accession no. 2009:1268195 abstract & LEE, KUM HEE ET AL: "Highly efficient green-emitting electrophosphorescent iridium complexes with enhanced steric hindrance", JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY , 9(12), 7099-7103 CODEN: JNNOAR; ISSN: 1533-4880, 2009, XP8175036, DOI: 10.1166/JNN.2009.1659 10.1166/JNN.2009.1659</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
X,P	<p>WO 2014/094962 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 26 June 2014 (2014-06-26) page 26, line 5 claims 1-14</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
X,P	<p>WO 2014/094960 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 26 June 2014 (2014-06-26) claim 10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014094962 A2	26-06-2014	TW 201437324 A WO 2014094962 A2	01-10-2014 26-06-2014
WO 2014094960 A1	26-06-2014	TW 201439098 A WO 2014094960 A1	16-10-2014 26-06-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H01L51/00 H05B33/10 C07F15/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H01L H05B C07F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2011, STOESSEL, PHILIPP ET AL: "Transition metal cyclometalated 2-arylbenzimidazole complexes as blue phosphorescent materials for organic light-emitting devices", XP002736158, gefunden im STN Database accession no. 2011:1654765 Zusammenfassung & WO 2011/157339 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; HEIL HOLGER [DE]; JOOST) 22. Dezember 2011 (2011-12-22) ----- -/--</p>	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
24. Februar 2015	13/03/2015	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Eberhard, Michael	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 16. Januar 2014 (2014-01-16), STOESSEL, PHILIPP ET AL: "Metal complexes with heterocyclic ligands and their preparation and use in electronic devices", XP002736159, gefunden im STN Database accession no. 2014:71438 Zusammenfassung & WO 2014/008982 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 16. Januar 2014 (2014-01-16)</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2009, LEE, KUM HEE ET AL: "Highly efficient green-emitting electrophosphorescent iridium complexes with enhanced steric hindrance", XP002736160, gefunden im STN Database accession no. 2009:1268195 Zusammenfassung & LEE, KUM HEE ET AL: "Highly efficient green-emitting electrophosphorescent iridium complexes with enhanced steric hindrance", JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY , 9(12), 7099-7103 CODEN: JNNOAR; ISSN: 1533-4880, 2009, XP8175036, DOI: 10.1166/JNN.2009.1659 10.1166/JNN.2009.1659</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
X,P	<p>WO 2014/094962 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 26. Juni 2014 (2014-06-26) Seite 26, Zeile 5 Ansprüche 1-14</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16
X,P	<p>WO 2014/094960 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 26. Juni 2014 (2014-06-26) Anspruch 10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/000043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014094962 A2	26-06-2014	TW 201437324 A WO 2014094962 A2	01-10-2014 26-06-2014
WO 2014094960 A1	26-06-2014	TW 201439098 A WO 2014094960 A1	16-10-2014 26-06-2014