

(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

01. Februar 2018 (01.02.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2018/019687 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/87 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 17/068290

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Juli 2017 (20.07.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

16180997.5 25. Juli 2016 (25.07.2016) EP

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

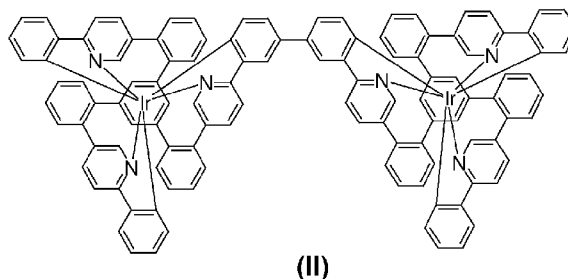
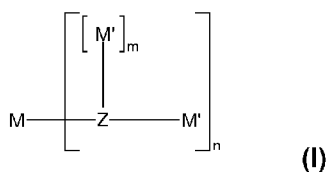
(72) Erfinder: STOESSEL, Philipp; Guentherburgallee 93, 60389 FRANKFURT AM MAIN (DE). EHRENREICH, Christian; Eichbergstrasse 22, 64285 DARMSTADT (DE).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: DINUCLEAR AND OLIGONUCLEAR METAL COMPLEXES CONTAINING TRIPODAL BIDENTATE PART LIGANDS AND THEIR USE IN ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung: DI- UND OLIGONUKLEARE METALLKOMPLEXE MIT TRIPODALEN BIDENTATEN TEILLIGANDEN SOWIE DEREN VERWENDUNG IN ELEKTRONISCHEN VORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The present invention relates to dinuclear and oligonuclear metal complexes and electronic devices, in particular organic electroluminescent devices containing said metal complexes.

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2018/019687 A1

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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

**DI- UND OLIGONUKLEARE METALLKOMPLEXE MIT TRIPODALEN
BIDENTATEN TEILLIGANDEN SOWIE DEREN VERWENDUNG IN
ELEKTRONISCHEN VORRICHTUNGEN**

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

5

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) als Triplettmitter vor allem bis- und tris-ortho-metallierte Iridiumkomplexe 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, wobei als Liganden beispielsweise 1- oder 3-Phenylisochinoline, 2-Phenylchinoline oder Phenylcarbene eingesetzt werden.

15

Eine Verbesserung der Stabilität der Komplexe konnte durch die Verwendung polypodaler Liganden erreicht werden, wie beispielsweise in WO 2004/081017 oder US 7,332,232 beschrieben. Auch wenn diese Komplexe Vorteile gegenüber Komplexen zeigen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, deren einzelne Liganden jedoch nicht polypodal verbrückt sind, gibt es auch noch Verbesserungsbedarf. So sind auch bei Komplexen mit polypodalen Liganden noch Verbesserungen in Bezug auf die Eigenschaften bei Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere in Bezug auf Effizienz, Spannung und/oder Lebensdauer, wünschenswert.

20

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist 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 und/oder Lebensdauer zeigen.

30

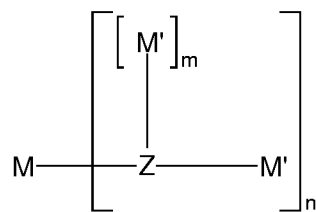
Überraschend wurde gefunden, dass bi- und oligonukleare Iridiumkomplexe, in denen zwei oder mehr Metallkomplexe, von denen mindestens

35

- 2 -

einer ein Iridiumkomplex mit einem hexadentaten tripodalen Liganden ist, über einen Linker miteinander verknüpft sind, diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Komplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind der Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese Komplexe zeigen gute Effizienz und Löslichkeit, sowie schmale Emissionsspektren.

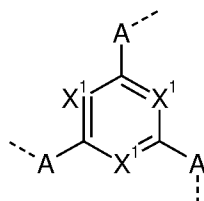
Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung gemäß der folgenden Formel (1),



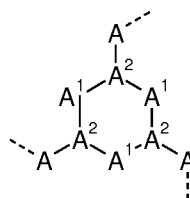
Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ein Iridiumkomplex enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei bidentate Teilliganden an ein Iridiumatom koordinieren und die drei bidentaten Teilliganden, die gleich oder verschieden sein können, über eine Brücke der folgenden Formel (2) oder Formel (3) verknüpft sind,



Formel (2)



Formel (3)

wobei die gestrichelte Bindung die Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt und weiterhin gilt:

- 3 -

X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

A^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R)_2$ oder O;

5 A^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, $P(=O)$, B oder SiR, mit der Maßgabe, dass für $A^2 = P(=O)$, B oder SiR das Symbol A^1 für O steht und das Symbol A, das an dieses A^2 gebunden ist, nicht für $-C(=O)-NR'$ oder $-C(=O)-O-$ steht;

10 A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-CR=CR-$, $-C(=O)-NR'$, $-C(=O)-O-$ oder eine Gruppe der folgenden Formel (4),



Formel (4)

20 wobei die gestrichelte Bindung die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt und * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (4) mit der zentralen cyclischen Gruppe darstellt, also der Gruppe, die explizit in Formel (2) bzw. (3) aufgeführt ist;

25 X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für NR, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht, und die verbleibenden X^2 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für
30 CR oder N, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht, so dass ein Fünfring entsteht; mit der Maßgabe, dass maximal zwei benachbarte Gruppen X^2 für N stehen;

35 X^3 ist bei jedem Auftreten C oder eine Gruppe X^3 steht für N und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus steht für C; mit der Maßgabe, dass zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für

- 4 -

CR oder N stehen, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht;

5 dabei können die drei bidentaten Teilliganden außer durch die Brücke der Formel (2) oder (3) auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein;

10 M' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden M oder ein Iridium-komplex, in dem drei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren, oder ein Platin-komplex, in dem zwei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, oder ein tetradentater Ligand an ein Platinatom koordinieren;

15 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 gerad-kettige 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, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, C=O, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring-system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-atomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

30

35 R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine gerad-kettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann

- 5 -

und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R¹)₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

5

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², 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, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R²)₂, C=O, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;

10

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

15

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein Linker, der zwei oder mehrere Komplexe M und M_{IT} miteinander kovalent verknüpft;

20

n ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

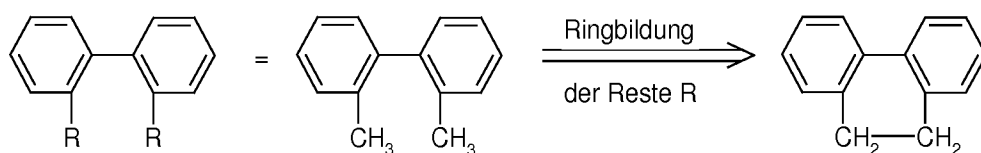
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4.

35

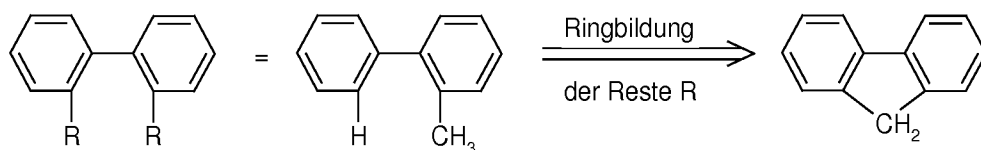
- 6 -

Wenn zwei Reste R bzw. R¹ miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch, aromatisch oder heteroaromatisch sein. Dabei können die Reste, die miteinander ein Ringsystem bilden, benachbart sein, d.h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind, oder sie können weiter voneinander entfernt sein. So ist beispielsweise auch die Ringbildung eines Restes R, der an einer Gruppe A gebunden ist, mit einem Rest R, der an der Gruppe X¹ gebunden ist, möglich. Wenn eine solche Ringbildung zwischen einem Rest R, der an einer Gruppe A gebunden ist, mit einem Rest R, der an der Gruppe X¹ gebunden ist, erfolgt, so erfolgt diese Ringbildung bevorzugt durch eine Gruppe mit drei Brückenatomen, bevorzugt mit drei Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt durch eine Gruppe -(CR₂)₃.

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht.

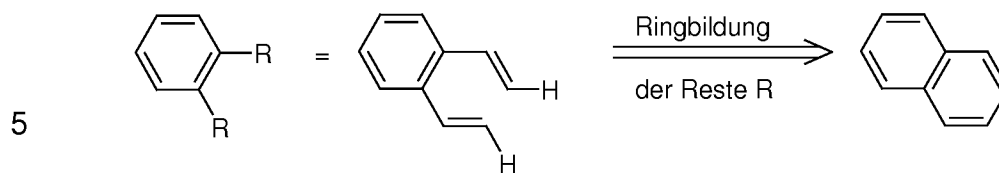


Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:



- 7 -

Die Bildung eines aromatischen Ringsystems soll durch das folgende Schema verdeutlicht werden:



10 Dabei kann die Ringbildung an Resten erfolgen, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome gebunden sind, oder an Resten, die an weiter entfernt liegende Kohlenstoffatome gebunden sind. Bevorzugt ist eine solche Ringbildung bei Resten, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome oder an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

15 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

20 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.

25 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 40 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 ver-

30 standen 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

35

- 8 -

eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, 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, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

10

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

15

im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-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

35

oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Ci- bis C₂₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

5

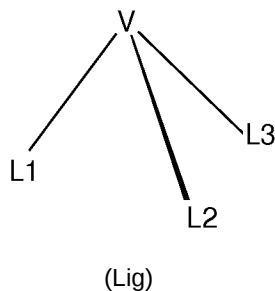
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, 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, Dihdropyren, Tetrahydropyren, eis- oder trans-Indenofluoren, eis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, eis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, 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, Benzo-thiazol, 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, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, 30 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-Thiadiazol, 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.

35

- 10 -

Der Linker Z kann an den Metallkomplex M entweder an die Gruppe der Formel (2) bzw. (3) gebunden sein oder an einen der Teilliganden.

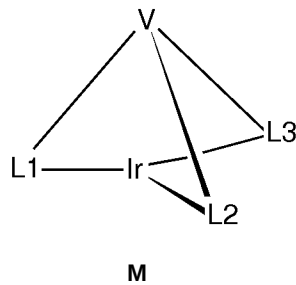
Bei dem Liganden des Metallkomplexes M handelt es sich erfindungsgemäß um einen hexadentaten, tripodalen Liganden mit drei bidentaten Teilliganden. Die Struktur der hexadentaten, tripodalen Liganden kann schematisch durch die folgende Formel (Lig) dargestellt werden:



wobei V die Brücke gemäß Formel (2) oder (3) darstellt und L1, L2 und L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils bidentate Teilliganden darstellen. Dabei bedeutet bidentat, dass der jeweilige Teilligand im Komplex M über zwei Koordinationsstellen an das Iridium koordiniert bzw. bindet. Tripodal bedeutet, dass der Ligand (Lig) drei Teilliganden aufweist, die an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (2) oder (3) gebunden sind. Da der Ligand drei bidentate Teilliganden aufweist, ergibt sich insgesamt ein hexadentater Ligand, also ein Ligand, der über sechs Koordinationsstellen an das Iridium koordiniert bzw. bindet. Der Begriff „bidentater Teilligand“ bedeutet im Sinne dieser Anmeldung, dass es sich bei dieser Einheit um einen bidentaten Liganden handeln würde, wenn die Brücke der Formel (2) bzw. (3) und der Linker Z nicht vorhanden wären. Durch die formale Abstraktion eines Wasserstoffatoms an diesem bidentaten Liganden und die Anknüpfung an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) und gegebenenfalls an Z ist dieser jedoch kein separater Ligand, sondern ein Teil des so entstehenden hexadentaten Liganden, der mit Z verknüpft ist, so dass hierfür der Begriff „Teilligand“ verwendet wird.

Der mit diesem Liganden der Formel (Lig) gebildete Iridiumkomplex M kann somit schematisch durch die folgende Formel dargestellt werden:

- 11 -



5

10

wobei V die Brücke gemäß Formel (2) oder (3) darstellt und L₁, L₂ und L₃ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils bidentate Teilliganden darstellen. Der Linker Z kann dabei entweder an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) binden oder an einen oder mehrere der Teilliganden L₁, L₂ oder L₃.

15

Die Bindung des Liganden an das Iridium kann sowohl eine Koordinationsbindung als auch eine kovalente Bindung sein bzw. der kovalente Anteil an der Bindung kann je nach Ligand variieren. Wenn hier die Rede davon ist, dass der Ligand bzw. der Teilligand an das Iridium koordiniert oder bindet, so bezeichnet dies im Sinne der vorliegenden Anmeldung jede Art der Bindung des Liganden bzw. Teilliganden an das Iridium, unabhängig vom kovalenten Anteil der Bindung.

20

25

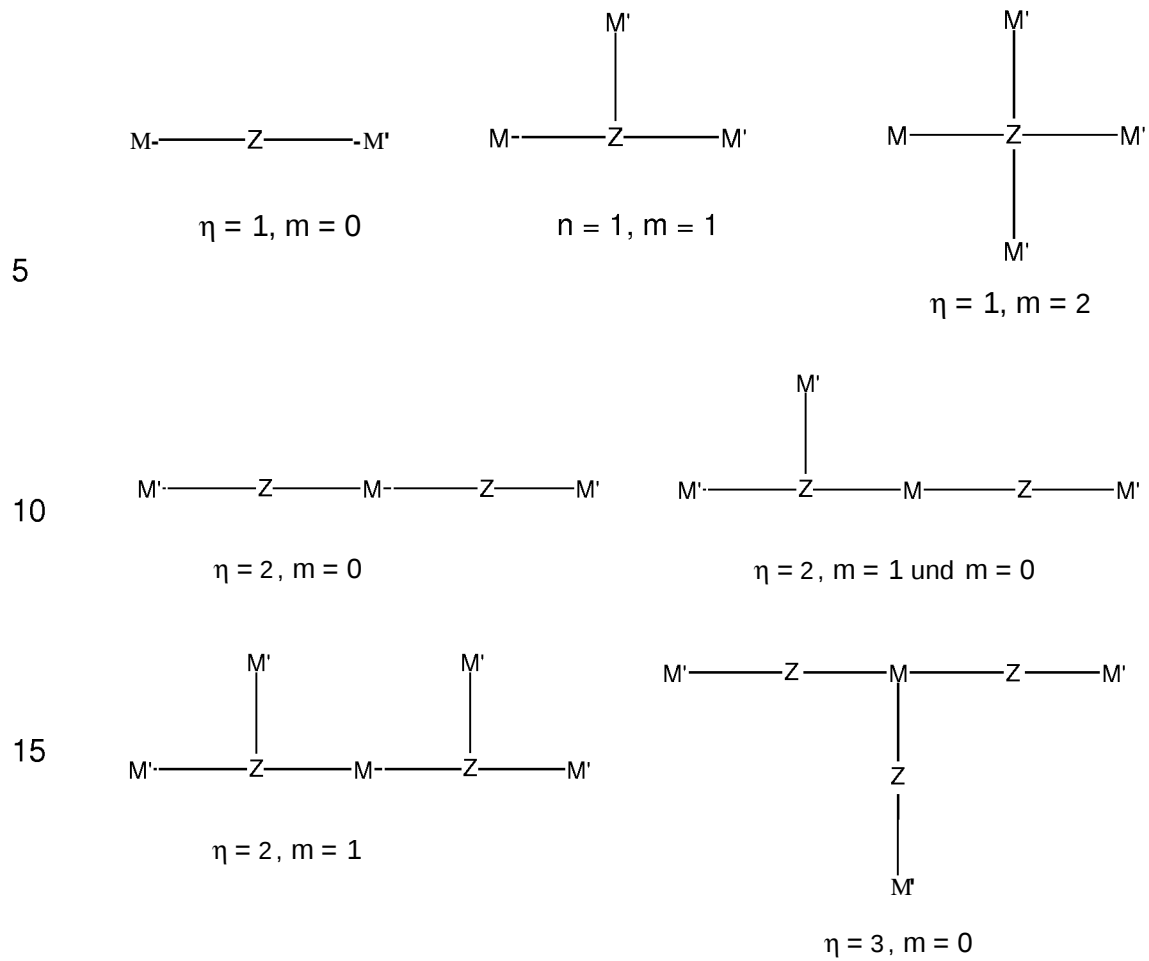
Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dabei ist es bevorzugt, wenn M, _{IVT} sowie der Linker Z nicht geladen ist. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladungen der drei bidentaten Teilliganden so gewählt werden, dass sie die Ladung des komplexierten Iridiumatoms kompensieren. Bevorzugt ist jeder der drei bidentaten Teilliganden einfach negativ geladen, so dass die drei Teilliganden die Ladung des Ir(III) kompensieren.

30

Je nach Wahl der Indizes n und m können verschiedene bi- und oligonukleare Verbindungen gebildet werden, wie nachfolgend für einige Kombinationen von n und m schematisch ausgeführt:

35

- 12 -



dabei weisen die Symbole die oben genannten Bedeutungen auf. Ganz analog lassen sich weitere oligonukleare Komplexe aus weiteren Kombinationen der Indizes n und m bilden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $n = 1$ oder 2 und $m = 0$ oder 1 . In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist $n = 1$ und $m = 0$.

30 Nachfolgend werden die bevorzugten Ausführungsformen für Z beschrieben. Wie oben beschrieben, steht Z für eine Einfachbindung oder einen Linker. Wenn $m = 0$ ist, steht Z für eine Einfachbindung oder eine bivalente Gruppe. Wenn $m = 1$ ist, steht Z für eine trivalente Gruppe. Wenn $m = 2$ ist, steht Z für eine tetravalente Gruppe.

35

- 13 -

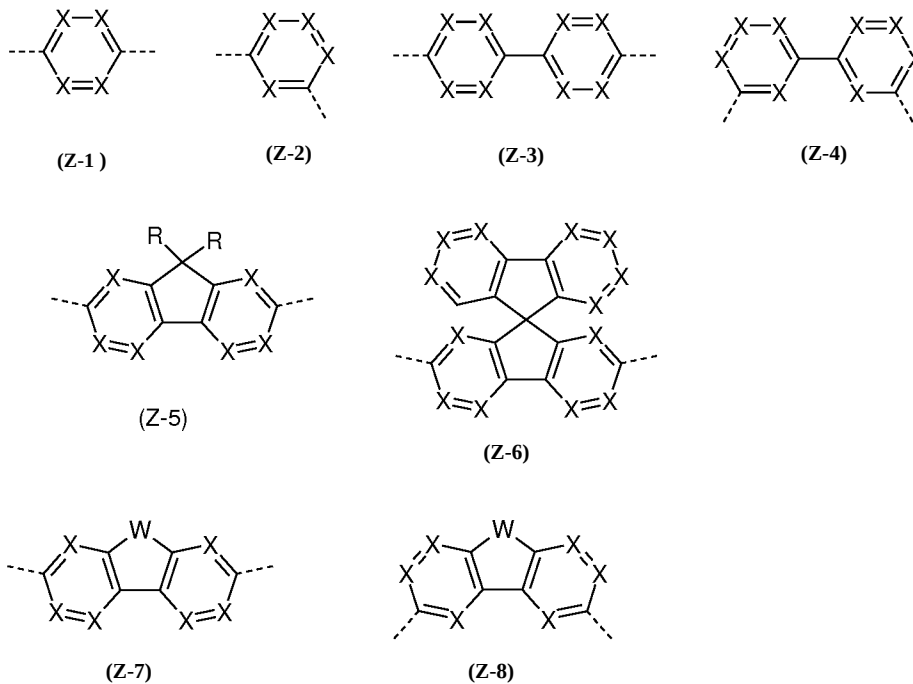
Bevorzugt ist Z ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung, einer Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, einer Gruppe -Ar-Alkylen-, einer Gruppe -Alkylen-Ar-Alkylen-, einer Gruppe -Ar-[Alkylen-Ar]_p- mit $p = 1, 2$ oder 3 . Dabei steht Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, und Alkylen für eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können. Dabei kann die Alkylengruppe geradkettig sein bzw. eine Alkylengruppe mit drei oder mehr C-Atomen kann auch verzweigt oder cyclisch sein. Weiterhin kann Z auch ein Oligomer oder Polymer sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Bevorzugte aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme sind die Gruppen der folgenden Formeln (Z-1) bis (Z-8),

30

35

- 14 -



15 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe andeuten, R die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

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

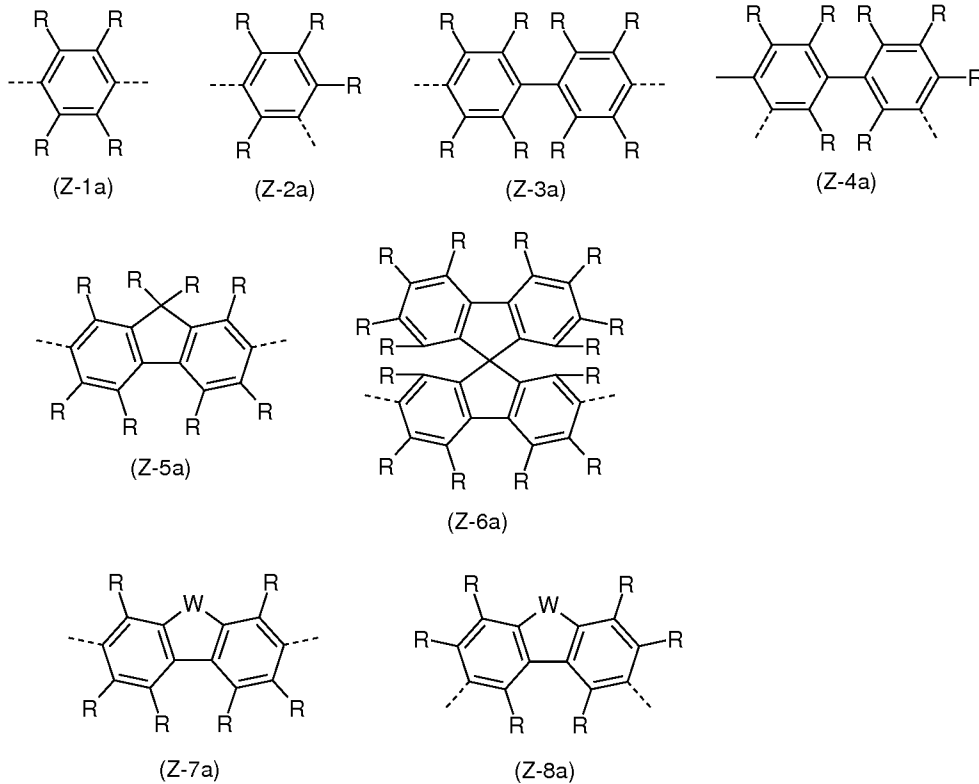
20 W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR, O oder S.

Wenn Z für eine Gruppe -Ar-Alkylen-, eine Gruppe -Alkylen-Ar-Alkylen- oder eine Gruppe -Ar-[Alkylen-Ar]_p- steht, ist Ar in diesen Gruppen auch gleich oder verschieden bei jedem Auftreten bevorzugt ausgewählt aus den oben abgebildeten Formeln (Z-1) bis (Z-8).

Bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder der Formeln (Z-1) bis (Z-8), besonders bevorzugt maximal ein Symbol X pro Gruppe Z, für N, und die anderen Symbole X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR. Besonders bevorzugt sind daher die Gruppen Z der folgenden Formeln (Z-1 a) bis (Z-8a),

35

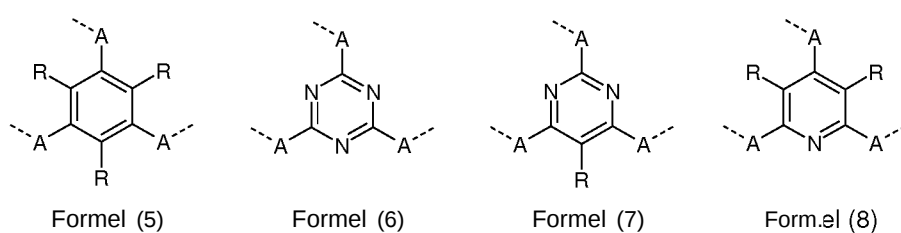
- 15 -



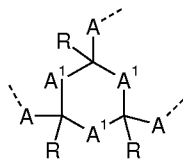
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Nachfolgend werden die bevorzugten Ausführungsformen für den Iridiumkomplex M beschrieben. Zunächst werden bevorzugte Ausführungsformen der Brücke der Formel (2) bzw. (3), die die drei bidentaten Teilliganden verknüpft, ausgeführt.

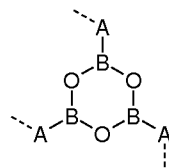
Geeignete Ausführungsformen der Gruppe der Formel (2) sind die Strukturen der folgenden Formeln (5) bis (8), und geeignete Ausführungsformen der Gruppe der Formel (3) sind die Strukturen der folgenden Formeln (9) bis (13),



- 16 -

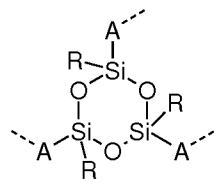


Formel (9)

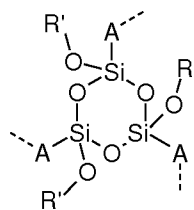


Formel (10)

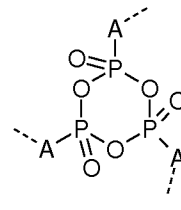
5



Formel (11)



Formel (12)



Formel (13)

10

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Für bevorzugte Reste R in Formeln (5) bis (13) gilt:

15

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, 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 R¹ substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

20

25

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, 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 R² substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;

30

35

- 17 -

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

5 Für besonders bevorzugte Reste R in Formeln (5) bis (13) gilt:

10 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

15 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

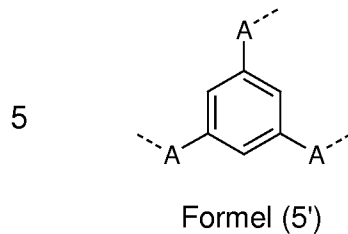
20 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X^1 in der Gruppe der Formel (2) für CR, so dass der zentrale trivalente Cyclus der Formel (2) ein Benzol darstellt. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X^1 für CH. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X^1 für ein Stickstoffatom, so dass der zentrale trivalente Cyclus der Formel (2) ein Triazin darstellt. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (2) sind somit die Strukturen der oben

35

- 18 -

abgebildeten Formeln (5) und (6). Besonders bevorzugt ist die Struktur der Formel (5) eine Struktur der folgenden Formel (5'),



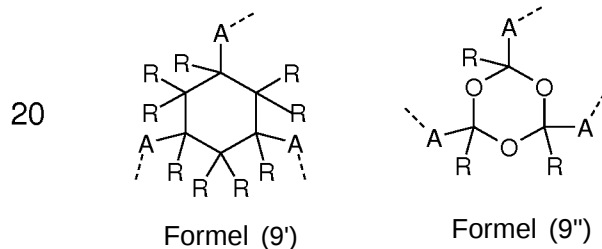
wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen A^2 in der Gruppe der Formel (3) für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen A^2 für CH. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (3) sind somit die Strukturen der oben abgebildeten Formel (9).

15

Besonders bevorzugt ist die Struktur der Formel (9) eine Struktur der folgenden Formel (9') oder (9''),



25

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und R bevorzugt für H steht. Dabei ist die Gruppe der Formel (9') besonders bevorzugt.

30

Wenn A^2 für CR steht, insbesondere wenn alle A^2 für CR stehen, ganz besonders wenn zusätzlich 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 3, der A^1 für CR₂ stehen, können die Reste R an A^2 abhängig von der Konfiguration unterschiedliche Positionen einnehmen. Bevorzugt sind dabei kleine Reste R wie H oder D. Bevorzugt ist, dass sie entweder alle weg vom Metall gerichtet sind (apical) oder alle nach innen zum Metall hin gerichtet sind (endohedral). Dies ist nachfolgend am Beispiel eines Komplexes mit Esterbrücken veranschaulicht. Es gilt in gleicher Weise für ortho-Arylen-,

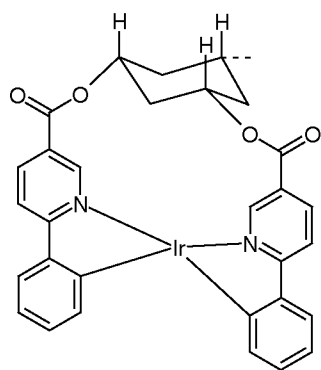
35

- 19 -

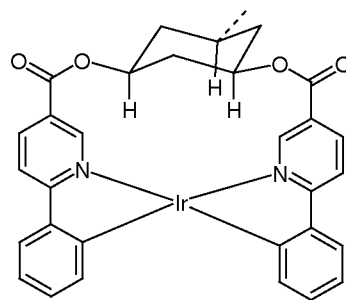
ortho-Heteroarylen-, 1,2-Olefin-, Imin- und Amidbrücken und zwar unabhängig davon, wie die Brücke orientiert ist, d.h. ob die Carbonyl-Gruppe der Ester-/Amid-Brücke bzw. das N-Atom der Iminbrücke an den Cyclohexanring bindet oder an den Aromaten des zweizähligen Teilliganden.

5

10



apical



endohedral

15

Der dritte Teilligand ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, sondern nur durch die gestrichelte Bindung angedeutet. Bevorzugt sind daher Komplexe, welche mindestens eine der beiden Konfigurationen einnehmen können. Dies sind Komplexe, bei welchen alle drei Gruppen A äquatorial am zentralen Ring angeordnet sind.

20

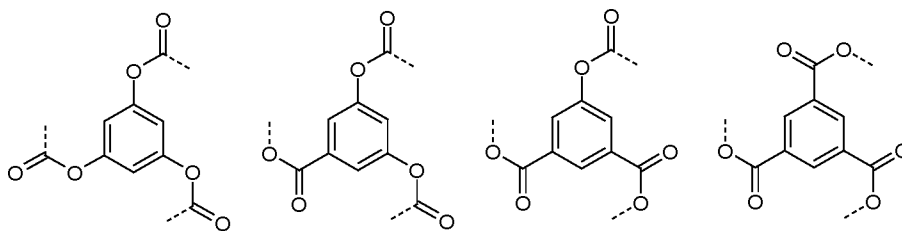
Im Folgenden werden bevorzugte Gruppen A beschrieben, wie sie in den Strukturen der Formeln (2) und (3) sowie (5) bis (13) vorkommen. Die Gruppe A kann gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Alkenylgruppe, eine Amidgruppe, eine Estergruppe oder eine ortho-verknüpfte Arylen- bzw. Heteroarylengruppe der Formel (4) darstellen. Wenn A für eine Alkenylgruppe steht, dann handelt es sich um eine cis-verknüpfte Alkenylgruppe. Bei unsymmetrischen Gruppen A ist jede Orientierung der Gruppen möglich. Dies ist nachfolgend schematisch am Beispiel von $A = -C(=O)-O-$ erläutert. Hieraus ergeben sich die folgenden möglichen Orientierungen von A, die alle von der vorliegenden Erfindung umfasst sind:

25

30

35

- 20 -



5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist A gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NR'-$ oder einer Gruppe der Formel (4). Weiterhin bevorzugt sind zwei Gruppen A gleich und auch gleich substituiert, und die dritte Gruppe A ist von den ersten beiden Gruppen A verschieden, oder alle drei Gruppen A sind gleich und auch gleich substituiert. Bevorzugte Kombinationen für die drei Gruppen A in Formel (2) und (3) und den bevorzugten Ausführungsformen sind:

15

20

A	A	A
Formel (4)	Formel (4)	Formel (4)
$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$
$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$	Formel (4)
$-C(=O)-O-$	Formel (4)	Formel (4)
$-C(=O)-NR'-$	$-C(=O)-NR'-$	$-C(=O)-NR'-$
$-C(=O)-NR'-$	$-C(=O)-NR'-$	Formel (4)
$-C(=O)-NR'-$	Formel (4)	Formel (4)

25

Es ist besonders bevorzugt, wenn alle drei Gruppen A für Gruppen der Formel (4) stehen.

30

35

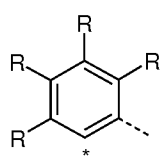
Wenn A für $-C(=O)-NR'-$ steht, dann steht R' bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt steht R' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem

- 21 -

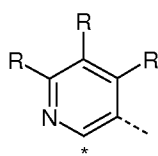
mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (4) beschrieben. Die Gruppe der Formel (4) kann einen heteroaromatischen Fünfring oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Sechsring darstellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe der Formel (4) maximal zwei Heteroatome in der aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheit, besonders bevorzugt maximal ein Heteroatom. Dies schließt nicht aus, dass Substituenten, die gegebenenfalls an dieser Gruppe gebunden sind, auch Heteroatome enthalten können. Weiterhin schließt diese Definition nicht aus, dass durch die Ringbildung von Substituenten kondensierte aromatische oder heteroaromatische Strukturen entstehen, wie beispielsweise Naphthalin, Benzimidazol, etc..

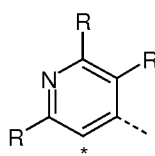
Wenn beide Gruppen X^3 in Formel (4) für Kohlenstoffatome stehen, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (4) die Strukturen der folgenden Formeln (14) bis (30), und wenn eine Gruppe X^3 für ein Kohlenstoffatom und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus für ein Stickstoffatom steht, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (4) die Strukturen der folgenden Formeln (31) bis (38),



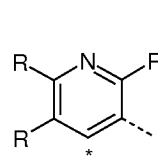
Formel (14)



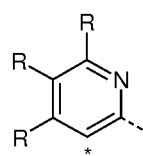
Formel (15)



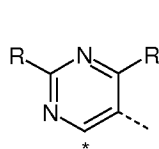
Formel (16)



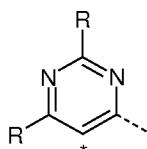
Formel (17)



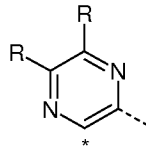
Formel (18)



Formel (19)



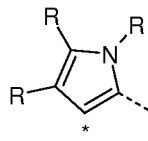
Formel (20)



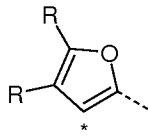
Formel (21)

35

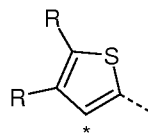
- 22 -



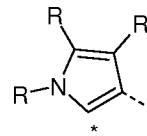
Formel (22)



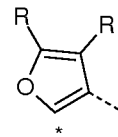
Formel (23)



Formel (24)

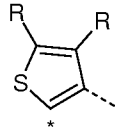


Formel (25)

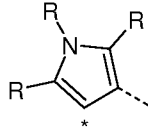


Formel (26)

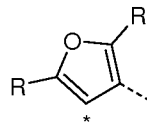
5



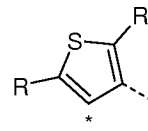
Formel (27)



Formel (28)

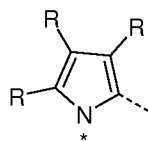


Formel (29)

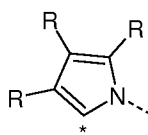


Formel (30)

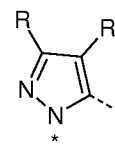
10



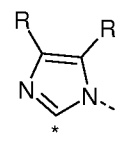
Formel (31)



Formel (32)

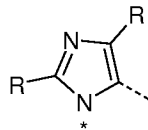


Formel (33)

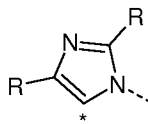


Formel (34)

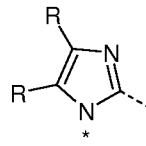
15



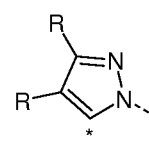
Formel (35)



Formel (36)



Formel (37)



Formel (38)

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

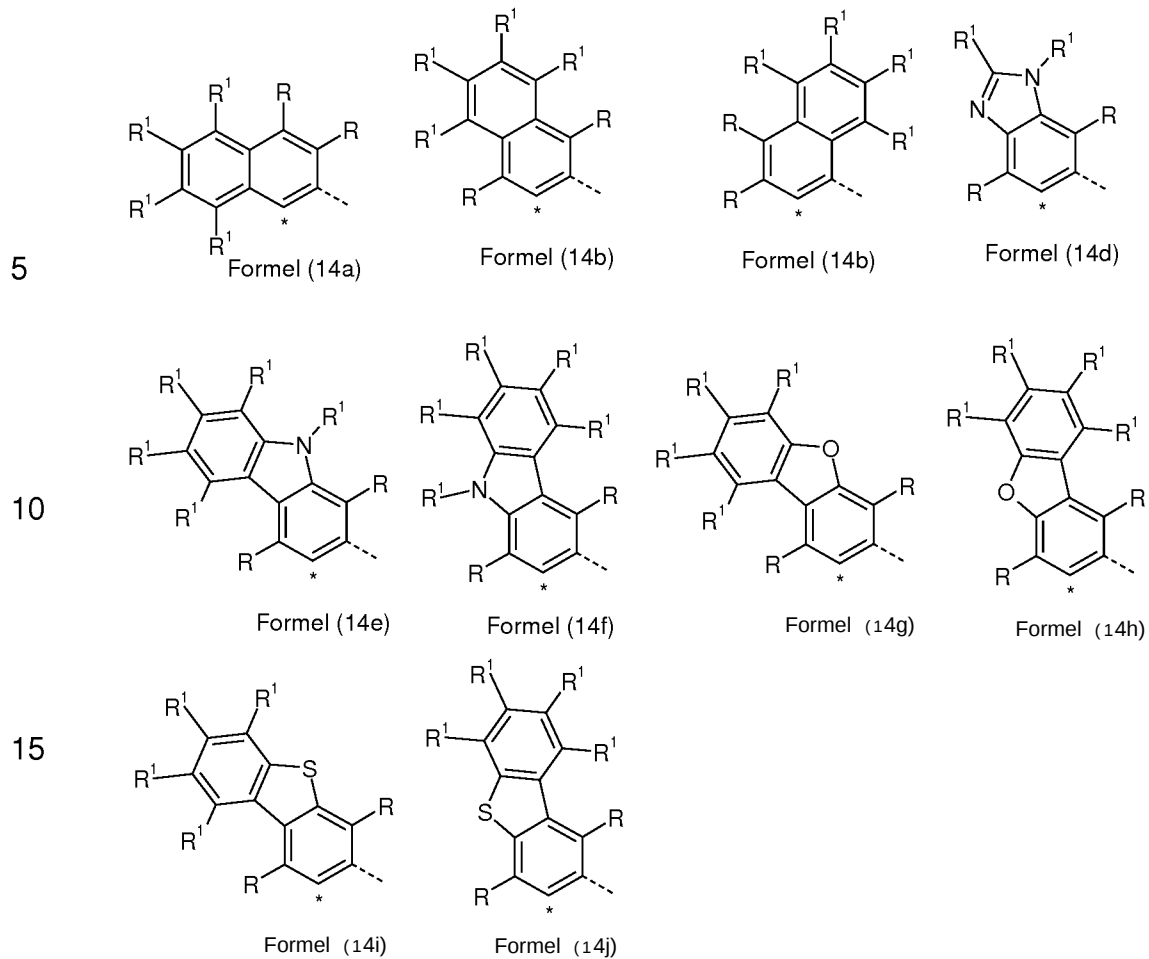
Besonders bevorzugt sind die Sechsring-Aromaten und -Heteroaromaten der oben abgebildeten Formeln (14) bis (18). Ganz besonders bevorzugt ist ortho-Phenylen, also eine Gruppe der oben genannten Formel (14), wobei insbesondere bevorzugt alle $R = H$ sind.

25

Dabei können auch benachbarte Substituenten R miteinander ein Ringsystem bilden, so dass kondensierte Strukturen, auch kondensierte Aryl- und Heteroarylgruppen, wie beispielsweise Naphthalin, Chinolin, Benzimidazol, Carbazol, Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, entstehen können. Eine solche Ringbildung ist im Folgenden schematisch an Gruppen der oben genannten Formel (14) aufgeführt, was beispielsweise zu Gruppen der folgenden Formeln (14a) bis (14j) führen kann:

35

- 23 -

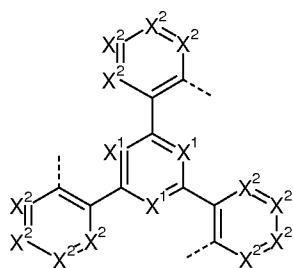


wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

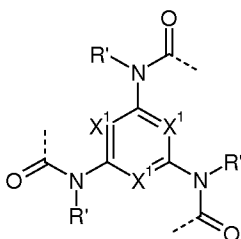
Generell können die ankondensierten Gruppen an jeder Position der Einheit gemäß Formel (4) ankondensiert sein, wie durch die ankondensierte Benzogruppe in den Formeln (14a) bis (14c) dargestellt. Die Gruppen, wie sie in den Formeln (14d) bis (14j) an die Einheit der Formel (4) ankondensiert sind, können daher auch an anderen Positionen der Einheit der Formel (4) ankondensiert werden.

Die Gruppe der Formel (2) kann besonders bevorzugt durch die folgenden Formeln (2a) bis (2m) dargestellt werden, und die Gruppe der Formel (3) kann besonders bevorzugt durch die folgenden Formeln (3a) bis (3m) dargestellt werden:

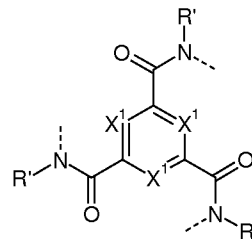
35



Formel (2a)

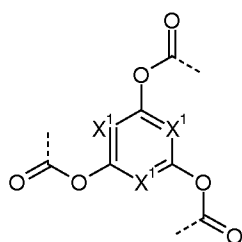


Formel (2b)

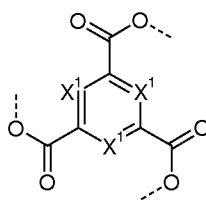


Formel (2c)

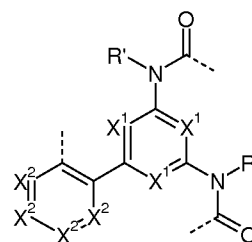
10



Formel (2d)

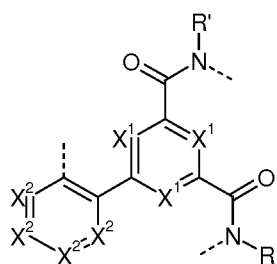


Formel (2e)

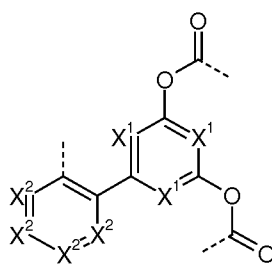


Formel (2f)

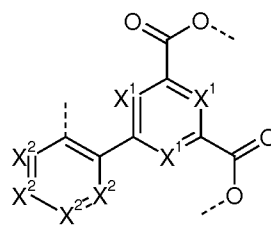
15



Formel (2g)

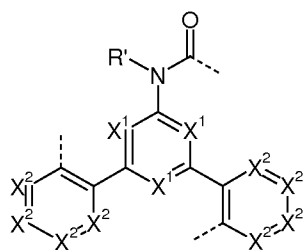


Formel (2h)

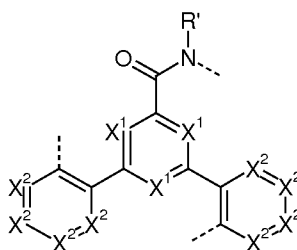


Formel (2i)

20



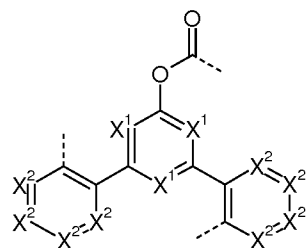
Formel (2j)



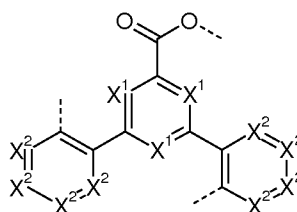
Formel (2k)

25

30

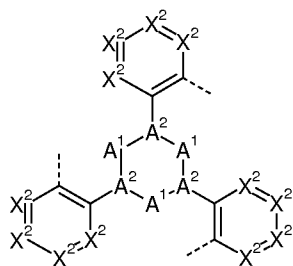


Formel (21)

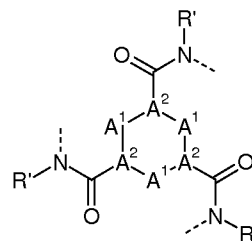


Formel (2m)

35

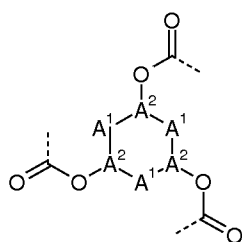


Formel (3b)

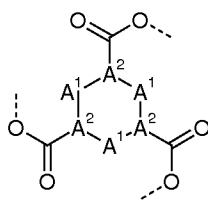


Formel (3c)

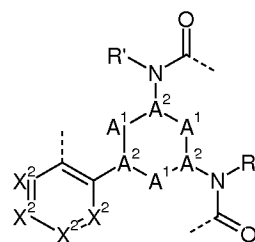
10



Formel (3d)

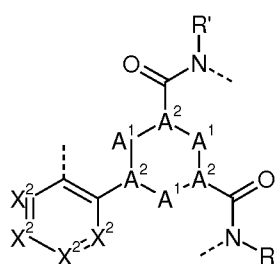


Formel (3e)

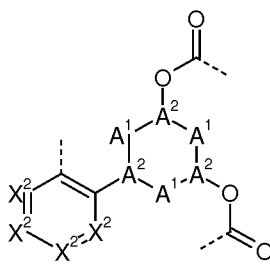


Formel (3f)

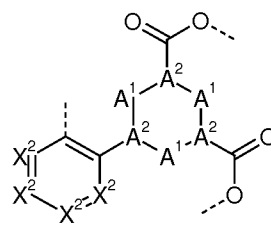
15



Formel (3g)

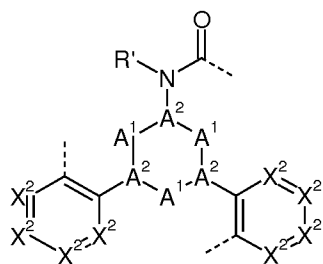


Formel (3h)

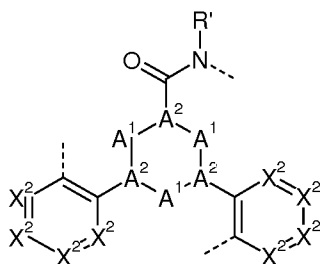


Formel (3i)

20



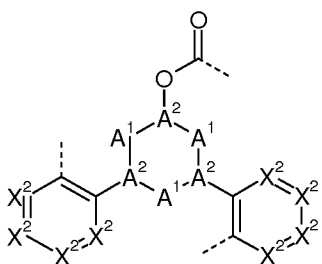
Formel (3j)



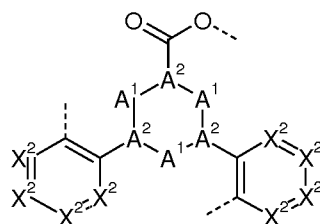
Formel (3k)

25

30



Formel (31)



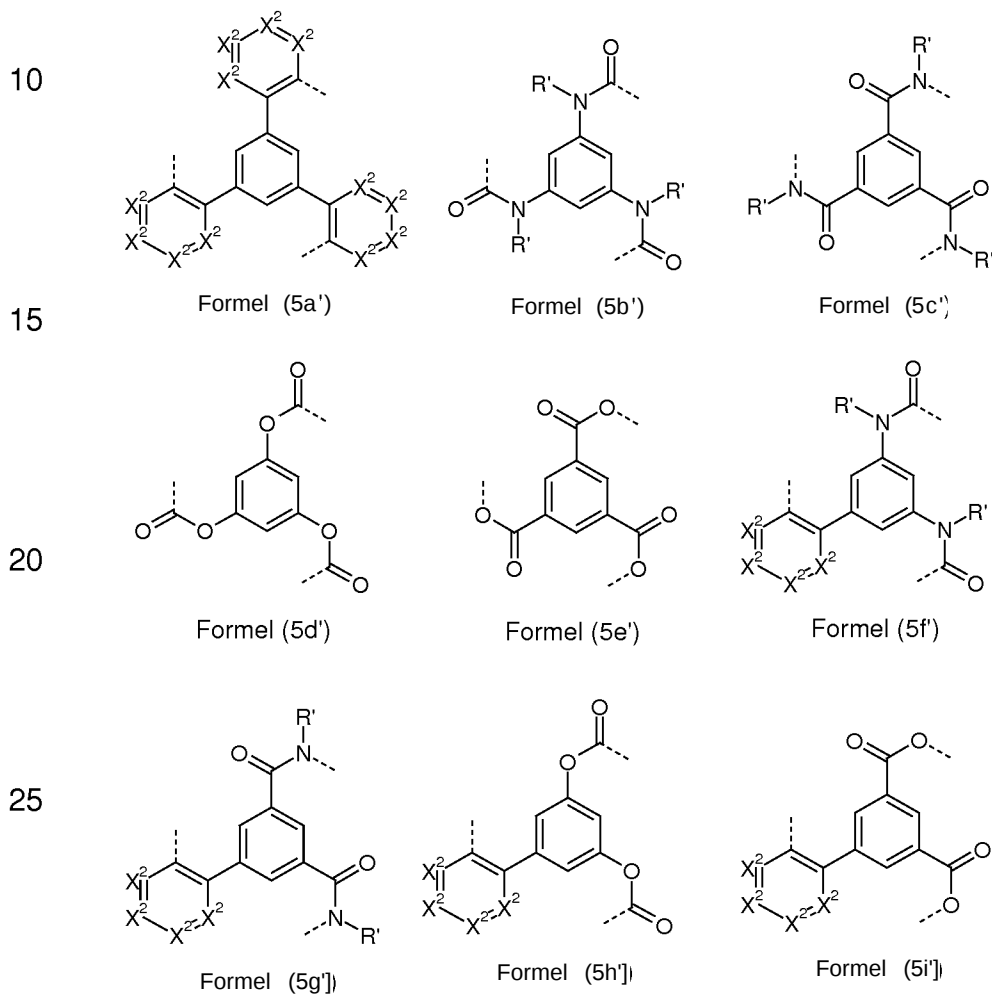
Formel (3m)

35

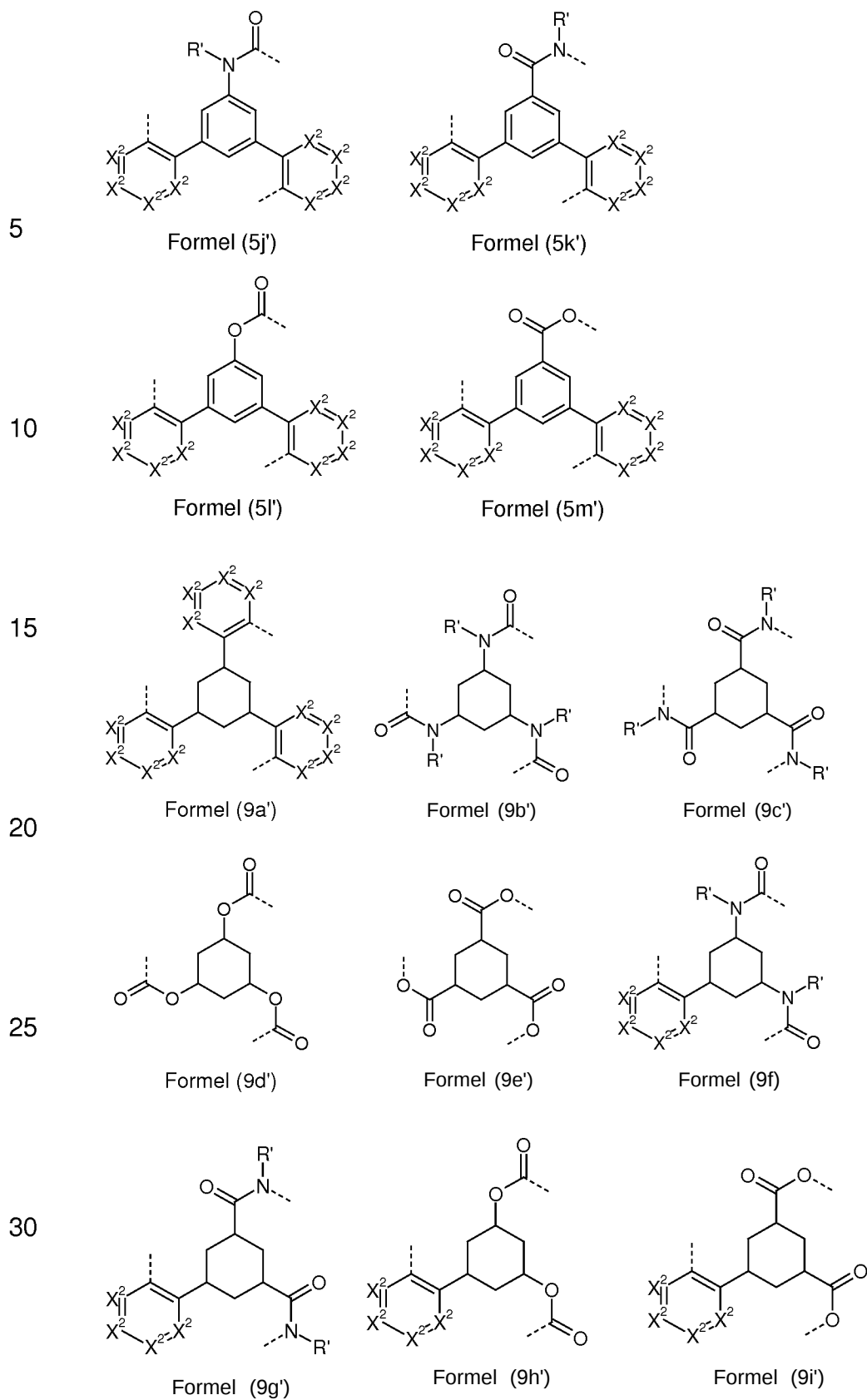
- 26 -

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.
Bevorzugt steht X^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe der
Formeln (2a) bis (2m) ausgewählt aus den Gruppen der Formeln (5a') bis
(5m') und die Gruppe der Formel (3a) bis (3m) aus den Gruppen der
Formeln (9a') bis (9m'),

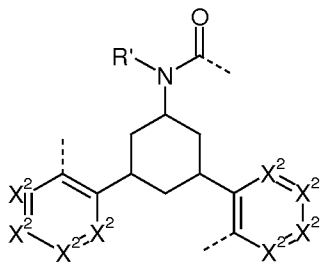


- 27 -

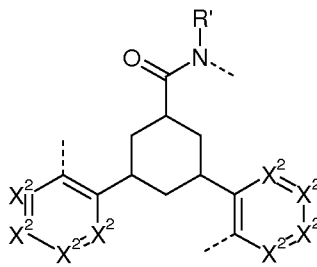


- 28 -

5

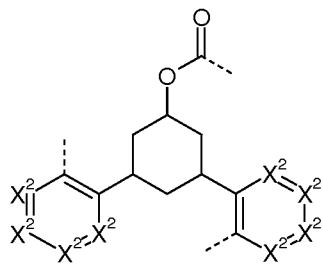


Formel (9j')

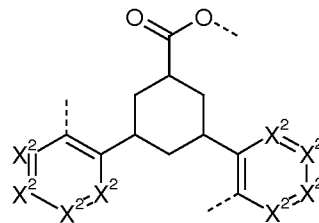


Formel (9k')

10



Formel (9l')



Formel (9m')

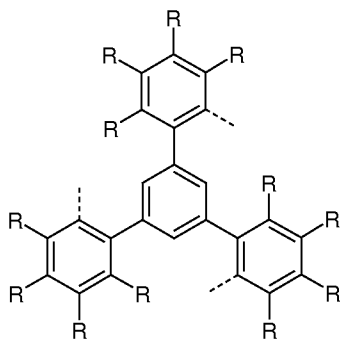
15

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Bevorzugt steht X^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR, insbesondere für CH.

20

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Gruppe der Formel (2) ist die Gruppe der folgenden Formel (5a''),

25



Formel (5a'')

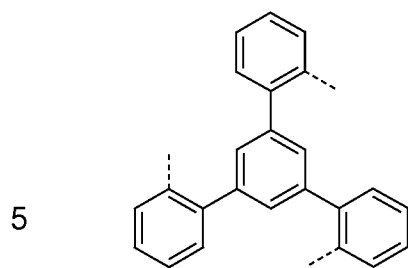
30

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

Besonders bevorzugt sind die Gruppen R in den oben genannten Formeln gleich oder verschieden H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Ganz besonders bevorzugt ist R = H. Ganz besonders bevorzugt ist also die Struktur der folgenden Formeln (5a'''),

- 29 -



Formel (5a''')

wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

10

Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden beschrieben, die in M mit der Brücke der Formel (2) oder (3) bzw. den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen verknüpft sind.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jeder der bidentaten Teilliganden monoanionisch.

20

Die drei bidentaten Teilliganden können gleich oder verschieden sein. Wenn die bidentaten Teilliganden gleich sind, sind sie bevorzugt auch gleich substituiert. Wenn alle drei bidentaten Teilliganden gleich gewählt sind, entstehen dadurch C₃-symmetrische Iridiumkomplexe, wenn auch die Einheit der Formel (2) bzw. (3) C₃-symmetrisch ist, was vorteilhaft bezüglich der Synthese der Liganden ist. Es kann aber auch vorteilhaft sein, die drei bidentaten Teilliganden unterschiedlich zu wählen bzw. zwei

25 Teilliganden gleich und den dritten Teilliganden davon verschieden zu wählen, so dass d-symmetrische Metallkomplexe entstehen, weil dies größere Variationsmöglichkeiten der Liganden zulässt, so dass sich die gewünschten Eigenschaften des Komplexes, wie beispielsweise die Lage von HOMO und LUMO bzw. die Emissionsfarbe leichter variieren lassen.

30 Außerdem lässt sich so auch die Löslichkeit der Komplexe verbessern, ohne lange aliphatische oder aromatische, löslichkeitsvermittelnde Gruppen anbringen zu müssen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die drei bidentaten Teilliganden entweder gleich gewählt oder zwei der bidentaten Teilliganden sind gleich gewählt und der dritte

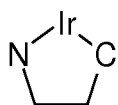
35

- 30 -

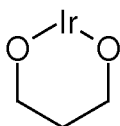
bidentate Teilligand ist unterschiedlich von den ersten beiden bidentaten Teilliganden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die koordinierenden Atome der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus C, N, P, O, S und/oder B, besonders bevorzugt C, N und/oder O und ganz besonders bevorzugt C und/oder N. Dabei weisen die bidentaten Teilliganden bevorzugt ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome oder zwei Stickstoffatome oder zwei Sauerstoffatome oder ein Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome auf. Dabei können die koordinierenden Atome von jedem der drei Teilliganden gleich sein, oder sie können unterschiedlich sein. Bevorzugt weist mindestens einer der bidentaten Teilliganden ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome auf, insbesondere ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Besonders bevorzugt weisen mindestens zwei der bidentaten Teilliganden und ganz besonders bevorzugt alle drei bidentaten Teilliganden ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome auf, insbesondere ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Besonders bevorzugt handelt es sich somit um einen Iridiumkomplex, in dem alle drei bidentaten Teilliganden ortho-metalliert sind, d. h. mit dem Iridium einen Metallacyclus bilden, in dem mindestens eine Iridium-Kohlenstoff-Bindung vorliegt.

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn es sich bei dem Metallacyclus, der aus dem Iridium und dem bidentaten Teilliganden aufgespannt wird, um einen Fünfring handelt, der vor allem dann bevorzugt ist, wenn die koordinierenden Atome C und N, N und N oder N und O sind. Wenn es sich bei den koordinierenden Atomen um O handelt, kann auch ein Metallasechsring bevorzugt sein. Dies wird im Folgenden schematisch dargestellt:



35 Fünfring



Sechsring

- 31 -

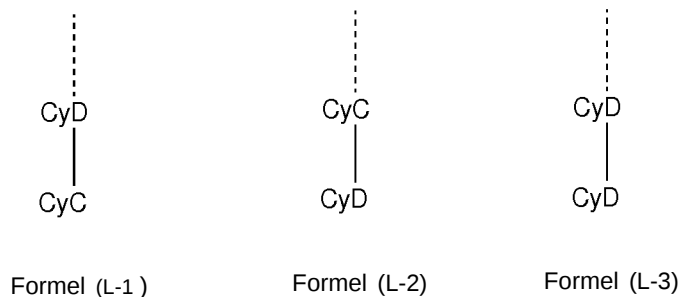
wobei N ein koordinierendes Stickstoffatom, C ein koordinierendes Kohlenstoffatom und O koordinierende Sauerstoffatome darstellen und die eingezeichneten Kohlenstoffatome Atome des bidentaten Liganden darstellen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens einer der bidentaten Teilliganden, besonders bevorzugt mindestens zwei der bidentaten Teilliganden, ganz besonders bevorzugt alle drei bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (L-1), (L-2) oder (L-3),

10

15



20

wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt, die Teilliganden gegebenenfalls mit Z verknüpft sind und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

25

CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Fluorengruppe, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche jeweils über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist;

30

35

CyD ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist;

- 32 -

dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden; weiterhin sind die optionalen Reste bevorzugt ausgewählt aus den oben genannten Resten R.

5 Dabei koordiniert CyD in den Teilliganden der Formeln (L-1) und (L-2) bevorzugt über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom, insbesondere über ein neutrales Stickstoffatom. Weiterhin bevorzugt koordiniert eine der beiden Gruppen CyD in dem Liganden der Formel (L-3) über ein neutrales Stickstoffatom und die andere der beiden
10 Gruppen CyD über ein anionisches Stickstoffatom. Weiterhin bevorzugt koordiniert CyC in den Teilliganden der Formeln (L-1) und (L-2) über anionische Kohlenstoffatome.

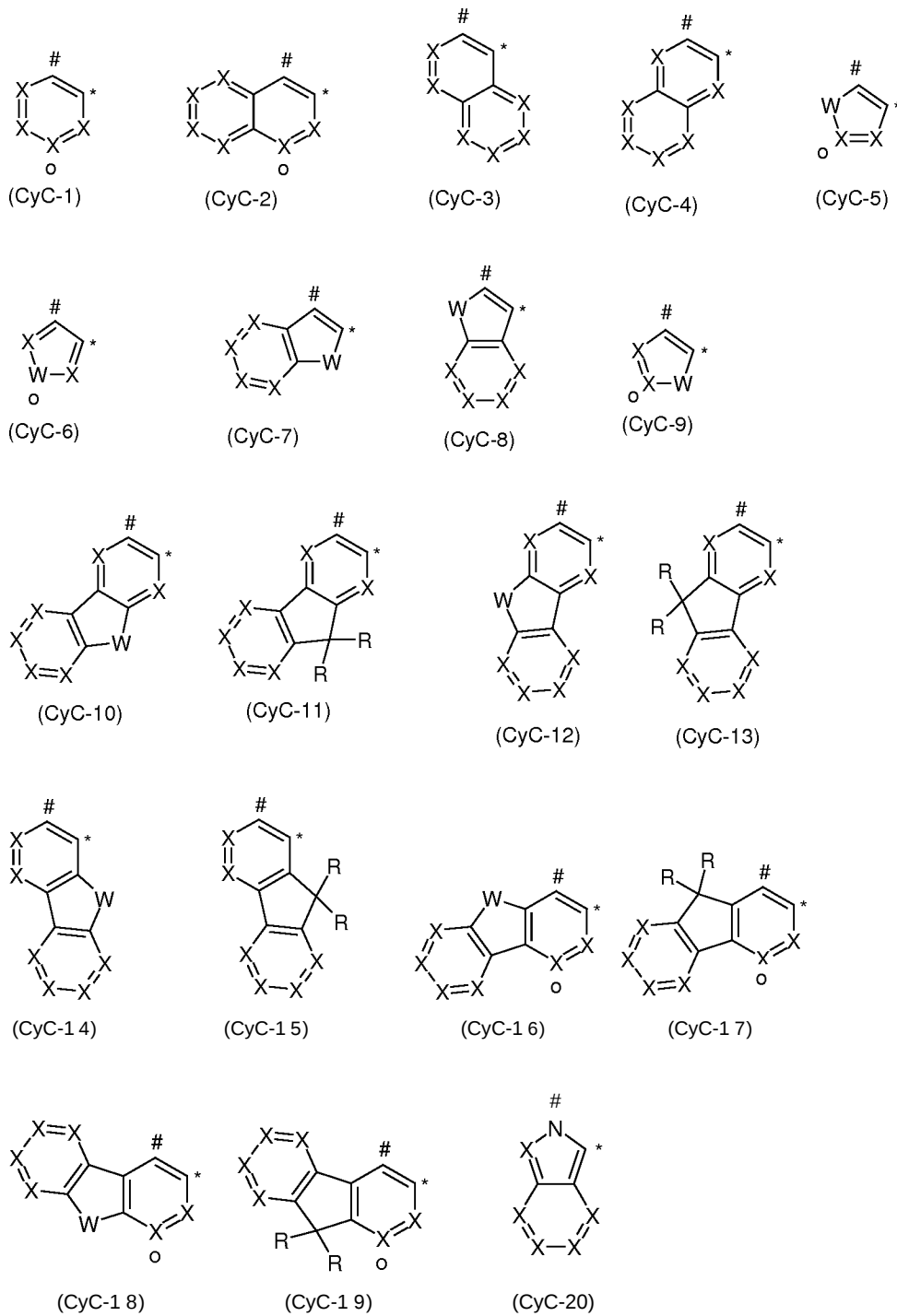
15 Wenn mehrere der Substituenten, insbesondere mehrere Reste R, miteinander ein Ringsystem bilden, so ist die Bildung eines Ringsystems aus Substituenten, die an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, möglich. Weiterhin ist es auch möglich, dass die Substituenten an CyC und CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) bzw. die Substituenten an den beiden Gruppen CyD in Formel (L-3) miteinander einen Ring bilden,
20 wodurch CyC und CyD bzw. die beiden Gruppen CyD auch zusammen eine einzige kondensierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe als bidentaten Liganden bilden können.

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

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyC sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyC-1) bis (CyC-20),

35

- 33 -



wobei CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyD bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert, R die oben genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

35

- 34 -

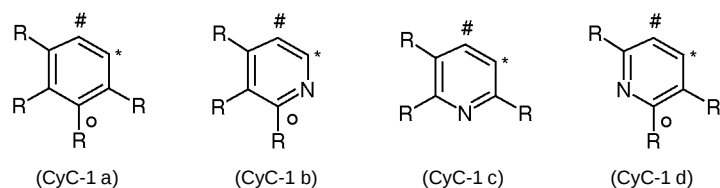
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal zwei Symbole X pro Cyclus für N stehen;

W ist NR, O oder S;

- 5 mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist, und weiterhin mit der Maßgabe, dass, wenn Z an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die
- 10 Gruppe CyC an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt das mit „o“ markierte Symbol X für C steht. Die oben ab-
- 15 gebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.
- 20 Bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyC für N, besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoff-
- 25 atom gebunden ist, und dass, wenn Z an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

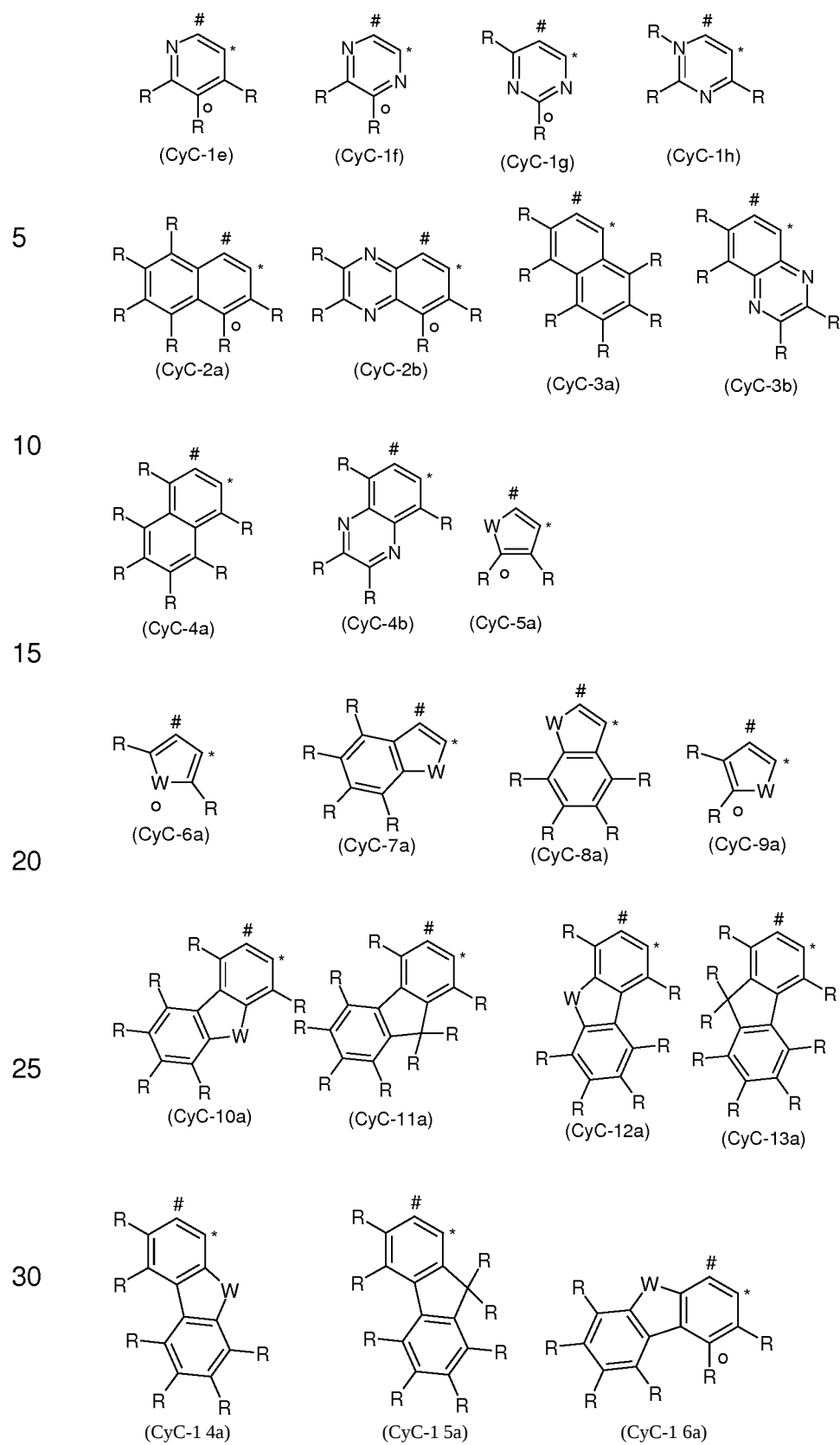
Besonders bevorzugte Gruppen CyC sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyC-1 a) bis (CyC-20a),

30

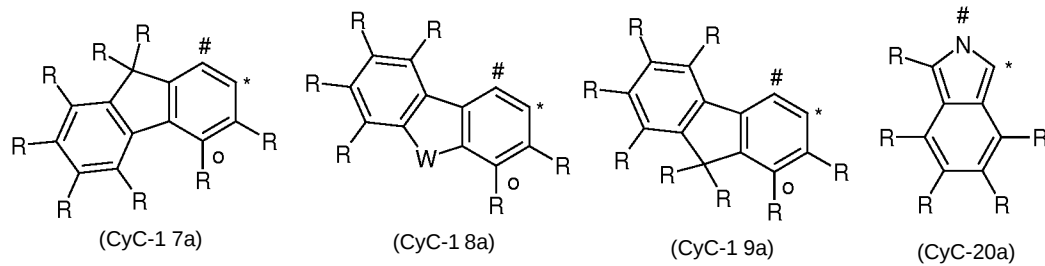


35

- 35 -



- 36 -



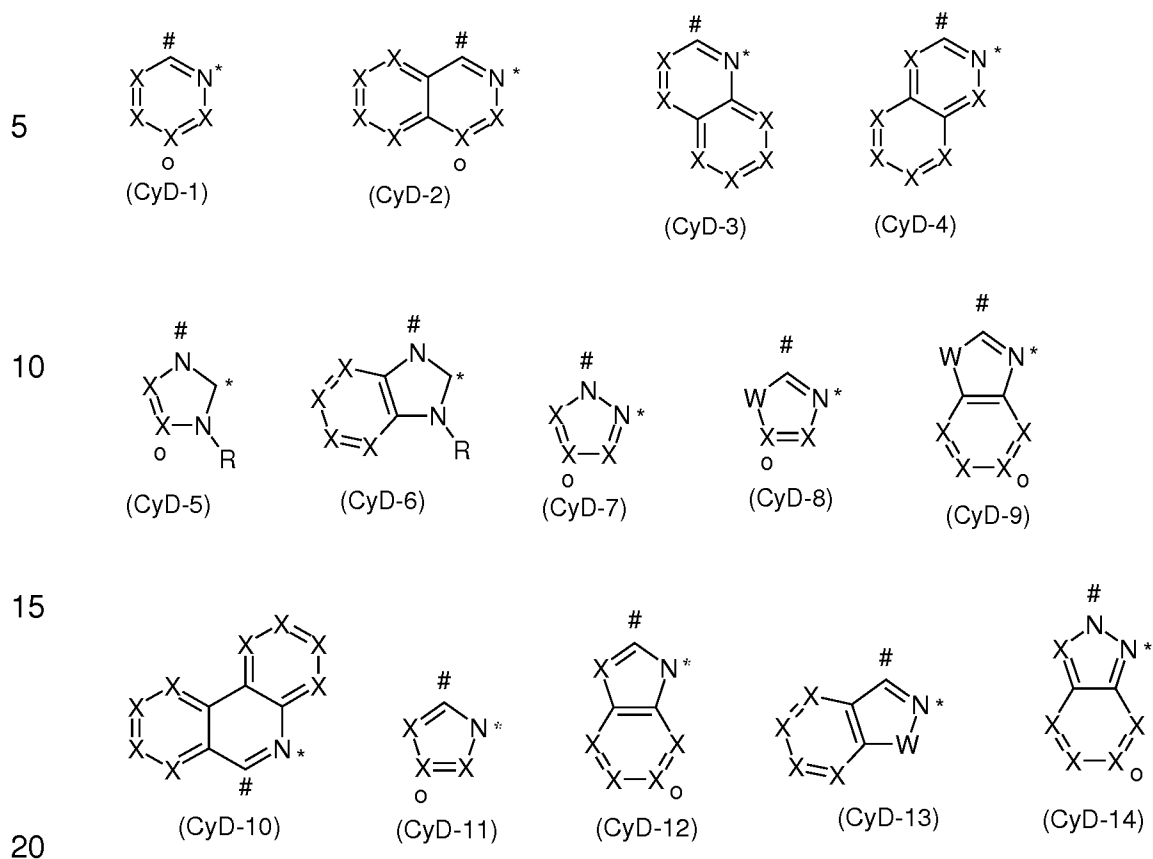
wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass, wenn Z an CyC gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und Z an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt in dieser Position der Rest R nicht vorhanden ist. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Kohlenstoffatom enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden.

Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) 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).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist.

- 37 -

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyD sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyD-1) bis (CyD-14),



wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert und wobei X, W und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass, wenn Z an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt das mit „o“ markierte Symbol X für C steht. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln

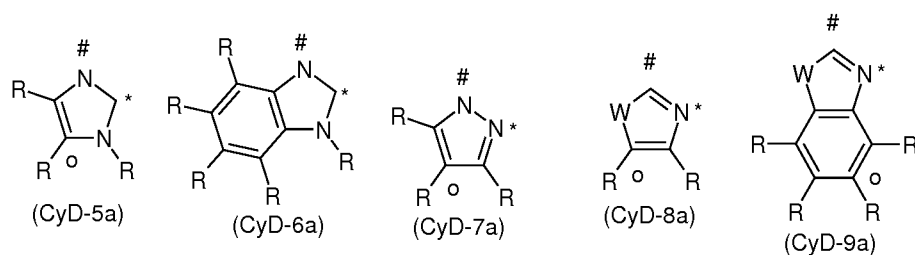
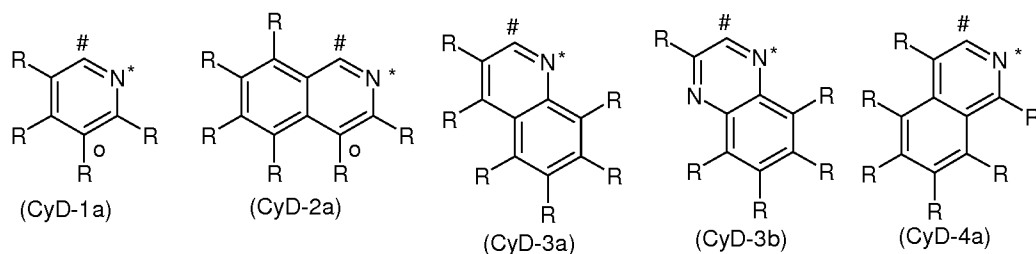
- 38 -

(2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

Dabei koordinieren die Gruppen (CyD-1) bis (CyD-4), (CyD-7) bis (CyD-10), (CyD-13) und (CyD-14) über ein neutrales Stickstoffatom, (CyD-5) und (CyD-6) über ein Carben-Kohlenstoffatom und (CyD-11) und (CyD-12) über ein anionisches Stickstoffatom an das Metall.

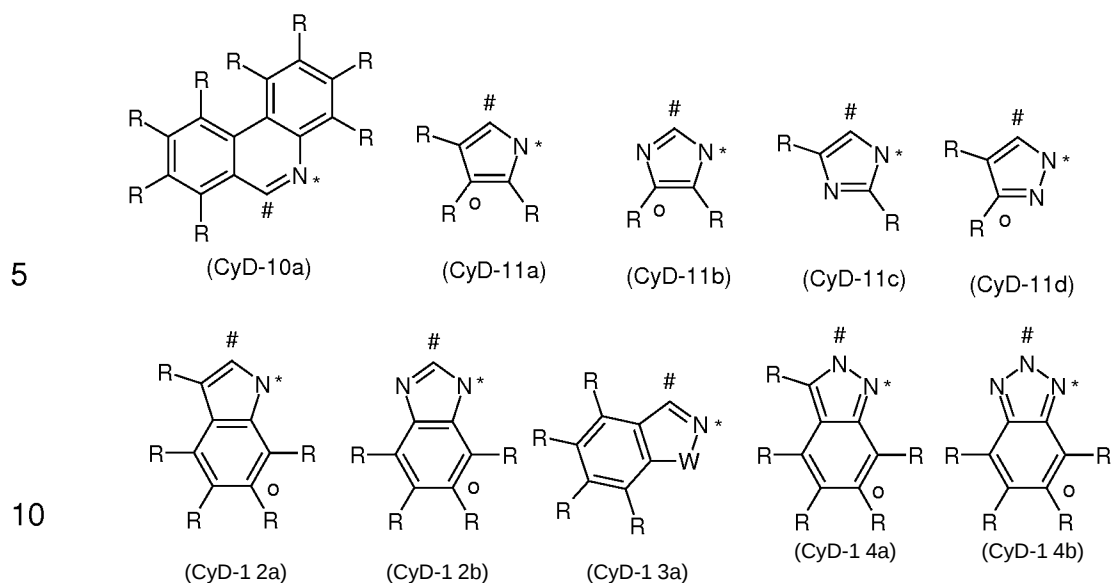
Bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyD für N, besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Weiterhin gilt, dass, wenn Z an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

Besonders bevorzugte Gruppen CyD sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyD-1a) bis (CyD-14b),



35

- 39 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist und weiterhin mit der Maßgabe, dass, wenn Z an CyD gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und Z an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt in dieser Position der Rest R nicht vorhanden ist. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Kohlenstoffatom enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden. Weiterhin gilt, dass, wenn Z an CyD gebunden ist, eine Position nicht mit einem Rest R substituiert ist und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

30

Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyD-1) bis (CyD-14) sind die Gruppen (CyD-1), (CyD-2), (CyD-3), (CyD-4), (CyD-5) und (CyD-6), insbesondere (CyD-1), (CyD-2) und (CyD-3), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyD-1 a), (CyD-2a), (CyD-3a), (CyD-4a), (CyD-5a) und (CyD-6a), insbesondere (CyD-1 a), (CyD-2a) und (CyD-3a).

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 13 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 10 aromatischen Ringatomen, und gleichzeitig ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen. Ganz besonders bevorzugt ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, insbesondere Phenyl, und CyD eine Heteroarylgruppe mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen. Dabei können CyC und CyD mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein.

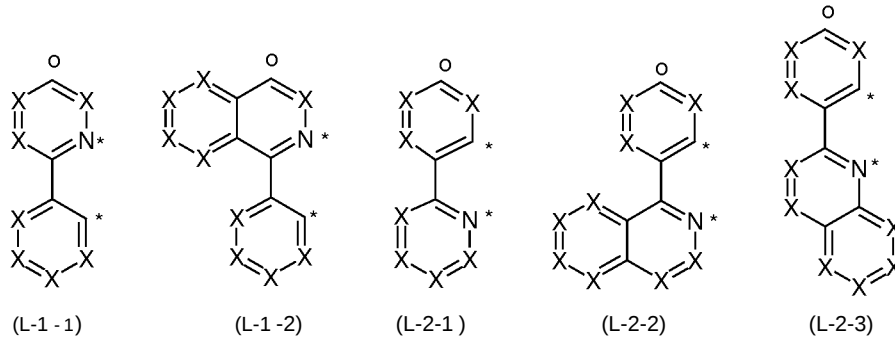
Die oben genannten bevorzugten Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) und (CyD-1) bis (CyD-14) können in den Teilliganden der Formeln (L-1) und (L-2) beliebig miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die oben als besonders bevorzugt genannten Gruppen CyC und CyD, also die Gruppen der Formeln (CyC-1 a) bis (CyC-20a) und die Gruppen der Formeln (CyD-1 a) bis (CyD-14b) miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind. Kombinationen, in denen weder CyC noch CyD eine solche geeignete Anknüpfungsstelle für die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, sind daher nicht bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn eine der Gruppen (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) und (CyC-16), und insbesondere die Gruppen (CyC-1 a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) und (CyC-16a), mit einer der Gruppen (CyD-1), (CyD-2) und (CyD-3), und insbesondere mit einer der Gruppen (CyD-1 a), (CyD-2a) und (CyD-3a), kombiniert wird.

Bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-1-1) und (L-1-2), und bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-2-1) bis (L-2-3),

5

10



15

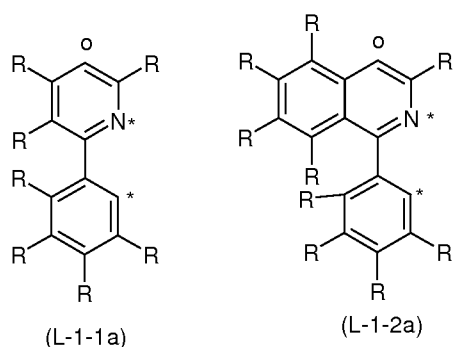
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, * die Position der Koordination an das Iridium andeutet und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt und mit der Maßgabe, dass, wenn Z an den Teilliganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

20

Besonders bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-1-1a) und (L-1-2b), und besonders bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-2-1a) bis (L-2-3a),

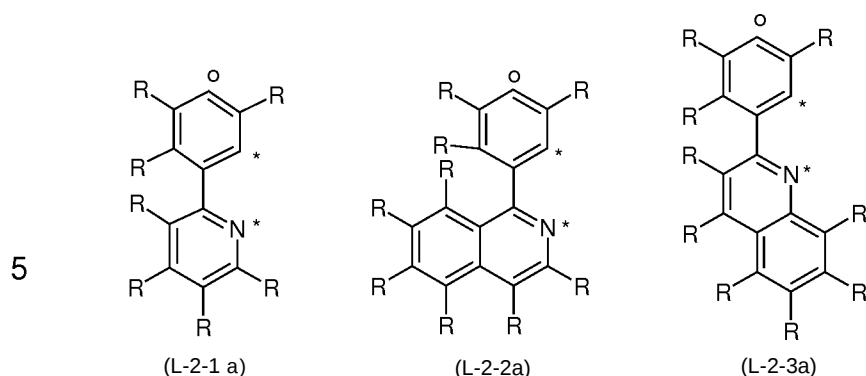
25

30



35

- 42 -



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt und mit der Maßgabe, dass, wenn Z an den Teilliganden gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

15 Ebenso können die oben genannten bevorzugten Gruppen CyD in den Teilliganden der Formel (L-3) beliebig miteinander kombiniert werden, wobei es bevorzugt ist, eine neutrale Gruppe CyD, also eine Gruppe (CyD-1) bis (CyD-10), (CyD-13) oder (CyD-14), mit einer anionischen Gruppe CyD, also einer Gruppe (CyD-11) oder CyD-12), zu kombinieren,

20 sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

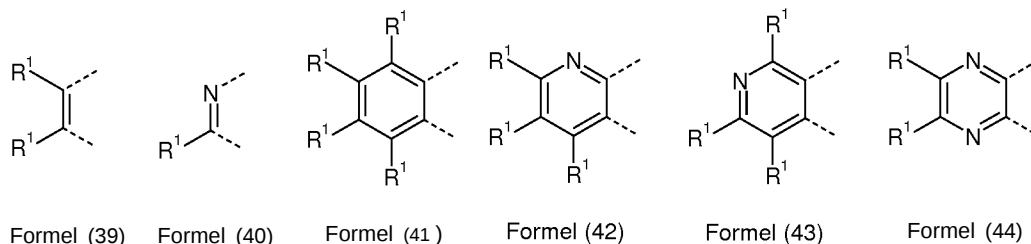
25 Wenn zwei Reste R, von denen einer an CyC und der andere an CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) gebunden sind bzw. von denen einer an die eine Gruppe CyD und der andere an die andere Gruppe CyD in Formel (L-3) gebunden sind, miteinander ein aromatisches Ringsystem bilden, können sich überbrückte Teilliganden und auch Teilliganden ergeben, die

30 insgesamt eine einzige größere Heteroarylgruppe darstellen, wie beispielsweise Benzo[h]chinolin, etc.. Die Ringbildung zwischen den Substituenten an CyC und CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) bzw. zwischen den Substituenten an den beiden Gruppen CyD in Formel (L-3) erfolgt dabei bevorzugt durch eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln

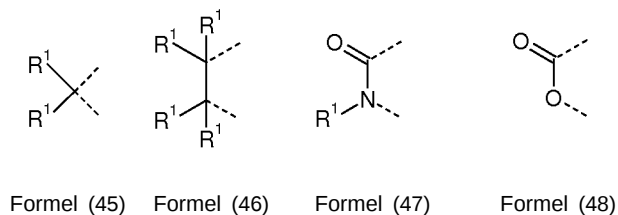
35 (39) bis (48),

- 43 -

5



10



wobei R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Bindungen an CyC bzw. CyD andeuten. Dabei können die unsymmetrischen der oben genannten Gruppen in jeder der beiden Orientierungen eingebaut werden, beispielsweise kann bei der Gruppe der Formel (48) das Sauerstoffatom an die Gruppe CyC und die Carbonylgruppe an die Gruppe CyD binden, oder das Sauerstoffatom kann an die Gruppe CyD und die Carbonylgruppe an die Gruppe CyC binden. Weiterhin kann Z auch an diese Gruppen binden.

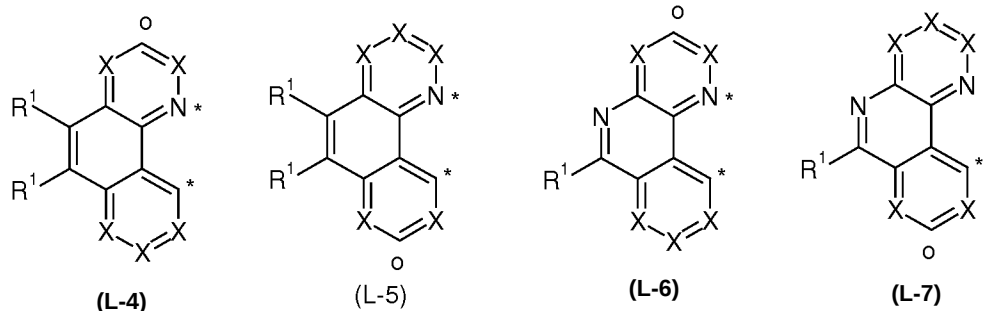
20

Dabei ist die Gruppe der Formel (45) besonders dann bevorzugt, wenn sich dadurch die Ringbildung zu einem Sechsring ergibt, wie beispielsweise unten durch die Formeln (L-22) und (L-23) dargestellt.

25

Bevorzugte Liganden, die durch Ringbildung zweier Reste R an den unterschiedlichen Cyclen entstehen, sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen der Formeln (L-4) bis (L-31),

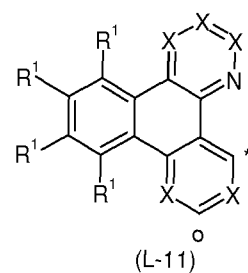
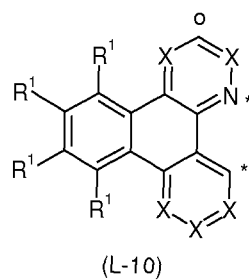
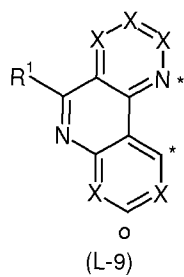
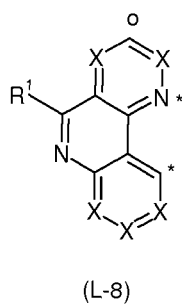
30



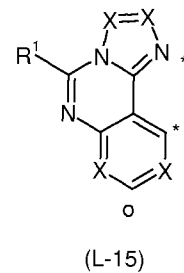
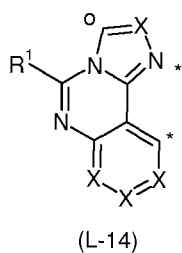
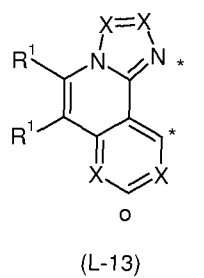
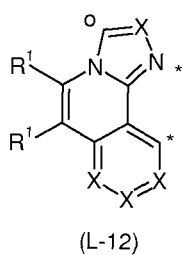
35

- 44 -

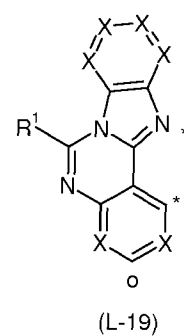
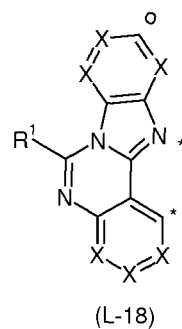
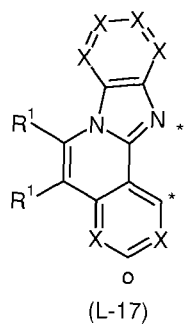
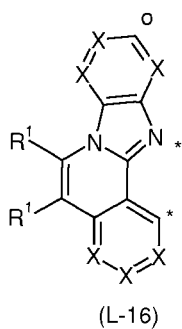
5



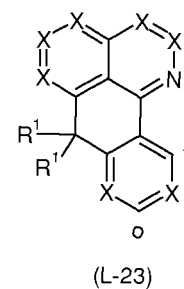
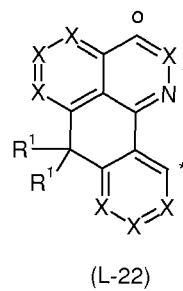
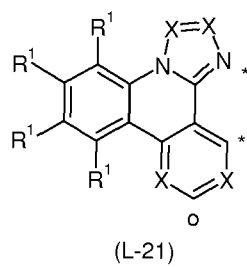
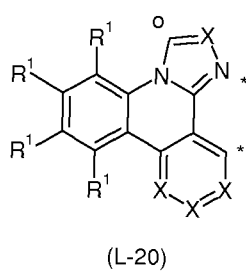
10



15



20

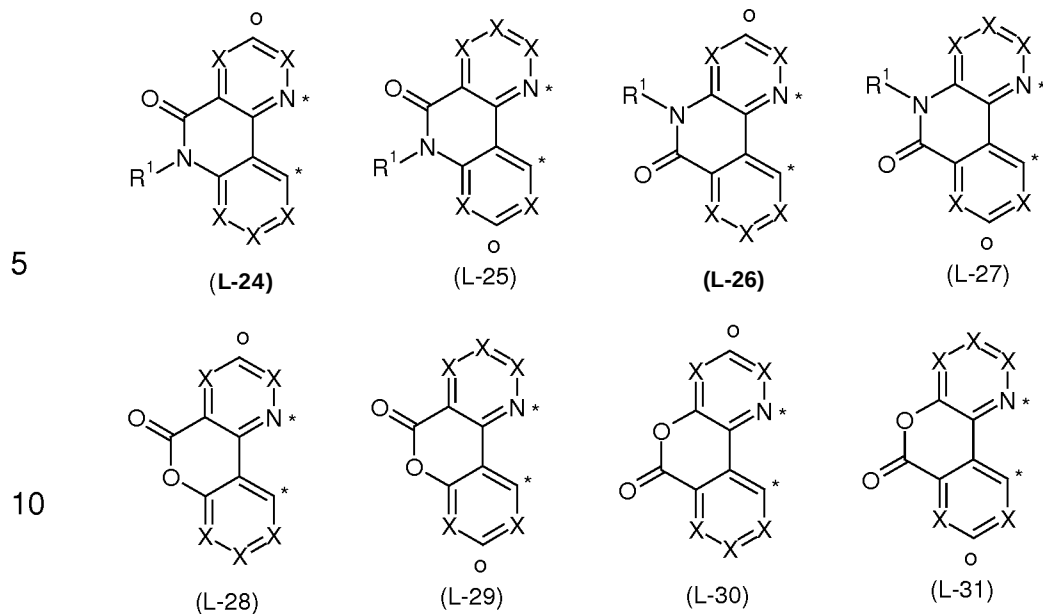


25

30

35

- 45 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist und mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Teilliganden der Formeln (L-4) bis (L-31) steht insgesamt ein Symbol X für N und die anderen Symbole X stehen für CR, oder alle Symbole X stehen für CR mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls in den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) oder (CyD-1) bis (CyD-14) oder in den Teilliganden (L-1 -1) bis (L-2-3), (L-4) bis (L-31) eines der Atome X für N steht, wenn benachbart zu diesem Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist. Dies gilt analog für die bevorzugten Strukturen (CyC-1 a) bis (CyC-20a) oder (CyD-1 a) bis (CyD-14b), in denen bevorzugt benachbart zu einem nicht koordinierenden Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist. Dabei ist

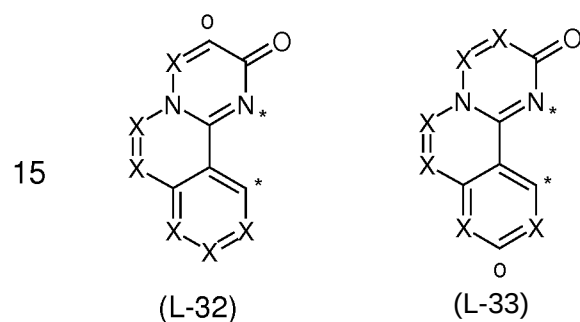
30

35

- 46 -

dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF₃, OCF₃, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um sterisch anspruchsvolle Gruppen. Weiterhin bevorzugt kann dieser Rest R auch mit einem benachbarten Rest R einen Cyclus bilden.

Ein weiterer geeigneter bidentater Teilligand ist der Teilligand der folgenden Formel (L-32) oder (L-33),



20 wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, * die Position der Koordination an das Metall darstellt, „o“ die Position der Verknüpfung des Teilliganden mit der Gruppe der Formeln (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

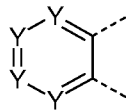
25 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal ein Symbol X pro Cyclus für N steht und weiterhin mit der Maßgabe, dass ein Symbol X für C steht und an dieses Kohlenstoffatom die Gruppe der Formel (2) bzw. (3) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden sind und weiterhin mit

30 der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

35

- 47 -

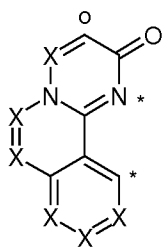
Wenn zwei Reste R, die in den Teilliganden (L-32) bzw. (L-33) an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, miteinander einen aromatischen Cyclus bilden, so ist dieser zusammen mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen bevorzugt eine Struktur der folgenden Formel (49),



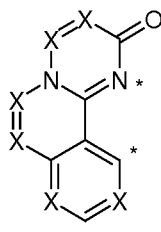
Formel (49)

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe im Teilliganden symbolisieren und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N steht und bevorzugt maximal ein Symbol Y für N steht. Weiterhin kann Z auch an diese Gruppe gebunden sein.

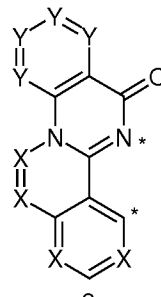
In einer bevorzugten Ausführungsform des Teilliganden (L-32) bzw. (L-33) ist maximal eine Gruppe der Formel (49) vorhanden. Es handelt sich also bevorzugt um Teilliganden der folgenden Formeln (L-34) bis (L-39),



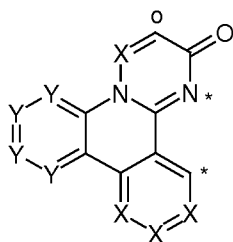
(L-34)



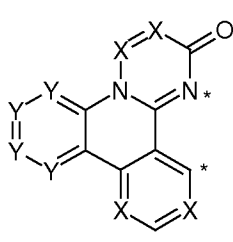
(L-35)



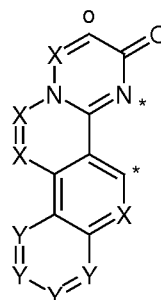
(L-36)



(L-37)



(L-38)



(L-39)

- 48 -

wobei X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht, jedoch die Reste R nicht miteinander ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden und die weiteren Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teil-

5 liganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

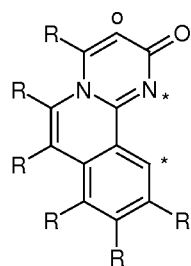
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen im Teil-

liganden der Formel (L-32) bis (L-39) insgesamt 0, 1 oder 2 der Symbole

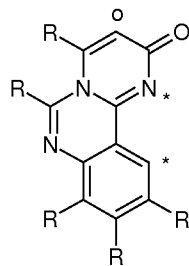
10 X und, falls vorhanden, Y für N. Besonders bevorzugt stehen insgesamt 0 oder 1 der Symbole X und, falls vorhanden, Y für N.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (L-34) bis (L-39) sind die

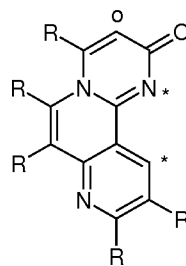
Strukturen der folgenden Formeln (L-34a) bis (L-39f),



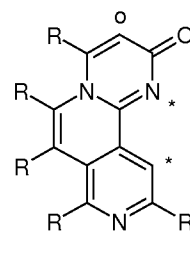
(L-34a)



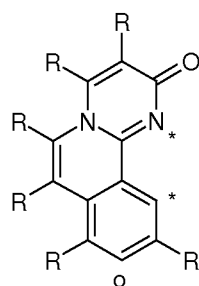
(L-34b)



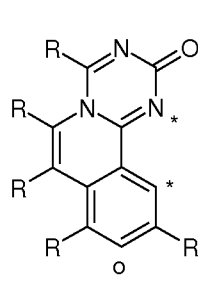
(L-34c)



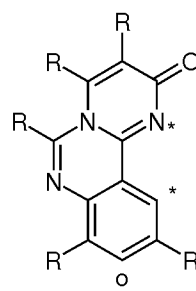
(L-34d)



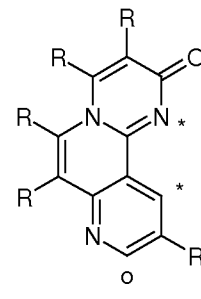
(L-35a)



(L-35b)



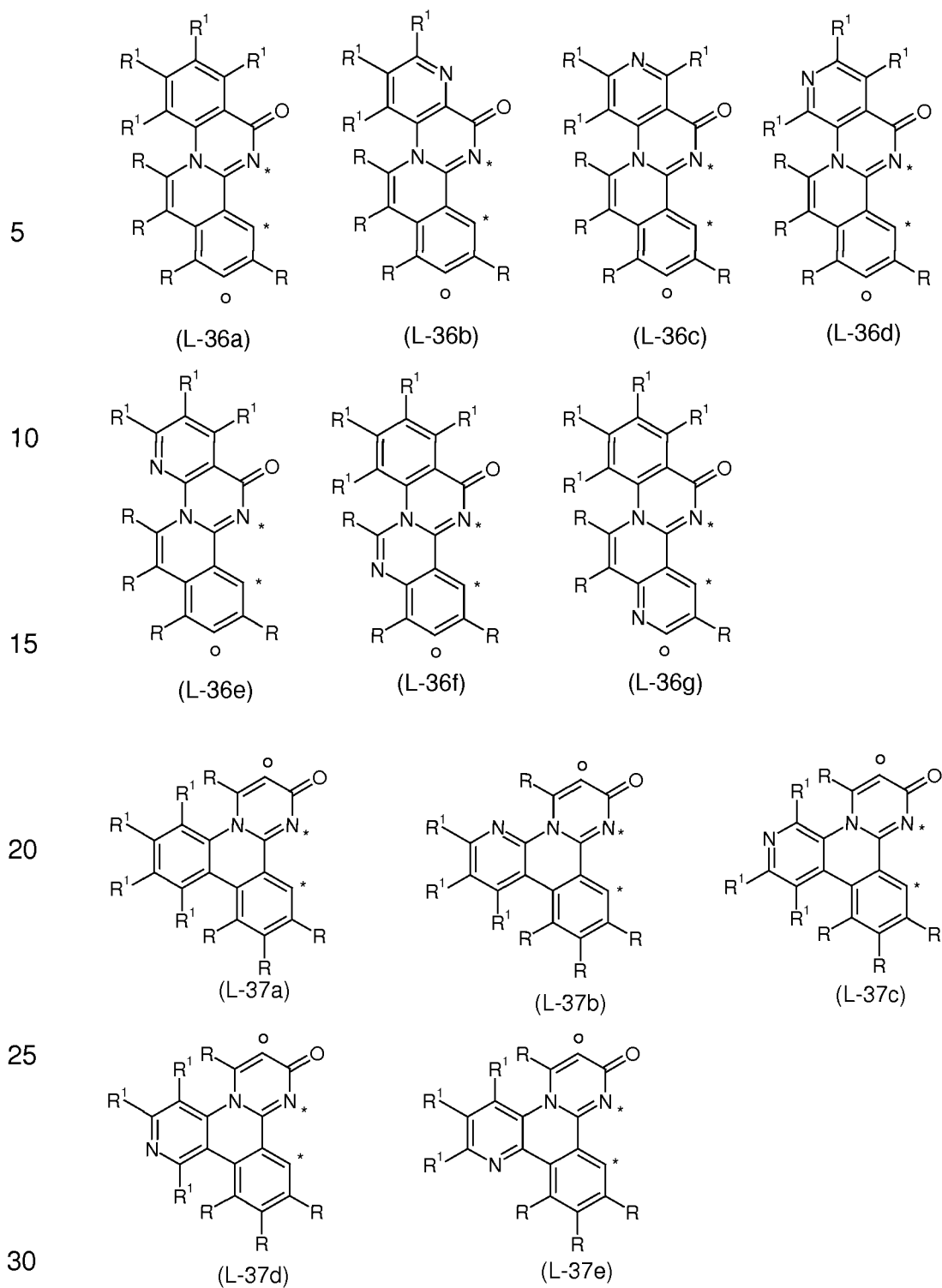
(L-35c)



(L-35d)

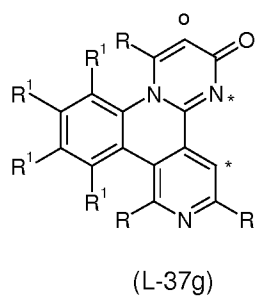
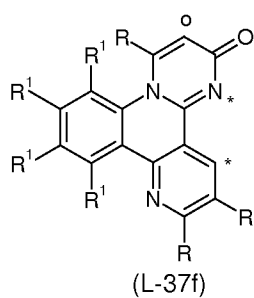
35

- 49 -

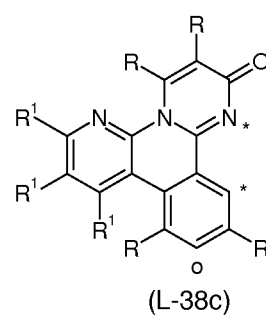
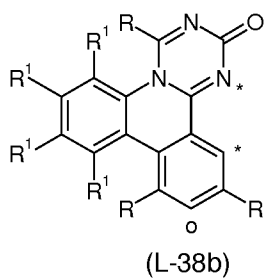
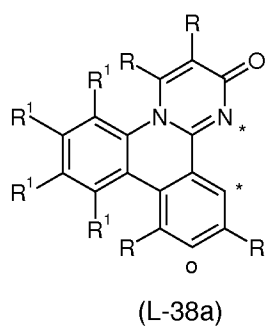


- 50 -

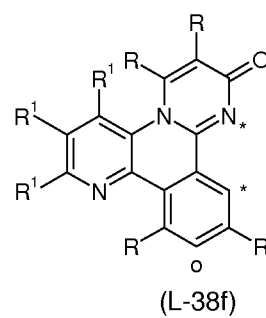
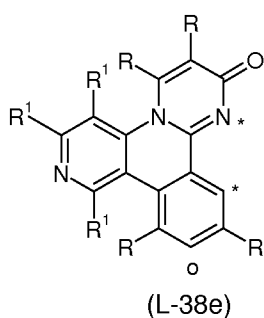
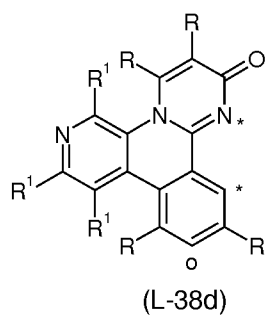
5



10

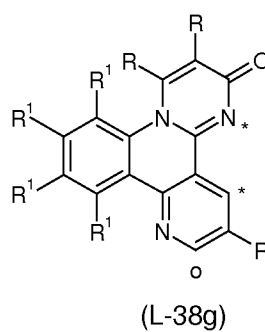


15



20

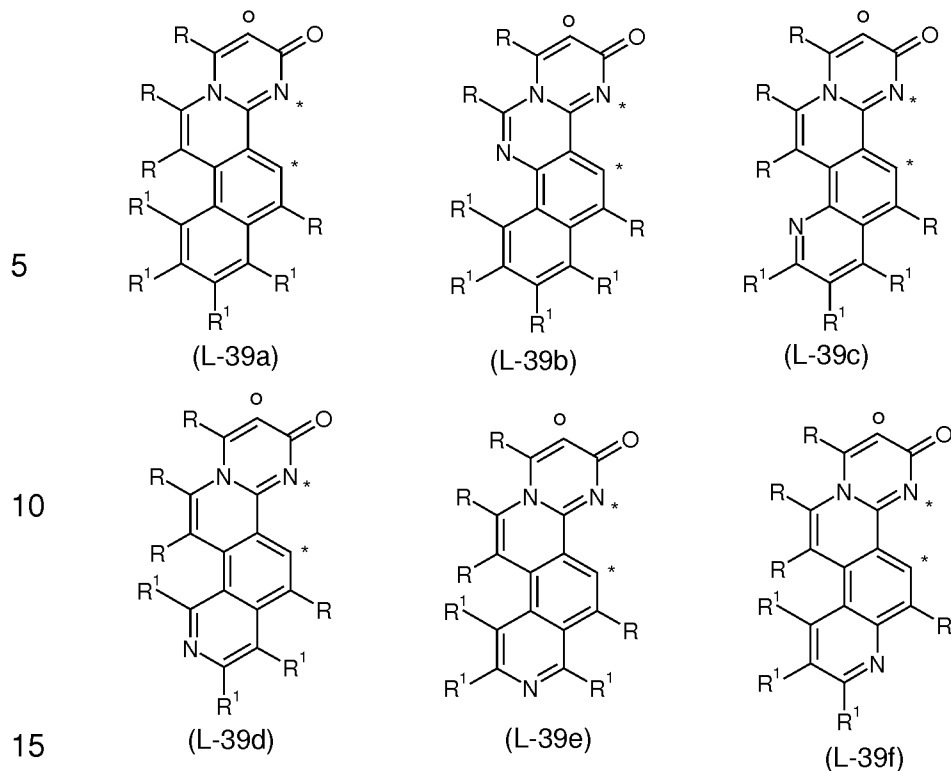
25



30

35

- 51 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Verknüpfung mit der Gruppe der Formeln (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen anzeigt, mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und Z an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe X, die in ortho-Position zur Koordination an das Metall vorliegt, für CR. Dabei ist in dieser Rest R, der in ortho-Position zur Koordination an das Metall gebunden ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F und Methyl.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls eines der Atome X oder, wenn vorhanden, Y für N steht, wenn benachbart zu diesem Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist. Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF₃, OCF₃, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder

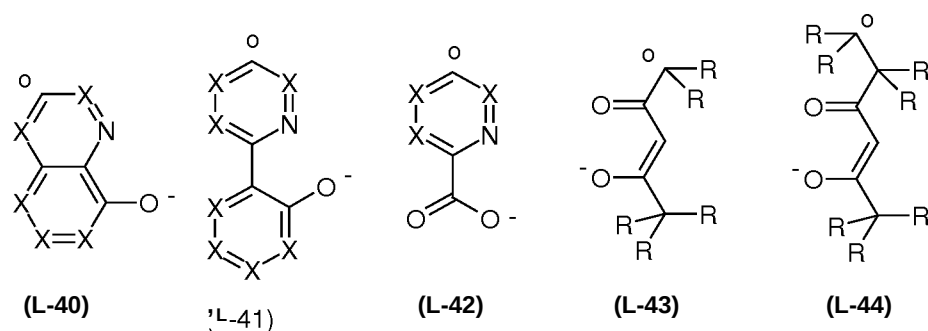
- 52 -

cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um sterisch anspruchsvolle Gruppen. Weiterhin bevorzugt kann dieser Rest R auch mit einem benachbarten Rest R einen Cyclus bilden.

Weitere geeignete bidentate Teilliganden sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-40) bis (L-44), wobei bevorzugt maximal einer der drei bidentaten Teilliganden für eine dieser Strukturen steht,

10

15

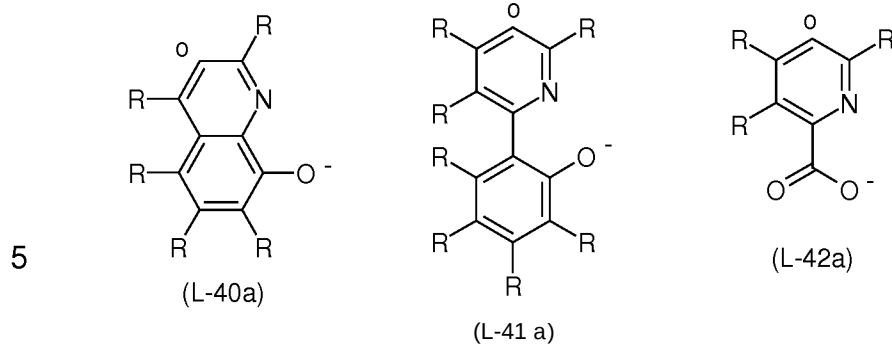


wobei die Teilliganden (L-40) bis (L-42) jeweils über das explizit eingezeichnete Stickstoffatom und das negativ geladene Sauerstoffatom und die Teilliganden (L-43) und (L-44) über die beiden Sauerstoffatome an das Metall koordinieren, X die oben genannten Bedeutungen aufweist und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist, mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen für X sind auch bevorzugt für die Teilliganden der Formeln (L-40) bis (L-42). Bevorzugte Teilliganden der Formeln (L-40) bis (L-42) sind daher die Teilliganden der folgenden Formeln (L-40a) bis (L-42a),

35

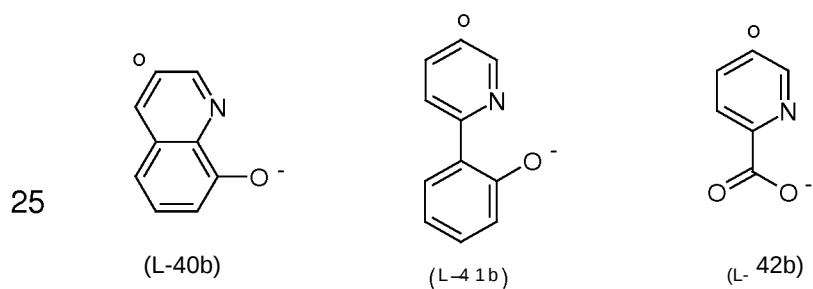
- 53 -



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist, mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und Z an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist.

15 Besonders bevorzugt steht in diesen Formeln R für Wasserstoff, wobei „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist, so dass es sich um die Strukturen der folgenden Formeln (L-40b) bis (L-42b)

20 handelt,



30 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Im Folgenden werden die Metallkomplexe M' beschrieben. M' ist erfindungsgemäß bei jedem Auftreten gleich oder verschieden M oder ein Iridiumkomplex, in dem drei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren, oder ein Platinkomplex, in dem zwei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können,

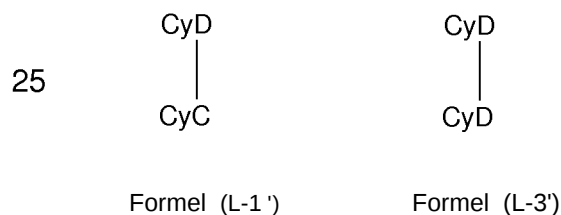
35

- 54 -

oder ein tetradentater Ligand an ein Platinatom koordinieren. Generell können hier alle Iridium- oder Platinkomplexe eingesetzt werden, wie sie üblicherweise für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist w gleich oder verschieden M , also ein Iridiumkomplex enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei bidentate Teilliganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren und die drei bidentaten Teilliganden über eine Brücke der vorne erläuterten Formel (2)
 10 oder Formel (3) verknüpft sind, oder ein Iridiumkomplex, in dem drei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren. Wenn M' ein Iridiumkomplex ist, in dem drei bidentate Liganden an ein Iridiumatom koordinieren, dann bindet Z an einen der drei bidentaten Liganden. Der entsprechende Ligand, an den Z bindet, wird im
 15 Sinne dieser Erfindung weiterhin als bidentater Ligand bezeichnet, auch wenn es sich durch die Verknüpfung mit $Z-M$ um einen Teilliganden handelt.

Wenn M' ein Iridiumkomplex ist, in dem drei bidentate Liganden, die gleich
 20 oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren, dann sind diese bidentaten Liganden bevorzugt ausgewählt aus den Strukturen gemäß den folgenden Formeln (L-1') oder (L-3'),



30 wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Dabei gelten für die Liganden der Formeln (L-1') und (L-3') dieselben Bevorzugungen, wie oben für die Teilliganden (L-1), (L-2) und (L-3) beschrieben, mit dem Unterschied, dass die Liganden der Formeln (L-1')
 35 und (L-3') nicht an eine Brücke der Formel (2) oder (3) gebunden sind.

- 55 -

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist IVT gleich oder verschieden M , wobei auch dieselben Bevorzugungen gelten, wie oben für M beschrieben. Es handelt sich bevorzugt bei M und IVT also um Iridiumkomplexe mit tripodalem, hexadentaten Liganden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind M und IVT identisch. Dies kann Vorteile aufgrund der einfacheren synthetischen Zugänglichkeit der Komplexe haben.

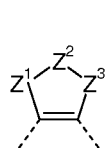
10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind M und IVT unterschiedlich und weisen insbesondere auch unterschiedliche Emissionsfarben auf. So kann beispielsweise die Kombination eines rot emittierenden Komplexes M bzw. IVT mit einem gelb oder grün emittierenden Komplex M' bzw. M zu einer Co-Dotierung innerhalb desselben Moleküls führen.

15 Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten beschrieben, wie sie an den oben beschriebenen Teilliganden und Liganden, aber auch an der bivalenten Arylen- oder Heteroarylengruppe in der Struktur der Formel (4) vorliegen können.

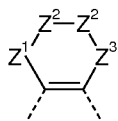
20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße Metallkomplex zwei Substituenten R , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen aliphatischen Ring gemäß einer der nachfolgend beschriebenen Formeln bilden. Dabei
25 können die beiden Substituenten R , die diesen aliphatischen Ring bilden, an der Brücke der Formeln (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen vorliegen und/oder an einem oder mehreren der bidentaten Teilliganden vorliegen. Der aliphatische Ring, der durch die Ringbildung von zwei Substituenten R miteinander gebildet wird, wird bevorzugt
30 durch eine der folgenden Formeln (50) bis (56) beschrieben,

35

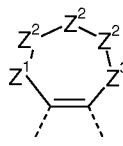
- 56 -



Formel (50)

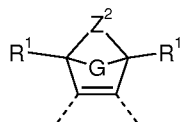


Formel (51)

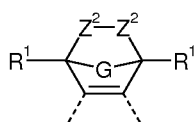


Formel (52)

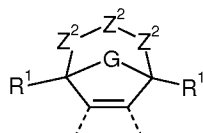
5



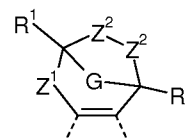
Formel (53)



Formel (54)



Formel (55)



Formel (56)

10

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:

15

Z^1, Z^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^3)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$;

Z^2 ist $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$;

20

G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

25

R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- oder Alkoxygruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ 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; dabei können zwei

35

- 57 -

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;

5 mit der Maßgabe, dass in diesen Gruppen nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen C=O direkt aneinander gebunden sind.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^3 ungleich H.

In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (50) bis (56) sowie den weiteren als bevorzugt genannten Ausführungsformen dieser Strukturen wird formal eine Doppelbindung zwischen den zwei Kohlenstoffatomen ab-
gebildet. Dies stellt eine Vereinfachung der chemischen Struktur dar,
15 wenn diese beiden Kohlenstoffatome in ein aromatisches oder hetero-
aromatisches System eingebunden sind und somit die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt. Das Ein-
zeichnen der formalen Doppelbindung ist somit nicht limitierend für die
20 Struktur auszulegen, sondern es ist für den Fachmann offensichtlich, dass es sich hier um eine aromatische Bindung handelt.

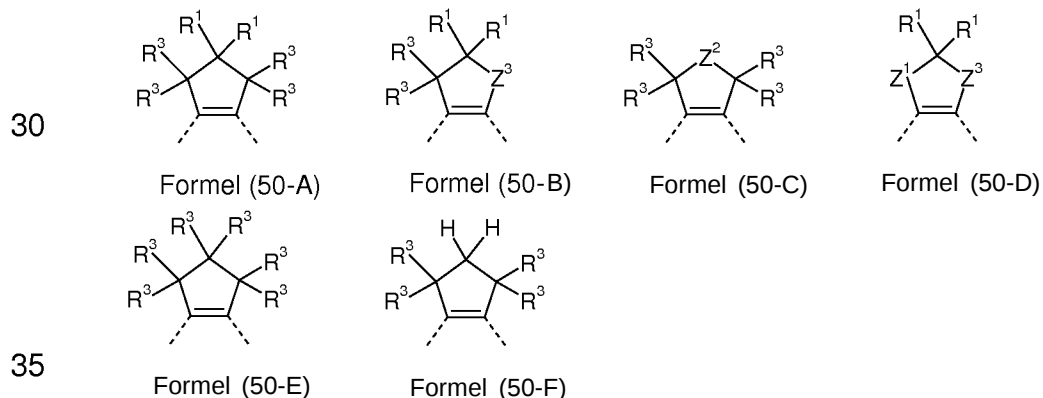
Wenn benachbarte Reste in den erfindungsgemäßen Strukturen ein ali-
phatisches Ringsystem bilden, dann ist es bevorzugt, wenn dieses keine
25 aziden benzyllischen Protonen aufweist. Unter benzyllischen Protonen werden Protonen verstanden, die an ein Kohlenstoffatom binden, welches direkt an den Liganden gebunden sind. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ringsystems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, vollständig substituiert
30 sind und keine Wasserstoffatome gebunden enthalten. So wird die Abwesenheit von aziden benzyllischen Protonen in den Formeln (50) bis (52) dadurch erreicht, dass Z^1 und Z^3 , wenn diese für $C(R^3)_2$ stehen, so definiert sind, dass R^3 ungleich Wasserstoff ist. Dies kann weiterhin auch dadurch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen
35 Ringsystems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, die

- 58 -

Brückenköpfe einer bi- oder polycyclischen Struktur sind. Die an Brückenkopfkohlenstoffatome gebundenen Protonen sind aufgrund der räumlichen Struktur des Bi- oder Polycyclus wesentlich weniger 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. So wird die Abwesenheit von aziden benzylichen Protonen ist in Formeln (53) bis (56) dadurch erreicht, dass es sich dabei um eine bicyclische Struktur handelt, wodurch R^1 , wenn es für H steht, deutlich weniger azide als benzyliche Protonen, da das korrespondierende Anion der bicyclischen Struktur nicht mesomeriestabilisiert ist. Auch wenn R^1 in Formeln (53) bis (56) für H steht, handelt es sich dabei daher um ein nicht-azides Proton im Sinne der vorliegenden Anmeldung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (50) bis (56) steht maximal eine der Gruppen Z^1 , Z^2 und Z^3 für ein Heteroatom, insbesondere für O oder NR^3 , und die anderen Gruppen stehen für $C(R^3)_2$ bzw. $C(R^1)_2$ oder Z^1 und Z^3 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 und Z^2 steht für $C(R^1)_2$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen Z^1 und Z^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^3)_2$ und Z^2 steht für $C(R^1)_2$ und besonders bevorzugt für $C(R^3)_2$ oder CH_2 .

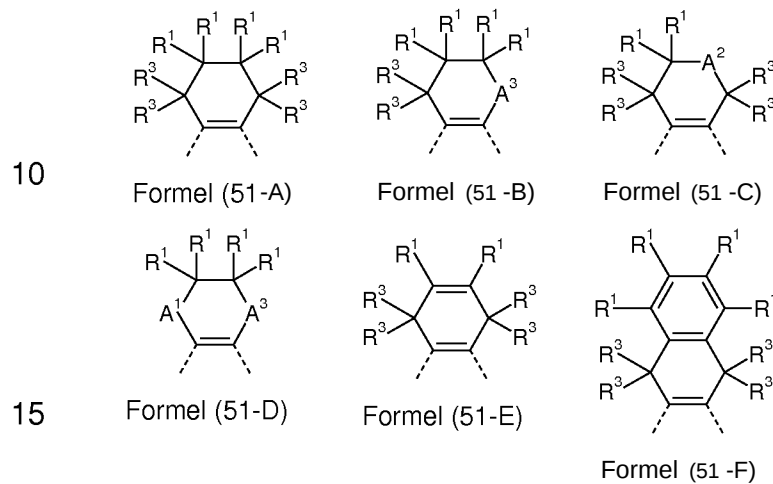
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (50) sind somit die Strukturen der Formel (50-A), (50-B), (50-C) und (50-D), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (50-A) sind die Strukturen der Formel (50-E) und (50-F),



- 59 -

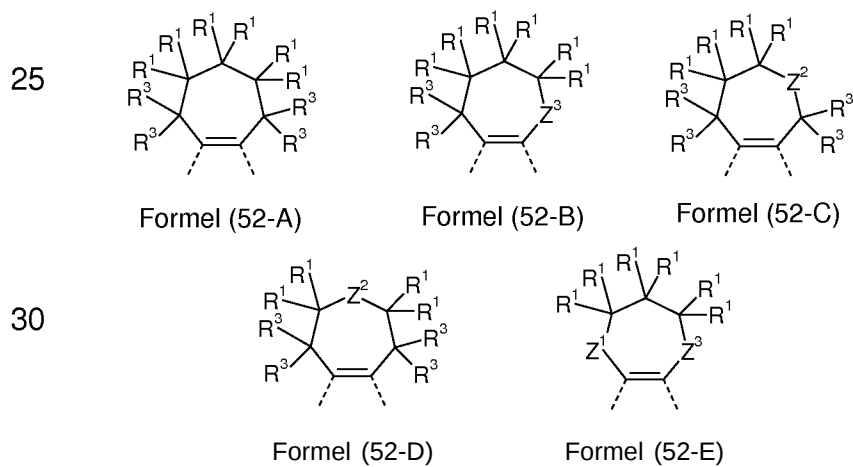
wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Z^1 , Z^2 und Z^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (51) sind die Strukturen der folgenden Formeln (51-A) bis (51-F),



wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Z^1 , Z^2 und Z^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (52) sind die Strukturen der folgenden Formeln (52-A) bis (52-E),

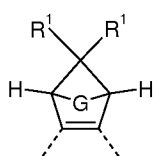


35

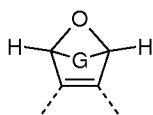
- 60 -

wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und Z^1 , Z^2 und Z^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

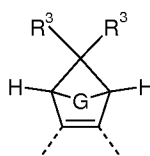
In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (53) stehen die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 . Weiterhin bevorzugt steht Z^2 für $C(R^1)_2$ oder O, und besonders bevorzugt für $C(R^3)_2$. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (53) sind somit eine Strukturen der Formel (53-A) und (53-B), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (53-A) ist eine Struktur der Formel (53-C),



Formel (53-A)



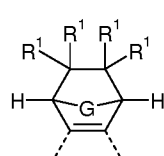
Formel (53-B)



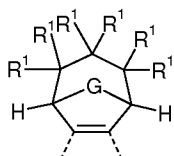
Formel (53-C)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

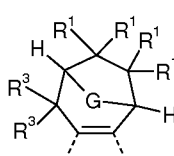
In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (54), (55) und (56) stehen die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 . Weiterhin bevorzugt steht Z^2 für $C(R^1)_2$. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (54), (55) und (56) sind somit die Strukturen der Formeln (54-A), (55-A) und (56-A),



Formel (54-A)



Formel (55-A)



Formel (56-A)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Weiterhin bevorzugt steht die Gruppe G in den Formeln (53), (53-A), (53-B), (53-C), (54), (54-A), (55), (55-A), (56) und (56-A) für eine 1,2-

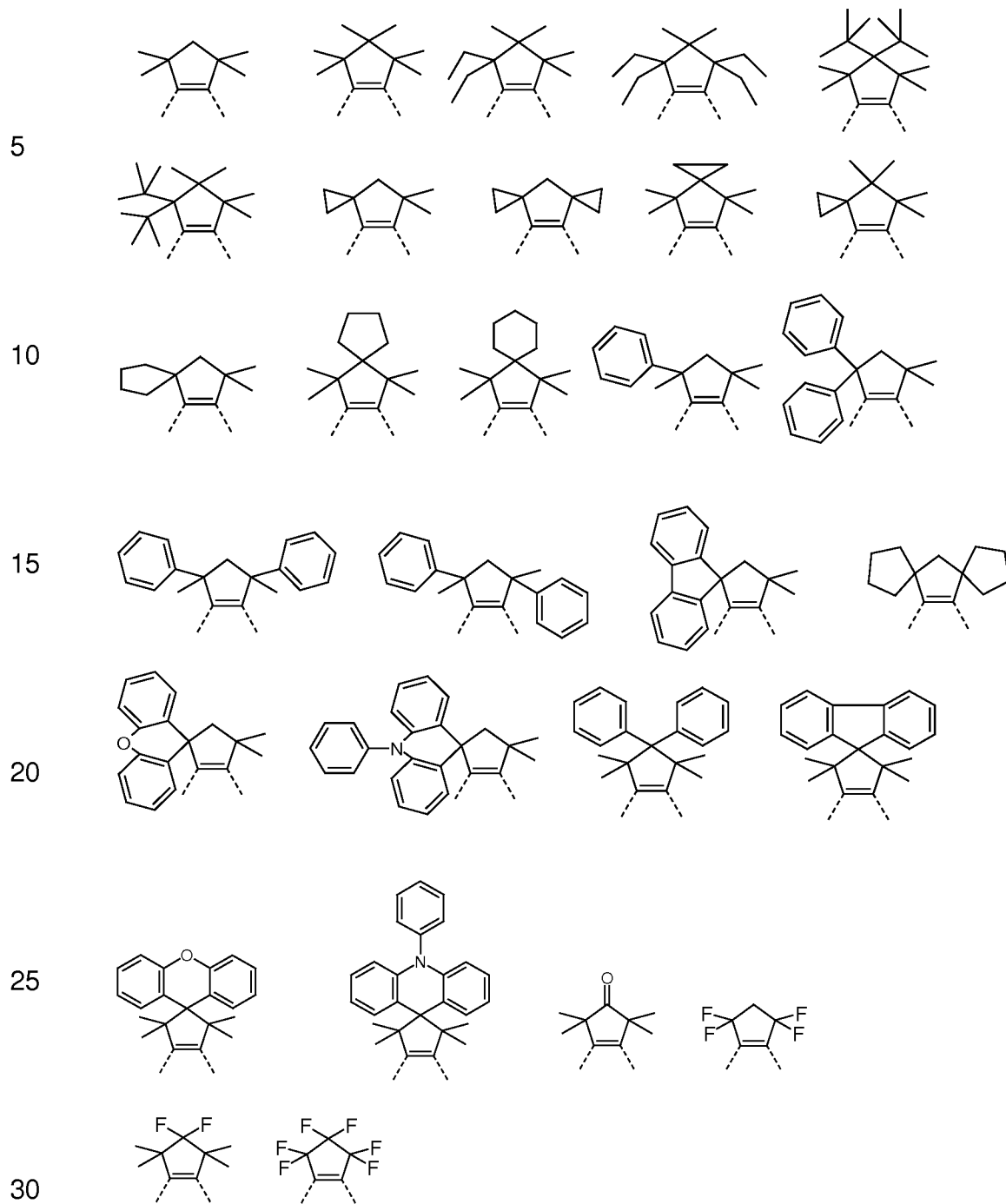
Ethylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei R^2 bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, oder eine ortho-Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, insbesondere eine ortho-Phenylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formel (50) bis (56) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 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.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formeln (50) bis (56) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 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.

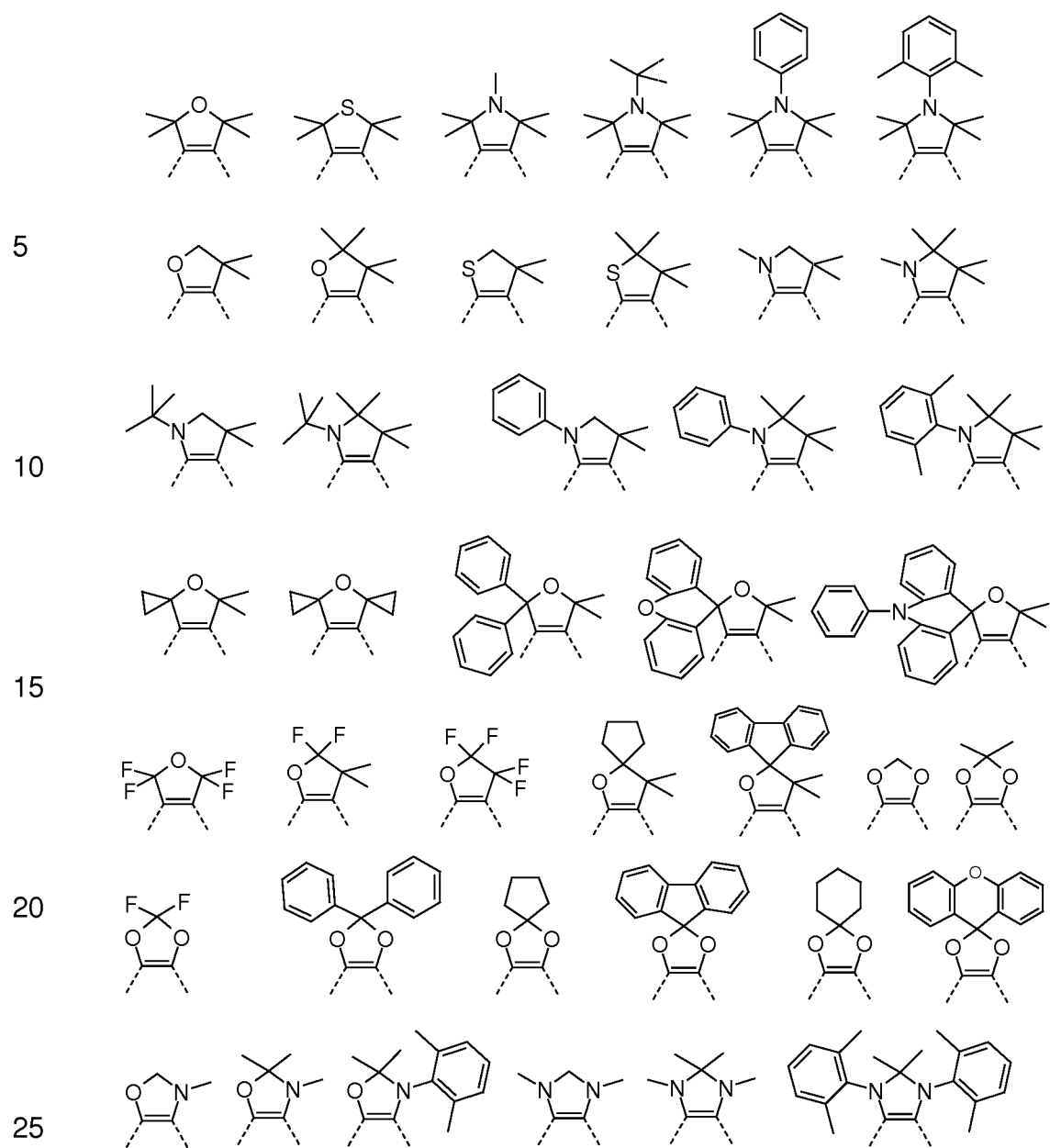
- 62 -

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (50) sind die im Folgenden abgebildeten Gruppen:



35

- 63 -

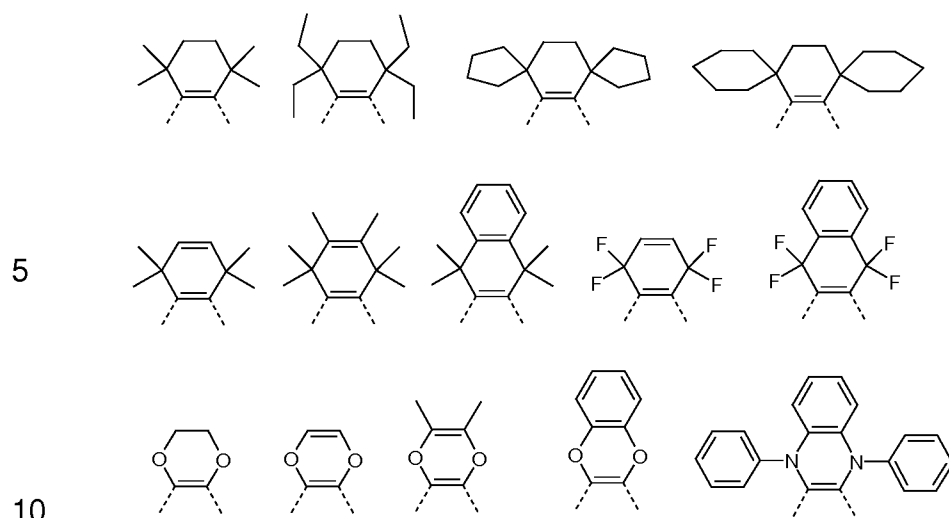


Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (51) sind die im Folgenden abgebildeten Gruppen:

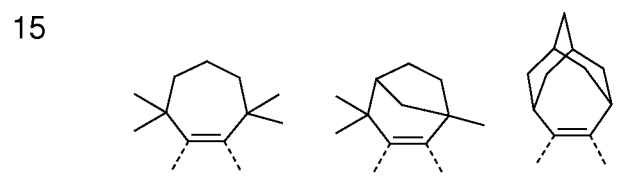
30

35

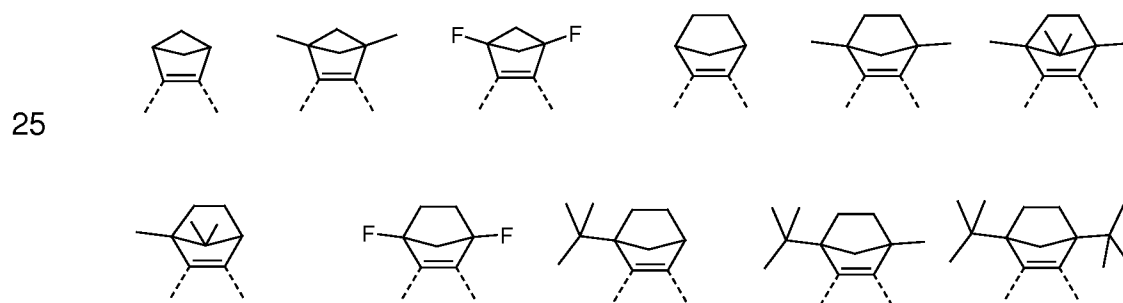
- 64 -



Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (52), (55) und (56) sind die im Folgenden abgebildeten Gruppen:

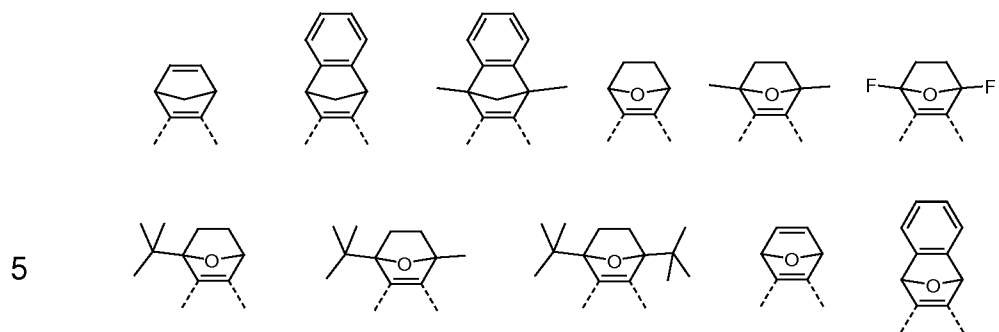


20 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (53) sind die im Folgenden abgebildeten Gruppen:



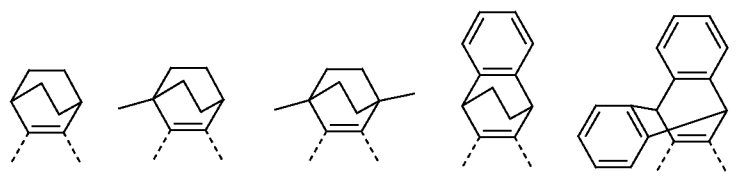
35

- 65 -



Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (54) sind die im Folgenden abgebildeten Gruppen:

10



15

Wenn in den bidentaten Teilliganden bzw. Liganden bzw. in den bivalenten Arylen- bzw. Heteroarylengruppen der Formel (4), welche in den Formeln (2) bzw. (3) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen gebunden sind, 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(R¹)₂, CN, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, 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, wobei die Alkyl oder Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Rest R oder R mit R¹ 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(R¹)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, insbesondere mit 6 bis 13 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

Bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , $N(R^2)_2$, CN , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils 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. 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 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, insbesondere mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils 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.

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

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich um chirale Strukturen. Je nach genauer Struktur der Komplexe und Liganden ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich.

35

- 67 -

Die erfindungsgemäßen Komplexe umfassen sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie auch die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

5 Werden einkernige Komplex-Synthesebausteine zum Aufbau der mehrkernigen erfindungsgemäßen Komplexe verwendet, werden diese üblicherweise als Racemat der Δ - und Λ -Isomeren eingesetzt. Dies führt in den mehrkernigen erfindungsgemäßen Verbindungen zu Diastereomeren-

10 gemischen, z. B. für zweikernige Verbindungen zu Δ,Δ -/ Λ,Λ - und (meso)- Δ,Λ -Formen. Diese werden, sofern nicht anderes vermerkt, als Diastereomeregemisch weiter um- bzw. eingesetzt. Daneben besteht die Möglichkeit, diese durch chromatographische Methoden oder durch fraktionierte Kristallisation zu trennen.

15 Werden die enantiomerenreinen Δ - bzw. Λ -Isomeren einkerniger Komplex-Synthesebausteine zum Aufbau der mehrkernigen erfindungsgemäßen Komplexe verwendet, können z. B. für zweikernige Verbindungen Δ,Δ - bzw. Λ,Λ - bzw. (meso) Δ,Λ -Formen gezielt dargestellt werden. Analoges gilt auch für drei und höher-kernige erfindungsgemäßen Komplexe.

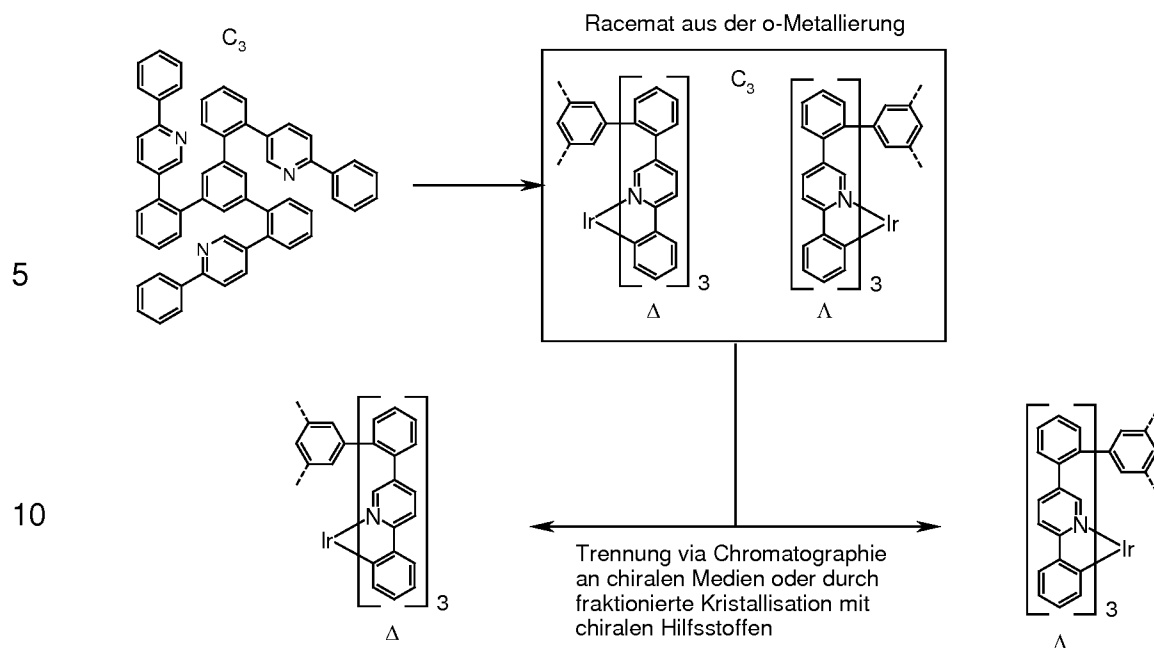
20 Die dazu notwendigen Δ - bzw. Λ -Isomeren einkerniger Komplex-Synthesebausteine können wie folgt erhalten werden. Werden in der Synthese der einkernigen Komplex-Synthesebausteine c_3 - bzw. c_{3v} -symmetrische Liganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein racemisches Gemisch der c_3 -symmetrischen Komplexe, also des Δ - und des Λ -Enantiomers, an. Diese

25 können durch gängige Methoden (Chromatographie an chiralen Materialien / Säulen oder Racemattrennung durch Kristallisation) getrennt werden. Dies ist im folgenden Schema am Beispiel eines c_3 -symmetrischen Liganden, der drei Phenylpyridin-Teilliganden trägt, gezeigt und gilt in analoger Form auch für alle anderen c_3 - bzw. c_{3v} -symmetrischen

30 Liganden.

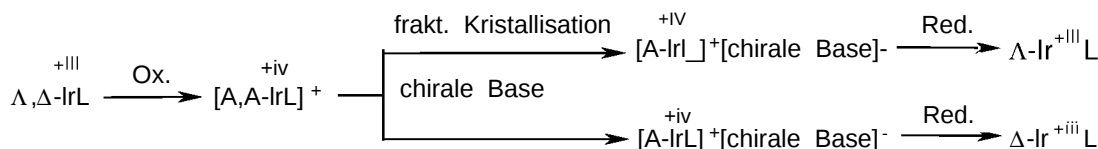
35

- 68 -



- 15 Die Racemattrennung via fraktionierter Kristallisation von diastereomeren Salzpaaren kann nach üblichen Methoden erfolgen. Hierzu bietet es sich an, die neutralen Ir(III)-Komplexe zu oxidieren (z. B. mit Peroxiden, H₂O₂ oder elektrochemisch), die so erzeugten kationischen Ir(IV)-Komplexe mit dem Salz einer enantiomerenreinen, monoanionischen Base (chirale
- 20 Base) zu versetzen, die so erzeugten diastereomeren Salze durch fraktionierte Kristallisation zu trennen und diese dann mit Hilfe eines Reduktionsmittels (z. B. Zink, Hydrazinhydrat, Ascorbinsäure, etc.) zu den enantiomerenreinen neutralen Komplex zu reduzieren, wie im Folgenden schematisch dargestellt.

25



- 30 Daneben ist eine enantiomerenreine bzw. enantiomerenanreichernde Synthese durch Komplexierung in einem chiralen Medium (z. B. R- oder S-1,1'-Binaphthol) möglich.

- 35 Analoge Verfahren können auch mit Komplexen Cs-symmetrischer Liganden durchgeführt werden.

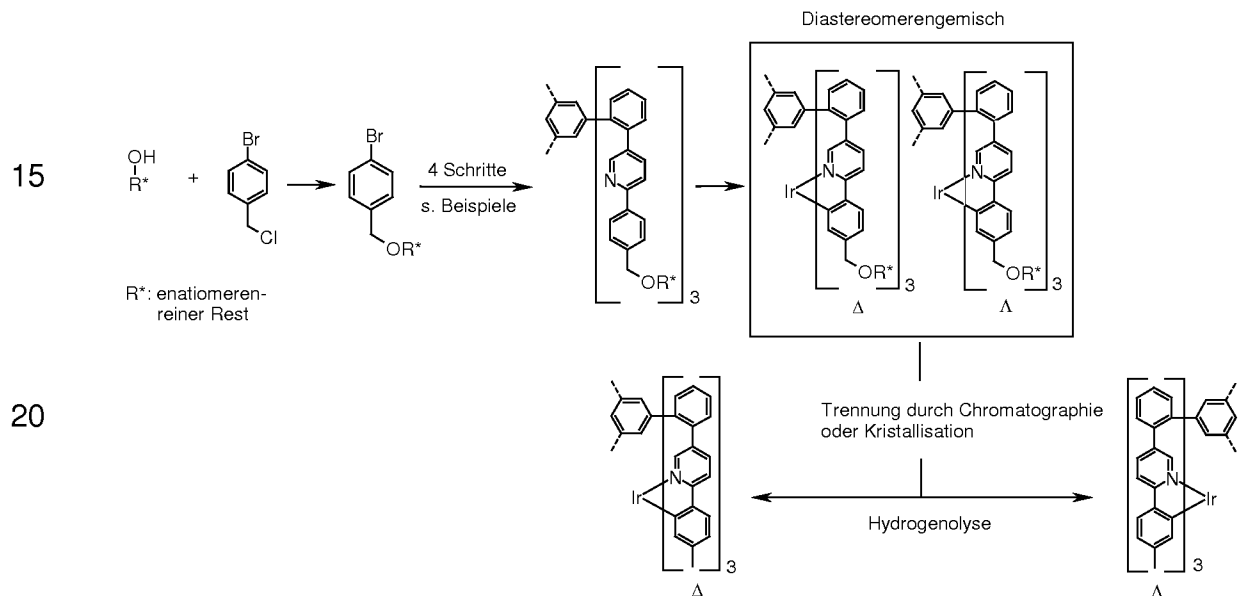
- 69 -

Werden in der Komplexierung C_i -symmetrische Liganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein Diastereomerengemisch der Komplexe an, das durch gängige Methoden (Chromatographie, Kristallisation) getrennt werden kann.

5

Enantiomerenreine C_3 -symmetrische Komplexe können auch gezielt synthetisiert werden, wie im folgenden Schema dargestellt. Dazu wird ein enantiomerenreiner C_3 -symmetrischer Ligand dargestellt, komplexiert, das erhaltene Diastereomerengemisch wird getrennt, und anschließend wird die chirale Gruppe abgespalten.

10



20

25

Die so erhaltenen Δ - bzw. Λ -Isomeren einkerniger Komplex-Synthesebausteine können abschließend funktionalisiert, z. B. halogeniert bzw. boryliert, werden und dann via Kupplungsreaktionen, z. B. Suzuki-Kupplung, zu mehrkernigen erfindungsgemäßen Komplexen verknüpft werden.

30

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

35

- 70 -

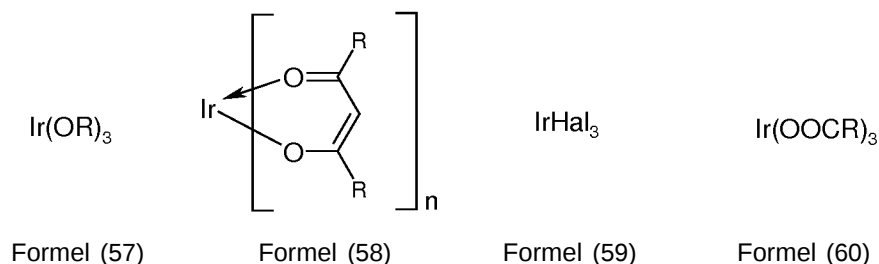
Die erfindungsgemäßen Komplexe können insbesondere auf zwei Wegen dargestellt werden. Zum einen kann der 12-, 18-, 24-, etc. -zählige Ligand dargestellt und dann an die Metalle durch eine o-Metallierungsreaktion koordiniert werden. Generell wird hierzu ein Iridiumsalz mit dem entsprechenden freien Liganden umgesetzt.

5

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (57), mit Metallketoketonaten der Formel (58), mit Metallhalogeniden der Formel (59) oder mit Metallcarboxylaten der Formel (60),

10

15



20

wobei R die oben angegebenen Bedeutungen hat, Hal = F, Cl, Br oder I ist und die Iridiumedukte auch als die entsprechenden Hydrate vorliegen können. Dabei steht R bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

25

Es können ebenfalls 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 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$, beispielsweise $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 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.

30

35

Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt durchgeführt wie in WO 2002/060910 und in WO 2004/085449 beschrieben. Dabei kann die

- 71 -

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.

- 5 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
10 (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc.), Oligo- und Polyalkohole (Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin, etc.), Alkoholether (Ethoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, etc.), Ether (Di- und Triethylenglykoldimethylether, Diphenylether, etc.), aromatische, heteroaromatische und oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (Toluol,
15 Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Pyridin, Lutidin, Chinolin, iso-Chinolin, Tridecan, Hexadecan, etc.), Amide (DMF, DMAC, etc.), Lactame (NMP), Sulfoxide (DMSO) oder Sulfone (Dimethylsulfon, Sulfolan, etc.). Geeignete Schmelzhilfen sind Verbindungen, die bei Raumtemperatur fest vorliegen, jedoch beim Erwärmen der Reaktionsmischung schmelzen und die Reak-
20 tanden lösen, so dass eine homogene Schmelze entsteht. Besonders geeignet sind Biphenyl, m-Terphenyl, Triphenylen, R- oder S-Binaphthol oder auch das entsprechende Racemat, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bis-phenoxybenzol, Triphenylphosphinoxid, 18-Krone-6, Phenol, 1-Naphthol, Hydrochinon, etc.. Dabei ist die Verwendung von Hydrochinon besonders
25 bevorzugt.

- Zum anderen können zwei bzw. mehrere mit Halogen oder Boronsäure- bzw. Boronsäureester-Gruppen funktionalisierte Metallkomplexe in Kupplungsreaktionen, bevorzugt einer Suzuki-Kupplung, miteinander oder
30 mit entsprechenden Aryl-/Heteroaryl-halogeniden bzw. Aryl-/Heteroarylboronsäuren oder -boronsäureestern zur erfindungsgemäßen Verbindung umgesetzt werden. Wie eine solche Synthese durchgeführt werden kann, kann den Beispielen entnommen werden.

35

- 72 -

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 $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC) erhalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe 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. Insbeson-
- 10 dere auch die Verwendung von ankondensierten aliphatischen Gruppen, wie sie beispielsweise durch die oben offenbarten Formeln (50) bis (56) dargestellt werden, führt zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit der Metallkomplexe. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung
- 15 verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.
- 20 Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Metallkomplexe erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür
- 25 Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, 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-
- 30 Methyl-naphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Di-
- 35

- 73 -

- benzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, Hexamethylindan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Lösemittel.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Iridiumkomplex und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.
- Der oben beschriebene erfindungsgemäße Metallkomplex bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente oder als Sauerstoff-Sensibilisatoren verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photokatalysator. Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.
- 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 einen

- 74 -

erfindungsgemäßen Metallkomplex 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), wobei hierunter sowohl rein organische Solarzellen wie auch farbstoffsensibilisierte Solarzellen verstanden werden, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), Sauerstoff-Sensoren oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex. 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. Insbesondere wenn das Metall Ruthenium ist, ist der Einsatz als Photosensibilisator in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle („Grätzel-Zelle“) bevorzugt.

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, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MOO_3 oder

- 75 -

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 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 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 bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/01 10 13) 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 andere Schichten phosphoreszieren. Eine bevorzugte Ausführungsform für weiß emittierende OLEDs sind Tandem-OLEDs. Weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen können für Beleuchtungsanwendungen oder mit Farbfilter auch für Vollfarb-Displays verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung den erfindungsgemäßen Metallkomplex als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

Wenn der erfindungsgemäße Metallkomplex als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird er bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus dem erfindungsgemäßen Metallkomplex und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1

- 76 -

5 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 25 Gew.-% des erfindungsgemäßen Metallkomplexes bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 75 Gew.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

10 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.

15 Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/01 3080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 201 0/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 20 2009/01 34784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 201 0/1 361 09 oder WO 201 1/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 16 1771 0, EP 16 1771 1, EP 1731 584, JP 2005/3471 60, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/1 37725, Silane, z. B. 25 gemäß WO 2005/1 11172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/1 17052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 201 0/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 201 0/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 201 0/01 5306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, 30 Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/1 4801 5 oder WO 201 5/1 6941 2, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/01 36779, WO 201 0/050778, WO 201 1/0421 07 oder WO 201 1/088877.

35

- 77 -

- 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 201 0/1 08579 beschrieben. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von zwei elektronentransportierenden Matrixmaterialien, beispielsweise Triazinderivaten und Lactamderivaten, wie z. B. in WO 2014/094964 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 Metallkomplexe als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettmitter, beispielsweise für grün oder rot emittierende Triplettmitter, eingesetzt werden. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn sowohl der kürzerwellig wie auch der längerwellig emittierende Metallkomplex eine erfindungsgemäße Verbindung ist.
- Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Metallkomplexe 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

- 78 -

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**, 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 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/NiOx, Al/PtOx) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent 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 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 MOO_3 oder WO_3 , oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine

35

- 79 -

solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

5 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.

10 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.

15 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 auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder noch höher ist, 20 beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer 25 Tränergassublimation 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 strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 30 053301).

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, 35

- 80 -

5 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 Substitution erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Schicht, die die erfindungsgemäße Verbindung enthält, aus Lösung aufgebracht.

10 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 aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend einen erfindungsgemäßen Metallkomplex und ein Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzu-
15 dampfen.

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.
20

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch einen oder mehrere der folgenden überraschenden Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:
25

1. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich in sehr hoher Ausbeute und sehr hoher Reinheit bei außergewöhnlich kurzen Reaktionszeiten und vergleichsweise geringen Reaktionstemperatur«en synthetisieren.
30
2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen eine hervorragende thermische Stabilität auf.

35

- 81 -

3. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe zeigen, wenn sowohl M wie auch $_{IVT}$ Komplexe mit tripodalem hexadentatem Liganden sind, weder thermisch noch photochemisch fac/mer- bzw. mer/fac-Isomerisierung, was zu Vorteilen in der Anwendung dieser Komplexe führt.
- 5 4. 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 5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf.
- 15 6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf.

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

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.

25

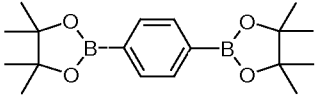
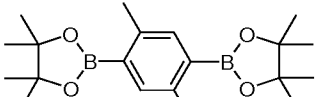
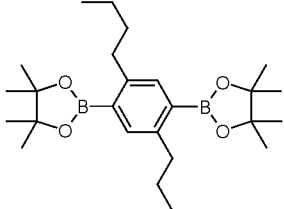
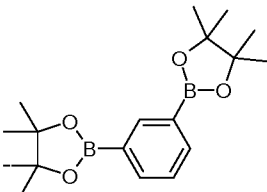
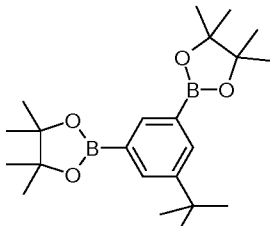
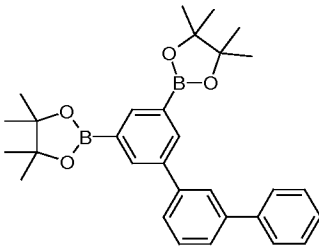
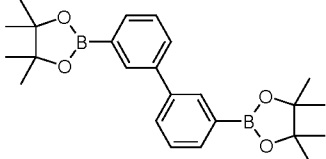
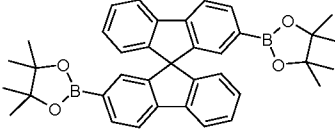
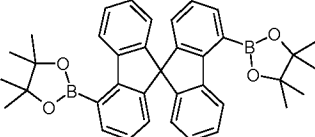
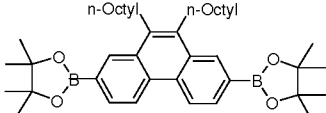
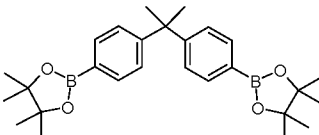
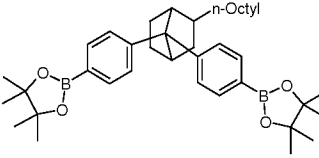
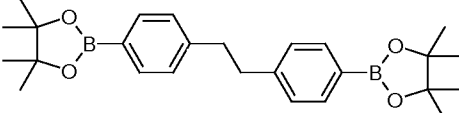
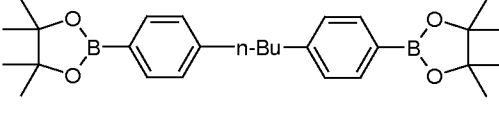
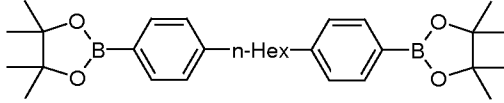
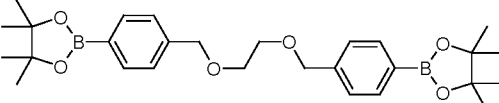
Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. 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.

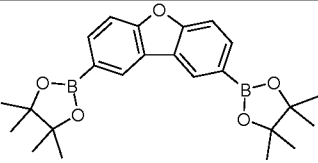
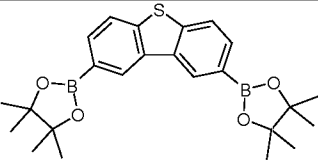
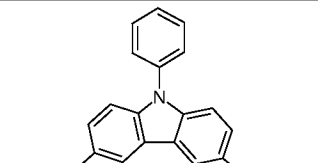
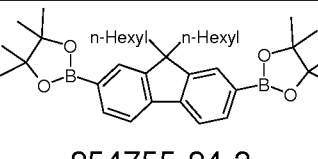
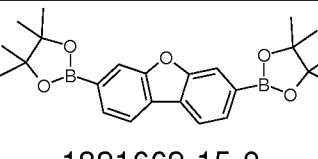
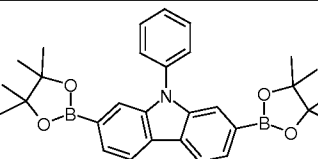
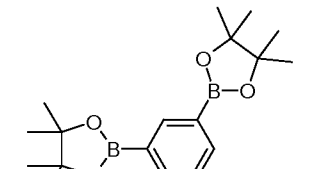
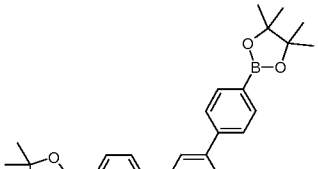
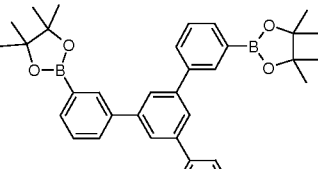
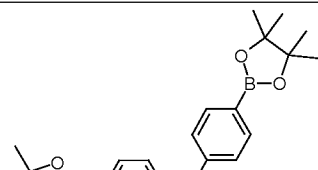
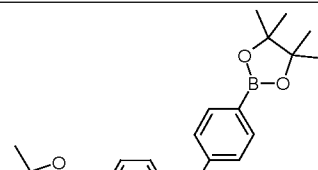
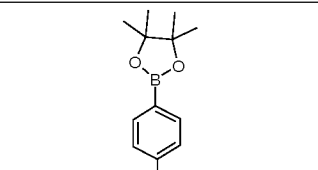
30

35

1. Literaturbekannte Synthone LS:

5	 99770-93-1 LS1	 303006-89-5 LS2	 1462818-64-9 LS3
10	 196212-27-8 LS4	 254101-32-1 LS5	 1182371-94-3 LS6
15	 850264-92-5 LS7	 676168-63-1 LS8	 1257321-47-3 LS9
20	 1332339-96-4 LS10	 736138-28-6 LS11	 1187437-46-2 LS12
25			
30	 1422172-96-0 LS13	 1346850-65-4 LS14	
35	 1257064-91-7	 1257064-90-6	

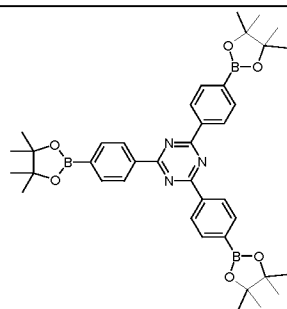
- 83 -

	LS15		LS16
5	 1197989-83-5 LS17	 552855-12-6 LS18	 618442-57-2 LS19
10	 254755-24-3 LS20	 1821662-15-0 LS21	 1035631-57-2 LS22
15	 365564-05-2 LS23	 1017967-97-3 LS24	 1573170-54-3 LS25
20			
25	 1374411-54-7 LS26	 267221-90-9 LS27	 1415223-65-2 LS28
30			

35

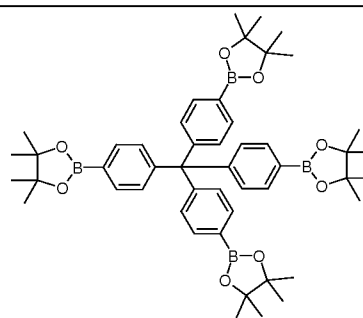
- 84 -

5



1447947-87-6

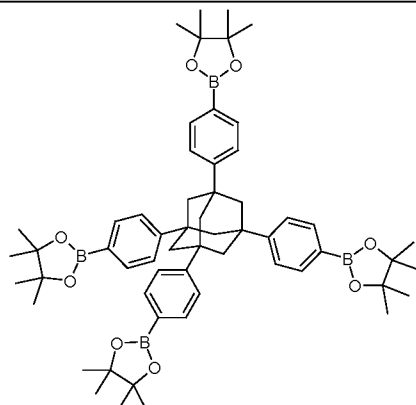
LS29



875772-13-7

LS30

10

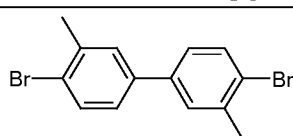


1636119-48-6

LS31

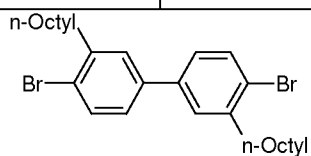
15

20



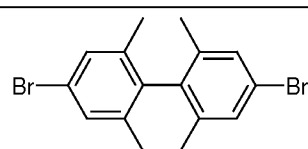
61794-96-5

LS100



450398-41-1

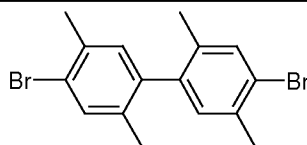
LS101



22409-76-3

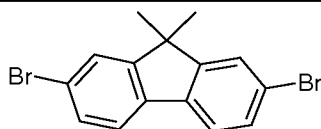
LS102

25



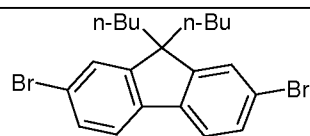
492434-55-6

LS103



28320-32-3

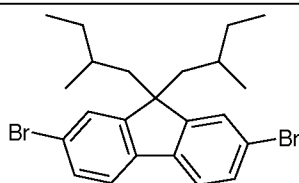
LS104



188200-91-1

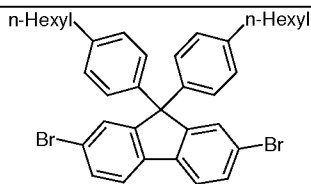
LS105

30



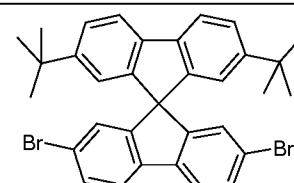
500343-25-9

LS106



1059179-65-5

LS107

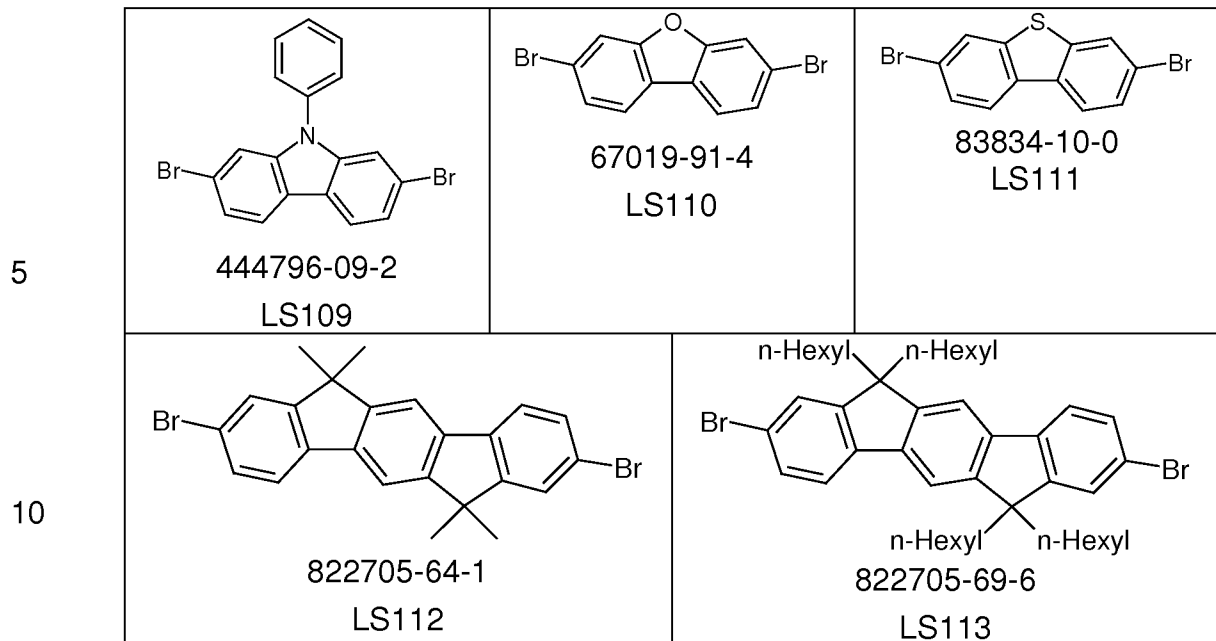


439791-57-8

LS108

35

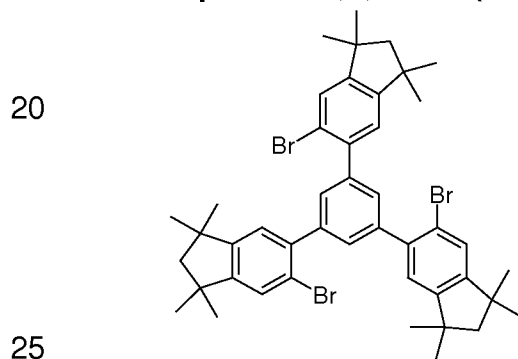
- 85 -



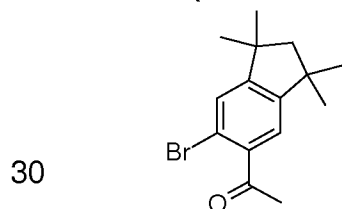
2. Darstellung der organischen und metallorganischen Synthese:

2.1 Darstellung der organischen Synthese S:

Beispiel S1: 1,3,5-Tris-(6-brom-1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)benzol



a) 1-(6-Brom-1,1,3,3-tetramethyl-indan-5-yl)-ethanon



Durchführung nach I. Pravst et al., Tetrahedron Lett., 2006, 47, 4707.

Ein Gemisch aus 21.6 g (100 mmol) 1-(1,1,3,3-Tetramethyl-indan-5-yl)-ethanon, [1761 0-14-9], 39.2 g (220 mmol) N-Bromsuccinimid, 1.6 g

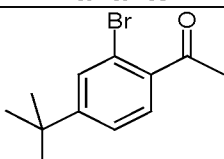
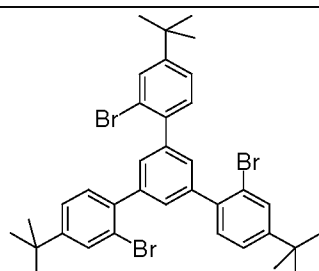
- 86 -

(2.5 mmol) $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$ [12354-85-7], 3.4 g (10 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat [26042-64-8], 20.0 g (10 mmol) Kupfer(II)acetat [142-71-2] und 500 ml 1,2-Dichlorethan wird 20 h bei 120 °C gerührt. Nach Erkalten filtriert man von den Feststoffen über ein Kieselgelbett ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand dreimal aus Acetonitril um. Ausbeute: 12.1 g (41 mmol), 41 %. Reinheit: ca. 97 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

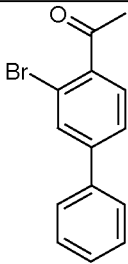
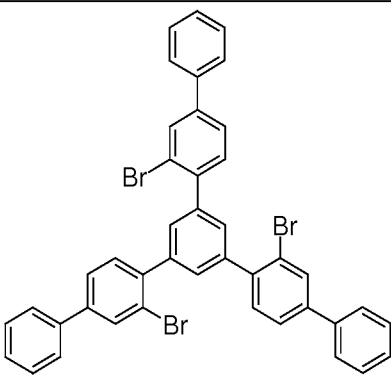
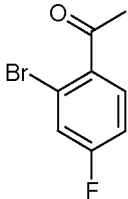
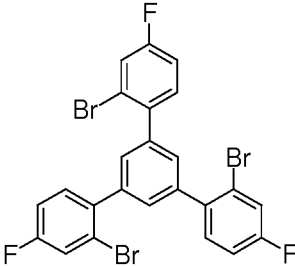
b) 1,3,5-Tris-(6-brom-1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)benzol, S1

Ein Gemisch aus 12.1 g (41 mmol) 1-(6-Brom-1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)-ethanon und 951 mg (5 mmol) Toluolsulfonsäure-Monohydrat [61 92-52-5] (oder Trifluormethansulfonsäure, Variante B) wird 48 h bei 150 °C am Wasserabscheider gerührt. Nach Erkalten nimmt man den Rückstand in 300 ml Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit n-Heptan:Ethylacetat (5:1) chromatographiert. Ausbeute: 4.3 g (5 mmol), 38 %. Reinheit: ca. 97 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

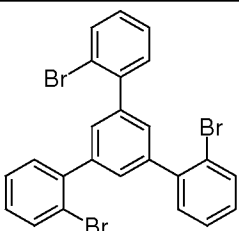
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Keton bzw. Bromketon Variante	Produkt	Ausbeute
S2	 147438-85-5 B		33%

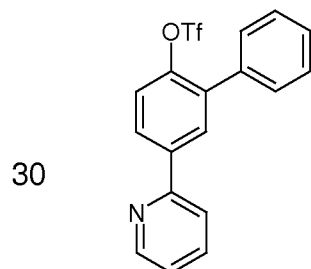
- 87 -

5	S3	 628735-63-7 B		60 %
10	S4	 1006-39-9		63 %

15 Folgende literaturbekannte Verbindungen können als Synthone eingesetzt werden:

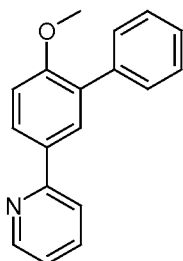
	Synthon	
20	 380626-56-2 S5	

25

Beispiel S6:**a) S6a**

35

- 88 -



5

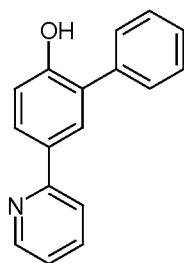
10

15

Ein Gemisch aus 22.6 g (100 mmol) (6-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-boronsäure [459423-16-6], 16.6 g (105 mmol) 2-Brompyridin [109-04-6], 21.2 g (200 mmol) Natriumcarbonat, 1.2 g (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-palladium [14221-01-3], 300 ml Toluol, 100 ml Ethanol, 300 ml Wasser wird unter gutem Rühren 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Das nach Einengen der organischen Phase erhaltene Öl wird am Ölpumpenvakuum bei 80 °C getrocknet und ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausbeute: 25.6 g (98 mmol), 98 %; Reinheit: ca. 95 % n. ¹H-NMR.

b) S6b

20



25

30

Ein Gemisch aus 26.1 g (100 mmol) S6a und 81.9 g (700 mmol) Pyridiniumhydrochlorid wird 3 h auf 190 °C erhitzt. Nach Erkalten gießt man die Reaktionsmischung in 500 ml Wasser ein, extrahiert fünfmal mit je 200 ml Dichlormethan, wäscht die organische Phase zweimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter NaCl-Lösung, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, gibt zur azeotropen Trocknung 300 ml Toluol zu und destilliert dieses im Vakuum komplett ab. Das so erhaltene zähe Öl wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausbeute: 21.0 g (85 mmol), 85 %; Reinheit: ca. 95 % n. ¹H-NMR.

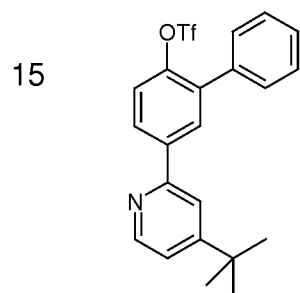
35

c) S6

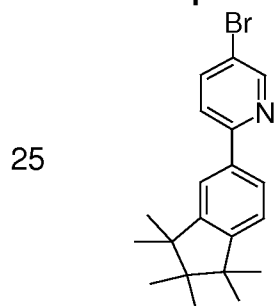
- 89 -

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 24.7 g (100 mmol) S6b in einem Gemisch aus 300 ml Dichlormethan und 80 ml Pyridin wird unter gutem Rühren tropfenweise mit 34 ml (200 mmol) Trifluormethansulfonsäure-anhydrid [358-23-6] versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf RT erwärmen, rührt 16 h nach, gießt unter Rühren auf 1000 ml Eiswasser und extrahiert dieses dann dreimal mit 300 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 300 ml Eiswasser und einmal mit 500 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum verbliebene Wachs wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 32.6 g (86 mmol), 86 %; Reinheit: ca. 95 % n. ¹H-NMR.

Analog kann S7 erhalten werden, wobei anstelle von 2-Brompyridin 2-Brom-4-tert-butylpyridin [50488-34-1] eingesetzt wird:



Beispiel S10: 5-Brom-2-[1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan-5-yl]-pyridin



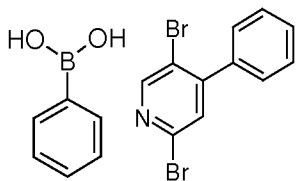
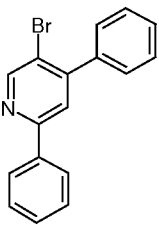
Ein Gemisch aus 164.2 g (500 mmol) 2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan [152418-16-9] (analog können Boronsäuren eingesetzt werden), 142.0 g (500 mmol) 5-Brom-2-iodpyridin [223463-13-6], 159.0 g (1.5 mol) Natriumcarbonat, 5.8 g (5 mmol) Tetrakis(thphenylphosphino)-palladium(0), 700 ml Toluol, 300 ml Ethanol und 700 ml Wasser wird unter gutem Rühren 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 1000 ml Toluol zugegeben, die organische

- 90 -

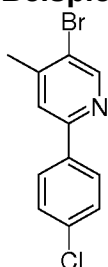
Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird mit 300 ml Toluol nach-extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels im Vakuum kristallisiert man das Rohprodukt zweimal aus ca. 300 ml EtOH um.

Ausbeute: 130.8 g (365 mmol), 73 %. Reinheit: ca. 95 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

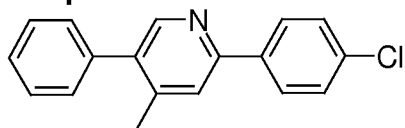
Bsp.	Boronsäure/-ester Pyridin	Produkt	Aus- beute
S11	 98-80-6 / 1381937-40-1		73 %

Beispiel S20:



Ein Gemisch aus 25.1 g (100 mmol) 2,5-Dibrom-4-methylpyridin [3430-26-0], 15.6 g (100 mmol) 4-Chlorphenylboronsäure [1679-18-1], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 1.57 g (6 mmol) Triphenylphosphin [603-35-0], 676 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat [3375-31-3], 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 200 ml Acetonitril und 100 ml Ethanol wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten entfernt man die Lösemittel im Vakuum, gibt 500 ml Toluol zu, wäscht zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein vorgeschlämmtes Kieselgelbett ab und wäscht dieses mit 300 ml Toluol nach. Nach Entfernen des Toluols im Vakuum kristallisiert man einmal aus Methanol/Ethanol (1:1 vv) und einmal aus n-Heptan um. Ausbeute: 17.3 g (61 mmol), 61 %. Reinheit: ca. 95 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

- 91 -

Beispiel S21:

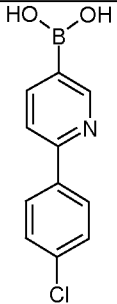
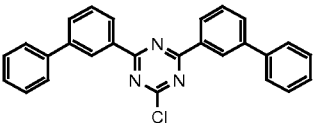
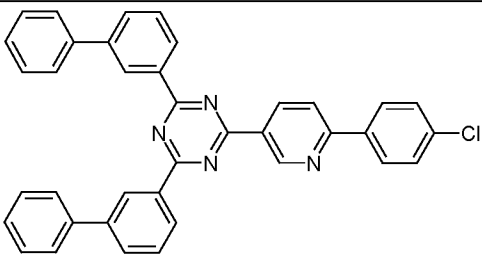
Ein Gemisch aus 28.3 g (100 mmol) S20, 12.8 g (105 mmol) Phenylboron-
 5 säure, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 787 mg (3 mmol) Triphenyl-
 phosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 150 ml
 Ethanol und 300 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten
 wird mit 300 ml Toluol erweitert, die organische Phase wird abgetrennt,
 einmal mit 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung
 10 gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des
 Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 9:1 vv)
 chromatographiert. Ausbeute: 17.1 g (61 mmol), 61 %. Reinheit: ca. 97 %ig
 n. $^1\text{H-NMR}$.

15 Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Boronester	Produkt	Aus- beute
20 S22	 245043-33-8		56 %
25 S23	 214360-58-4		61 %

35

- 92 -

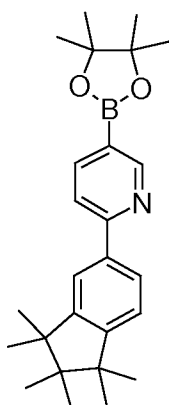
S24	 1264513-60-1  1205748-61-3		70 %
-----	--	--	------

Beispiel S30: 2-[1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl]-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin

Variante A:

15

20



25

30

Ein Gemisch aus 35.8 g (100 mmol) S 10, 25.4 g (100 mmol) Bis(pinacolato)diboran [731 83-34-3], 49.1 g (500 mmol) Kaliumacetat, 1.5 g (2 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocendichlorpalladium(II)-Komplex mit DCM [95464-05-4], 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 700 ml 1,4-Dioxan und 700 ml Toluol wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Suspension über ein Celite-Bett filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wird mit 1000 ml heißem Cyclohexan digeriert, es wird noch heiß über ein Celite-Bett abfiltriert, dann auf ca. 200 ml eingengt, wobei das Produkt zu kristallisieren beginnt. Die Kristallisation wird über Nacht im Kühlschrank vervollständigt, die Kristalle

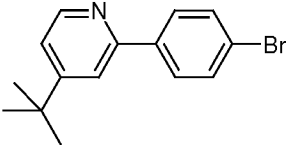
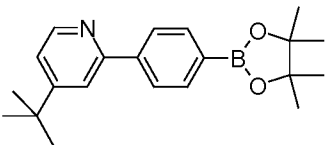
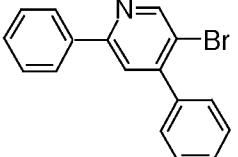
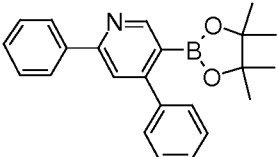
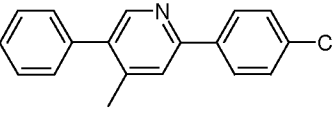
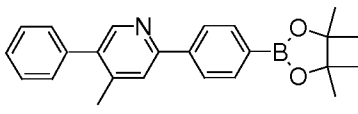
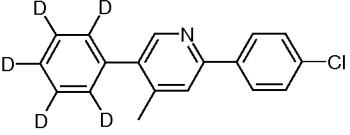
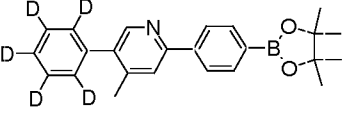
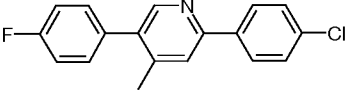
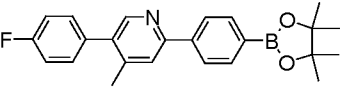
35

werden abfiltriert und mit wenig n-Heptan gewaschen. Aus der Mutterlauge kann eine zweite Produktfraktion gewonnen werden. Ausbeute: 31.6 g (78 mmol) 78 %. Reinheit: ca. 95 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

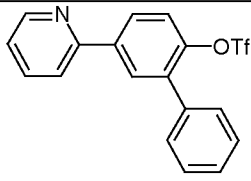
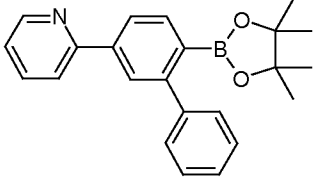
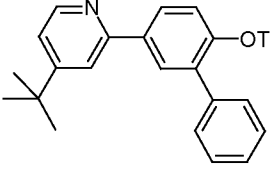
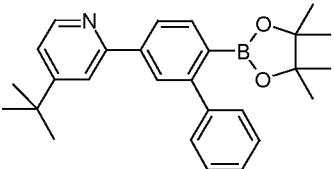
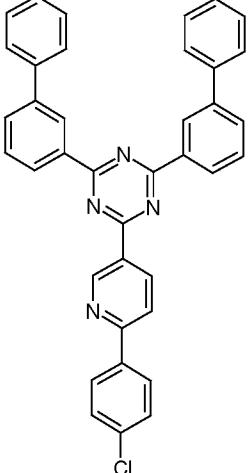
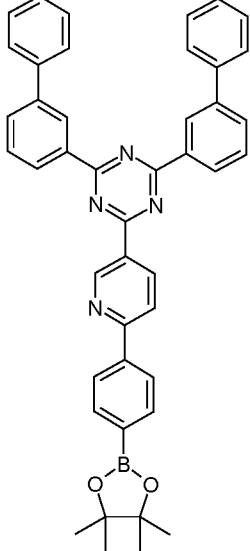
Variante B: Umsetzung von Arylchloriden

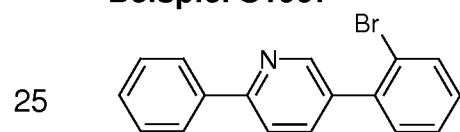
- 5 Wie Variante A, jedoch wird an Stelle von 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocendichlorpalladium(II)-Komplex mit DCM 1.5 mmol SPhos [657408-07-6] und 1.0 mmol Palladium(II)acetat eingesetzt.

10 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden, wobei zur Reinigung anstelle von n-Heptan auch Cyclohexan, Toluol, Acetonitril, Ethylacetat bzw. Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden können:

Bsp.	Bromid/Triflat - Variante A Chlorid - Variante B	Produkt	Ausbeute
15 S31	 1246851-70-6		88 %
20 S32	 S11		70 %
25 S33	 S21		86 %
30 S34	 S22		79 %
S35	 S23		77 %

- 94 -

5	S36  S6	 64 %
10	S37  S7	 69 %
20	S38  S24	 74 %

Beispiel S100:

Ein Gemisch aus 28.1 g (100 mmol) 2-Phenyl-5-[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl]pyridin [879291-27-7], 28.2 g (100 mmol) 1-Brom-2-iodbenzol [583-55-1], 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 787 mg (3 mmol) Triphenylphosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 150 ml Ethanol und 300 ml Wasser wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 500 ml Toluol erweitert, die organische Phase wird abgetrennt, einmal mit 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethylacetat/n-Heptan um-

30

35

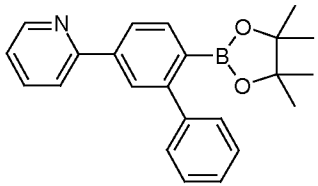
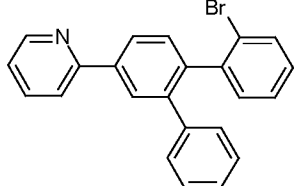
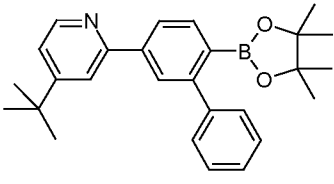
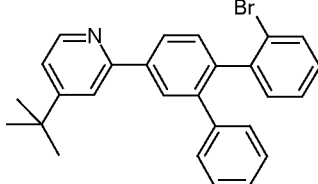
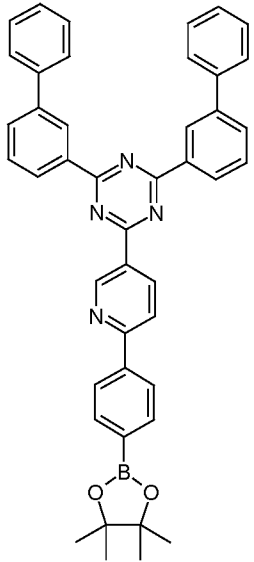
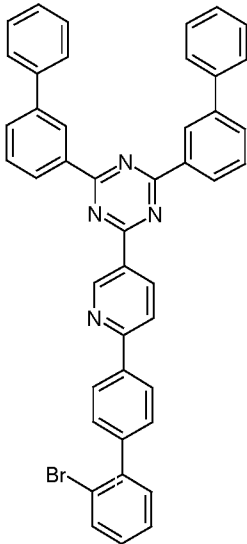
- 95 -

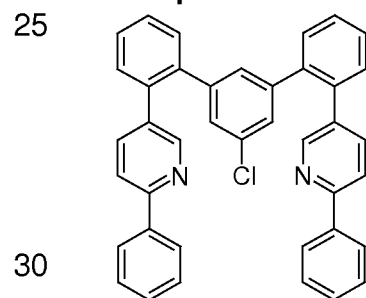
kristallisiert oder an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 9:1 v/v) Chromatographien Ausbeute: 22.7 g (73 mmol), 73 %. Reinheit: ca. 97 %ig n. ^1H -NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

5	Bsp.	Boronester	Produkt	Ausbeute
10	S101			70 %
15	S102			70 %
20	S103			75 %
25	S104			69 %
30	S105			67 %
35	S106			63 %

- 96 -

5	S107  S36		73 %
10	S108  S37		70 %
20	S109  S38		66 %

Beispiel S200:

Ein gut gerührtes Gemisch aus 36.5 g (100 mmol) 2,2'-5[5-(Chlor)-1,3-phenylen-]bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [141 7036-49-7], 65.2 g (210 mmol) S100, 42.4 g (400 mmol) Natriumcarbonat, 1.57 g (6 mmol) Triphenylphosphin, 500 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 500 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 500 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach

35

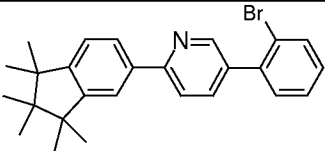
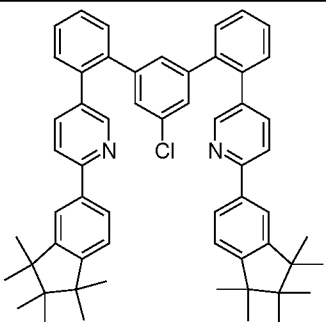
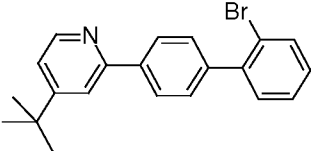
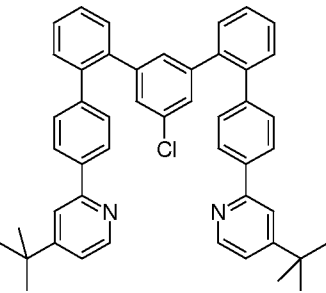
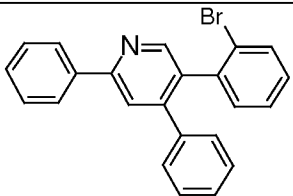
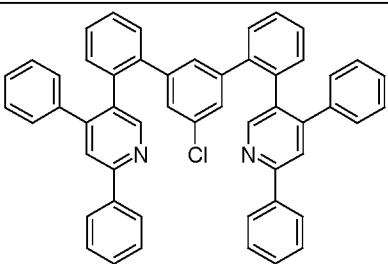
- 97 -

Erkalten wird mit 500 ml Toluol erweitert, die organische Phase wird abgetrennt, einmal mit 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über ein mit Toluol vorgeschlämmtes Celite-Bett filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Acetonitril, gegebenenfalls unter Zusatz von Ethylacetat, umkristallisiert. Ausbeute: 39.4 g (69 mmol), 69 %.
 5 Reinheit: ca. 95 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

Die Rohprodukte können chromatographisch (Torrent Combi Flash der Fa. Axel Semrau) gereinigt werden.

10

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Bromid	Produkt	Ausbeute
15 S201	 S101		70 %
20 S202	 S102		68.5
30 S203	 S103		74 %

35

5

10

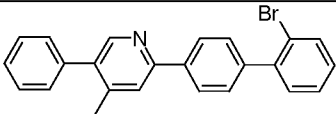
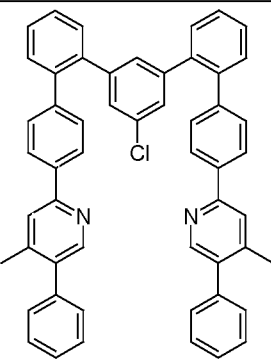
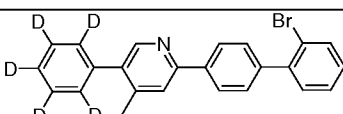
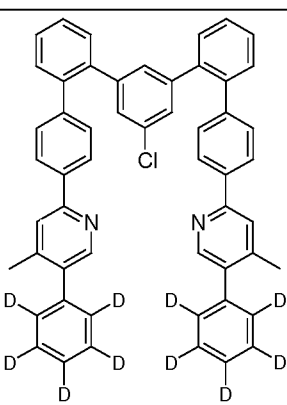
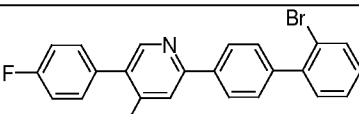
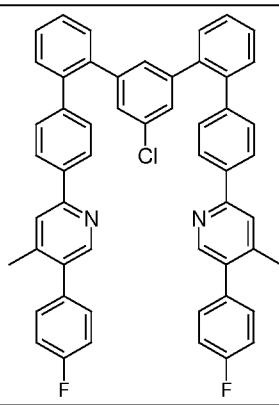
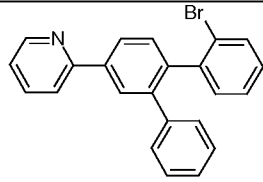
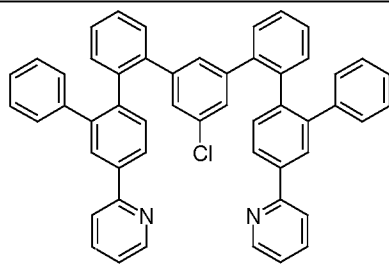
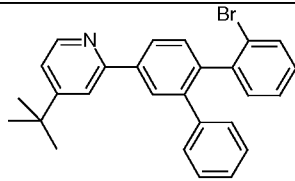
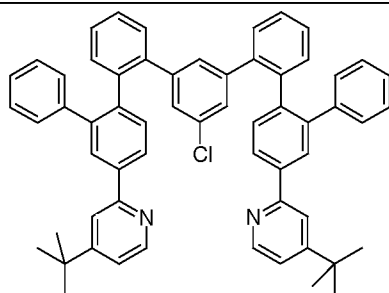
15

20

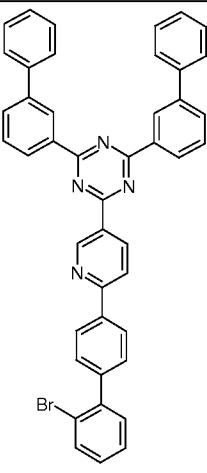
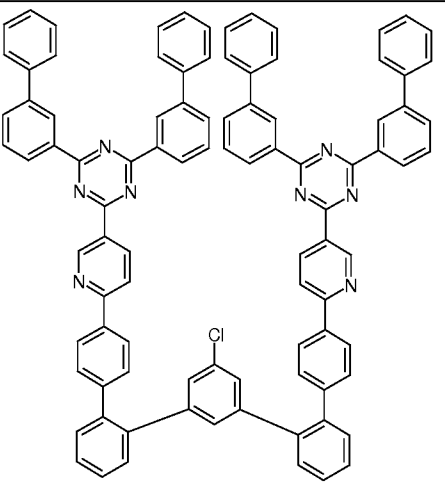
25

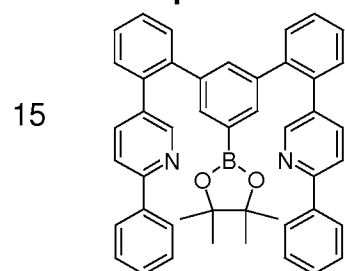
30

35

S204	 S104		70 %
S205	 S105		69 %
S206	 S106		65 %
S207	 S107		77 %
S208	 S108		73 %

- 99 -

5 10	S209  S109	 69 %
--------------------	---	--

Beispiel S300:

20 Ein Gemisch aus 57.1 g (100 mmol) S200, 27.9 g (110 mmol) Bis(pinacolato)diboran [731 83-34-3], 29.4 g (300 mmol) Kaliumacetat, 534 mg (1.3 mmol) SPhos [657408-07-6], 225 mg (1 mmol) Palladium(II)-acetat, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 500 ml 1,4-Dioxan wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Suspension im Vakuum vom 1,4-Dioxan befreit, der Rückstand wird in 500 ml Ethylacetat aufgenommen, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über ein vorgeschlämmtes Celite-Bett filtriert, welches mit etwas Ethylacetat nachgewaschen wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und anschließend aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 53.7 g

25

30 (81 mmol), 81 %. Reinheit: ca. 97 %ig n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
------	-------	---------	----------

35

- 100 -

5

10

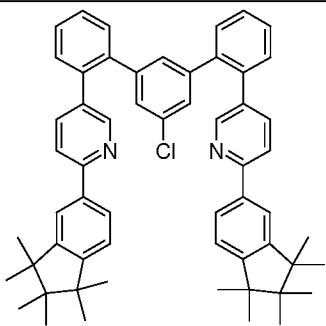
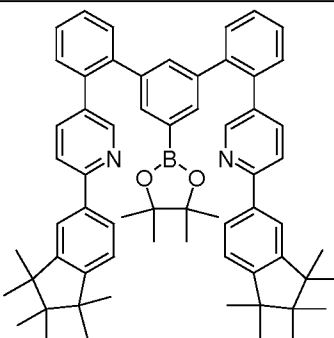
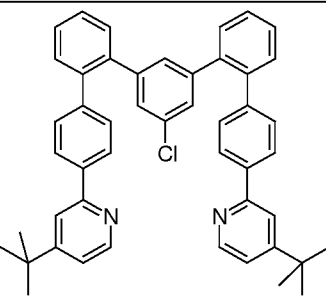
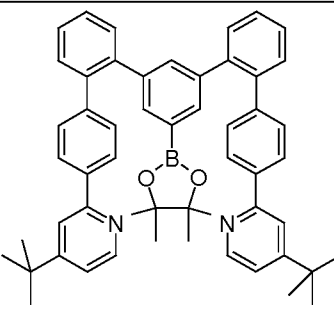
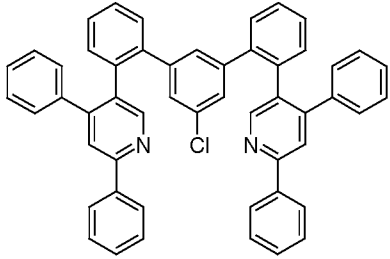
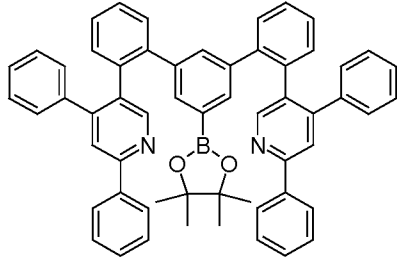
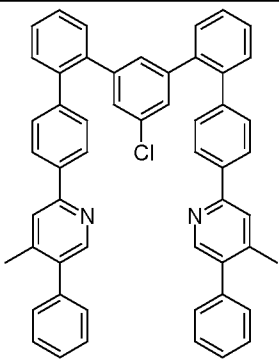
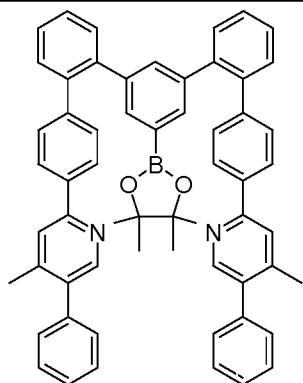
15

20

25

30

35

S301	 S201		83 %
S302	 S202		87 %
S303	 S203		85 %
S304	 S204		80 %

- 101 -

5

10

15

20

25

30

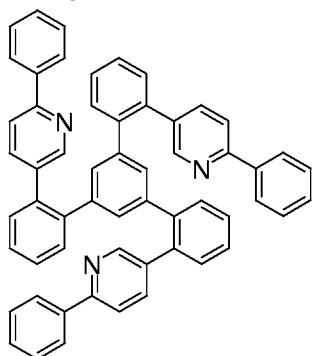
35

S305	 S205	 82 %
S306	 S206	 77 %
S307	 S207	 88 %
S308	 S208	 84 %

S309		89 %

2.2 Darstellung der hexadentaten Liganden L:

Beispiel L1 :

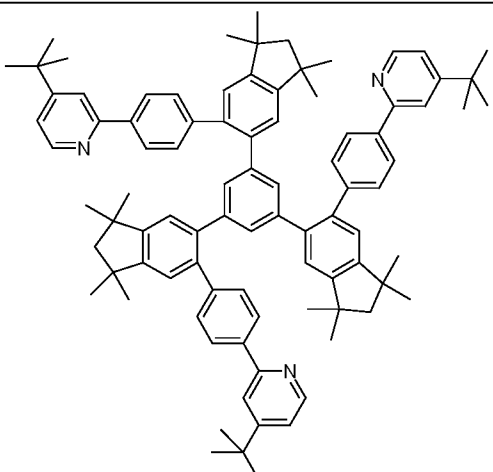
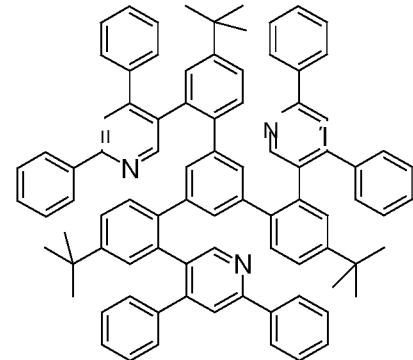


Ein Gemisch aus 54.1 g (100 mmol) 1,3,5-Tris(2-bromphenyl)benzol, [380626-56-2], 98.4 g (350 mmol) 2-Phenyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan-2-yl)-pyridin, 106.0 g (1 mol) Natriumcarbonat, 5.8 g (5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0), 750 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 500 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 24 h fügt man 300 ml 5 Gew.-%ige wässrige Acetylcystein-Lösung zu, rührt weitere 16 h unter Rückfluss, lässt erkalten, trennt die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum nach Einengen der organischen Phase aus der Suzuki-Kupplung in 300 ml eines Gemischs aus Dichlormethan:Ethylacetat (8:1, vv) auf und filtriert über ein mit Dichlormethan:Ethylacetat (8:1, vv) vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen wird der verbliebene Schaum aus 800 ml Ethylacetat unter Zusatz von 400 ml

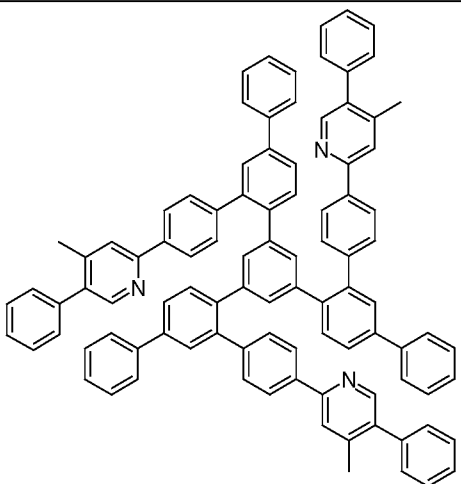
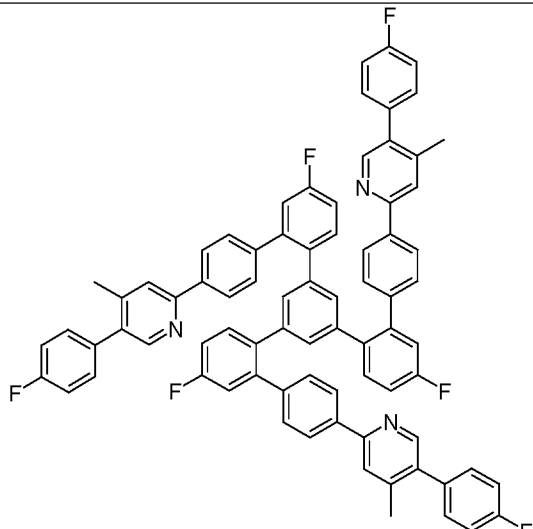
- 103 -

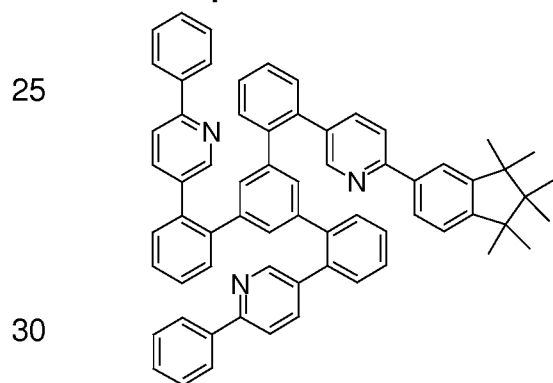
Methanol in der Siedehitze und dann ein zweites Mal aus 1000 ml reinem Ethylacetat umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar, T 280 °C) Kugelrohr-sublimiert. Ausbeute: 50.6 g (66 mmol), 66 %. Reinheit: ca. 99.7 %ig n. ^1H -NMR.

- 5 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden, wobei die Reinigung auch chromatographisch (z.B. Torrent CombiFlash der Fa. Axel Semrau) erfolgen kann:

Bsp.	Bromid Boron- ester	Produkt Variante	Aus- beute
L2	S1 S31		63 %
L3	S2 S32		70 %

- 104 -

5	L4	S3 S33		64 %
10	L5	S4 S35		58 %

Beispiel L100:

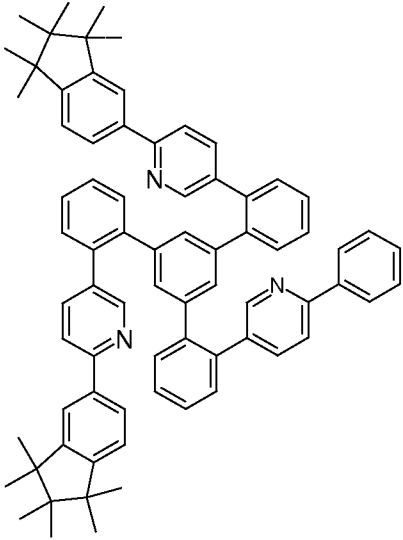
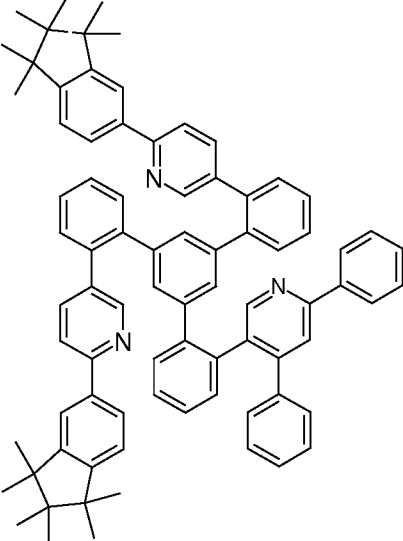
Ein Gemisch aus 66.3 g (100 mmol) S300, 43.4 g (105 mmol) S101,
 63.7 g (300 mmol) Trikaliumphosphat, 1.23 g (3 mmol) SPhos [657408-
 07-6], 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 500 ml Toluol, 300 ml

35

- 105 -

Dioxan und 300 ml Wasser wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über ein mit Toluol vorgeschlammtes Celite-Bett filtriert, welches mit Toluol nachgewaschen wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand wird anschließend zweimal aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 58.8 g (66 mmol), 66 %. Reinheit: ca. 97 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Boronester Bromid	Produkt	Aus- beute
L101	S301 S100		70 %
L102	S301 S103		72 %

- 106 -

5

10

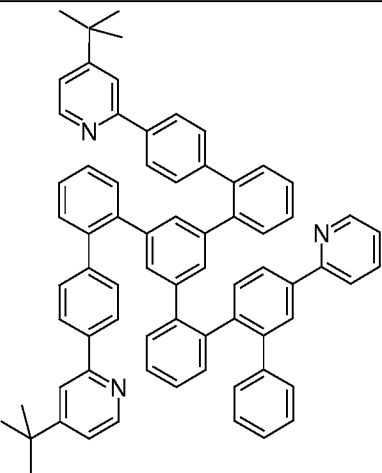
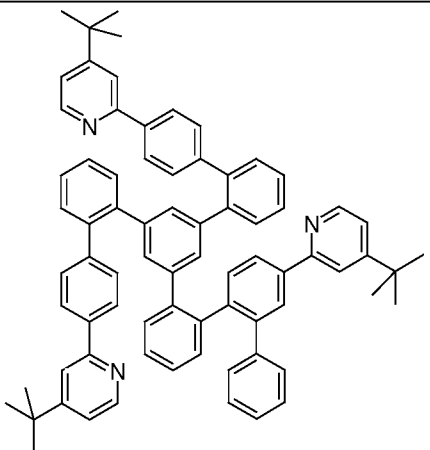
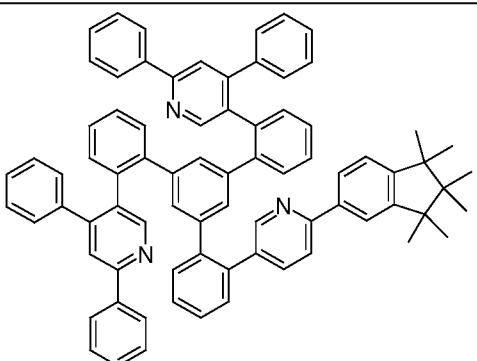
15

20

25

30

35

L103	S302 S107		68 %
L104	S302 S108		79 %
L105	S303 S101		75 %

- 107 -

5

10

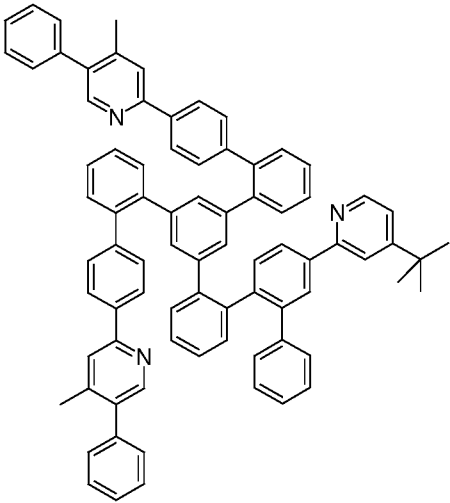
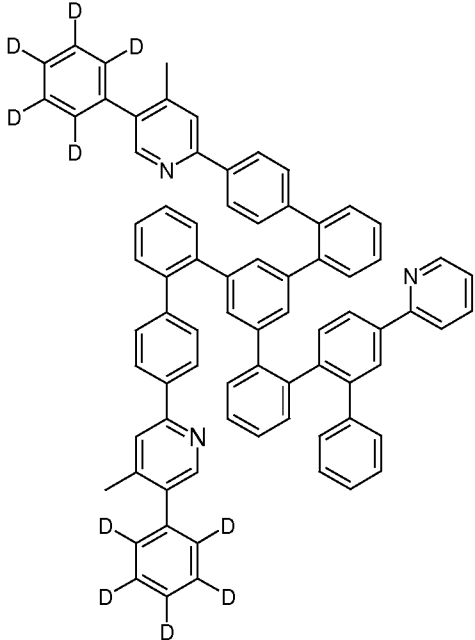
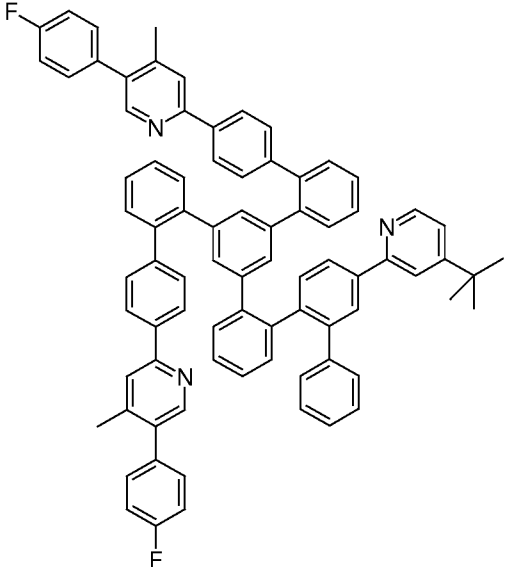
15

20

25

30

35

L106	S304 S108		68 %
L107	S305 S107		67 %
L108	S306 S108		70 %

- 108 -

5

10

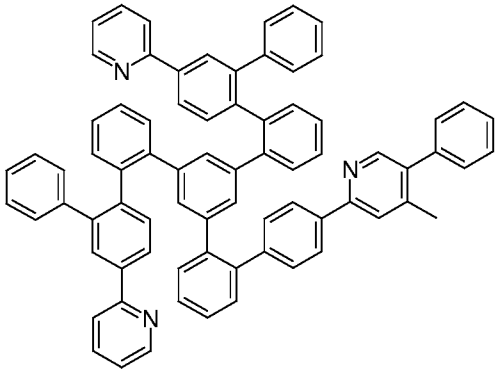
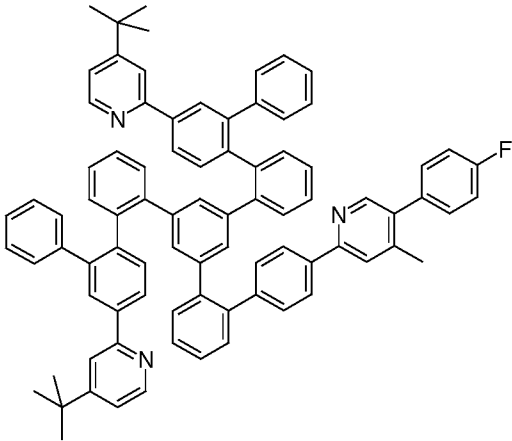
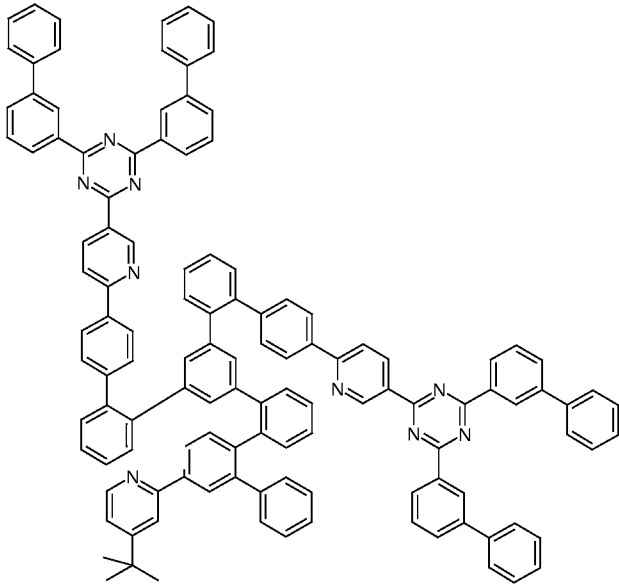
15

20

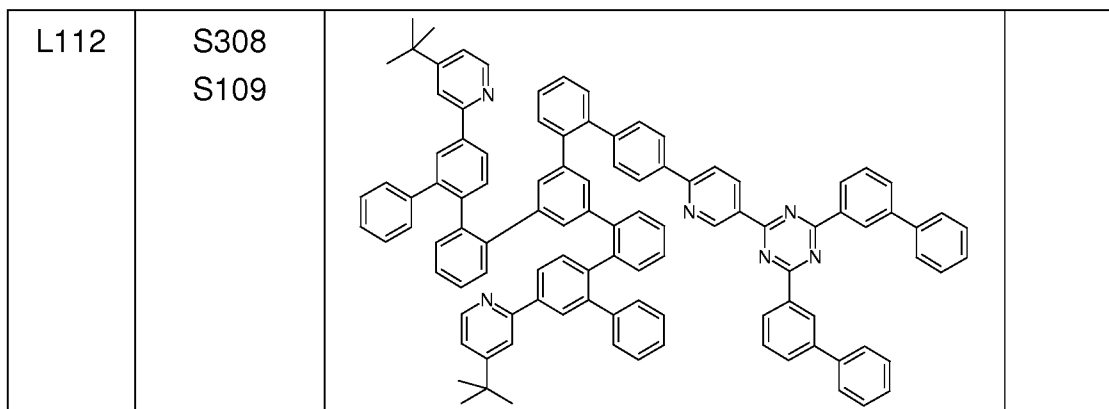
25

30

35

L109	S307 S104		76 %
L110	S308 S106		69 %
L111	S309 S108		67 %

- 109 -



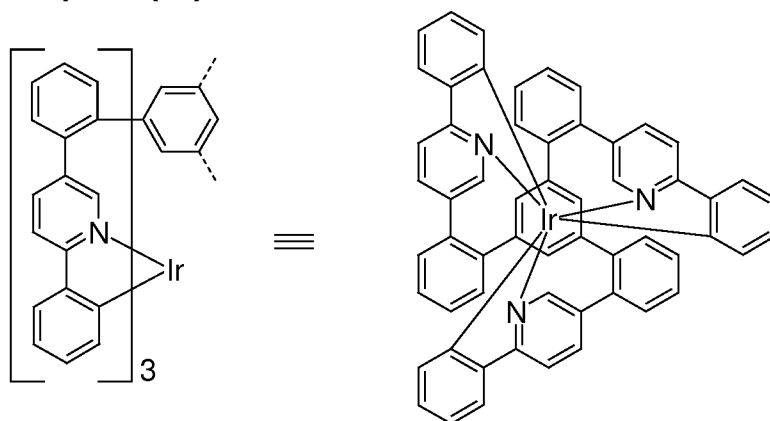
5

10

2.3 Darstellung der einkernigen Metallkomplexe:

Beispiel Ir(L1):

15



20

25

30

35

Ein Gemisch aus 7.66 g (10 mmol) des Liganden L1, 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 120 g Hydrochinon [123-31-9] wird in einem 500 mL Zweihalsrundkolben mit einem glasummantelten Magnetkern vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider (für Medien geringerer Dichte als Wasser) und einem Luftkühler mit Argonüberlagerung versehen. Der Kolben wird in einer Metallheizschale platziert. Die Apparatur wird über die Argonüberlagerung von oben her 15 min. mit Argon gespült, wobei man das Argon aus dem Seitenhals des Zweihalskolbens ausströmen lässt. Über den Seitenhals des Zweihalskolbens führt man ein glasummanteltes Pt-100 Thermoelement in den Kolben ein und platziert das Ende kurz oberhalb des Magnetrührkerns. Dann wird die Apparatur mit mehreren lockeren Wicklungen von Haushaltsaluminiumfolie thermisch isoliert, wobei die Isolation bis zur Mitte des Steigrohres des Wasserabscheiders geführt wird. Dann wird die Apparatur schnell mit einem Laborheizrührwerk auf 250 - 260 °C, gemessen am Pt-

- 110 -

100 Thermofühler, der in die aufgeschmolzene, gerührte Reaktionsmischung eintaucht, erhitzt. Während der nächsten 1.5 h wird das Reaktionsgemisch bei 250 - 260 °C gehalten, wobei wenig Kondensat abdestilliert und sich im Wasserabscheider sammelt. Nach Erkalten wird der Schmelzkuchen mechanisch zerkleinert und mit 500 ml Methanol ausgekocht. Die so erhaltene beige Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert, der beige Feststoff wird einmal mit 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: quantitativ. Der so erhaltene Feststoff wird in 1500 ml Dichlormethan gelöst und über ca. 1 kg mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten und am Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zugetropft wird. Nach Absaugen, Waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung des gelben Produkts durch dreimalige kontinuierliche Heißeextraktion mit Toluol/Acetonitril (3:1, vv) und fünfmalige Heißeextraktion mit Toluol (Vorlagemenge jeweils ca. 150 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Ausbeute: 8.52 g (8.9 mmol), 89 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand	Produkt Reaktionszeit * Reaktionstemperatur * Extraktionsmittel *	Ausbeute
Ir(L2)	L2	Ir(L2)	87 %

- 111 -

5

10

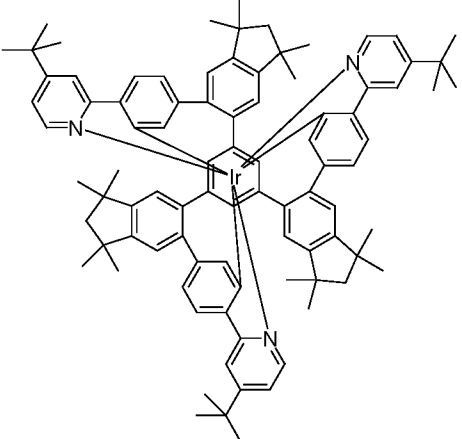
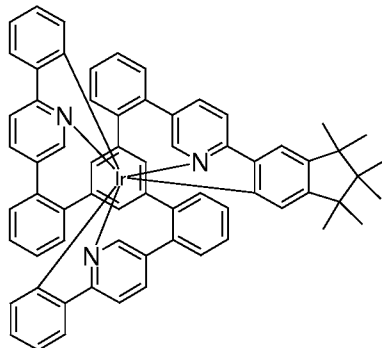
15

20

25

30

35

		 Ethylacetat Acetonitril (1:2 vv)	
Ir(L3)	L3	Ir(L3) Toluol	84 %
Ir(L4)	L4	Ir(L4) Butylacetat	85 %
Ir(L5)	L5	Ir(L5) Toluol	80 %
Ir(L100)	L100	Ir(L100)	61 %
		 Ethylacetat	
Ir(L101)	L101	Ir(L101) Butylacetat	63 %
Ir(L102)	L102	Ir(L102) wie Ir(L101)	49 %
Ir(L103)	L103	Ir(L103) wie Ir(L101)	58 %
Ir(L104)	L104	Ir(L104) wie Ir(L101)	71 %
Ir(L105)	L105	Ir(L105) wie Ir(L101)	66 %

- 112 -

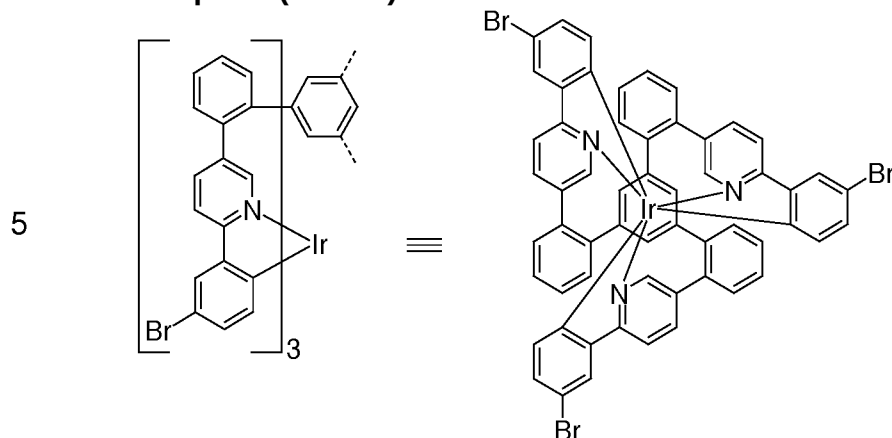
5	Ir(L106)	L106	Ir(L106) wie Ir(L101)	70 %
	Ir(L107)	L107	Ir(L107) wie Ir(L101)	70 %
	Ir(L108)	L108	Ir(L108) wie Ir(L101)	67 %
	Ir(L109)	L109	Ir(L109) wie Ir(L101)	63 %
	Ir(L110)	L110	Ir(L110) wie Ir(L101)	65 %
	Ir(L111)	L111	Ir(L111) Toluol	61 %
	Ir(L112)	L112	Ir(L112) Dichlormethan / Acetonitril (1:3 vv)	57 %

*: Angabe sofern abweichend von allgemeiner Vorschrift

2.4 Halogenierung der einkernigen Metallkomplexe:

Allgemeine Durchführung:

Eine Lösung bzw. Suspension von 10 mmol eines Komplexes, der in para-Position zum Iridium A x C-H-Gruppen trägt, in 500 ml bis 2000 ml Dichlormethan, je nach Löslichkeit des Metallkomplexes, wird unter Licht- und Luftausschluss bei -30 bis +30 °C mit A x 10.5 mmol N-Halogen-succinimid (Halogen: Cl, Br, I; A = 1 entspricht Mono-, A = 2 entspricht Di-, A = 3 entspricht Trihalogenierung) versetzt und 20 h gerührt. In DCM schlecht lösliche Komplexe können auch in anderen Lösungsmitteln (TCE, THF, DMF, Chlorbenzol, etc.) und bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol ausgekocht, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Unterstöchiometrische Bromierungen, z. B. Mono- und Di-Bromierungen von Komplexen mit 3 C-H-Gruppen para-Position zum Iridium, verlaufen meist weniger selektiv als die stöchiometrischen Bromierungen. Die Rohprodukte dieser Bromierungen können chromatographisch (CombiFlash Torrent der Fa. A. Semrau) oder durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

Beispiel Ir(L1-3Br):

Eine bei 0 °C gerührte Suspension von 9.6 g (10 mmol) Ir(L1) in 2000 ml Dichlormethan (DCM) wird auf einmal mit 5.6 g (31.5 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und dann weitere 20 h gerührt. Nach Entfernen von ca. 1900 ml des DCMs im Vakuum wird die gelbe Suspension mit 100 ml Methanol versetzt, unter Rühren ausgekocht, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.3 g (9.5 mmol) 95 %; Reinheit: > 99.0 %ig nach NMR.

Analog können folgende Komplexe dargestellt werden:

20

Bsp.	Edukt > bromierter Komplex Bedingungen (wenn abweichend von allgemeiner Vorschrift)	Aus- beute
Tribromierung		
Ir(L3-3Br)	25 30	92 %

35

5

10

15

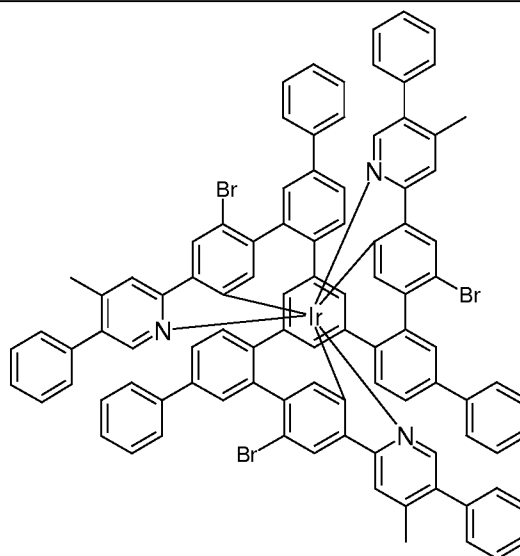
20

25

30

35

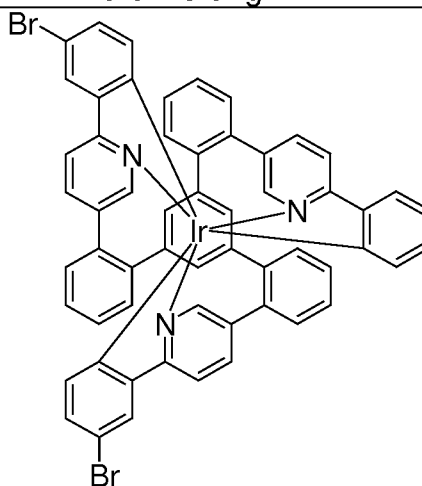
Ir(L4-3Br)



90 %

Dibromierung

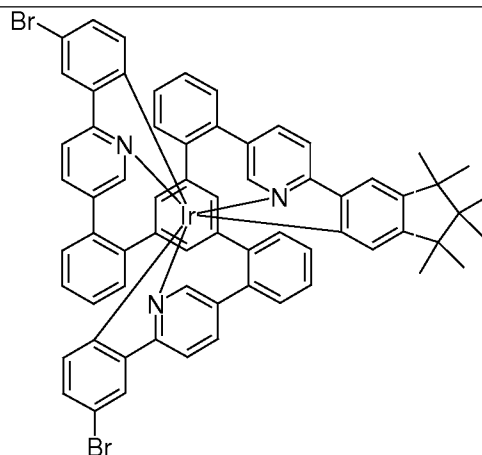
Ir(L1-2Br)



33 %

Ir(L1) + 21 mmol NBS > Ir(L1-2Br)
DMSO / 60 °C

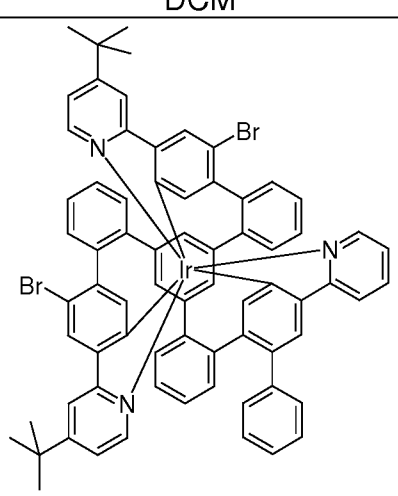
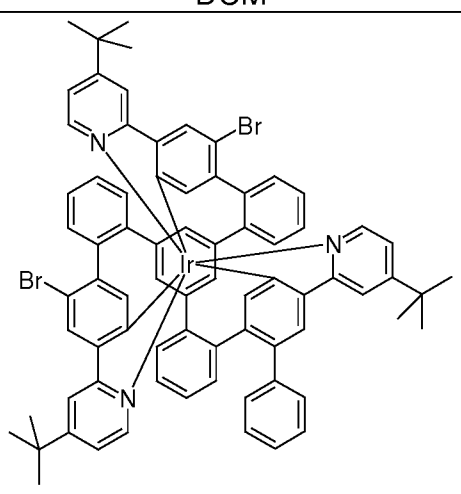
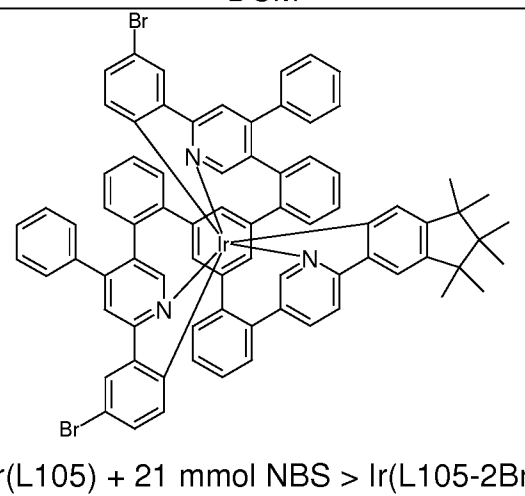
Ir(L100-2Br)



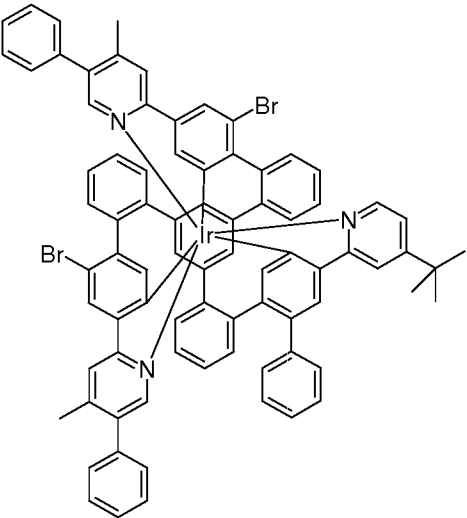
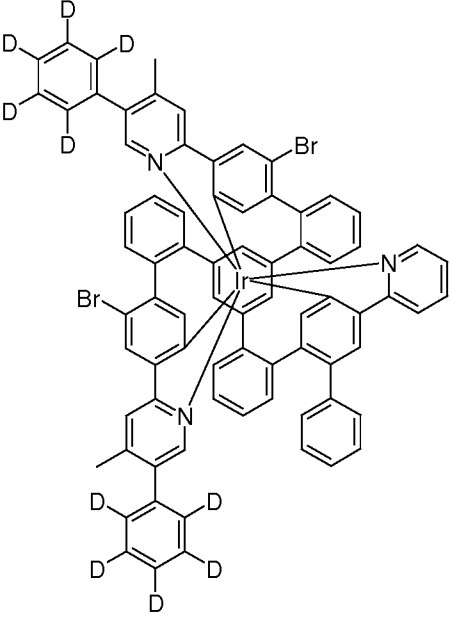
95%

Ir(L100) + 21 mmol NBS > Ir(L100-2Br)

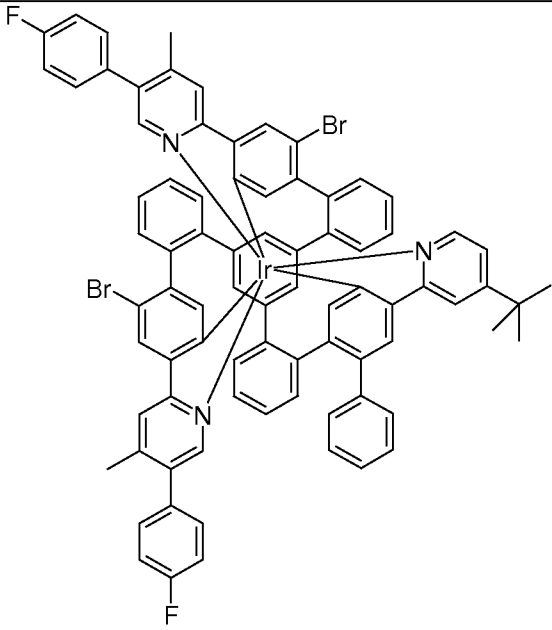
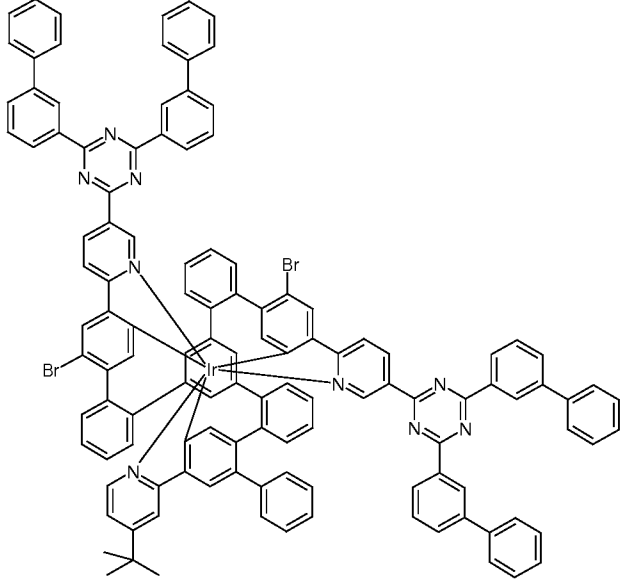
- 115 -

		DCM	
5	Ir(L103-2Br)	 Ir(L103) + 21 mmol NBS > Ir(L103-2Br) DCM	93 %
10			
15	Ir(L104-2Br)	 Ir(L104) + 21 mmol NBS > Ir(L104-2Br) DCM	94 %
20			
25	Ir(L105-2Br)	 Ir(L105) + 21 mmol NBS > Ir(L105-2Br) DCM	93 %
30			
35			

- 116 -

Ir(L106-2Br)	 Chemical structure of Ir(L106-2Br) complex. The central Irodium (Ir) atom is coordinated by two bipyridine ligands (L106) and two bromide (Br) ligands. The bipyridine ligands are substituted with phenyl and tert-butyl groups. The structure is shown with a central Ir atom coordinated to two bipyridine ligands and two bromide ligands. The bipyridine ligands are substituted with phenyl and tert-butyl groups. Ir(L106) + 21 mmol NBS > Ir(L106-2Br) DCM	91 %
Ir(L107-2Br)	 Chemical structure of Ir(L107-2Br) complex. The central Irodium (Ir) atom is coordinated by two bipyridine ligands (L107) and two bromide (Br) ligands. The bipyridine ligands are substituted with phenyl and tert-butyl groups. The structure is shown with a central Ir atom coordinated to two bipyridine ligands and two bromide ligands. The bipyridine ligands are substituted with phenyl and tert-butyl groups. Ir(L107) + 21 mmol NBS > Ir(L107-2Br) DCM	90 %

- 117 -

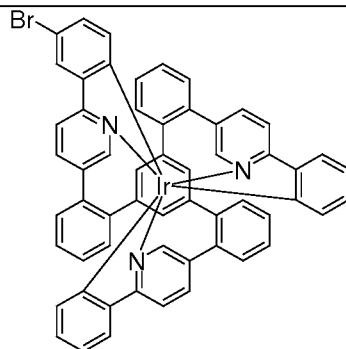
5	Ir(L108-2Br)  Ir(L108) + 21 mmol NBS > Ir(L108-2Br) DCM	92 %
15	Ir(L111-2Br)  Ir(L111) + 21 mmol NBS > Ir(L111-2Br) DCM	87 %
30	Monobromierung	

35

- 118 -

5

Ir(L1 - 1 Br)

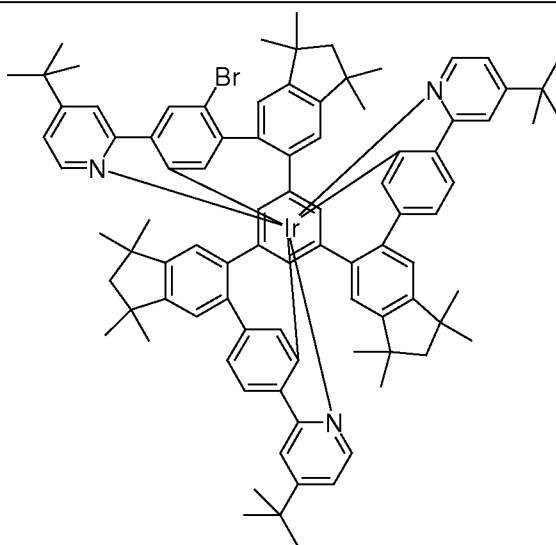


24 %

Ir(L1) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 - 1 Br)
DMSO / 60 °C

10

Ir(L2-1 Br)



33 %

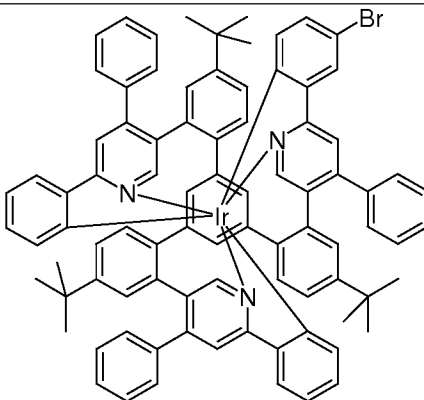
15

20

Ir(L2) + 10.5 mmol NBS > Ir(L2-1 Br)
DCM

25

Ir(L3-1 Br)



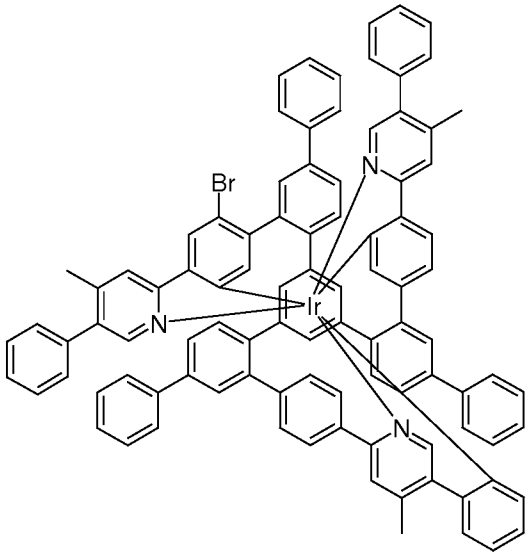
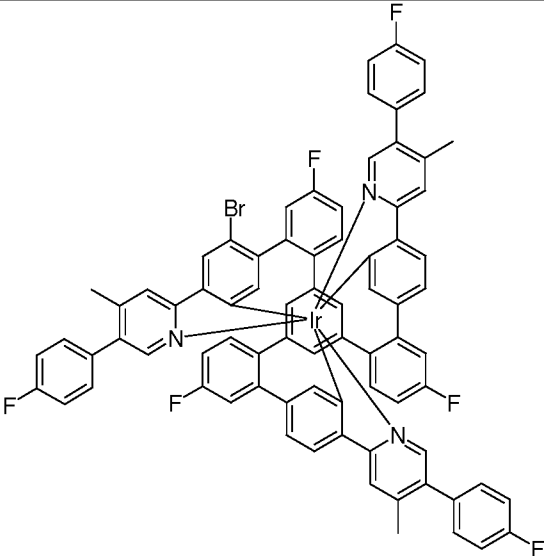
30 %

30

Ir(L3) + 10.5 mmol NBS > Ir(L3-1 Br)
DCM

35

- 119 -

5 10	Ir(L4-1Br)  Ir(L4) + 10.5 mmol NBS > Ir(L4-1Br) DCM	30 %
15 20 25	Ir(L5-1Br)  Ir(L5) + 10.5 mmol NBS > Ir(L5-1Br) DCM	29 %

30

35

- 120 -

5

10

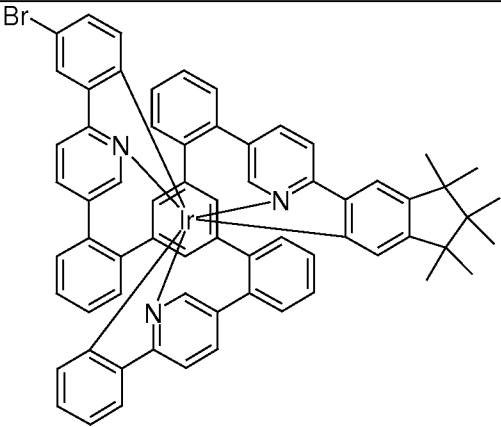
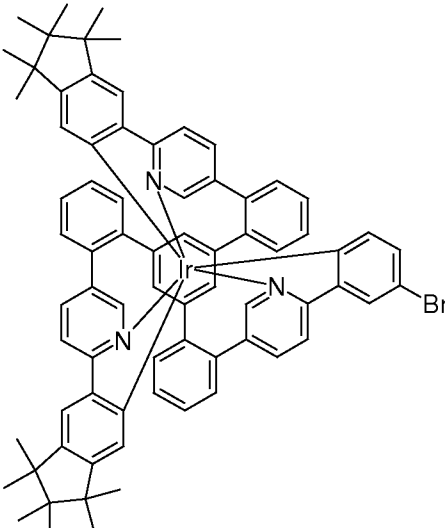
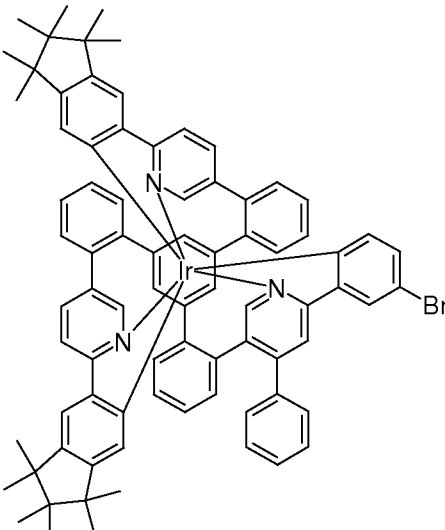
15

20

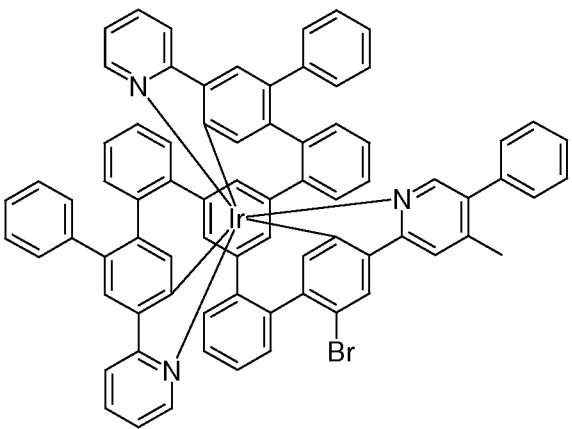
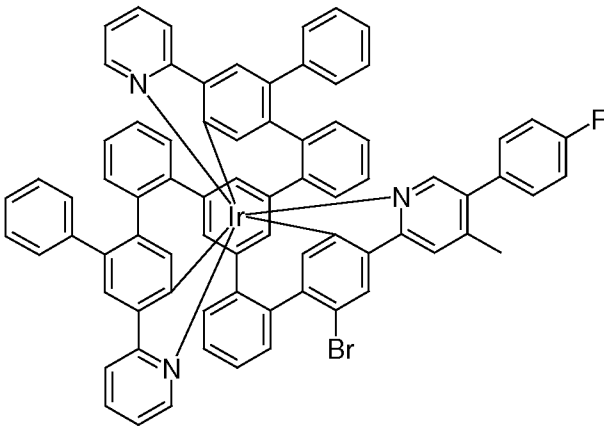
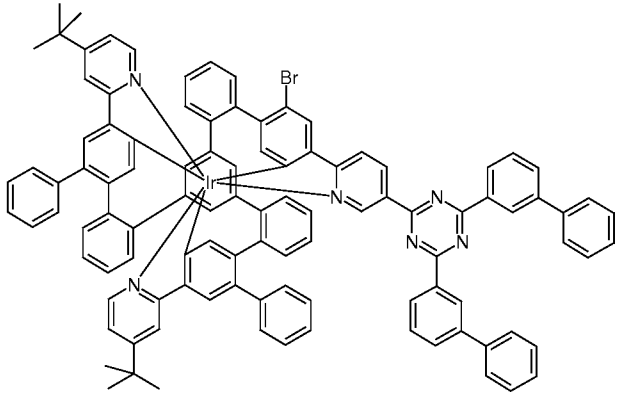
25

30

35

Ir(L1 00-1 Br)	 Ir(L1 00) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 00-1 Br) DCM / Diastereomergemisch	27 %
Ir(L1 01-1 Br)	 Ir(L101) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 01-1 Br) DCM	91 %
Ir(L1 02-1 Br)		93 %

- 121 -

	Ir(L1 02) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 02-1 Br) DCM	
5	Ir(L1 09-1 Br)  Ir(L1 09) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 09-1 Br) DCM	92 %
10		
15	Ir(L1 10-1 Br)  Ir(L1 10) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 10-1 Br) DCM	90 %
20		
25	Ir(L1 12-1Br)  Ir(L1 12) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1 1-1Br) DCM	86 %
30		

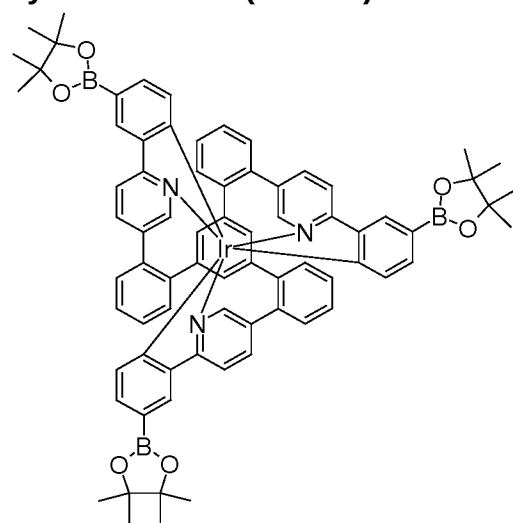
35

2.5 Borylierung der einkernigen Metallkomplexe mit Bromfunktion:

- 122 -

Ein Gemisch von 10 mmol des bromierten Komplexes, 12 mmol Bis-(pinacolato)diboran [731 83-34-3] pro Brom-Funktion, 30 mmol Kaliumacetat, wasserfrei pro Bromfunktion, 0.2 mmol Tricyclohexylphosphin, 0.1 mmol Palladium(II)acetat (Variante A) oder 0.2 mmol dppfPdCl₂ * CH₂Cl₂ [95464-05-4] (Variante B) und 300 ml Lösungsmittel (Dioxan, DMSO, NMP, Toluol, 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 eingeeengt 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 umkristallisiert werden.

Synthese von Ir(L1-3BE) - Variante A:



Einsatz von 11.9 g (10 mmol) Ir(L1-3Br) und 9.1 g (36 mmol) Bis(pinacolato)diboran [731 83-34-3], Dioxan/Toluol 1:1 vv, 120 °C, 16 h, aufnehmen und Celite-Filtration in THF, Umkristallisation aus THF:Methanol.

Ausbeute: 7.3 g (5.5 mmol) 55 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt Edukt / Variante	Aus- beute
Diborylierung		

- 123 -

5

10

15

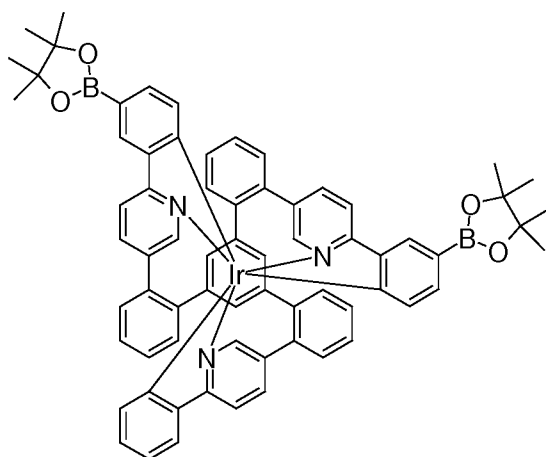
20

25

30

35

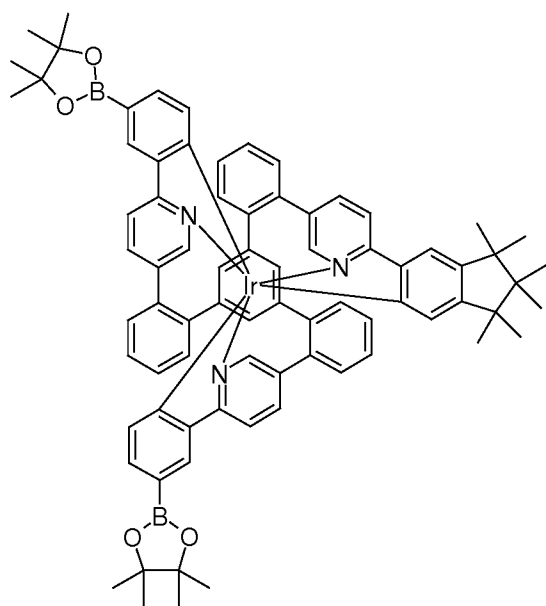
Ir(L1-2BE)



64 %

Ir(L1-2Br) / A

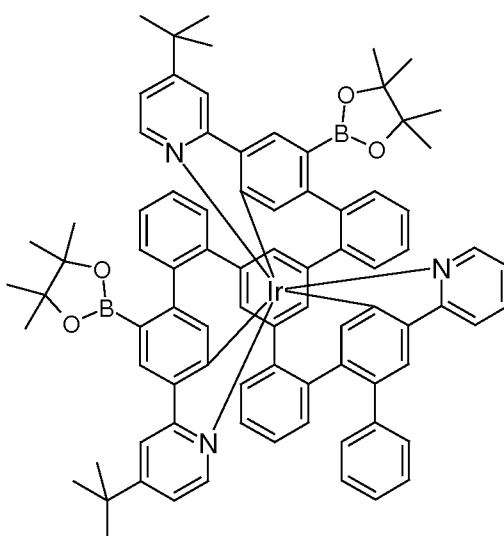
Ir(L100-2BE)



92 %

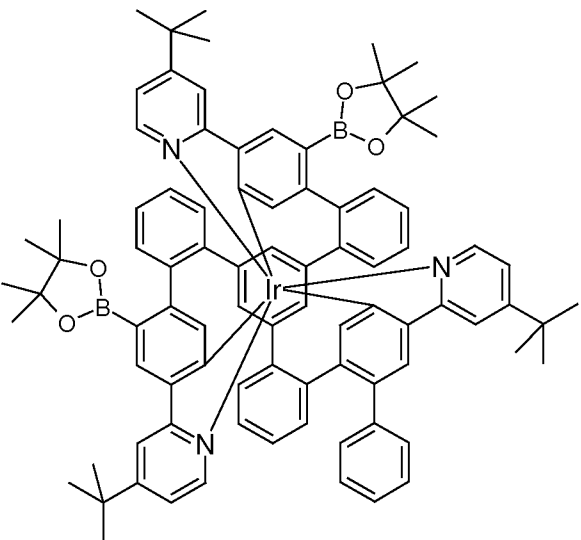
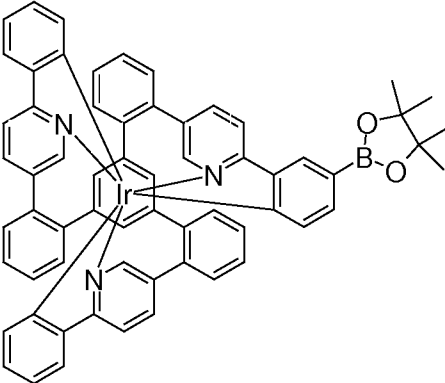
Ir(L100-2Br) / A

Ir(L103-2BE)



90 %

- 124 -

	Ir(L103-2Br) / B	
Ir(L104-2BE)		90 %
	Ir(L104-2Br) / B	
	Monoborylierung	
Ir(L1-1BE)		78 %
	Ir(L1-1Br) / A	

- 125 -

5

10

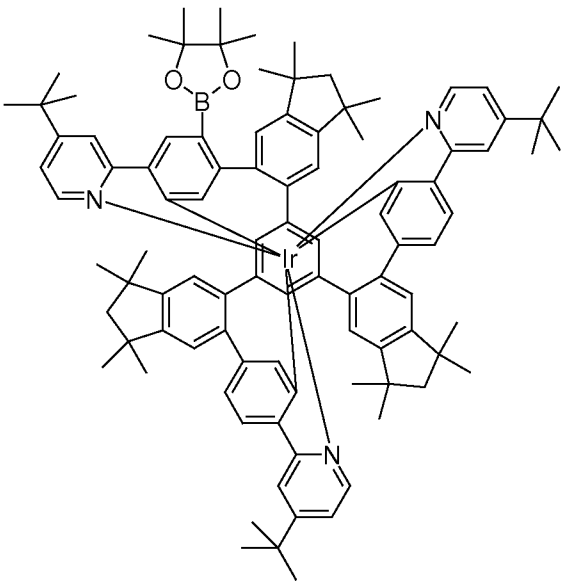
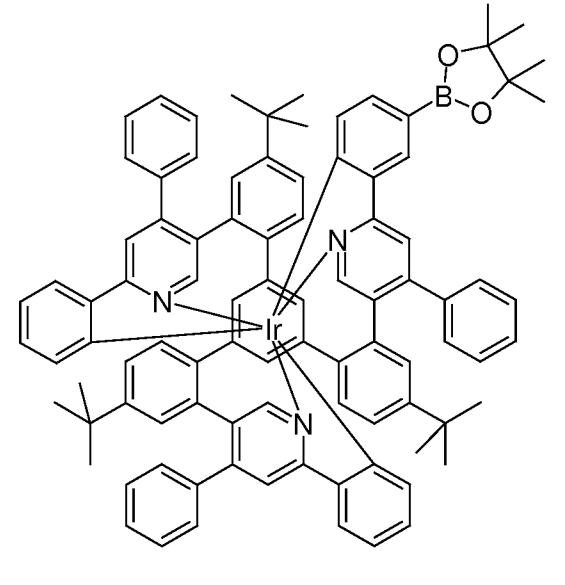
15

20

25

30

35

Ir(L2-1BE)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands and a chiral ferrocenyl phosphine ligand. The ferrocene backbone is substituted with tert-butyl groups. One of the bipyridine ligands has a tert-butyl group at the 4-position of one of its rings. The other bipyridine ligand has a tert-butyl group at the 4-position of the other ring. The phosphine ligand is a chiral ferrocenyl phosphine with tert-butyl groups on the ferrocene backbone.	80 %
Ir(L3-1BE)	 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine-like ligands and a chiral ferrocenyl phosphine ligand. The ferrocene backbone is substituted with tert-butyl groups. One of the bipyridine ligands has a phenyl group at the 4-position of one of its rings. The other bipyridine ligand has a phenyl group at the 4-position of the other ring. The phosphine ligand is a chiral ferrocenyl phosphine with tert-butyl groups on the ferrocene backbone.	86 %

Ir(L2-1Br) / B

Ir(L3-1Br) / A

- 126 -

5

10

15

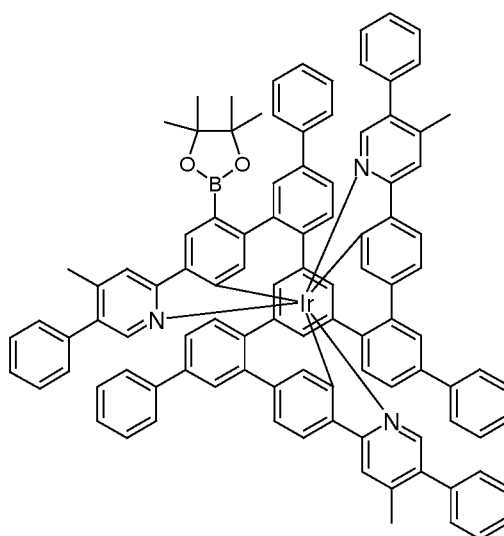
20

25

30

35

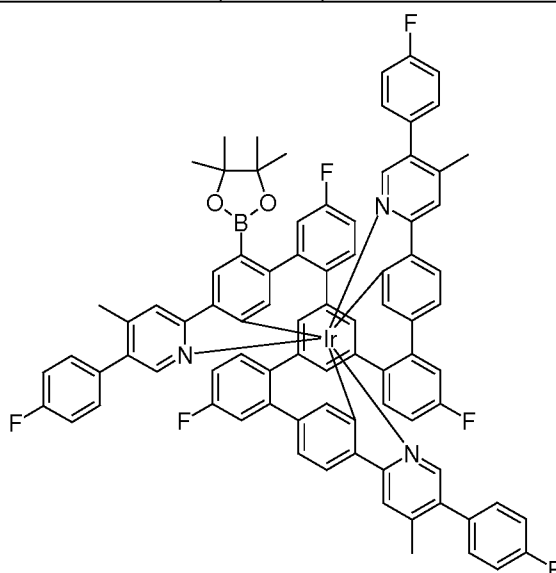
Ir(L4-1BE)



80 %

Ir(L4-1Br) / B

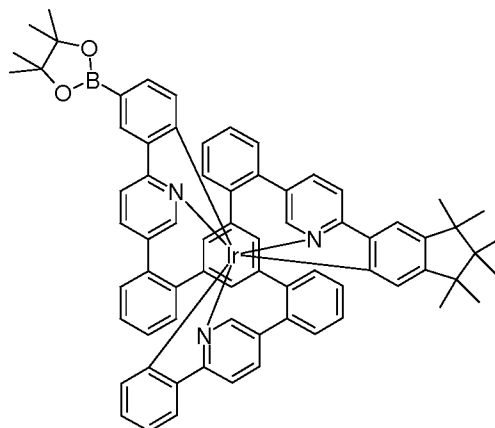
Ir(L5-1BE)



75 %

Ir(L5-1Br) / B

Ir(L100-1BE)



79 %

Ir(L100-1Br) / A

- 127 -

5

10

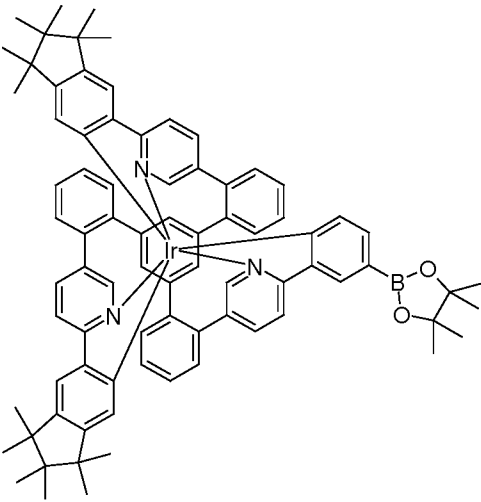
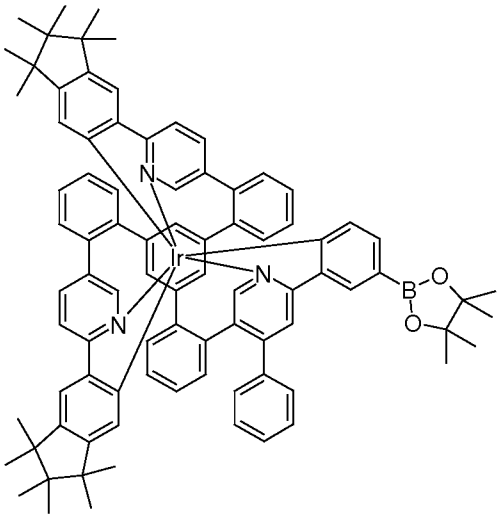
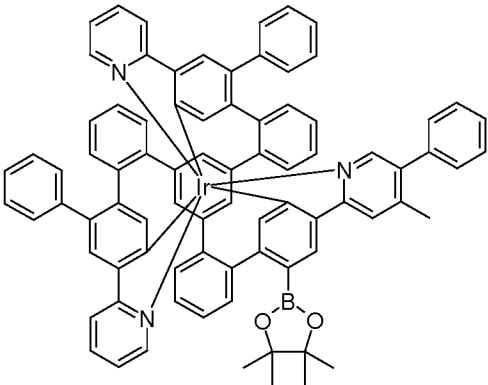
15

20

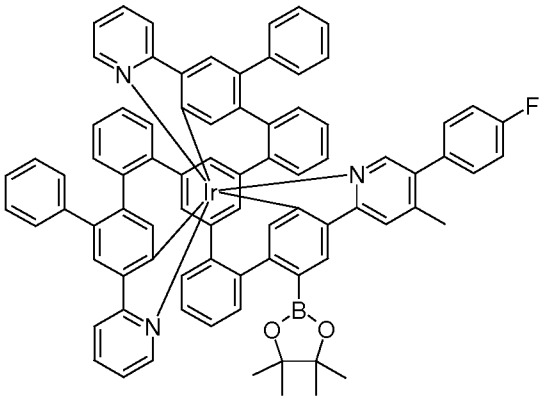
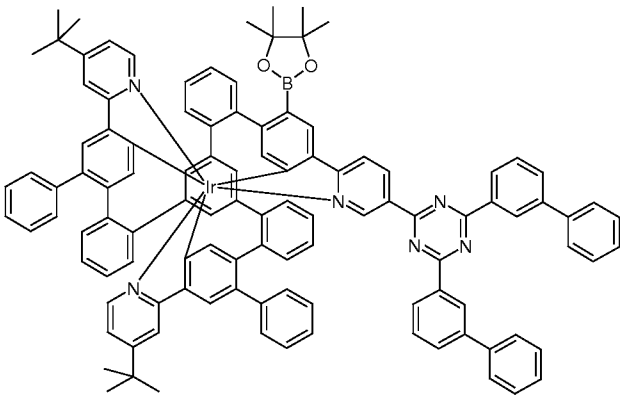
25

30

35

Ir(L101-BE)	 Ir(L101-1Br) / A	77 %
Ir(L102-1BE)	 Ir(L102-1Br) / A	74 %
Ir(L109-1BE)	 Ir(L109-1Br) / B	78 %

- 128 -

Ir(L110-1BE)	 Ir(L110-1Br) / B	80 %
Ir(L112-1BE)	 Ir(L112-1Br) / B	78 %

2.6 Suzuki-Kupplung von borylierten Metallkomplexen mit Chlor-Brom-Aromaten

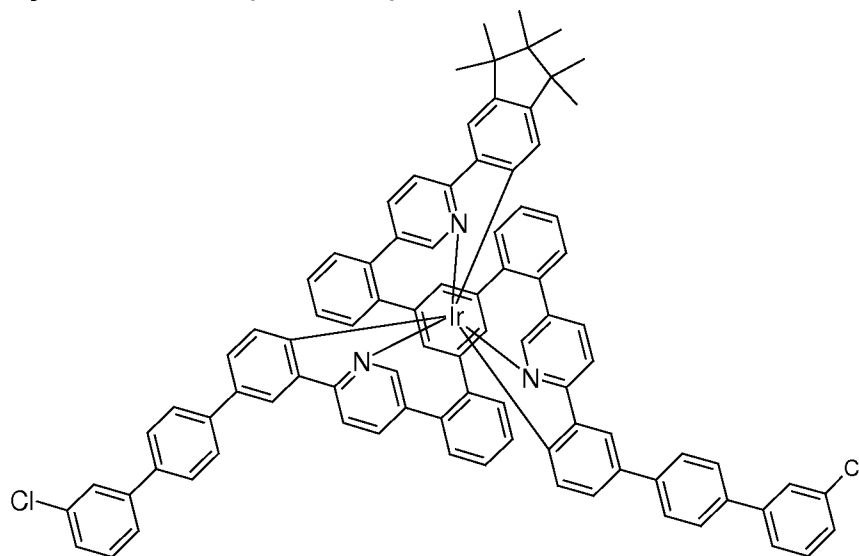
Ein Gemisch von 1 Äquivalent des Metalloboronester, 1.0-1.1 Äquivalenten des Chlor-brom-Aromaten, 3 Äquivalenten Trikaliumphosphat [7778-53-2] pro Boronesterfunktion, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 100 ml Wasser wird mit 0.06 Äquivalenten Tri-*o*-tolylphosphin [61 63-58-2] und 0.01 Äquivalenten Palladium(II)acetat [3975-31 -3] pro Boronesterfunktion versetzt und 18 h unter Rückfluss gut gerührt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab. Fällt kein Feststoff aus, trennt man die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert vom Magnesiumsulfat über ein mit Toluol vorgeschlämmtes Celite-Bett ab und engt das Filtrat zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation, chromatographisch oder Flash-chromatographisch (CombiFlash Torrent der Fa. Axel Semrau) gereinigt. Die weitere

- 129 -

Reinigung erfolgt durch wiederholte kontinuierliche Heiextraktion, wobei das Produkt in einem Heiextraktor in einer Cellulosehlse (Fa. Whatman) vorgelegt und mit einem geeigneten Heiextraktionsmittel, z. B. Toluol, Chlorbenzol, Anisol, Ethylacetat, Butylacetat, Acetonitril, Dichlormethan, etc. (Vorlagemenge ca. 150-200 ml) wiederholt (typischerweise zweimal)

5 heiextrahiert wird, bis eine Reinheit > 99.0 % erreicht wird.

Synthese von Ir(L200-2Cl):



Einsatz von 5.9 g (22 mmol) 4'-Brom-3-chlor-1,1'-biphenyl [91 354-09-5], 12.4 g (10 mmol) Ir(L1 00-2BE), 12.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat, 365 mg (1.2 mmol) Tri-o-tolylphosphin und 45 mg (0.2 mmol) Palladium-(II)acetat. Chromatographische Reinigung mit DCM an Kieselgel, dann zweimalige Heiextraktion mit Toluol. Ausbeute: 9.2 g (6.3 mmol) 63 %;

25 Reinheit: ca. 99.5 %ig nach HPLC.

Analog knnen folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt	Aus- beute
	Chlor-brom-Aromat / Metalloboronester	
Dichloride		

- 130 -

5

10

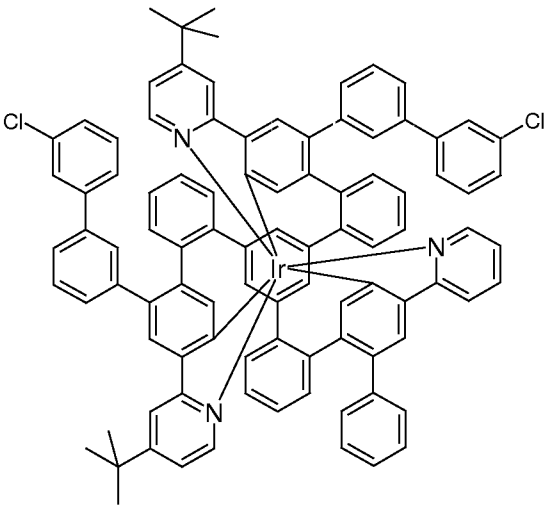
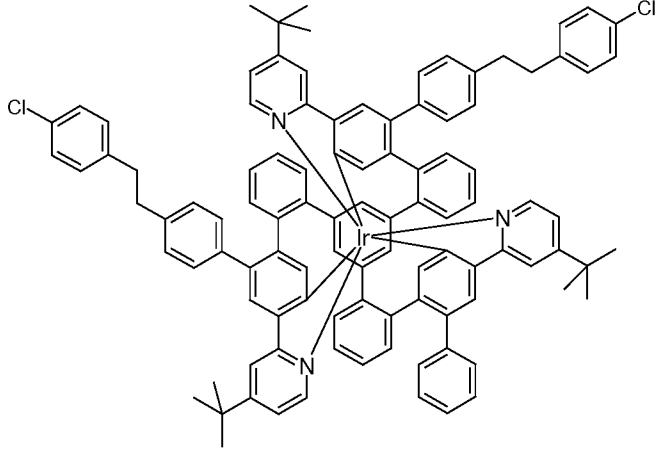
15

20

25

30

35

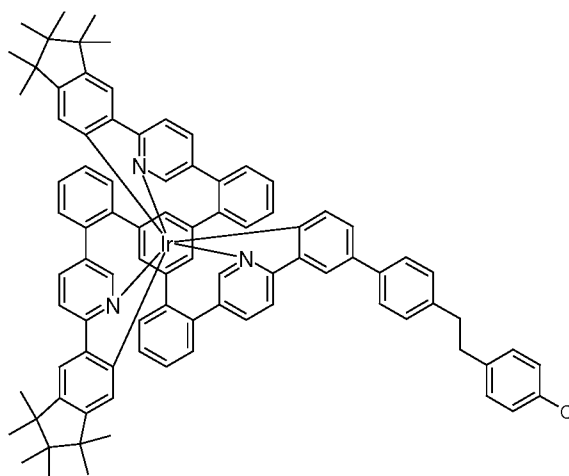
Ir(L201-2Cl)	 The chemical structure of Ir(L201-2Cl) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two chloride (Cl) ligands. The bipyridine ligands are substituted with a 4-chlorophenyl group and a 4-tert-butylphenyl group. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely phosphine or amine, which are not explicitly shown but are indicated by lines pointing to the coordination sites.	65 %
Ir(L202-2Cl)	 The chemical structure of Ir(L202-2Cl) features an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and two chloride (Cl) ligands. The bipyridine ligands are substituted with a 4-chlorophenyl group and a 4-tert-butylphenyl group. The iridium center is also coordinated by two additional ligands, likely phosphine or amine, which are not explicitly shown but are indicated by lines pointing to the coordination sites.	58 %
Monochloride		

- 131 -

5

10

Ir(L250-1 Cl)



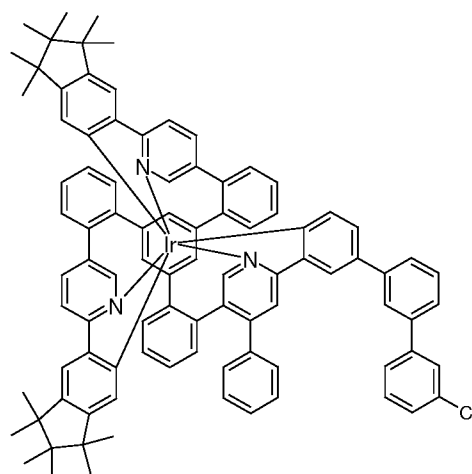
Ir(L1 01-1 BE)

844856-42-4

15

20

Ir(L251 -1 Cl)



Ir(L1 02-1 Br)

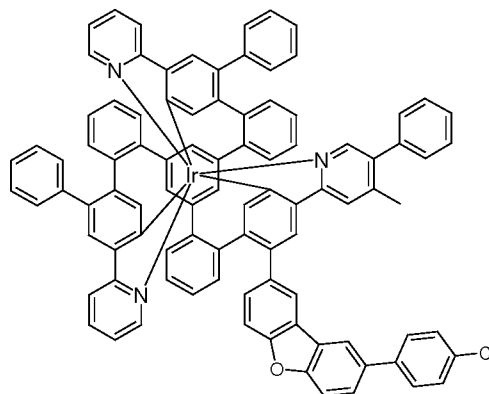
844856-42-4

25

30

35

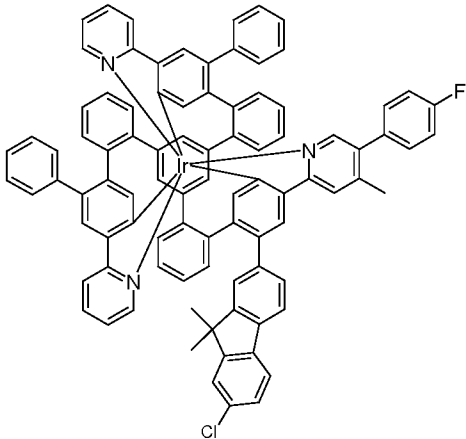
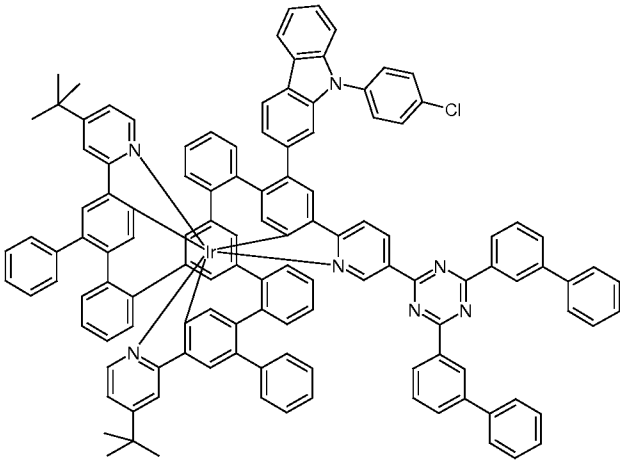
Ir(L252-1 Cl)



Ir(L1 09-1 Br)

1426323-63-8

- 132 -

5 10	Ir(L253-1Cl)  Ir(L110-1Br) 605630-37-3	
15 20	Ir(L254-1Cl)  Ir(L112-1Br) 1151816-79-3	

25

2.7 Borylierung der einkernigen Metallkomplexe mit Chlorfunktion

Ein Gemisch von 10 mmol des Komplexes mit Chlorfunktion, 11 mmol Bis-(pinacolato)diboran [731 83-34-3] pro Chlorfunktion, 30 mmol Kaliumacetat, wasserfrei pro Chlorfunktion, 0.13 mmol SPhos, 0.1 mmol Palladium(II)acetat und 300 ml Lösungsmittel (Dioxan, DMSO, NMP, Toluol, 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 eingengt und abschließend noch tropfenweise mit ca. 100 ml Methanol versetzt, um die

35

- 133 -

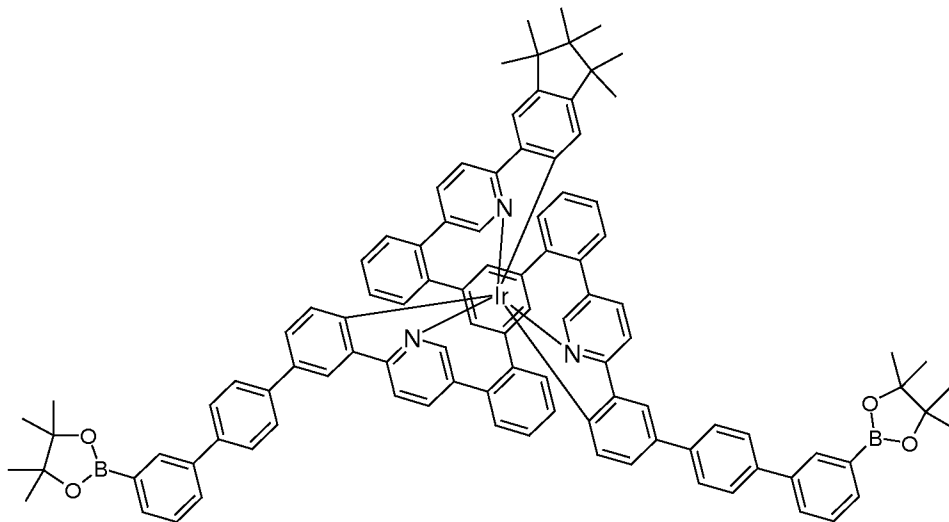
Kristallisation zu vervollständigen. Die Verbindungen können aus Dichlormethan, Ethylacetat oder THF unter Zusatz von Methanol umkristallisiert werden.

Synthese von Ir(L200-2BE):

5

10

15



20

Es werden 12.4 g (10 mmol) Ir(L200-2Cl), und 5.6 g (22 mmol) Bis-(pinacolato)diboran [731 83-34-3] in 300 ml Dioxan eingesetzt und 16 h bei 120 °C gerührt. Der Rückstand wird in DMC aufgenommen und über Celite filtriert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethylacetat/Methanol. Ausbeute: 14.9 g (9.1 mmol) 91 %; Reinheit: ca. 99 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

25

Bsp.	Produkt Edukt	Aus- beute
	Diborylierung	

30

35

- 134 -

5

10

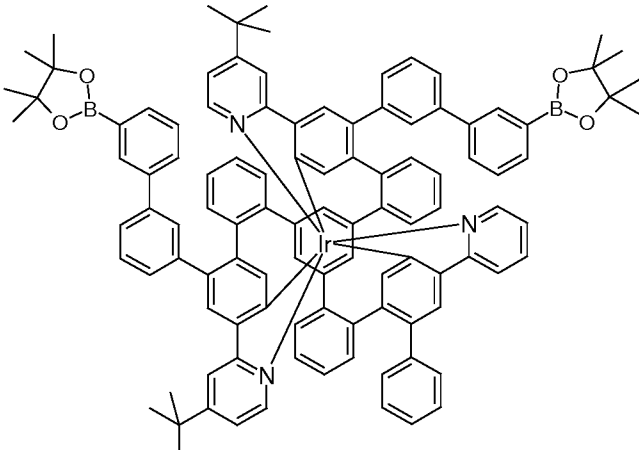
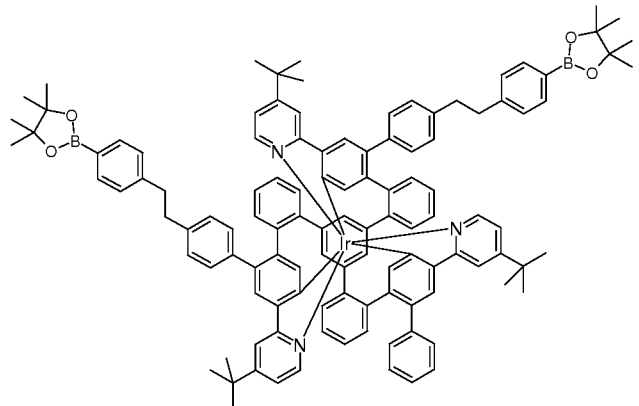
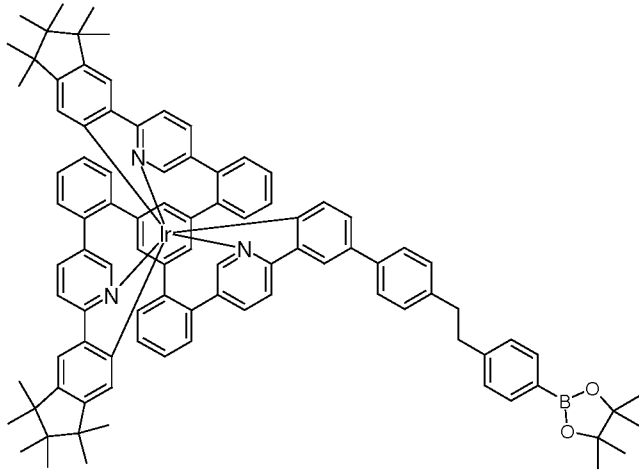
15

20

25

30

35

Ir(L201-2BE)		87 %
Ir(L202-BE)		89 %
Monoborylierung		
Ir(L250-1BE)		83 %

Ir(L250-1Cl)

- 135 -

5

10

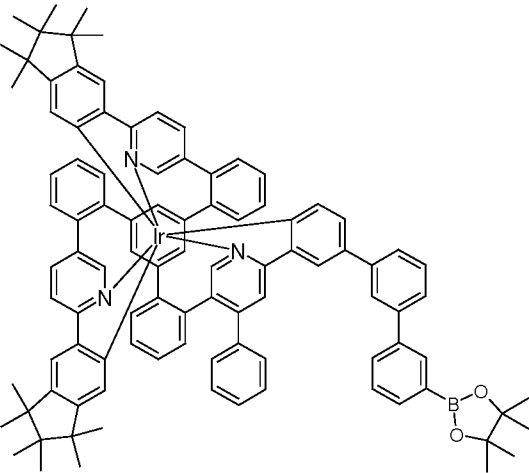
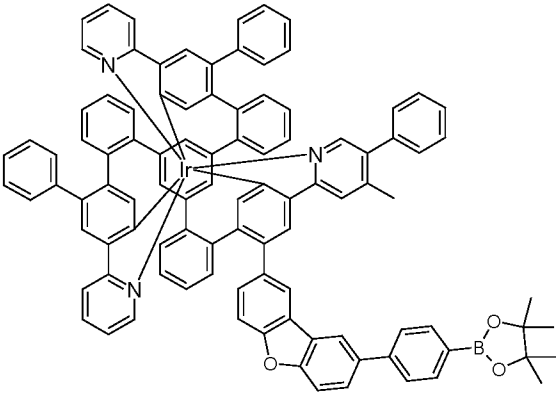
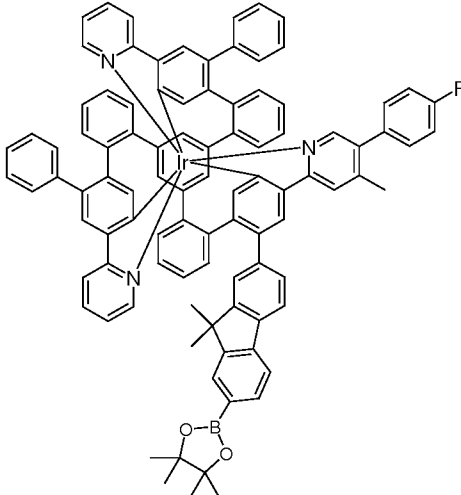
15

20

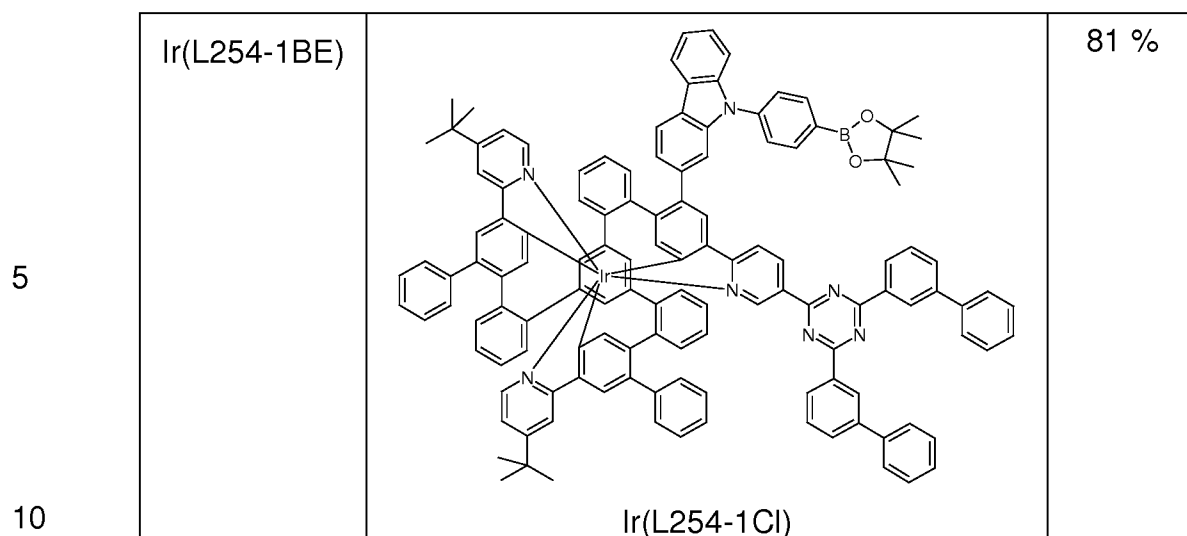
25

30

35

Ir(L251-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a large, multi-ring system with two pyridine rings and several phenyl groups. Another ligand is a phenyl ring. The third ligand is a phenyl ring with a tert-butyl boronate ester group (-B(OC(CH3)3)2).	80 %
Ir(L252-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a large, multi-ring system with two pyridine rings and several phenyl groups. Another ligand is a phenyl ring. The third ligand is a phenyl ring with a tert-butyl boronate ester group (-B(OC(CH3)3)2).	85 %
Ir(L253-1BE)	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a large, multi-ring system with two pyridine rings and several phenyl groups. Another ligand is a phenyl ring. The third ligand is a phenyl ring with a tert-butyl boronate ester group (-B(OC(CH3)3)2).	84 %

- 136 -

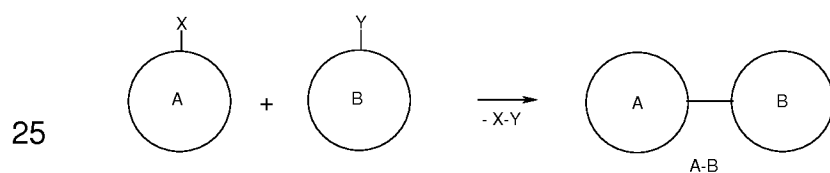


3. Darstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe:

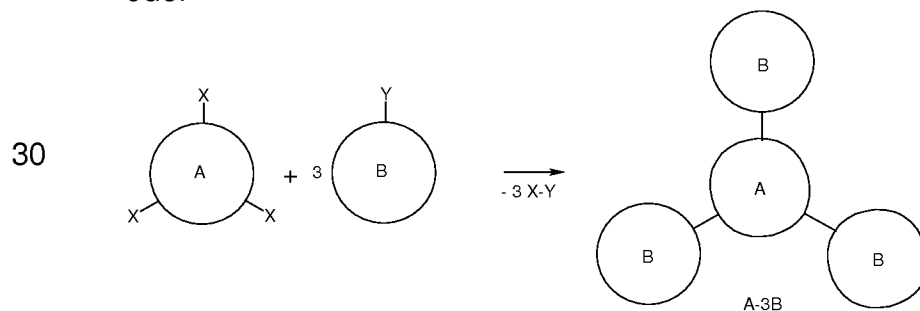
Formale Benennung der Produkte:

In den nachfolgenden Beispielen werden die erfindungsgemäßen Metallkomplexe fortlaufend nummeriert. Zusätzlich wird jeder Komplex durch eine Formel beschrieben, die sich aus den in der Reaktion eingesetzten Bausteinen, im entsprechenden molaren Verhältnis, ergibt. Die Lage der Verknüpfung und damit die Konstitution wird durch die Position reaktiven Gruppen vorgegeben.

Namensgebung an einem allg. Beispiel der Kupplungsreaktion:



oder



35 **Stereochemie:**

Üblicherweise werden die einkernigen Komplex-Synthesebausteine als Racemat der Δ - und Λ -Isomeren eingesetzt. Dies führt in den mehrkernigen erfindungsgemäßen Verbindungen zu Diastereomeren- gemischen, z. B. für zweikernige Verbindungen zu Δ,Δ -/ Λ,Λ - und (meso) Δ,Δ -Formen. Diese werden, sofern nicht anderes vermerkt, als Diastereomerengemisch weiter um- bzw. eingesetzt. Daneben besteht die Möglichkeit, diese durch chromatographische Methoden oder durch fraktionierte Kristallisation zu trennen.

3.1 Durch Suzuki-Kupplung aus bromierten Metallkomplexen und Boronestern

Variante A: Suzuki-Kupplung im zweiphasigem, wässrig-organischen Medium

Die molaren Verhältnisse von bromierten Komplexen und Boronsäuren können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Ein Gemisch der/des bromierten Metallkomplexe/s und der Boronester, 3 Äquivalenten Trikaliumphosphat [7778-53-2] pro Bromfunktion, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 100 ml Wasser wird mit 0.06 Äquivalenten Tri-*o*-tolylphosphin [61 63-58-2] und 0.01 Äquivalenten Palladium(II)acetat [3975-31 -3] pro Bromfunktion versetzt und 18 h unter Rückfluss gut gerührt. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab. Fällt kein Feststoff aus, trennt man die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert vom Magnesiumsulfat ab und engt das Filtrat zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch oder Flash-chromatographisch (CombiFlash Torrent der Fa. Axel Semrau) gereinigt. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte kontinuierliche Heißeextraktion, wobei das Produkt in einem Heißeextraktor in einer Cellulosehülse (Fa. Whatman) vorgelegt und mit einem geeigneten Heißeextraktionsmittel, z. B. Toluol, Chlorbenzol, Anisol, Ethylacetat, Butylacetat, Acetonitril, Dichlormethan, etc. (Vorlagemenge ca. 150-200 ml) wiederholt (typischerweise 3-6 mal) heißeextrahiert wird, bis eine Reinheit > 99.5 %, bevorzugt > 99.9 % erreicht wird.

Variante B: Suzuki-Kupplung im einphasigen dipolar-aprotischen Medium

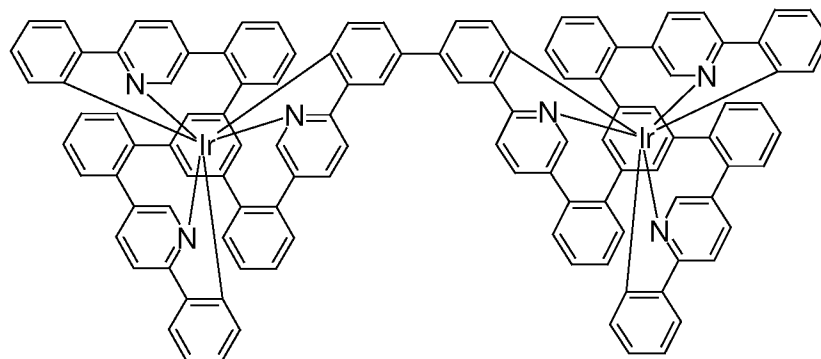
- 138 -

Die molaren Verhältnisse von bromierten Komplexen und Boronsäuren können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Ein Gemisch der/des bromierten Metallkomplexe/s und der Boronester, 3 Äquivalenten Trikaliumphosphat-Trihydrat [22763-03-7] pro Bromfunktion und 200 ml DMSO wird mit 0.01 Äquivalenten Tetrakis(triphenyl-phosphino)-palladium(O) [14221 -01 -3] pro Bromfunktion und 50 g Glaskugeln (Durchmesser 3 mm) versetzt und 18 h bei 80 °C gut gerührt. Nach Erkalten entfernt man das DMSO weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in 1000 ml Dichlormethan auf, filtriert über ein mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgelbett ab, wäscht dieses mit 500 ml Dichlormethan nach und engt dann die organische Phase im Vakuum zur Trockene ein. Die weitere Reinigung des so erhaltenen Rohprodukts erfolgt wie unter A beschrieben.

Variante C : Kupplung von Komplexen mit Chlorkfunktion

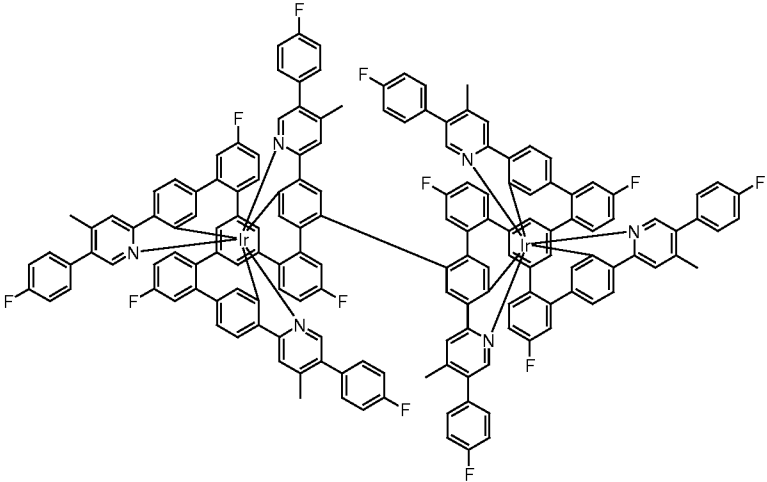
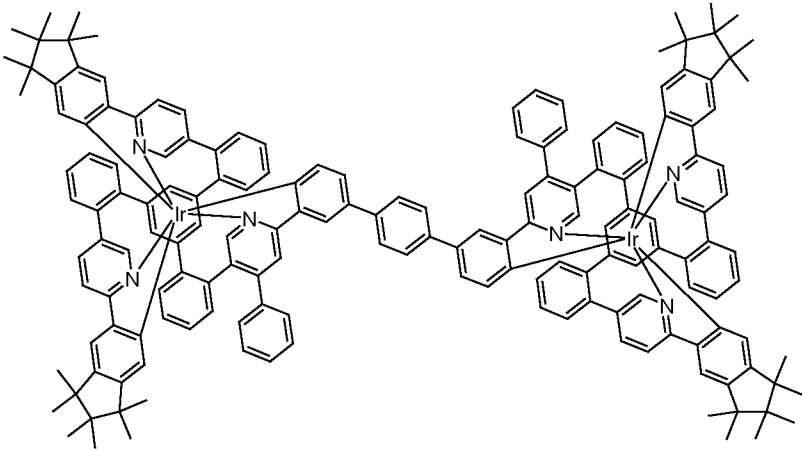
Durchführung wie Variante 2, jedoch wird als Katalysatorsystem 0.026 Äquivalente SPhos [657408-07-6] und 0.02 Äquivalente Palladium-(II)acetat pro Chlorkfunktion verwendet.

Beispiel Ir100: Ir100 = Ir(L1)-Ir(L1)



Durchführung nach Variante B. Einsatz von 10.34 g (10.0 mmol) Ir(L1 - 1Br), 10.81 g (10 mmol) Ir(L1 - 1BE), 8.0 g (30 mmol) Trikaliumphosphat-Trihydrat, 116 mg (0.1 mmol) Tetrakis(thphenylphosphino)-palladium(0). Heißeextraktion: 5 x aus Chlorbenzol. Ausbeute: 7.44 g (3.9 mmol), 39 %. Reinheit: > 99.8 % n. HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt Edukte Variante / Heiextraktionsmittel*	Aus- beute
Bimetallische Komplexe		
Ir101	 Ir101 = Ir(L5)-Ir(L5) 5 mmol Ir(L5-1Br) + 5 mmol Ir(L5-1BE) A / Toluol	30 %
Ir102	Ir102 = Ir(L101)-Ir(L101) 5 mmol Ir(L101-1Br) + 5 mmol Ir(L101-1BE) A / Toluol	34 %
Ir103	 Ir103 = LS1-2Ir(L102) 5 mmol LS1 + 10 mmol Ir(L102-1Br) A / Toluol	51 %
Ir104	Ir104 = LS7-2Ir(L102) 5 mmol LS7 + 10 mmol Ir(L102-1Br) A / Toluol	57 %
Ir105	Ir105 = LS8-2Ir(L102)	54 %

- 140 -

5

10

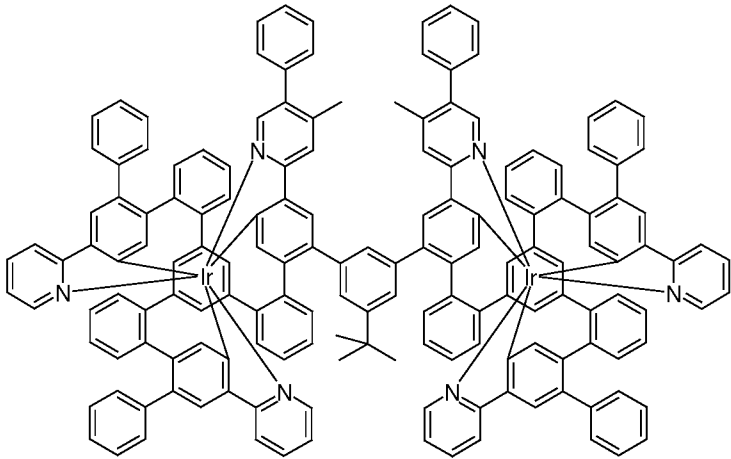
15

20

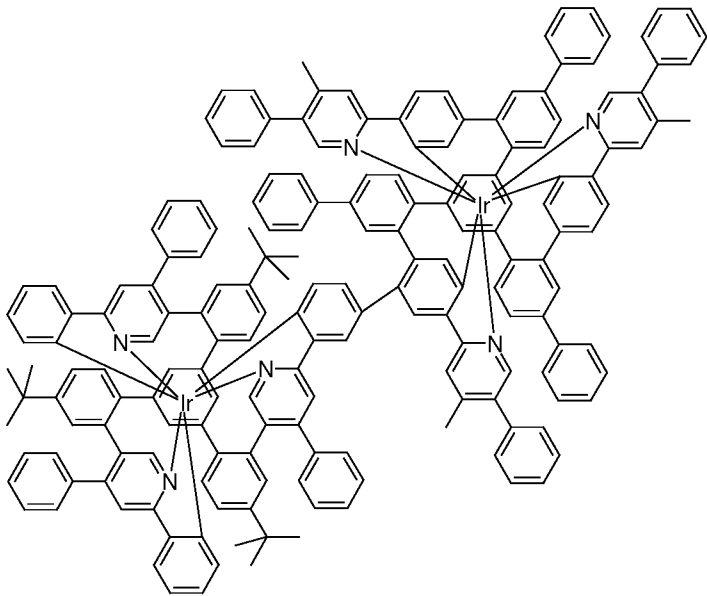
25

30

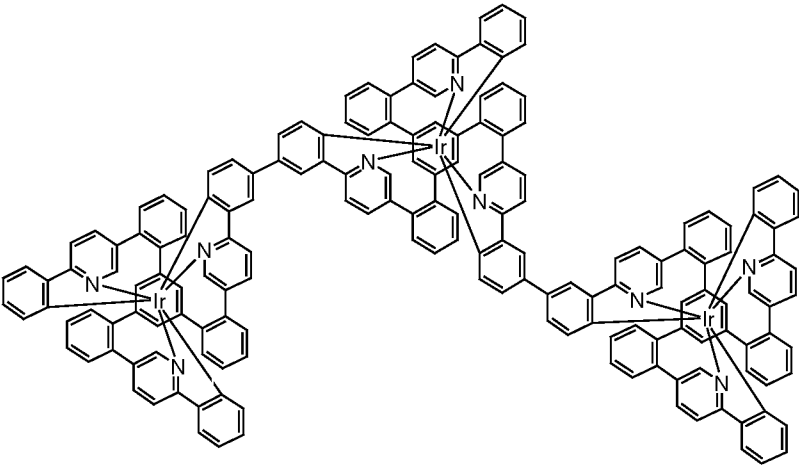
35

	5 mmol LS8 + 10 mmol Ir(L1 02-1 Br) A / Toluol	
III 06	 IM 06 = LS5-2Ir(L1 09) 5 mmol LS5 + 10 mmol Ir(L1 09-1 Br) A / Toluol	33 %
Irl 07	Irl 07 = LS1 0-2Ir(L1 12) 5 mmol LS1 0 + 10 mmol Ir(L1 12-1 Br) A / Toluol	37 %
Irl 08	Irl 08 = LS1 5-2Ir(L1 12) 5 mmol LS1 5 + 10 mmol Ir(L1 12-1 Br) A / Toluol	56 %
Irl 09	Irl 09 = LS1 7-2Ir(L3) 5 mmol LS1 7 + 10 mmol Ir(L3-1 Br) A / Toluol	41 %
Irl 10	Irl 10 = LS20-2Ir(L4) 5 mmol LS20 + 10 mmol Ir(L4-1 Br) A / Toluol	39 %
Irl 11	Irl 11 = LS3-2Ir(L1 00) 5 mmol LS3 + 10 mmol Ir(L1 00-1 Br) A / Toluol	27 %
Irl 12	Irl 12 = LS1 3-2Ir(L1 10) 5 mmol LS1 3 + 10 mmol Ir(L1 10-1 Br) A / Toluol	55 %
Irl 13	IM 13 = LS1 9-2Ir(L1 12) 5 mmol LS1 9 + 10 mmol Ir(L1 12-1 Br) A / Toluol	49 %

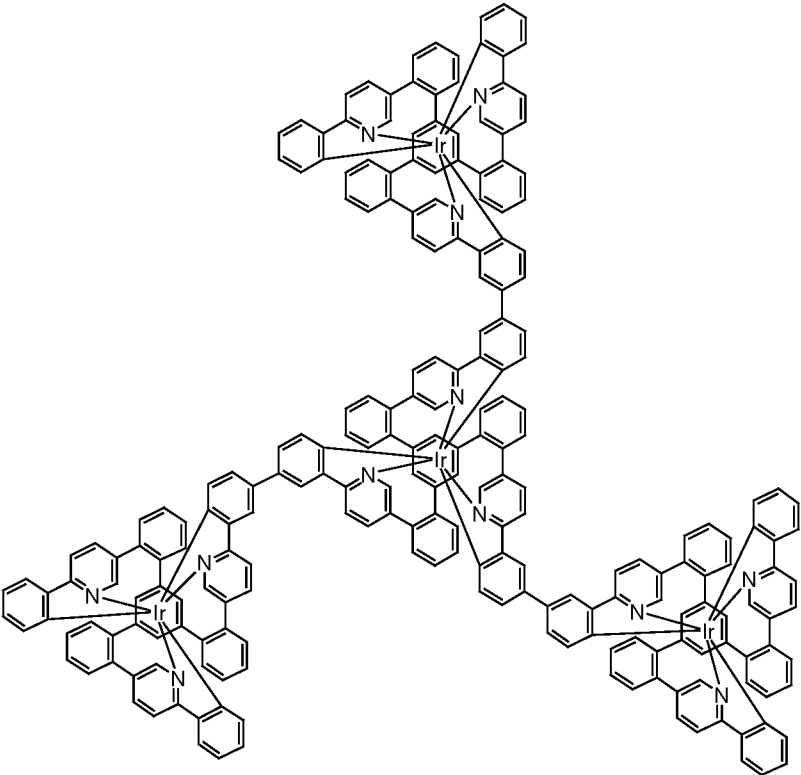
- 141 -

5	Ir114	 Ir114 = Ir(L3)-Ir(L4) 5 mmol Ir(L3-1Br) + 5 mmol Ir(L4-1BE) A / Toluol	26 %
15	Ir115	Ir115 = Ir(L3)-Ir(L112) 5 mmol Ir(L3-1Br) + 5 mmol Ir(L112-1BE) A / Toluol	32 %
20	Ir116	Ir116 = Ir(L109)-Ir(L250) 5 mmol Ir(L109-1Br) + 5 mmol Ir(L250-1BE) A / Toluol	53 %
25	Ir117	Ir117 = Ir(L252)-Ir(L254) 5 mmol Ir(L252-1Cl) + 5 mmol Ir(L254-1BE) C / Butylacetat	48 %
30	Ir118	Ir118 = Ir(L254)-Ir(L254) 5 mmol Ir(L254-1Cl) + 5 mmol Ir(L254-1BE) C / o-Xylol	45 %
35	Trimetallische Komplexe		

- 142 -

5	Ir200	 Ir200 = Ir(L1)-2Ir(L1) 4 mmol Ir(L1-2Br) + 8 mmol Ir(L1-1BE) B / Chlorbenzol	27 %
15	Ir201	Ir201 = Ir(L111)-2Ir(L112) 4 mmol Ir(L111-2Br) + 8 mmol Ir(L112-1BE) A / o-Xylol	23 %
	Ir202	Ir202 = Ir(L111)-2Ir(L102) 4 mmol Ir(L111-2Br) + 8 mmol Ir(L102-1BE) A / Toluol	33 %
20	Ir203	Ir203 = Ir(L104)-2Ir(L112) 4 mmol Ir(L104-2Br) + 8 mmol Ir(L112-1BE) A / Toluol	31 %
	Ir204	Ir204 = Ir(L201)-2Ir(L253) 4 mmol Ir(L201-2Cl) + 8 mmol Ir(L253-1BE) C / Toluol	29 %
25	Ir205	Ir205 = LS24-3Ir(L110) 3 mmol LS24 + 9 mmol Ir(L110-1Br) A / Toluol	36 %
	Ir206	Ir206 = LS23-3Ir(L251) 3 mmol LS23 + 9 mmol Ir(L251-1Cl) C / Toluol	27 %
30	Ir207	Ir207 = LS25-3Ir(L250) 3 mmol LS25 + 9 mmol Ir(L250-1Cl) C / Toluol	25 %
	Ir208	Ir208 = LS26-3Ir(L101) 3 mmol LS26 + 9 mmol Ir(L101-1Br) A / Toluol	37 %
35	Ir209	Ir209 = LS27-3Ir(L254)	30 %

- 143 -

	3 mmol LS27 + 9 mmol Ir(L254-1Cl) C / Toluol	
5	Ir210 = LS28-3Ir(L110) 3 mmol LS28 + 9 mmol Ir(L110-1Br) A / Toluol	34 %
	Ir211 = LS29-3Ir(L253) 3 mmol LS29 + 9 mmol Ir(L253-1Cl) C / Toluol	29 %
10	Ir212 = Ir(L111)-2Ir(L252) 3 mmol Ir(L111-2Br) + 6 mmol Ir(L252-1BE) A / Toluol	31 %
	Tetrametallische Komplexe	
15	 Ir300 = Ir(L1)-3Ir(L1) 2 mmol Ir(L1-3Br) + 6 mmol Ir(L1-1BE) B / Chlorbenzol	19 %
20		
25		
30	Ir301 = LS30-4Ir(L102) 2 mmol LS30 + 8 mmol Ir(L102-1Br) A / Toluol	21 %
35	Ir302 = LS30-4Ir(L109) 2 mmol LS30 + 8 mmol Ir(L109-1Br) A / Toluol	26 %

- 144 -

Ir303	Ir303 = LS31 -4Ir(L251) 2 mmol LS31 + 8 mmol Ir(251 -1 Cl) C / o-Xylol	22 %
Ir304	Ir304 = LS31 -4Ir(L254) 2 mmol LS31 + 8 mmol Ir(254-1 Cl) C / o-Xylol	18 %

* : sofern abweichend von Beispiel Irl 00

4) Oligomere und polymere Metallkomplexe

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

Die Durchführung erfolgt in Anlehnung an WO 2002/077060 und WO 2003/048225 unter inerten Bedingungen mit sorgfältig entgasten Lösungsmitteln. 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 3 Volumenteilen Toluol : 6 Volumenteilen Dioxan : 2 Volumenteil Wasser umgesetzt. Dabei wird das Monomer M1 und das Monomer M3 stets vollständig vorgelegt. Dann gibt man 2 mol Äquivalente Trikaliumphosphat pro insgesamt eingesetzter Br-Funktionalität zu, rührt 5 min. nach, fügt 0.06 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.01 mol Äquivalente Palladium(II)-acetat pro eingesetzter Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren unter Rückfluss. Nach 1 h fügt man die restlichen Monomere gemäß Tabelle auf einmal zu und erhitzt für weitere 4 h unter Rückfluss. Falls die Viskosität der Mischung zu stark ansteigt, kann mit einem Gemisch aus 2 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, hier 3-Brombiphenyl [21 13-57-7], und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Br-Funktionalität einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters, hier Biphenyl-3-pinacolboronester [91 2844-88-3], zu und kocht weitere 1 h nach. Nach Erkalten verdünnt man mit 500 ml Toluol, trennt die wässrige Phase ab und wäscht die organische Phase zweimal mit je 300 ml Wasser. Man rührt die organische Phase 16 h bei

- 145 -

80 °C mit 300 ml einer wässrigen 5 Gew.-%igen N-Acetylcystein-Lösung, trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett ab und engt dann zur Trockene ein. Man löst das Rohpolymer in THF (Konzentration ca. 10 - 30 g/L) und lässt die Lösung unter sehr gutem Rühren langsam in das doppelte Volumen Methanol einlaufen. Das Polymer wird abgesaugt und dreimal mit Methanol gewaschen und getrocknet. Der Umfällvorgang wird fünfmal wiederholt, danach wird das Polymer im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 30 - 50 °C getrocknet.

Variante B - Einphasiges Reaktionsgemisch

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 Lösemittel (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) gelöst bzw. suspendiert. Dann gibt man 3 mol Äquivalente 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 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Triortho-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 auf 80 °C bis 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 (siehe oben) und dann nach 30 min. 0.05 mol Äquivalente einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters (siehe oben) zu und kocht 1 h weiter. Man entfernt das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in Toluol auf und reinigt das Polymer wie unter Variante A beschrieben.

Oligomer / Polymer P und deren Zusammensetzung aus den Monomeren M1 bis M5, Angaben in mmol:

Bsp.	M1	M2	M3	M4	Aus-
------	----	----	----	----	------

- 146 -

					beute
	IrP1	Ir(L3-1 Br) 2 mmol	LS101 10 mmol	LS7 11 mmol	— 84 %
	IrP2	Ir(L102-1 Br) 2 mmol	LS106 10 mmol	LS8 11 mmol	— 88 %
5	IrP3	Ir(L109-1 Br) 2 mmol	LS107 8 mmol	LS1 5 11 mmol	LS1 10 2 mmol 91 %
	IrP4	Ir(L112-1 Br) 2 mmol	LS106 20 mmol	LS1 9 21 mmol	— 90 %
10	IrP5	Ir(L112-1 Br) 2 mmol	LS1 13 20 mmol	LS22 21 mmol	— 83 %
	IrP6	Ir(L250-1 BE) 2 mmol	LS3 10 mmol	LS1 01 11 mmol	— 85 %
	IrP7	Ir(L250-1 BE) 2 mmol	LS7 10 mmol	LS102 10 mmol	Ir(L102-1 Br) 2 mmol 87 %
15	IrP8	Ir(254-1 BE) 2 mmol	LS21 6 mmol	LS107 4 mmol	Ir(L100-2Br) 3 mmol 81 %

Beispiel: Herstellung der OLED-Devices

A : Lösungs-prozessierte Devices aus niedermolekularen löslichen Funktionsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu OLEDs mit sehr 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 / Lochinjektionsschicht (60 nm) / Interlayer (20 nm) / Emissionsschicht (60 nm) / Lochblockierschicht (10 nm) / Elektronentransportschicht (40 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 eine 20 nm Lochinjektionsschicht durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab. Um

- 147 -

Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 30 Minuten bei 200 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient dem Lochtransport, in diesem Fall wird HLX 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 Triplettemitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16-25 g/L für Devices vom Typ 1 und 2, wenn eine Device typische Schichtdicke von ca. 60 nm und 10-15 g/L für Devices vom Typ 3 wenn eine Device typische Schichtdicke von ca. 40 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices vom Typ1 enthalten eine Emissionsschicht aus M1:M2:IrL (20%:60%:20%), die vom Typ2 enthalten eine Emissionsschicht aus M1:M2:IrLa:IrLb (30%:35%:30%:5%), d.h. sie enthalten zwei verschiedene Ir-Komplexe, die vom Typ 3 enthalten eine Emissionsschicht aus M1:IrL (40:60%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 160 °C ausgeheizt. Darüber wird die Lochblockierschicht (10 nm ETM1) und die Elektronentransportschicht (40 nm ETM1 (50%) / ETM2 (50%)) aufgedampft (Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar). Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreines Metall von Aldrich) aufgedampft. 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 1 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 1: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter IrLa IrLb Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
orange - rote Devices					
Sol-Ref- Red1	IrReM IrRef2 Typ2	17.3	6.4	0.61/0.39	240000

- 148 -

5	Sol-RedD1	IrRef1 Ir107 Typ2	19.7	6.0	0.64/0.36	300000
	Sol-RedD2	IrRef1 Ir108 Typ2	20.0	5.7	0.64/0.36	320000
	Sol-RedD3	Ir103 Ir108 Typ2	20.3	5.9	0.63/0.37	380000
	Sol-RedD4	Ir103 Ir118 Typ2	20.2	5.7	0.64/0.35	350000
	Sol-RedD5	Ir212 Typ1	20.1	5.6	0.65/0.35	390000
10	Sol-RedD5	IrP4 Typ3	19.2	6.2	0.63/0.37	200000
	grüne – gelbe Devices					
	Sol-Ref-Green1	IrRef1 Typ1	19.7	4.8	0.34/0.62	200000
	Sol-GreenD1	Ir101 Typ1	20.7	4.9	0.35/0.62	260000
	Sol-GreenD2	Ir103 Typ1	21.4	4.7	0.42/0.57	330000
20	Sol-GreenD3	Ir106 Typ1	21.2	4.8	0.35/0.63	270000
	Sol-GreenD4	Ir116 Typ1	22.0	4.8	0.36/0.60	300000
	Sol-GreenD5	Ir204 Typ1	21.7	4.7	0.35/0.62	290000
	Sol-GreenD6	Ir210 Typ1	21.5	4.5	0.36/0.61	330000
	Sol-GreenD7	Ir303 Typ1	21.8	4.7	0.42/0.57	340000
25	Sol-GreenD8	IrP3 Typ1	19.8	4.9	0.36/0.61	210000

30

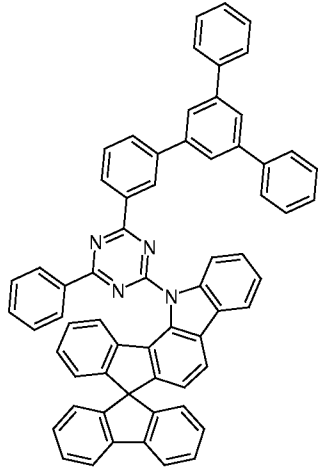
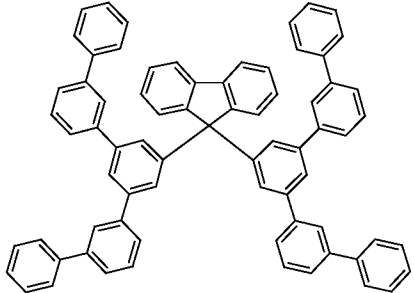
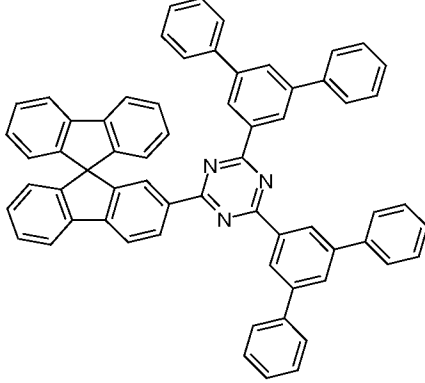
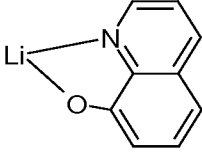
Unter Einsatz der Emitter Irl 13, Ir201, Ir202, Ir203, Ir209, Ir304 und IrP8 können analog zu den oben beschriebenen Beispielen orange bis rot emittierende Devices erhalten werden, die vergleichbare Leistungsdaten bezüglich EQE, Spannung, CIE und LD50 aufweisen, wie die in Tabelle 1

35

aufgeführten.

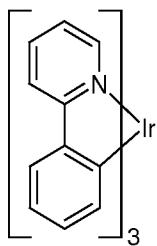
Unter Einsatz der Emitter Irl 00, Irl 02, Irl 04, Irl 05, Irl 09, Irl 10, Irl 11, Irl 12, Irl 14, Ir200, Ir205, Ir206, Ir207, Ir208, Ir300, Ir301, Ir302, IrP1, IrP2, IrP5, IrP6 und IrP7 können analog zu den oben beschriebenen Beispielen grün bis gelb emittierende Devices erhalten werden, die vergleichbare Leistungsdaten bezüglich EQE, Spannung, CIE und LD50 aufweisen, wie die in Tabelle 1 aufgeführten.

Tabelle 2: Strukturformeln der verwendeten Materialien

 M1 1616231-60-7	 M2 1246496-85-4
 ETM1 1233200-52-6	 ETM2 25387-93-3

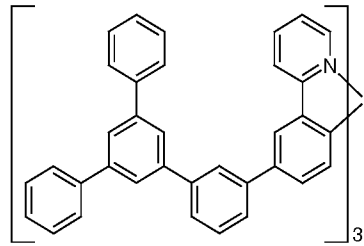
- 150 -

5



IrPPy

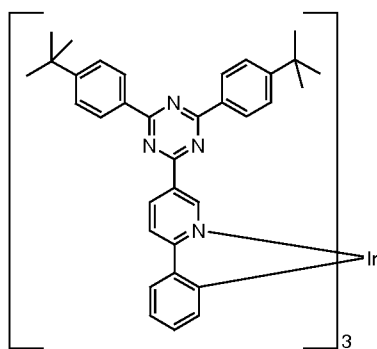
693794-98-8



IrRef1

1269508-30-6

10



IrRef2

1202823-72-0

15

20

25

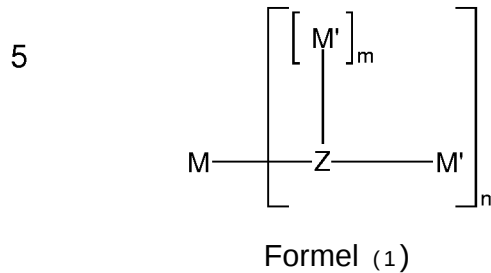
30

35

- 151 -

Patentansprüche

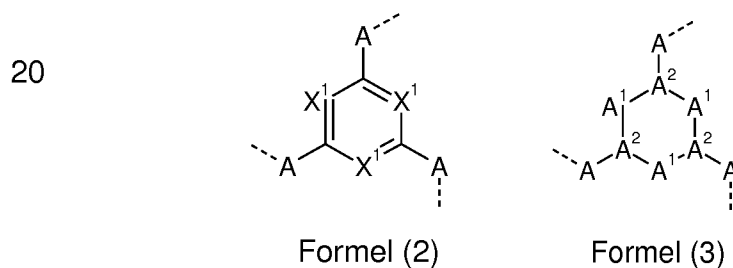
1. Verbindung gemäß Formel (1),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist ein Iridiumkomplex enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei bidentate Teilliganden an ein Iridiumatom koordinieren und die drei bidentaten Teilliganden, die gleich oder verschieden sein können, über eine Brücke der folgenden Formel (2) oder Formel (3) verknüpft sind:

15



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt und weiterhin gilt:

X¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

30

A¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C(R)₂ oder O;

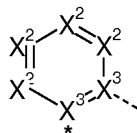
A² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, P(=O), B oder SiR, mit der Maßgabe, dass für A² = P(=O), B oder SiR das

35

- 152 -

Symbol A^1 für O steht und das Symbol A, das an dieses A^2 gebunden ist, nicht für $-C(=O)-NR'$ - oder $-C(=O)-O-$ steht;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-CR=CR-$,
 $-C(=O)-NR'$ -, $-C(=O)-O-$ oder eine Gruppe der folgenden Formel
 (4),



Formel (4)

wobei die gestrichelte Bindung die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt und * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (4) mit der zentralen cyclischen Gruppe in Formel (2) bzw. Formel (3) darstellt;

X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für NR, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht, und die verbleibenden X^2 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR oder N; oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für CR oder N, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht, so dass ein Fünfring entsteht; mit der Maßgabe, dass maximal zwei benachbarte Gruppen X^2 für N stehen;

X^3 ist bei jedem Auftreten C oder eine Gruppe X^3 steht für N und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus steht für C; mit der Maßgabe, dass zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für CR oder N stehen, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht;

dabei können die drei bidentaten Teilliganden außer durch die Brücke der Formel (2) oder (3) auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein;

- 153 -

5 M' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden M oder ein Iridiumkomplex, in dem drei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren, oder ein Platin-
komplex, in dem zwei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, oder ein tetradentater Ligand an ein
Platinatom koordinieren;

10 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
Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-,
15 Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem
oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder
mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$,
 NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste
20 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; dabei können zwei
Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

25 R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert
sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -
30 Gruppen durch $Si(R^1)_2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

35

- 154 -

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, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 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; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder ein Linker, der zwei oder mehrere Komplexe M und M' miteinander kovalent verknüpft;

n ist 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

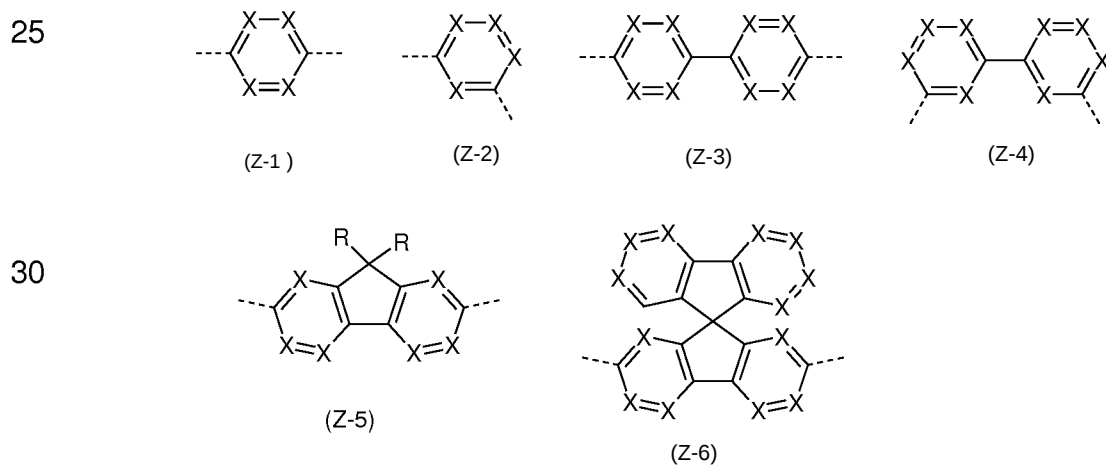
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $n = 1$ oder 2 und $m = 0$ oder 1 ist.

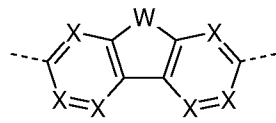
35

- 155 -

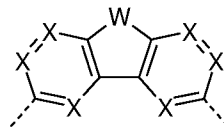
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Einfachbindung, einer Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, einer Gruppe -Ar-Alkyl-, einer Gruppe -Alkyl-Ar-Alkyl- oder einer Gruppe -Ar-[Alkyl-Ar]_p- mit $p = 1, 2$ oder 3 , wobei Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen steht, welches durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, und Alkyl für eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen steht, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C^{\wedge}C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können; oder Z ist ein Oligomer oder Polymer.
4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus einer Einfachbindung oder den Gruppen der Formeln (Z-1) bis (Z-8),



- 156 -



(Z-7)



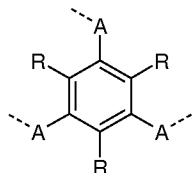
(Z-8)

5 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe an-
deuten, R die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweist und
weiterhin gilt:

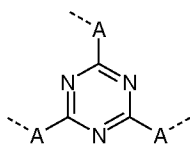
X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR oder N;

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

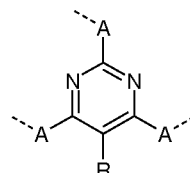
5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (2) ausgewählt
15 ist aus den Strukturen der Formeln (5) bis (8) und die Gruppe der
Formel (3) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (9) bis (13),



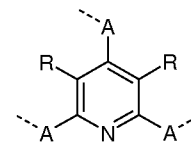
Formel (5)



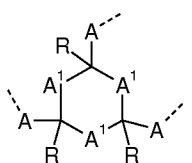
Formel (6)



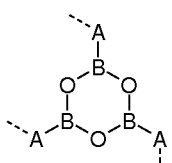
Formel (7)



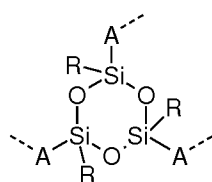
Formel (8)



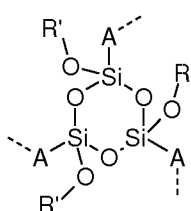
Formel (9)



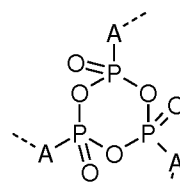
Formel (10)



Formel (11)



Formel (12)



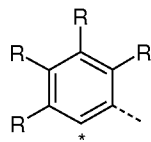
Formel (13)

35

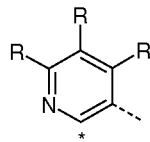
- 157 -

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

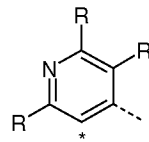
6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Gruppen A gleich sind und auch gleich substituiert sind und die dritte Gruppe A von den ersten beiden Gruppen A verschieden ist oder dass alle drei Gruppen A gleich sind und auch gleich substituiert sind und dass A gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NR'-$ oder einer Gruppe gemäß einer der Formeln (14) bis (38),



Formel (14)



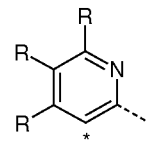
Formel (15)



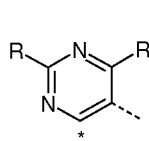
Formel (16)



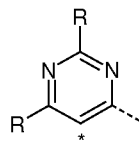
Formel (17)



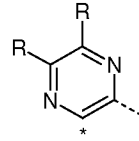
Formel (18)



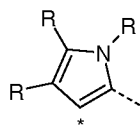
Formel (19)



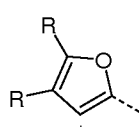
Formel (20)



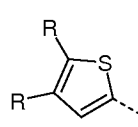
Formel (21)



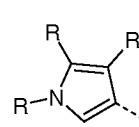
Formel (22)



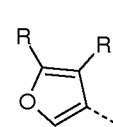
Formel (23)



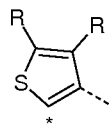
Formel (24)



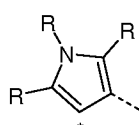
Formel (25)



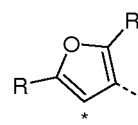
Formel (26)



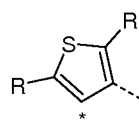
Formel (27)



Formel (28)

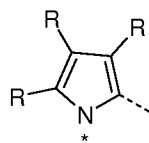


Formel (29)

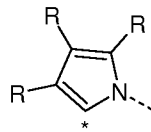


Formel (30)

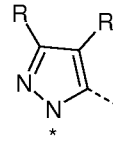
- 158 -



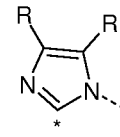
Formel (31)



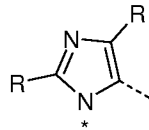
Formel (32)



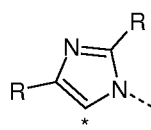
Formel (33)



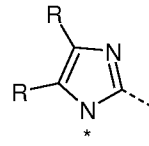
Formel (34)



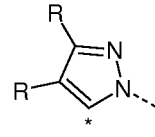
Formel (35)



Formel (36)



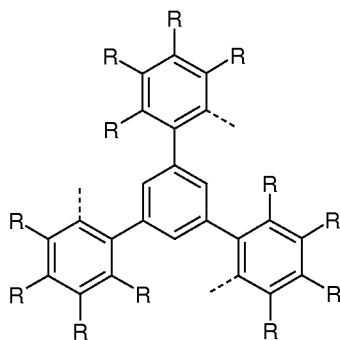
Formel (37)



Formel (38)

wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (2) dargestellt wird durch eine Gruppe der Formel (5a"),



Formel (5a'')

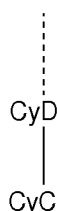
wobei die Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die drei bidentaten Teilliganden in M entweder gleich gewählt sind oder dass zwei der bidentaten Teilliganden gleich gewählt sind und der dritte bidentate Teilligand unterschiedlich von den ersten beiden bidentaten Teilliganden ist und dass jeder der bidentaten Teilliganden monoanionisch ist.

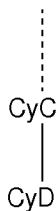
- 159 -

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die drei bidentaten Teilliganden in M gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus den Strukturen der Formeln (L-1), (L-2) oder (L-3),

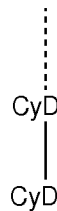
5



Formel (L-1)



Formel (L-2)



Formel (L-3)

10

wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke der Formeln (2) bzw (3) darstellt, die Teilliganden gegebenenfalls mit Z verknüpft sind und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

15

CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Fluorengruppe, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche jeweils über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist;

20

CyD ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist;

25

30

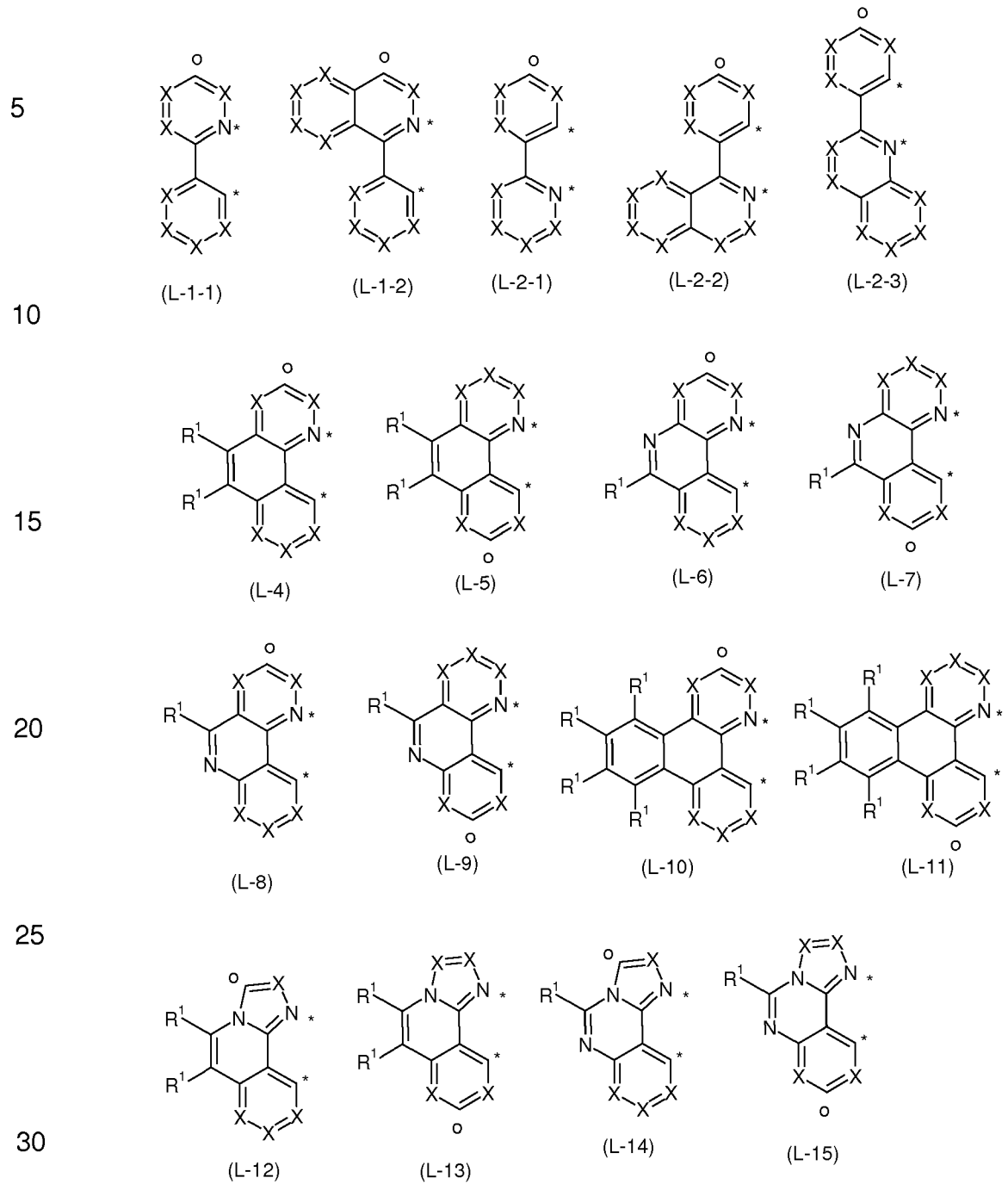
dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden.

10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die bidentaten Teilliganden ausgewählt

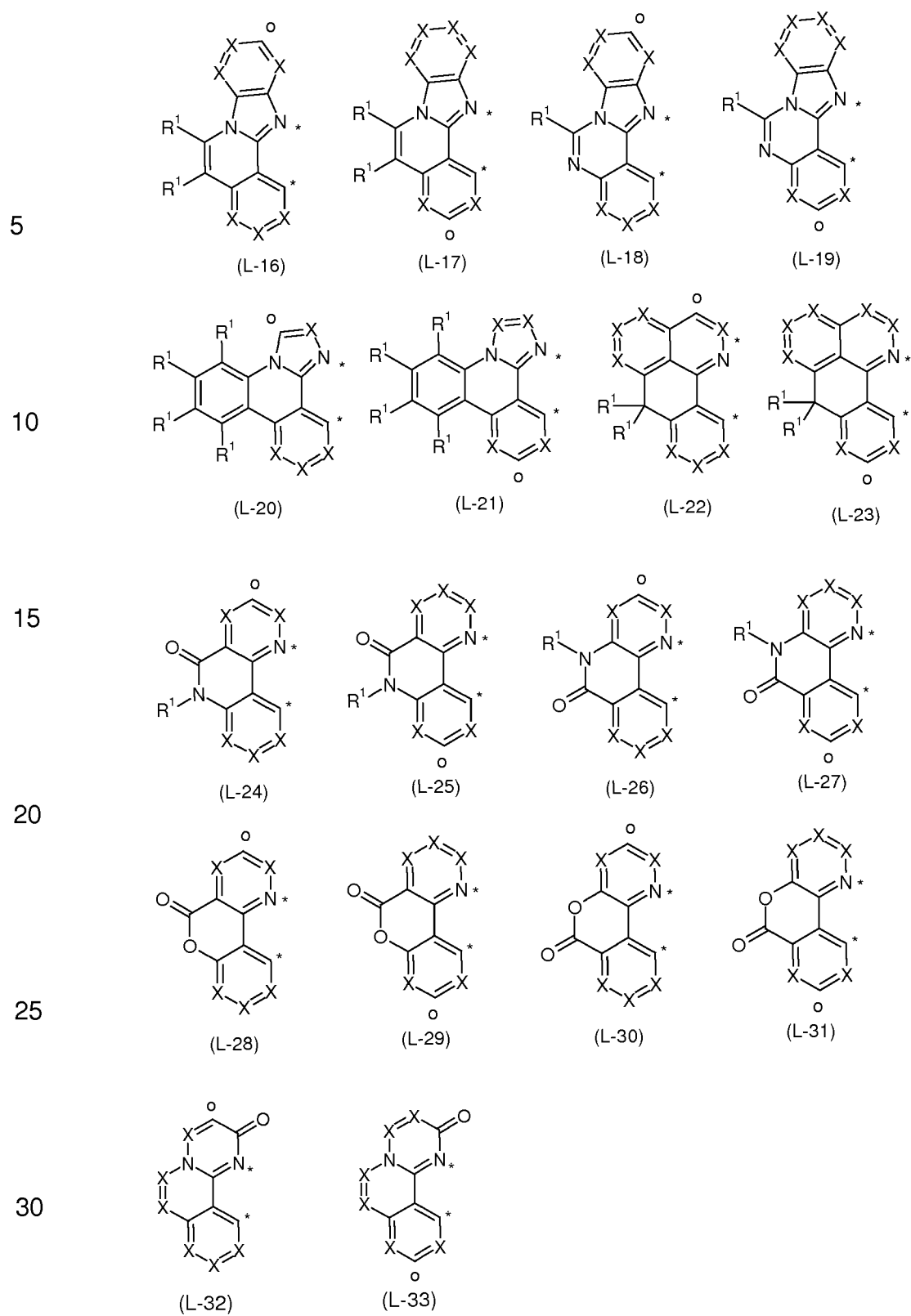
35

- 160 -

sind aus den Strukturen der Formeln (L-1 -1), (L-1 -2), (L-2-1) bis (L-2-3) und (L-4) bis (L-33),

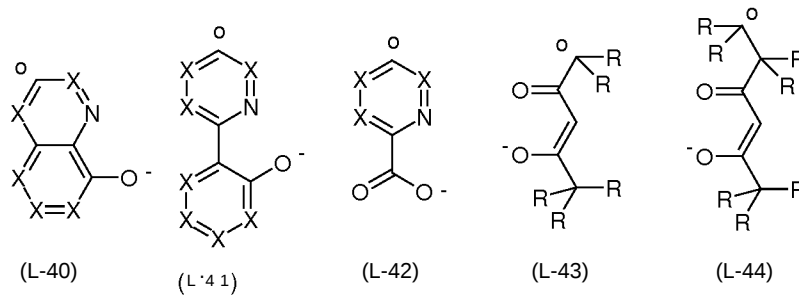


- 161 -



- 162 -

5



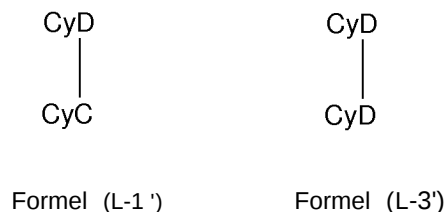
10

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 4 genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (2) bzw. (3) verknüpft ist und mit der Maßgabe, dass, wenn Z an diesen Teilliganden gebunden ist, ein Symbol X für C steht und Z an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

15

11. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass M' gleich oder verschieden M ist oder dass $_{IVT}$ ein Iridiumkomplex ist, in dem drei bidentate Liganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Iridiumatom koordinieren, wobei die bidentaten Liganden ausgewählt sind aus den Strukturen gemäß den Formeln (L-1') oder (L-3'),

20



25

wobei die Symbole die in Anspruch 9 genannten Bedeutungen aufweisen.

30

12. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und mindestens eine weitere Verbindung, insbesondere mindestens ein Lösemittel.

35

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder in der Photokatalyse.

- 163 -

14. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, bevorzugt 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, Sauerstoff-Sensoren oder organischen Laserdioden.
15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/068290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07F15/00 C09K11/06 C09K11/87 H01L51/50
 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)

C07F C09K H01L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	TANIMA HAJRA, JITENDRA K. BERA, VADAPALLI CHANDRASEKHAR: "Multimetallic Compounds containing cyclometalated Ir(III) units: Synthesis, structure, electrochemistry and photophysical properties", INORGANICA CHIMICA ACTA, vol. 372, no. 1, 13 January 2011 (2011-01-13), pages 53-61, XP002775316, DOI: 10.1016/j.ica.2011.01.021	1-6,8-15
A	Iridiumkomplex-Verbindung, enthaltend drei Iridium-Atome und einen hexadentaten, tripodalen Liganden, in dem drei gleich bidentate Teilliganden an jeweils ein Iridium-Atom koordinieren, und wobei die drei gleichen Teilliganden über eine Brücke "tppb" verknüpft sind. Einsatz solcher Komplexe in Photolumineszenz-Verwendungen: Punkt 3.4 -/-	7



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

6 November 2017

Date of mailing of the international search report

24/11/2017

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

Lange, Tim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2017/068290

Box No. II Observation« where certain Claims were found insearchable (C'ontinuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims linder Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, naniely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Boi No. III **Observation*** where **unity of invention** is **lacking** (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicaiit this mternational search report Covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this mternational search report Covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Reniark ort Protest

11

The additional search fees were accompanied by the applicant' s protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant' s protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

11

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box 11.2

Claim 1 (in pari)

The Claims relate to Compounds which are defined by the Markush formula (1), wherein the definition of the formula is neither supported across the full scope of the Claim nor are the Compounds clearly defined. The objections relating to clarity are as follows:

A plurality of variable is defined functionally instead of structurally ("Z" = "linker" , "ligands form a cryptate" , "bidentate partial ligands co-ordinate on an Ir atom" etc) and, owing to the lack of clarity, the Claim is extremely broadly worded.

Furthermore, Claim 1 is not clear, because the Markush formula consists of four letter variables which, in turn, stand for a series of letter variables or are kept extremely general (for example "M" = "an Ir complex having three bidentate ligands"), which can be optionally present or absent ([M']_m, with "m" = "0").

The claim lacks any structural characterizing feature.

The Markush formula is therefore not only unclear (what is shown further below in the Interpretation of novelty), but is not at all supported across the full scope:

- only bidentate ligands on the basis of Ph-(2-pyridine) are used as bidentate ligands,
- only iridium complexes are disclosed. The claimed Ir/Pt mixed complexes, optionally having square-planar Pt complexes, are not disclosed and the application lacks any Instructions for a person skilled in the art to put this into practice.
- only 1,3,5-phenylidine is disclosed as a tripodal scaffold; the application lacks any disclosure with respect to heterocyclic equivalents on the basis of N, P(=O), SiR and even N.

Overall, this represents a non-quantifiable and thus unreasonable effort for a person who would like to determine the scope of protection of the claim and is considered inconsistent with the requirement of clarity according to PCT Article 6. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (see PCT Guidelines 9.19 and 9.24).

The scope of the search was thus restricted to the clearly defined exemplary embodiments in the description and to a generalization of its structural formulae, wherein in particular the backbone for the tripodal ligands is that which has also been claimed in a separate manner in claim 7 and to which, ultimately, also all exemplary Compounds relate.

The applicant is advised that Claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the Claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new Claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-IV, 7.2) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/068290

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	----- US 2014/326964 AI (KIM MYOUNG-KI [KR]) 6 November 2014 (2014-11-06)	1-6,8-15
A	Verbindung 3 auf Seite 12: Iridium Komplex enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei gleiche Teilliganden über eine Brücke "C6Et3 (CH2-O-)3" miteinander verbunden sind Verwendung solcher Komplexe als Bausteine in elektronischen Vorrichtungen wie OLED's: siehe Ansprüche 17-19	7
X, P	----- WO 2016/124304 AI (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11 August 2016 (2016-08-11) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/068290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014326964 AI	06-11-2014	KR 20140130962 A US 2014326964 AI	12-11-2014 06-11-2014
WO 2016124304 AI	11-08-2016	CN 107207550 A EP 3254317 AI KR 20170110668 A TW 201700489 A WO 2016124304 AI	26-09-2017 13-12-2017 11-10-2017 01-01-2017 11-08-2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07F15/00	C09K11/06	C09K11/87 H01L51/50
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C09K H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TANIMA HAJRA, JITENDRA K. BERA, VADAPALLI CHANDRASEKHAR: "Multimetallische Compounds containing cyclometallated Ir(III) units: Synthesis, structure, electrochemistry and photophysical properties", INORGANICA CHIMICA ACTA, Bd. 372, Nr. 1, 13. Januar 2011 (2011-01-13), Seiten 53-61, XP002775316, DOI: 10.1016/j.ica.2011.01.021	1-6,8-15
A	Iridiumkomplex-Verbindung, enthaltend drei Iridium-Atome und einen hexadentaten, tripodalen Liganden, in dem drei gleichbidentate Teilliganden an jeweils ein Iridium-Atom koordinieren, und wobei die drei gleichen Teilliganden über eine Brücke "tppb" verknüpft sind. Einsatz solcher Komplexe in Photolumineszenz-Verwendungen: Punkt 3.4 -/-	7
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. November 2017		24/11/2017
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 Lange, Tim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	----- US 2014/326964 AI (KIM MYOUNG-KI [KR]) 6. November 2014 (2014-11-06)	1-6,8-15
A	Verbindung 3 auf Seite 12: Iridium Komplex enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei gleiche Teilliganden über eine Brücke "C6Et3 (CH2-O-)3" miteinander verbunden sind Verwendung solcher Komplexe als Bausteine in elektronischen Vorrichtungen wie OLED's: siehe Ansprüche 17-19 -----	7
X,P	wo 2016/124304 AI (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11. August 2016 (2016-08-11) das ganze Dokument -----	1-15

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
 weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. **I (tei lwei Se)**
 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
 si ehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
 weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld 11.2

Ansprüche Nr. : 1. (teilweise)

Die Ansprüche beziehen sich auf durch Markush Formel (1) definierte Verbindungen, wobei die Definition der Formel weder in der Breite des Anspruchs gestützt ist, noch sind die Verbindungen deutlich definiert. Die Klarheitseinsprüche sind wie folgt:

Eine Mehrzahl von Variablen ist funktionell statt strukturell definiert ("Z" = "Linker", "Liganden bilden ein Kryptat", "bidentate Teil-Liganden koordinieren an ein Ir-Atom" etc.) und der Anspruch ist damit aufgrund der Unklarheit extrem breit ist.

Weiterhin ist Anspruch 1 unklar, weil die Markush Formel letztlich aus vier Buchstaben-Variablen besteht, die wiederum für eine Reihe von Buchstaben-Variablen stehen oder extrem allgemein gehalten sind (beispielsweise "M" = "ein Ir-Komplex mit drei bidentaten Liganden"), die jeweils anwesend oder abwesend sein können ([M']m, mit "m" = "0"). Dem Anspruch fehlt jedes strukturell charakterisierende Merkmal.

Damit ist die Markush Formel nicht nur unklar (was sich im Zuge der Neuheitsauslegung weiter unten noch zeigt), sondern auch in der Breite überhaupt nicht gestützt:

- Als bidentate Liganden werden nur solche auf Basis von Ph-(2-pyridin) verwendet
- es sind nur Iridium Komplexe offenbart. Die beanspruchten Ir/Pt Mischkomplexe ggf. mit quadratisch-planaren Pt Komplexen sind nicht offenbart und es fehlt der Anmeldung an jeglicher Anleitung für den Fachmann, dies in die Praxis umzusetzen
- als tripodales Scaffold ist lediglich 1,3,5-Phenylidin offenbart; es fehlt der Anmeldung an jeglicher Offenbarung hinsichtlich heterocyclischer Äquivalente auf Basis von N, P(=O), Si R und selbst N.

Dies alles zusammen stellt einen nicht quantifizierbaren und somit unzumutbaren Aufwand für all jene dar, die den Schutzbereich des Anspruchs bestimmen wollen, und wird als ein Verstoß gegen das Erfordernis der Klarheit nach Artikel 6 PCT angesehen. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT-Richtlinien 9.19 und 9.24).

Der Umfang der Recherche wurde deshalb auf die klar definierten Ausführungsbeispiele in der Beschreibung und auf eine Verallgemeinerung ihrer strukturellen Formeln beschränkt, insbesondere dass das Grundgerüst für die tripodalen Liganden dasjenige ist, welches auch im Anspruch 7 gesondert beansprucht wird, und worauf sich letztlich auch alle Beispielverbindungen beziehen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/068290

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2014326964	AI	06-11-2014	KR 20140130962	A	12-11-2014
			US 2014326964	AI	06-11-2014

WO 2016124304	AI	11-08-2016	CN 107207550	A	26-09-2017
			EP 3254317	AI	13-12-2017
			KR 20170110668	A	11-10-2017
			TW 201700489	A	01-01-2017
			WO 2016124304	AI	11-08-2016
