

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2018 (18.01.2018)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/011186 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 401/14 (2006.01) C07D 213/22 (2006.01)
C07D 215/30 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/067359

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2017 (11.07.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16179378.1 14. Juli 2016 (14.07.2016) 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, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

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

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



WO 2018/011186 A1

Metallkomplexe

Die vorliegende Erfindung betrifft 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 Iridiumkomplexe eingesetzt, insbesondere bis- und tris-orthometallierte Komplexe mit aromatischen Liganden, 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, wie beispielsweise Komplexe mit 1- oder 3-Phenylisochinolinliganden, mit 2-Phenylchinolinen oder mit Phenylcarbenen.

10

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 mit polypodalen Liganden Vorteile gegenüber den Komplexen zeigen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, deren einzelne Liganden jedoch nicht polypodal verbrückt sind, gibt es jedoch noch Verbesserungsbedarf. Dieser liegt insbesondere in der aufwändigeren Synthese der Verbindungen, so dass beispielsweise die Komplexierungsreaktion sehr lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperaturen erfordert. Weiterhin sind auch bei den 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

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emitter für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist die Aufgabe, Emitter bereitzustellen, welche verbesserte Eigenschaften in Bezug auf Effizienz, Betriebsspannung

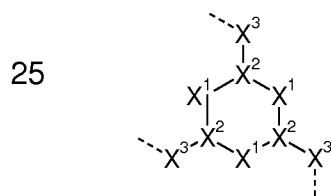
35

- 2 -

und/oder Lebensdauer zeigen. Weiterhin ist es die Aufgabe der vor-
 liegenden Erfindung, Metallkomplexe bereitzustellen, deren Synthese bei
 milderer Synthesebedingungen, insbesondere in Bezug auf Reaktions-
 dauer und Reaktionstemperatur, durchgeführt werden kann, jeweils ver-
 glichen mit Komplexen, die strukturell vergleichbare Liganden aufweisen.
 5 Weiterhin ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Metallkomplexe
 bereitzustellen, die keine facial-meridional-Isomerisierung zeigen, was bei
 Komplexen gemäß dem Stand der Technik ein Problem darstellen kann.

Überraschend wurde gefunden, dass Metallkomplexe mit einem hexa-
 10 dentaten tripodalen Liganden, wobei die Brücke des Liganden, die die
 einzelnen Teilliganden verknüpft, die nachfolgend beschriebene Struktur
 aufweist, diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in
 einer organische Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metall-
 komplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese
 15 Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfin-
 dung.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein monometallischer Metallkomplex
 enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei bidentate
 20 Teilliganden, die gleich oder verschieden sein können, an ein Metall koor-
 dinieren und die drei bidentaten Teilliganden über eine Brücke der folgen-
 den Formel (1) verknüpft sind:



Formel (1)

30

wobei die gestrichelte Bindung die Bindung der bidentaten Teilliganden an
 diese Struktur darstellt und für die verwendeten Symbole gilt:

35 X¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR₂ oder O;

- 3 -

- X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, P=O, B oder Si, welches optional substituiert ist, mit der Maßgabe, dass für X^2 gleich P=O, B oder Si, welches optional substituiert ist, X^1 für O steht; dabei können die optional vorhandenen Substituenten an X^1 und X^2 jeweils und auch miteinander ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden;
- X^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-CR=CR-$, $-CR=N-$, $-CR-NR''-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NR''-$, $-C(=O)-S-$, $-C(=S)-O-$, $-C(=S)-NR''-$, $-C(=S)-S-$;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OR^1 , SR^1 , $COOH$, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R, die an X^1 und/oder X^2 binden, auch miteinander ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden; weiterhin können zwei Reste R für $X^3 = -CR=CR-$ auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden; weiterhin bilden die Reste R und R'' für $X^3 = -CR-NR''-$ miteinander ein heteroaromatisches Ringsystem;
- 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 oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder

35

- 4 -

heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann;

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , OR^2 , SR^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 Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine
10 oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten
15 R^1 auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden;

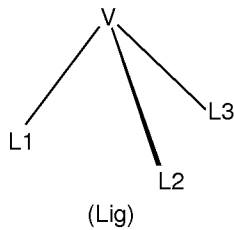
R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20
20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

dabei können die drei bidentaten Liganden außer durch die Brücke der Formel (1) auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat
25 geschlossen sein.

Wenn X^1 für C steht, dann trägt dieses C-Atom entweder ein Wasserstoffatom, und es ist substituiert mit einem Substituenten ungleich Wasserstoff, oder es trägt zwei Wasserstoffatome oder zwei Substituenten ungleich
30 Wasserstoff.

Bei dem Liganden handelt es sich erfindungsgemäß somit um einen hexadentaten, tripodalen Liganden mit drei bidentaten Teilliganden. Die Struktur des hexadentaten, tripodalen Liganden wird schematisch durch
35 die folgende Formel (Lig) dargestellt:

- 5 -



5

wobei V die Brücke gemäß Formel (1) 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 über zwei Koordinationsstellen an das Metall koordiniert bzw. bindet.

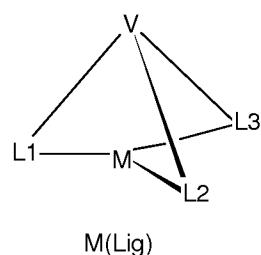
10 Tripodal bedeutet, dass der Ligand drei Teilliganden aufweist, die an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (1) gebunden sind. Da der Ligand drei bidentate Teilliganden aufweist, ergibt sich insgesamt ein hexadentater Ligand, also ein Ligand, der über sechs Koordinationsstellen an das Metall koordiniert bzw. bindet. Der Begriff „bidentater Teilligand“ bedeutet

15 im Sinne dieser Anmeldung, dass es sich bei dieser Einheit um einen bidentaten Liganden handeln würde, wenn die Brücke der Formel (1) nicht vorhanden wäre. Durch die formale Abstraktion eines Wasserstoffatoms an diesem bidentaten Liganden und die Anknüpfung an die Brücke der Formel (1) ist dieser jedoch kein separater Ligand mehr, sondern ein Teil des so entstehenden hexadentaten Liganden, so dass hierfür der Begriff „Teilligand“ verwendet wird.

20

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

25



30

wobei V die Brücke gemäß Formel (1) darstellt, L1, L2 und L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils bidentate Teilliganden darstellen und M für ein Metall steht. Wie man der Schemazeichnung entnehmen

35

kann, koordinieren alle drei bidentaten Teilliganden über jeweils beide Koordinationsstellen in den erfindungsgemäßen Verbindungen an das Metall.

5 Monometallisch im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass der Metallkomplex nur ein einziges Metallatom enthält, wie auch durch $M(\text{Lig})$ schematisch dargestellt. Metallkomplexe, in denen beispielsweise jeder der drei bidentaten Teilliganden an ein anderes Metallatom koordiniert ist, sind somit nicht von der Erfindung umfasst.

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

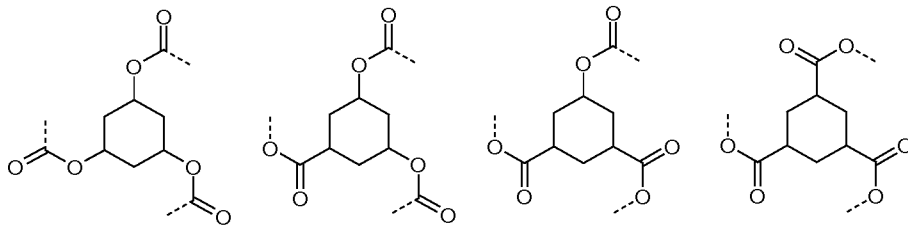
Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird
20 auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladungen der drei bidentaten Teilliganden und der Brücke der Formel (1) so gewählt werden, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms kompensieren. Wenn also beispielsweise ein Metallatom in der Oxidationsstufe +3 verwendet wird, kann Ladungsneutralität erreicht werden, indem jeder der drei bidentaten
25 Teilliganden monoanionisch ist.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Brücke der Formel (1) ausgeführt. Die Gruppe X^3 kann eine Alkenylgruppe, eine Imingruppe, eine Amidgruppe, eine Estergruppe oder die entsprechenden
30 Schwefelanaloga von Amid- oder Estergruppen darstellen. Die Gruppe X^3 kann, wenn X^3 für $-\text{CR}=\text{CR}-$ steht und die Reste R miteinander ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, auch für eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe stehen. Für $X^3 = -\text{CR}-\text{NR}''-$ bilden R und R'' ein heteroaromatisches Ringsystem, so dass
35 die Gruppe für eine ortho-verknüpfte Heteroarylengruppe steht. Bei

- 7 -

unsymmetrischen Gruppen X^3 ist jede Orientierung der Gruppen möglich. Dies ist nachfolgend schematisch am Beispiel von $X^3 = -C(=O)-O-$ erläutert. Hieraus ergeben sich die folgenden möglichen Orientierungen von X^3 , die alle von der vorliegenden Erfindung umfasst sind:

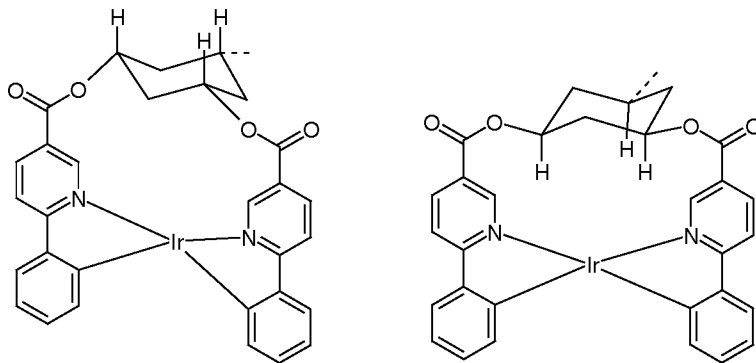
5



10

Wenn X^2 für CR steht, insbesondere wenn alle X^2 für CR stehen, ganz besonders wenn zusätzlich 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 3, der X^1 für CR_2 stehen, können die Reste R an X^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-, 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.

25



30

apical

endohedral

35

Der dritte Teilligand ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, sondern nur durch die gestrichelte Bindung angedeutet. Bevorzugt sind

- 8 -

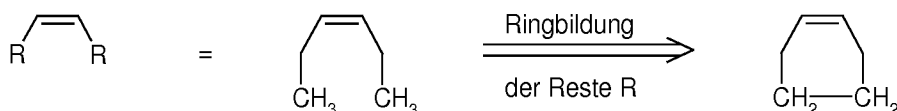
daher Komplexe, welche mindestens eine der beiden Konfigurationen einnehmen können. Dies sind Komplexe, bei welchen alle drei Gruppen X^3 äquatorial am zentralen Ring angeordnet sind.

5 Wenn X^3 für eine Alkenylgruppe bzw. eine Imingruppe stehen, dann handelt es sich um cis-verknüpfte Alkenyl- bzw. Imingruppen.

10 Wenn X^3 für $-CR=CR-$ steht, dann stellt die Gruppe X^3 eine Alkengruppe bzw. bei Ringschluss der optional vorhandenen Substituenten auch eine Arylen- bzw. Heteroarylengruppe dar. Wenn $X^3 = -CR-NR''-$ steht, dann stellt die Gruppe X^3 durch Ringschluss von R und R'' zu einem heteroaromatischen System eine Heteroarylgruppe dar.

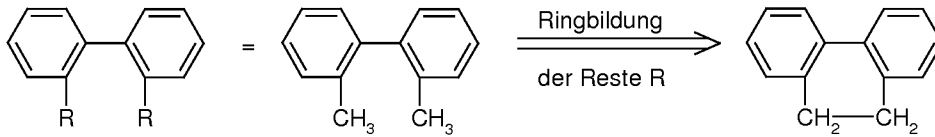
15 Wenn X^3 für $-C(=O)-NR''-$ steht, dann steht R'' bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 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 mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

25 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:



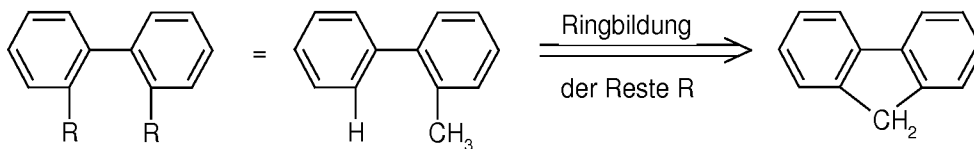
35

- 9 -



5 Entsprechend ist auch die Bildung von bicyclischen, tricyclischen und oligocyclischen Ringsystemen möglich. Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung 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 wird durch das folgende Schema verdeutlicht:

10



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 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 verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 %

35

der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder
5 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

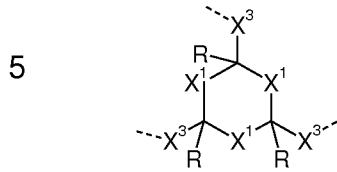
Unter einer cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine monocyclische, eine bicyclische oder eine polycyclische Gruppe verstanden.
15

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
20 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]-
25 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
35 beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl,

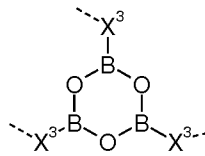
Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 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, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, 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, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-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 Benzothiadiazol.

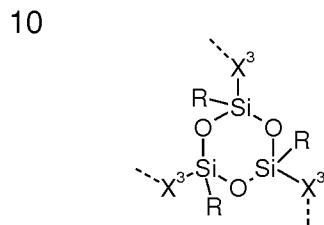
Geeignete Ausführungsformen der Gruppe der Formel (1) sind die Strukturen der folgenden Formeln (2) bis (6),



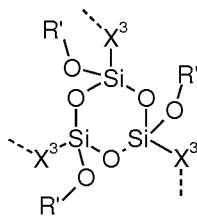
Formel (2)



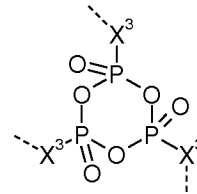
Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen, wobei zusätzlich gilt:

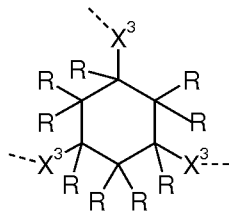
20 R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, CN, NO₂, OR¹, SR¹, COOH, C(=O)N(R¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹ 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.

25

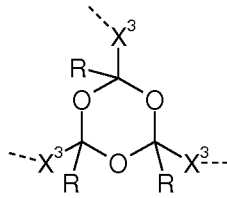
30

35 Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppen der Formel (2) sind die Formeln (2a) oder (2b),

5



Formel (2a)



Formel (2b)

10

wobei die verwendeten Symbole die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

15

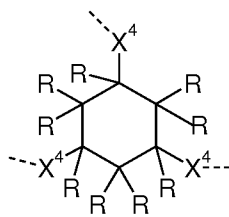
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X¹ und X² in der Gruppe der Formel (1) für ein optional substituiertes Kohlenstoffatom, wobei der Substituent bevorzugt ausgewählt ist aus den oben genannten Gruppen R, so dass der zentrale trivalente Cyclus der Formel (1) ein Cyclohexan darstellt. Bevorzugte Ausführungsform der Formel (1) ist somit die Struktur der Formel (2a).

20

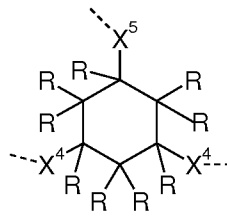
Besonders bevorzugt stehen alle R der Gruppen X¹ und X² für bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H oder D, insbesondere für H.

25

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Formel (2a) sind die folgenden Formeln (2a-1) bis (2a-4):

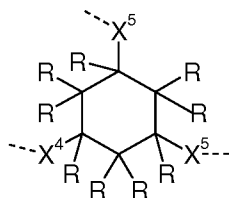


Formel (2a-1)

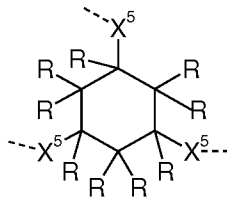


Formel (2a-2)

30



Formel (2a-3)



Formel (2a-4)

35

wobei zusätzlich gilt:

- 5 X^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-\text{CR}=\text{CR}-$, $-\text{CR}=\text{N}-$,
 $-\text{CR}-\text{NR}''-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}''-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$,
 $-\text{C}(=\text{S})-\text{NR}''-$, $-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$;
- X^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-\text{CR}=\text{CR}-$, $-\text{CR}=\text{N}-$,
 $-\text{CR}-\text{NR}''-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}''-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-$,
 $-\text{C}(=\text{S})-\text{NR}''-$, $-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$;
- 10 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,
 $\text{N}(\text{R}^1)_2$, CN , NO_2 , OR^1 , SR^1 , COOH , $\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)_2$, $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, $\text{B}(\text{OR}^1)_2$,
 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$, OSO_2R^1 , eine gerad-
kettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder
Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder
15 cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-,
Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten
 R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}=\text{O}$, NR^1 , O , S oder
 CONR^1 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-
aromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen,
20 das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein
kann; dabei können zwei oder mehr Reste R , die an den zentralen
Cyclohexanring gebunden sind, auch miteinander ein aliphatisches
oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden; weiterhin können zwei
Reste R für $X^4 = -\text{CR}=\text{CR}-$ auch miteinander ein aliphatisches,
25 heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
system, bevorzugt ein aromatisches oder heteroaromatisches Ring-
system, bilden; weiterhin bilden R und R'' für X^4 bzw. $X^5 = -\text{CR}-\text{NR}''-$
ein heteroaromatisches Ringsystem; weiterhin bilden zwei Reste R
für $X^5 = -\text{CR}=\text{CR}-$ auch miteinander ein aliphatisches, heteroalipha-
30 tisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem.

Für Reste R insbesondere am zentralen Cyclohexanring der Formel (2)
oder den bevorzugten Ausführungsformen gilt bevorzugt:

- 15 -

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, OR¹, 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, 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;

10 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, OR², 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, 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;

15 R² 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.

20 Für Reste R insbesondere am trivalenten zentralen Cyclohexanring der Formel (2) oder den bevorzugten Ausführungsformen gilt besonders bevorzugt:

25 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 R¹ substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann;

35

- 16 -

5 R¹ 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 R² substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann;

10 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen.

15 Im Folgenden werden bevorzugte bivalente Gruppen X³ bzw. die bevorzugten Ausführungsformen X⁴ oder X⁵, beschrieben, wie sie in den Strukturen der Formeln (1) bis (6) oder ihren bevorzugten Ausführungsformen vorkommen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für -CR=CR-, -CR=N-, -CR-NR''-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR''-. Bevorzugte Kombinationen für X³ sind:

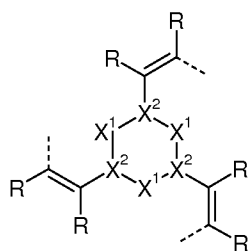
	X ³	X ³	X ³
	-CR=CR-	-CR=CR-	-CR=CR-
	-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	-C(=O)-O-
25	-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	-CR=CR-
	-C(=O)-O-	-CR=CR-	-CR=CR-
	-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-
	-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-	-CR=CR-
	-C(=O)-NR''-	-CR=CR-	-CR=CR-
30	-CR-NR''-	-CR=CR-	-CR=CR-
	-CR-NR''-	-CR-NR''-	-CR=CR-
	-CR-NR''-	-CR-NR''-	-CR-NR''-
	-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	-CR-NR''-
	-C(=O)-O-	-CR=CR-	-CR-NR''-
35	-C(=O)-O-	-CR-NR''-	-CR-NR''-

-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-	-CR-NR''-
-C(=O)-NR''-	-CR-NR''-	-CR-NR''-
-CR=N-	-CR=N-	-CR=N-
-CR=CR-	-CR=CR-	-CR=N-
-CR=CR-	-CR=N-	-CR=N-

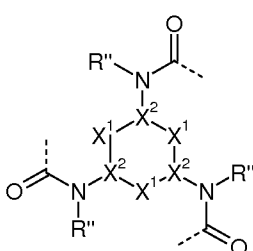
5

Die Gruppe der Formel (1) kann bevorzugt durch die folgenden Formeln (1a) bis (1q) dargestellt werden:

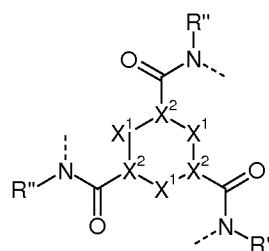
10



Formel (1a)

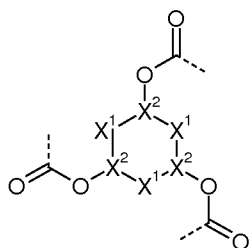


Formel (1b)

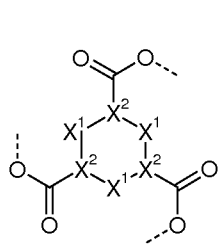


Formel (1c)

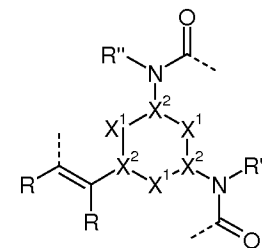
15



Formel (1d)

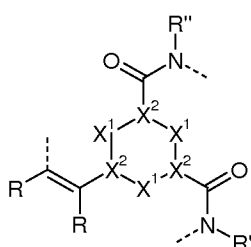


Formel (1e)

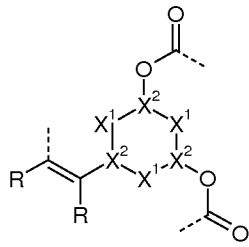


Formel (1f)

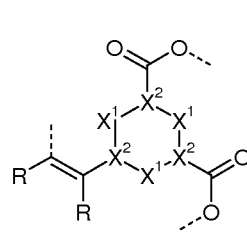
25



Formel (1g)



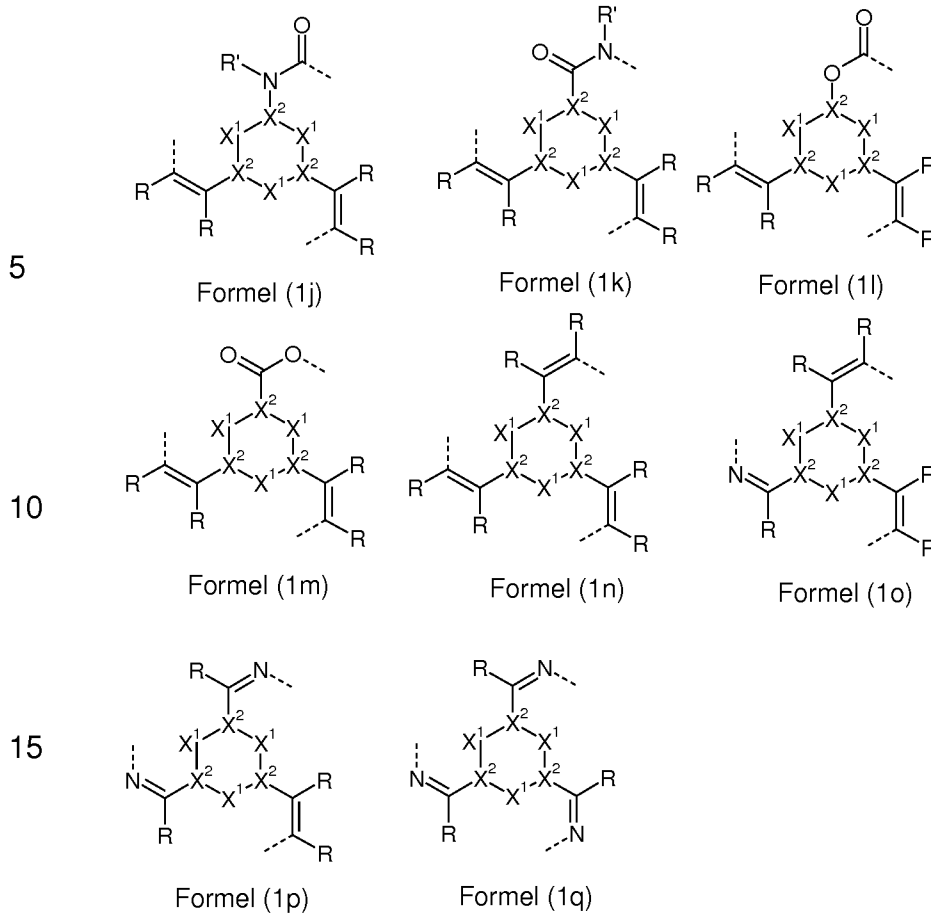
Formel (1h)



Formel (1i)

30

35



20 wobei die Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Dabei bilden die Reste R in den Formeln (1a) und (1f) bis (1p) bevorzugt ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem miteinander.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X⁴ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für -CR=CR-, -CR=N-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR'- und das Symbol X⁵ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für -CR=CR-, -CR=N-, -CR-NR'-, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR'-.

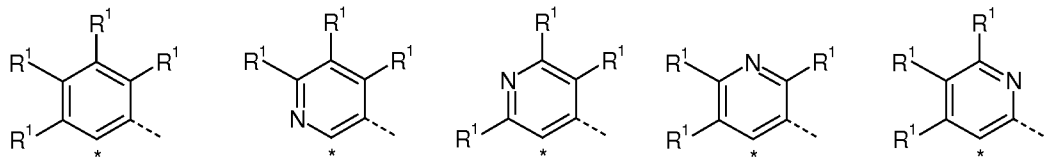
30 Wie oben beschrieben, handelt es sich bei der Gruppe X³, bzw. X⁴ oder X⁵, in einer Ausführungsform der Erfindung um eine cis-verknüpfte Alkenylgruppe. Insbesondere kann es bevorzugt sein, wenn die Reste R in X³, X⁴ bzw. X⁵ miteinander ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden. Wie eine solche Ringbildung der Substituenten aus-
 35 sieht, wird weiter unten ausführlich beschrieben.

Wenn die Substituenten der Gruppe X³, X⁴ bzw. X⁵, für eine cis-verknüpfte Alkenylgruppe oder für –CR-NR'– stehen und miteinander ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, handelt es sich dabei bevorzugt um eine Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, die bevorzugt maximal zwei Heteroatome enthält, besonders bevorzugt maximal ein Heteroatom, wobei die Heteroatome ausgewählt sind aus N, O oder S, bevorzugt N oder O, besonders bevorzugt N. Dies schließt nicht aus, dass Substituenten, die gegebenenfalls an dieser Gruppe gebunden sind, auch Heteroatome enthalten können.

10

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe X³, X⁴ bzw. X⁵, umfassend solch ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, sind die Strukturen der folgenden Formeln (7) bis (23),

15



Formel (7)

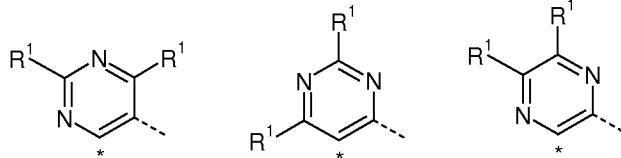
Formel (8)

Formel (9)

Formel (10)

Formel (11)

20

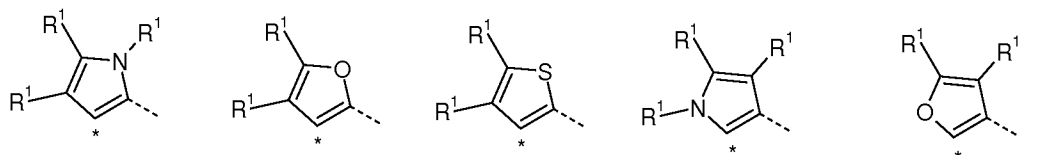


Formel (12)

Formel (13)

Formel (14)

25



Formel (15)

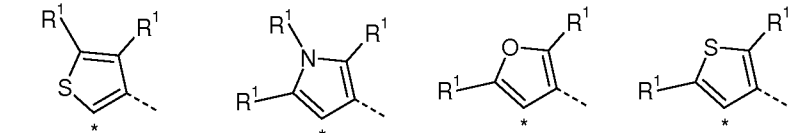
Formel (16)

Formel (17)

Formel (18)

Formel (19)

30



Formel (20)

Formel (21)

Formel (22)

Formel (23)

35

- 20 -

wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (7) bis (23) mit der zentralen trivalenten cyclischen Gruppe darstellt und die weiteren verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden im Falle von X^3 , X^4 oder X^5 gleich $-CR-NR''-$ die Reste R und R'' ein heteroaromatisches Ringsystem mit fünf Ringatomen.

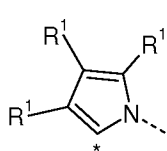
10

Wenn die Gruppe X^3 , X^4 bzw. X^5 , für $-CR-NR''-$ steht, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (1) die Strukturen der folgenden Formeln (24) bis (31),

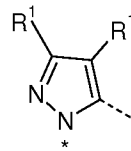
15



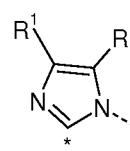
Formel (24)



Formel (25)

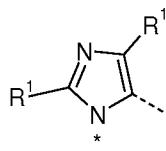


Formel (26)

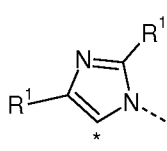


Formel (27)

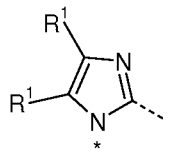
20



Formel (28)



Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)

25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

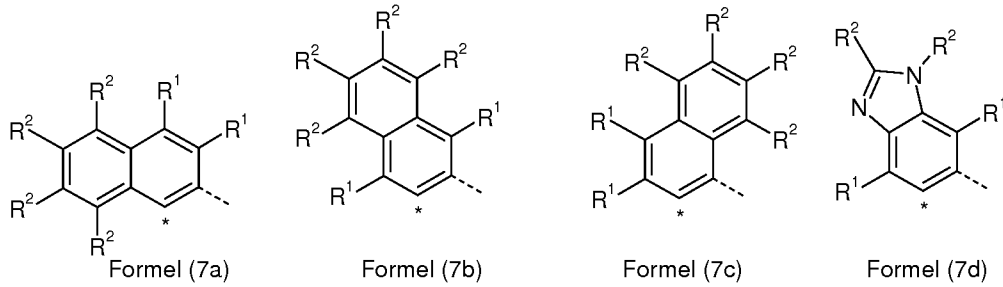
Besonders bevorzugt sind die gegebenenfalls substituierten Sechsring-Aromaten und Sechsring-Heteroaromaten der oben abgebildeten Formeln (7) bis (11). Ganz besonders bevorzugt ist ortho-Phylylen, also eine Gruppe der oben genannten Formel (7).

35

Dabei können, wie oben beschrieben, auch benachbarte Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden, so dass kondensierte Strukturen, auch kondensierte Arylen- und Heteroarylengruppen, wie beispielsweise

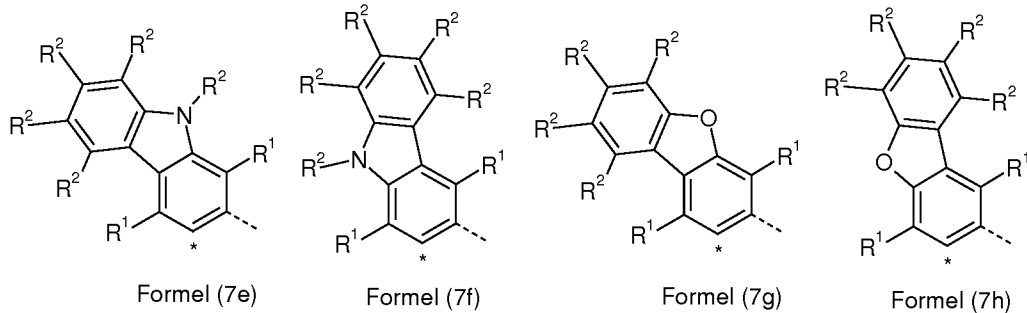
Naphthalin, Chinolin, Benzimidazol, Carbazol, Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, entstehen können. Eine solche Ringbildung ist im Folgenden schematisch an Gruppen der oben genannten Formel (7) aufgeführt, was zu Gruppen der folgenden Formeln (7a) bis (7j) führt:

5

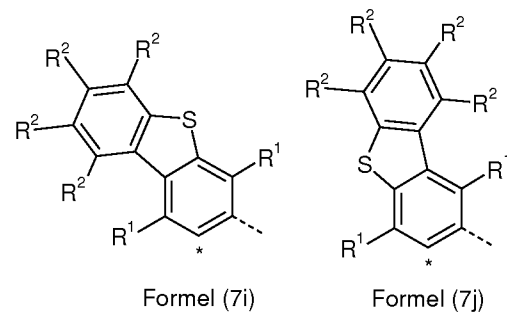


10

15



20



25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

Generell können die drei Gruppen X^3 , X^4 bzw. X^5 , die in der Einheit der Formeln (1) bis (6) oder ihren bevorzugten Ausführungsformen vorhanden sind, gleich oder verschieden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle drei Gruppen X^3 gleich und sind auch gleich substituiert. Diese Bevorzugung wird durch die bessere synthetische Zugänglichkeit begründet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist eine Gruppe X^3 unterschiedlich, wobei die beiden anderen

35

Gruppen X^3 ebenfalls gleich oder unterschiedlich sein können. Diese Bevorzugung wird durch eine bessere Löslichkeit sowie im Allgemeinen geringere Sublimationstemperatur der Verbindungen begründet.

5 Im Folgenden werden die bevorzugten Metalle des erfindungsgemäßen Metallkomplexes beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall ein Übergangsmetall, wobei Übergangsmetalle im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht die Lanthanide und Actinide umfassen, oder für ein Hauptgruppenmetall. Wenn das Metall für ein Hauptgruppenmetall steht, dann ist es bevorzugt ausgewählt aus Metallen der
10 dritten oder vierten Hauptgruppe, bevorzugt Al(III), In(III), Ga(III) oder Sn(IV), insbesondere Al(III). Wenn das Metall für ein Übergangsmetall steht, dann ist es bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold,
15 insbesondere Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kupfer, Platin und Gold. Ganz besonders bevorzugt ist Iridium. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den Oxidationsstufen Cr(0), Cr(III), Cr(VI), Mo(0), Mo(III), Mo(VI), W(0), W(III), W(VI), Re(I), Re(III),
20 Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Os(IV), Rh(III), Ir(III), Ir(IV), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Ni(IV), Pt(IV), Cu(II), Cu(III), Au(III) und Au(V). Besonders bevorzugt sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III) und Ir(III). Ganz besonders bevorzugt ist Ir(III).

25 Es ist besonders bevorzugt, wenn die bevorzugten Ausführungsformen der Teilliganden, wie sie unten genauer ausgeführt werden, und der Brücke der Formel (1) mit den bevorzugten Ausführungsformen des Metalls kombiniert werden. Besonders bevorzugt sind also Metallkomplexe, bei denen das Metall Ir(III) ist und die eine Brücke der Formel (1a)
30 bis (1d) bzw. der Formeln (2) bis (6) bzw. (2a) oder (2b) aufweisen und die als bivalente Alkenyl- bzw. Arylen- bzw. Heteroarylengruppe X^3 in der Gruppe der Formel (1) bis (6) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen aufweisen.

35

Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden beschrieben, die mit der Brücke der Formel (1) bzw. den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen verknüpft sind. Die bevorzugten Ausführungsformen der bidentaten Teilliganden hängen insbesondere von dem jeweiligen verwendeten Metall ab. Die drei bidentaten Teilliganden können gleich oder verschieden sein. Wenn alle drei bidentaten Teilliganden gleich gewählt sind, entstehen dadurch C_3 -symmetrische Metallkomplexe, wenn auch die Einheit der Formel (1) C_3 -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 Teilliganden gleich und den dritten Teilliganden davon verschieden zu wählen, so dass C_1 -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. Außerdem lässt sich so auch die Löslichkeit der Komplexe verbessern, ohne lange aliphatische oder aromatische, löslichkeitsvermittelnde Gruppen verwenden zu müssen. Weiterhin weisen unsymmetrische Komplexe häufig eine geringere Sublimationstemperatur auf als ähnliche symmetrische Komplexe.

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 bidentate Teilligand ist unterschiedlich von den ersten beiden bidentaten Teilliganden. Dabei bedeutet „gleiche Teilliganden“, dass zum einen die Ligandenstruktur selber gleich gewählt ist und zum anderen, dass diese Strukturen auch gleich substituiert sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jeder der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden entweder monoanionisch oder neutral. Besonders bevorzugt ist jeder der bidentaten Teilliganden monoanionisch.

- 24 -

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.

5 Wenn das Metall ausgewählt ist aus den Hauptgruppenmetallen, dann sind die koordinierenden Atome der bidentaten Teilliganden bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus N, O
10 und/oder S. Besonders bevorzugt weisen die bidentaten Teilliganden zwei Stickstoffatome oder zwei Sauerstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom pro Teilligand als koordinierende Atome auf. Dabei
15 können die koordinierenden Atome von jedem der drei Teilliganden gleich sein, oder sie können unterschiedlich sein.

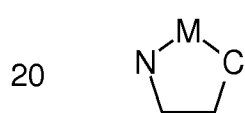
15 Wenn das Metall ausgewählt ist aus den Übergangsmetallen, dann sind die koordinierenden Atome der bidentaten Teilliganden bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus C, N, O und/oder S, besonders bevorzugt C, N und/oder O und ganz besonders bevorzugt C
20 und/oder N. Dabei 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 pro Teilligand als koordinierende Atome auf. Dabei
25 können die koordinierenden Atome von jedem der drei Teilliganden gleich sein, oder sie können unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt weist mindestens einer der bidentaten Teilliganden ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome auf,
30 insbesondere ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Ganz besonders bevorzugt weisen mindestens zwei der bidentaten Teilliganden und insbesondere alle drei bidentaten Teilliganden ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome
auf, insbesondere ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Dies gilt insbesondere, wenn das Metall Ir(III) ist. Wenn das Metall Ru, Co, Fe, Os, Cu oder Ag ist, sind als koordinierende Atome der bidentaten Teilliganden
auch zwei Stickstoffatome besonders bevorzugt.

35

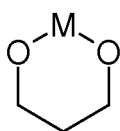
- 25 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall Ir(III) und zwei der bidentaten Teilliganden koordinieren an das Iridium über jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom und der dritte der bidentaten Teilliganden koordiniert an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Stickstoffatome oder über ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom oder über zwei Sauerstoffatome, insbesondere über 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 eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt.

Es ist weiterhin bevorzugt, wenn es sich bei dem Metallacyclus, der aus dem Metall 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:



Fünfring



Sechsring

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

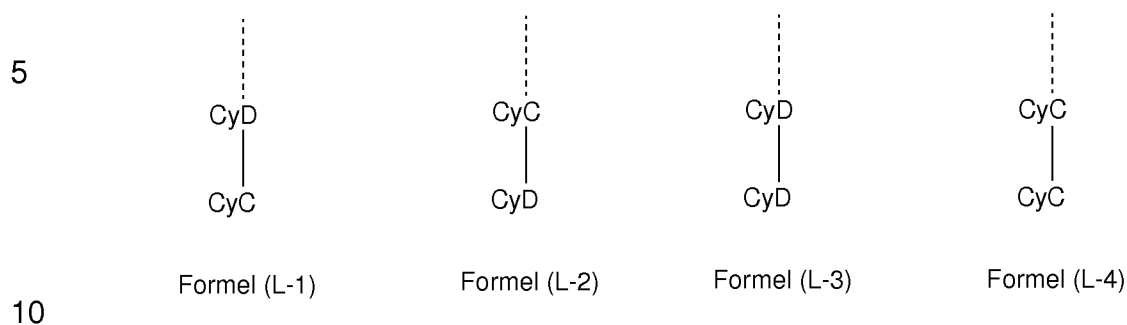
Im Folgenden werden die Strukturen der bidentaten Teilliganden beschrieben, die bevorzugt sind, wenn das Metall ein Übergangsmetall ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens einer der bidentaten Teilliganden, besonders bevorzugt mindestens zwei

35

- 26 -

der bidentaten Teilliganden, ganz besonders bevorzugt alle drei der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Struktur gemäß den folgenden Formeln (L-1), (L-2), (L-3) oder (L-4),



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

15
 CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine optional substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, 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 optional substituierte 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

25
 Bindung mit CyC verbunden ist;

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

30

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

35

- 27 -

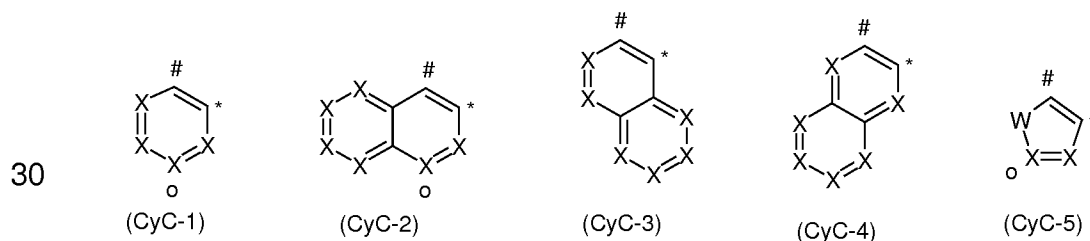
Weiterhin bevorzugt koordiniert CyC in den Teilliganden der Formeln (L-1), (L-2) und (L-4) über anionische Kohlenstoffatome.

Besonders bevorzugt sind die bidentaten Teilliganden (L-1) und (L-2).

5 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
10 den beiden Gruppen CyD in Formel (L-3) bzw. die Substituenten an den beiden Gruppen CyC in Formel (L-4) miteinander einen Ring bilden, wodurch CyC und CyD bzw. die beiden Gruppen CyD bzw. die beiden Gruppen CyC auch zusammen eine einzige kondensierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe als bidentaten Liganden bilden können.

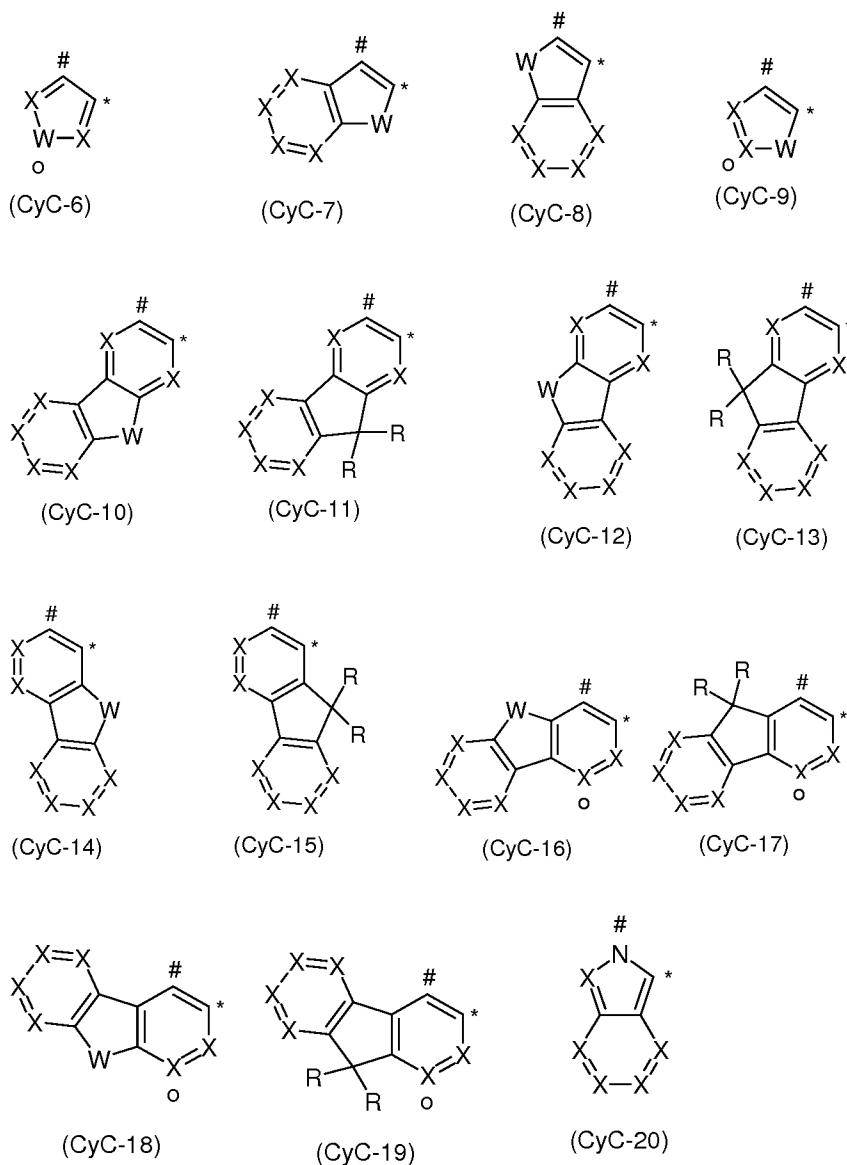
15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt mit 6 aromatischen Ringatomen, welche über ein Kohlenstoffatom an das Metall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

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



35

- 28 -



25 wobei die Gruppe jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an
 CyD in (L-1) bzw. (L-2) bzw. an CyC in (L-4) bindet und an der durch *
 gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert, R die oben
 genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren verwendeten
 Symbole gilt:

30

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

35

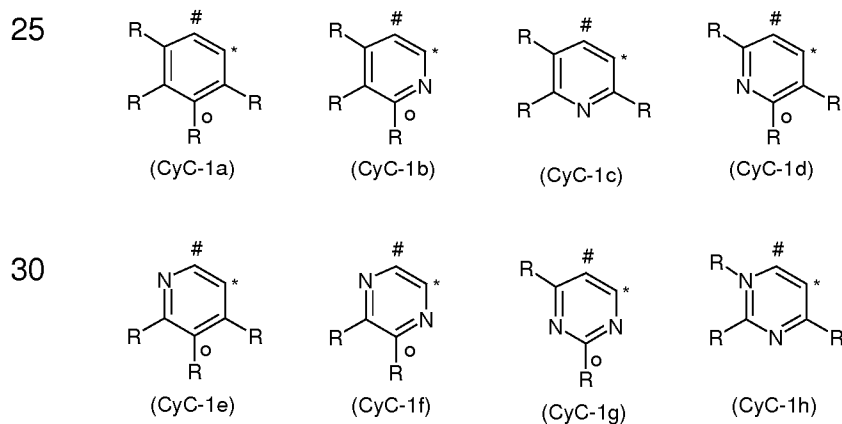
W ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR, O oder S;

- 29 -

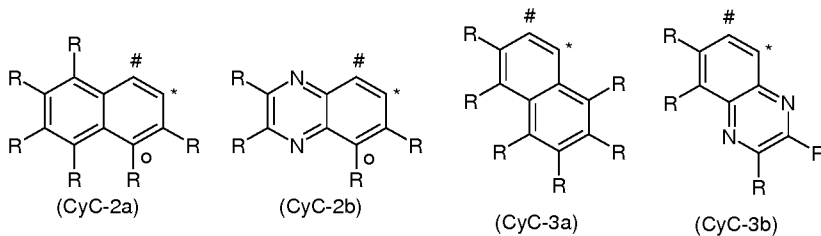
mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formeln (1) bis (6) 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 (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist. Solche Gruppen CyC sind bevorzugt nur in (L-1) bzw. als untere Gruppe in (L-4) gebunden.

Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyC für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyC für N, ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

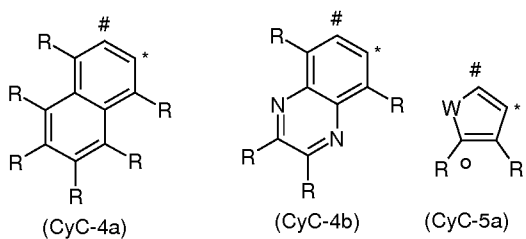
Besonders bevorzugte Gruppen CyC sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyC-1a) bis (CyC-20a),



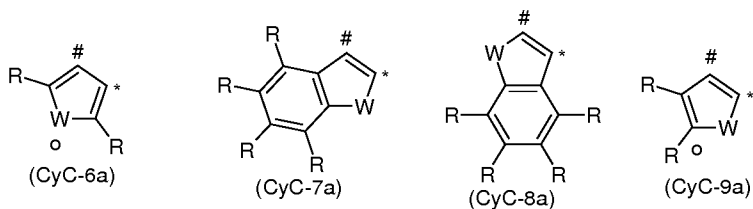
5



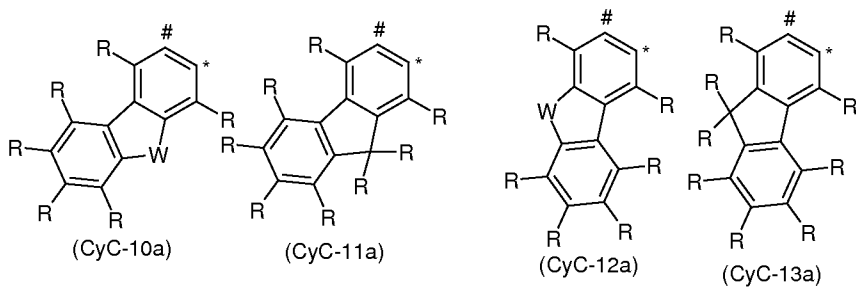
10



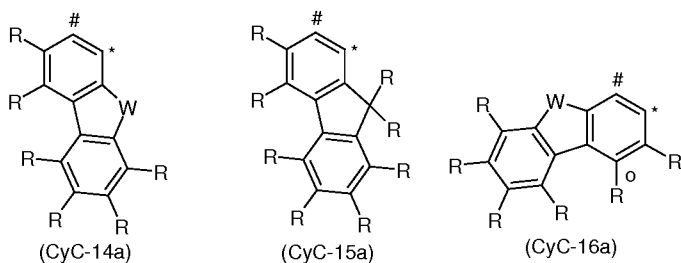
15



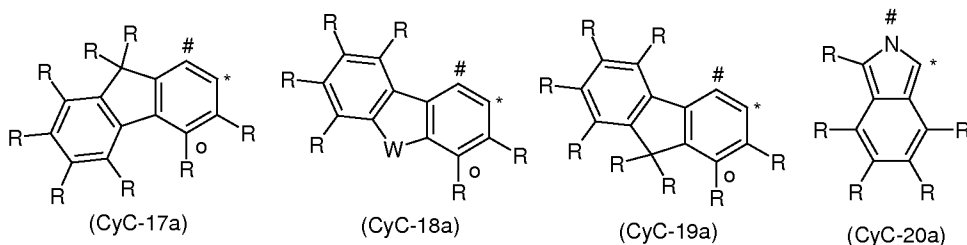
20



25



30



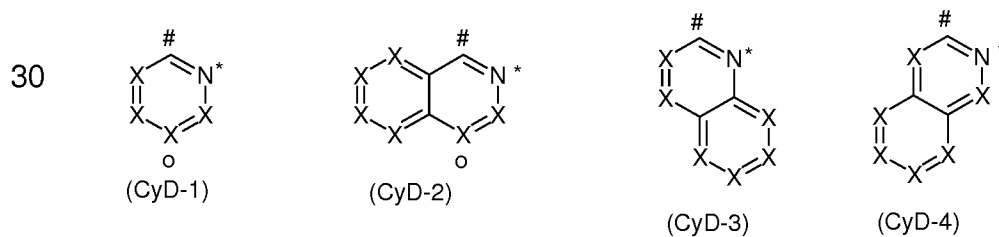
35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formel (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formeln (1) bis (6) 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 (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden.

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

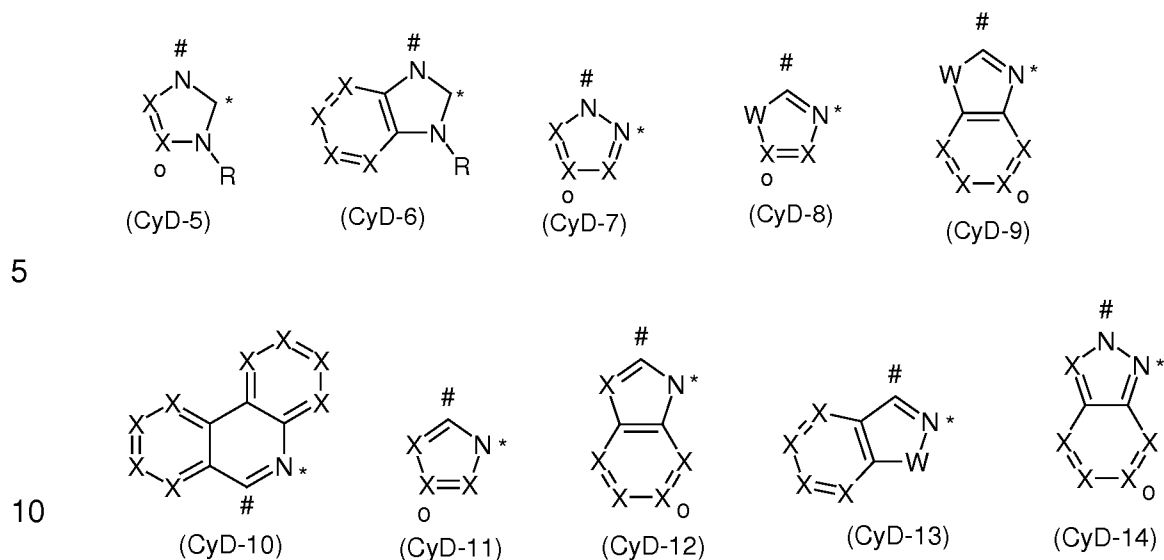
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche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

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



35

- 32 -



wobei die Gruppe jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an
 CyC in (L-1) bzw. (L-2) bzw. an CyD in (L-3) bindet und an der durch *
 15 gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert, wobei X, W und R
 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass,
 wenn die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Aus-
 führungsformen an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die
 Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen
 an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die
 20 Brücke der Formeln (1) bis (6) 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
 25 kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an
 die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungs-
 formen gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen
 Gründen nicht vorteilhaft ist. Solche Gruppen CyD sind bevorzugt nur in
 (L-2) bzw. als untere Gruppe in (L-3) gebunden.

30 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.

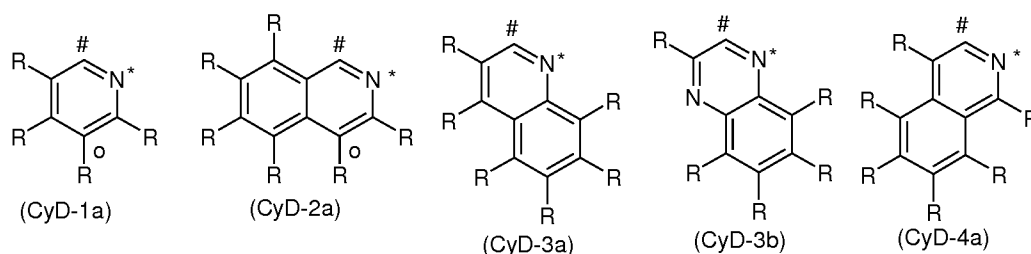
35

- 33 -

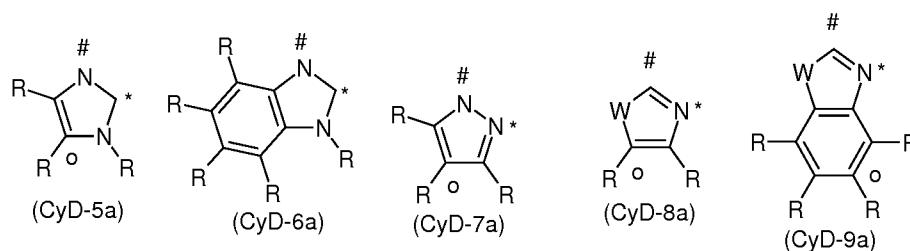
Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyD für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyD für N, insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

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

10

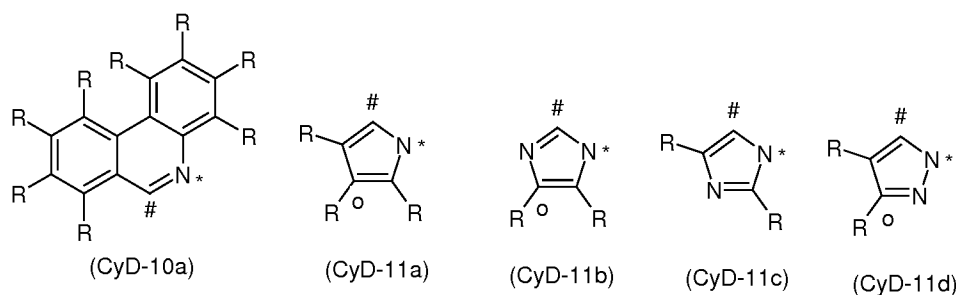


15

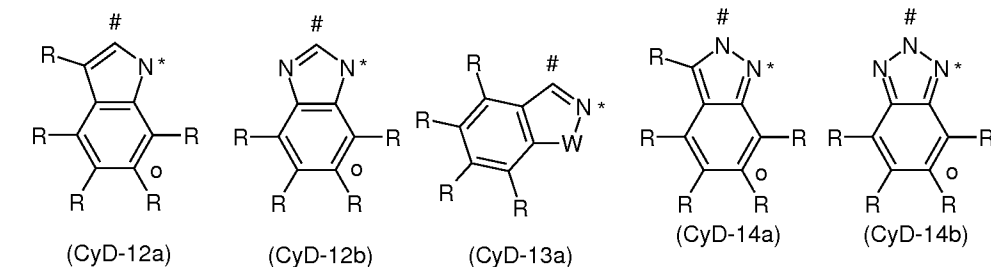


20

25



30



35

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formeln (1) bis (6) 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 (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden.

Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyD-1) bis (CyD-10) 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-1a), (CyD-2a), (CyD-3a), (CyD-4a), (CyD-5a) und (CyD-6a), insbesondere (CyD-1a), (CyD-2a) und (CyD-3a).

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 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 (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen

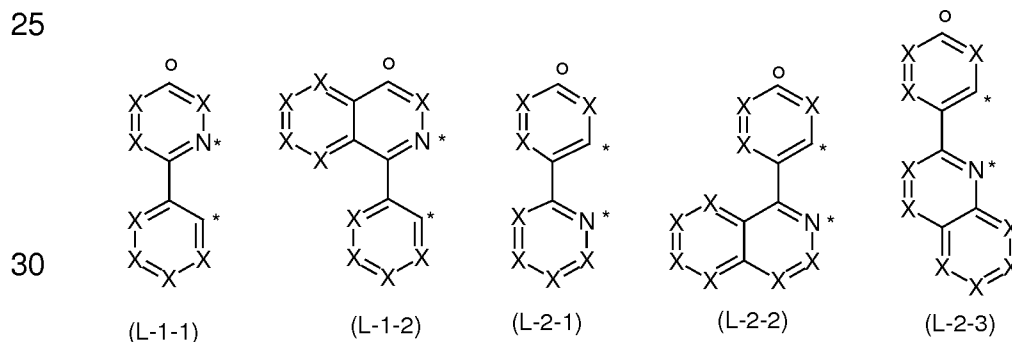
- 35 -

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
 5 (CyC-1a) bis (CyC-20a) und die Gruppen der Formeln (CyD1-a) bis (CyD-14b) miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine dieser Gruppen eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (6) 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 (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, sind daher nicht bevorzugt.
 10

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-1a), (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-1a), (CyD-2a) und (CyD-3a), kombiniert wird.
 15
 20

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),
 25

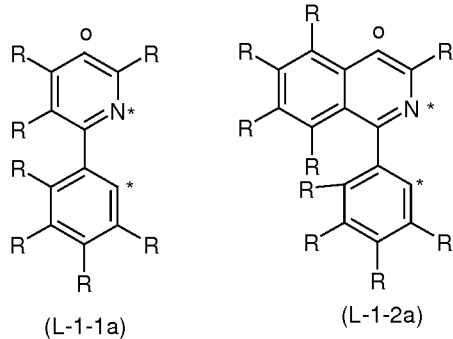


wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (1) bis
 35 (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt.

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),

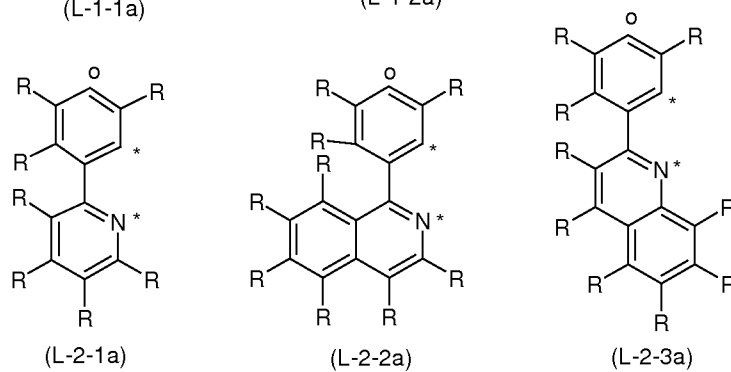
5

10



15

20



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt.

25

30

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, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

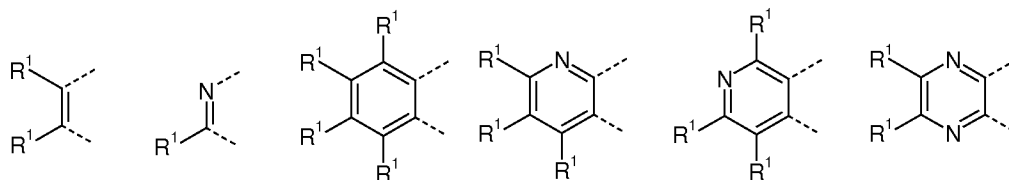
35

- 37 -

Ebenso können die oben genannten bevorzugten Gruppen CyC in den Teilliganden der Formel (L-4) beliebig miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyC eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

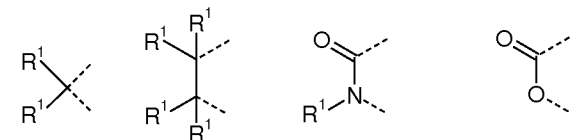
Wenn zwei Reste R, von denen einer an CyC und der andere an CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) gebunden sind bzw. von denen einer an die eine Gruppe CyD und der andere an die andere Gruppe CyD in Formel (L-3) gebunden sind bzw. von denen einer an die eine Gruppe CyC und der andere an die andere Gruppe CyC in Formel (L-4) gebunden sind, miteinander ein Ringsystem bilden, können sich überbrückte Teilliganden und beispielsweise auch Teilliganden ergeben, die 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) bzw. zwischen den Substituenten an den beiden Gruppen (CyC) in Formel (L-4) erfolgt dabei bevorzugt durch eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (24) bis (33),

20



25

Formel (32) Formel (33) Formel (34) Formel (35) Formel (36) Formel (37)



30

Formel (38) Formel (39) Formel (40) Formel (41)

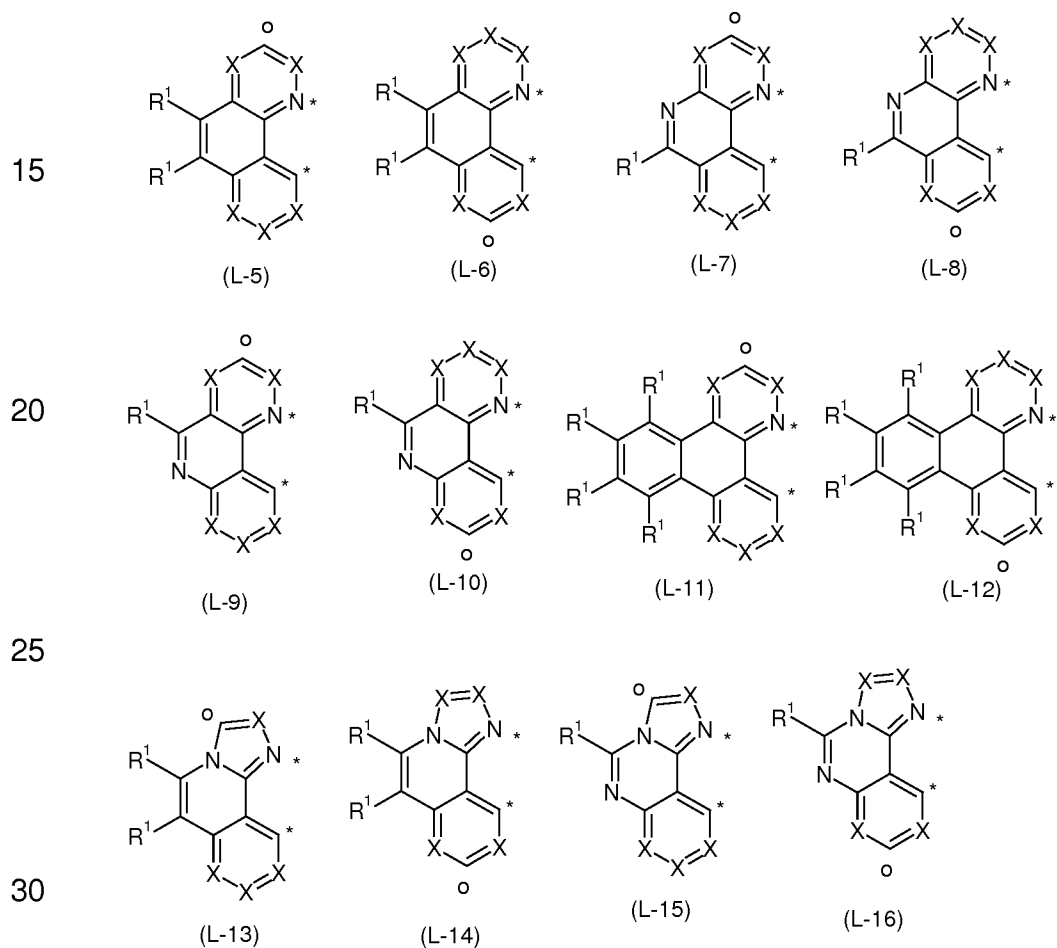
wobei R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Bindungen an CyC bzw. CyD andeuten. Dabei können die unsymmetrischen der oben genannten Gruppen in jeder der beiden Möglichkeiten eingebaut werden, beispielsweise kann bei der Gruppe der

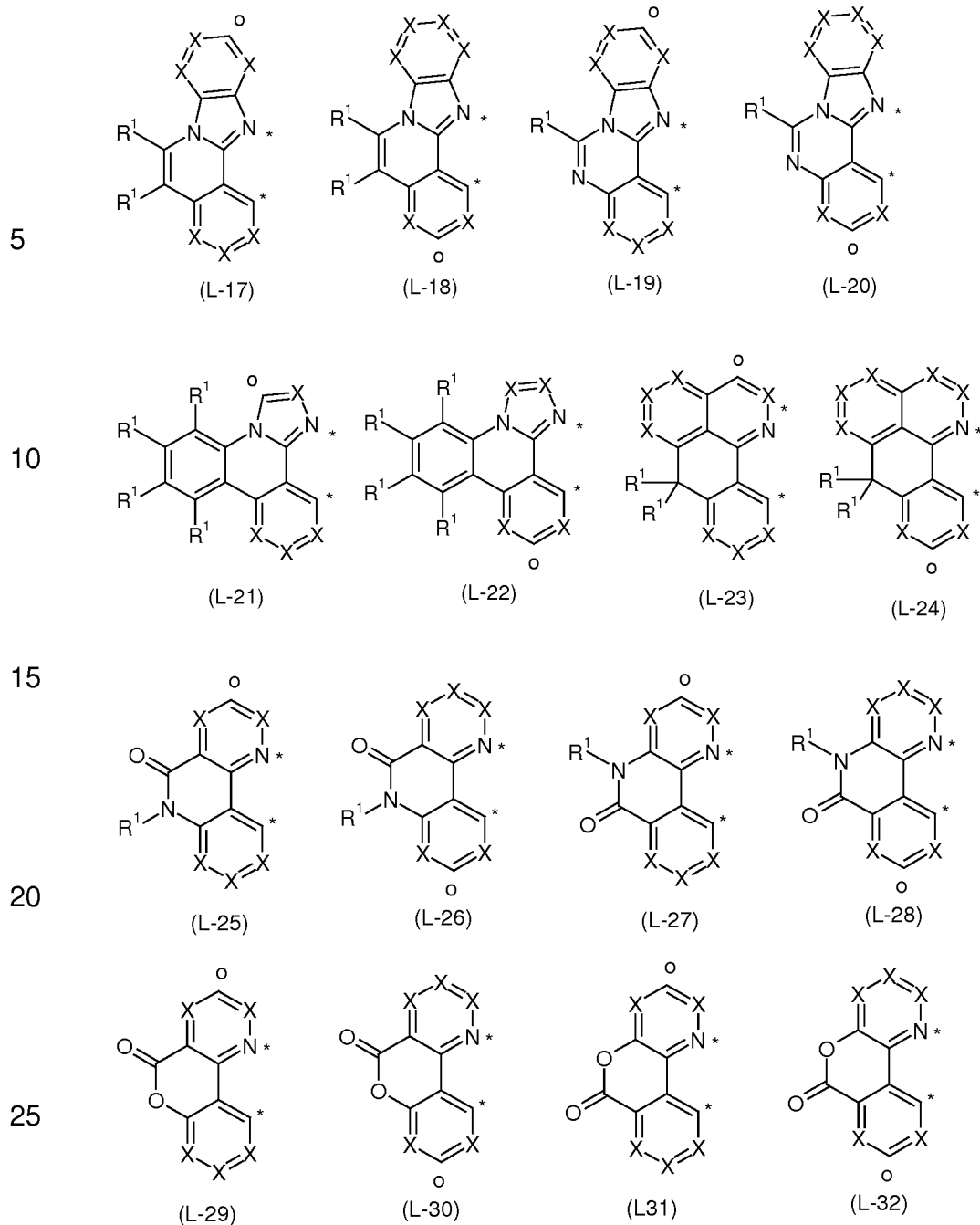
35

Formel (41) 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.

5 Dabei ist die Gruppe der Formel (38) besonders dann bevorzugt, wenn sich dadurch die Ringbildung zu einem Sechsring ergibt, wie beispielsweise unten durch die Formeln (L-23) und (L-24) dargestellt.

10 Bevorzugte Liganden, die durch Ringbildung zweier Reste R an den unterschiedlichen Cyclen entstehen, sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen der Formeln (L-5) bis (L-32),





30 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis (6) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform der Teilliganden der Formeln (L-5) bis (L-32) steht insgesamt ein Symbol X für N und die anderen Symbole X

- 40 -

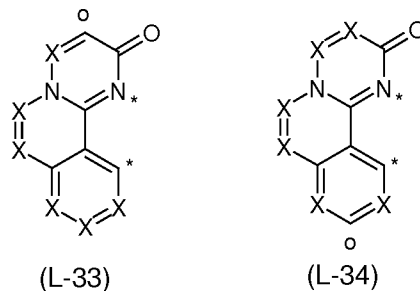
stehen für CR, oder alle Symbole X stehen für CR. Besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

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
 5 Teilliganden (L-5) bis (L-32) 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-1a) bis (CyC-20a) oder (CyD-1a) bis (CyD-14b), in denen bevorzugt benachbart zu einem nicht koordinierenden
 10 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 cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 10
 15 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.
 20

Ein weiterer geeigneter bidentater Teilligand für Metallkomplexe, in denen das Metall ein Übergangsmetall ist, ist ein Teilligand der folgenden Formel (L-33) oder (L-34),
 25

25



30

35

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 (1) bis (6) bzw. den bevorzugten

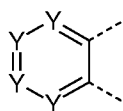
- 41 -

Ausführungsformen darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

5 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 (1) bis (6) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden sind.

10 Wenn zwei Reste R, die in den Teilliganden (L-33) bzw. (L-34) 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 (42),

15

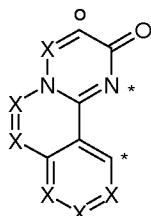


Formel (42)

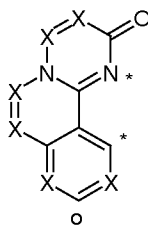
20 wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe im Teilliganden symbolisieren und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR¹ oder N steht und bevorzugt maximal ein Symbol Y für N steht.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform des Teilliganden (L-33) bzw. (L-34) ist maximal eine Gruppe der Formel (42) vorhanden. Es handelt sich also bevorzugt um Teilliganden der folgenden Formeln (L-35) bis (L-40),

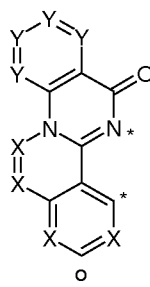
30



(L-35)



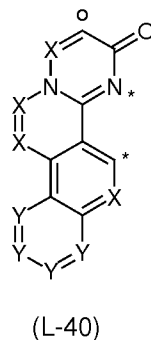
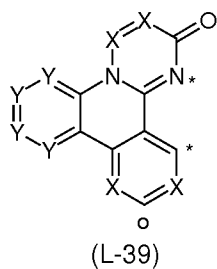
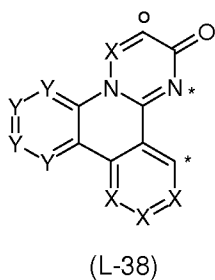
(L-36)



(L-37)

35

5



10

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.

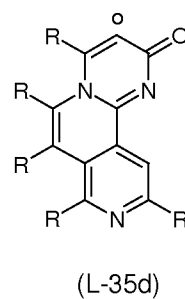
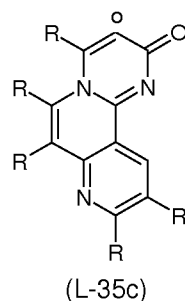
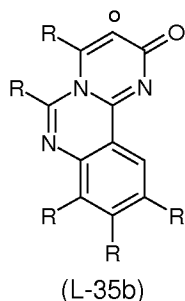
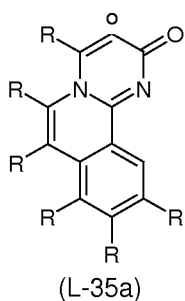
15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen im Teiliganden der Formeln (L-33) bis (L-40) insgesamt 0, 1 oder 2 der Symbole X und, falls vorhanden, Y für N. Besonders bevorzugt stehen insgesamt 0 oder 1 der Symbole X und, falls vorhanden, Y für N.

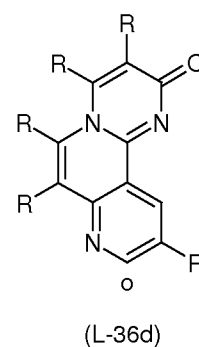
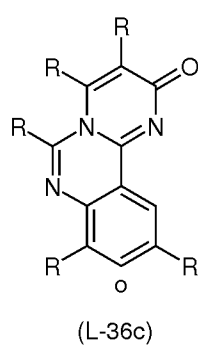
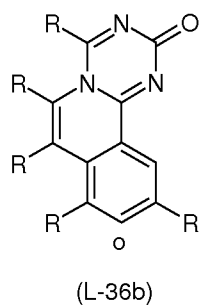
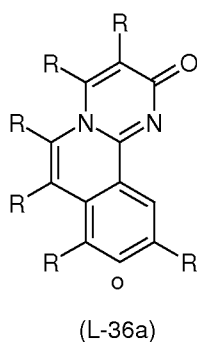
20

Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (L-35) bis (L-40) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-35a) bis (L-40f),

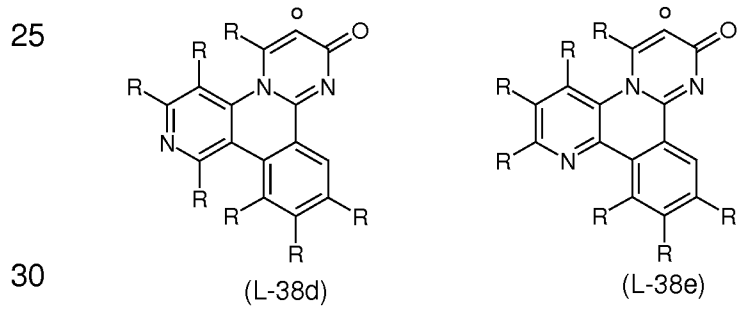
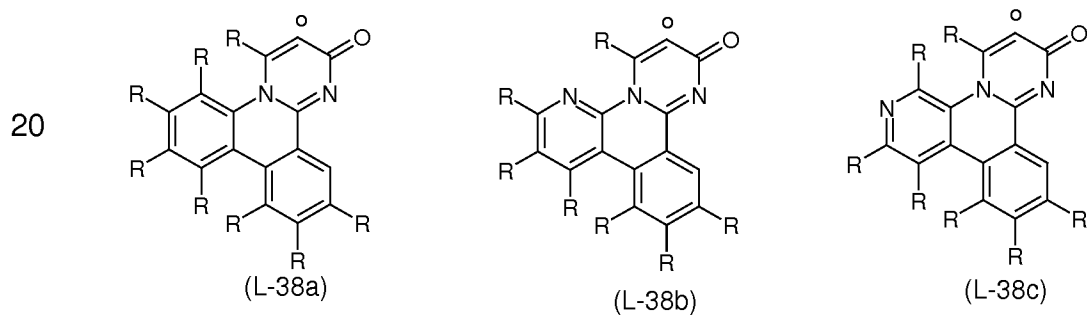
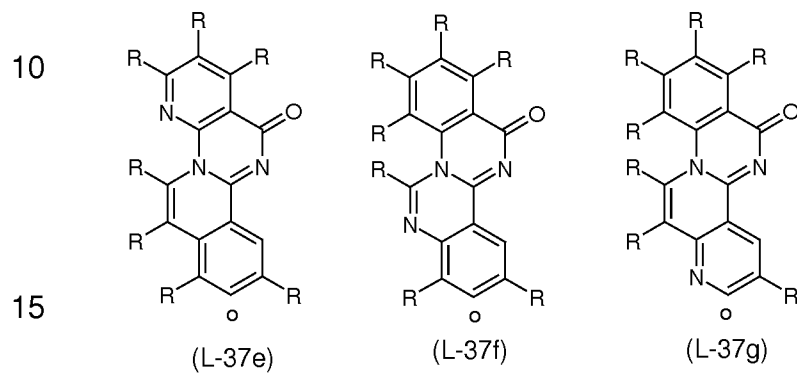
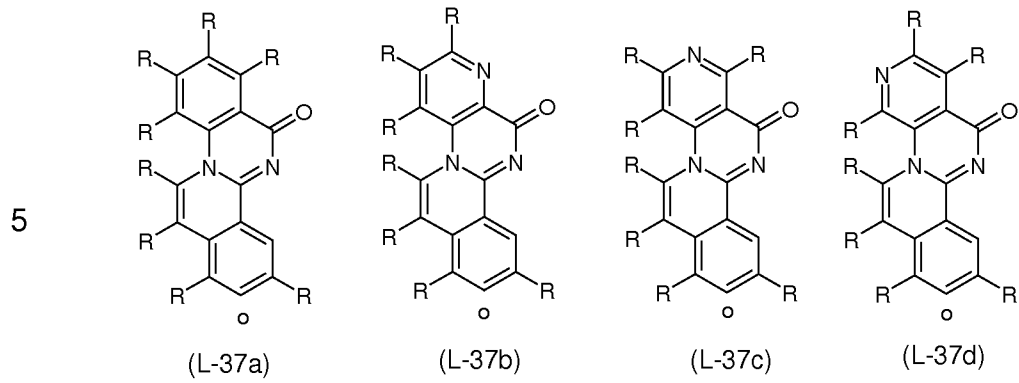
25



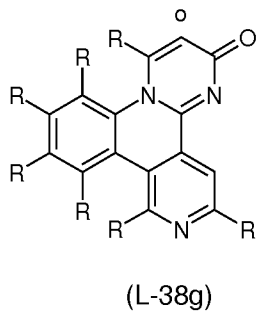
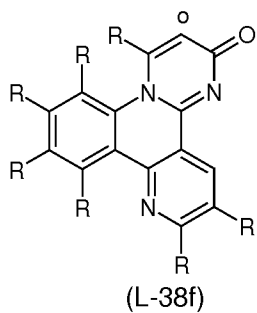
30



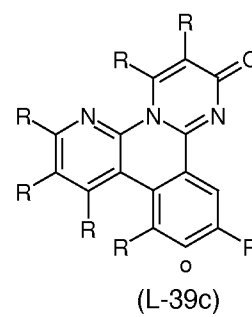
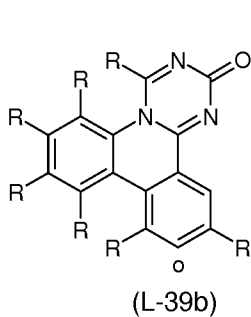
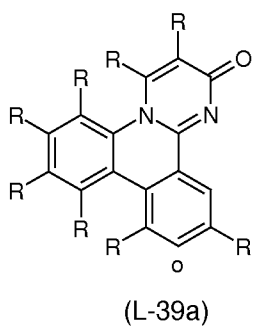
35



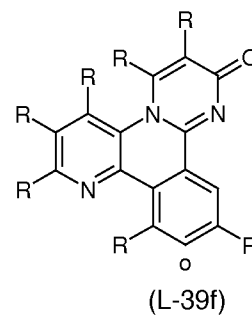
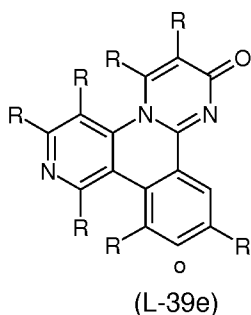
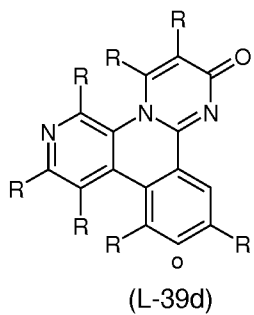
5



10

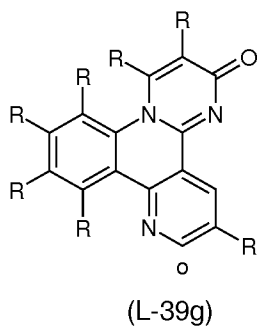


15



20

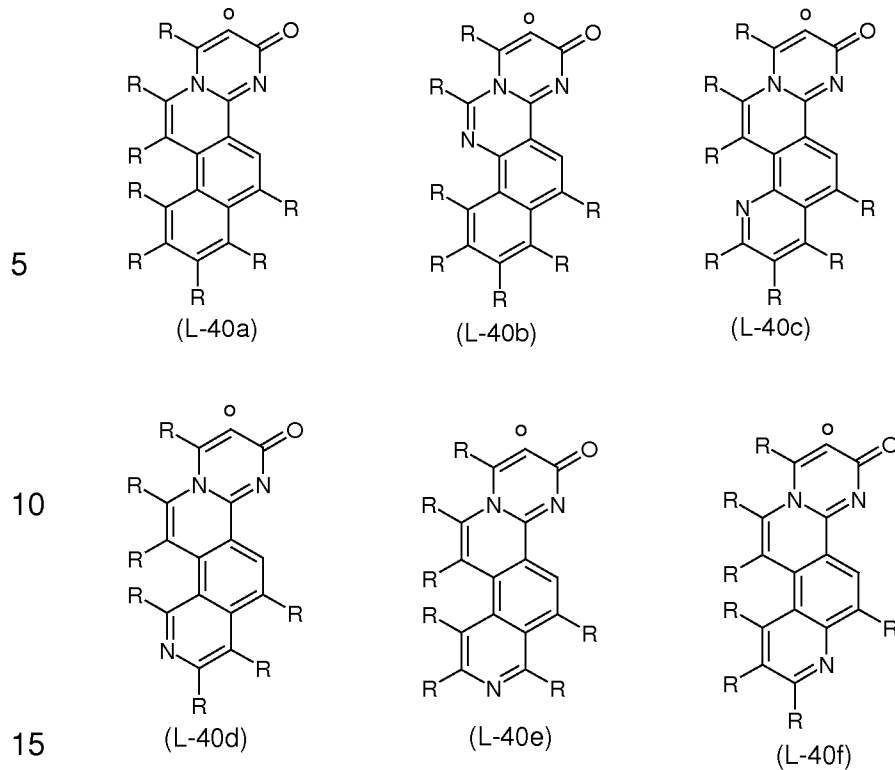
25



30

35

- 45 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Verknüpfung mit der Gruppe der Formeln (1) bis (6) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen anzeigt.

20

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.

25

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.

30

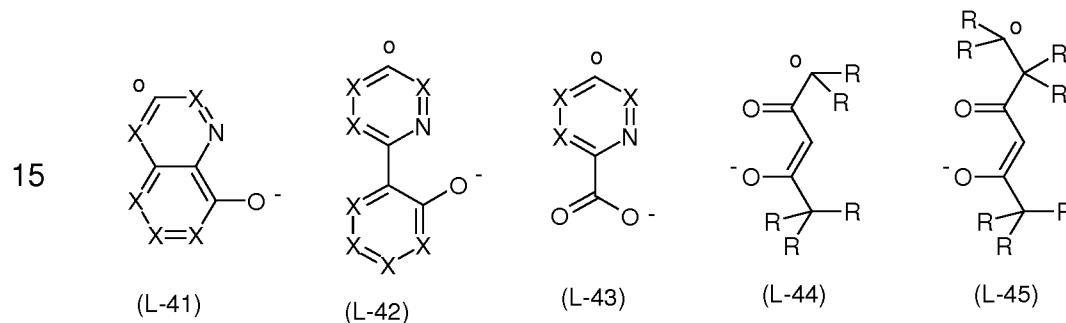
Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF₃, OCF₃, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen

35

- 46 -

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.

- 5 Wenn das Metall des erfindungsgemäßen Komplexes für ein Hauptgruppenmetall, insbesondere für Al oder Ga, steht, so ist bevorzugt mindestens einer der bidentaten Teilliganden bei jedem Auftreten, bevorzugt mindestens zwei der bidentaten Teilliganden, besonders bevorzugt alle drei bidentaten Teilliganden, gleich oder verschieden ausgewählt aus den
10 Teilliganden der folgenden Formeln (L-41) bis (L-45),

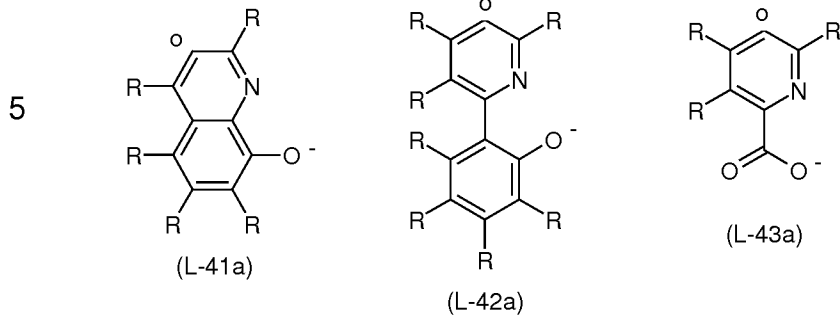


- 20 wobei die Teilliganden (L-41) bis (L-43) jeweils über das explizit eingezeichnete Stickstoffatom und das negativ geladene Sauerstoffatom und der Teilligand (L-44) über die beiden Sauerstoffatome an das Metall koordinieren, X die oben genannten Bedeutungen aufweist und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis
25 (6) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist.

- Diese Teilliganden können auch bevorzugt sein für Übergangsmetalle in Kombination mit zwei Teilliganden, welche über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome an das Metall koordinieren, insbesondere die Teilliganden (L-1) bis (L-40).
30

In den Teilliganden der Formeln (L-41) bis (L-43) stehen bevorzugt maximal zwei Symbole X für N, besonders bevorzugt maximal ein Symbol X. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR. Bevorzugte
35

Teilliganden der Formeln (L-41) bis (L-43) sind daher die Teilliganden der folgenden Formeln (L-41a) bis (L-43a),



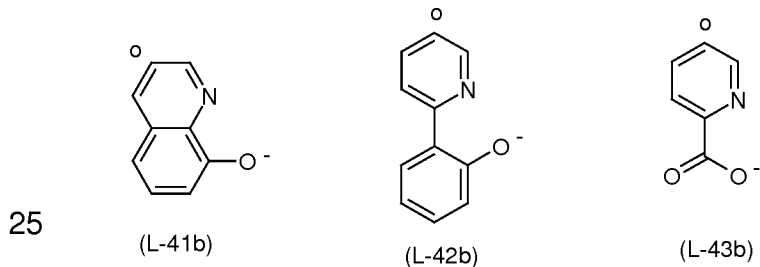
10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis (6) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft 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 (1) bis (6) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist, so dass es sich um die Strukturen der folgenden Formeln (L-41b) bis (L-43b) handelt,

20



25

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

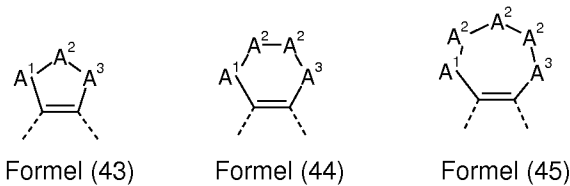
Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten beschrieben, wie sie an den oben beschriebenen Teilliganden vorliegen können. Diese Substituenten können weiterhin auch als Substituenten an der Gruppe X³ vorliegen. Insbesondere ist es auch bevorzugt, wenn die nachfolgend

35

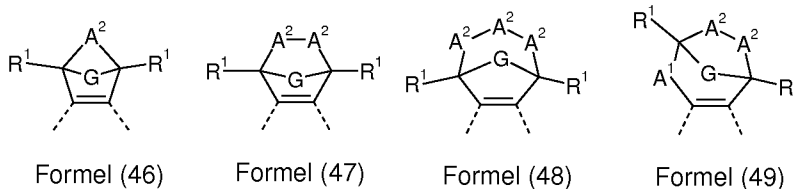
beschriebenen aliphatischen bzw. heteroaliphatischen Ringstrukturen an den Gruppen X³ vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße Metallkomplex zwei Substituenten R, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring gemäß einer der nachfolgend beschriebenen Formeln bilden. Dabei können die beiden Substituenten R, die diesen aliphatischen Ring bilden, an einem oder mehreren der bidentaten Teil-
 5 liganden vorliegen. Ebenso können die beiden Substituenten R an einer oder an mehreren der Gruppen X³ vorliegen. Der aliphatische bzw. heteroaliphatische Ring, der durch die Ringbildung von zwei Substituenten R miteinander gebildet wird, wird bevorzugt durch eine der folgenden Formeln (43) bis (49) beschrieben,

15



20



25

wobei R¹ und R² die oben genannten Bedeutungen aufweisen, die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome im Liganden andeuten und weiterhin gilt:

30

A¹, A³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(R³)₂, O, S, NR³ oder C(=O);

A² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C(R¹)₂, O, S, NR³ oder C(=O);

35

G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, -CR²=CR²- oder

eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

5 R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, 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 $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$,
10 $Si(R^2)_2$, $C=O$, 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 Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;

20

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

25

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

30

In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (43) bis (49) sowie den weiteren als bevorzugt genannten Ausführungsformen dieser Strukturen wird formal eine Doppelbindung zwischen den zwei Kohlenstoffatomen abgebildet. Dies stellt eine Vereinfachung der chemischen Struktur dar, wenn diese beiden Kohlenstoffatome in ein aromatisches oder heteroaromatisches System eingebunden sind und somit die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad

35

einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt. Das Einzeichnen der formalen Doppelbindung ist somit nicht limitierend für die Struktur auszulegen, sondern es ist für den Fachmann offensichtlich, dass es sich hier um eine aromatische Bindung handelt.

5 Wenn benachbarte Reste in den erfindungsgemäßen Strukturen ein aliphatisches Ringsystem bilden, dann ist es bevorzugt, wenn dieses keine aziden benzyllischen Protonen aufweist. Unter benzyllischen Protonen werden Protonen verstanden, die an ein Kohlenstoffatom binden, welches
10 direkt an den Liganden gebunden ist. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ringsystems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, vollständig substituiert sind und keine Wasserstoffatome gebunden enthalten. So wird die Abwesenheit von aziden benzyllischen Protonen in den Formeln (43) bis (45) dadurch erreicht, dass A^1 und A^3 , wenn diese für $C(R^3)_2$ stehen, so definiert sind,
15 dass R^3 ungleich Wasserstoff ist. Dies kann weiterhin auch dadurch erreicht werden, dass die Kohlenstoffatome des aliphatischen Ringsystems, die direkt an eine Aryl- oder Heteroarylgruppe binden, die Brückenköpfe einer bi- oder polycyclischen Struktur sind. Die an Brückenkopfkohlenstoffatome gebundenen Protonen sind aufgrund der räumlichen Struktur des
20 Bi- oder Polycyclus wesentlich weniger azide als benzyllische 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 benzyllischen Protonen in den Formeln (46) bis (49) dadurch erreicht, dass
25 es sich dabei um eine bicyclische Struktur handelt, wodurch R^1 , wenn es für H steht, deutlich weniger azide als benzyllische Protonen, da das korrespondierende Anion der bicyclischen Struktur nicht mesomeriestabilisiert ist. Auch wenn R^1 in Formeln (46) bis (49) für H steht, handelt es sich dabei daher um ein nicht-azides Proton im Sinne der vorliegenden Anmeldung.
30

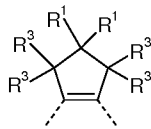
In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (43) bis (49) steht maximal eine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für ein Heteroatom, insbesondere für O oder NR^3 , und die anderen Gruppen stehen für $C(R^3)_2$
35

bzw. $C(R^1)_2$ oder A^1 und A^3 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 und A^2 steht für $C(R^1)_2$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen A^1 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $C(R^3)_2$ und A^2 steht für $C(R^1)_2$ und besonders bevorzugt für $C(R^3)_2$ oder CH_2 .

5

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (43) sind somit die Strukturen der Formel (43-A), (43-B), (43-C) und (43-D), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (43-A) sind die Strukturen der Formel (43-E) und (43-F),

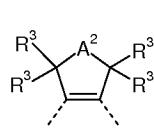
10



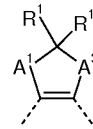
Formel (43-A)



Formel (43-B)

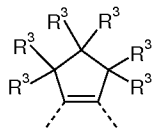


Formel (43-C)

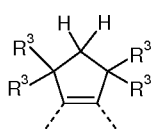


Formel (43-D)

15



Formel (43-E)



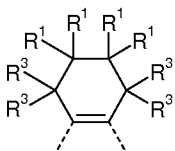
Formel (43-F)

20

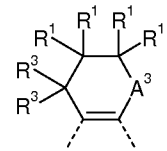
wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (44) sind die Strukturen der folgenden Formeln (44-A) bis (44-F),

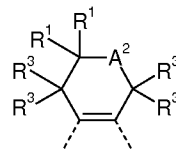
25



Formel (44-A)

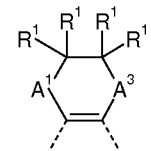


Formel (44-B)

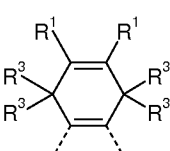


Formel (44-C)

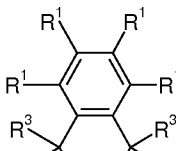
30



Formel (44-D)



Formel (44-E)



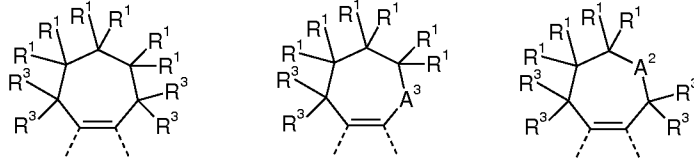
Formel (44-F)

35

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

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (45) sind die Strukturen der folgenden Formeln (45-A) bis (45-E),

5

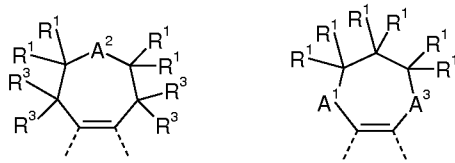


Formel (45-A)

Formel (45-B)

Formel (45-C)

10



Formel (45-D)

Formel (45-E)

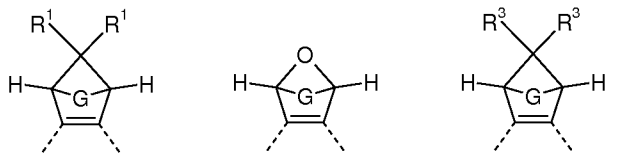
15

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

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (46) stehen die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 . Weiterhin bevorzugt steht A^2 für $C(R^1)_2$ oder O, und besonders bevorzugt für $C(R^3)_2$. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (46) sind somit Strukturen der Formel (46-A) und (46-B), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (46) ist eine Struktur der Formel (46-C),

20

25



Formel (46-A)

Formel (46-B)

Formel (46-C)

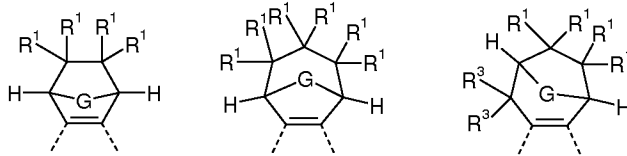
30

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (47), (48) und (49) stehen die Reste R^1 , die an den Brückenkopf gebunden sind, für H, D, F oder CH_3 . Weiterhin bevorzugt steht A^2 für $C(R^1)_2$. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (47), (48) und (49) sind somit die Strukturen der Formeln (47-A), (48-A) und (49-A),

5



Formel (47-A)

Formel (48-A)

Formel (49-A)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Weiterhin bevorzugt steht die Gruppe G in den Formeln (46), (46-A), (46-B), (46-C), (47), (47-A), (48), (48-A), (49) und (49-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.

20

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formeln (43) bis (49) 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

30

35

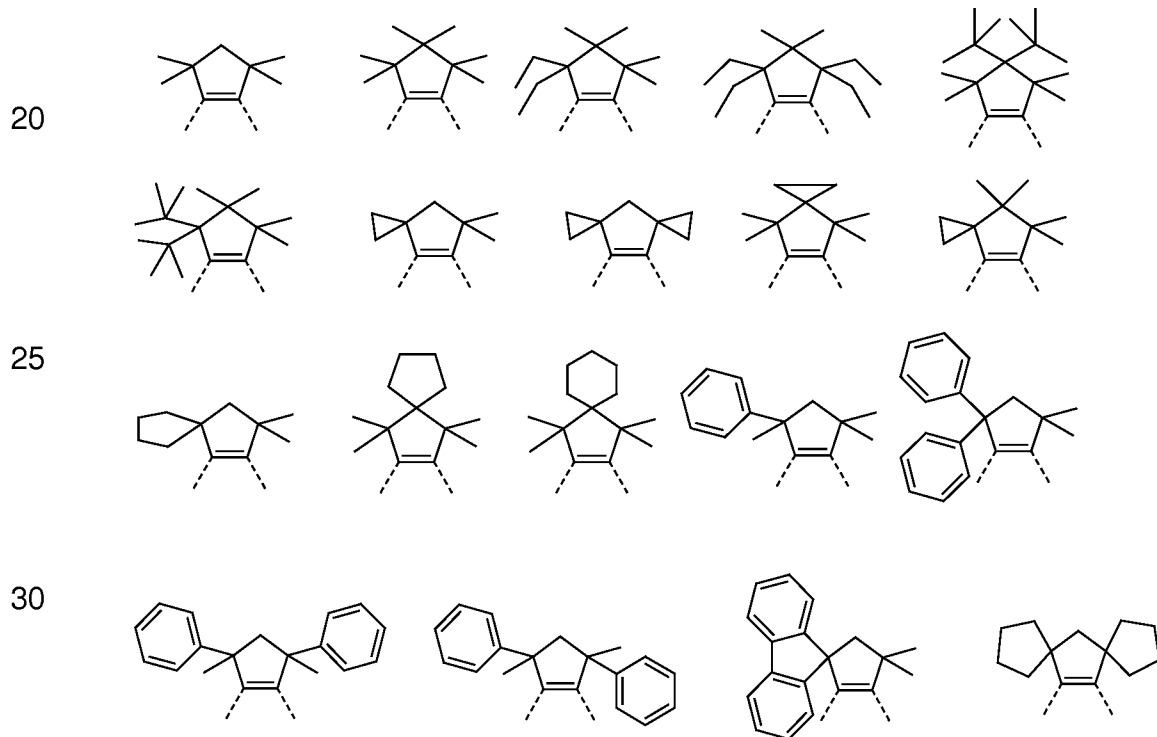
oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

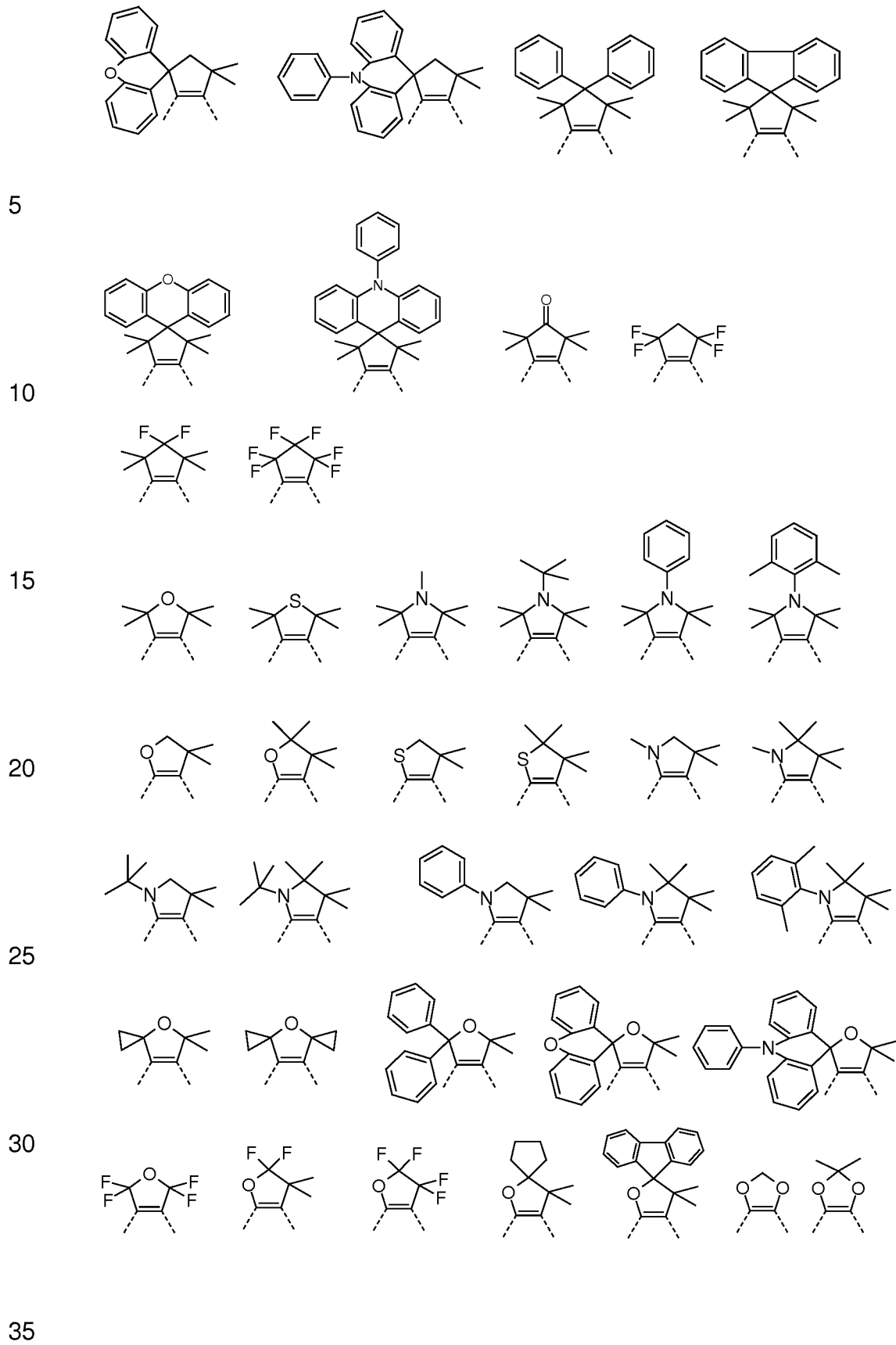
5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formeln (43) bis (49) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 12

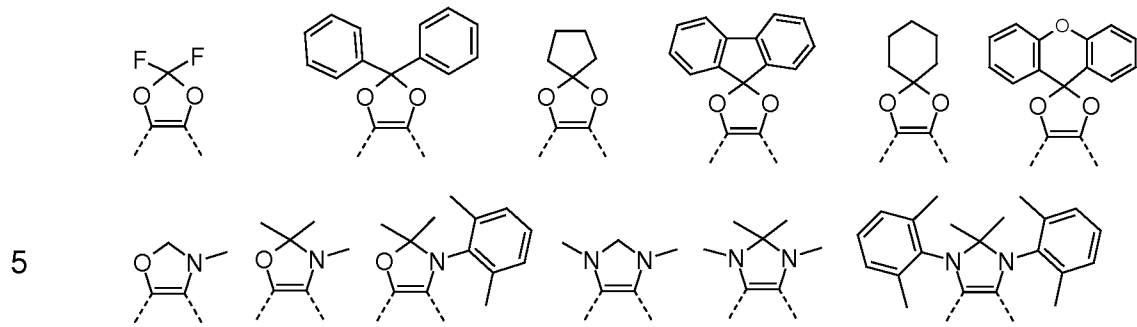
10 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem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

15 Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (43) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

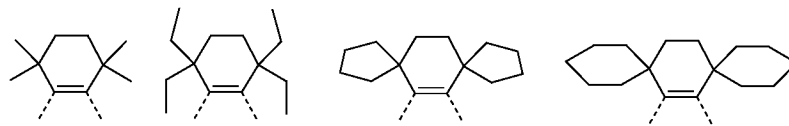




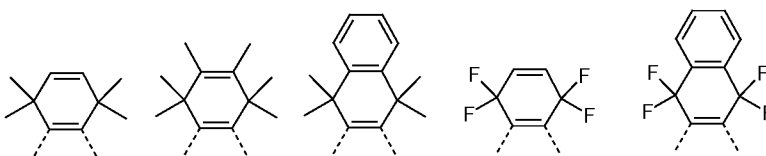


Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (43) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

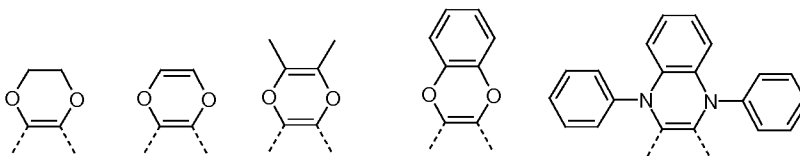
10



15

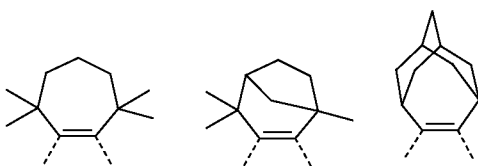


20



Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (45), (48) und (49) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

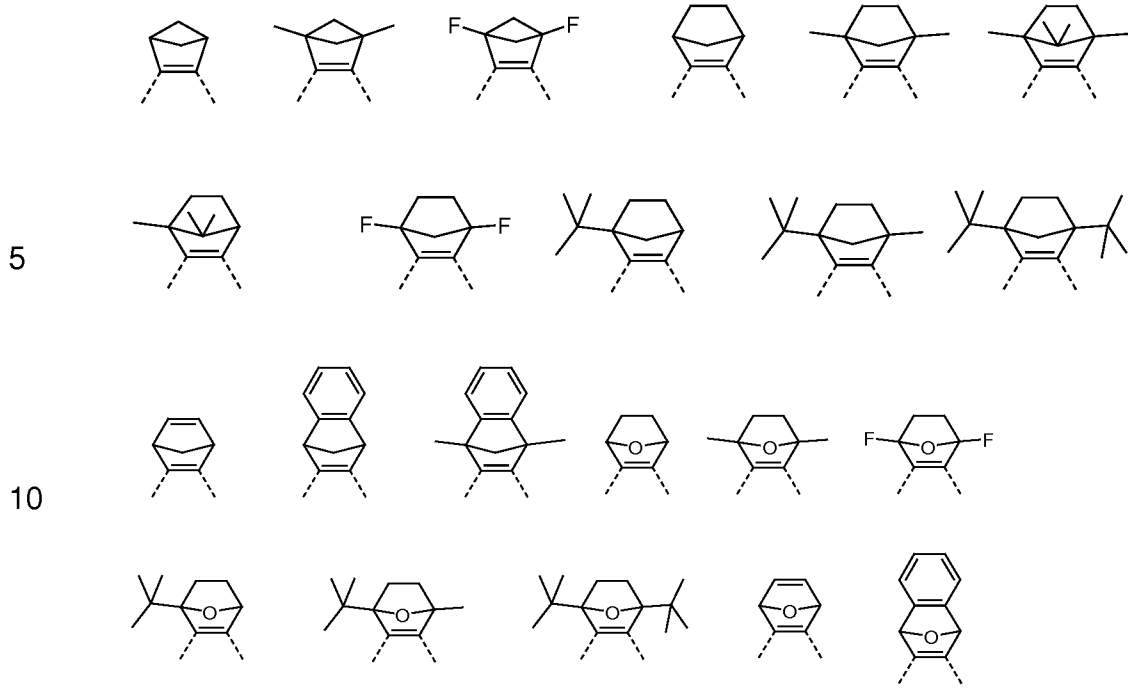
25



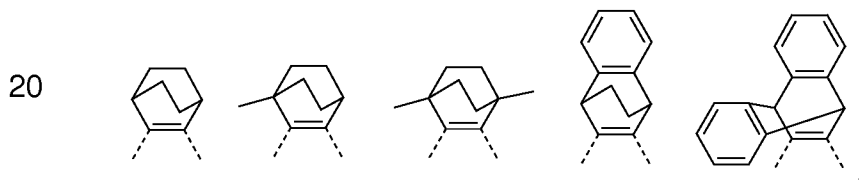
30

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (46) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

35



Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (47) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:



Wenn in den bidentaten Teilliganden 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, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 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.

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, 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.

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

35

- 59 -

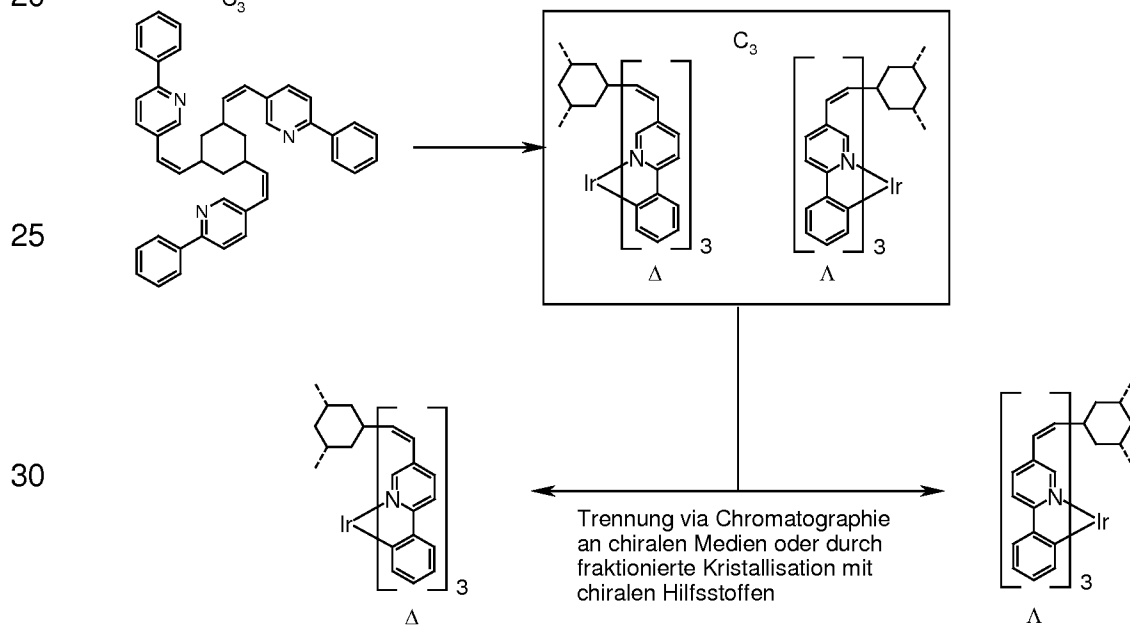
können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

Bei den erfindungsgemäßen Metallkomplexen kann es sich abhängig von der Konfiguration der Brücke um chirale Strukturen handeln. Wenn zusätzlich auch der tripodale Ligand der Komplexe chiral ist, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich. Die erfindungsgemäßen Komplexe umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie auch die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

10

Werden in der ortho-Metallierung 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 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 Liganden.

20



30

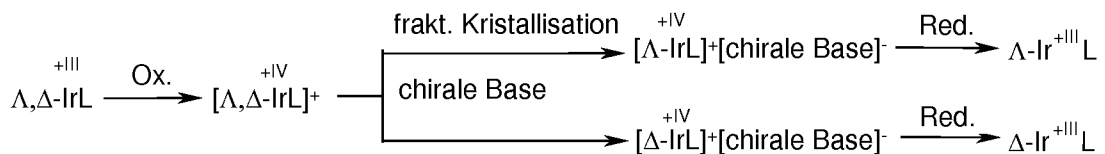
35

- 60 -

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 Base) zu versetzen, die so erzeugten diastereomeren Salze durch fraktio-

5 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.

10



15

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

20

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

25

Werden in der Komplexierung C₁-symmetrische Liganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein Diastereomeregemisch der Komplexe an, das durch gängige Methoden (Chromatographie, Kristallisation) getrennt werden kann.

30

Enantiomerenreine C₃-symmetrische Komplexe können auch gezielt synthetisiert werden. Dazu wird ein enantiomerenreiner, C₃-symmetrischer Ligand dargestellt, komplexiert, das erhaltene Diastereomeregemisch wird getrennt, und anschließend wird die chirale Gruppe abgespalten.

35

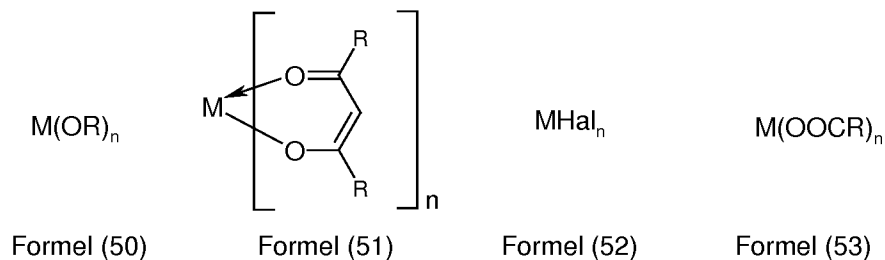
Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Generell wird hierzu ein Metallsalz mit dem entsprechenden freien Liganden umgesetzt.

5 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (50), mit Metallketoketonaten der Formel (51), mit Metallhalogeniden der Formel (52) oder mit Metallcarboxylaten der Formel (53),

10

15



20

wobei M für das Metall des erfindungsgemäßen Metallkomplexes, der synthetisiert wird, steht, n für die Wertigkeit des Metalls M steht, R die oben angegebenen Bedeutungen hat, Hal = F, Cl, Br oder I ist und die Metalledukte auch als die entsprechenden Hydrate vorliegen können. Dabei steht R bevorzugt für Gruppen gemäß R^2 , besonders bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

25

Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart.

30

Besonders geeignet sind $[IrCl_2(acac)_2]^-$, beispielsweise $Na[IrCl_2(acac)_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise $Ir(acac)_3$ oder Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionato)iridium, und $IrCl_3 \cdot xH_2O$, wobei x üblicherweise für eine Zahl zwischen 2 und 4 steht.

35

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

Die Reaktionen können ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden Liganden durchgeführt werden. Gegebenenfalls können Lösemittel oder Schmelzhilfen zugesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind protische oder aprotische Lösemittel, wie aliphatische und / oder aromatische Alkohole (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc.), Oligo- und Polyalkohole (Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin, etc.), Alkoholether (Ethoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, Polyethylenglykol, etc.), Ether (Di- und Triethylenglykoldimethylether, Diphenylether, etc.), aromatische, heteroaromatische und oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Pyridin, Lutidin, Chinolin, iso-Chinolin, Tridecan, Hexadecan, etc.), Amide (DMF, DMAC, etc.), Lactame (NMP), Sulfoxide (DMSO) oder Sulfone (Dimethylsulfon, Sulfolan, etc.). Geeignete Schmelzhilfen sind Verbindungen, die bei Raumtemperatur fest vorliegen, jedoch beim Erwärmen der Reaktionsmischung schmelzen und die Reaktanden lösen, so dass eine homogene Schmelze entsteht. Besonders geeignet sind Biphenyl, m-Terphenyl, Triphenylen, 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 bevorzugt.

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

Die erfindungsgemäßen 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. Insbesondere auch die Verwendung von ankondensierten aliphatischen Gruppen, wie sie beispielsweise durch die oben offenbarten Formeln (43) bis (49) 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 verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

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

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Metallkomplexe, wobei statt eines oder mehrerer Wasserstoffatome und/oder Substituenten ein oder mehrere Bindungen des erfindungsgemäßen Metallkomplexes zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung des erfindungsgemäßen Metallkomplexes bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein.

Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Metallkomplexe in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

5 Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die erfindungsgemäßen Metallkomplexe zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 5 bis 50 mol% vorhanden sind. Geeignete und
10 bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/022026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 2006/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

25 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
30 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-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidi-

35

non, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethyl-
anisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol,
Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol,
Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol,
5 Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutyl-
methylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether,
Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetra-
ethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexyl-
benzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan,
Hexamethylindan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methyl-
10 naphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester,
Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder
Mischungen dieser Lösemittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine For-
15 mulierung, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metall-
komplex bzw. mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer, Polymer oder
Dendrimer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbin-
dung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der
oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die
20 weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorga-
nische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung
eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbin-
dung kann auch polymer sein.

25 Der oben beschriebene erfindungsgemäße Metallkomplex bzw. die oben
aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektroni-
schen Vorrichtung als aktive Komponente oder als Sauerstoff-Sensibilisa-
toren verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfin-
dung ist somit die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in
30 einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator. Noch-
mals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elek-
tronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Ver-
bindung.

35

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

5 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),

10 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),

15 enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Dies gilt insbesondere, wenn das Metall Iridium oder Aluminium ist. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und

20 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

30 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

35

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

5 schichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO₃ oder WO₃ oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten, und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht

10 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

15 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

20 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 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-

25 System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren. Eine weitere Ausführungsform für weiß emittierende OLEDs sind Tandem-OLEDs. Weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen können für Beleuchtungsanwendungen oder mit Farbfilter auch für Vollfarb-Displays

30 verwendet werden.

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

35 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 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des erfindungsgemäßen Metallkomplexes bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

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

Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015 oder WO 2015/169412, oder

verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben. 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 oder p-Dotand in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial oder n-Dotand, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht, je nach Wahl des Metalls und genauer Struktur des Liganden. Wenn es sich bei dem erfindungsgemäßen Metallkomplex um einen Aluminiumkomplex

handelt, so wird dieser bevorzugt in einer Elektronentransportschicht oder einer Lochblockierschicht eingesetzt. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

5 Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, bei-
10 spielsweise 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
15 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
20 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
25 weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltrans-
30 parent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (OSC) 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 orga-
35 nische 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 Novald. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

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.

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.

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, 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 Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden.

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, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermo-
5 transferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

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
15 Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

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

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

1. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich in sehr hoher
30 Ausbeute und sehr hoher Reinheit bei außergewöhnlich kurzen Reaktionszeiten und vergleichsweise geringen Reaktionstemperaturen synthetisieren.

35

2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen eine hervorragende thermische Stabilität auf, was sich auch bei der Sublimation der Komplexe zeigt.
- 5 3. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe zeigen weder thermisch noch photochemisch fac/mer- bzw. mer/fac-Isomerisierung, was zu Vorteilen in der Anwendung dieser Komplexe führt.
- 10 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.
- 15 5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf.
- 20 6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf.

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

25 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.

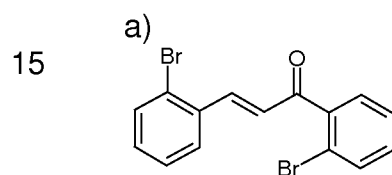
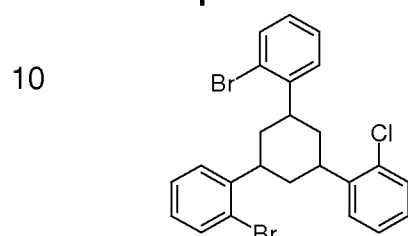
30 **Beispiele:**

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
35 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. Liganden mit Imineinheiten werden nachfolgend so bildlich bezüglich ihrer Konformation an der Iminbindung dargestellt, wie sie im Metallkomplex vorliegen, unabhängig davon, ob sie aus der Synthese als cis-Form, trans-Form oder als Gemisch anfallen.

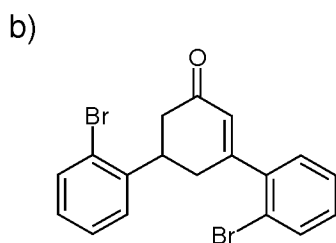
1. Darstellung der organischen Synthese:

Beispiel S1:



Darstellung gemäß G. Markopoulos et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 12884.

20



25

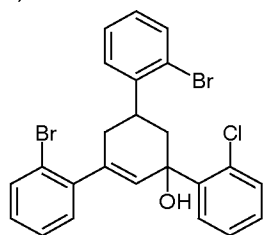
Durchführung nach JP 2000-169400. Eine Lösung von 36.6 g (100 mmol) 1,3-Bis-(2-bromphenyl)-2-propen-1-on [126824-93-9], Stufe a) in 300 ml trockenem Aceton wird portionsweise mit 5.7 g [105 mmol] Natrium-methanolat versetzt und dann 12 h bei 40 °C gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 200 ml Wasser, zweimal mit je 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Das nach Entfernen das Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Öl wird Flash-chromatographiert (Torrent CombiFlash, Fa. Axel Semrau). Ausbeute: 17.9 g (44 mmol), 44 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

35

- 75 -

c)

5



10

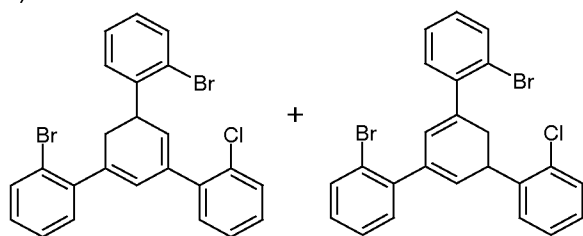
15

20

Zu einer Lösung von 2-Chlor-phenylmagnesiumbromid (200 mmol) [36692-27-0] in 200 ml Di-n-butylether fügt man bei 0 °C 2.4 g (2.4 mmol) wasserfreies Kupfer(I)chlorid [7758-89-6] zu und rührt 30 min. nach. Dann tropft man eine Lösung von 40.6 g (100 mmol) Stufe b) in 200 ml Toluol während 30 min. zu und rührt 5 h bei 0 °C nach. Man quencht die Reaktionsmischung durch vorsichtige Zugabe von 100 ml Wasser und dann 220 ml 1N Salzsäure. Man trennt die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Das nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Öl wird mit Toluol über Kieselgel filtriert. Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute: 49.8 g (96 mmol), 96 %. Reinheit: ca. 90-95 %-ig n. ¹H-NMR.

d)

25



30

35

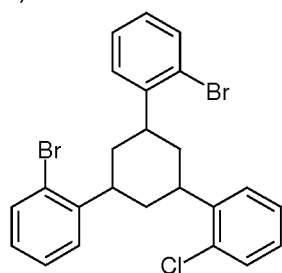
Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 51.9 g (100 mmol) Stufe c) in 500 ml Dichlormethan (DCM) wird mit 1.0 ml Trifluormethansulfonsäure und dann portionsweise mit 50 g Phosphorpentoxid versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 h nach. Man dekantiert vom Phosphorpentoxid ab, schlämmt dieses in 200 ml DCM auf und dekantiert erneut ab. Die vereinigten DCM-Phasen werden zweimal mit Wasser und einmal mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Wachs

- 76 -

wird Flash-chromatographiert (Torrent CombiFlash, Fa. Axel Semrau).
Ausbeute: 31.5 g (63 mmol), 63 %, Isomerengemisch. Reinheit: ca. 90-95
%-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

e)

5



10

Ein Gemisch aus 25.0 g (50 mmol) Stufe d), 2 g Pd/C (10 %), 200 ml
Methanol und 300 ml Ethylacetat wird im Rührautoklaven mit 3 bar
Wasserstoff beaufschlagt und bei 30 °C bis zur beendeten Wasserstoff-
aufnahme hydriert. Man filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlammtes
15 Celite-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein. Das so erhaltene Öl wird
Flash-chromatographiert (Torrent CombiFlash, Fa. Axel Semrau).
Ausbeute: 17.2 g (34 mmol), 68 %. Reinheit: ca. 95 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$,
cis,cis-Isomer.

20

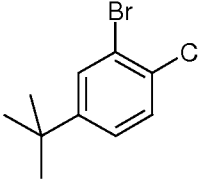
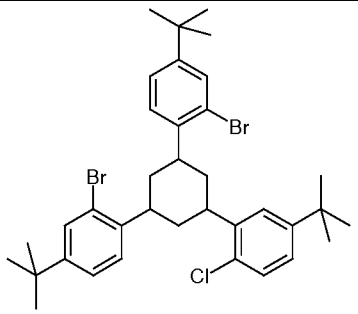
Analog können folgende Verbindungen hergestellt werden.

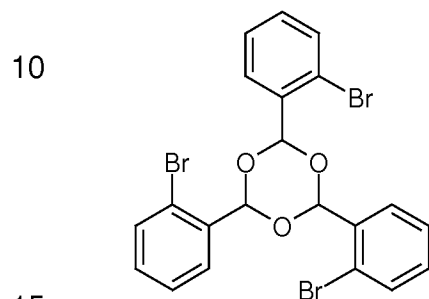
25

Bsp.	Edukte sofern von S1 abweichend	Produkt	Aus- beute a) bis e)
S2	 246139-77-5		21 %
S3	 147438-85-5		19 %

35

- 77 -

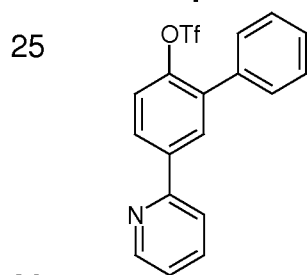
5	<p>S4</p> <p>246139-77-5 147438-85-5</p> 		14 %
---	--	--	------

Beispiel S5:

Eine auf 40 °C temperierte, gut gerührte Schmelze von 18.5 g (100 mmol) 2-Brom-benzaldehyd wird mit 801 mg (10 mmol) nanoskaligem Zinkoxid versetzt. Nach 16 h versetzt man die Reaktionsmischung mit 100 ml Toluol, filtriert vom Zinkoxid über Celite ab, entfernt das Toluol komplett im Vakuum und kristallisiert das so erhaltene Wachs aus Aceton um.

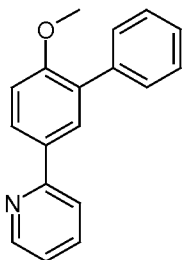
20

Ausbeute: 6.3 g (34 mmol), 34 %. Reinheit: ca. 95 %-ig n. ¹H-NMR, cis,cis-Isomer.

Beispiel S6:**a) S6a**

35

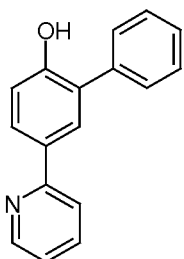
- 78 -



5

Ein Gemisch aus 22.6 g (100 mmol) (6-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)boron-
säure [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 org. Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser
und einmal mit 300 ml ges. NaCl-Lösung und trocknet über Magnesium-
sulfat. Das nach Einengen der org. Phase erhaltene Öl wird am Öl-
pumpenvakuum bei 80 °C getrocknet und ohne weitere Reinigung umge-
setzt. Ausbeute: 25.6 g (98 mmol), 98 %; Reinheit: ca. 95 % n. ¹H-NMR.

15

b) S6b

20

Ein Gemisch aus 26.1 g (100 mmol) 5-(2-Pyridyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol S6a
und 81.9 g (700 mmol) Pyridiniumhydrochlorid werden 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 org. Phase
zweimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. 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.

30

c) S6

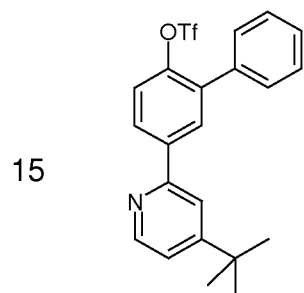
Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 24.7 g (100 mmol) S6b in einem
Gemisch aus 300 ml Dichlormethan und 80 ml Pyridin wird unter gutem

35

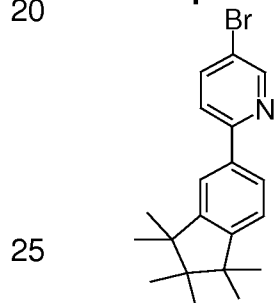
- 79 -

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 org. Phasen werden zweimal mit je 300 ml Eiswasser und einmal mit
 5 500 ml ges. 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.

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



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

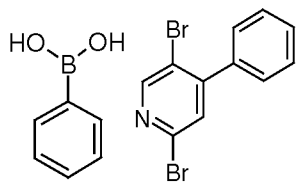
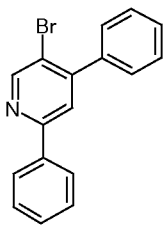


Ein Gemisch aus 164.2 g (500 mmol) 2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan [152418-16-9] (analog können Boronsäuren eingesetzt werden), 142.0 g (500 mmol) 5-Brom-2-iodpyridin [223463-13-6], 159.0 g (1.5 mol) Natriumcarbonat, 5.8 g (5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0), 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 Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird mit 300 ml Toluol nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit
 35

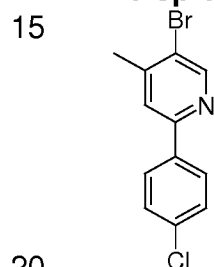
- 80 -

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. $^1\text{H-NMR}$.

5 Analog kann die folgende Verbindung dargestellt werden:

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

15 **Beispiel S20:**

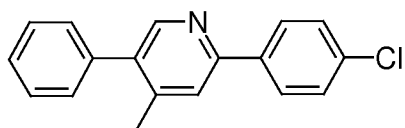


Ein Gemisch aus 25.1 g (100 mmol) 2,5-Dibrom-4-methylpyridin [3430-26-0], 15.6 g (100 mmol) 4-Chlorphenylboronsäure [1679-18-1], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 1.57 g (6 mmol) Triphenylphosphin [603-35-0], 676 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat [3375-31-3], 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 200 ml 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 ges. 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. $^1\text{H-NMR}$.

35 **Beispiel S21:**

35

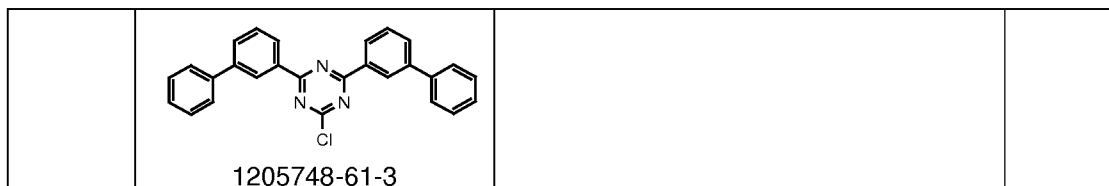
- 81 -



Ein Gemisch aus 28.3 g (100 mmol) S20, 12.8 g (105 mmol) Phenylboron-
 säure, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 787 mg (3 mmol) Triphenyl-
 5 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 org. Phase wird abgetrennt, einmal mit
 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und
 über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird
 10 der Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 9:1 vv) chromatographiert.
 Ausbeute: 17.1 g (61 mmol), 61 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

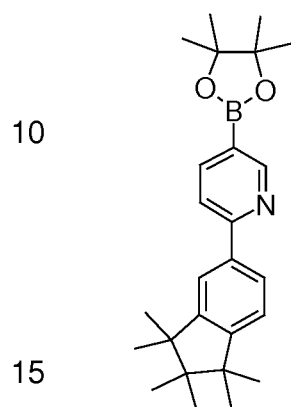
Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Boronester	Produkt	Aus- beute
15 S22	 245043-33-8		56 %
20 S23	 214360-58-4		61 %
25 S24	 1264513-60-1		70 %
30 35			



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

Variante A:



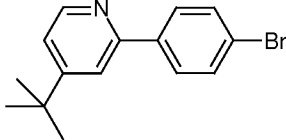
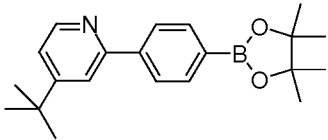
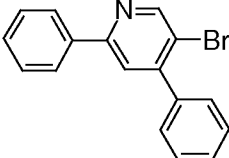
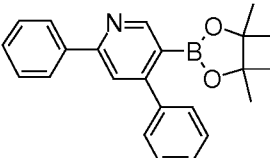
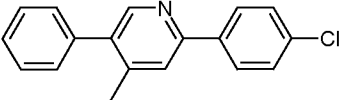
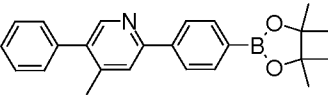
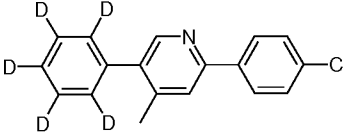
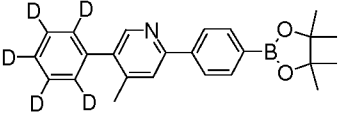
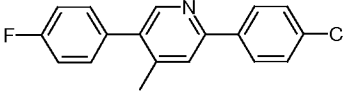
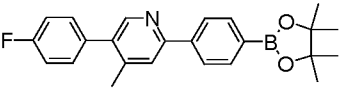
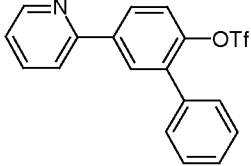
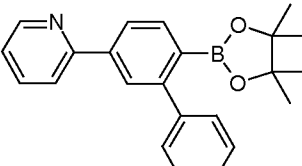
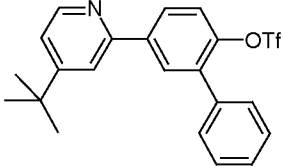
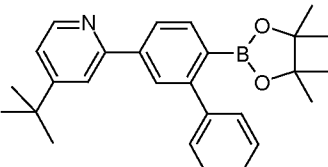
Ein Gemisch aus 35.8 g (100 mmol) S10, 25.4 g (100 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 49.1 g (500 mmol) Kaliumacetat, 1.5 g (2 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocendichlorpalladium(II)-Komplex mit DCM [95464-05-4], 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 700 ml 1,4-Dioxan und 700 ml Toluol wird 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 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. ¹H-NMR.

30 **Variante B: Umsetzung von Arylchloriden**

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.

35

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:

5	Bsp.	Bromid/Triflat – Variante A Chlorid – Variante B	Produkt	Aus- beute
10	S31	 1246851-70-6		88 %
15	S32	 S11		70 %
20	S33	 S21		86 %
25	S34	 S22		79 %
30	S35	 S23		77 %
35	S36	 S6		64 %
35	S37	 S7		69 %

5

10

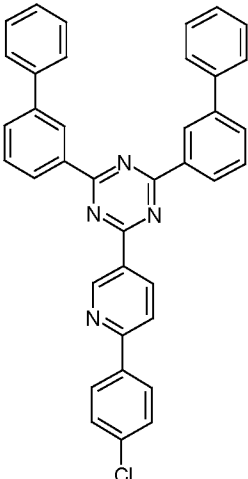
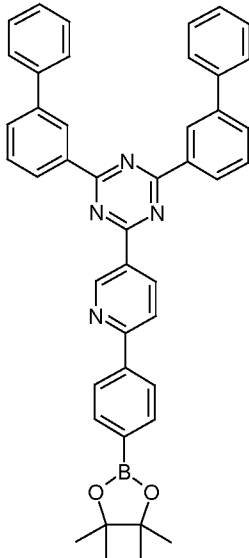
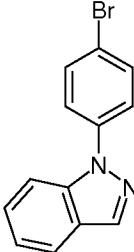
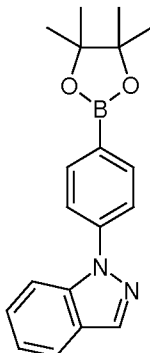
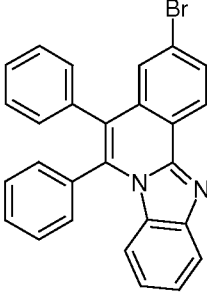
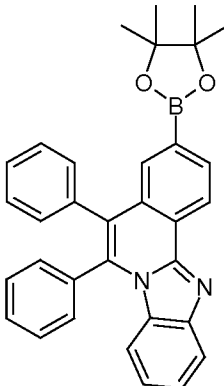
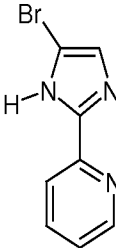
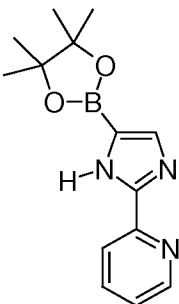
15

20

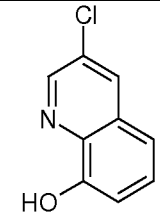
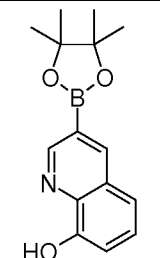
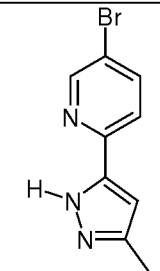
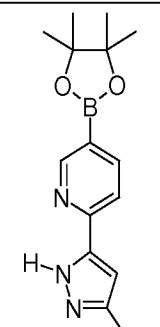
25

30

35

<p>S38</p>	 <p>S24</p>		<p>74 %</p>
<p>S39</p>	 <p>838820-83-0</p>		<p>83 %</p>
<p>S40</p>	 <p>1447946-51-1</p>		<p>80 %</p>
<p>S41</p>	 <p>71048-48-1</p>		<p>36 %</p>

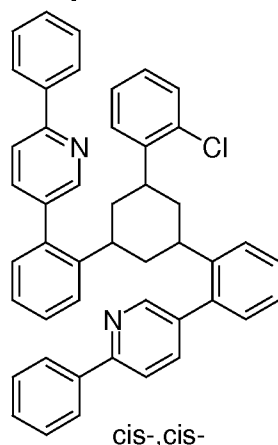
- 85 -

5	 102878-83-1		48 %
10	 1239480-83-1		46 %

Beispiel S100:

15

20



25

30

35

Ein Gemisch aus 54.5 g (100 mmol) S1, 59.0 g (210 mmol) 2-Phenyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin [879291-27-7], 127.4 g (600 mmol) Trikaliumphosphat, 1.57 g (6 mmol) Triphenylphosphin und 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat in 750 ml Toluol, 300 ml Dioxan und 500 ml Wasser wird 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man org. Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Magnesiumsulfat über ein mit Toluol vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und kristallisiert den verbliebenen Schaum aus Acetonitril/Ethylacetat um. Ausbeute: 41.8 g (64 mmol), 64 %. Reinheit: ca. 95 % ig n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
S101	S1 S31		68 %
S102	S3 S31		60 %
S103	S3 S32		60 %

5

10

15

20

25

30

35

5

10

15

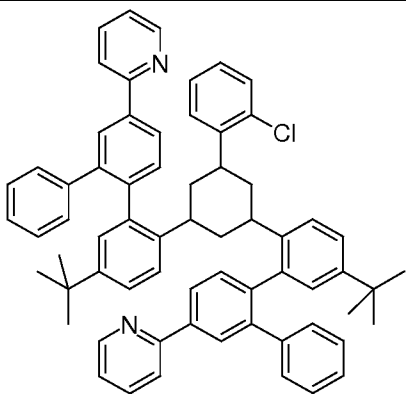
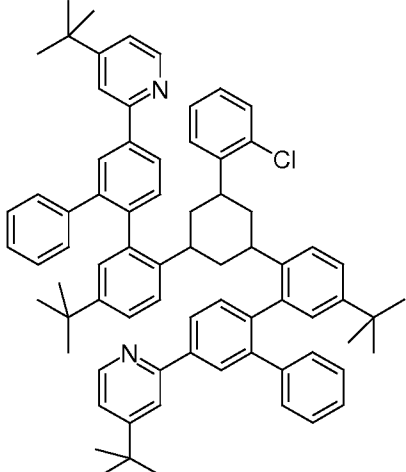
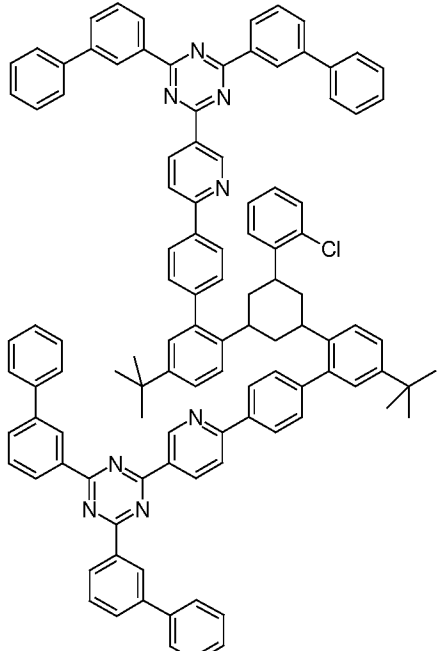
20

25

30

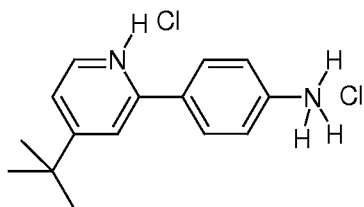
35

<p>S104</p>	<p>S3 S33</p>		<p>69 %</p>
<p>S105</p>	<p>S3 S34</p>		<p>64 %</p>
<p>S106</p>	<p>S4 S35</p>		<p>61 %</p>

<p>5</p>	<p>S107</p>	<p>S3 S36</p>		<p>63 %</p>
<p>10</p> <p>15</p>	<p>S108</p>	<p>S3 S37</p>		<p>60 %</p>
<p>20</p> <p>25</p> <p>30</p>	<p>S109</p>	<p>S3 S38</p>		<p>66 %</p>

Beispiel S200:

- 89 -



5 Ein Gemisch aus 29.0 g (100 mmol) S31, 20.2 g (200 mmol) Pivaloylamid, 97.8 g (300 mmol) Cäsiumcarbonat, 1157 mg (2 mmol) Xanthphos, 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat und 500 ml Dioxan und 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) wird 12 h bei 100 °C gerührt. Man entfernt das Dioxan weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in 10 500 ml Wasser und 500 ml Ethylacetat auf, wäscht die org. Phase zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein mit Ethylacetat vorgeschlammtes Celite-Bett ab und engt das Filtrat zur Trockene ein. Man nimmt den öligen Rückstand in 200 ml Dioxan auf, 15 fügt 50 ml konz. HCl zu und kocht die Lösung 12 h unter Rückfluss, destilliert dann das Dioxan weitgehend ab, wobei das Produkt auskristallisiert. Nach Absaugen und Waschen mit eiskaltem Wasser wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 19.0 g (63 mmol), 63 %. Reinheit: ca. 95 % ig n. ¹H-NMR.

20

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus-beute
S201	S33		66 %
S202	S37		60 %

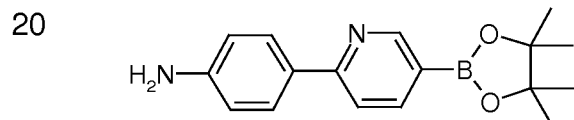
30

35

- 90 -

5	S203	S38		60 %
10	S204	S39		67 %

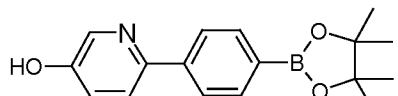
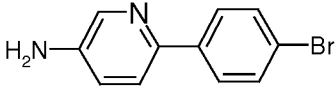
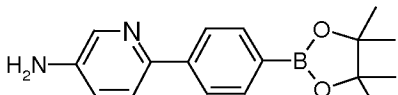
20 Beispiel S300:



Ein Gemisch von 24.9 g (100 mmol) 2-(4-Aminophenyl)-5-brompyridin [1264652-77-8], 26.7 g (105 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 29.5 g (300 mmol) Kaliumacetat, wasserfrei, 561 mg (2 mmol) Tricyclohexylphosphin, 224 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat und 500 ml Dioxan wird 16 h bei 90 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 500 ml 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 Kristallisation zu vervollständigen. Ausbeute: 20.1 g (68 mmol), 68 %; Reinheit: ca. 95 %ig nach ¹H-NMR.

35 Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus-
------	-------	---------	------

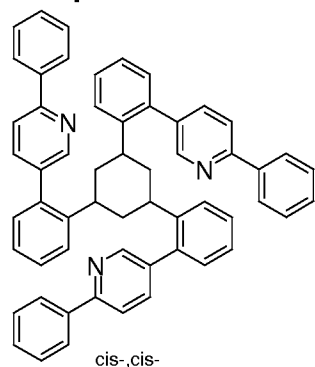
			beute
	 150595-78-1		63 %
5	 1367930-24-2		58 %

2. Darstellung der hexadentaten Liganden L:

Beispiel L1:

10

15



20

25

30

Ein Gemisch aus 50.5 g (100 mmol) S1, 98.4 g (350 mmol) 2-Phenyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin [879291-27-7], 106.0 g (1 mol) Natriumcarbonat, 2.1 g (5 mmol) SPhos [657408-07-6], 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat, 750 ml Toluol, 200 ml Dioxan und 500 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h auf 70 °C erhitzt. Man 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 Dichlormethan:Ethylacetat (1:1, vv) auf und filtriert über ein mit Dichlormethan:Ethylacetat (1:1, vv) vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen wird der verbliebene Schaum aus 300 ml Ethylacetat unter Zusatz von 300 ml Methanol in der Siedehitze und dann ein zweites Mal aus 250 ml reinem Ethylacetat umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁵ mbar, T 260 °C) Kugelrohr-sublimiert. Ausbeute: 45.6 g (59 mmol), 59 %. Reinheit: ca. 99.7 % ig n. ¹H-NMR, cis,cis-Isomer.

35

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

5

10

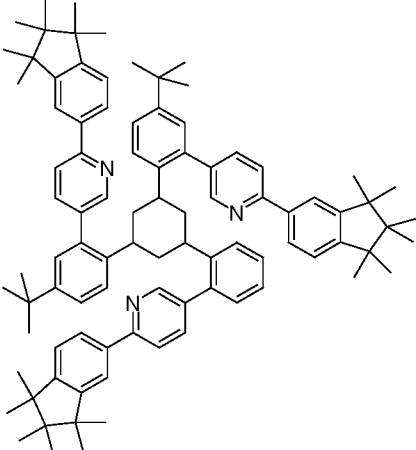
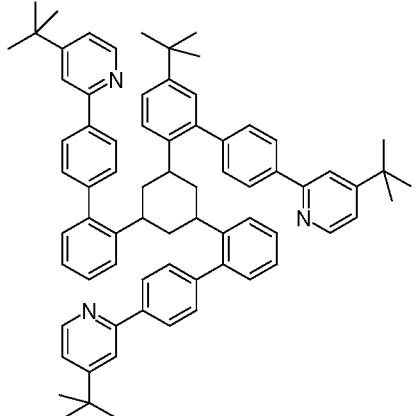
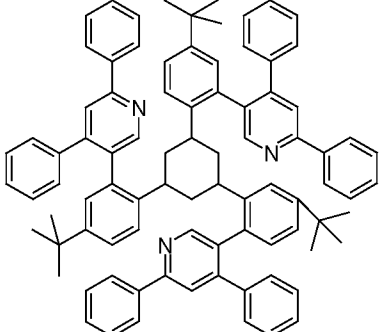
15

20

25

30

35

Bsp.	Bromid Boron- ester	Produkt	Aus- beute
L2	S3 S30		59 %
L3	S2 S31		65 %
L4	S4 S32		60 %

5

10

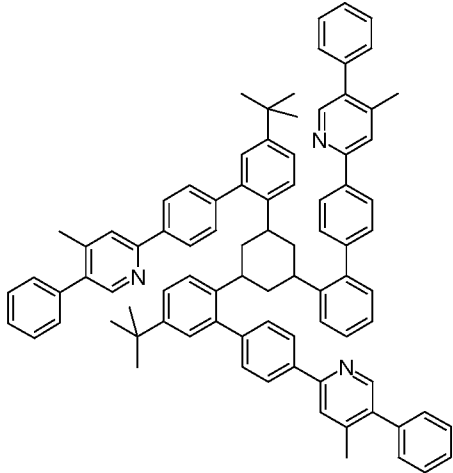
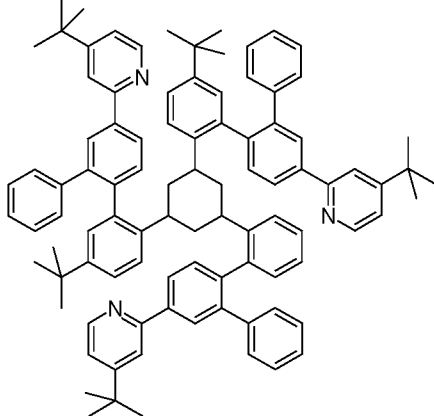
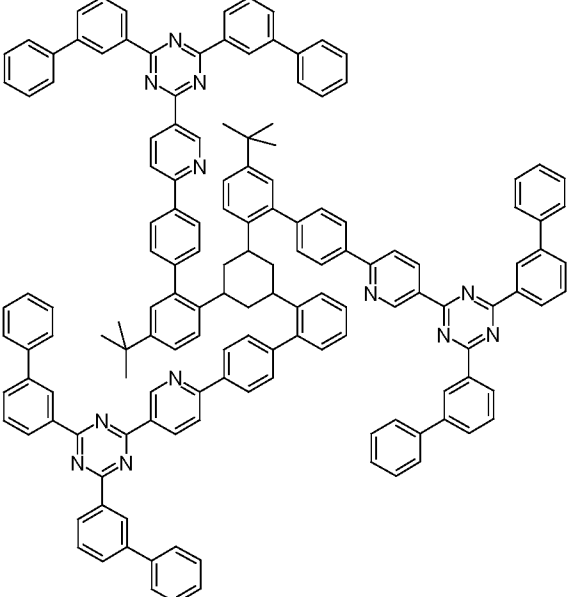
15

20

25

30

35

<p>L5</p>	<p>S3 S33</p>	 <p>The structure shows a central 1,4-dihydropyridine ring substituted with two phenyl groups and two 4-(tert-butyl)pyridin-2-yl groups. Each of these pyridine rings is further substituted with a phenyl group and a tert-butyl group.</p>	<p>63 %</p>
<p>L6</p>	<p>S3 S37</p>	 <p>The structure shows a central 1,4-dihydropyridine ring substituted with two phenyl groups and two 4-(tert-butyl)pyridin-2-yl groups. Each of these pyridine rings is further substituted with a phenyl group and a tert-butyl group.</p>	<p>58 %</p>
<p>L7</p>	<p>S3 S38</p>	 <p>The structure shows a central 1,4-dihydropyridine ring substituted with two phenyl groups and two 4-(tert-butyl)pyridin-2-yl groups. Each of these pyridine rings is further substituted with a phenyl group and a 1,3,5-triphenyl-1H-1,2,4-triazin-2-yl group.</p>	<p>57 %</p>

5

10

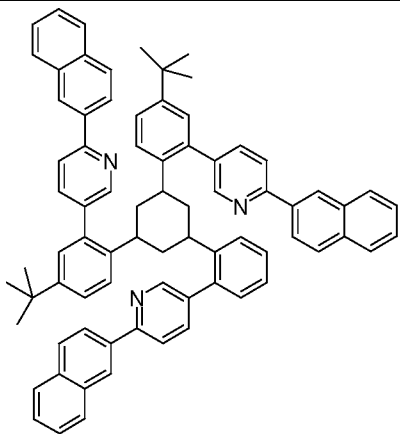
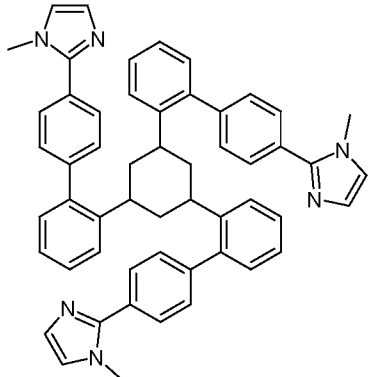
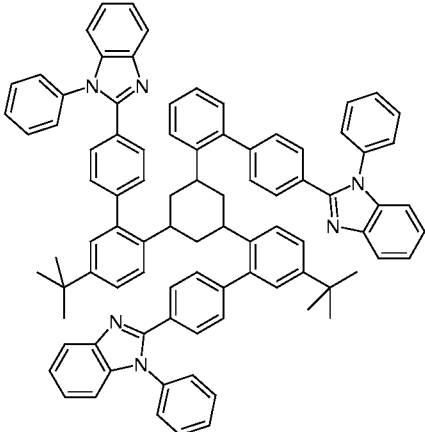
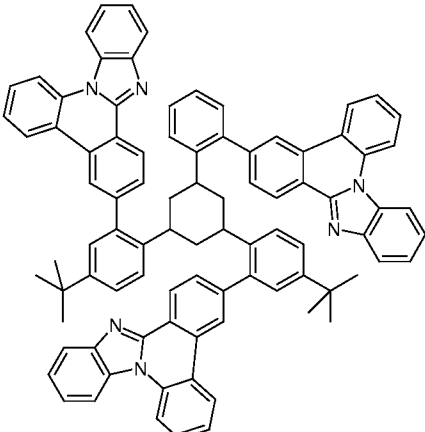
15

20

25

30

35

<p>L8</p>	<p>S3 1383803- 71-1</p>		<p>60 %</p>
<p>L9</p>	<p>S1 1310383- 27-7</p>		<p>55 %</p>
<p>L10</p>	<p>S3 1146340- 38-6</p>		<p>62 %</p>
<p>L11</p>	<p>S3 1228267- 13-7</p>		<p>65 %</p>

5

10

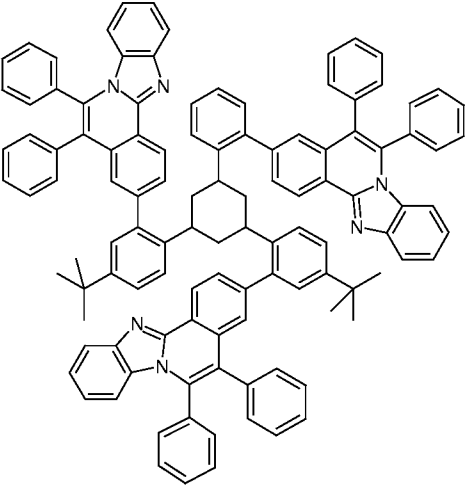
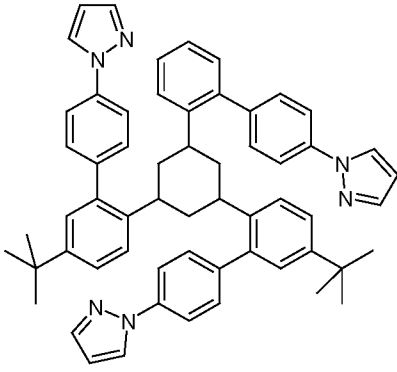
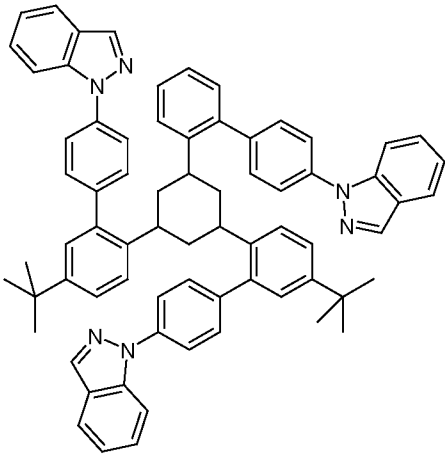
15

20

25

30

35

<p>L12</p>	<p>S3 S40</p>		<p>67 %</p>
<p>L13</p>	<p>S3 1312478- 63-9</p>		<p>58 %</p>
<p>L14</p>	<p>S3 S39</p>		<p>61 %</p>

5

10

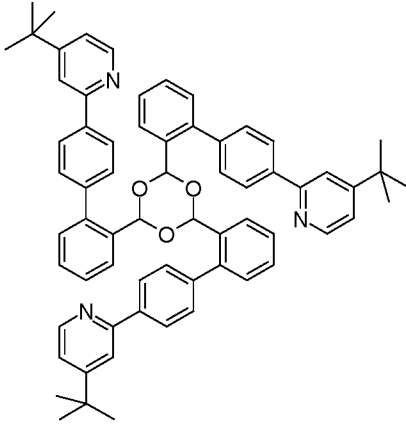
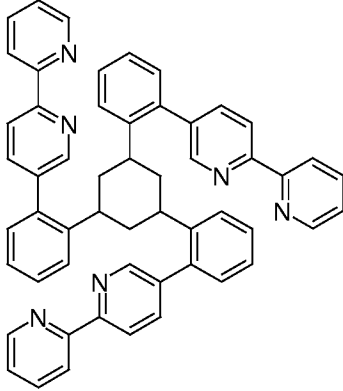
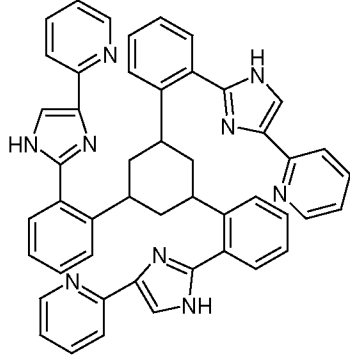
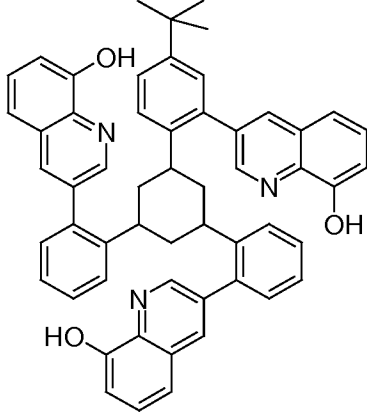
15

20

25

30

35

<p>L15</p>	<p>S5 S31</p>		<p>49 %</p>
<p>L16</p>	<p>S1 [562098-24-2]</p>		<p>38 %</p>
<p>L17</p>	<p>S1 S41</p>	 <p>Vor Aufarbeitung mit Eisessig auf pH = 7 einstellen</p>	<p>33 %</p>
<p>L18</p>	<p>S2 S42</p>		<p>41 %</p>

5

10

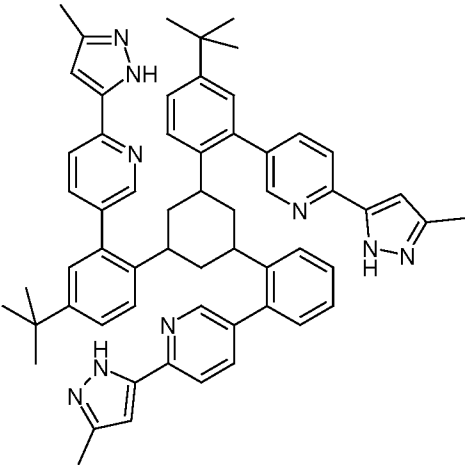
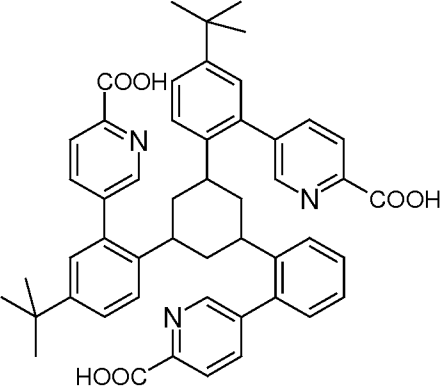
15

20

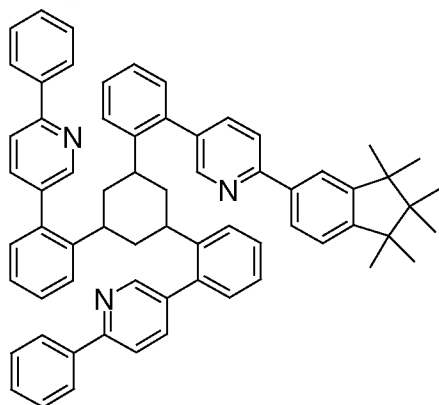
25

30

35

		Vor Aufarbeitung mit Eisessig auf pH = 7 einstellen	
L19	S3 S43	 <p>Vor Aufarbeitung mit Eisessig auf pH = 7 einstellen</p>	45 %
L20	S3 [913836-11-0]	 <p>Vor Aufarbeitung mit Eisessig auf pH = 6 einstellen</p>	29 %

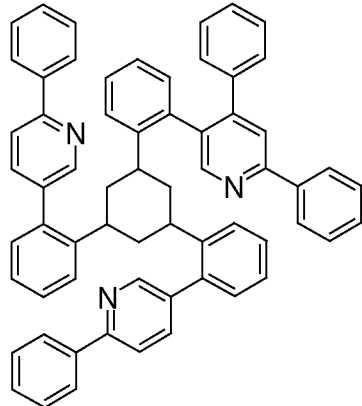
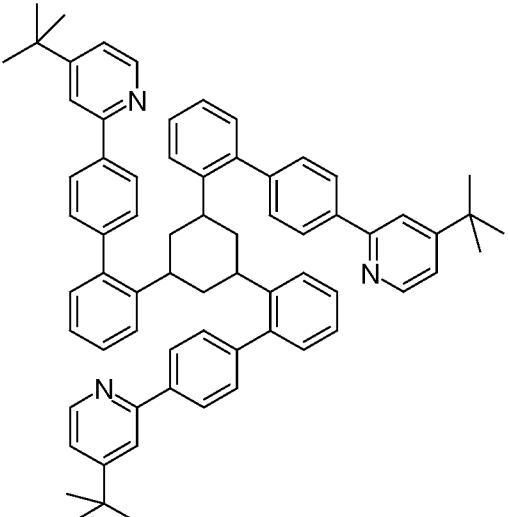
Beispiel L100:



- 98 -

Ein Gemisch aus 65.3 g (100 mmol) S100, 42.5 g (105 mmol) S30, 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 Dioxan und 300 ml Wasser wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die org. Phase abgetrennt, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. 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: 56.5 g (63 mmol), 63 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Boronester Bromid	Produkt	Ausbeute
L101	S100 S32		60 %
L102	S101 S31		83 %

5

10

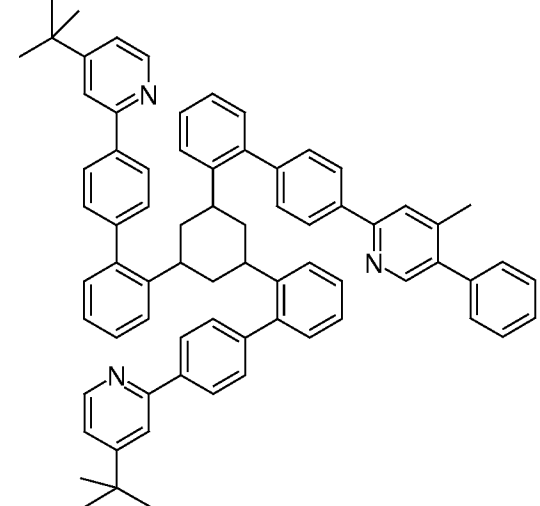
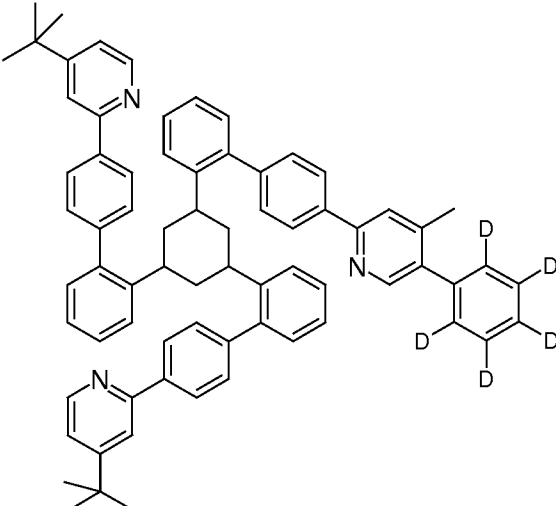
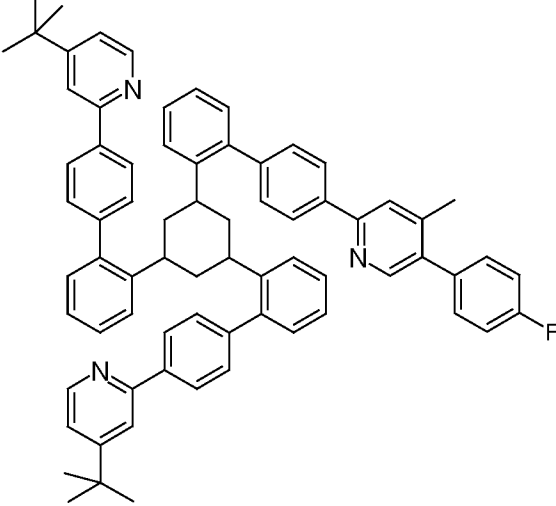
15

20

25

30

35

<p>L103</p>	<p>S101 S33</p>		<p>66 %</p>
<p>L104</p>	<p>S101 S34</p>		<p>63 %</p>
<p>L105</p>	<p>S101 S35</p>		<p>60 %</p>

5

10

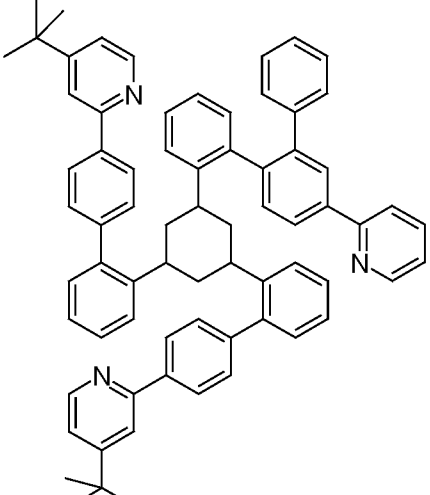
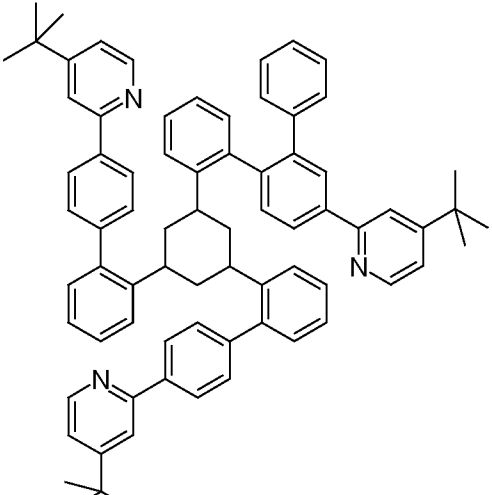
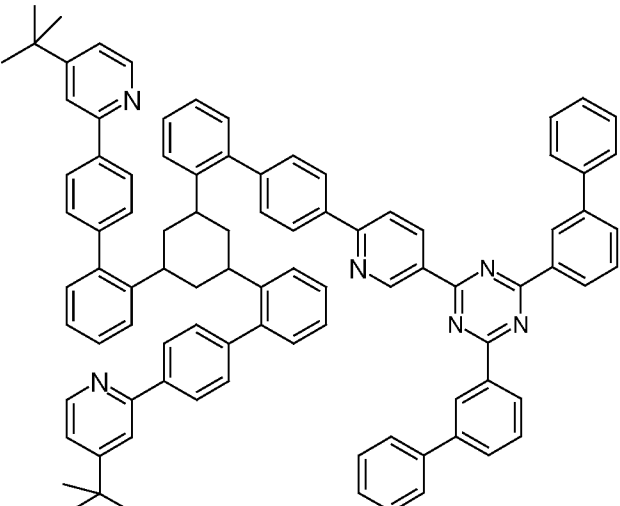
15

20

25

30

35

<p>L106</p>	<p>S101 S36</p>		<p>67 %</p>
<p>L107</p>	<p>S101 S37</p>		<p>58 %</p>
<p>L108</p>	<p>S101 S38</p>		<p>70 %</p>

5

10

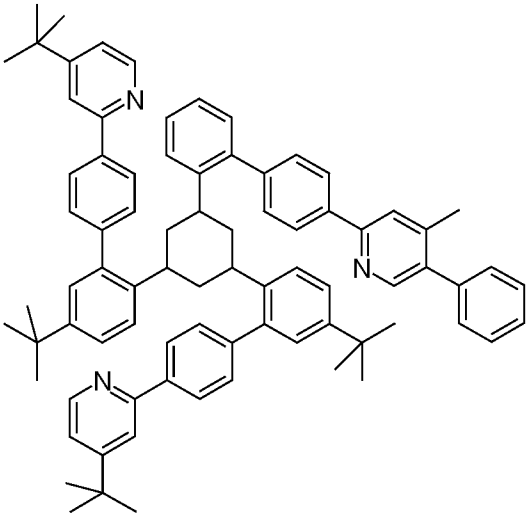
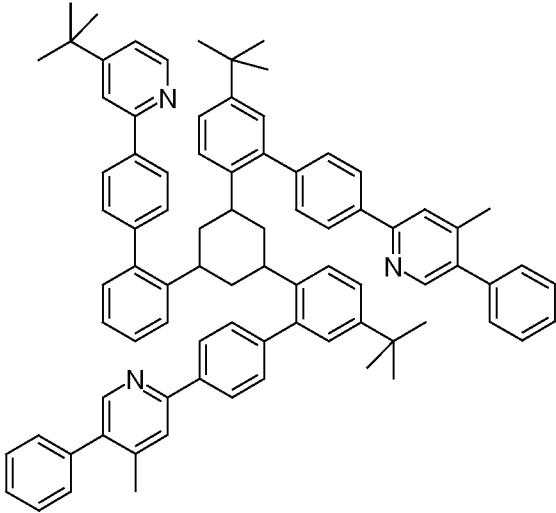
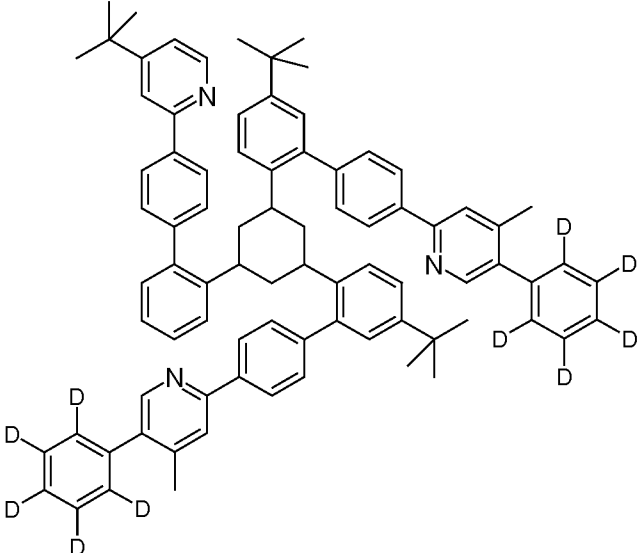
15

20

25

30

35

<p>L109</p>	<p>S102 S33</p>	 <p>The structure of L109 features a central piperidine ring. One carbon of the piperidine is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group. The other carbon is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group. The third carbon is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group. The fourth carbon is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group. The fifth carbon is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group. The sixth carbon is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group.</p>	<p>63 %</p>
<p>L110</p>	<p>S104 S31</p>	 <p>The structure of L110 is similar to L109, but with different substituents on the piperidine ring. It features a central piperidine ring with various phenyl and tert-butyl substituents.</p>	<p>65 %</p>
<p>L111</p>	<p>S105 S31</p>	 <p>The structure of L111 is similar to L110, but with deuterium (D) labels on the phenyl rings. It features a central piperidine ring with various phenyl and tert-butyl substituents, some of which are deuterated.</p>	<p>68 %</p>

- 102 -

5

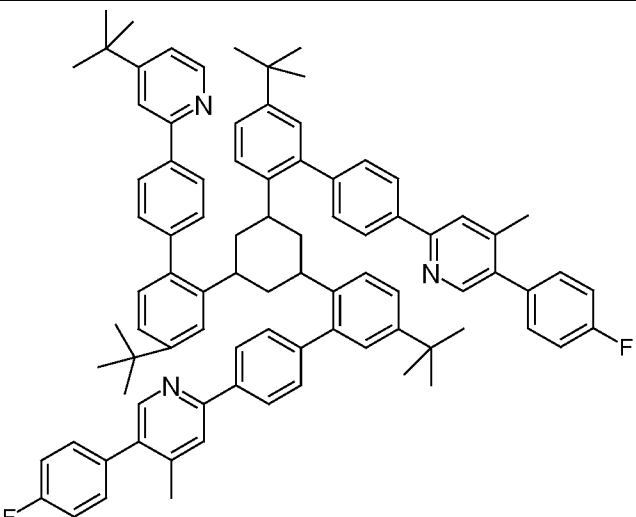
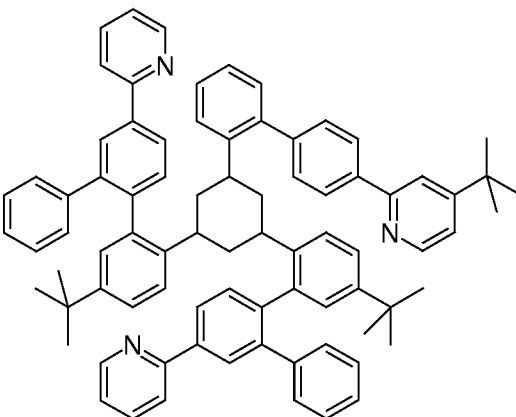
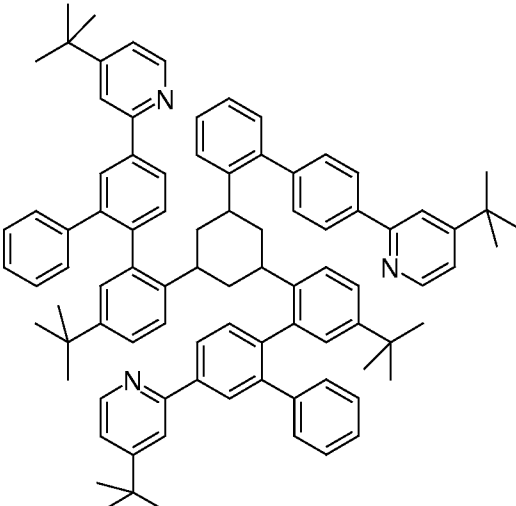
10

15

20

25

30

L112	S106 S31	 <p>Chemical structure of compound L112, featuring a central cyclohexane ring substituted with two benzimidazole rings and two pyridine rings. The pyridine rings are further substituted with tert-butyl and 4-fluorophenyl groups.</p>	62 %
L113	S107 S31	 <p>Chemical structure of compound L113, featuring a central cyclohexane ring substituted with two benzimidazole rings and two pyridine rings. The pyridine rings are further substituted with tert-butyl and phenyl groups.</p>	54 %
L114	S108 S31	 <p>Chemical structure of compound L114, featuring a central cyclohexane ring substituted with two benzimidazole rings and two pyridine rings. The pyridine rings are further substituted with tert-butyl and phenyl groups.</p>	57 %

35

5

10

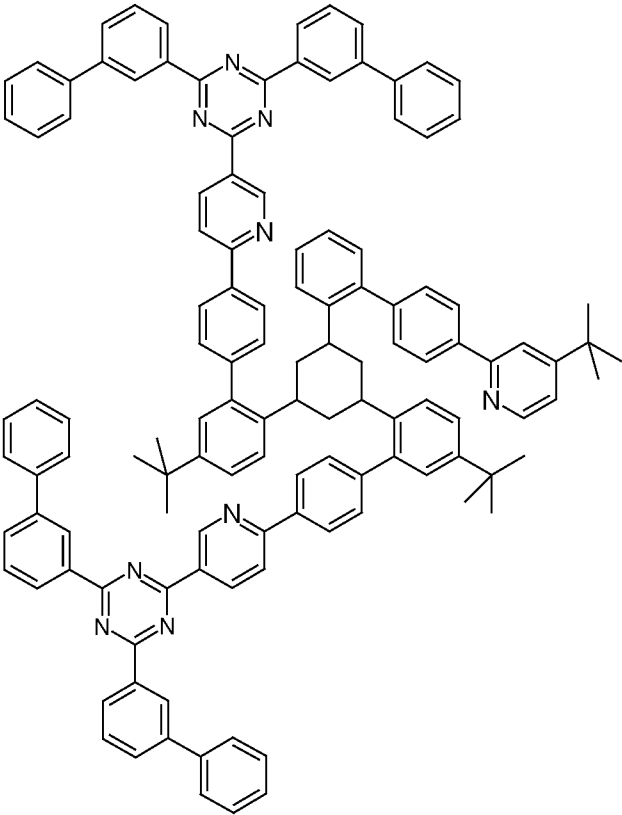
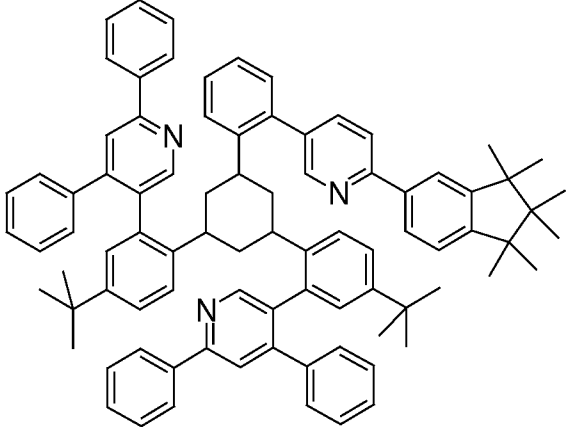
15

20

25

30

35

<p>L115</p>	<p>S109 S31</p>	 <p>The structure shows a central 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 1-position is connected to a 4-phenylpyridine ring. The 3-position is connected to a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 5-position is connected to a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 1,3,5-trisubstituted benzene rings are further substituted with phenyl groups and tert-butyl groups.</p>	<p>69 %</p>
<p>L116</p>	<p>S103 S30</p>	 <p>The structure shows a central 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 1-position is connected to a 4-phenylpyridine ring. The 3-position is connected to a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 5-position is connected to a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The 1,3,5-trisubstituted benzene rings are further substituted with phenyl groups and tert-butyl groups.</p>	<p>70 %</p>

5

10

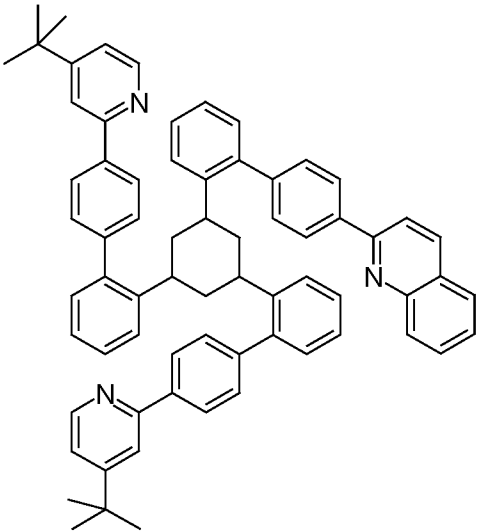
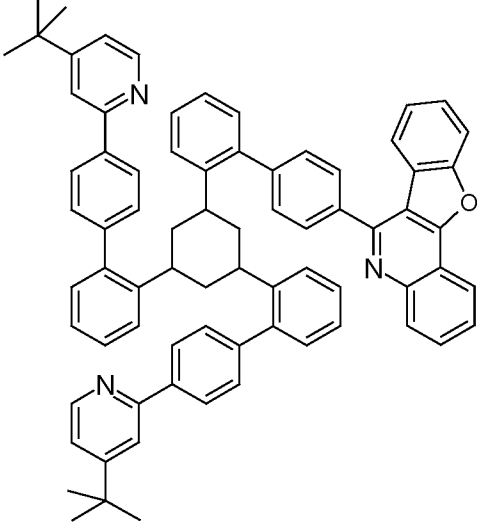
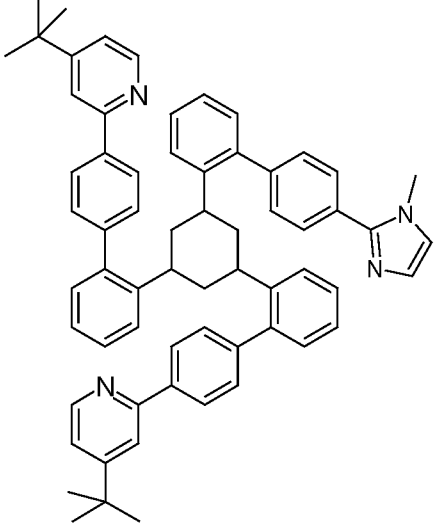
15

20

25

30

35

<p>L117</p>	<p>S101 1383803- 71-1</p>		<p>60 %</p>
<p>L118</p>	<p>S101 1848992- 66-4</p>		<p>70 %</p>
<p>L119</p>	<p>S101 1310383- 27-7</p>		<p>65 %</p>

5

10

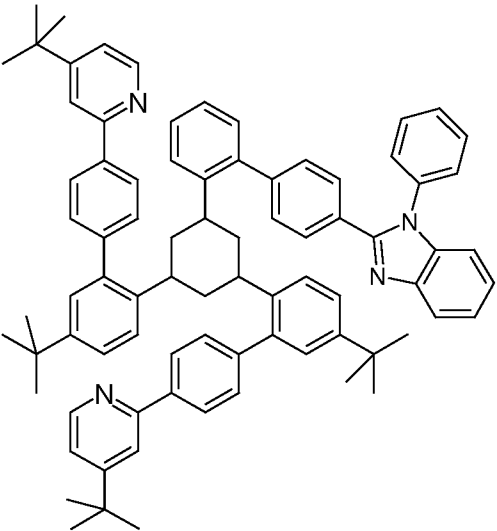
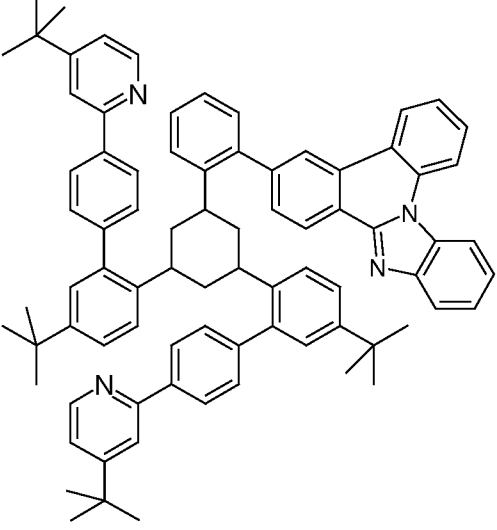
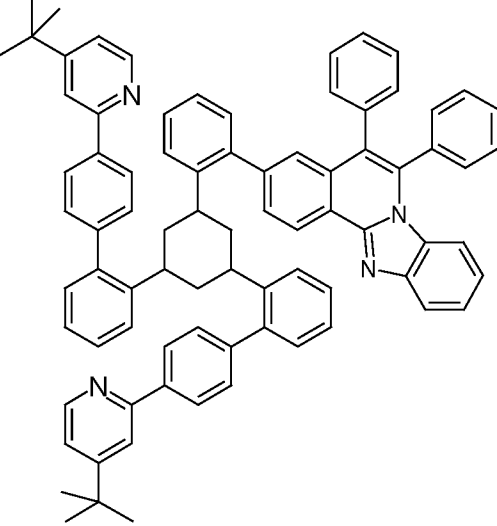
15

20

25

30

35

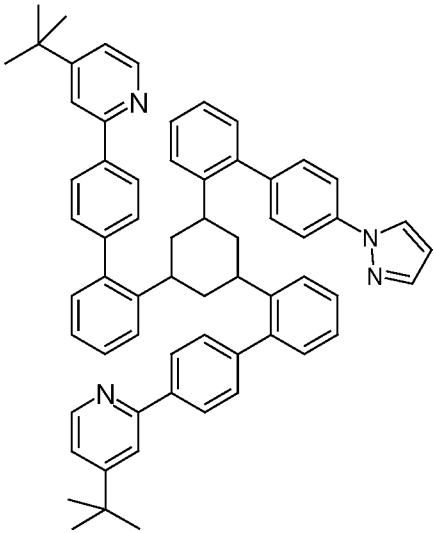
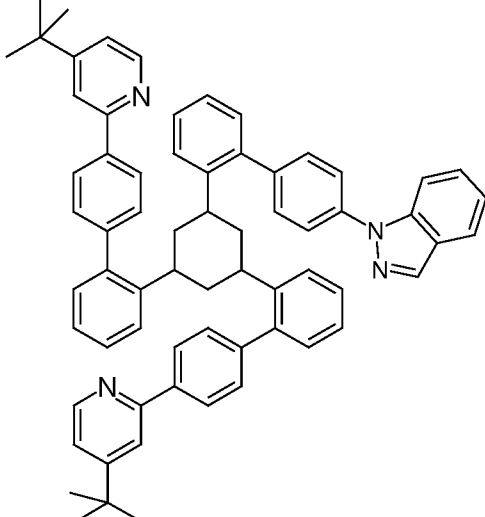
<p>L120</p>	<p>S102 1146340- 38-6</p>	 <p>The structure of L120 features a central cyclohexane ring. One carbon of the cyclohexane is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group. The adjacent carbon is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group. The carbon opposite to the tert-butyl groups is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group. The remaining carbon of the cyclohexane is bonded to a 4-(tert-butyl)phenyl group. Additionally, the cyclohexane ring is substituted with a 4-(tert-butyl)pyridin-2-yl group and a 4-(tert-butyl)phenyl group. A 1-phenyl-1H-benzotriazol-5-yl group is attached to the 4-(tert-butyl)phenyl group at the 4-position of the cyclohexane ring.</p>	<p>71 %</p>
<p>L121</p>	<p>S102 1228267- 13-7</p>	 <p>The structure of L121 is similar to L120, but the 1-phenyl-1H-benzotriazol-5-yl group is attached to the 4-(tert-butyl)phenyl group at the 5-position of the cyclohexane ring.</p>	<p>73 %</p>
<p>L122</p>	<p>S101 S40</p>	 <p>The structure of L122 is similar to L120, but the 1-phenyl-1H-benzotriazol-5-yl group is attached to the 4-(tert-butyl)phenyl group at the 6-position of the cyclohexane ring.</p>	<p>67 %</p>

5

10

15

20

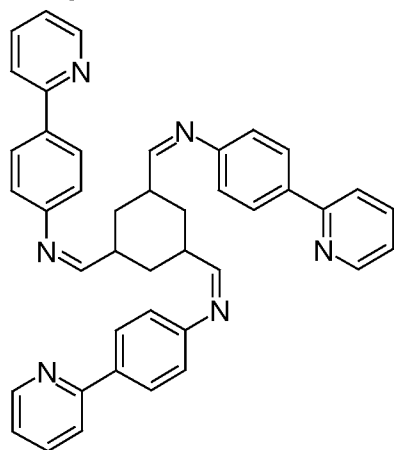
<p>L123</p>	<p>S101 1312478- 63-9</p>		<p>60 %</p>
<p>L124</p>	<p>S101 S39</p>		<p>65 %</p>

25

30

35

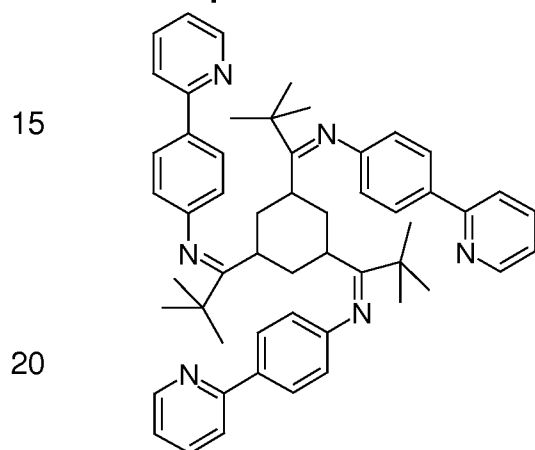
Beispiel L200:



Variante A, für Aldehyde:

- 107 -

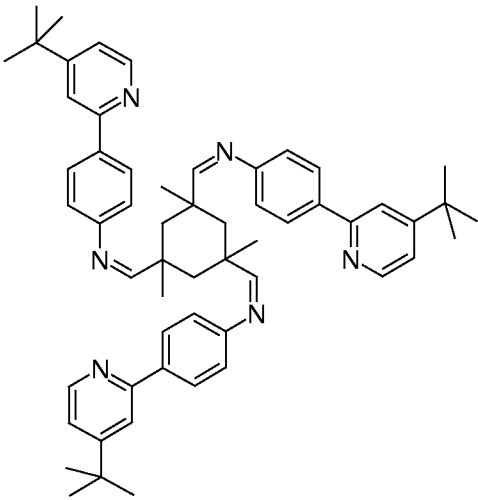
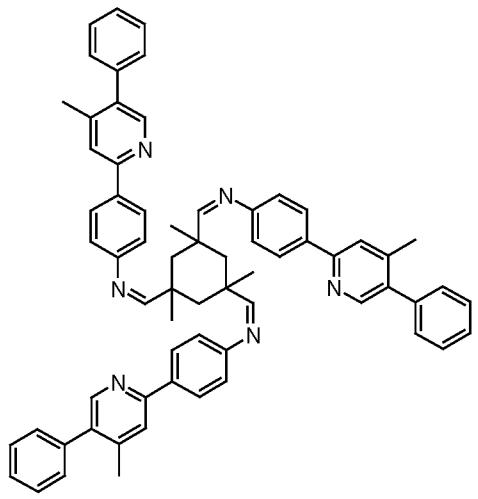
Durchführung analog J. G. Muntaner et al., Org. & Biomol. Chem., 2014, 12, 286. Eine Lösung von 24.3 g (100 mmol) 4-(2-Pyridyl)anilinium-dihydrochlorid [856849-12-2] in 200 ml Ethanol wird mit 97 ml einer 2N Natrium-ethanolat-Lösung in Ethanol versetzt. Dann gibt man 5.1 g (30 mmol) cis-cis-1,3,5-Cyclohexantricarboxaldehyd [107354-37-0] zu und erhitzt das Gemisch 3 h unter Rückfluss. Anschließend destilliert man das Ethanol fast bis zur Trockene ab, nimmt den öligen Rückstand in 300 ml DCM auf, filtriert von unlöslichen Anteilen über ein mit DCM vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, entfernt das DCM im Vakuum und kristallisiert das Rohprodukt aus Acetonitril/Cyclohexan um. Ausbeute: 14.4 g (23 mmol), 69 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

Beispiel L201:**Variante B, für Ketone:**

Durchführung analog P. Sulmon et al., Synthesis 1985, 192. Eine Suspension von 24.3 g (100 mmol) 4-(2-Pyridyl)anilinium-dihydrochlorid in 200 ml Diethylether wird mit drei Tropfen Methanol und dann portionsweise mit 8.0 g (200 mmol) Natriumhydrid, 60 Gew.-%ige Dispersion in Mineralöl versetzt (Vorsicht: Wasserstoffentwicklung!). Nach 3 h bei Raumtemperatur ist die Wasserstoffentwicklung beendet. Man fügt 10.1 g (30 mmol) cis,cis-1,1',1''-(1,3,5-Cyclohexantriyl)tris[2,2-dimethyl-1-propanon] [98013-15-1] zu und kühlt die Reaktionsmischung im Eis/Kochsalz-Bad auf 0 °C. Dann tropft man 95 ml 1N Titantetrachlorid-Lösung in DCM zu, rührt 2 h nach, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt dann 18 h unter Rückfluss. Nach Erkalten saugt man vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht dreimal mit 100 ml DCM nach, engt

das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den öligen Rückstand in 300 ml DCM auf, wäscht dreimal mit je 100 ml 2N wässriger KOH-Lösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Man entfernt das DCM im Vakuum und chromatographiert den Rückstand mit Cyclohexan:Ethylacetat:Triethylamin (90:9:1, vv) an Kieselgel (desaktiviert mit Triethylamin).
 5 Ausbeute: 5.6 g (7 mmol), 23 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Carbonyl-Komponente Amin	Produkt Variante	Ausbeute
L202	187805-79-4 S200	 <p style="text-align: center;">A</p>	54 %
L203	187805-79-4 S201	 <p style="text-align: center;">A</p>	57 %

5

10

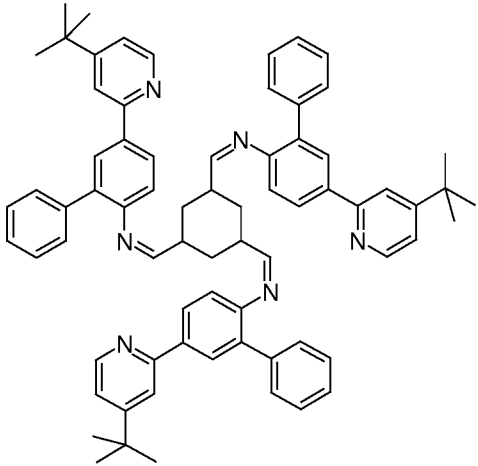
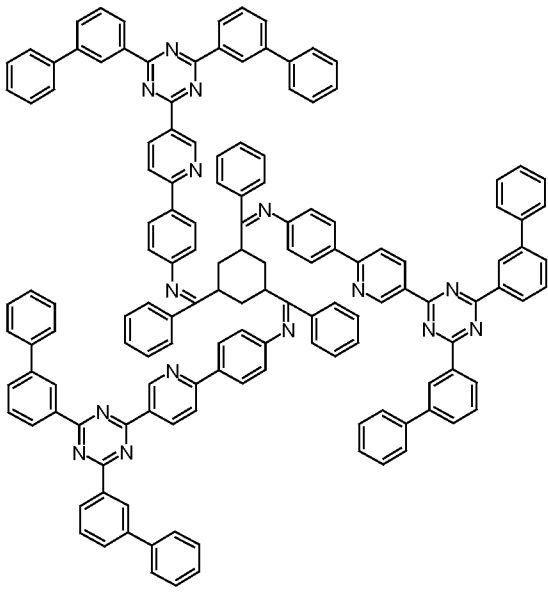
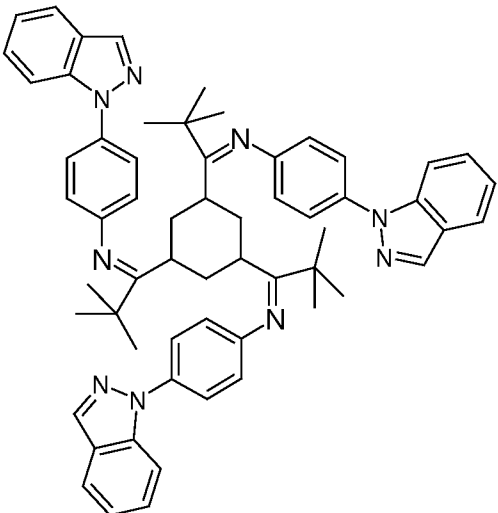
15

20

25

30

35

<p>L204</p>	<p>107354-37-0 S202</p>	 <p>A</p>	<p>69 %</p>
<p>L205</p>	<p>98013-04-8 S203</p>	 <p>B</p>	<p>38 %</p>
<p>L206</p>	<p>98013-15-1 S204</p>		<p>25 %</p>

5

10

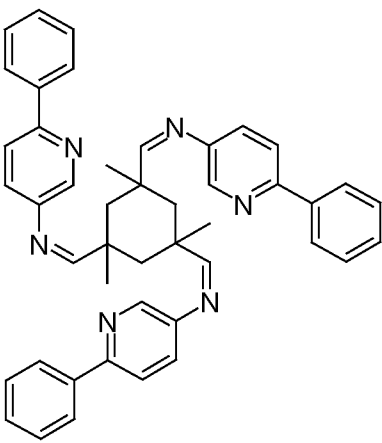
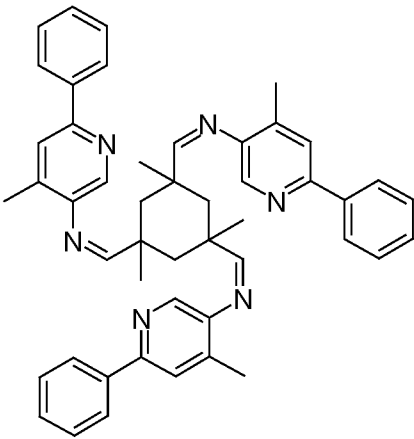
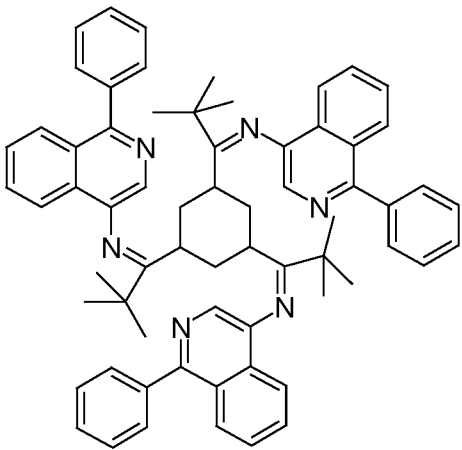
15

20

25

30

35

		B	
L207	187805-79-4 1246767-56-5		54 %
		A	
L208	187805-79-4 52090-60-5		49 %
		A	
L209	98013-15-1 66728-99-2		27 %

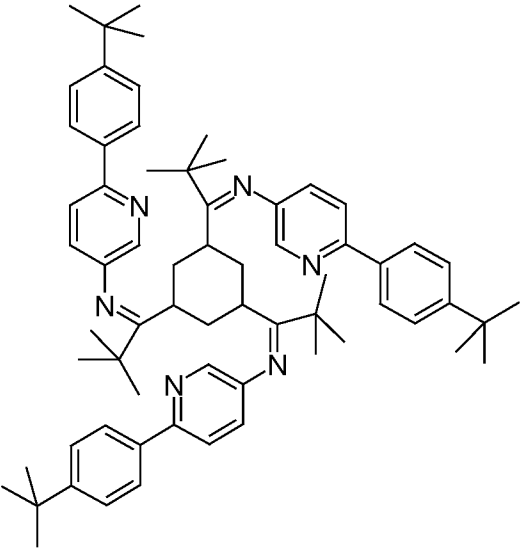
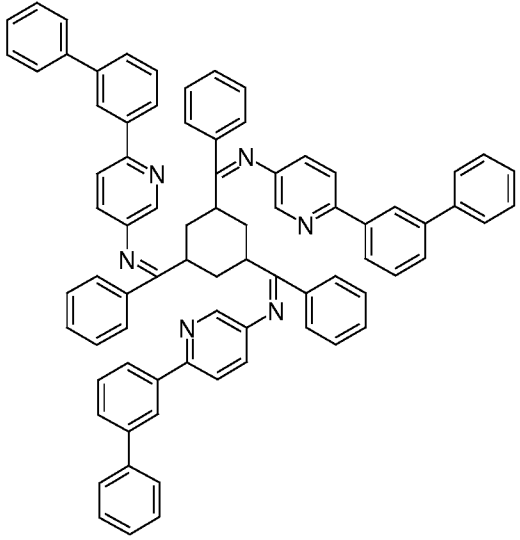
5

10

15

20

25

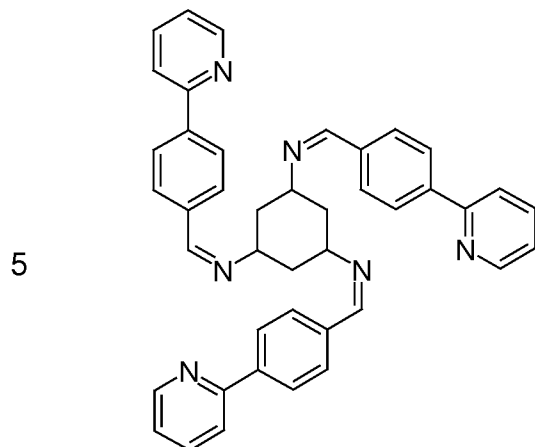
<p>L210</p>	<p>98013-15-1 1110656-27-3</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>	<p>24 %</p>
<p>L211</p>	<p>107354-37-0 1357165-91-3</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>	<p>71 %</p>

Beispiel L300:

30

35

- 112 -



10 Ein Gemisch aus 3.9 g (30 mmol) cis,cis-1,3,5-Triaminocyclohexan [26150-46-9], 18.3 g (100 mmol) 4-(2-Pyridinyl)benzaldehyd [127406-56-8], 951 mg (5 mmol) 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat [6192-52-5] und 300 ml Mesitylen wird bis zur beendeten Wasserabscheidung unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten entfernt man das Mesitylen im Vakuum und chromatographiert den Rückstand mit Cyclohexan:Ethylacetat:Triethylamin (90:9:1, vv) an Kieselgel (desaktiviert mit Triethylamin).

15 Ausbeute: 15.0 g (24 mmol), 88 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

20

Bsp.	Carbonyl-Komponente Amin	Produkt Variante	Aus- beute
L301	52199-29-8 478978-03-9		64 %

25

30

35

5

10

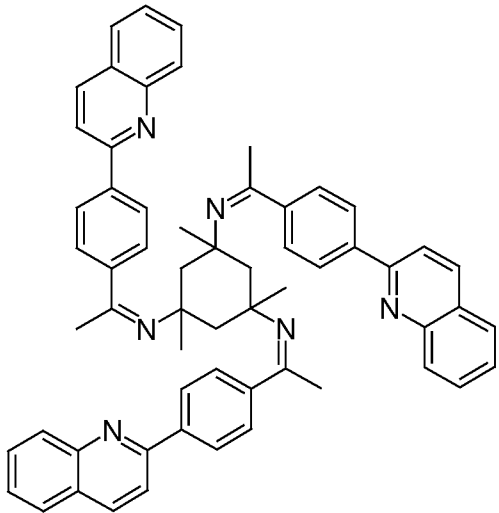
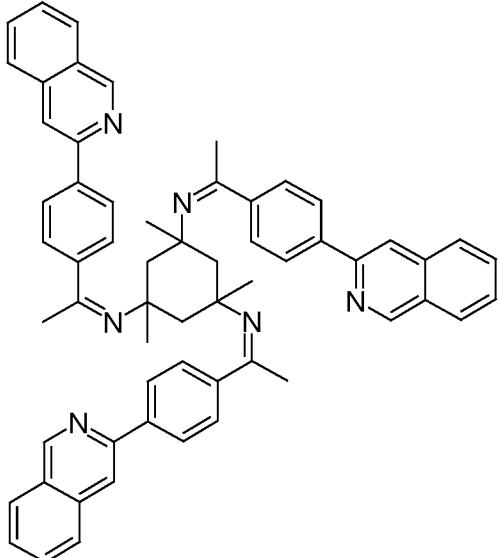
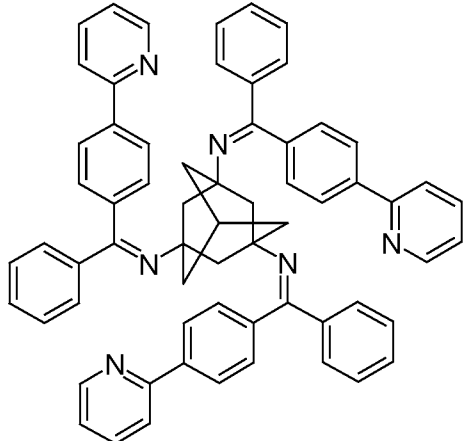
15

20

25

30

35

<p>L302</p> <p>221910-24-3 478978-03-9</p>		<p>60 %</p>
<p>L303</p> <p>1138735-13-3 478978-03-9</p>		<p>58 %</p>
<p>L304</p> <p>1107640-93-6 582312-14-9</p>		<p>53 %</p>

5

10

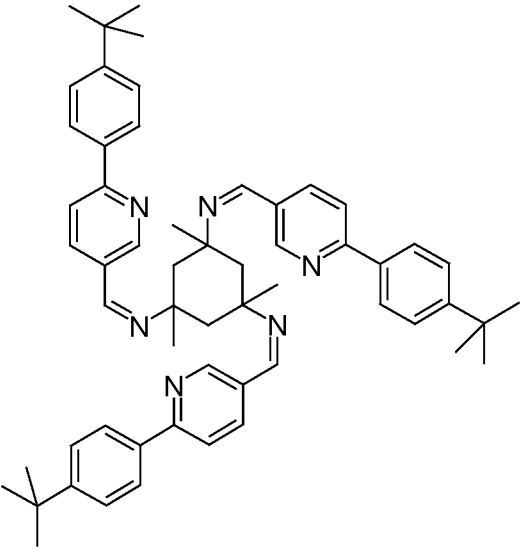
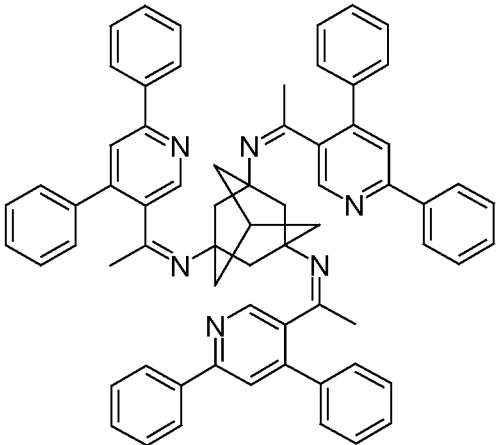
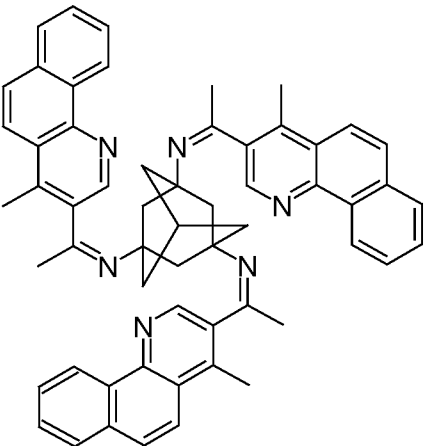
15

20

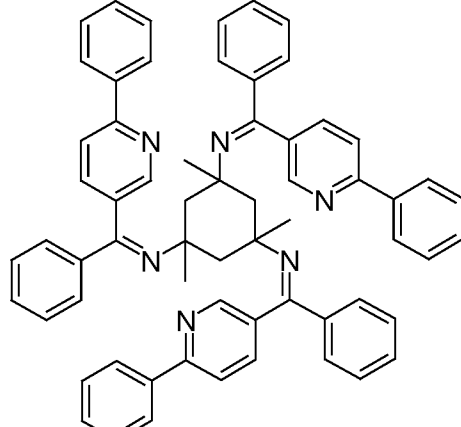
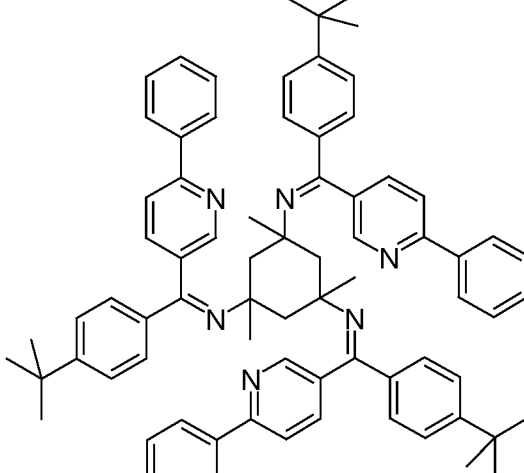
25

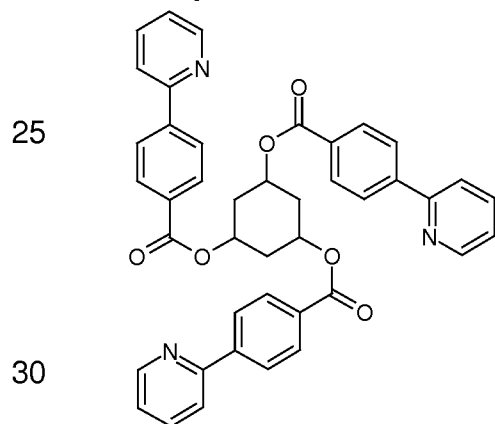
30

35

<p>L305</p>	<p>1094356-84-9 478978-03-9</p>		<p>55 %</p>
<p>L306</p>	<p>1401797-64-5 582312-14-9</p>		<p>57 %</p>
<p>L307</p>	<p>64869-17-6 582312-14-9</p>		<p>47 %</p>

- 115 -

5	L308	30091-51-1 478978-03-9		59 %
10 15 20	L309	1252578-97-4 478978-03-9		56 %

Beispiel L400:

35

Eine gut gerührte Lösung von 4.0 g (30 mmol) cis,cis-1,3,5-Cyclohexantriol [50409-12-6] in 100 ml Dichlormethan wird mit 28 ml Triethylamin und dann tropfenweise mit einer Lösung von 21.8 g [100 mmol] 4-(2-Pyridinyl)-benzoylchlorid [190850-37-4] in 100 ml Dichlormethan versetzt und 12 h

unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum, rührt den Rückstand mit 300 ml heißem Methanol aus, saugt vom Produkt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und kristallisiert abschließend aus Ethylacetat/Methanol um. Ausbeute: 14.0 g (21 mmol), 69 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

5

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden, wobei die Reinigung der Rohprodukte durch Kugelrohrdestillation, Umkristallisation oder Chromatographie erfolgen kann. Wird ein Gemisch aus Alkoholen, Aminen oder Säurechloriden eingesetzt, können neben den symmetrischen, durch chromatographische Trennung (CombiFlash Torrent, Fa. Axel Semrau GmbH&Co KG), auch Liganden mit verschiedenen zwei-zähligen Teilliganden erhalten werden.

10

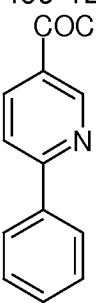
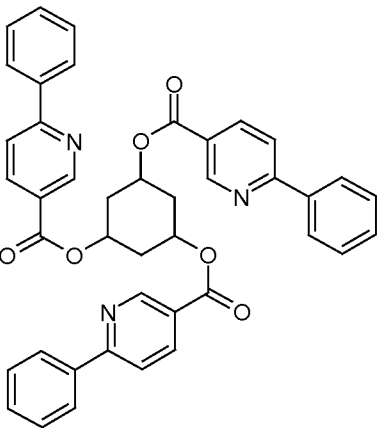
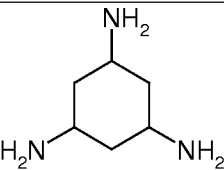
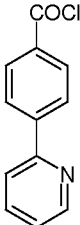
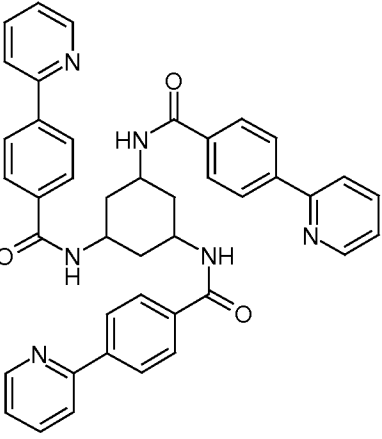
15

20

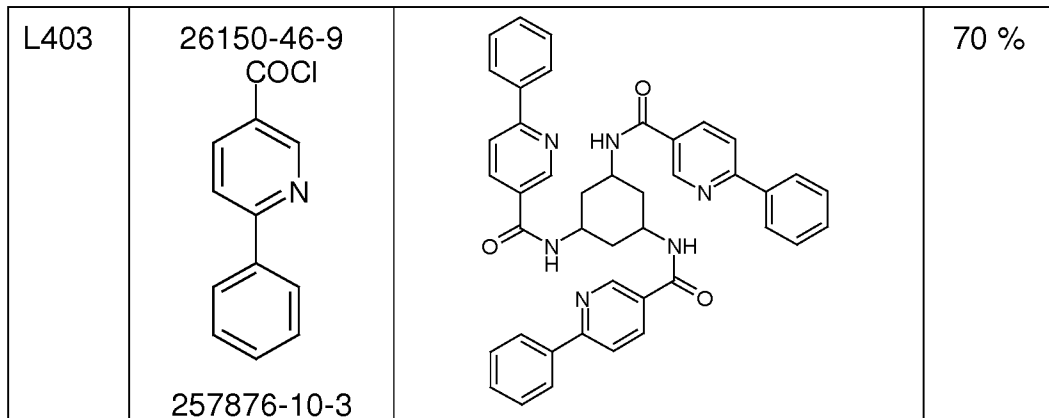
25

30

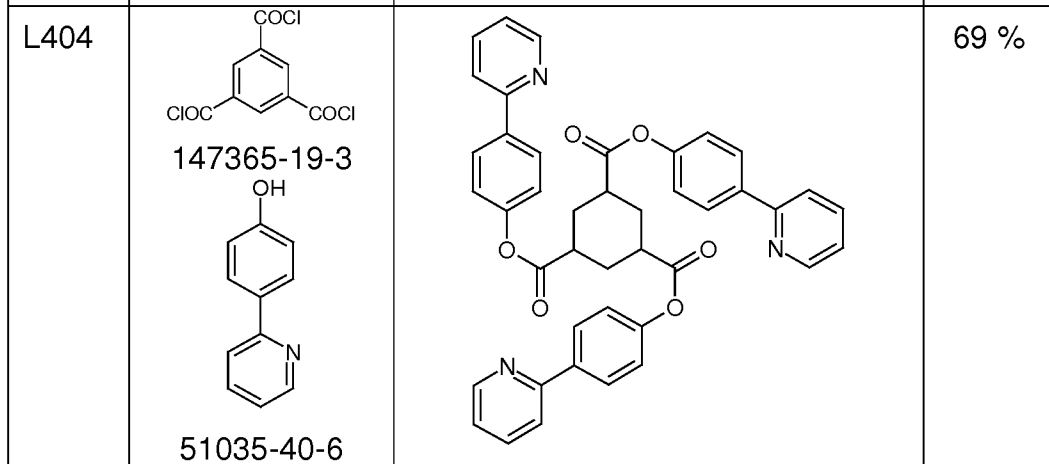
35

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
L401	<p>50409-12-6</p>  <p>257876-10-3</p>		75 %
L402	 <p>26150-46-9</p>  <p>190850-37-4</p>		68 %

5

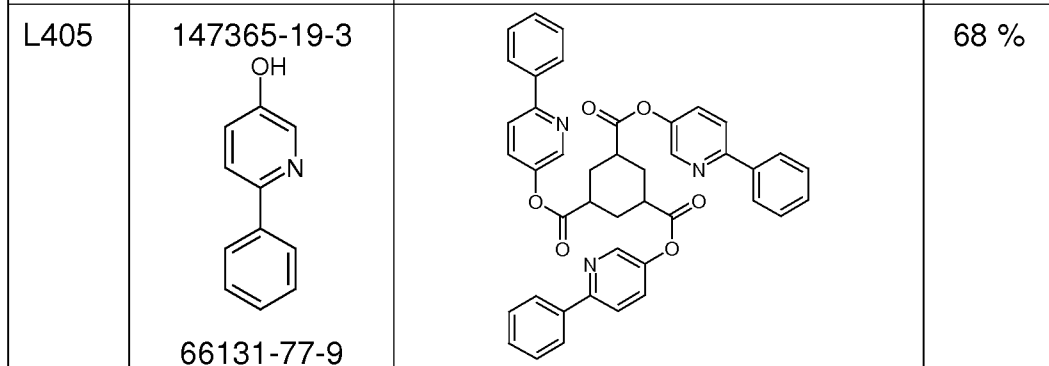


10



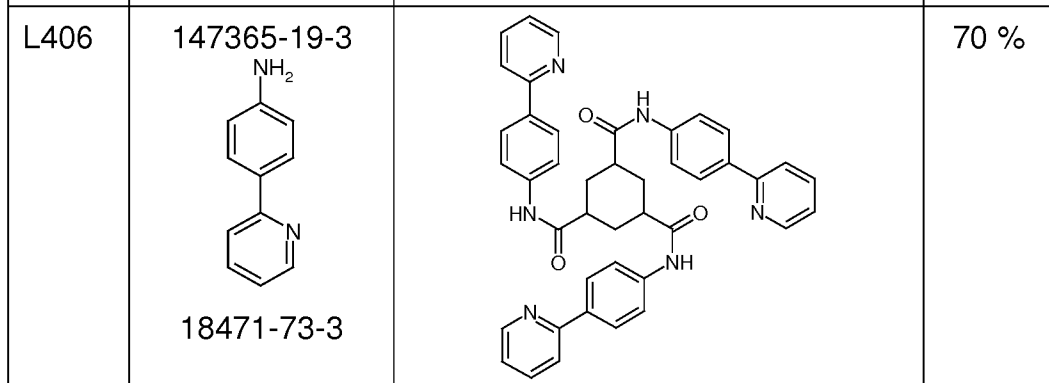
15

20



25

30



35

5

10

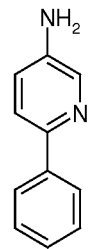
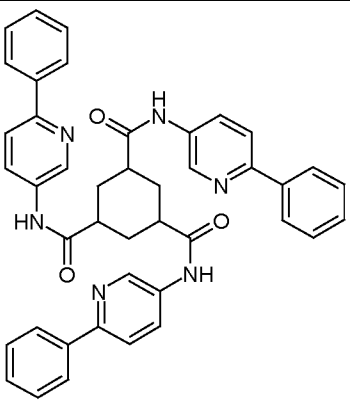
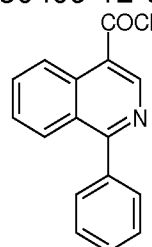
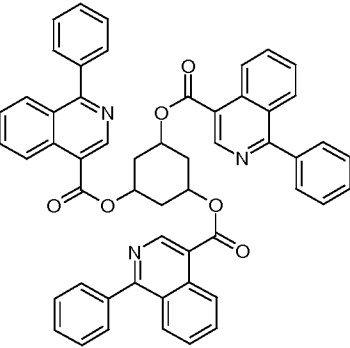
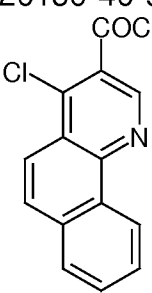
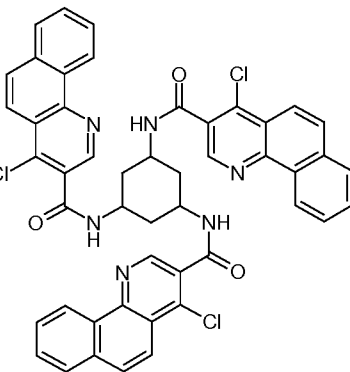
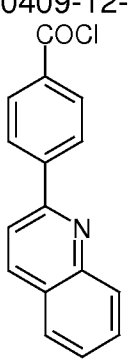
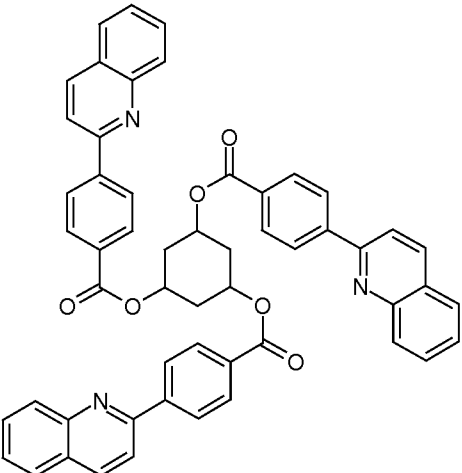
15

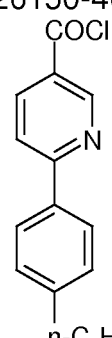
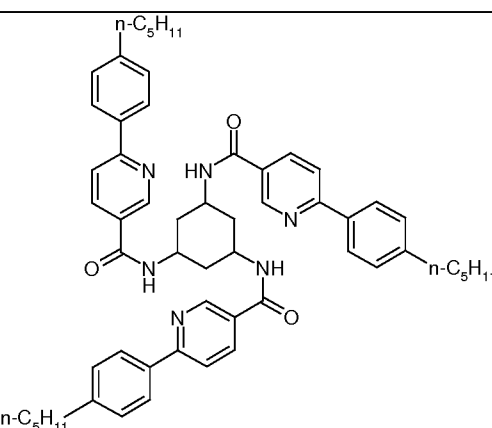
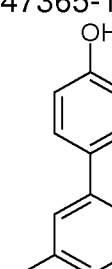
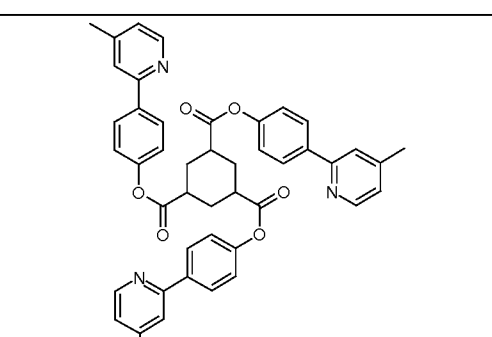
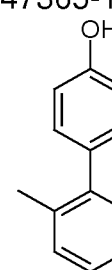
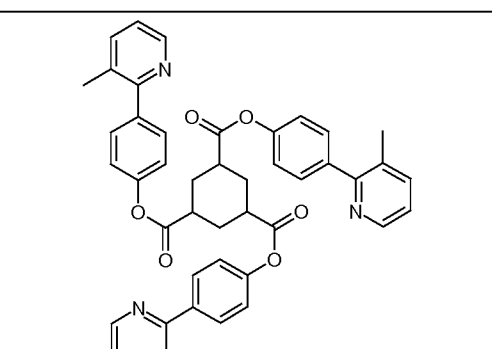
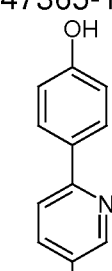
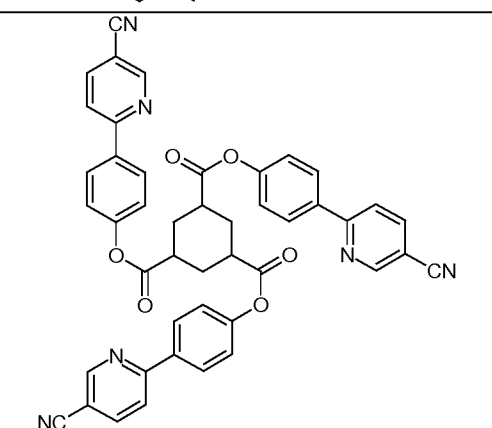
20

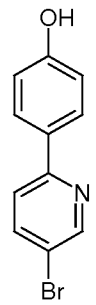
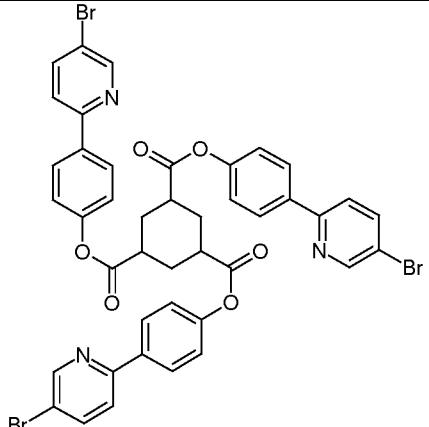
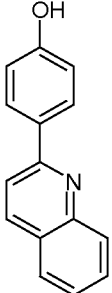
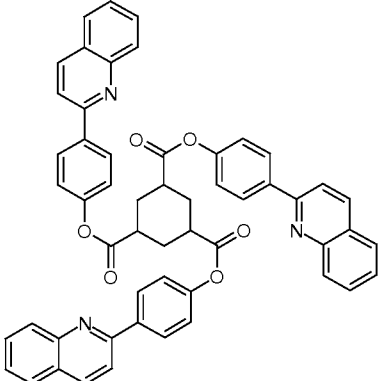
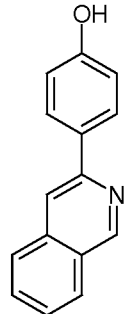
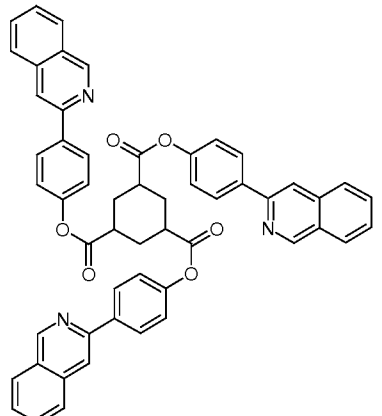
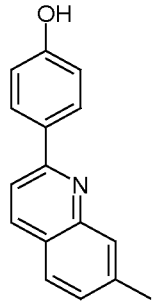
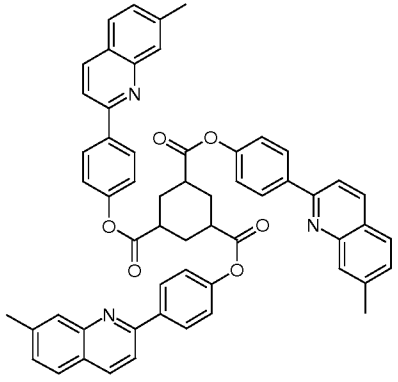
25

30

35

<p>L407</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>126370-67-0</p>		<p>77 %</p>
<p>L408</p>	<p>50409-12-6</p>  <p>90828-20-2</p>		<p>73%</p>
<p>L409</p>	<p>26150-46-9</p>  <p>37041-29-5</p>		<p>71 %</p>
<p>L410</p>	<p>50409-12-6</p>  <p>854167-98-9</p>		<p>73 %</p>

5	<p>L411</p> <p>26150-46-9</p>  <p>COCl</p> <p>n-C₅H₁₁</p> <p>111647-50-8</p>	 <p>n-C₅H₁₁</p> <p>n-C₅H₁₁</p> <p>n-C₅H₁₁</p>	<p>64 %</p>
10 15	<p>L412</p> <p>147365-19-3</p>  <p>OH</p> <p>53164-95-7</p>		<p>69 %</p>
20 25	<p>L413</p> <p>147365-19-3</p>  <p>OH</p> <p>371201-06-8</p>		<p>66 %</p>
30 35	<p>L414</p> <p>147365-19-3</p>  <p>OH</p> <p>149353-76-4</p>	 <p>CN</p> <p>CN</p> <p>CN</p>	<p>64 %</p>

5	<p>L415</p> <p>147365-19-3</p>  <p>1032825-10-7</p>		65 %
10 15	<p>L416</p> <p>147365-19-3</p>  <p>30696-03-8</p>		68 %
20 25	<p>L417</p> <p>147365-19-3</p>  <p>884500-88-3</p>		66 %
30 35	<p>L418</p> <p>147365-19-3</p>  <p>855839-55-3</p>		69 %

5

10

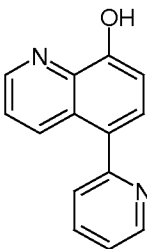
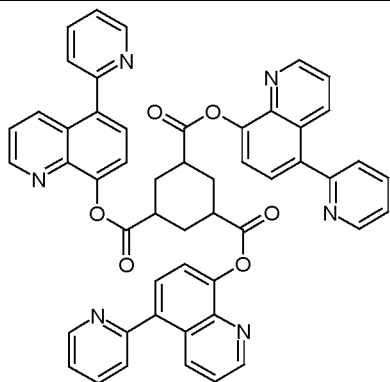
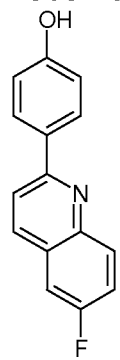
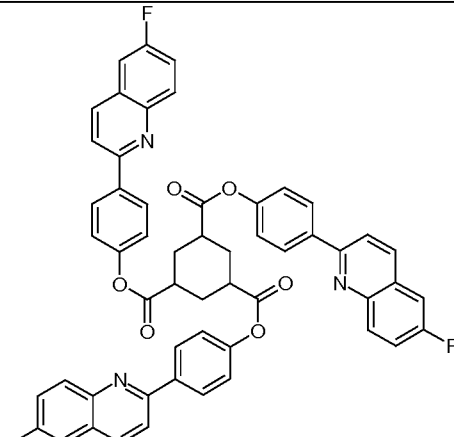
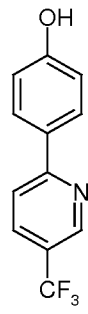
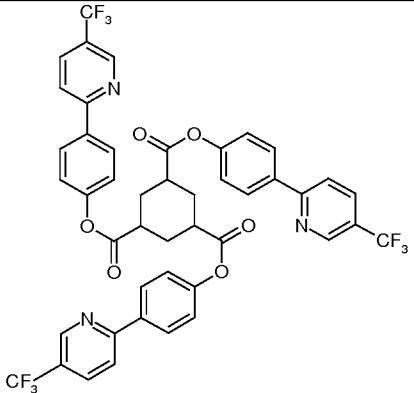
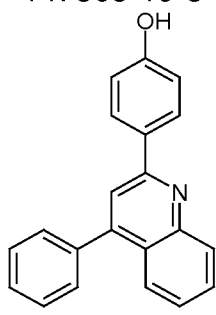
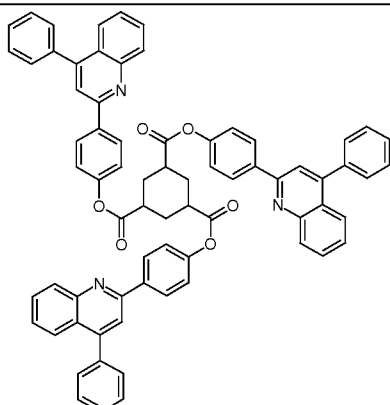
15

20

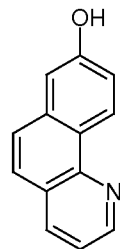
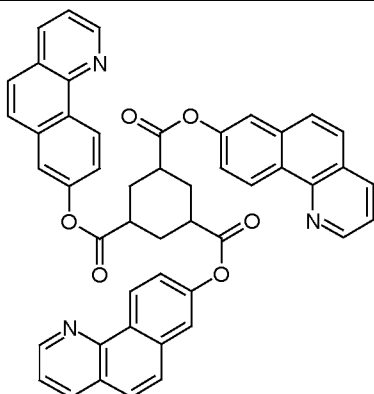
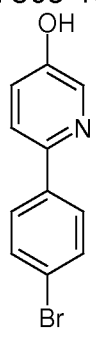
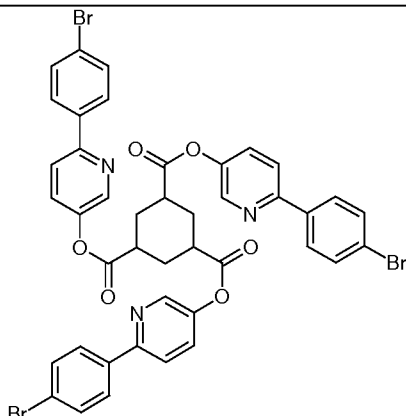
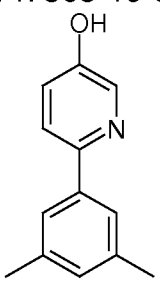
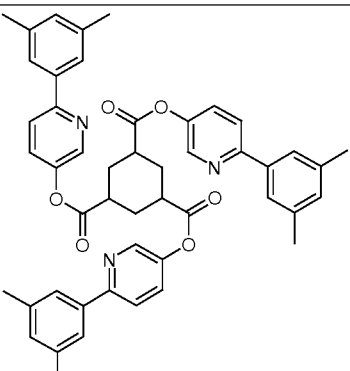
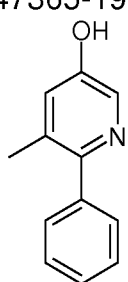
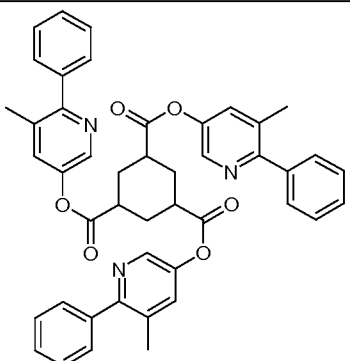
25

30

35

<p>L419</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>775344-00-8</p>		<p>68 %</p>
<p>L420</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>54231-47-9</p>		<p>70 %</p>
<p>L421</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>139218-75-0</p>		<p>59 %</p>
<p>L422</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1087269-19-9</p>		<p>63 %</p>

5

<p>L423</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>57442-05-4</p>		<p>70 %</p>
<p>L424</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>150595-78-1</p>		<p>65 %</p>
<p>L425</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1261970-83-5</p>		<p>67 %</p>
<p>L426</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>942134-44-3</p>		<p>68 %</p>

35

5

10

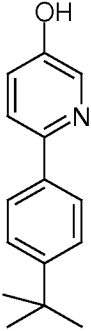
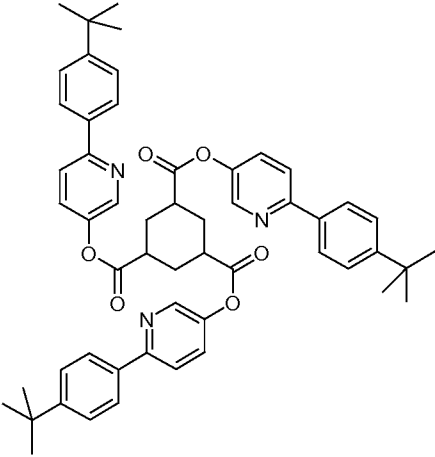
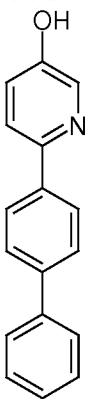
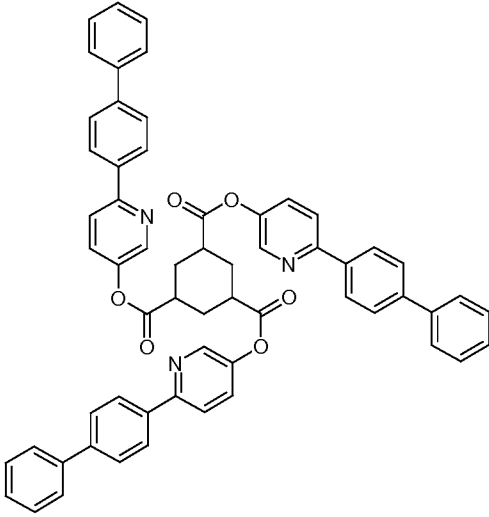
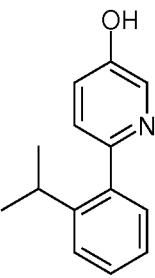
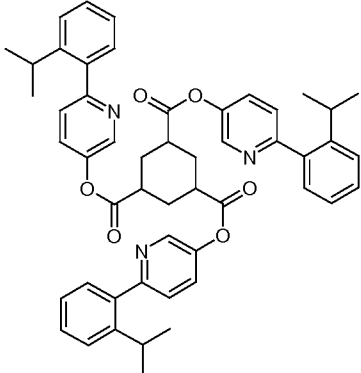
15

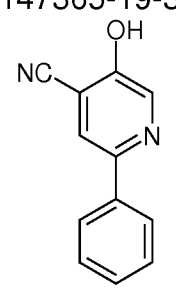
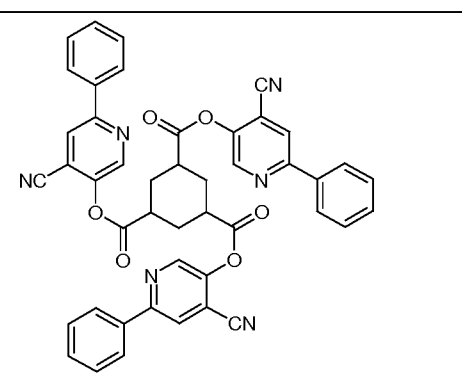
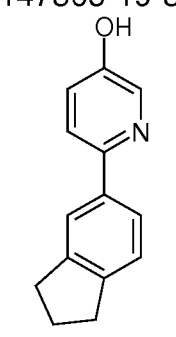
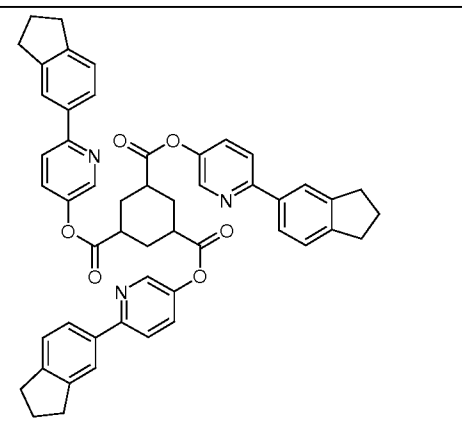
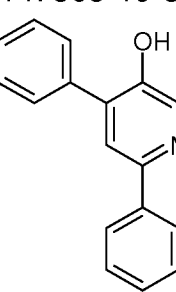
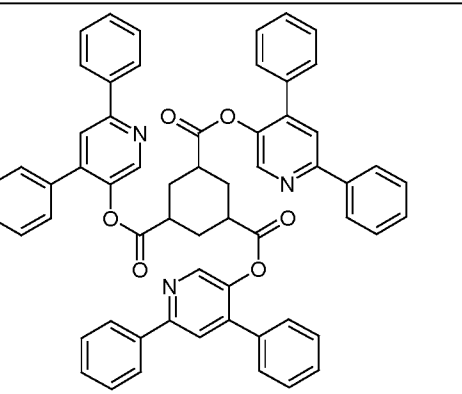
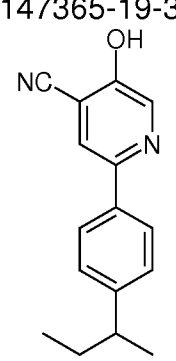
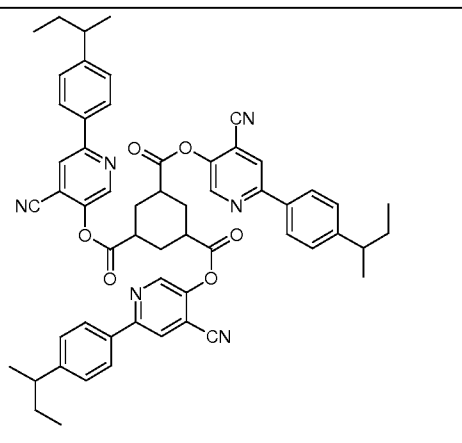
20

25

30

35

<p>L427</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>906101-30-2</p>		<p>65 %</p>
<p>L428</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1551357-67-5</p>		<p>71 %</p>
<p>L429</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1876770-00-1</p>		<p>53 %</p>

5	<p>L430</p> <p>147365-19-3</p>  <p>1903525-21-2</p>		68 %
10 15	<p>L431</p> <p>147365-19-3</p>  <p>1698352-04-3</p>		69 %
20	<p>L432</p> <p>147365-19-3</p>  <p>76570-31-5</p>		70 %
25 30	<p>L433</p> <p>147365-19-3</p>  <p>1894503-17-3</p>		58 %

5

10

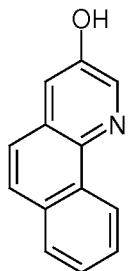
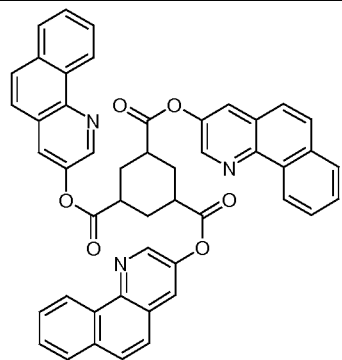
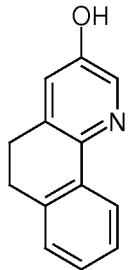
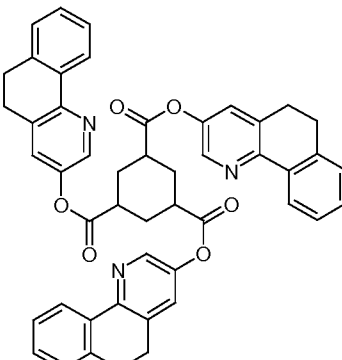
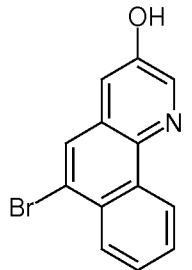
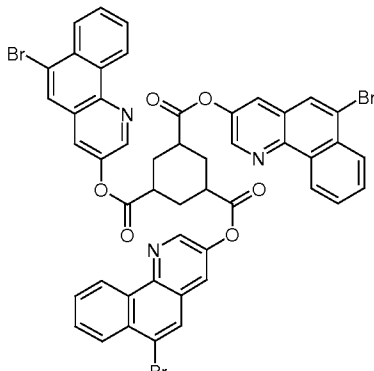
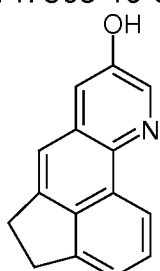
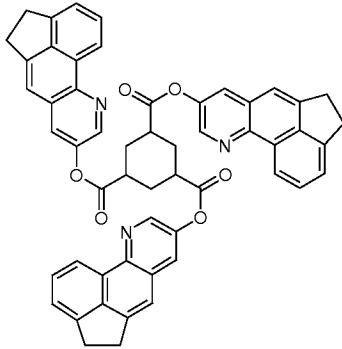
15

20

25

30

35

<p>L434</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>91804-13-6</p>		<p>68 %</p>
<p>L435</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>84731-41-9</p>		<p>69 %</p>
<p>L436</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1702400-65-4</p>		<p>67 %</p>
<p>L437</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>66404-96-4</p>		<p>65 %</p>

5

10

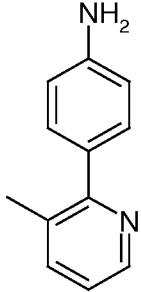
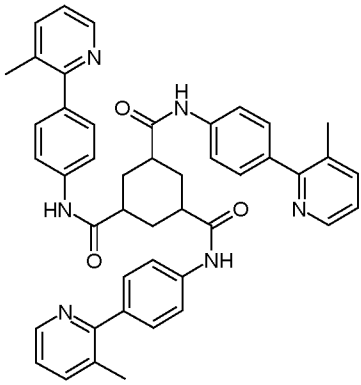
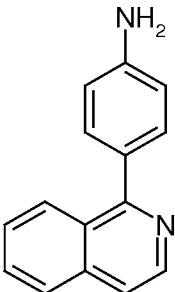
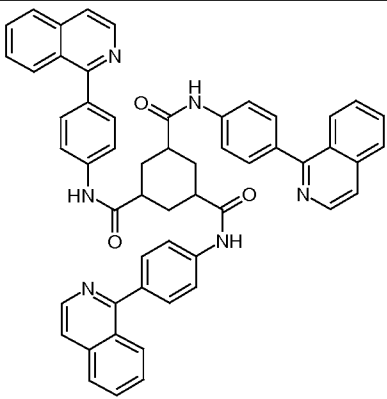
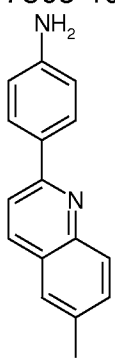
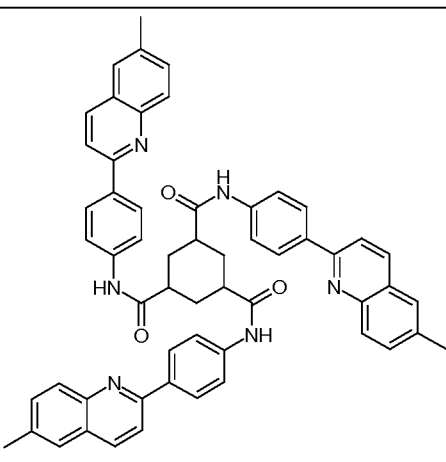
15

20

25

30

35

<p>L438</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>885955-74-8</p>		<p>73 %</p>
<p>L439</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>58992-84-0</p>		<p>79 %</p>
<p>L440</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1224953-47-2</p>		<p>73 %</p>

5

10

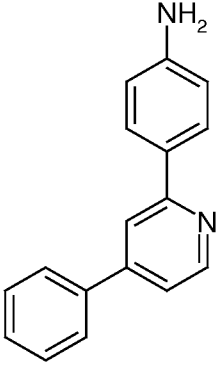
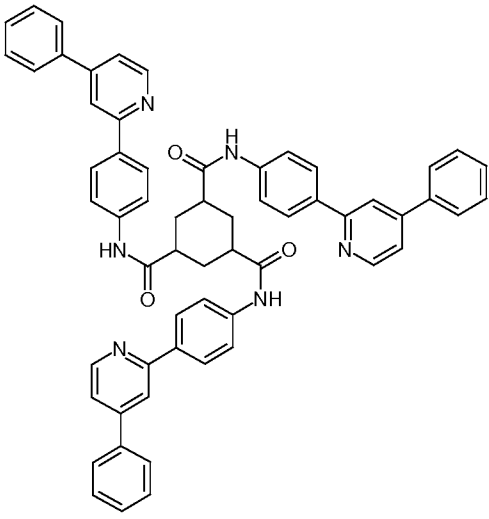
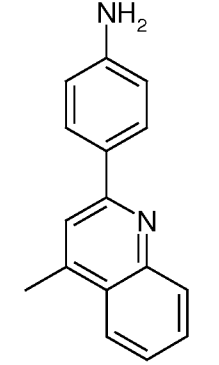
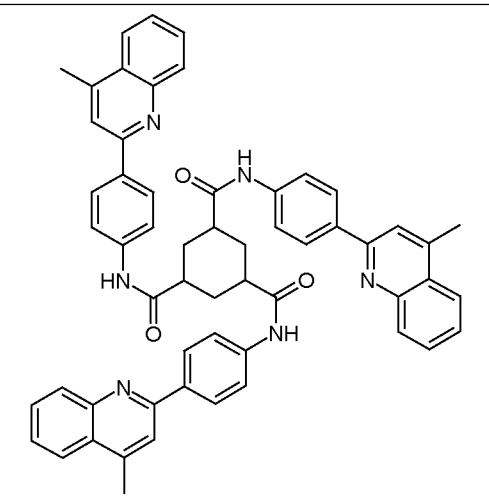
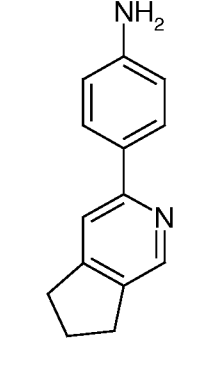
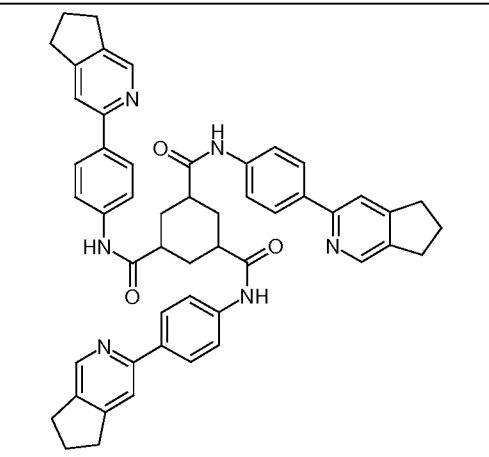
15

20

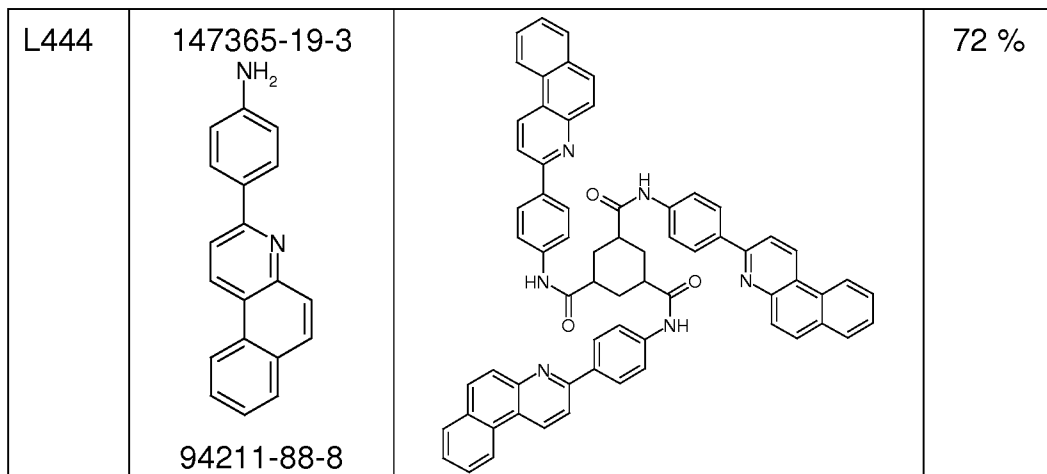
25

30

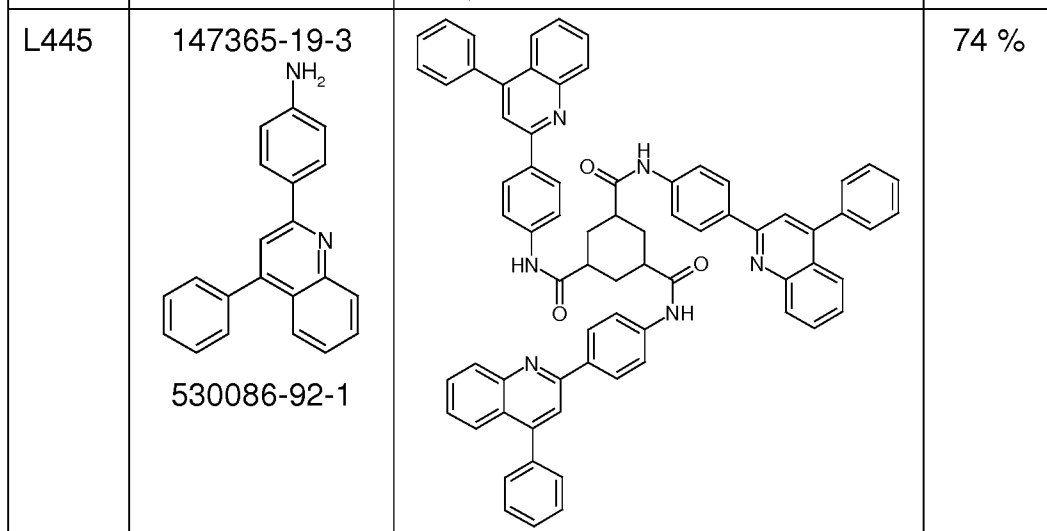
35

<p>L441</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1351665-31-0</p>		<p>70 %</p>
<p>L442</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>580-38-1</p>		<p>74 %</p>
<p>L443</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1798331-49-3</p>		<p>69 %</p>

5



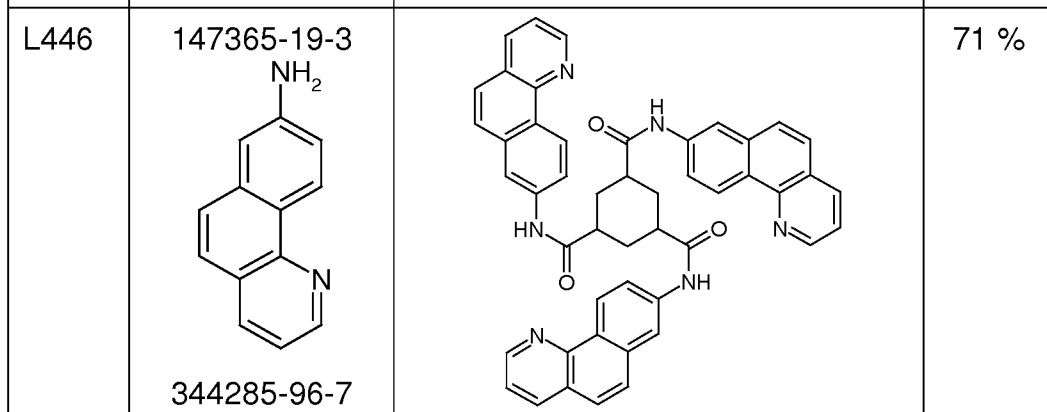
10



15

20

25



30

35

5

10

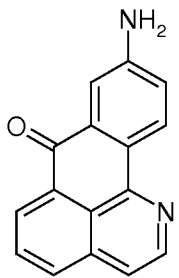
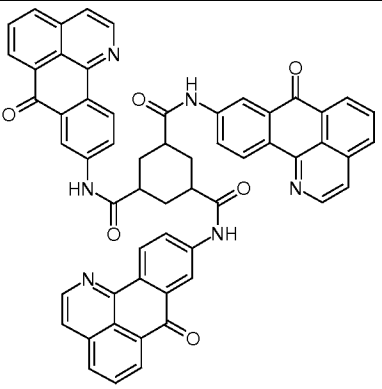
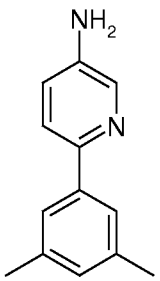
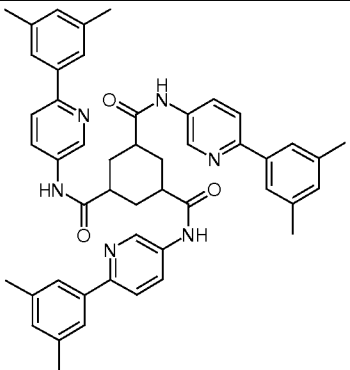
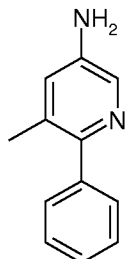
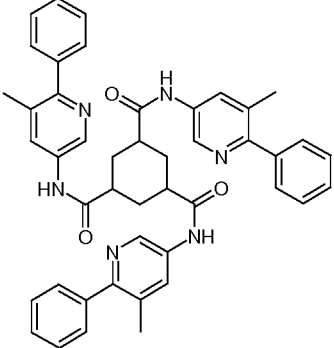
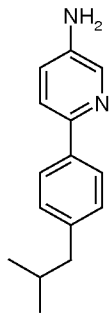
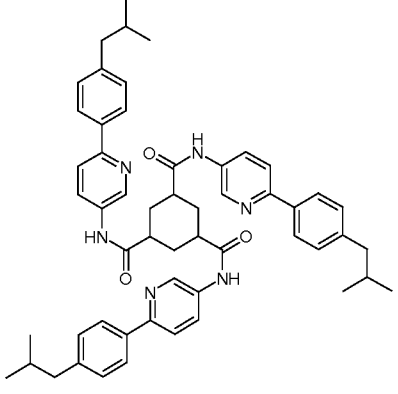
15

20

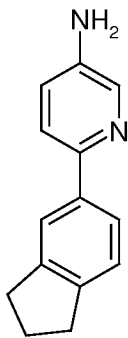
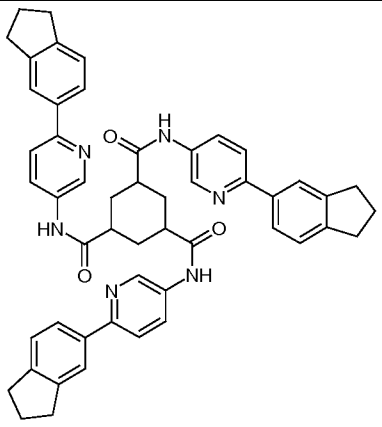
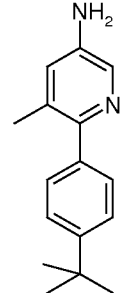
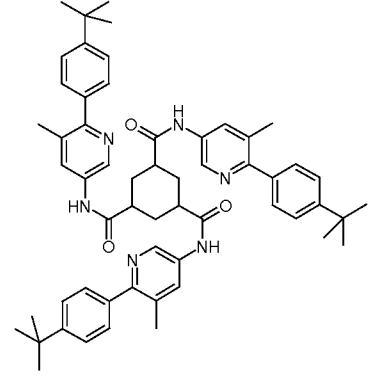
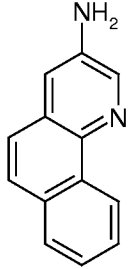
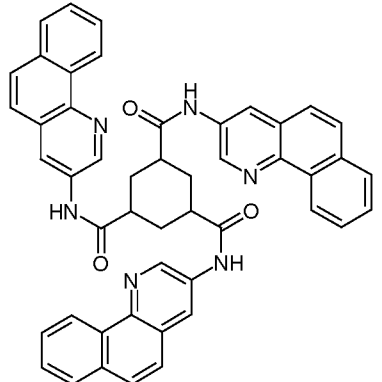
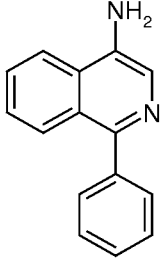
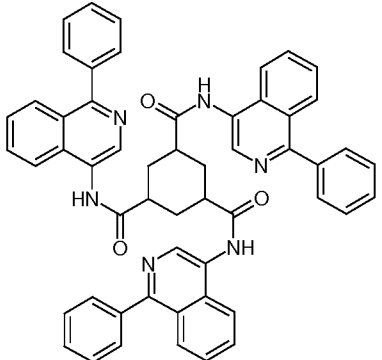
25

30

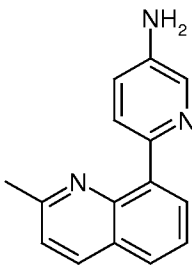
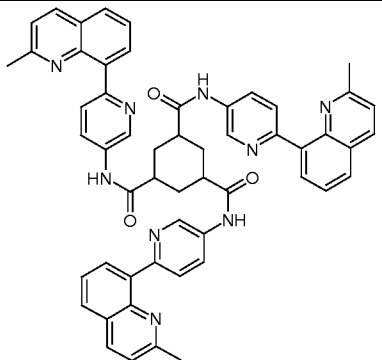
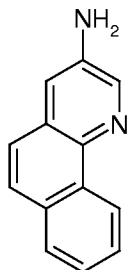
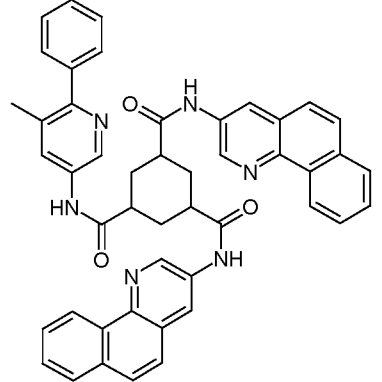
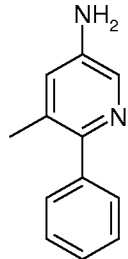
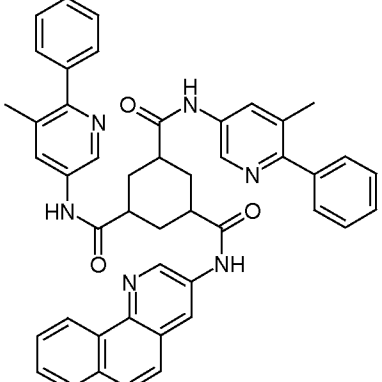
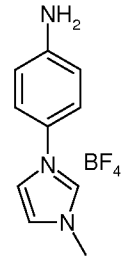
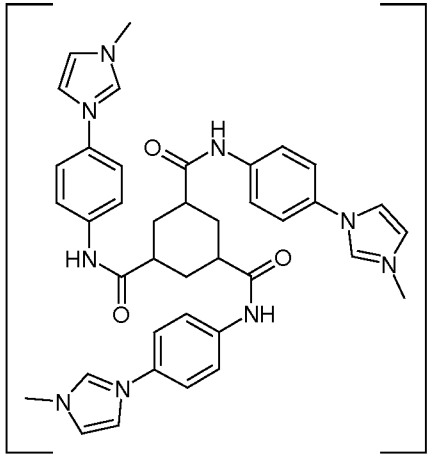
35

<p>L447</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>13102354-6</p>		<p>72 %</p>
<p>L448</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1159407-94-9</p>		<p>70 %</p>
<p>L449</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>126370-67-0</p>		<p>69 %</p>
<p>L450</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1554504-03-8</p>		<p>65 %</p>

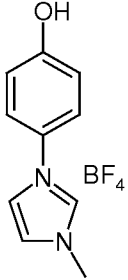
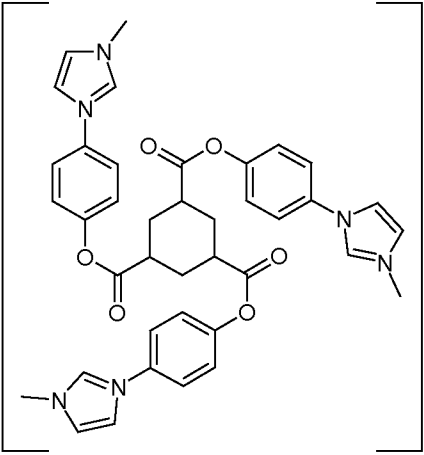
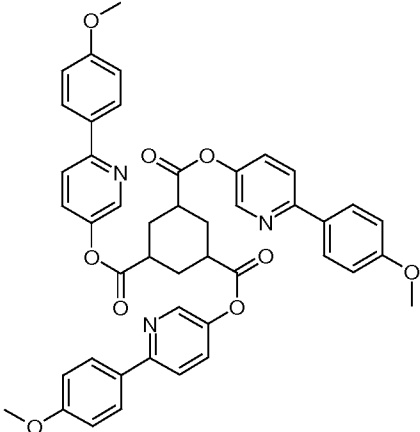
5

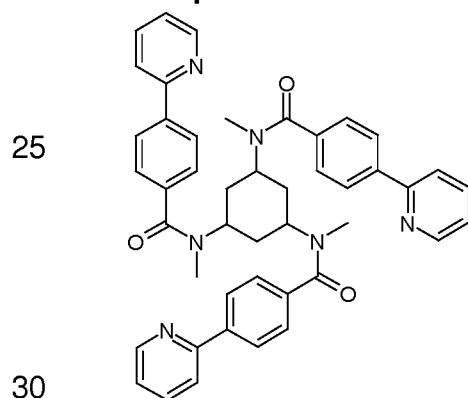
<p>L451</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1551869-82-9</p>		<p>71 %</p>
<p>L452</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1192165-48-2</p>		<p>67 %</p>
<p>L453</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>151585-47-6</p>		<p>70 %</p>
<p>L454</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>66728-99-2</p>		<p>67 %</p>

35

<p>5</p>	<p>L455</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1357166-67-6</p>		<p>74 %</p>
<p>10</p>	<p>L456</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>151585-47-6</p>		<p>19 %</p>
<p>15</p>	<p>L457</p>	 <p>126370-67-0</p>		<p>16 %</p>
<p>25</p>	<p>L458</p>	<p>147365-19-3</p>  <p>1870003-70-5 Zugabe als DMF-Lösung</p>	 <p>3BF₄</p>	<p>28 %</p>
<p>35</p>				

- 132 -

5 10	<p>L459</p> <p>147365-19-3</p>  <p>1870003-72-7 Zugabe als DMF-Lösung</p>	 <p>3BF₄</p>	33 %
15 20	<p>L460</p> <p>147365-19-3 1255636-82-8</p>		70 %

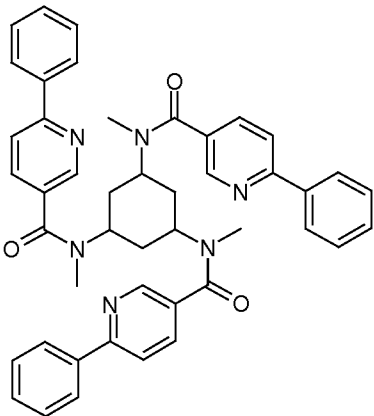
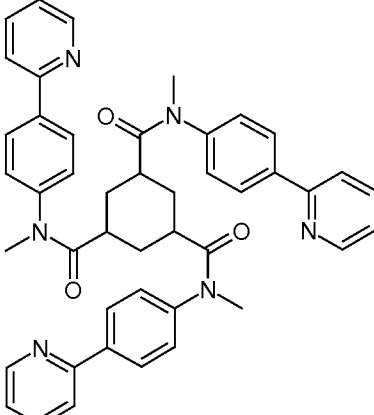
Beispiel L500:

35 Eine Suspension von 6.7 g (10 mmol) L402 in 150 ml Dimethylacetamid wird portionsweise mit 1.2 g (50 mmol) Natriumhydrid versetzt und 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man 2.1 ml (33 mmol) Methyljodid [74-88-4] zu und erwärmt für 16 h auf 60 °C. Man fügt tropfenweise 20 ml konz. Ammoniaklösung zu, rührt 30 min. nach, entfernt das Lösungsmittel

- 133 -

weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in 300 ml Dichlormethan auf, wäscht einmal mit 200 ml 5 Gew.-%igem Ammoniakwasser, zweimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Man entfernt das Dichlormethan im Vakuum und kristallisiert das Rohprodukt aus Ethylacetat/Methanol um. Ausbeute: 5.0 g (7.0 mmol), 70 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden, wobei anstelle von Methyljodid die angegebenen Elektrophile verwendet wird. Bei Verwendung sekundärer Alkylhalogenide wird 60 mmol NaH und 60 mmol des sekundären Alkylierungsmittels verwendet. Die Reinigung der Rohprodukte kann durch Kugelrohrdestillation, Umkristallisation oder Chromatographie erfolgen.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
L501	L403 74-88-4		72 %
L502	L406 74-88-4		76 %

5

10

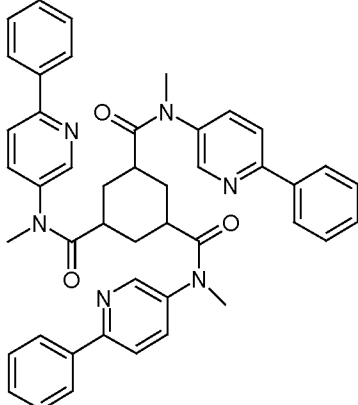
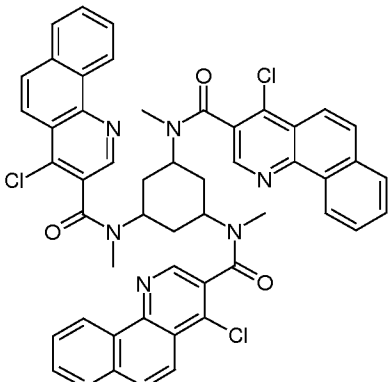
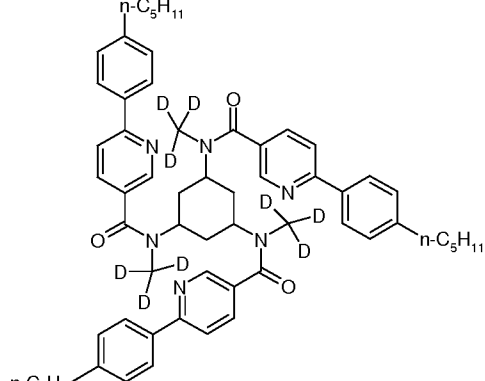
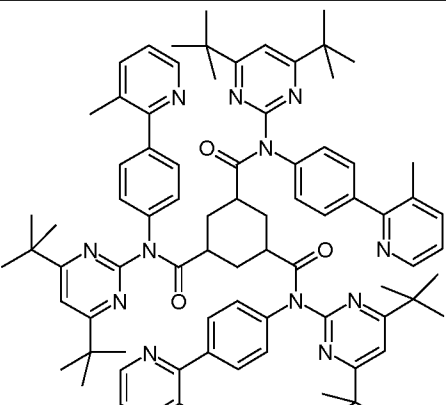
15

20

25

30

35

<p>L503</p>	<p>L407 74-88-4</p>		<p>71 %</p>
<p>L504</p>	<p>L409 74-88-4</p>		<p>68 %</p>
<p>L505</p>	<p>L411 865-50-9</p>		<p>66 %</p>
<p>L506</p>	<p>L438 71162-19-1</p>		<p>39 %</p>

5

10

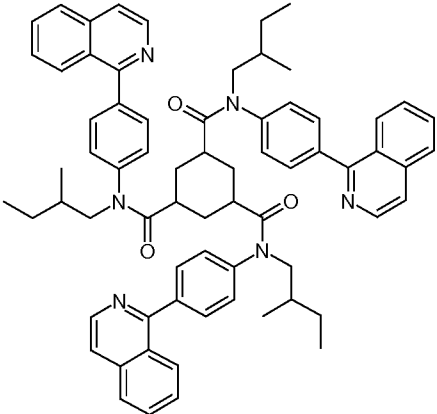
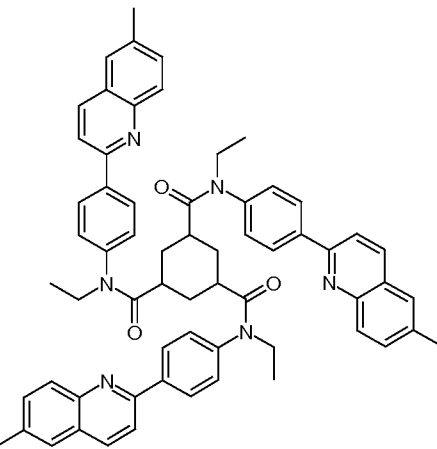
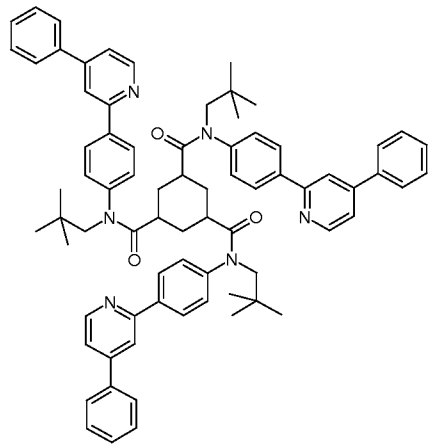
15

20

25

30

35

<p>L507</p>	<p>L439 29394-58-9</p>		<p>59 %</p>
<p>L508</p>	<p>L440 75-03-6</p>		<p>70 %</p>
<p>L509</p>	<p>L441 15501-33-4</p>		<p>71 %</p>

5

10

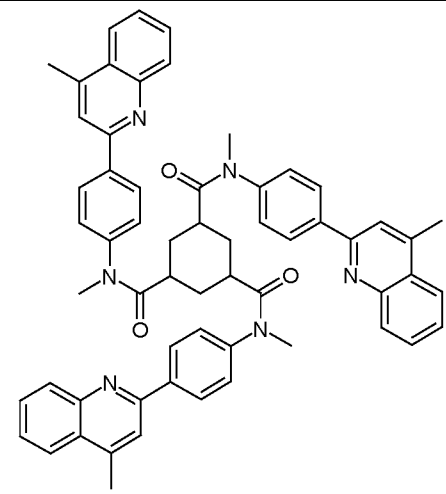
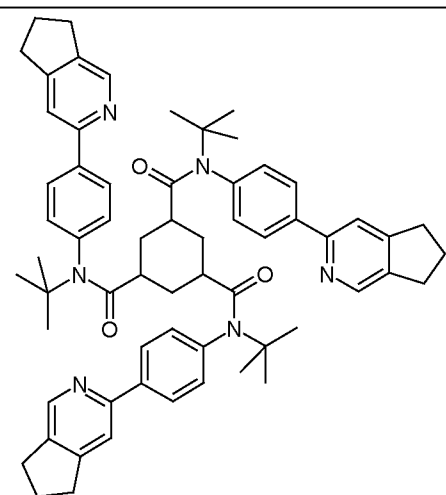
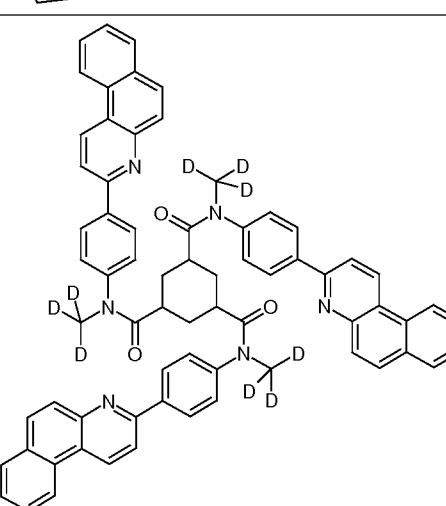
15

20

25

30

35

<p>L510</p>	<p>L442 74-88-4 24424-99-5</p>		<p>73 %</p>
<p>L511</p>	<p>L443 24424-99-5</p>		<p>69 %</p>
<p>L512</p>	<p>L444 865-50-9</p>		<p>68 %</p>

5

10

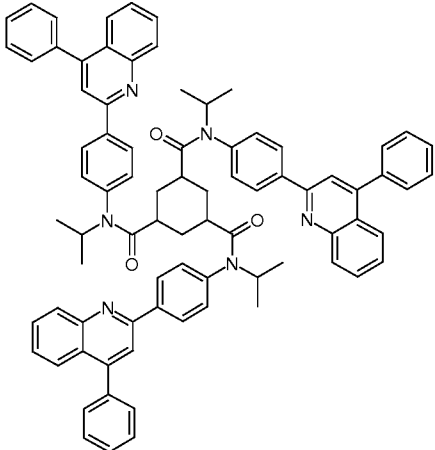
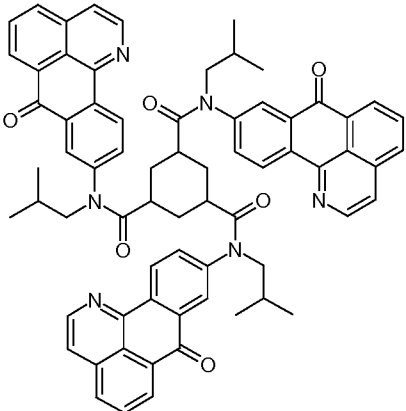
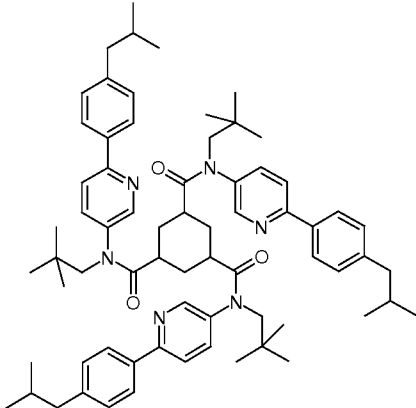
15

20

25

30

35

<p>L513</p>	<p>L445 75-26-3</p>		<p>42 %</p>
<p>L514</p>	<p>L447 513-38-2</p>		<p>65 %</p>
<p>L515</p>	<p>L450 15501-33-4</p>		<p>63 %</p>

5

10

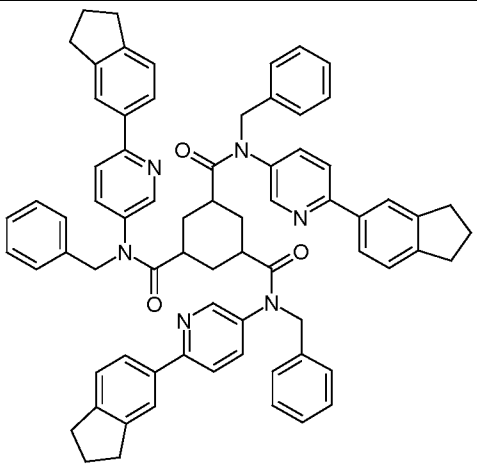
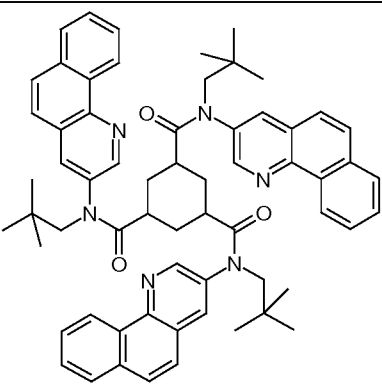
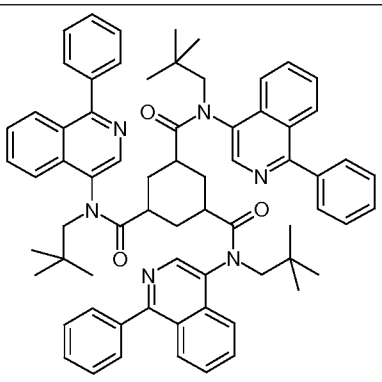
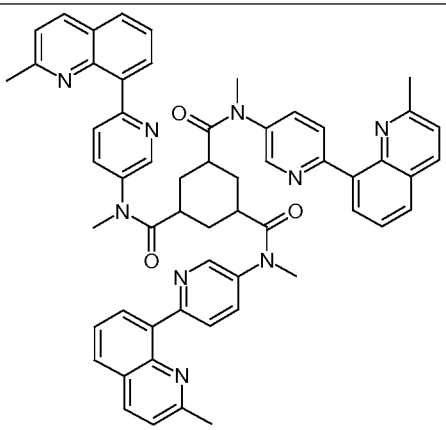
15

20

25

30

35

<p>L516</p>	<p>L451 620-05-3</p>		<p>70 %</p>
<p>L517</p>	<p>L453 15501-33-4</p>		<p>61 %</p>
<p>L518</p>	<p>L454 15501-33-4</p>		<p>68 %</p>
<p>L519</p>	<p>L455 74-88-4</p>		<p>61 %</p>

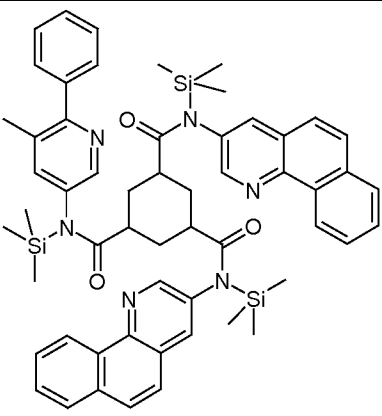
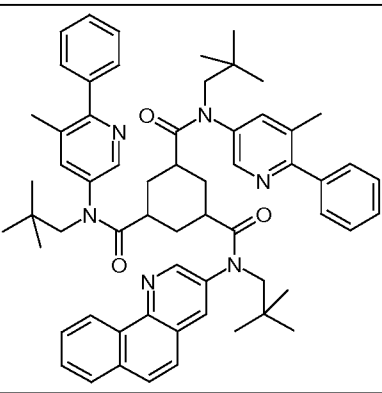
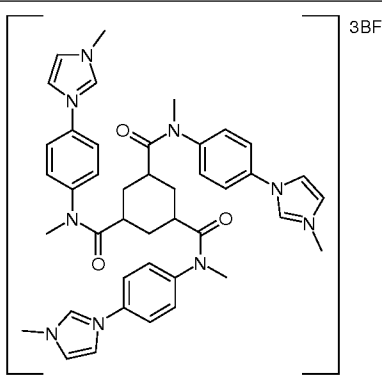
5

10

15

20

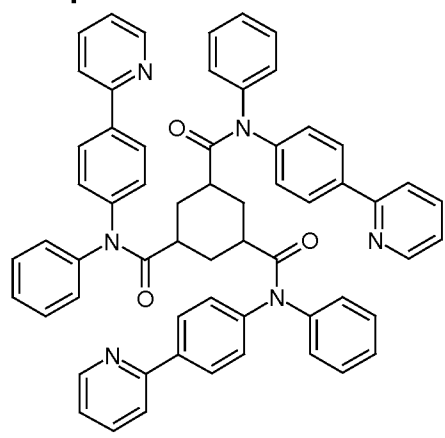
25

<p>L520</p>	<p>L456 75-77-4</p>		<p>41%</p>
<p>L521</p>	<p>L457 15501-33-4</p>		<p>72 %</p>
<p>L522</p>	<p>L458 74-88-4 Base Cs₂CO₃ Lösungsmittel Aceton</p>		<p>40 %</p>

Beispiel L600:

30

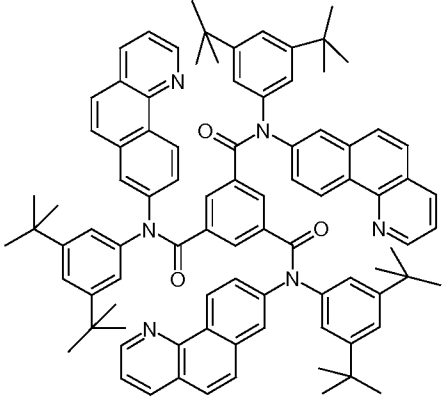
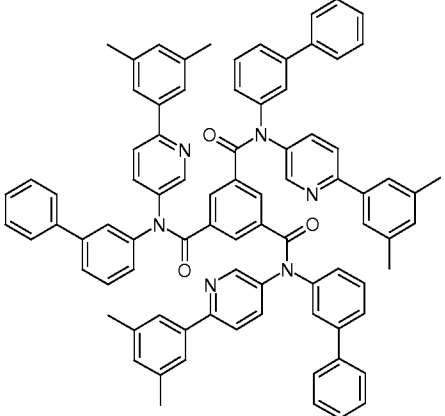
35



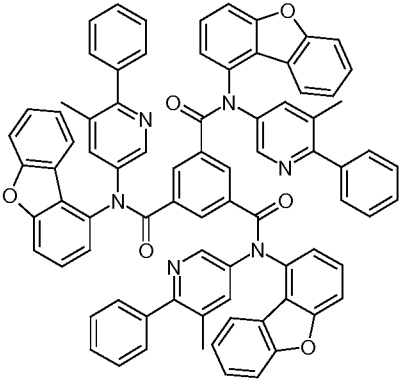
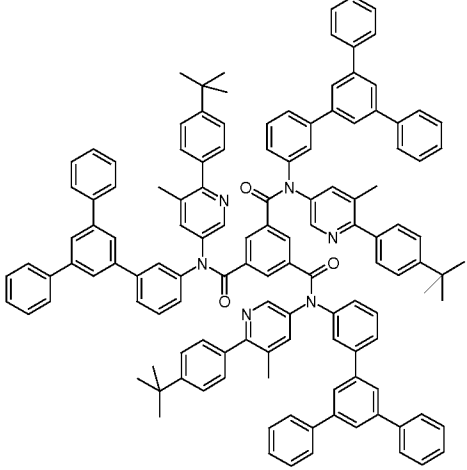
- 140 -

Ein Gemisch aus 6.7 g (10 mmol) L406, 4.5 ml (40 mmol) Iodbenzol [591-50-4], 12.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat, 292 mg (1.5 mmol) Kupfer(I)-iodid, 553 mg (3 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion [1118-71-4], 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 150 ml o-Xylol wird 24 h auf 130 °C erhitzt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, filtriert von den Salzen über ein vorgeschlammtes Celite-Bett ab, wäscht das Filtrat dreimal mit 100 ml 5 Gew.-%iger Ammoniak-Lösung und einmal mit 100 ml Wasser und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.5 g (7.2 mmol), 72 %. Reinheit: ca. 97 % n. ¹H-NMR.

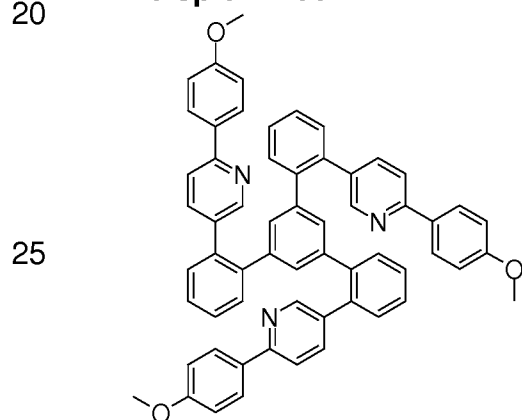
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden. Die Reinigung der Rohprodukte kann durch Kugelrohrdestillation, Umkristallisation oder Chromatographie erfolgen kann.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
L601	L446 37055-53-1		51 %
L602	L448 20442-79-9		56 %

- 141 -

5	L603	L449 857784-97-5		33 %
10 15	L604	L452 1643766-87-3		61 %

20 **Beispiel L700:**



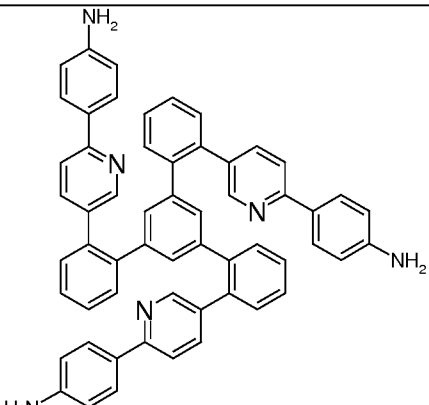
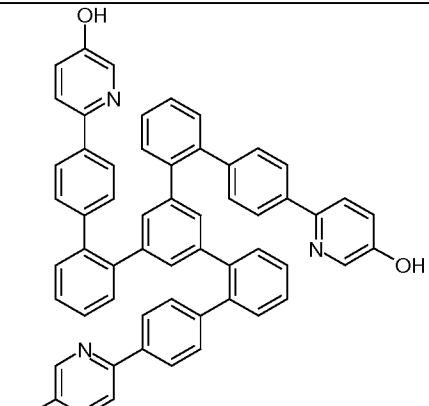
30 Ein gut gerührtes Gemisch aus 16.3 g (30 mmol) 1,3,5-Tris(2-brom-phenyl)benzol [380626-56-2], 31.1 g (100 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin [1374263-53-2], 42.5 g (200 mol) Trikaliumphosphat, 534 mg (1.3 mmol) SPhos [657408-07-6], 224 mg (1.0 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach

35 Erkalten, trennt man die wässrige Phase ab und engt die organische

- 142 -

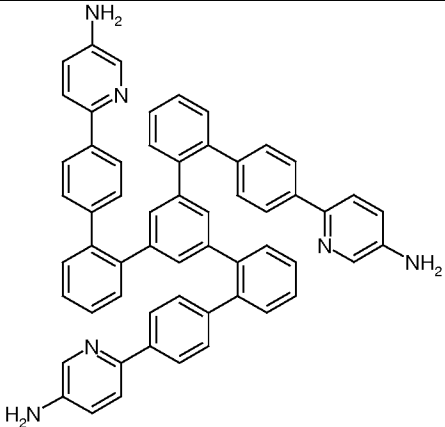
Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum in 300 ml Ethylacetat auf und filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen auf 100 ml wird die warme Lösung unter sehr gutem Rühren tropfenweise mit 300 ml Methanol versetzt, wobei ein beiger Feststoff auskristallisiert. Der Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 20.5 g (24 mmol), 80 %. Reinheit: ca. 95 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
L701	S300		54 %
L702	S301		57 %

30

35

L703	S302		49 %
------	------	--	------

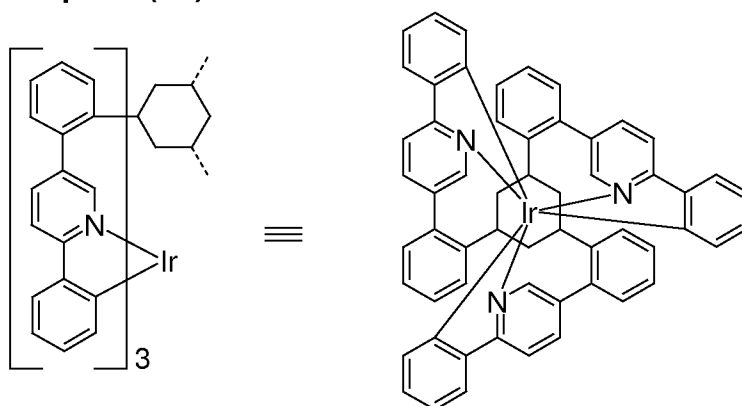
5

10

3. Darstellung der Metallkomplexe:

Beispiel Ir(L1):

15



20

25

30

35

Ein Gemisch aus 7.72 g (10 mmol) des Liganden L1, 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 100 g Hydrochinon [123-31-9] werden 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 Thermo-
element 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

- 144 -

250 – 260 °C, gemessen am Pt-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. Man lässt die Reaktionsmischung auf 190 °C abkühlen, tropft

5 50 ml Ethylenglykol zu, lässt auf ca. 70 °C abkühlen und tropft dann 250 ml Methanol zu. Nach Erkalten wird die so erhaltene beige Suspension über eine Umkehrfritte filtriert, der beige Feststoff wird dreimal mit 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: quantitativ. Der so erhaltene Feststoff wird in 1000 ml Dichlormethan

10 gelöst und über ca. 800 g mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten, am Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zugetropft wird.

15 Nach Absaugen, Waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung des gelben Produkts durch fünfmalige kontinuierliche Heißextraktion mit DCM (Vorlagemenge jeweils ca. 150 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Ausbeute: 7.03 g

20 (7.3 mmol), 73 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand	Produkt	Aus-
25		Reaktionszeit* Reaktionstemperatur* Extraktionsmittel*	beute

30

35

- 145 -

5

10

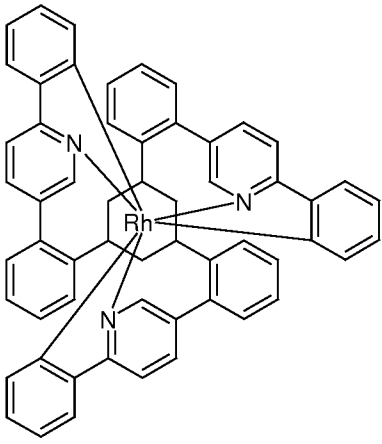
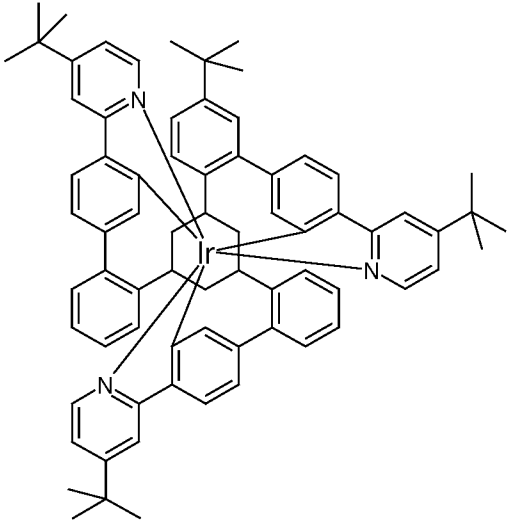
15

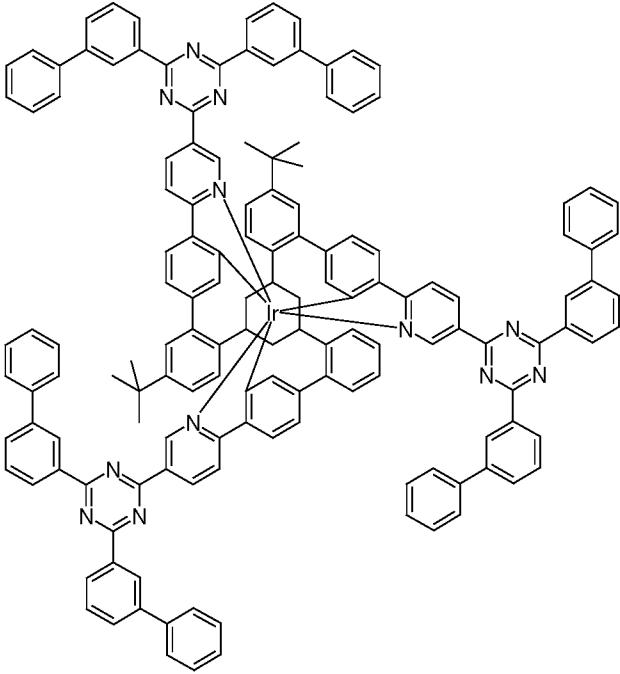
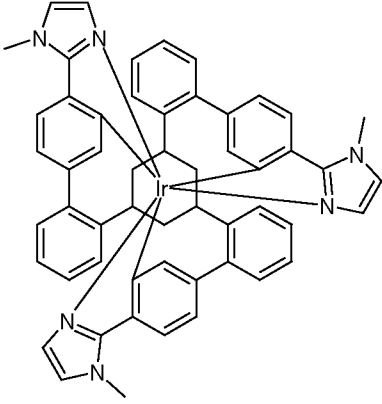
20

25

30

35

Rh(L1)	L1	 <p style="text-align: center;">Rh(L1) Verwendung von Rh(acac)₃ [14284-92-5]</p>	36 %
Ir(L2)	L2	<p style="text-align: center;">Ir(L2) Acetonitril</p>	57 %
Ir(L3)	L3	 <p style="text-align: center;">Ir(L3) Ethylacetat</p>	54 %
Ir(L4)	L4	<p style="text-align: center;">Ir(L4) Butylacetat</p>	59 %
Ir(L5)	L5	<p style="text-align: center;">Ir(L5) Toluol</p>	60 %
Ir(L6)	L6	<p style="text-align: center;">Ir(L6) Toluol</p>	61 %

5 10 15	Ir(L7)	L7	 <p data-bbox="911 981 1002 1059">Ir(L7) Toluol</p>	57 %
	Ir(L8)	L8	<p data-bbox="911 1077 1002 1155">Ir(L8) Toluol</p>	27 %
20 25	Ir(L9)	L9	 <p data-bbox="874 1592 1038 1671">Ir(L9) Butylacetat</p>	63 %
30	Ir(L10)	L10	<p data-bbox="906 1688 1007 1767">Ir(L10) o-Xylol</p>	65 %
	Ir(L11)	L11	<p data-bbox="874 1785 1038 1863">Ir(L11) 265 °C / 2 h</p>	53 %
	Ir(L12)	L12	<p data-bbox="874 1881 1038 1960">Ir(L12) 265 °C / 2 h</p>	57 %
35	Ir(L13)	L13	<p data-bbox="911 1977 1002 2007">Ir(L13)</p>	51 %

5

10

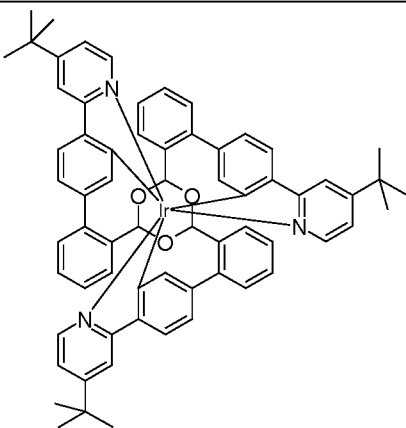
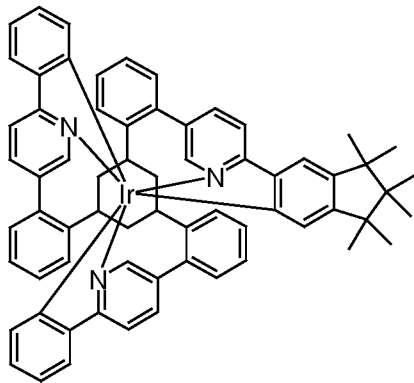
15

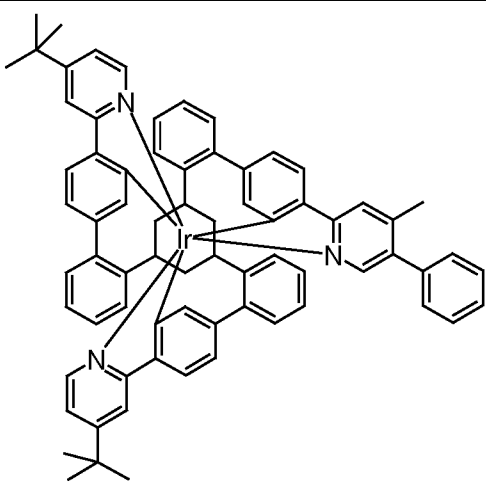
20

25

30

35

		Toluol	
Ir(L14)	L14	Ir(L14) Toluol	39 %
Ir(L15)	L15	 <p>Ir(L15)</p>	24 %
Ir(L100)	L100	 <p>Ir(L100)</p>	57 %
Ir(L101)	L101	Ir(L101) DCM	62 %
Ir(L102)	L102	Ir(L102) DCM	65 %

5	Ir(L103)	L103		61 %
10			Ir(L103)	
	Ir(L104)	L104	Ir(L104)	58 %
	Ir(L105)	L105	Ir(L105)	61 %
	Ir(L106)	L106	Ir(L106)	65 %
15	Ir(L107)	L107	Ir(L107)	65 %
	Ir(L108)	L108	Ir(L108)	57 %
			o-Xylol	
	Ir(L109)	L109	Ir(L109)	70 %
	Ir(L110)	L110	Ir(L110)	63 %
20	Ir(L111)	L111	Ir(L111)	60 %
	Ir(L112)	L112	Ir(L112)	62 %
	Ir(L113)	L113	Ir(L113)	66 %
	Ir(L114)	L114	Ir(L114)	58 %
	Ir(L115)	L115	Ir(L115)	55 %
25			o-Xylol	
	Ir(L116)	L116	Ir(L116)	60 %
	Ir(L117)	L117	Ir(L117)	69 %
	Ir(L118)	L118	Ir(L118)	55 %
			o-Xylol	
30	Ir(L119)	L119	Ir(L119)	
	Ir(L120)	L120	Ir(L120)	61 %
	Ir(L121)	L121	Ir(L121)	54 %
			DCM	
35	Ir(L122)	L122	Ir(L122)	56 %
			DCM	

5

10

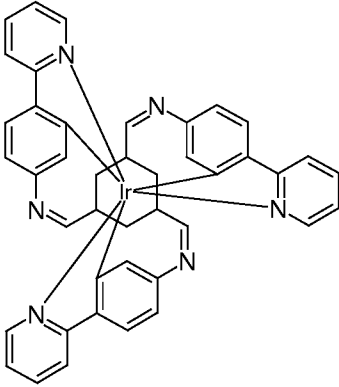
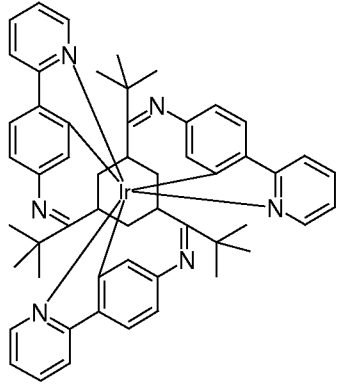
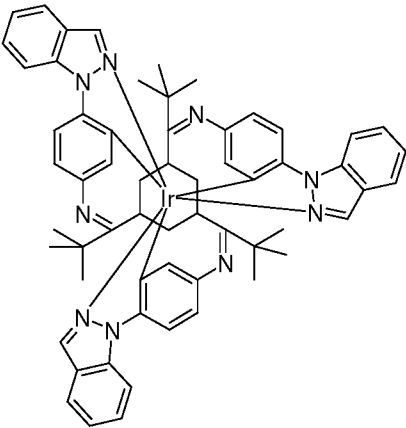
15

20

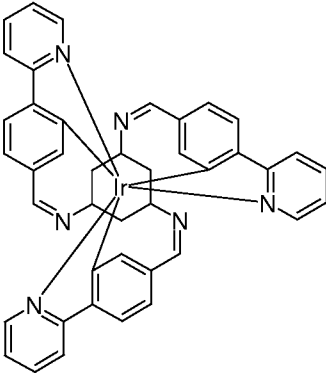
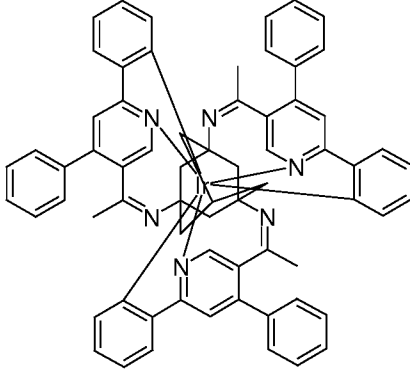
25

30

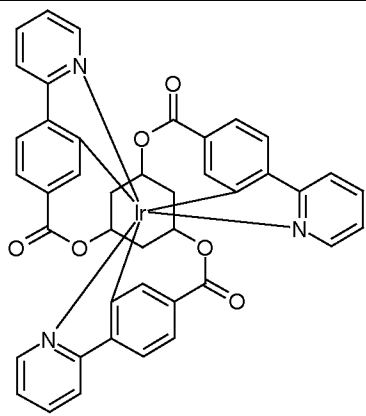
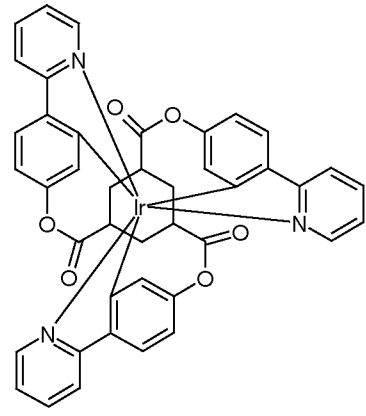
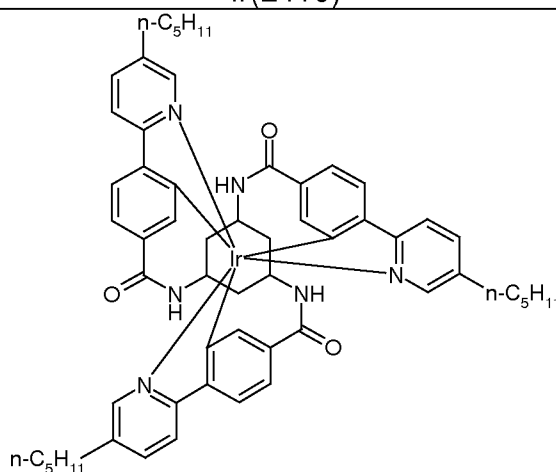
35

Ir(L123)	L123	Ir(L123)	70 %
Ir(L124)	L124	Ir(L124)	67 %
Ir(L200)	L200	 <p>Ir(L200) DCM</p>	23 %
Ir(L201)	L201	 <p>Ir(L201)</p>	34 %
Ir(L202)	L202	Ir(L202)	37 %
Ir(L203)	L203	Ir(L203)	35 %
Ir(L204)	L204	Ir(L204)	28 %
Ir(L205)	L205	Ir(L205)	40 %
Ir(L206)	L206	 <p>Ir(L206)</p>	29 %

- 150 -

	Ir(L207)	L207	Ir(L207)	33 %
	Ir(L208)	L208	Ir(L208)	36 %
	Ir(L209)	L209	Ir(L209)	29 %
	Ir(L210)	L210	Ir(L210)	32 %
	Ir(L211)	L211	Ir(L211)	39 %
5	Ir(L300)	L300	 Ir(L300)	27 %
	Ir(L301)	L301	Ir(L301)	35 %
15	Ir(L302)	L302	Ir(L302)	14 %
	Ir(L303)	L303	Ir(L303)	28 %
	Ir(L304)	L304	Ir(L304)	38 %
	Ir(L305)	L305	Ir(L305)	35 %
20	Ir(L306)	L306	 Ir(L306)	38 %
	Ir(L307)	L307	Ir(L307)	24 %
			265 °C / 2h	
30	Ir(L308)	L308	Ir(L308)	33 %
	Ir(L309)	L309	Ir(L309)	31 %

35

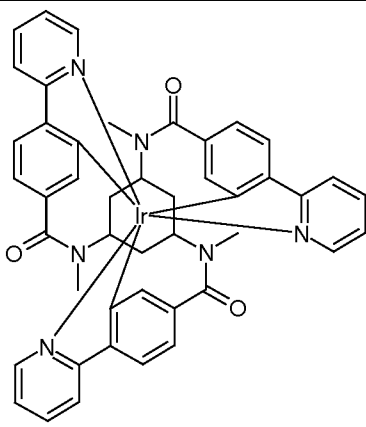
5	Ir(L400)	L400	 <p style="text-align: center;">Ir(L400)</p>	33 %
10	Ir(L401)	IrL401	Ir(L401)	29 %
15	Ir(L404)	IrL404	 <p style="text-align: center;">Ir(L404)</p>	31 %
20	Ir(L405)	IrL405	Ir(L405)	30 %
25	Ir(L408)	IrL408	Ir(L408)	28 %
30	Ir(L410)	IrL410	Ir(L410)	23 %
35	Ir(L411)	IrL411	 <p style="text-align: center;">Ir(L411) Benzoessäuremethylester</p>	13 %

- 152 -

	Ir(L412)	IrL412	Ir(L412)	35 %
	Ir(L413)	IrL413	Ir(L413)	34 %
	Ir(L414)	IrL414	Ir(L414)	24 %
	Ir(L415)	IrL415	Ir(L415)	29 %
5	Ir(L416)	IrL416	Ir(L416)	21 %
	Ir(L417)	IrL417	Ir(L417)	33 %
	Ir(L418)	IrL418	Ir(L418)	24 %
	Ir(L419)	IrL419	Ir(L419)	30 %
	Ir(L420)	IrL420	Ir(L420)	24 %
10	Ir(L421)	IrL421	Ir(L421)	19 %
	Ir(L422)	IrL422	Ir(L422)	23 %
	Ir(L423)	IrL423	Ir(L423) 2.5 h	25 %
	Ir(L424)	IrL424	Ir(L424)	29 %
15	Ir(L425)	IrL425	Ir(L425)	18 %
	Ir(L426)	IrL426	Ir(L426)	23 %
	Ir(L427)	IrL427	Ir(L427)	31 %
	Ir(L428)	IrL428	Ir(L428)	36 %
	Ir(L429)	IrL429	Ir(L429)	22 %
20	Ir(L430)	IrL430	Ir(L430)	21 %
	Ir(L431)	IrL431	Ir(L431)	31 %
	Ir(L432)	IrL432	Ir(L432)	33 %
	Ir(L433)	IrL433	Ir(L433)	23 %
25	Ir(L434)	IrL434	Ir(L434) 2.5 h	24 %
	Ir(L435)	IrL435	Ir(L435)	30 %
	Ir(L436)	IrL436	Ir(L436)	21 %
	Ir(L437)	IrL437	Ir(L437)	19 %
30	Ir(L459)	IrL459	Ir(L459) Zusatz von 33 mmol NaO-t-Bu 250 °C 2 h Toluol	17 %
	Ir(L460)	IrL460	Ir(L460)	51 %

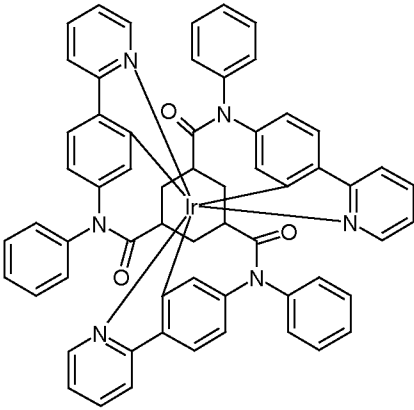
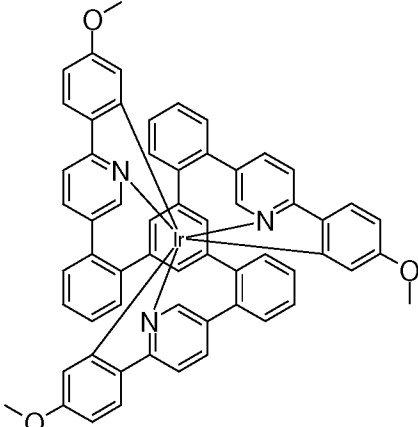
35

- 153 -

5	Ir(L500)	L500	 <p>The chemical structure shows an Iridium (Ir) center coordinated to two bipyridine-like ligands and two N-oxyl ligands. The N-oxyl ligands are 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) derivatives, with one being a 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) and the other being a 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) derivative with a different substituent. The bipyridine-like ligands are 2,2'-bipyridine and 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid.</p>	54 %
10	Ir(L501)	L501	Ir(L500)	49 %
	Ir(L502)	L502	Ir(L502)	55 %
	Ir(L503)	L503	Ir(L503)	50 %
	Ir(L504)	L504	Ir(L504)	36 %
15	Ir(L505)	L505	Ir(L505)	48 %
	Ir(L506)	L506	Ir(L506)	50 %
	Ir(L507)	L507	Ir(L507)	52 %
	Ir(L508)	L508	Ir(L508)	33 %
	Ir(L509)	L59	Ir(L509)	46 %
20	Ir(L510)	L510	Ir(L510)	30 %
	Ir(L511)	L511	Ir(L511)	53 %
	Ir(L512)	L512	Ir(L512)	26 %
	Ir(L513)	L513	Ir(L513)	32 %
	Ir(L514)	L514	Ir(L514)	50 %
25	Ir(L515)	L515	Ir(L515)	51 %
	Ir(L516)	L516	Ir(L516)	56 %
	Ir(L517)	L517	Ir(L517)	38 %
	Ir(L518)	L518	Ir(L518)	50 %
	Ir(L519)	L519	Ir(L519)	54 %
30	Ir(L520)	L520	Ir(L520)	19 %
	Ir(L521)	L521	Ir(L521)	49 %
	Ir(L522)	L522	Ir(L522)	17 %

35

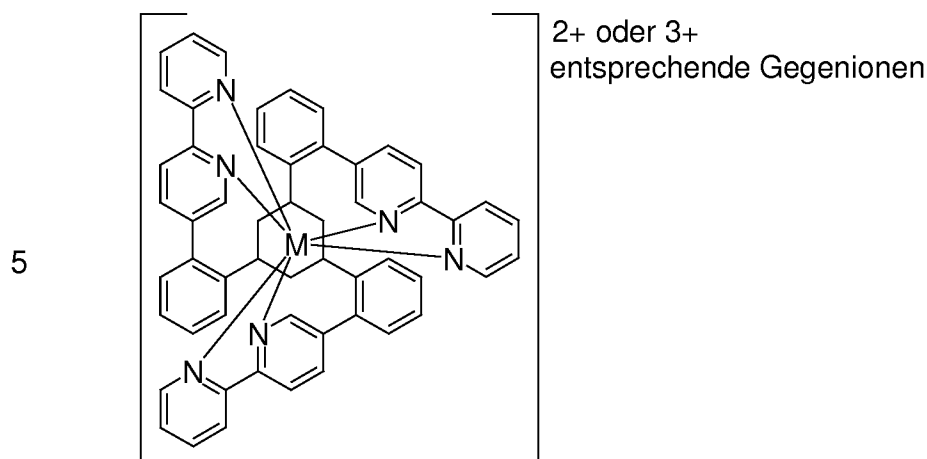
- 154 -

5	Ir(L600)	L600	 <p style="text-align: center;">Ir(L600)</p>	54 %
10	Ir(L601)	L601	Ir(L601)	23 %
	Ir(L602)	L602	Ir(L602)	19 %
	Ir(L603)	L603	Ir(L603)	56 %
15	Ir(L700)	L(700)	 <p style="text-align: center;">Ir(L700) 250 °C 1.5 h 1 x Heißextraktion des Rohprodukts mit DCM</p>	85 %
20	Ir(L701)	L(701)	Ir(L701) wie Ir(L700)	56 %
25	Ir(L702)	L(702)	Ir(L702) wie Ir(L700)	49 %
30	Ir(L703)	L(703)	Ir(L703) wie Ir(L700)	46 %

*: Angabe sofern abweichend von allgemeiner Vorschrift

35 **Metallkomplexe des Liganden L16:**

- 155 -



10 Eine Lösung von 769 mg (1 mmol) L16 in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 15 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 vv) versetzt und 10 h nachgerührt. Gegebenenfalls wird unter Zusatz von

15 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, vv) ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril / Methanol erfolgen.

20 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

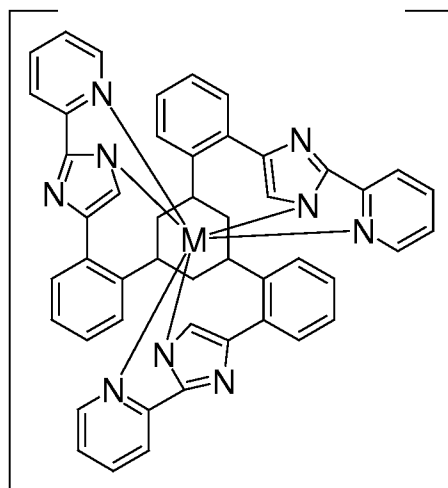
Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M1	L16 Fe(ClO ₄) ₂	[Fe(L16)](ClO ₄) ₂	56 %
M2	L16 Fe(ClO ₄) ₃	[Fe(L16)](ClO ₄) ₃	64 %
M3	L16 Ru(ClO ₄) ₃	[Ru(L16)](ClO ₄) ₃	71 %
M4	L16 Os(ClO ₄) ₂	[Os(L16)](ClO ₄) ₂	52 %
M5	L16 Co(ClO ₄) ₃	[Co(L16)](ClO ₄) ₃	43 %
M6	L16 RhCl ₃ x H ₂ O KPF ₆	[Rh(L16)](PF ₆) ₃	50 %

35

- 156 -

M7	L16 IrCl ₃ x H ₂ O KPF ₆	[Ir(L16)](PF ₆) ₃	55 %
M8	L16 ZnCl ₂ KPF ₆	[Zn(L16)] (PF ₆) ₂	68 %

5

Metallkomplexe des Liganden L17:

-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2 / +3
entsprechende Gegenionen

10

15

Eine Lösung von 736 mg (1 mmol) L17 und 643 mg (6 mmol) 2,6-Di-
methyl-pyridin in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf
75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes
in 15 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 v/v) versetzt und 10 h nachgerührt.
Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes
(KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, v/v)
ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikro-
kristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im
Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus
Acetonitril / Methanol erfolgen.

20

25

30

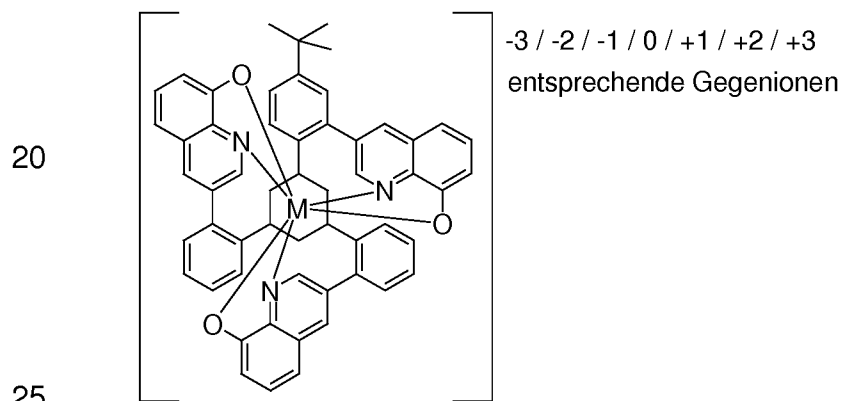
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M100	L17 FeBr ₃ Hydrat	Fe(L17)	70 %
M101	L17	NH ₄ [Ru(L17)]	54 %

35

- 157 -

	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ kein 2,6- Dimethylpyridin		
5	M102	L17 RuCl ₃ Hydrat	Ru(L17) 66 %
	M103	L17 OsCl ₃ Hydrat	Os(L17) 58 %
	M104	L17 RhCl ₃ Hydrat	Rh(L17) 41 %
10	M105	L17 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L17) 67 %
15	M106	L17 (NH ₄) ₂ [PtCl ₆] als Feststoff zugesetzt NH ₄ PF ₆	[Pt(L17)](PF ₆) 71 %

Metallkomplexe des Liganden L18:

Eine Lösung von 736 mg (1 mmol) L18, 643 mg (6 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 20 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 vv) versetzt und 10 h nachgerührt.

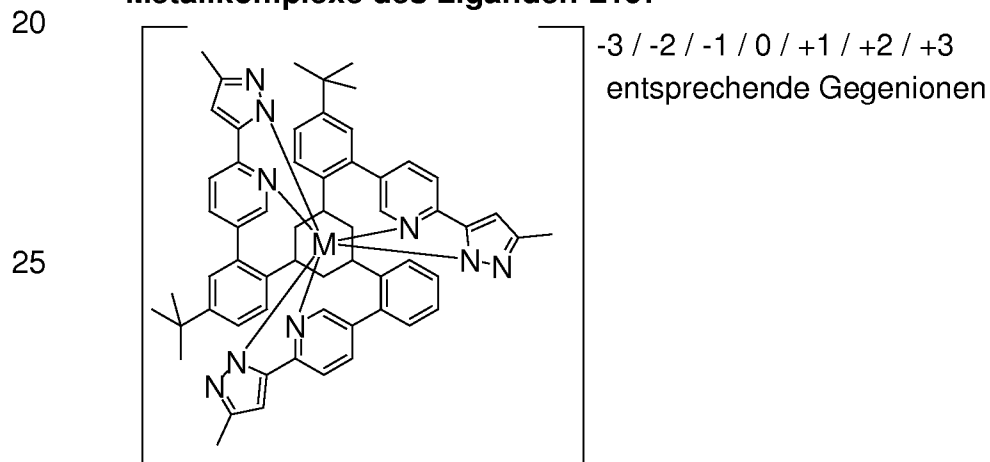
30 Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, vv) ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus

35 Acetonitril / Methanol erfolgen.

- 158 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
5 M200	L18 AlCl ₃	Al(L18)	74 %
M201	L18 GaCl ₃	Ga(L18)	77 %
M202	L18 InCl ₃	In(L18)	80 %
10 M203	L18 LaCl ₃	La(L18)	46 %
M204	L18 CeCl ₃	Ce(L18)	40 %
15 M205	L18 FeCl ₃	Fe(L18)	88 %
M206	L18 RuCl ₃	Ru(L18)	90 %

Metallkomplexe des Liganden L19:

30 Eine Lösung von 778 mg (1 mmol) L19, 643 mg (6 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in 10 ml DMSO wird bei 80 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 20 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 v/v) versetzt und 12 h nachgerührt. Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, v/v)

35

- 159 -

ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril / Methanol oder durch Heißextraktion und anschließende fraktionierte Sublimation erfolgen.

5

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

10

15

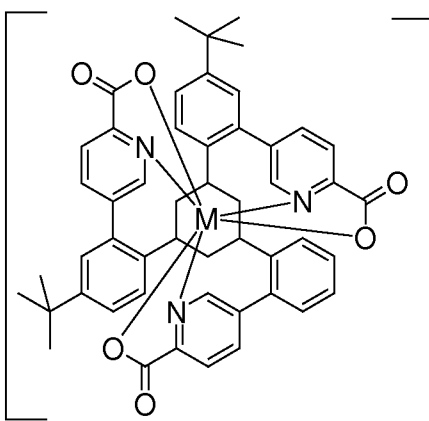
20

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M300	L19 GaCl ₃	Ga(L19)	67 %
M301	L19 InCl ₃	In(L19)	63 %
M302	L19 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L19)	66 %
M303	L19 LaCl ₃	La(L19)	48 %
M304	L19 FeCl ₃	Fe(L19)	83 %
M305	L19 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L19)	79 %
M306	L19 RuCl ₃	Ru(L19)	80 %

Metallkomplexe des Liganden L20:

25

30



-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2 / +3

entsprechende Gegenionen

35

Eine Lösung von 736 mg (1 mmol) L20, 643 mg (6 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C

- 160 -

temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 15 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 v/v) versetzt und 12 h nachgerührt. Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, v/v) ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril / Methanol erfolgen.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M400	L20 AlCl ₃	Al(L20)	72 %
M401	L20 GaCl ₃	Ga(L20)	68 %
M402	L20 LaCl ₃	La(L20)	55 %
M403	L20 CeCl ₃	Ce(L20)	51 %
M404	L20 FeCl ₃	Fe(L20)	78 %
M405	L20 RuCl ₃	Ru(L20)	83 %
M406	L20 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L20)	77 %

4. Funktionalisierung der Metallkomplexe:

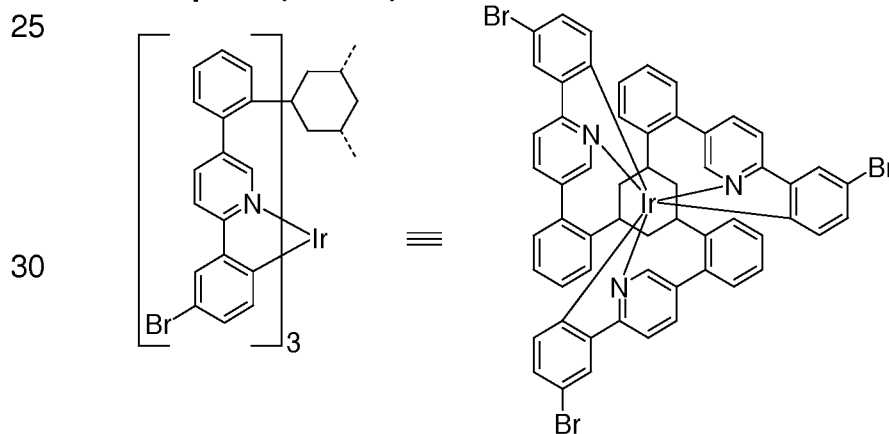
4.1 Halogenierung der Iridium-Komplexe:

Eine Lösung bzw. Suspension von 10 mmol eines Komplexes, der in para-Position zum Iridium A x C-H-Gruppen (mit A = 1, 2, 3) trägt, in 500 ml bis 2000 ml Dichlormethan, je nach Löslichkeit der Metallkomplexe, wird unter Licht- und Luftausschluss bei -30 bis +30 °C mit A x 10.5 mmol N-Halogen-succinimid (Halogen: Cl, Br, I) 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 und 1 ml Hydrazinhydrat versetzt, kurz gerührt, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält so die in para-Position zum Iridium bromierten Iridiumkomplexe. Komplexe mit einem HOMO (CV) von ca. -5.1 bis -5.0 eV und betragsmäßig kleiner neigen zur Oxidation (Ir(III) > Ir(IV)), wobei das Oxidationsmittel Brom, freigesetzt aus NBS, ist. Diese Oxidationsreaktion ist durch eine deutliche Grünfärbung der ansonsten gelben bis roten Lösungen / Suspensionen der Emitter zu erkennen. In solchen Fällen wird ein weiteres Äquivalent NBS zugesetzt. Zur Aufarbeitung setzt man 100 – 500 ml Methanol und 2 ml Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel zu, wodurch sich die grünen Lösungen / Suspension gelb verfärben (Reduktion Ir(IV) > Ir(III)). Dann zieht man im Vakuum das Lösungsmittel weitgehend ab, versetzt mit 300 ml Methanol, saugt den Feststoff ab, wäscht dreimal mit je 100 ml Methanol und trocknet im Vakuum.

Unterstöchiometrische Bromierungen, z.B. Mono- und Dibromierungen 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) getrennt werden.

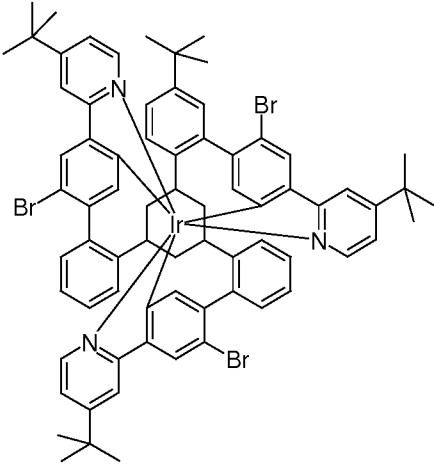
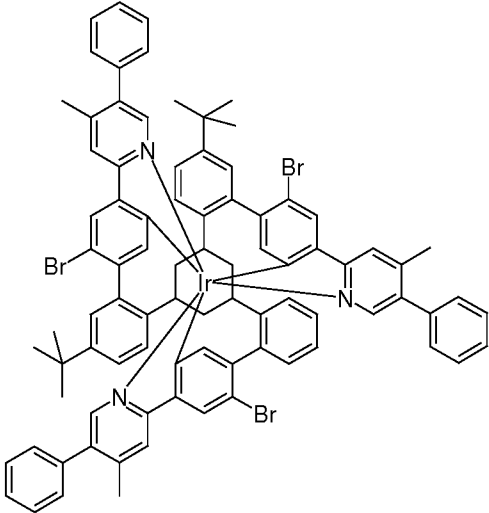
Beispiel Ir(L1-3Br):



- 162 -

Eine bei 0 °C gerührte Suspension von 9.6 g (10 mmol) Ir(L1) in 500 ml Dichlormethan (DCM) wird auf einmal mit 5.6 g (31.5 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und dann weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von ca. 400 ml des DCMs im Vakuum wird die gelbe Suspension mit einem Gemisch aus 100 ml Methanol und 1 ml Hydrazinhydrat versetzt, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.2 g (9.5 mmol) 93 %; Reinheit: > 99.0 %ig nach NMR.

Analog können folgende Komplexe dargestellt werden:

Bsp.	Edukt > bromierter Komplex Bedingungen	Ausbeute
Tribromierung		
Ir(L3-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three nitrogen-containing ligands. Each ligand consists of a central benzene ring with a bromine atom at the 2-position and a nitrogen-containing side chain at the 4-position. The nitrogen atoms are coordinated to the iridium center. The ligands are labeled as Ir(L3) and the brominated complex as Ir(L3-3Br).</p> <p style="text-align: center;">Ir(L3) > Ir(L3-3Br)</p>	93 %
Ir(L5-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three nitrogen-containing ligands. Each ligand consists of a central benzene ring with a bromine atom at the 2-position and a nitrogen-containing side chain at the 4-position. The nitrogen atoms are coordinated to the iridium center. The ligands are labeled as Ir(L5) and the brominated complex as Ir(L5-3Br).</p> <p style="text-align: center;">Ir(L5) > Ir(L5-3Br)</p>	95 %

5

10

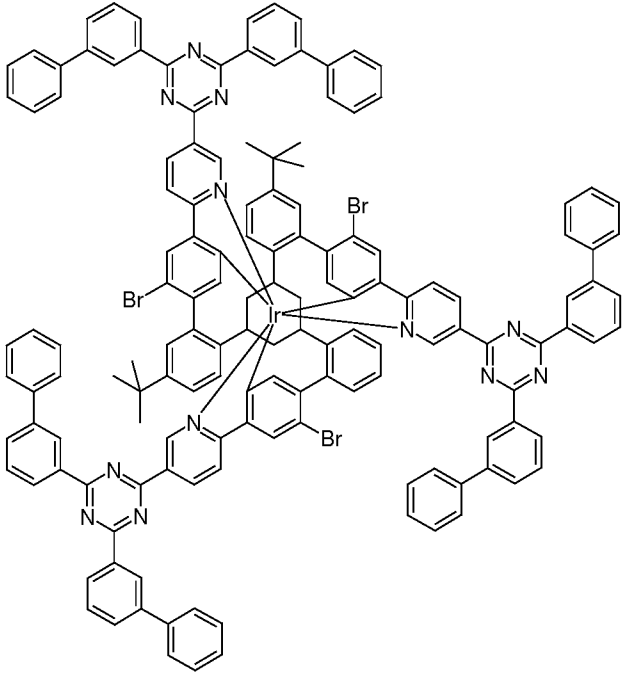
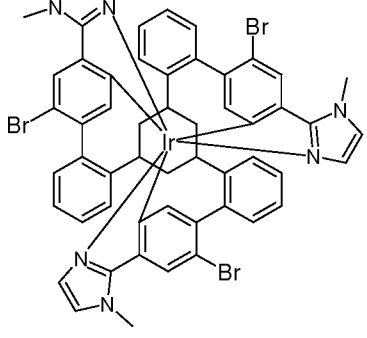
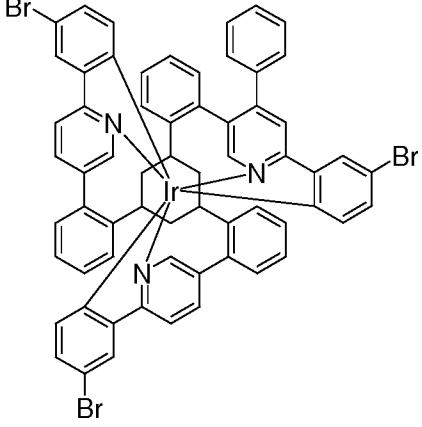
15

20

25

30

35

<p>Ir(L7-3Br)</p>	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bromide (Br) ligands and three nitrogen-containing ligands. One ligand is a 1,2,4,5-tetra-phenyl-1,3,5-triazine. The other two are 2-(4-bromophenyl)-4-(tert-butyl)pyridines. The bromine atoms are located at the 3, 5, and 6 positions of the pyridine rings.</p>	<p>87 %</p>
<p>Ir(L9-3Br)</p>	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bromide (Br) ligands and three nitrogen-containing ligands. One ligand is a 1-methyl-1H-imidazole. The other two are 2-(4-bromophenyl)imidazoles. The bromine atoms are located at the 3, 5, and 6 positions of the imidazole rings.</p>	<p>84 %</p>
<p>Ir(L101-3Br)</p>	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bromide (Br) ligands and three nitrogen-containing ligands. One ligand is a 2-(4-bromophenyl)pyridine. The other two are 2-(4-bromophenyl)imidazoles. The bromine atoms are located at the 3, 5, and 6 positions of the pyridine and imidazole rings.</p>	<p>93 %</p>

Ir(L7) > Ir(L7-3Br)

Ir(L9) > Ir(L9-3Br)

Ir(L101) > Ir(L101-3Br)

5

10

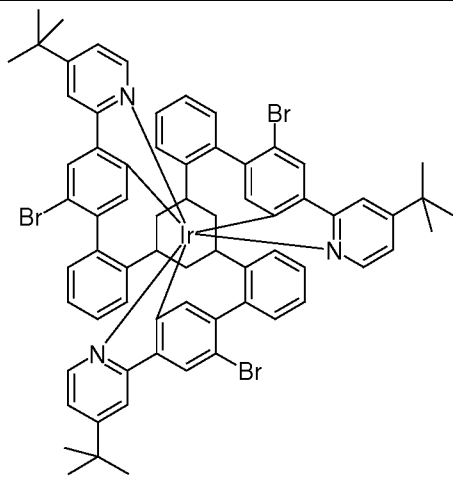
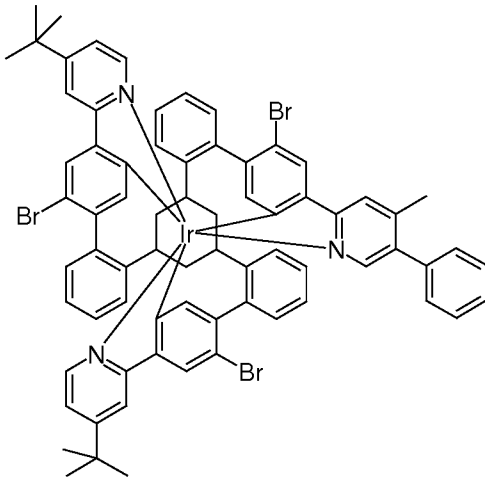
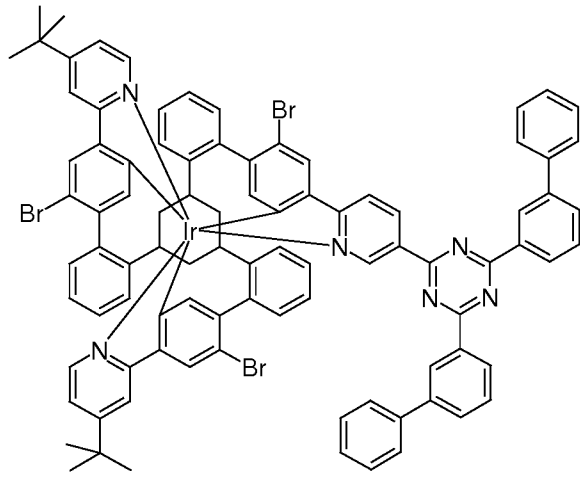
15

20

25

30

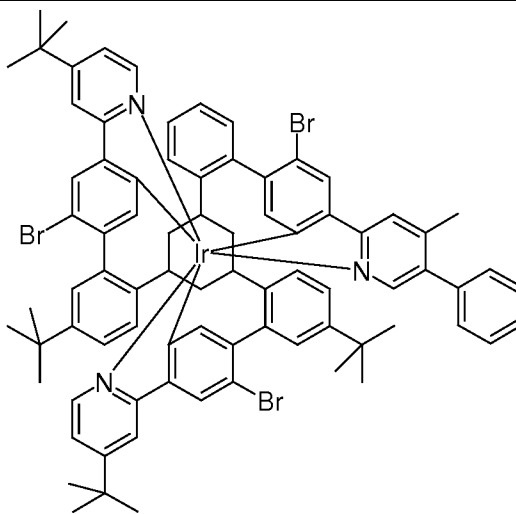
35

<p>Ir(L102-3Br)</p>	 <p>Ir(L102) > Ir(L102-3Br)</p>	<p>95 %</p>
<p>Ir(L103-3Br)</p>	 <p>Ir(L103) > Ir(L103-3Br)</p>	<p>90 %</p>
<p>Ir(L108-3Br)</p>	 <p>Ir(L108) > Ir(L108-3Br)</p>	<p>88 %</p>

5

10

Ir(L109-3Br)



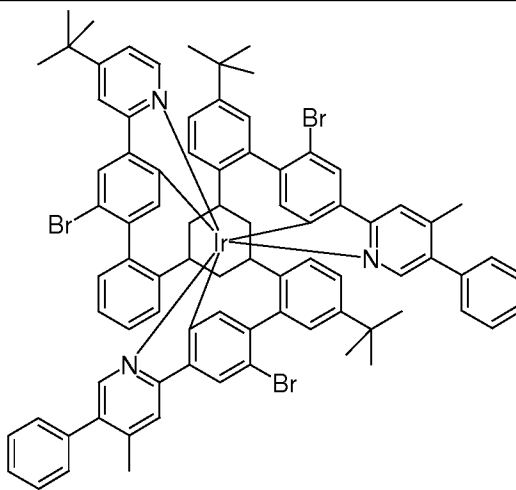
89 %

Ir(L109) > Ir(L109-3Br)

15

20

Ir(L110-3Br)



90 %

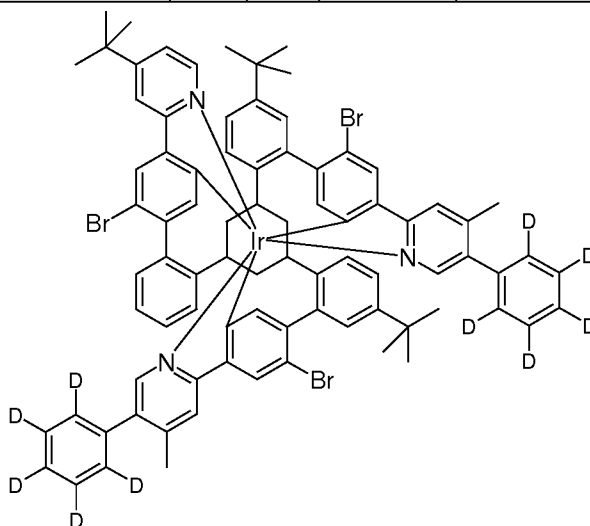
Ir(L110) > Ir(L110-3Br)

25

30

35

Ir(L111-3Br)



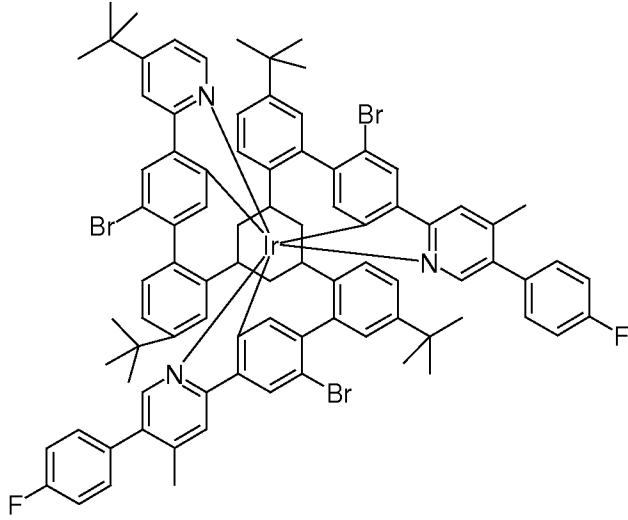
93 %

Ir(L111) > Ir(L111-3Br)

5

10

Ir(L112-3Br)



87 %

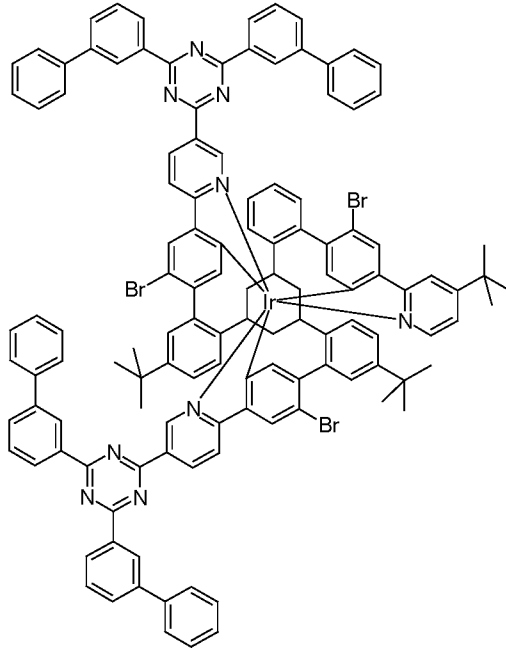
Ir(L112) > Ir(L112-3Br)

15

20

25

Ir(L115-3Br)



84 %

Ir(L115) > Ir(L115-3Br)

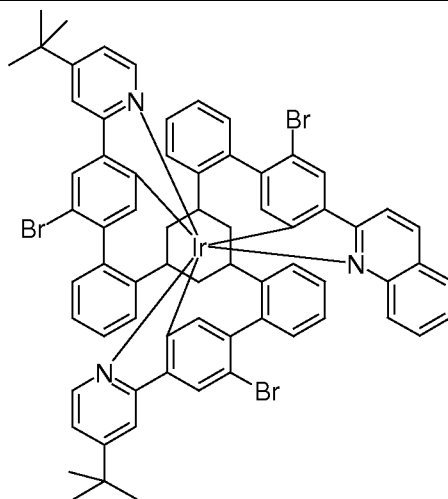
30

35

5

10

Ir(L117-3Br)



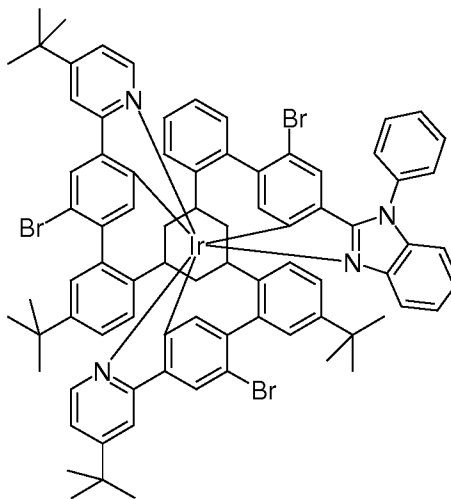
91 %

Ir(L117) > Ir(L117-3Br)

15

20

Ir(L120-3Br)



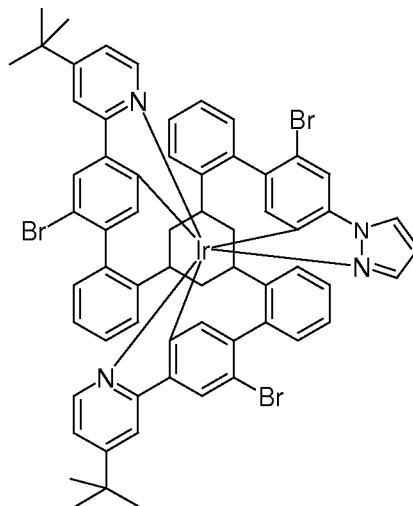
85 %

Ir(L120) > Ir(L120-3Br)

25

30

Ir(L123-3Br)



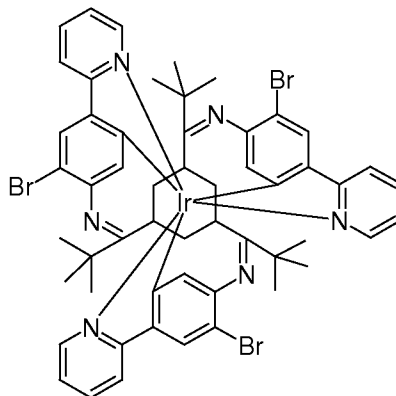
83 %

Ir(L123) > Ir(L123-3Br)

35

5

Ir(L201-3Br)

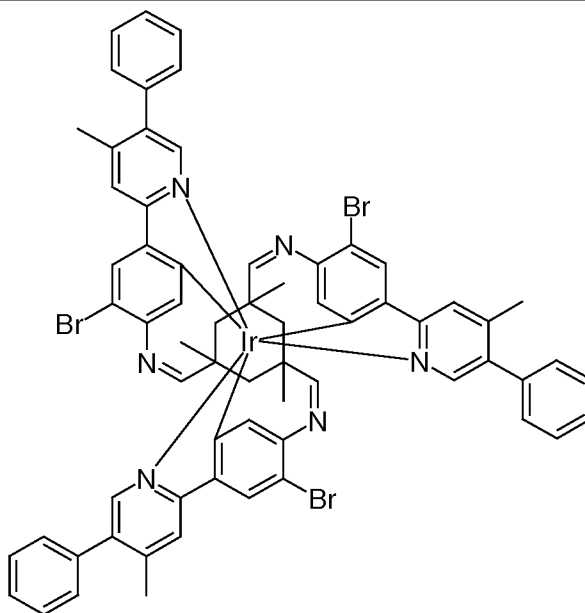


92 %

Ir(L201) > Ir(L201-3Br)

10

Ir(L203-3Br)

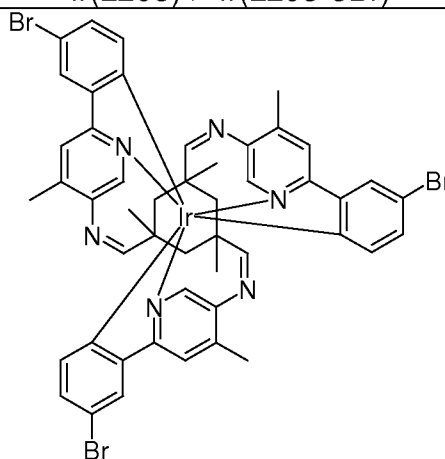


90 %

Ir(L203) > Ir(L203-3Br)

20

Ir(L208-3Br)



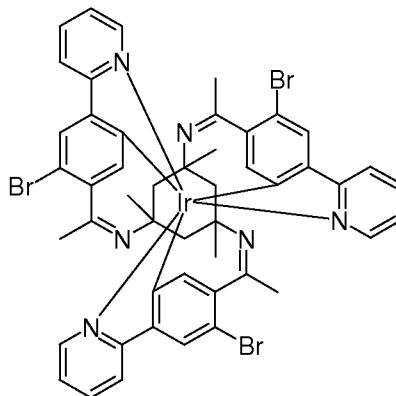
88 %

Ir(L208) > Ir(L208-3Br)

35

5

Ir(L301-3Br)

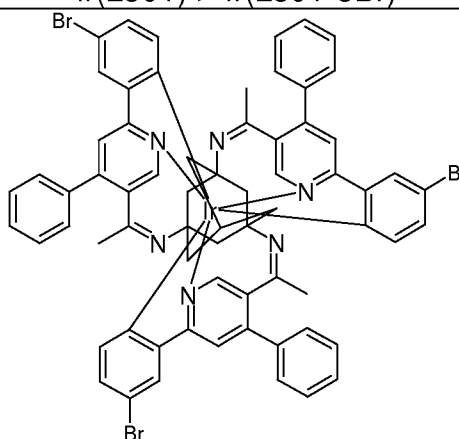


85 %

Ir(L301) > Ir(L301-3Br)

10

Ir(L306-3Br)



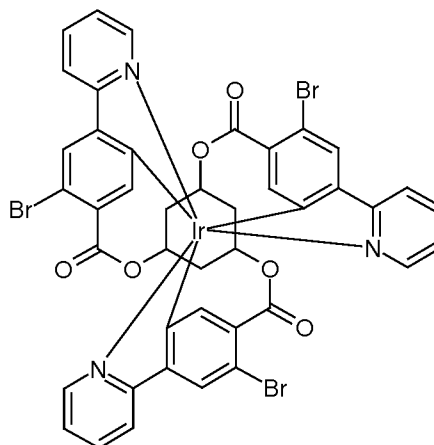
86 %

Ir(L306) > Ir(L306-3Br)

15

20

Ir(L400-3Br)



76 %

Ir(L400) > Ir(L400-3Br)

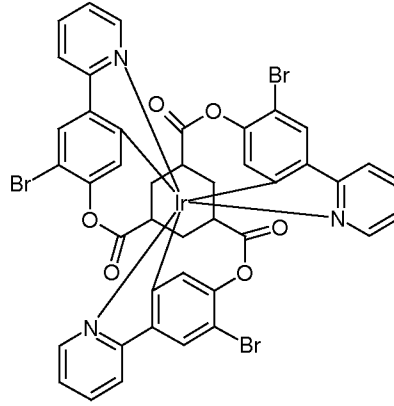
25

30

35

5

Ir(L404-3Br)

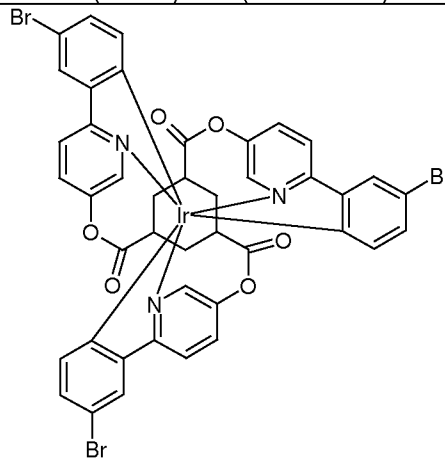


90 %

Ir(L404) > Ir(L404-3Br)

10

Ir(L405-3Br)



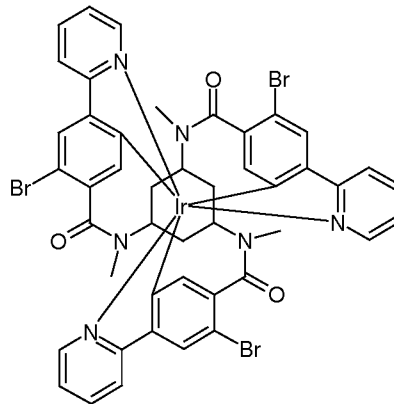
90 %

Ir(L405) > Ir(L405-3Br)

15

20

Ir(L500-3Br)



86%

Ir(L500) > Ir(L500-3Br)

25

30

35

5

10

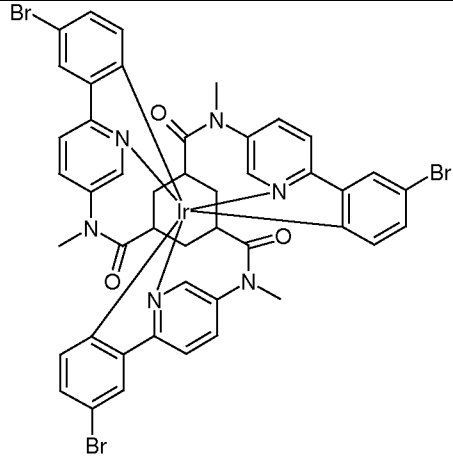
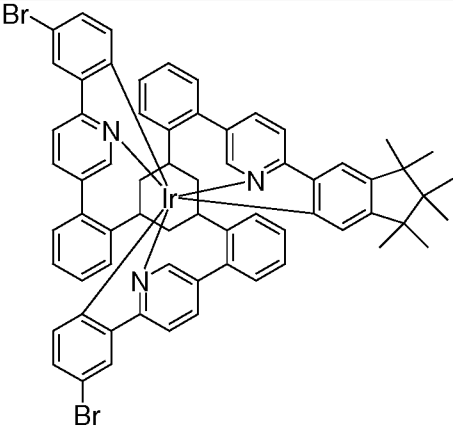
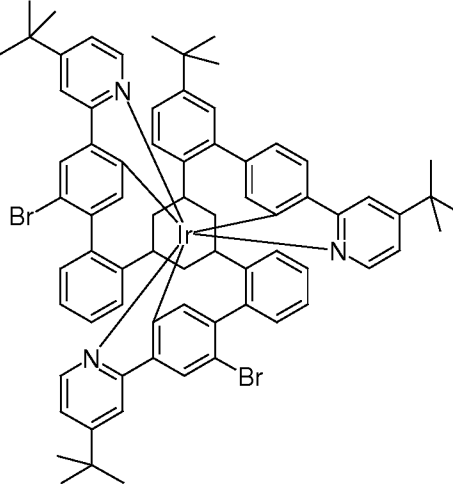
15

20

25

30

35

<p>Ir(L503-3Br)</p>	 <p>Ir(L503) > Ir(L503-3Br)</p>	<p>93 %</p>
<p>Dibromierung</p>		
<p>Ir(L100-2Br)</p>	 <p>Ir(L100) > Ir(L100-2Br)</p>	<p>95 %</p>
<p>Ir(L102-2Br)</p>	 <p>Chromatographische Reinigung Ir(L102) > Ir(L102-2Br)</p>	<p>26 %</p>

5

10

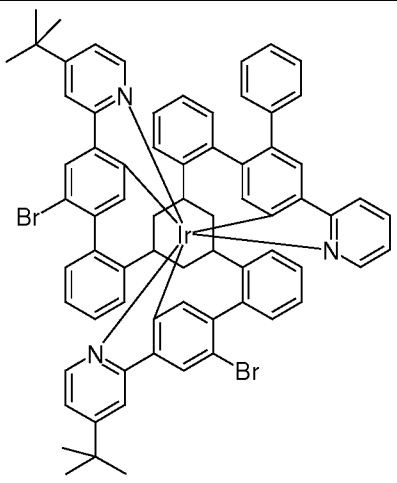
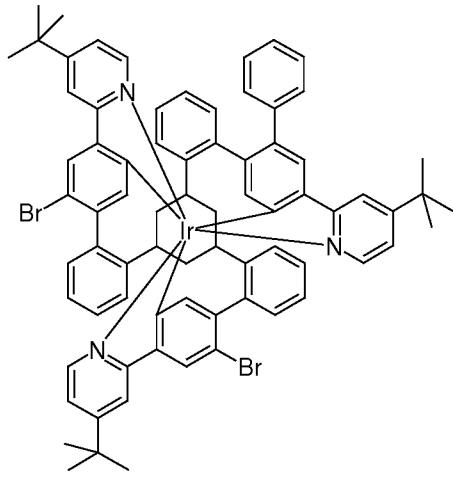
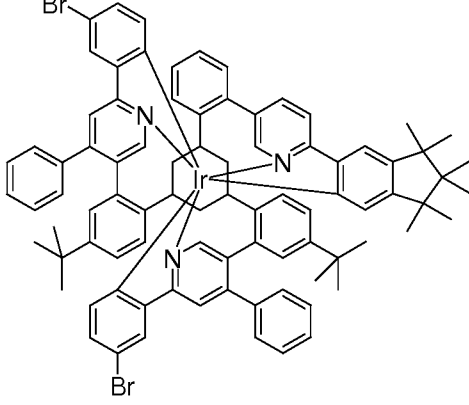
15

20

25

30

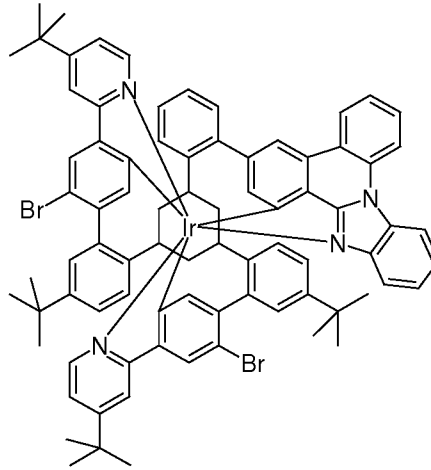
35

<p>Ir(L106-2Br)</p>	 <p>Ir(L106) > Ir(L106-2Br)</p>	<p>94 %</p>
<p>Ir(L107-2Br)</p>	 <p>Ir(L107) > Ir(L107-2Br)</p>	<p>96 %</p>
<p>Ir(L116-2Br)</p>	 <p>Ir(L116) > Ir(L116-2Br)</p>	<p>96 %</p>

5

10

Ir(L121-2Br)



89 %

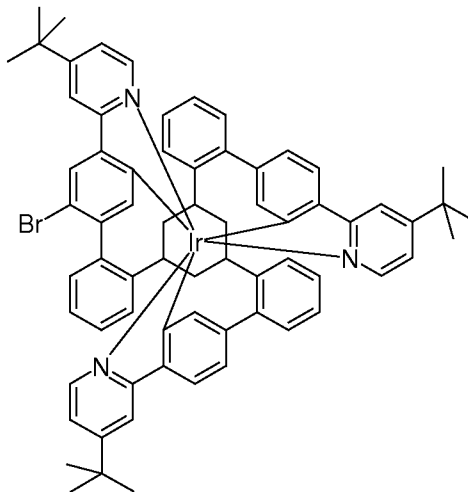
Ir(L121) > Ir(L121-2Br)

Monobromierung

15

20

Ir(L102-1Br)



57 %

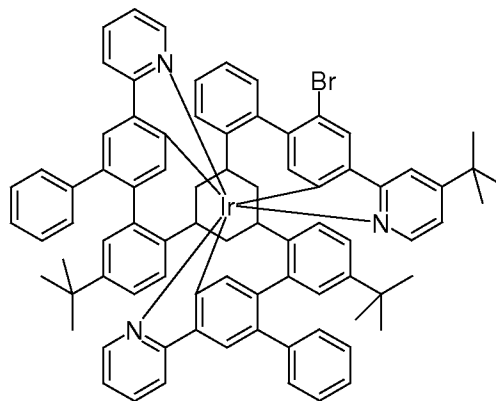
Ir(L102) > Ir(L102-1Br)

Chromatographische Reinigung

25

30

Ir(L113-Br)

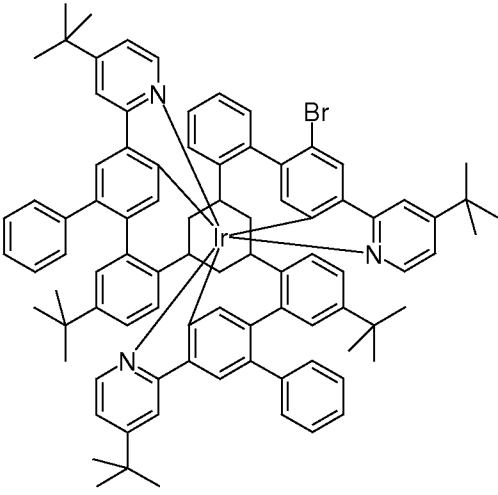


92 %

Ir(L113) > Ir(L113-1Br)

35

- 174 -

<p>5</p> <p>10</p>	<p data-bbox="352 293 512 327">Ir(L114-Br)</p>  <p data-bbox="756 792 1075 824">Ir(L114) > Ir(L114-1Br)</p>	<p data-bbox="1305 293 1385 327">94 %</p>
--------------------	--	---

4.2 Borylierung der Metallkomplexe mit Bromfunktion:

Ein Gemisch von 10 mmol des bromierten Komplexes, 12 mmol Bis-

15 (pinacolato)diboran [73183-34-3] pro Brom-Funktion, 30 mmol Kalium-

acetat, 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,

20 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

25 eingengt 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 oder an Kieselgel chromatographiert

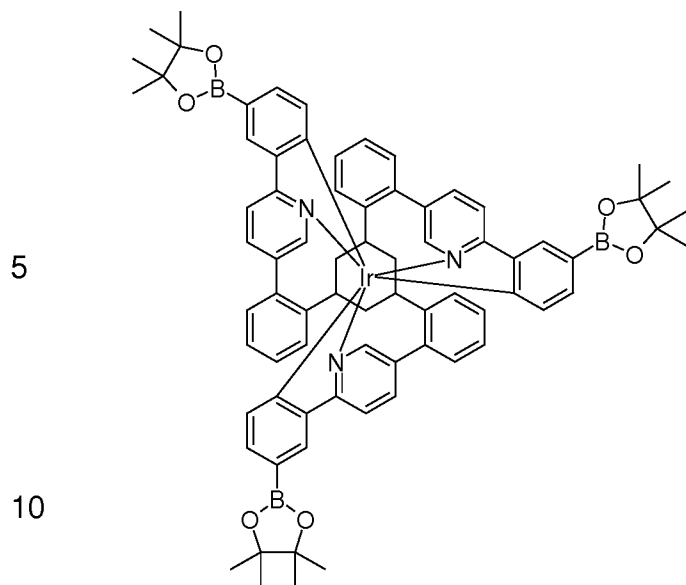
werden.

Synthese von Ir(L1-3BE) – Variante B:

30

35

- 175 -



15

Einsatz von 12.0 g (10 mmol) Ir(L1-3Br) und 9.1 g (36 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], Dioxan/Toluol 1:1 vv, 120 °C, 16 h, aufnehmen und Celite-Filtration in THF, Umkristallisation aus THF:Methanol.
Ausbeute: 7.9 g (5.9 mmol), 59 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

20

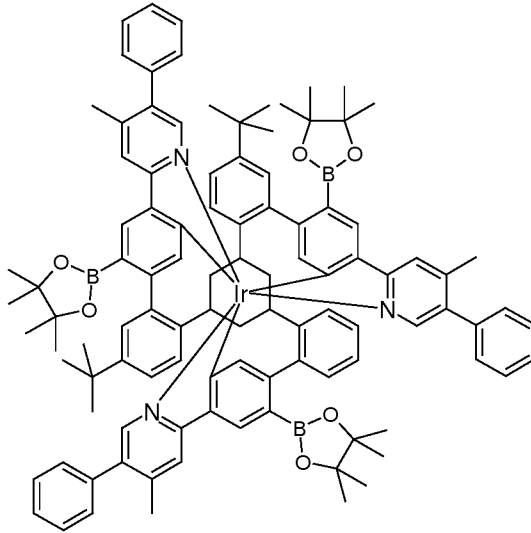
Bsp.	Produkt Edukt / Variante	Aus- beute
Triborylierung		
Ir(L3-3BE)	<p>25</p> <p>30</p> <p>Ir(L3-3Br) > Ir(L3-3BE) / B</p>	55 %

35

5

10

Ir(L5-3BE)



52 %

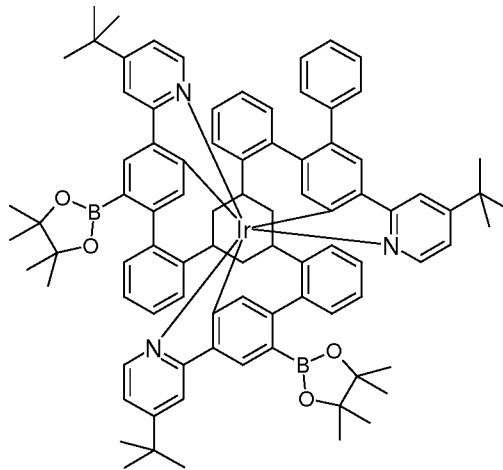
Ir(L5-3Br) > Ir(L5-3BE) / B

Diborylierung

15

20

Ir(L107-2BE)



66 %

Ir(L107-2Br) > Ir(L107-2BE) / B

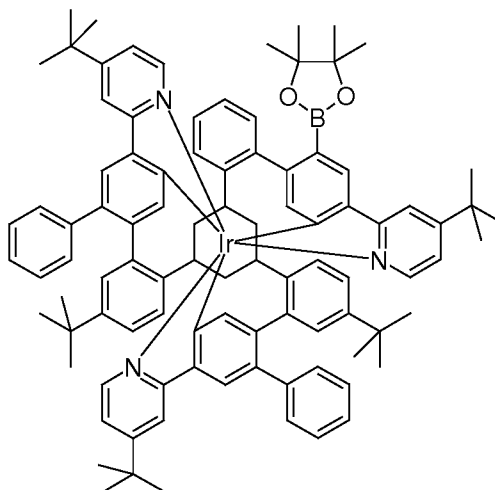
Monoborylierung

25

30

35

Ir(L114-BE)



81 %

	$\text{Ir(L114-1Br)} > \text{Ir(L114-1BE)} / \text{B}$	
--	--	--

4.3 Suzukikupplung an den halogenierten Metallkomplexen

Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:

5 Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-20 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 40 – 80 mmol Tri-

10 kaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird an Kieselgel gesäult. Die weitere Reinigung kann durch Chromatographie, Umkristallisation oder Heißextraktion erfolgen. Der Metallkomplex kann gegebenenfalls abschließend getempert oder sublimiert werden. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt bei geeigneten sublimationsfähigen Komplexen im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

25 Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-20 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 60 – 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei oder Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml – 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat oder 0.3 mmol Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) versetzt und 1 – 24 h unter Erwärmen (80 -130 °C) gerührt. Alternativ können andere Phosphine wie Triphenylphosphin, Tri-tert-butylphosphin, SPhos,

- 178 -

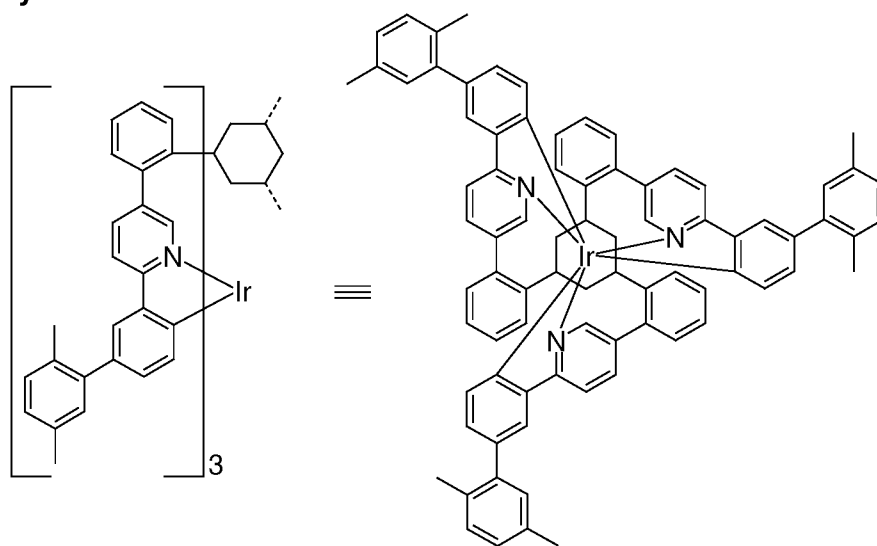
XPhos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin:Palladium-Verhältnis 3:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

5

Synthese von Ir100:

10

15

**Variante A:**

20

25

Einsatz von 12.0 g (10.0 mmol) Ir(L1-3Br) und 9.0 g (60.0 mmol) 2,5-Dimethylphenylboronsäure [85199-06-0], 17.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser, Rückfluss, 16 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat (9:1, vv), anschließend zweimalige Heißextraktion mit Toluol unter Zusatz von 0.5 ml Hydrazinhydrat, dann fünfmalige Heißextraktion mit Butylacetat. Ausbeute: 6.9 g (5.4 mmol), 54 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

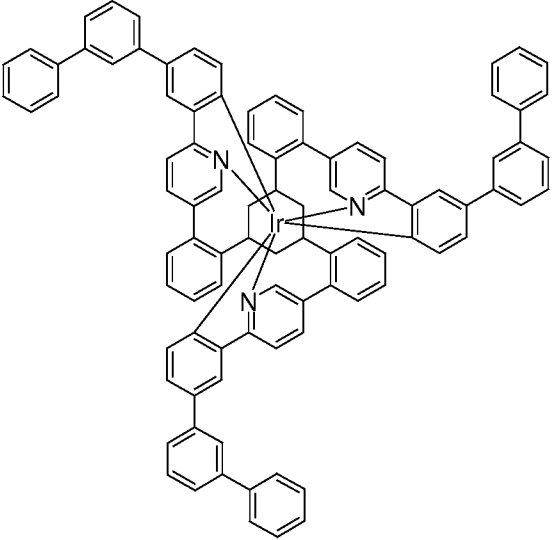
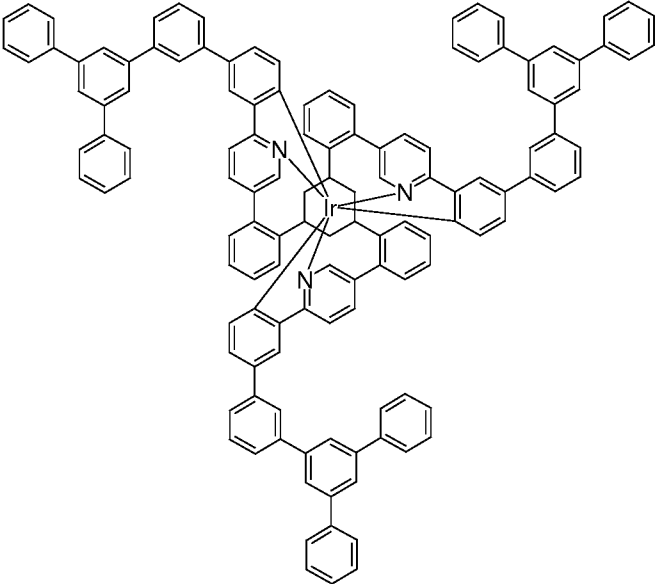
30

Variante B:

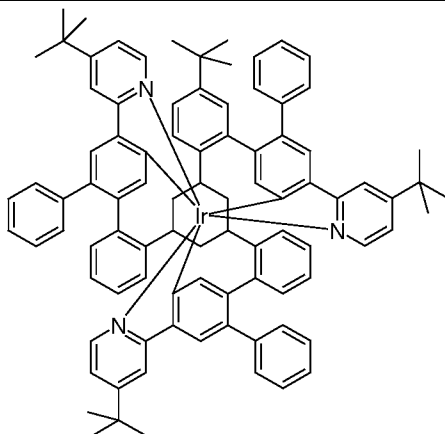
35

Einsatz von 12.0 g (10.0 mmol) Ir(L1-3Br) und 9.0 g (60.0 mmol) 2,5-Dimethylphenylboronsäurepinakolester [356570-53-1], 17.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat-Monohydrat, 347 mg (0.3 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(0), 300 ml DMSO, 90 °C, 24 h. Reinigung wie unter Variante A beschrieben. Ausbeute: 7.3 g (5.7 mmol), 57 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Bromid / Boronsäure / Variante Produkt	Aus- beute
5 10 15	<p>Ir(L1-3Br) / 5122-95-2 / A</p>  <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine-like ligands. Each ligand has a phenyl group at the 2-position and a 3-phenylphenyl group at the 6-position. The central Ir atom is coordinated to the nitrogen atoms of the three ligands.</p> <p>Butylacetat, dann Toluol</p>	57 %
20 25 30	<p>Ir(L1-3Br) / 1233200-59-3 / A</p>  <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine-like ligands. Each ligand has a 3-phenylphenyl group at the 2-position and a 1,3-phenylene group at the 6-position. The central Ir atom is coordinated to the nitrogen atoms of the three ligands.</p> <p>Butylacetat</p>	59 %
Ir103	Ir(L3-3Br) / 98-80-6 / B	64 %

5



Toluol

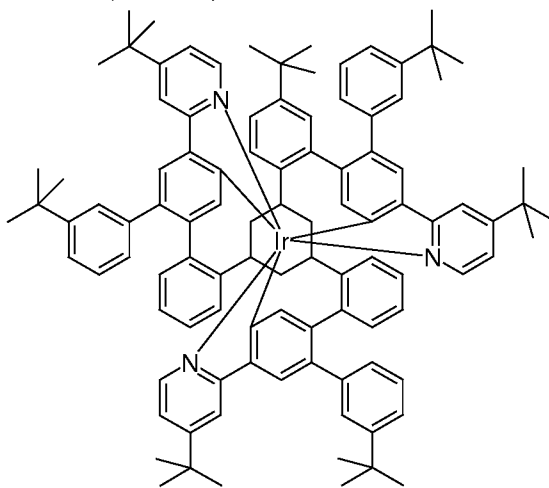
10

Ir104

Ir(L3-3Br) / 560132-24-3 / B

51 %

15



Ethylacetat / Acetonitril

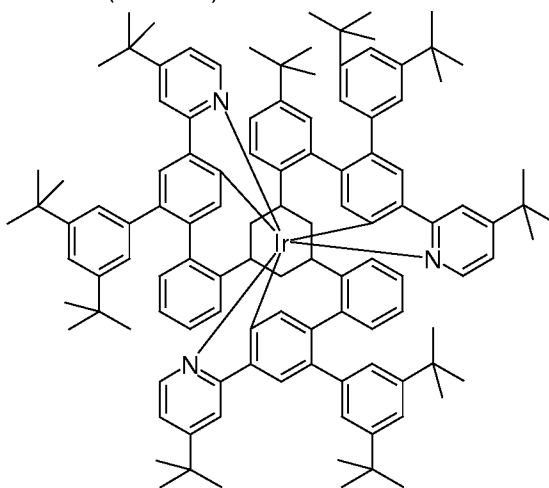
20

Ir105

Ir(L3-3Br) / 197223-39-5 / B

55 %

25



Ethylacetat / Acetonitril

30

35

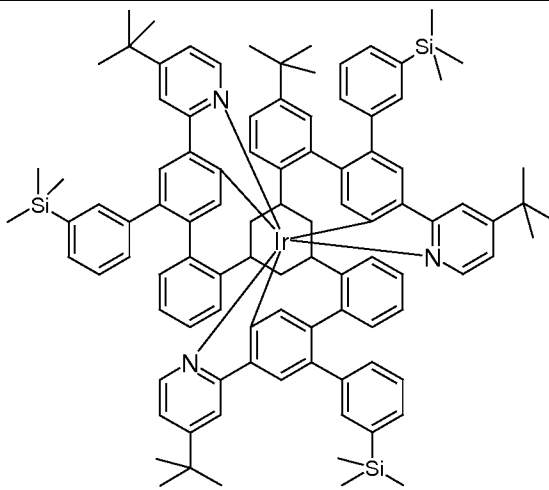
Ir106

Ir(L3-3Br) / 177171-16-3 / B

58 %

5

10



Ethylacetat

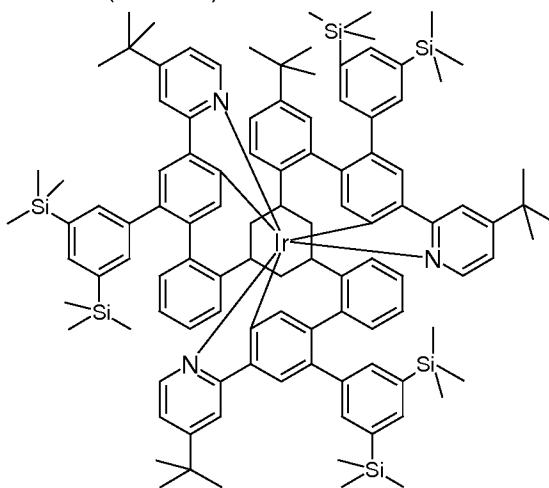
Ir107

Ir(L3-3Br) / 915230-75-0 / B

63 %

15

20



Cyclohexan

Ir108

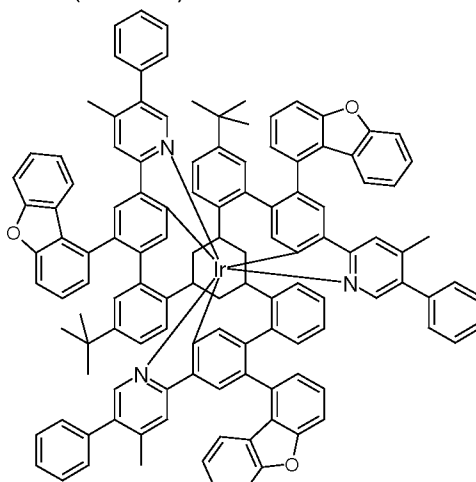
Ir(L5-3Br) / 162607-19-4 / A

67 %

25

30

35



Toluol

5

10

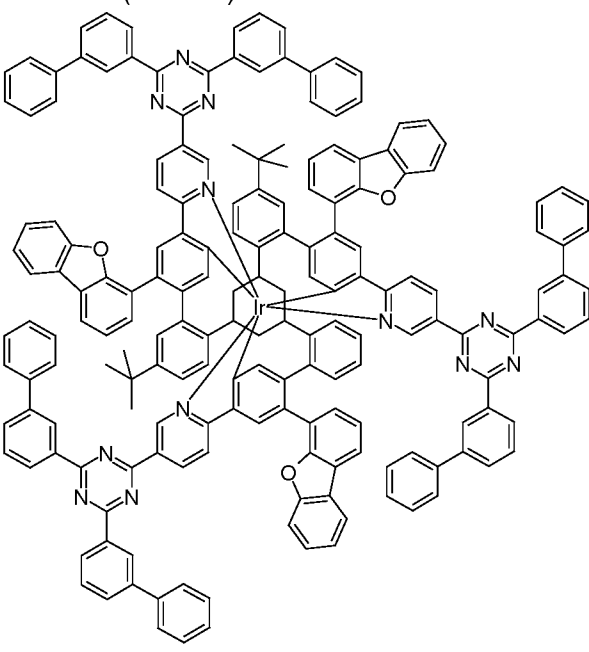
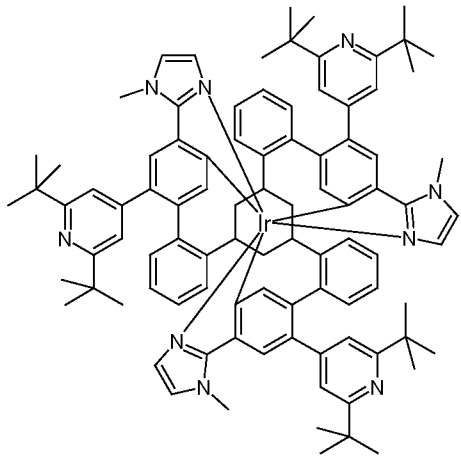
15

20

25

30

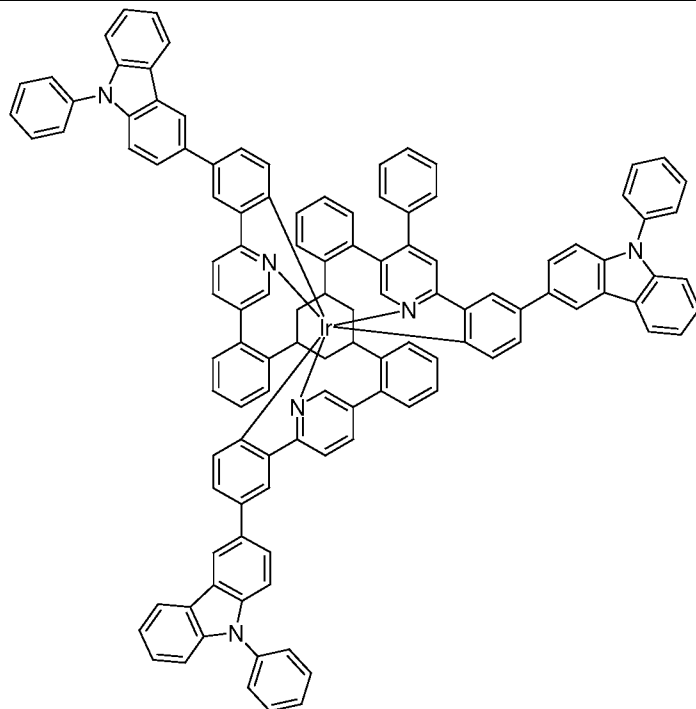
35

<p>Ir109</p>	<p>Ir(L7-3Br) / 100124-06-9 / A</p>  <p>Toluol</p>	<p>60 %</p>
<p>Ir110</p>	<p>Ir(L9-3Br) / 1392146-23-4 / B</p>  <p>Ethylacetat / Acetonitril</p>	<p>59 %</p>
<p>Ir111</p>	<p>Ir(L101-3Br) / 854952-58-2 / B</p>	<p>65 %</p>

5

10

15



Toluol

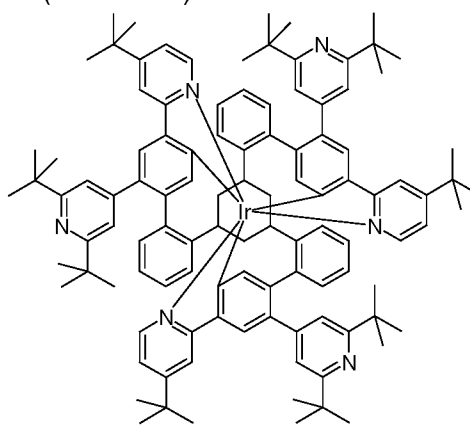
Ir112

Ir(L102-3Br) / 1392146-23-4 / B

60 %

20

25



Toluol

Ir113

Ir(L102-3Br) / 1313018-07-3 / B

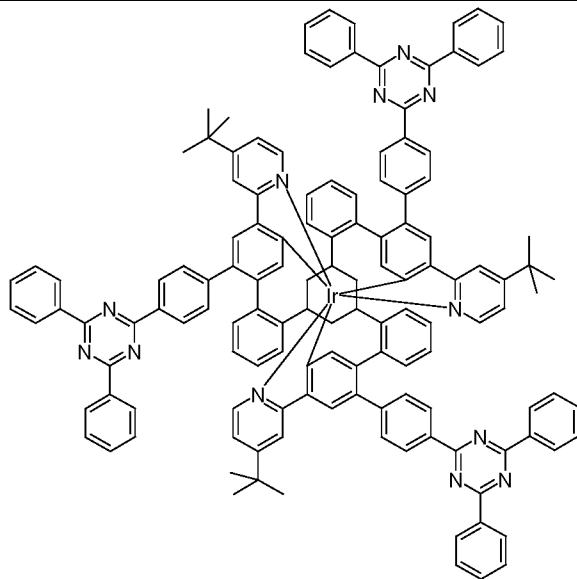
67 %

30

35

5

10



Toluol

Ir114

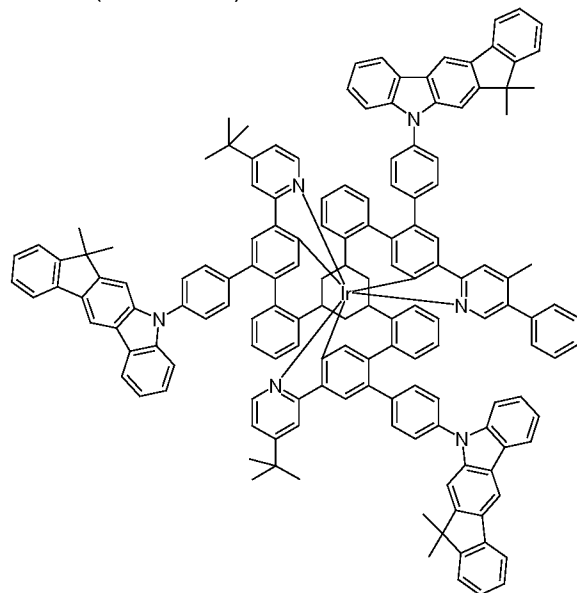
Ir(L103-3Br) / 1809075-56-6 / B

58 %

15

20

25



o-Xylol

Ir115

Ir(L108-3Br) / 1562418-16-9 / A

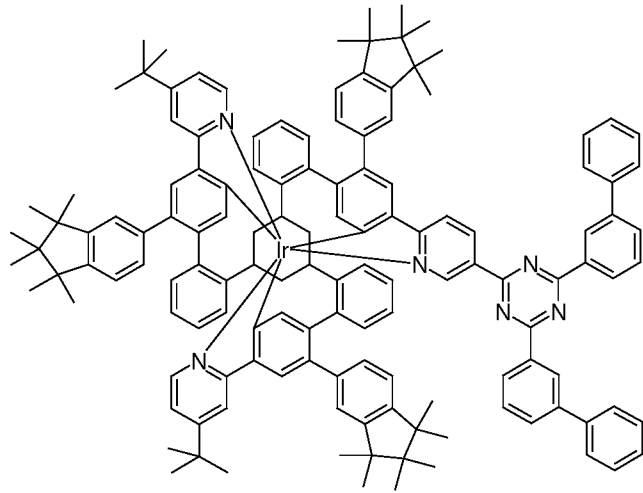
49 %

30

35

5

10



Ethylacetat / Acetonitril

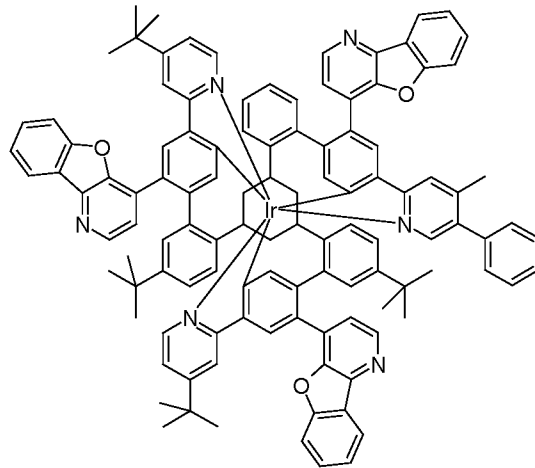
Ir116

Ir(L109-3Br) / 1680179-22-9 / B

66 %

15

20



Toluol

Ir117

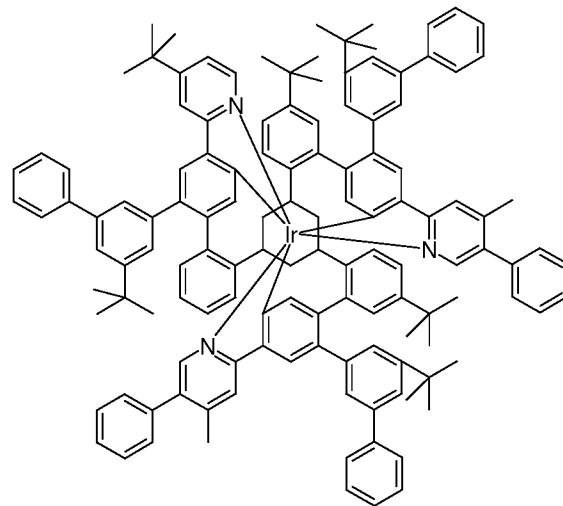
Ir(L110-3Br) / 1345508-82-8 / B

60 %

25

30

35



Toluol

5

10

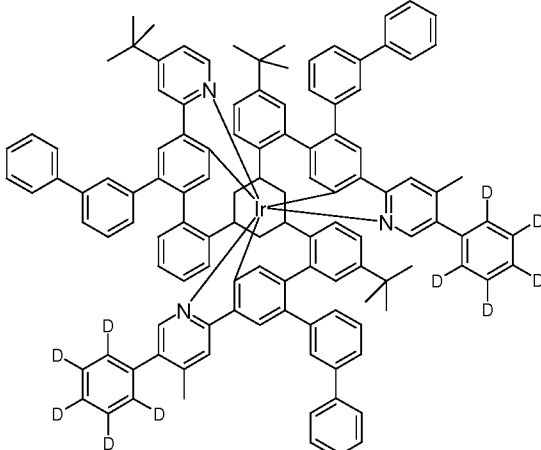
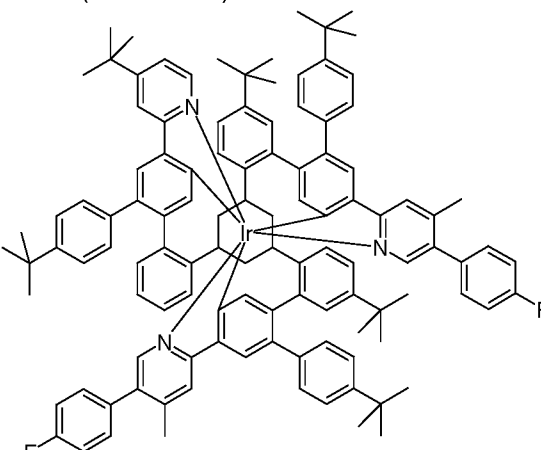
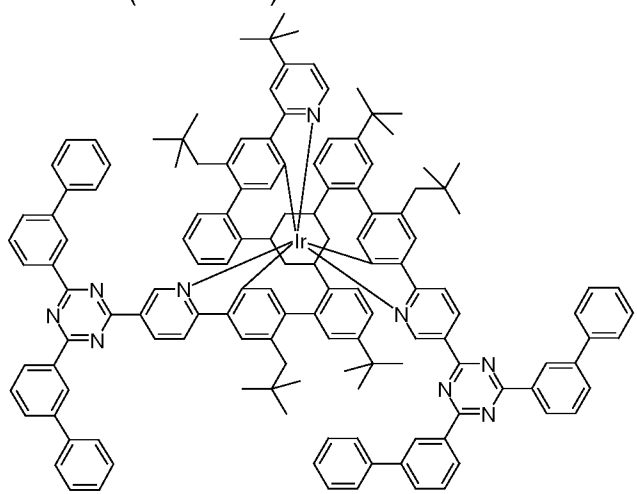
15

20

25

30

35

<p>Ir118</p>	<p>Ir(L111-3Br) / 5122-95-2 / B</p>  <p>Toluol</p>	<p>63 %</p>
<p>Ir119</p>	<p>Ir(L112-3Br) / 123324-71-0 / B</p>  <p>Butylacetat dann Toluol</p>	<p>61 %</p>
<p>Ir120</p>	<p>Ir(L115-3Br) / 701261-35-0 / B</p>  <p>Toluol</p>	<p>65 %</p>

5

10

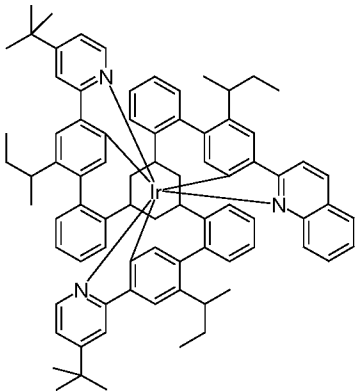
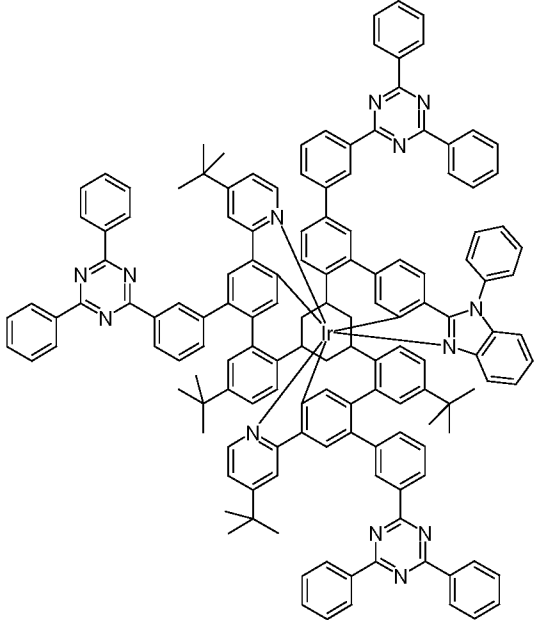
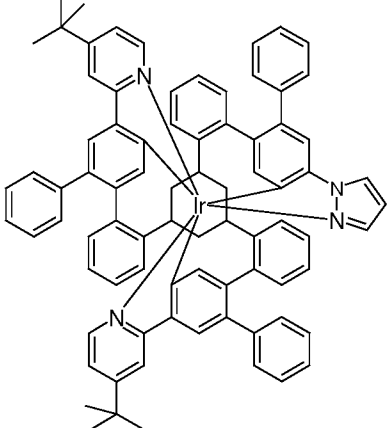
15

20

25

30

35

<p>Ir121</p>	<p>Ir(L117-3Br) / 84110-40-7 / B</p>  <p>Ethylacetat</p>	<p>47 %</p>
<p>Ir122</p>	<p>Ir(L120-3Br) / 1269508-31-7 / B</p>  <p>Toluol</p>	<p>54 %</p>
<p>Ir123</p>	<p>Ir(L123-3Br) / 98-80-6 / B</p> 	<p>59 %</p>

5

10

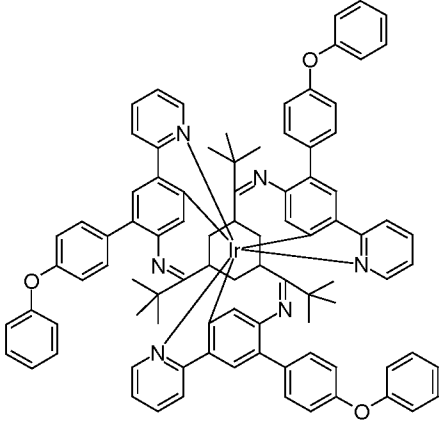
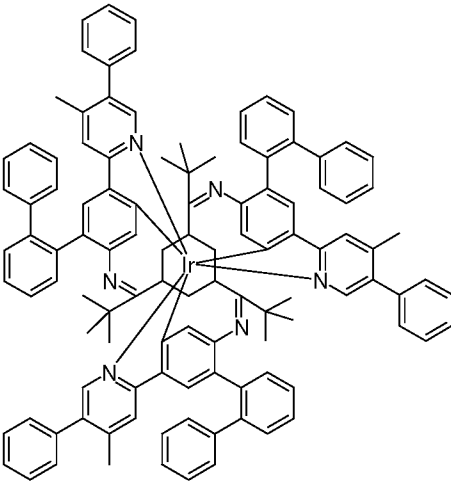
15

20

25

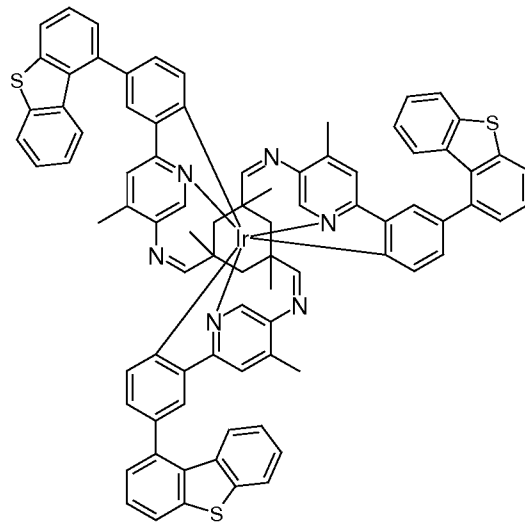
30

35

	o-Xylol	
Ir124	Ir(L201-3Br) / 51067-38-0 / A  <p>Toluol</p>	47 %
Ir125	Ir(L203-3Br) / 4688-76-0 / B  <p>Toluol</p>	57 %
Ir126	Ir(L208-3Br) / 1245943-60-5 / B	50 %

5

10



p-Xylol

Ir127

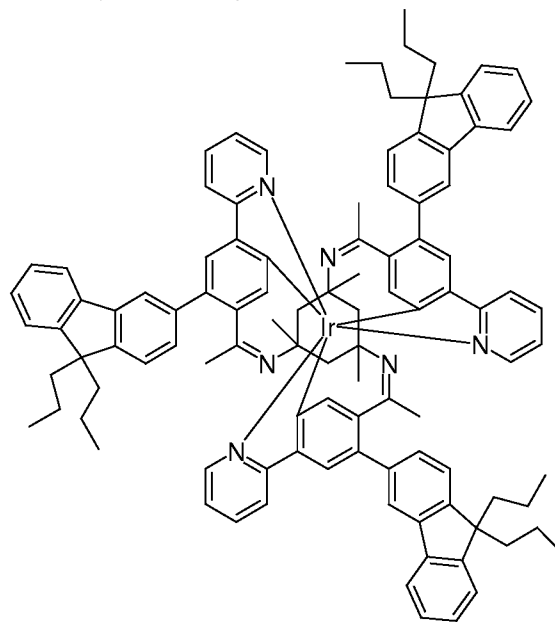
Ir(L301-3Br) / 400607-32-1 / B

62 %

15

20

25



Toluol

Ir128

Ir(L306-3Br) / 1421789-05-0 / B

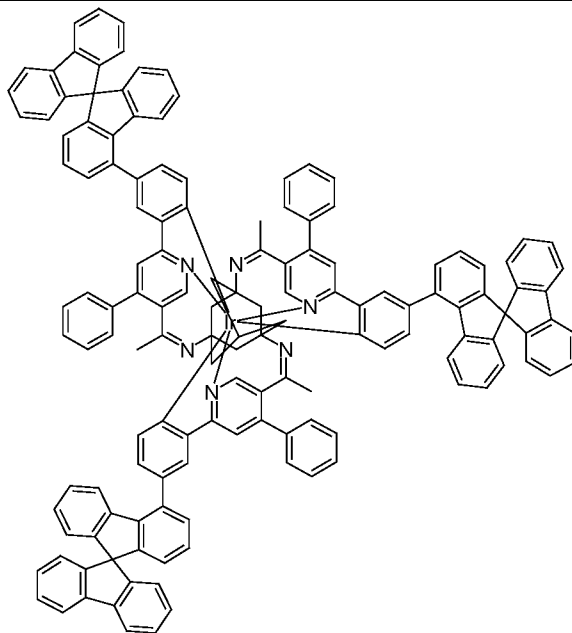
60 %

30

35

5

10



o-XyloI

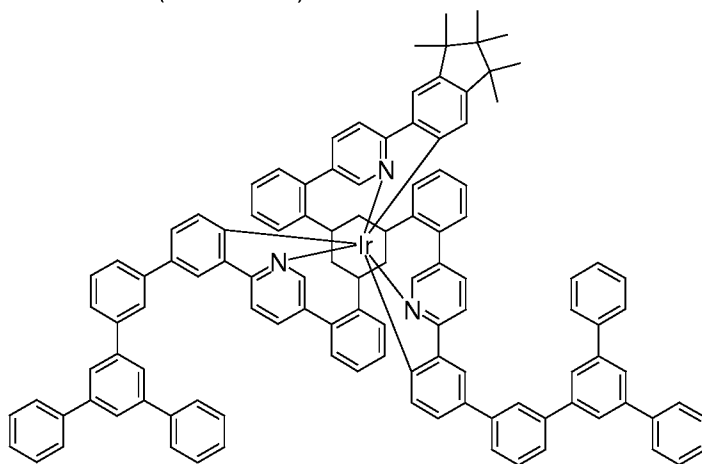
15

Ir129

Ir(L100-2Br) / 1233200-59-3 / B

65 %

20



25

Toluol

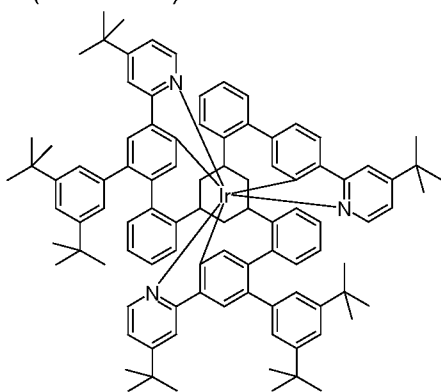
30

Ir130

Ir(L102-2Br) / 197223-39-5 / B

66 %

35



5

10

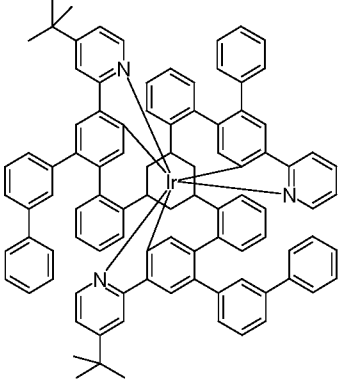
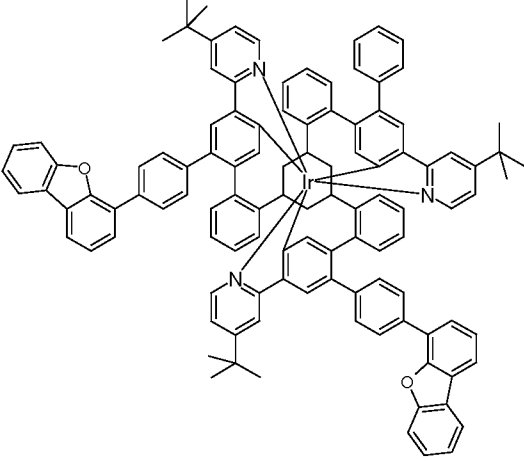
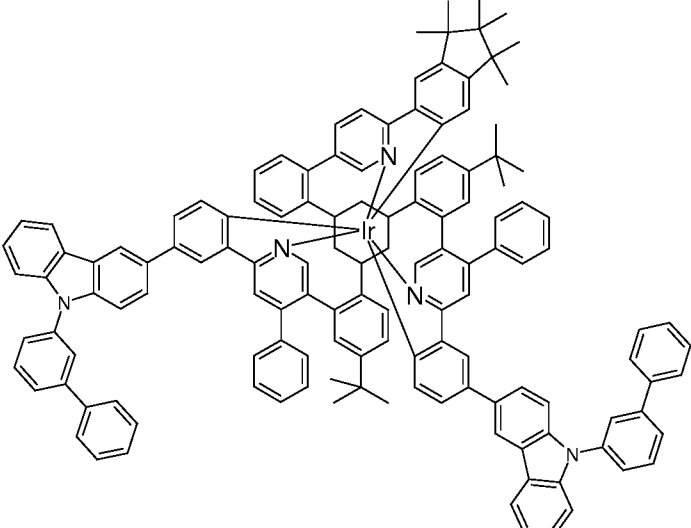
15

20

25

30

35

	Butylacetat	
Ir131	<p data-bbox="683 342 1078 376">Ir(L106-2Br) / 5122-95-2 / B</p>  <p data-bbox="834 786 922 819">Toluol</p>	70 %
Ir132	<p data-bbox="687 835 1074 869">Ir(L107-2Br) / 786071-96-0</p>  <p data-bbox="834 1357 922 1391">Toluol</p>	68 %
Ir133	<p data-bbox="655 1406 1106 1440">Ir(L116-2Br) / 1416814-68-0 / B</p> 	67 %

5

10

15

20

25

30

35

	Butylacetat	
Ir134	<p>Ir(L121-2Br) / 1423-26-3 / B</p> <p>Butylacetat</p>	63 %
Ir135	<p>Ir(L102-1Br) / 1565126-29-5 / B</p> <p>Toluol</p>	65 %
Ir136	<p>Ir(L113-Br) / 1801624-63-4 / B</p>	62 %

5

10

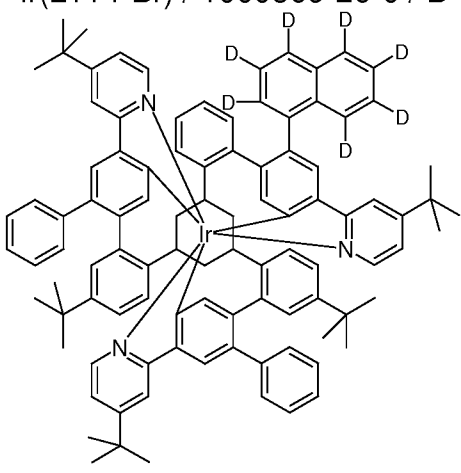
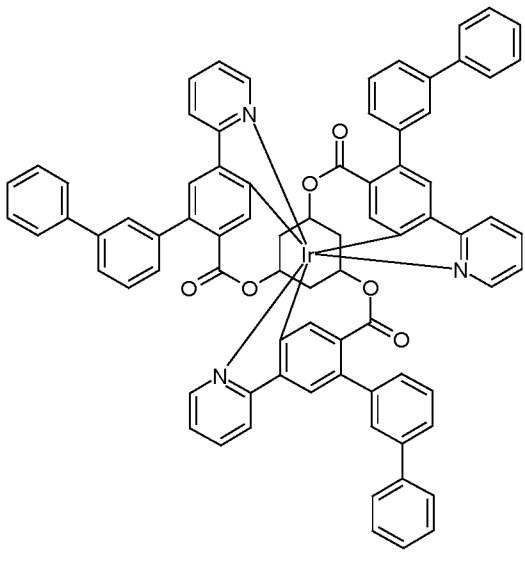
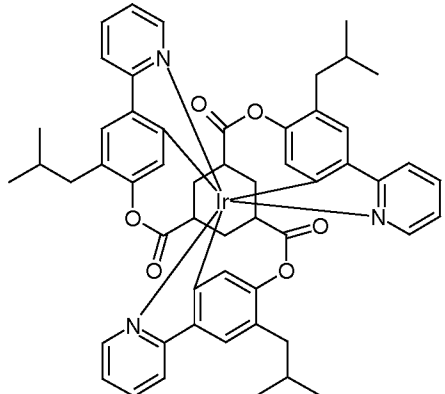
15

20

25

30

35

		Butylacetat	
Ir137	Ir(L114-Br) / 1000869-26-0 / B	71 %	 <p>The structure shows an iridium center coordinated to a bromide ligand and three bidentate ligands. One ligand is a 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate derivative with tert-butyl groups at the 4 and 6 positions. The other two are 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate derivatives with phenyl groups at the 4 and 6 positions. A central benzene ring is also present, with deuterium atoms at the 2, 3, and 4 positions.</p>
	Toluol		
Ir138	Ir(L400-3Br) / 5122-95-2 / B	58 %	 <p>The structure shows an iridium center coordinated to three bromide ligands and three bidentate ligands. The ligands are 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate derivatives with various substituents: one has a phenyl group at the 4-position, another has a phenyl group at the 6-position, and the third has a phenyl group at the 4-position and a tert-butyl group at the 6-position.</p>
	Toluol		
Ir139	Ir(L404-3Br) / 84110-40-7 / B	47 %	 <p>The structure shows an iridium center coordinated to three bromide ligands and three bidentate ligands. The ligands are 2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate derivatives with various substituents: one has a tert-butyl group at the 4-position, another has a tert-butyl group at the 6-position, and the third has a tert-butyl group at the 4-position and a phenyl group at the 6-position.</p>

5

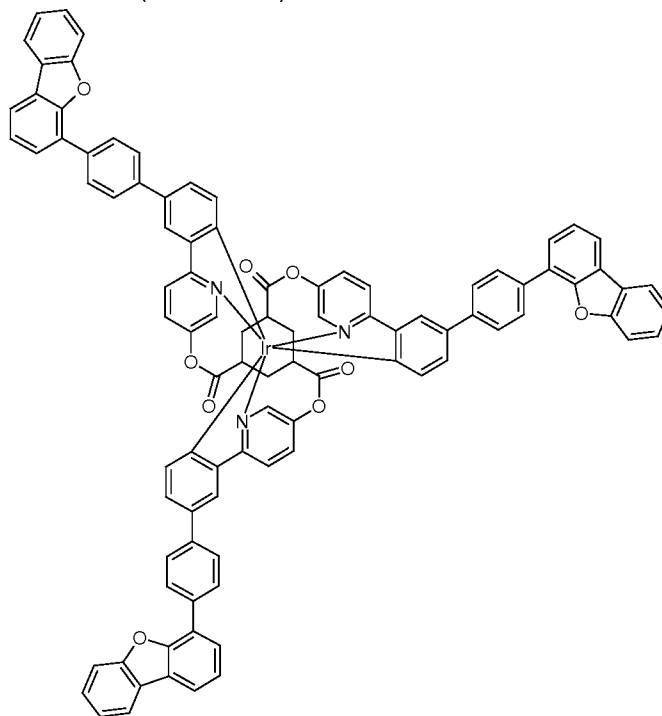
10

15

Ir140

Ir(L405-3Br) / 1056113-44-0 / B

54 %



Toluol

Ir141

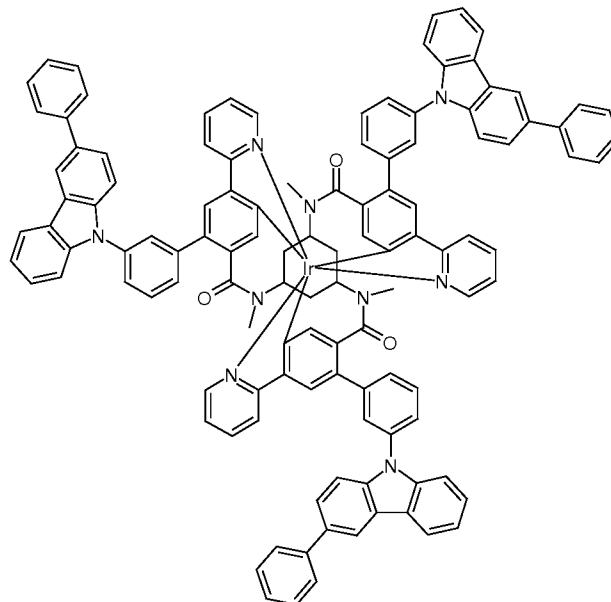
Ir(L500-3Br) / 1801285-73-3 / B

49 %

20

25

30



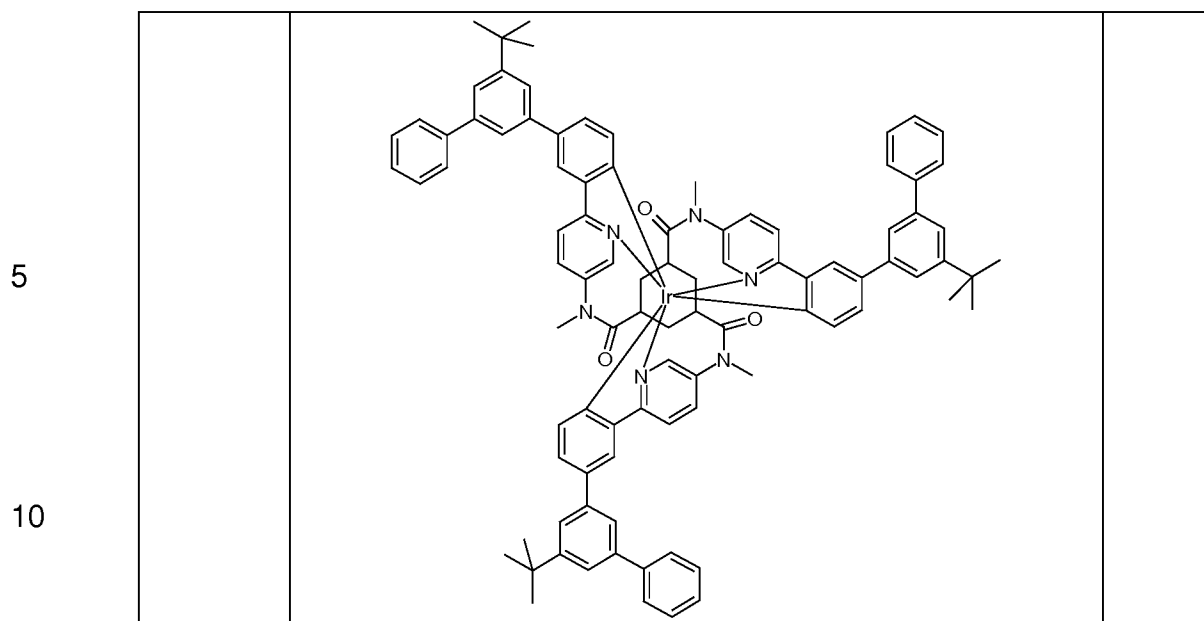
Ir142

Ir(L503-3Br) / 1345508-82-8 / B

52 %

35

- 195 -



4.4 Buchwald-Kupplung an den Ir-Komplexen

15 Variante A:

Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 12-20 mmol des Diarylamins oder Carbazols pro Brom-Funktion, 1.1 molare Menge an Natrium-tert-butylat pro eingesetztem Amin bzw. 80 mmol Trikaliumphosphat (wasserfrei) bei Carbazolen, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 – 500 ml Toluol bzw. o-Xylol bei Carbazolen wird mit 0.4 mmol Tri-tert-butylphosphin und dann mit 0.3 mmol Palladium(II)acetat versetzt und unter gutem Rühren 16 – 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat.

20 Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol bzw. o-Xylol nach, entfernt das Lösungsmittel fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml EtOH und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographisch und / oder durch Heißextraktion gereinigt.

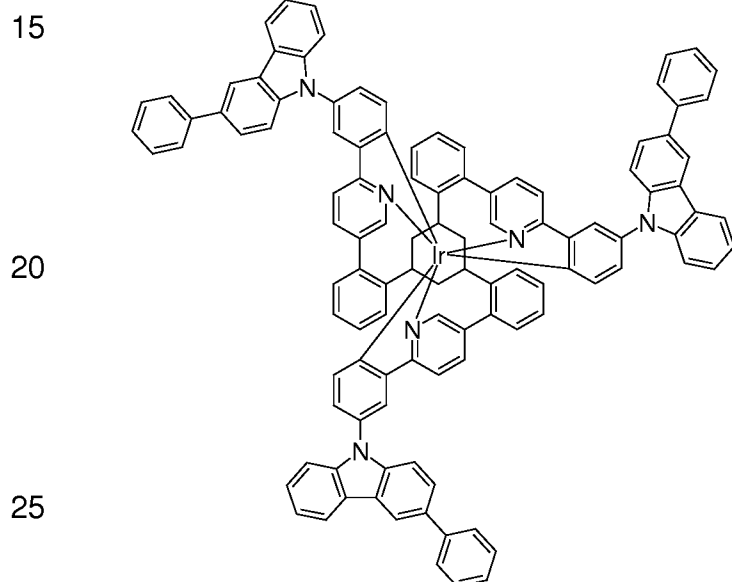
30 Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

35

- 196 -

Variante B:

Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 12-20 mmol des Diarylamins oder Carbazols pro Brom-Funktion, 30 mmol Kaliumcarbonat und 30 mmol Natriumsulfat pro pro Brom-Funktion, 10 mmol Kupferiodid Brom-Funktion, 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 150 ml Nitrobenzol wird unter gutem Rühren 16 – 30 h auf 200 °C erhitzt. Nach Erkalten auf 100 °C entfernt man das Nitrobenzol weitgehend im Vakuum, gibt 300 ml MeOH zu, filtriert vom ausgefallenen Produkt und den Salzen ab, wäscht diese mit 50 ml Methanol nach und trocknet im Vakuum. Man nimmt den Rückstand in 300 ml Dichlormethan auf, filtriert über ein mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgelbett von den Salzen ab, entfernt das Dichlormethan im Vakuum und chromatographiert erneut an Kieselgel.

Synthese von Ir200:

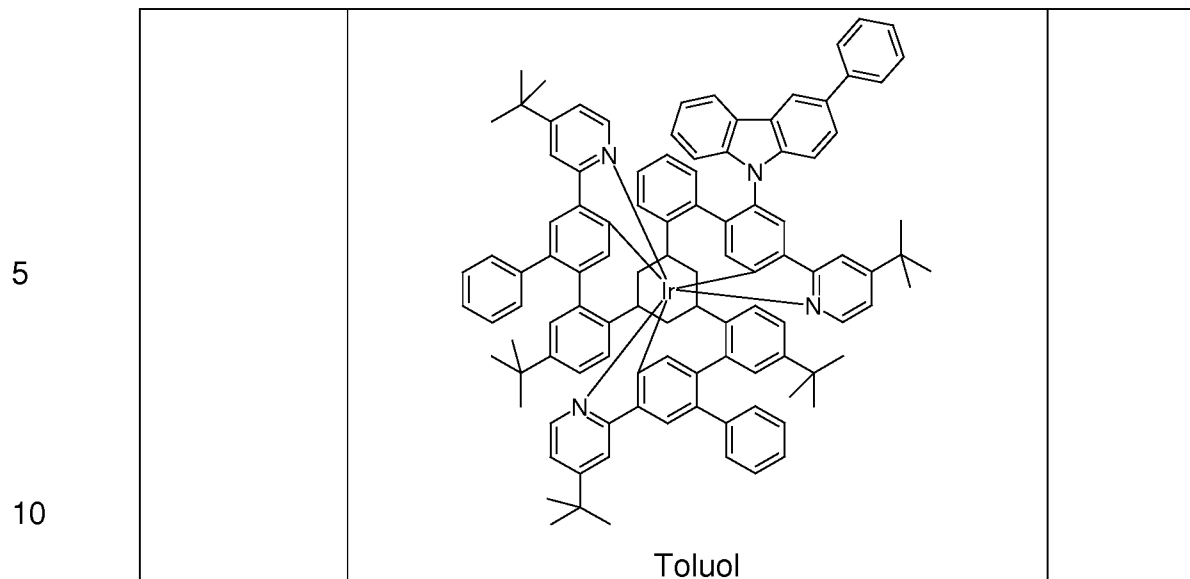
Variante A:

Einsatz von 12.0 g (10 mmol) Ir(L1-3Br) und 9.7 g (40 mmol) 3-Phenylcarbazol [103012-26-6]. Dreimalige Chromatographie mit DCM an Kieselgel, temp. Ausbeute: 6.3 g (3.7 mmol), 37 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Variante B:

Einsatz von 12.0 g (10 mmol) Ir(L1-3Br) und 9.7 g (40 mmol) 3-Phenylcarbazol [103012-26-6]. Dreimalige Chromatographie mit DCM an

- 198 -



4.5 Cyanierung der Iridium-Komplexe:

15 Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 13 mmol Kupfer(I)-cyanid pro Brom-Funktion und 300 ml NMP wird 20 h bei 180 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, filtriert über Celite von den Kupfersalzen ab, engt das Dichlormethan im Vakuum fast bis zur Trockene ein, gibt 100 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum.

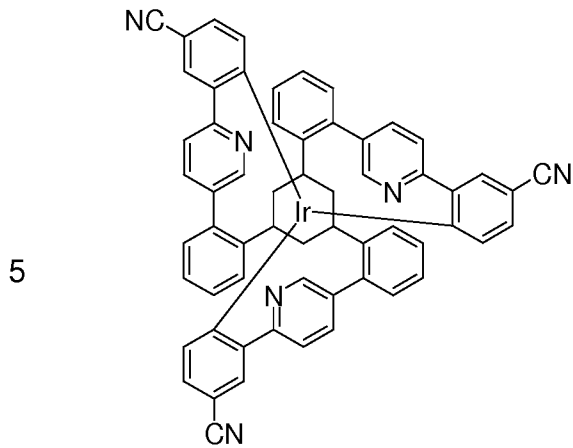
20 Das Rohprodukt wird durch Chromatographie und / oder Heißextraktion gereinigt. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

25

Synthese von Ir300:

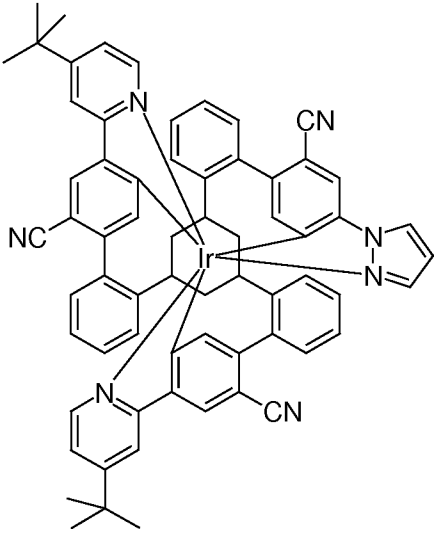
30

35

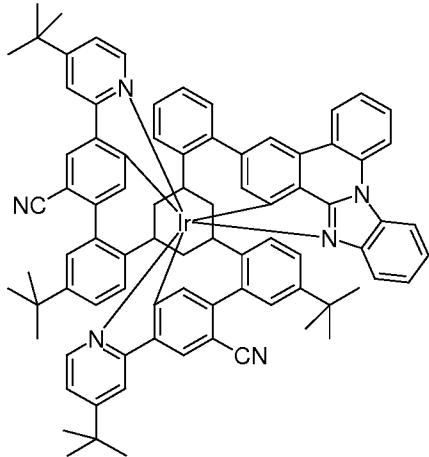
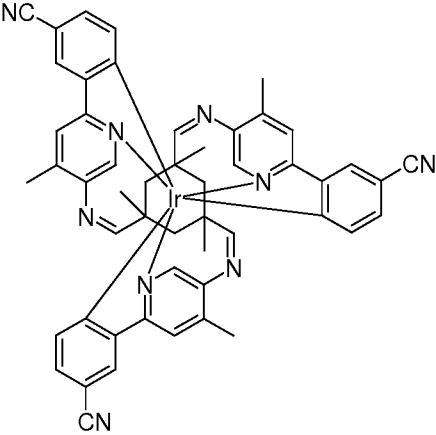


10 Einsatz von 12.0 g (10 mmol) Ir(L1-3Br) und 3.5 g (39 mmol) Kupfer(I)-cyanid. Zweimalige Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan, Heißextraktion mit DCM, Sublimation. Ausbeute: 4.9 g (4.7 mmol), 47 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

15 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt Cyanierungsprodukt	
Ir301	<p data-bbox="826 1104 1007 1137">Ir(L123-3Br)</p> 	51 %
Ir302	Ir(L121-2Br)	64 %

- 200 -

5		
10	<p data-bbox="395 763 469 792">Ir303</p> <p data-bbox="826 763 1002 792">Ir(L208-3Br)</p> 	47 %

20

4.6 Suzuki-Kupplung an den borylierten Iridium-Komplexen:

Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines borylierten Komplexes, 12-20 mmol Arylbromid pro $(RO)_2B$ -Funktion und 80 mmol Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird mit 0.6 mmol Tri-*o*-tolyphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird zweimal an

35

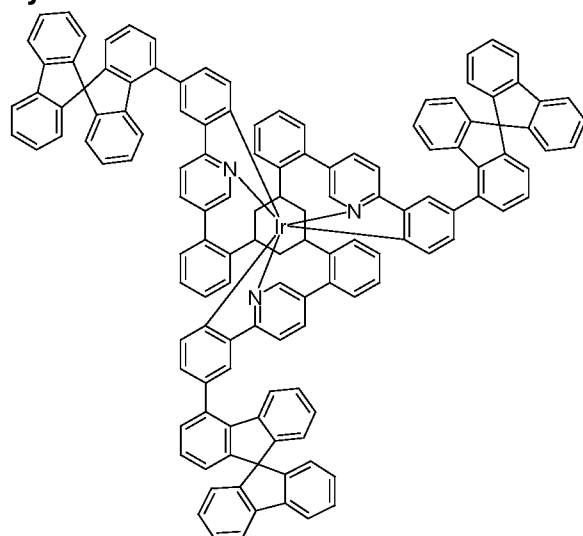
- 201 -

Kieselgel gesäult und / oder durch Heißextraktion gereinigt. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines borylierten Komplexes, 12-20 mmol Arylbromid pro $(RO)_2B$ -Funktion und 60 – 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei, Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml – 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-*o*-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat oder 0.3 mmol Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(0) versetzt und 1 – 24 h unter Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Triphenylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, SPhos, XPhos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin:Palladium Verhältnis 3:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

Synthese von Ir400:

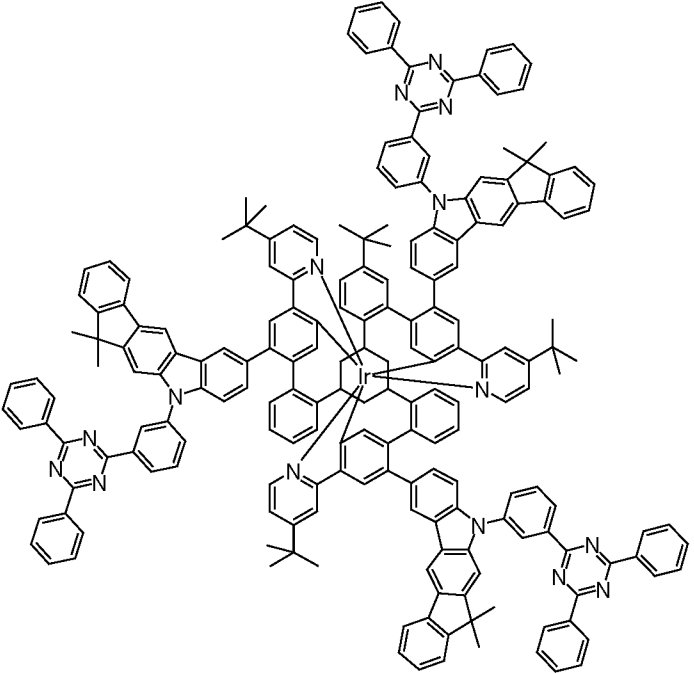


- 202 -

Variante A:

Einsatz von 13.4 g (10.0 mmol) Ir(L1-3BE) und 7.4 g (40.0 mmol) 9,9'-Spirobifluoren-4-boronsäurepinacolester [1161009-88-6], 17.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser, 100 °C, 16 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat (9:1, vv), dreimalige Heißextraktion mit *o*-Xylol. Ausbeute: 10.9 g (5.7 mmol), 57 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

10 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

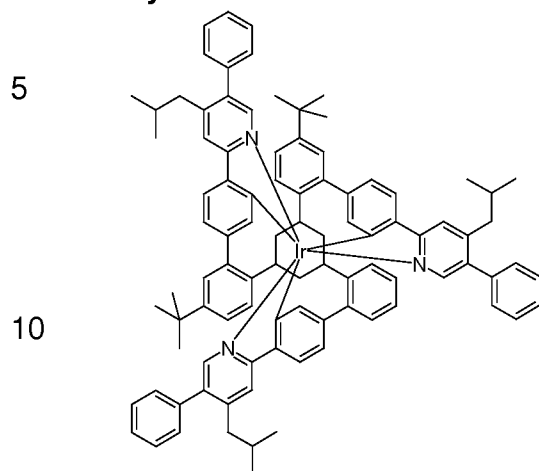
Bsp.	Edukte / Variante Produkt Heiextraktionsmittel	Aus- beute
Ir401	Ir(L3-3BE) / 1613576-58-1 / A  Toluol	48 %
Ir402	Ir(L5-3BE) / 3842-55-5 / B	37 %

35

- 204 -

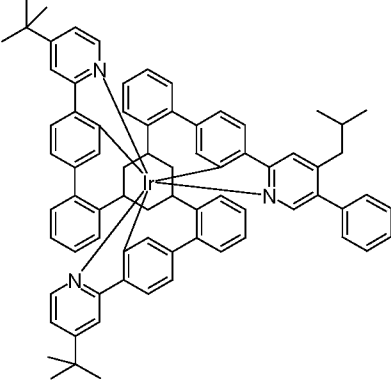
Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Synthese von Ir500:



15 Einsatz von 13.4 g (10.0 mmol) Ir(L5) und 21.7 ml (200 mmol) 1-Brom-2-methyl-propan [78-77-3]. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol, anschließend fünfmalige Heißextraktion mit Ethylacetat / Acetonitril. Ausbeute: 4.6 g (3.1 mmol) 31 %; Reinheit: ca. 99.7 %ig nach HPLC.

20 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt / Alkylierungsmittel Produkt	Aus- beute
Ir501	Ir(L103) / 1.5 eq LDA / 6 eq 78-77-3 	42 %
Ir502	Ir(L104) / 1.5 eq LDA / 6 eq 108-85-0	29 %

25

30

35

5

10

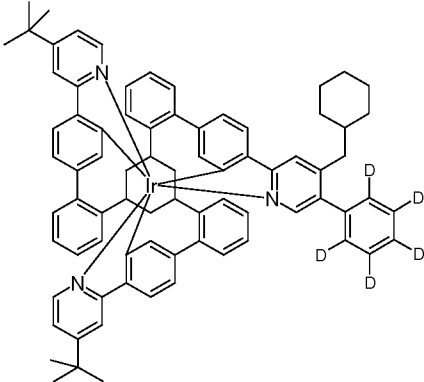
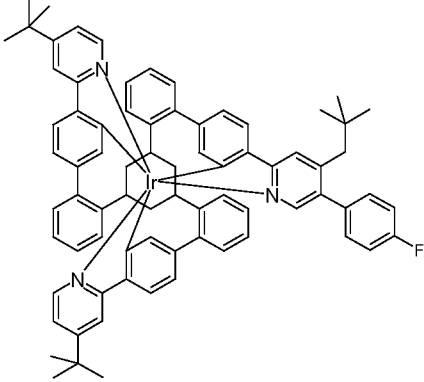
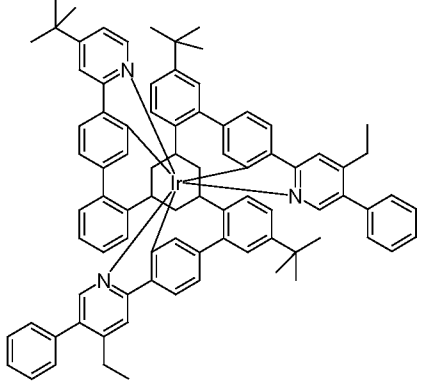
15

20

25

30

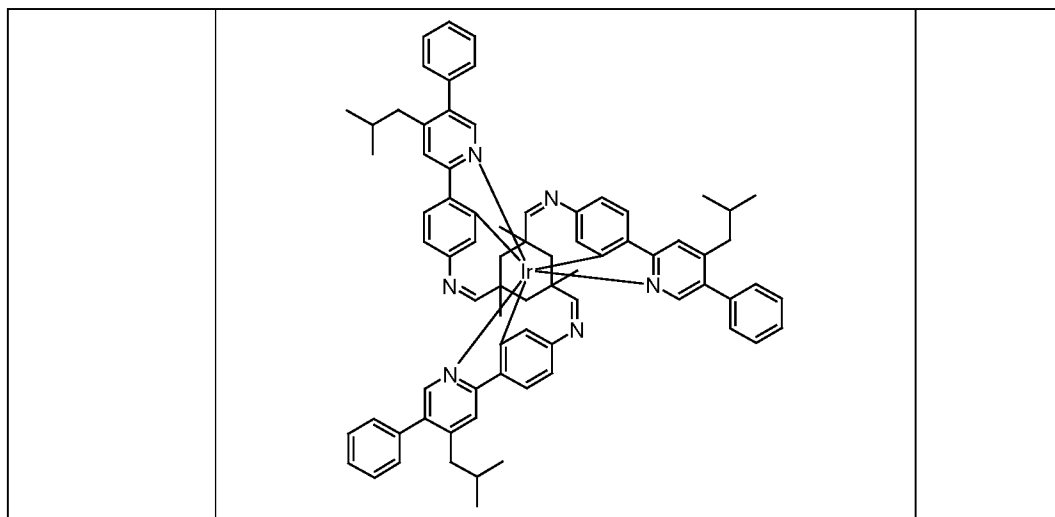
35

	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two terphenyl-type ligands. One ligand has a tert-butyl group on the central ring. The other ligand has a tert-butyl group on the central ring and a 2-(cyclohexylmethyl)-4,5,6-trideuterio-1H-pyridin-3-yl group on the outer ring.</p>	
Ir503	<p>Ir(L105) / 1.5 eq LDA / 6 eq 630-17-1</p>  <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two terphenyl-type ligands. One ligand has a tert-butyl group on the central ring. The other ligand has a tert-butyl group on the central ring and a 2-(tert-butylmethyl)-4-fluorophenyl group on the outer ring.</p>	35 %
Ir504	<p>Ir(L110) / 3 eq LDA / 9 eq 74-83-9</p>  <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two terphenyl-type ligands. One ligand has a tert-butyl group on the central ring. The other ligand has a tert-butyl group on the central ring and a 2-(tert-butylmethyl)-5-ethylphenyl group on the outer ring.</p>	32 %
Ir505	<p>Ir(L203) / 5 eq LDA / 20 eq 78-77-3</p>	27 %

- 206 -

5

10

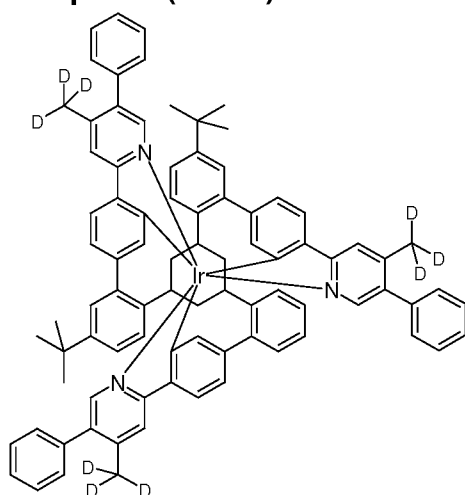


4.8 Deuterierung von Ir-Komplexen:

Beispiel: Ir(L5-D9)

15

20



25

30

Ein Gemisch von 1.34 g (1.0 mmol) Ir(L5), 24 mg (1.0 mmol) Natriumhydrid, 3 ml Methanol-D4 und 30 ml DMSO-D6 wird 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach Erkalten gibt man 1.0 ml DCI 5 M in D₂O zu, rührt kurz nach und tropft dann 80 ml Methanol zu. Man saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml Methanol, trocknet im Vakuum und chromatographiert den Rückstand mit DCM an Kieselgel. Ausbeute: 1.14 g (0.84 mmol), 84 %, Deuterierungsgrad > 90 %.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

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

35

- 207 -

5

10

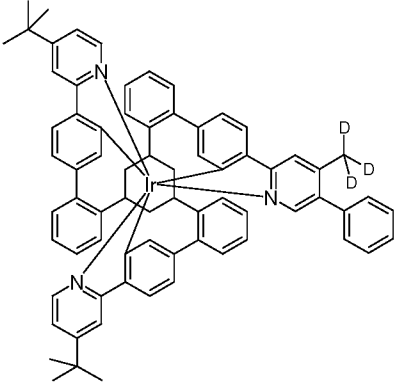
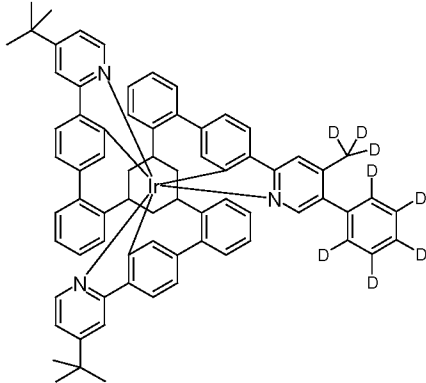
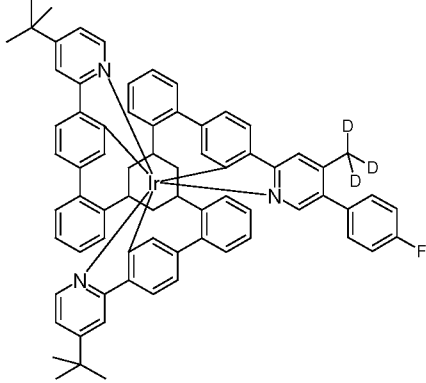
15

20

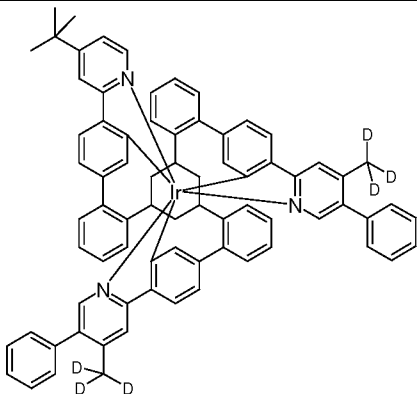
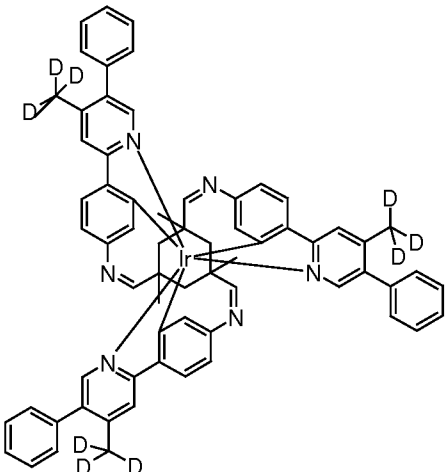
25

30

35

Ir(L103-D3)	<p data-bbox="608 293 1131 376">Ir(L103) / 0.3 mmol NaH 2 ml Methanol-D4 / 10 ml DMSO-D6</p>  <p>The structure shows an iridium center coordinated to two 4-tert-butylpyridine ligands and two phenylpyridine ligands. One of the phenylpyridine ligands is substituted with a 2,2,2-trideuterioethyl group.</p>	90 %
Ir(L104-D3)	<p data-bbox="608 788 1131 871">Ir(L104) / 0.3 mmol NaH 2 ml Methanol-D4 / 10 ml DMSO-D6</p>  <p>The structure shows an iridium center coordinated to two 4-tert-butylpyridine ligands and two phenylpyridine ligands. One of the phenylpyridine ligands is substituted with a 1,2,3,4-tetradeuterioethyl group.</p>	87 %
Ir(L105-D3)	<p data-bbox="608 1328 1131 1411">Ir(L105) / 0.3 mmol NaH 2 ml Methanol-D4 / 10 ml DMSO-D6</p>  <p>The structure shows an iridium center coordinated to two 4-tert-butylpyridine ligands and two phenylpyridine ligands. One of the phenylpyridine ligands is substituted with a 2,2,2-trideuterioethyl group and a 4-fluorophenyl group.</p>	92 %
Ir(110-D6)	<p data-bbox="608 1823 1131 1906">Ir(L110) / 0.6 mmol NaH 2 ml Methanol-D4 / 20 ml DMSO-D6</p>	90 %

- 208 -

5		
10 15 20	<p data-bbox="606 694 1117 772">Ir(L203) / 1.0 mmol NaH 4 ml Methanol-D4 / 30 ml DMSO-D6</p> 	93 %

4.9 Trennung der Δ - und Λ -Enantiomeren der Metallkomplexe mittels Chromatographie an chiralen Säulen:

Die Δ - und Λ -Enantiomeren der Komplexe können mittels analytischer und/oder präparativer Chromatographie an chiralen Säulen nach laborüblichen Methoden getrennt werden, z.B. Trennung von Ir105 an ChiralPak AZ-H (Fa. Chiral Technologies INC.) mit n-Hexan/Ethanol (90:10), Retentionszeiten 13.4 min. bzw. 16.8 min.

5. Polymere enthaltend die Metallkomplexe:

Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Bromide bzw. Boronsäure-Derivate als polymerisierbare Gruppe, Suzuki-Polymerisation Variante A – Zweiphasiges 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 Gemisch aus 2 Volumenteilen Toluol : 6 Volumenteilen Dioxan : 1 Volumenteil Wasser gelöst bzw. suspendiert. Dann gibt man 2 mol Äquivalente Trikaliumphosphat pro eingesetzter Br-Funktionalität zu, rührt 5 min. nach, fügt dann 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.005 bis 0.0005 mol Äquivalente Palladium(II)acetat (Verhältnis Phosphin zu Pd bevorzugt 6:1) pro eingesetzter Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren 2-3 h unter Rückfluss. Falls die Viskosität der Mischung zu stark ansteigt, kann mit einem Gemisch aus 2 Volumenteilen Toluol : 3 Volumenteilen Dioxan verdünnt werden. Nach insgesamt 4-6 h Reaktionszeit fügt man zum End-capping 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Boronsäure-Funktionalität eines Monobromaromaten und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Br-Funktionalität einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters zu und kocht weitere 1 h nach. Nach Erkalten verdünnt man mit 300 ml Toluol, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 300 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett ab, um Palladium zu entfernen und engt dann zur Trockene ein. Man löst das Rohpolymer in THF (Konzentration ca. 10 – 30 g/L) und lässt die Lösung unter sehr gutem Rühren langsam in das doppelte Volumen Methanol einlaufen. Das Polymer wird abgesaugt und dreimal mit Methanol gewaschen. Der Umfällvorgang wird fünfmal wiederholt, danach wird das Polymer im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 30 – 50 °C getrocknet.

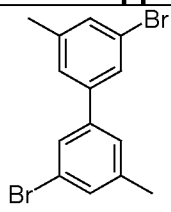
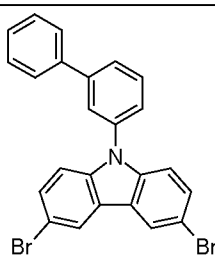
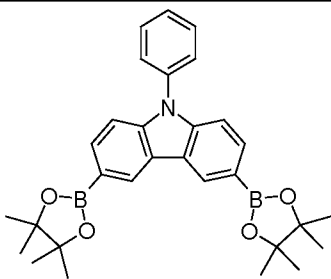
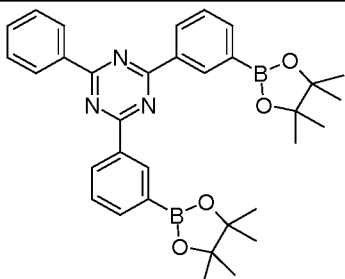
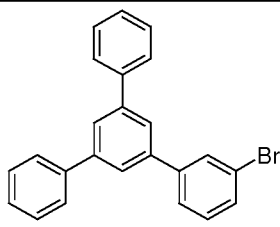
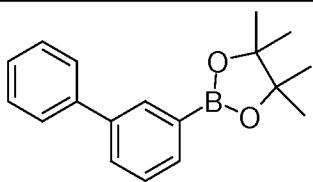
25 **Variante B – Einphasiges Reaktionsgemisch:**

Die Monomere (Bromide und Boronsäuren bzw. Boronsäureester, Reinheit nach HPLC > 99.8 % ig) werden in der in Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Gesamtkonzentration von ca. 100 mmol/L in einem Lösemittel (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, 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 dann 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.005 bis 0.0005 mol Äquivalente

- 210 -

Palladium(II)acetat (Verhältnis Phosphin zu Pd bevorzugt 6:1) pro Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren 2-3 h unter Rückfluss. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-tert-butylphosphin, SPhos, XPhos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin : Palladium Verhältnis 2:1 bis 1.3:1 beträgt. Nach insgesamt 4-12 h Reaktionszeit fügt man zum Endcapping 0.05 mol Äquivalente eines Monobromaromaten und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters zu und kocht weiter 1 h nach. Man entfernt das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in Toluol auf und reinigt das Polymer wie unter Variante A beschrieben.

Monomere M / Endcapper E:

15	 <p>13974-84-0 M1</p>	 <p>57103-20-5 M2</p>
20	 <p>618442-57-2 M3</p>	 <p>1238752-26-5 M4</p>
30	 <p>1233200-57-1 E1</p>	 <p>912844-88-3 E2</p>
35		

Polymere:

Zusammensetzung der Polymere, mmol :

Polymer	M1	M2	M3	M4	Ir-Komplex
P1	---	30	---	45	Ir(L102-3Br) / 10
P2	5	25	---	40	Ir(L107-2Br) / 10
P3	10	40	25	20	Ir(L107-2BE) / 5

Molekulargewichte und Ausbeute der erfindungsgemäßen Polymere:

Polymer	Mn [g \cdot mol ⁻¹]	Polydispersität	Ausbeute
P1	200.000	5.3	70 %
P2	350.000	2.4	53 %
P3	240.000	2.2	57 %

6. Thermische und photophysikalische Eigenschaften sowie Oxidations- und Reduktionspotentiale

Tabelle 1 fasst die thermischen und photochemischen Eigenschaften sowie Oxidations- und Reduktionspotentiale der Vergleichsmaterialien IrPPy, Ir1 bis Ir3 (Strukturen s. Tabelle 5) und die ausgewählter erfindungsgemäßer Materialien zusammen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine im Vergleich zu den Materialien nach Stand der Technik verbesserte thermische Stabilität und Photostabilität auf. Während Materialien nach Stand der Technik nach siebentägiger thermischer Auslagerung bei 380 °C Braunverfärbungen und Veraschung zeigen und man im ¹H-NMR Nebenkomponenten im Bereich > 2 mol % nachweisen kann, sind die erfindungsgemäßen Komplexe unter diesen Bedingungen inert. Diese thermische Robustheit ist insbesondere für die Verarbeitung der Materialien im Hochvakuum (Vapor-Small-Molecule Devices) entscheidend. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine sehr gute Photostabilität in wasserfreien C₆D₆-Lösung unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von ca. 455 nm auf. Insbesondere ist im Gegensatz zu Komplexen nach Stand der Technik, die zweizählige Liganden enthalten, im ¹H-NMR keine facial-meridional Isomerisierung nachzuweisen. Wie Tabelle 1 entnommen werden kann, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen in Lösung durch durchweg sehr hohe PL-Quanteneffizienzen aus.

Tabelle 1:

Komplex	therm. Stab. Photo. Stab.	PL-max. FWHM	PLQE	HOMO LUMO
Vergleichsbeispiele, Strukturen s. Tabelle 5				
5 IrPPy	Zersetzung Zersetzung	509 67	0.97 Toluol	--- ---
Ir1	---	513	0.97	-5.09
	---	60	Toluol	-1.99
10 Ir2	Zersetzung Zersetzung	516 69	0.97 Toluol	-5.05 -1.71
	10 Ir3	Zersetzung Zersetzung	510* ---	0.76* BuCN
Erfindungsgemäße Beispiele				
15 Ir(L1)	keine Zers. keine Zers.	523 63	0.99 Toluol	-5.09 -2.01
			0.91 MeCN	
Ir(L6)	keine Zers. keine Zers.	520 56	0.96 Toluol	-5.02 -1.96
	20 Ir(L103)	keine Zers. keine Zers.	528 67	0.95 Toluol
20 Ir(L400)		keine Zers. keine Zers.	495 57	0.97 Toluol
	Ir(L404)	keine Zers. keine Zers.	552 62	0.94 Toluol
25 Ir(L500)		keine Zers. keine Zers.	512 61	0.96 Toluol

*: Daten aus G. St-Pierre et al., Dalton Trans, 2011, 40, 11726.

Legende:

- Therm. Stab. (thermische Stabilität):

30 Auslagerung in unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen, 7 Tage bei 380 °C. Visuelle Begutachtung auf Farbveränderung / Braunverfärbung / Veraschung und Analyse mittels ¹H-NMR Spektroskopie.

- Photo. Stab. (photochemische Stabilität):

35

- 213 -

Bestrahlung ca. 1 mmolarer Lösungen in wasserfreiem C₆D₆ (entgaste und abgeschmolzene NMR-Röhrchen) mit blauem Licht (ca. 455 nm, 1.2 W Lumispot der Fa. Dialight Corporation, USA) bei RT.

- PL-max.:

5 Maximum des PL-Spektrums in [nm] einer entgasten ca. 10⁻⁵ molaren Lösung bei RT, Anregungswellenlänge 370 nm, Lösungsmittel s. Spalte PLQE.

- FWHM:

10 Halbwertsbreite des PL-Spektrums in [nm] bei RT.

- PLQE.:

15 Abs. Photolumineszenz-Quanteneffizienz einer entgasten, ca. 10⁻⁵ molaren Lösung im angegebenen Lösungsmittel bei RT.

- HOMO, LUMO:

in [eV] vs. Vakuum, bestimmt in Dichlormethan-Lösung (Oxidation) bzw. THF (Reduktion) mit interner Ref. Ferrocen (- 4.8 eV vs. Vakuum).

20 **7. Löslichkeit ausgewählter Komplexe bei 25 °C**

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Komplexe aus Lösung (Spin-Coating, InkJet-Printing, Nozzle-Printing, Rakeln, etc.) werden langzeitstabile Lösungen mit Feststoffgehalten von ca. 5 mg/ml oder mehr benötigt.

25

Tabelle 2: Löslichkeiten ausgewählter Komplexe

Komplex	Lösungsmittel	Löslichkeit
Ir(L4)	Toluol	> 10 mg/ml
Ir(L4)	3-Phenoxytoluol	> 30 mg/ml
Ir(L5)	Toluol	> 5 mg/ml
Ir(L7)	Toluol	> 10 mg/ml
Ir(L107)	Toluol	> 10 mg/ml
35 Ir(L109)	Toluol	> 15 mg/ml

- 214 -

	Ir(L115)	Toluol	> 15 mg/ml
	Ir(L115)	Anisol	> 20 mg/ml
	Ir(L115)	3-Phenoxytoluol	> 25 mg/ml
5	Ir(L120)	Toluol	> 10 mg/ml
	Ir(L120)	3-Phenoxytoluol	> 20 mg/ml
	Ir(138)	3-Phenoxytoluol	> 25 mg/ml
	Ir(141)	3-Phenoxytoluol	> 35 mg/ml
10	Ir(142)	3-Phenoxytoluol	> 30 mg/ml

Herstellung der OLEDs

1) Vakuum-prozessierte Devices:

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

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (50 nm, Indium-Zinn-Oxid) bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / optionale Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

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

durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M3:M2:Ir(L1) (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M3 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und Ir(L1) in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 5 gezeigt.

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

25 **Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs**

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien (Dotanden) in der Emissionsschicht in OLEDs und als Elektronentransportmaterial einsetzen. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Iridium-Verbindungen gemäß Tabelle 5 verwendet. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

35 **Tabelle 1: Aufbau der OLEDs**

Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
------	---------------	--------------	--------------	--------------	--------------

- 216 -

grüne – gelbe Devices						
	Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (85%:15%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (85%:15%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
5	Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir2 (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D4	HTM 40 nm	---	M1:Ir3 (85%:15%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	Ref.-D5	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir3 (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L1) (85%:15%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L3) (85%:15%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L102) (85%:15%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D4	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L1) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D5	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L102) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM 40 nm	---	M2:M3:Ir(L103) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D7	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L102) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	M200 30 nm
	D8	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L400) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D9	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L500) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	M200 30 nm
orange - rote Devices						
30	D100	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L8) (90%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D100	HTM 40 nm	---	M2:M3:Ir(L8) (50%:40%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35	D102	HTM 40 nm	---	M2:M3:Ir(L404) (60%:30%:10%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²	
grüne – gelbe Devices					
5	Ref.-D1	15.7	2.8	0.33/0.62	60000
	Ref.-D2	18.6	2.9	0.35/0.61	200000
	Ref.-D3	18.8	2.9	0.35/0.61	330000
	Ref.-D4	18.7	3.0	0.34/0.62	180000
	Ref.-D5	18.6	3.0	0.34/0.62	270000
10	D1	19.7	2.9	0.35/0.61	280000
	D2	19.3	2.9	0.34/0.62	260000
	D3	20.4	2.9	0.34/0.63	270000
	D4	19.5	2.9	0.35/0.61	370000
	D5	21.0	3.1	0.34/0.62	360000
15	D6	20.2	3.0	0.37/0.61	390000
	D7	20.9	3.0	0.34/0.62	350000
	D8	19.8	2.9	0.22/0.61	260000
	D9	20.7	3.1	0.34/0.62	410000
orange - rote Devices					
20	D100	19.4	2.9	0.45/0.55	270000
	D101	19.7	2.9	0.46/0.54	380000
	D102	20.1	3.2	0.40/0.58	360000

25 **Lösungs-prozessierte Devices:**

A: Aus löslichen Funktionsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der

30 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

35 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

5 Reinraum eine 60 nm Lochinjektionsschicht durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab. Um 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 ein HL-X von Merck verwendet. Die Interlayer kann

10 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

15 Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 60 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices vom Typ1 enthalten eine

20 Emissionsschicht aus M4:M5:IrL (25%:55%:20%), die vom Typ2 enthalten eine Emissionsschicht aus M4:M5:IrLa:IrLb (30%:34%:30%:6%), d.h. sie enthalten zwei verschiedene Ir-Komplexe. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 160 °C ausgeheizt. Darüber wird die Lochblockierschicht

25 (10nm ETM1) und die Elektronentransportschicht (40nm ETM1 (50%) / ETM2 (50%)) aufgedampft (Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufampfdruck 5×10^{-6} mbar). Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreines Metall von Aldrich) aufgedampft. Um das Device vor

30 Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²	
Grüne und Gelbe OLEDs						
5	Sol-Ref.- D1	Ir1 Typ1	19.8	5.1	0.34/0.62	200000
	Sol-D1	Ir(L4) Typ1	20.6	5.0	0.36/0.61	240000
	Sol-D2	Ir(L107) Typ1	21.2	5.0	0.34/0.62	270000
10	Sol-D3	Ir(L109) Typ1	20.7	5.1	0.37 /0.60	280000
	Sol-D4	Ir(L120) Typ1	20.7	5.2	0.35 /0.61	260000
	Sol-D5	Ir139 Typ1	18.8	5.3	0.24 /0.62	180000
15	Sol-D6	Ir142 Typ1	19.9	5.1	0.33 /0.63	260000
Orange und Rote OLEDs						
	Sol-D100	Ir(L7) Typ1	16.2	6.1	0.64/0.36	45000
20	Sol-D101	Ir1 Ir(L7) Typ2	17.6	6.0	0.64/0.36	135000
	Sol-D102	Ir(L5) Ir(L7) Typ2	18.0	6.1	0.64/0.36	190000
25	Sol-D103	Ir(L107) Ir(L115) Typ2	17.4	6.1	0.66/0.34	270000

B: Aus polymeren Funktionsmaterialien:

30 Herstellung der OLEDs wie unter A beschrieben. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Polymere in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 10 und 15 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 40 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 4 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

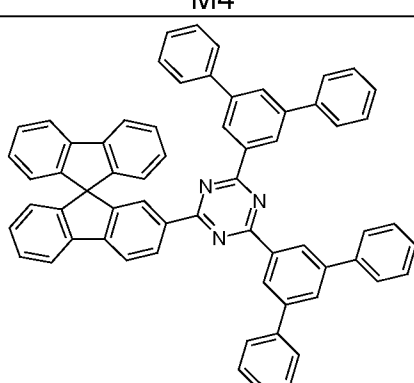
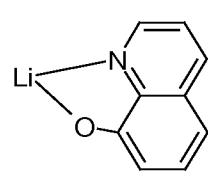
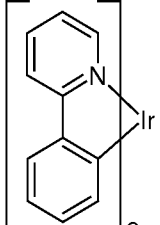
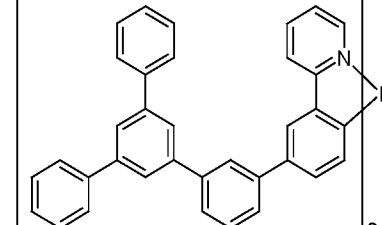
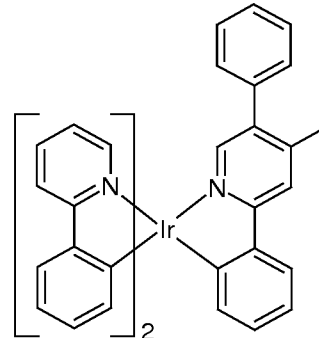
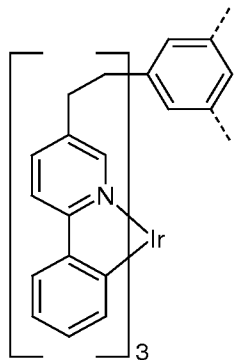
35

Tabelle 4: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Polymer	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	
Grüne OLEDs					
5	D-P1	P1	19.8	4.1	0.35/0.61
	D-P2	P2	20.3	4.4	0.36/0.60
	D-P3	P3	20.1	4.3	0.36/0.60

Tabelle 5: Strukturformeln der verwendeten Materialien

10		
15	HTM	M1
20		
25	M2	M3
30		
35		M5

<p>5</p> <p>10</p>	<p>M4</p>  <p>1233200-52-6</p> <p>ETM1</p>	 <p>25387-93-3</p> <p>ETM2</p>
<p>15</p>	 <p>693794-98-8</p> <p>IrPPy</p>	 <p>1269508-30-6</p> <p>Ir1</p>
<p>20</p> <p>25</p>	 <p>1215692-34-4</p> <p>Ir2</p>	 <p>861806-70-4</p> <p>Ir3*</p>

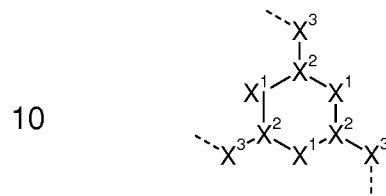
*: G. St-Pierre et al., Dalton Trans, 2011, 40, 11726.

30

35

Patentansprüche

1. Monometallische Verbindung, enthaltend einen hexadentaten tri-
podalen Liganden, in dem drei bidentate Teilliganden, die gleich oder
verschieden sein können, an ein Metall koordinieren und die drei
5 bidentaten Teilliganden über eine Brücke der Formel (1) miteinander
verknüpft sind:



Formel (1)

- 15 wobei die gestrichelte Bindung die Bindung der bidentaten Teil-
liganden an diese Struktur darstellt und für die verwendeten Symbole
gilt:

- 20 X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR_2 oder O;
 X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR, P=O, B oder
Si, welches optional substituiert ist, mit der Maßgabe, dass für X^2
gleich P=O, B oder Si, welches optional substituiert ist, X^1 für O
steht; dabei können die optional vorhandenen Substituenten an X^1
und X^2 jeweils und auch miteinander ein aliphatisches oder
25 heteroaliphatisches Ringsystem bilden;
 X^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-CR=CR-$,
 $-CR=N-$, $-CR-NR''-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NR''-$, $-C(=O)-S-$,
 $-C(=S)-O-$, $-C(=S)-NR''-$, $-C(=S)-S-$;
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,
30 $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OR^1 , SR^1 , 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 Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl-
oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte
oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die
35 Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder

5 mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O , S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehr Reste R , die an X^1 und/oder X^2 binden, auch miteinander ein aliphatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem bilden; weiterhin können zwei Reste R für $X^3 = -CR=CR-$ auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder hetero-

10 aromatisches Ringsystem bilden; weiterhin bilden die Reste R und R'' für $X^3 = -CR-NR''-$ miteinander ein heteroaromatisches Ringsystem;

15 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 oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -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;

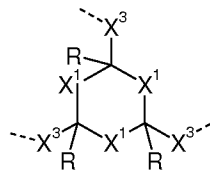
20 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , $N(R^2)_2$, CN , NO_2 , OR^2 , SR^2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$,
 25 $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -
 30 Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein
 35 kann; dabei können mehrere Substituenten R^1 auch miteinander

ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder hetero-
aromatisches Ringsystem bilden;

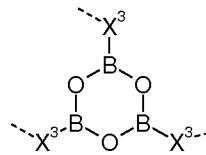
R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein
aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer orga-
nischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20
C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F
ersetzt sein können;

dabei können die drei bidentaten Liganden außer durch die Brücke der
Formel (1) auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat
geschlossen sein.

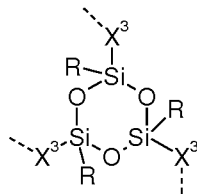
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Struktur der Formel (1) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln
(2) bis (6),



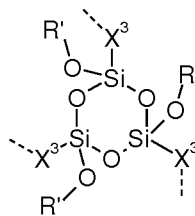
Formel (2)



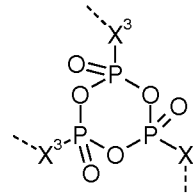
Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

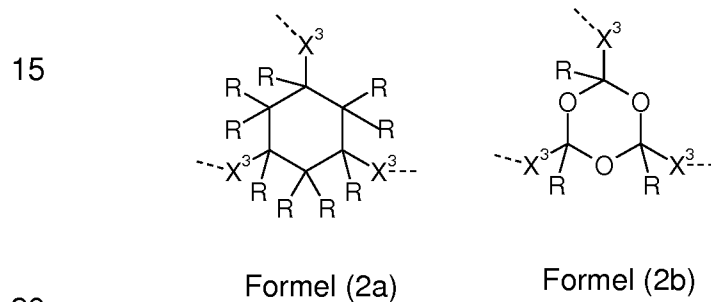
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten
Bedeutungen aufweisen, wobei zusätzlich gilt:

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,
 $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , OR^1 , SR^1 , COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $C(=O)R^1$,
 $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-

- 225 -

5 grupe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynyl-
 grupe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische
 Alkylgrupe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkenyl- oder
 Alkynylgrupe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substi-
 5 tuiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-
 Grupe durch R¹C=CR¹, C≡C, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹
 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaroma-
 tisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das
 jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann.

10 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
 die Grupe der Formel (1) ausgewählt ist aus den Strukturen der
 Formeln (2a) und (2b),



wobei die Symbole die in Ansprüche 1 und 2 aufgeführten Bedeu-
 tungen aufweisen.

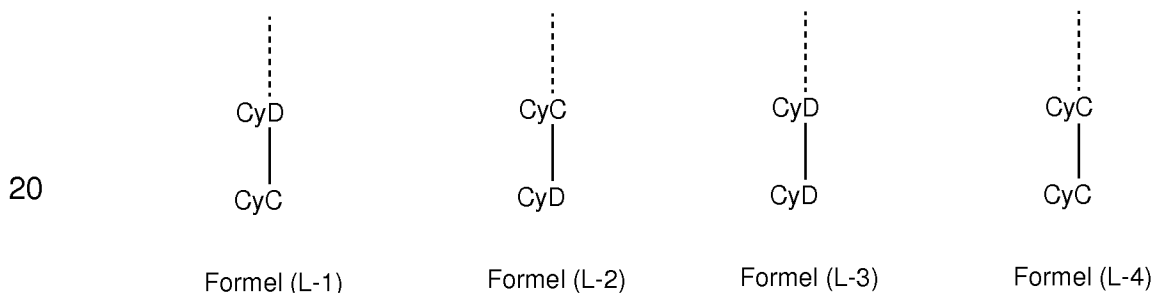
25 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
 dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der
 Grupe bestehend aus Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Chrom,
 Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium,
 Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold.

30 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet, dass die bidentaten Teilliganden jeweils
 monoanionisch sind und dass die drei bidentaten Teilliganden ent-
 weder gleich gewählt oder zwei der bidentaten Teilliganden gleich und
 der dritte bidentate Teilligand von den ersten beiden bidentaten Teil-
 35 liganden verschieden gewählt ist und dass die koordinierenden Atome

- 226 -

der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus C, N und/oder O.

- 5 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Ir(III) ist und zwei der bidentaten Teilliganden an das Iridium über jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome koordinieren und der dritte der bidentaten Teilliganden an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome oder über zwei Stickstoffatome oder über ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom oder über zwei Sauerstoffatome koordiniert.
- 10 7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus den Strukturen der Formeln (L-1), (L-2), (L-3) oder (L-4),
- 15



25 wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke der Formel (1) darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

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

35

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

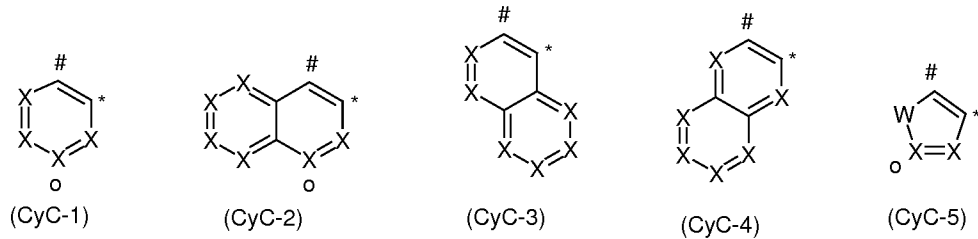
5

dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden.

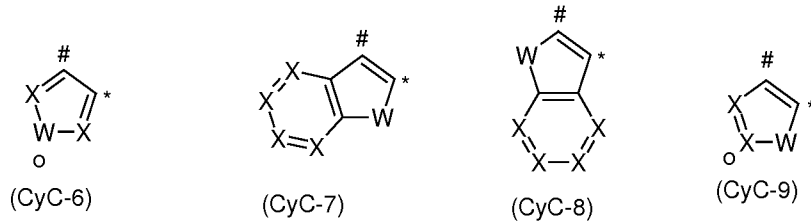
10

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass CyC ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyC-1) bis (CyC-20),

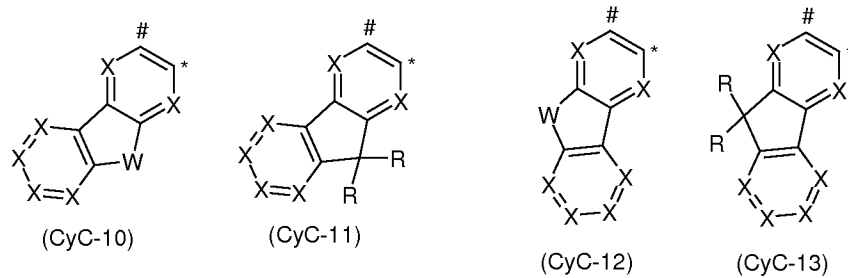
15



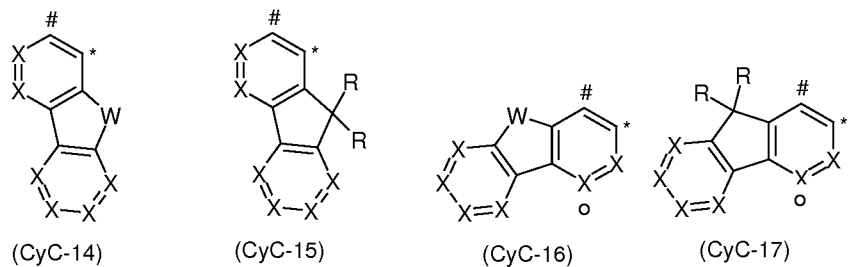
20



25



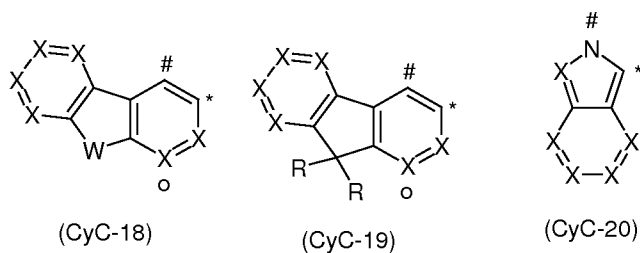
30



35

- 228 -

5

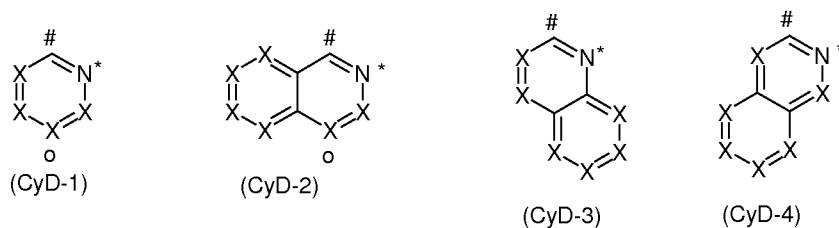


wobei die Gruppe jeweils an der durch # gekennzeichneten Position
an CyD in (L-1) bzw. (L-2) bzw. an CyC in (L-4) bindet und an der
durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert;

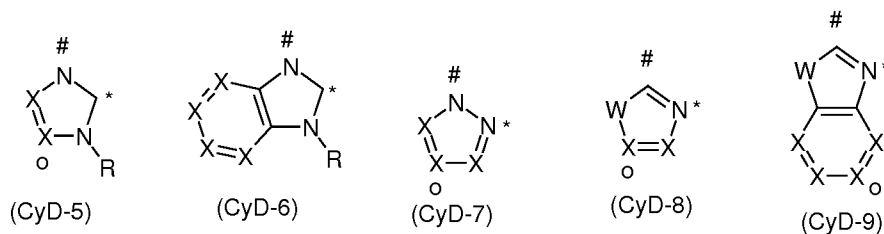
10

und dass CyD ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyD-1)
bis (CyD-14),

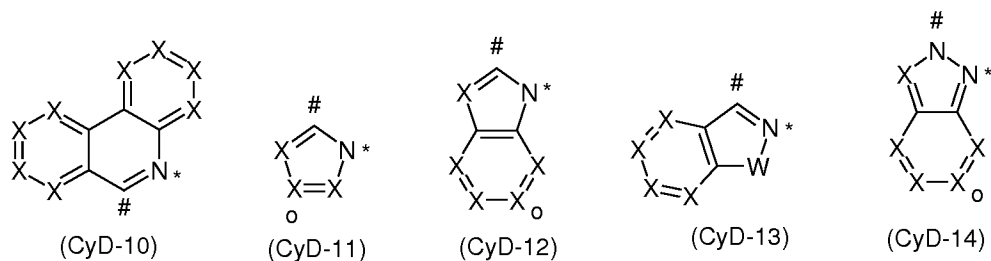
15



20



25



30

wobei die Gruppe jeweils an der durch # gekennzeichneten Position
an CyC in (L-1) bzw. (L-2) bzw. an CyD in (L-3) bindet und an der
durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert;

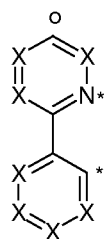
35

- 229 -

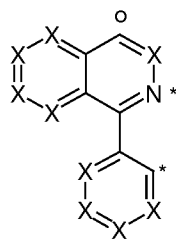
weiterhin gilt für die in CyC und CyD verwendeten Symbole:

- R hat die in Anspruch 1 aufgeführten Bedeutungen, wobei zwei Reste R auch miteinander ein aliphatisches, heteroaliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;
- 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 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden NR, O oder S;
- dabei erfolgt die Bindung dieser Gruppen an die Brücke der Formel (1) über eine in den Formeln mit „o“ markierte Position und das entsprechende Symbol X steht für C.
9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die bidentaten Teilliganden ausgewählt sind aus den folgenden Strukturen,

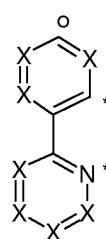
20



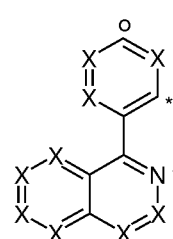
(L-1-1)



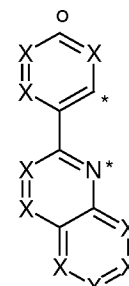
(L-1-2)



(L-2-1)



(L-2-2)

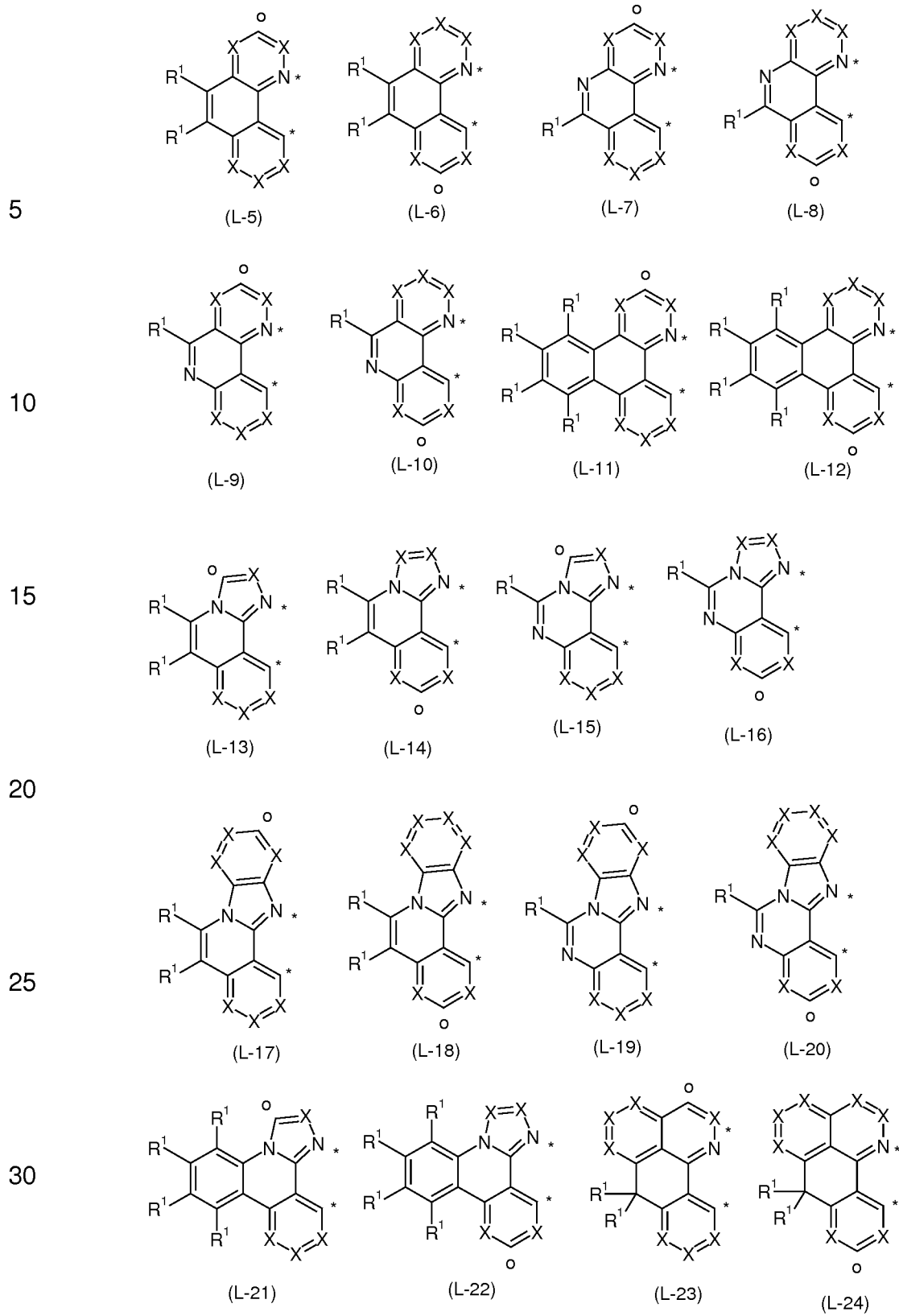


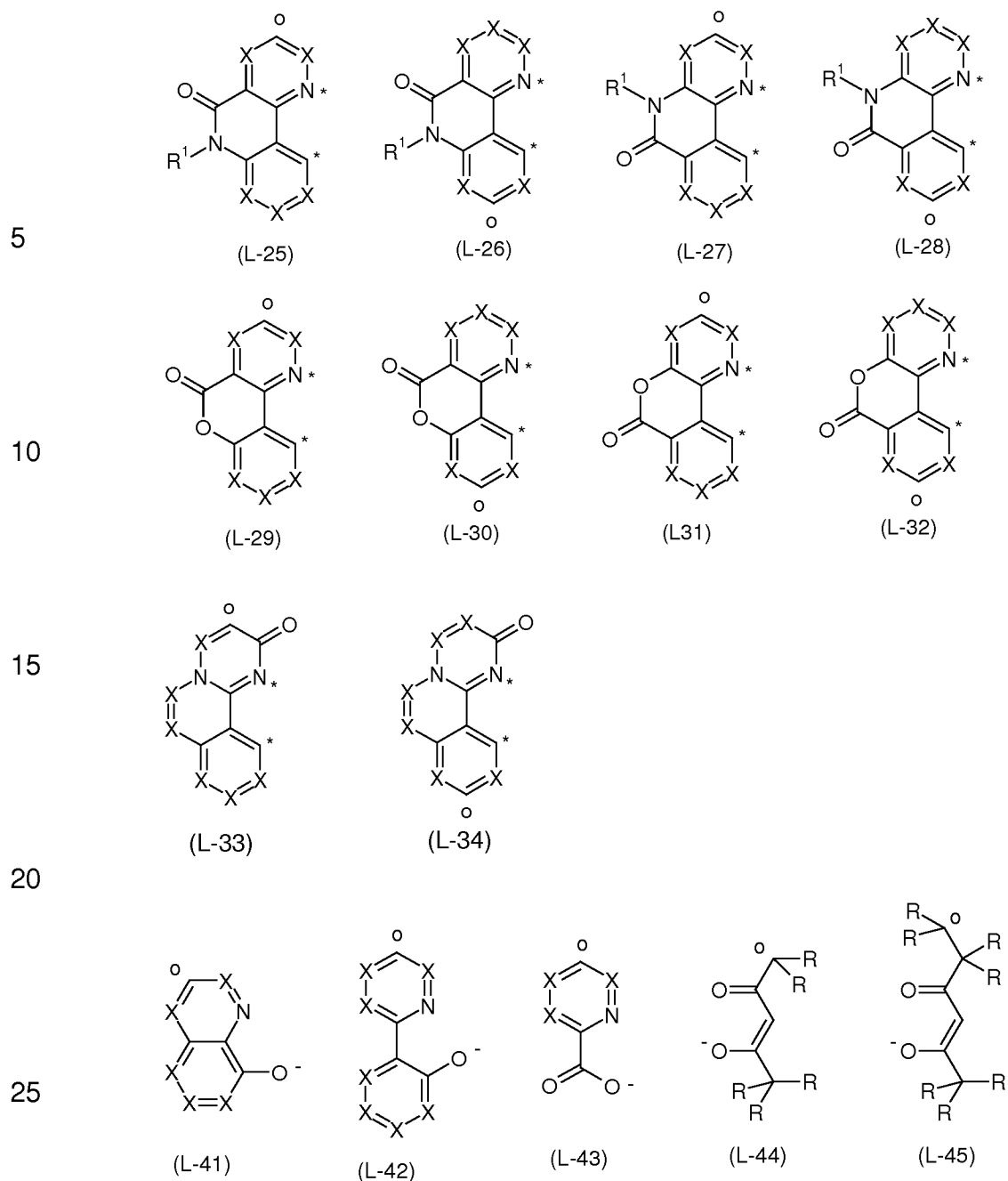
(L-2-3)

25

30

35



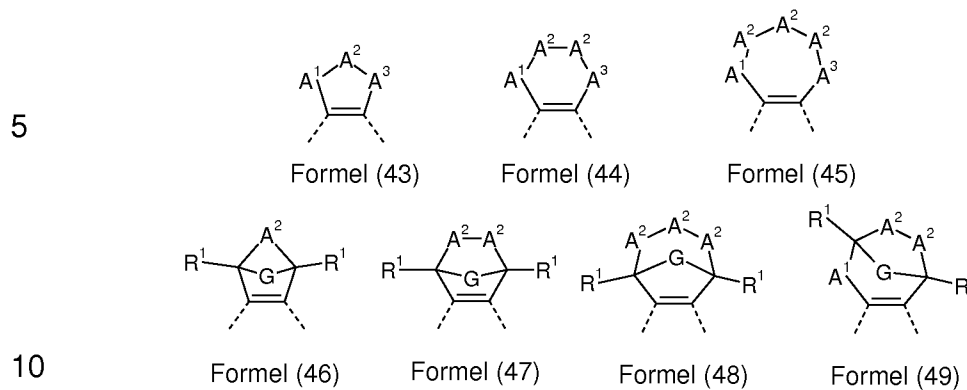


30 wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, * die Position der Koordination an das Metall kennzeichnet und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (1) darstellt.

35 10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung zwei Substituenten R

- 232 -

enthält, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen Ring gemäß einer der Formeln (43) bis (49) bilden,



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

15

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

20

A^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 oder $C(=O)$;

25

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;

30

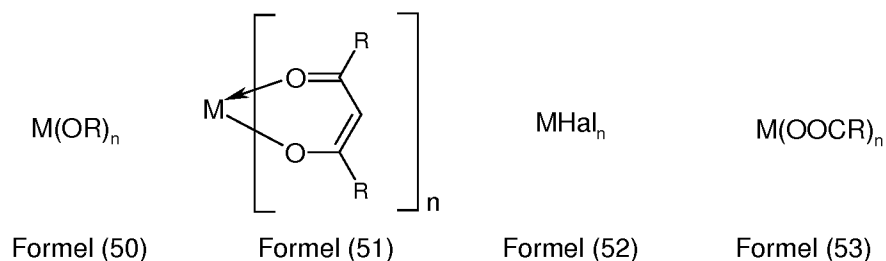
R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- oder Alkoxygruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein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

35

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 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;

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

11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung des freien Liganden mit Metallalkoholaten der Formel (50), mit Metallketoketonaten der Formel (51), mit Metallhalogeniden der Formel (52) oder mit Metallcarboxylaten der Formel (53) oder mit Metallverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen,



wobei M für das Metall des Metallkomplexes, der synthetisiert wird, steht, n für die Wertigkeit des Metalls M steht, R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, Hal = F, Cl, Br oder I ist und die Metalledukte auch als die entsprechenden Hydrate vorliegen können.

- 234 -

- 5
12. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei statt eines oder mehrerer Wasserstoffatome und/oder Substituenten ein oder mehrere Bindungen der Verbindung zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.
- 10
13. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bzw. mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12, und mindestens ein Lösemittel.
- 15
14. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 12 in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator.
- 20
15. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 12.
- 25
16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten oder als Lochblockiermaterial in einer Lochblockierschicht oder als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransportschicht eingesetzt wird.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/067359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07D401/14 C07D215/30 C07D401/04 C07D213/22 C07F15/00
 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)
 C07D C07F 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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/170207 A1 (MA BIN [US] ET AL) 4 August 2005 (2005-08-04) definition of X; column 14	1-16
X,P	----- WO 2017/032439 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2 March 2017 (2017-03-02) the whole document	1-16
X,P	----- WO 2016/124304 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11 August 2016 (2016-08-11) the whole document	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 7 September 2017	Date of mailing of the international search report 19/09/2017
---	--

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 Diederren, Jeroen
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/067359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2005170207	A1	04-08-2005	TW 200540246 A	16-12-2005
			US 2005170207 A1	04-08-2005
			WO 2005076380 A2	18-08-2005

WO 2017032439	A1	02-03-2017	NONE	

WO 2016124304	A1	11-08-2016	TW 201700489 A	01-01-2017
			WO 2016124304 A1	11-08-2016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/067359

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D401/14 C07D215/30 C07D401/04 C07D213/22 C07F15/00 H01L51/50 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D C07F 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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/170207 A1 (MA BIN [US] ET AL) 4. August 2005 (2005-08-04) definition of X; Spalte 14	1-16
X,P	WO 2017/032439 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2. März 2017 (2017-03-02) das ganze Dokument	1-16
X,P	WO 2016/124304 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11. August 2016 (2016-08-11) das ganze Dokument	1-16
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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
7. September 2017		19/09/2017
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 Diederens, Jeroen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/067359

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005170207 A1	04-08-2005	TW 200540246 A US 2005170207 A1 WO 2005076380 A2	16-12-2005 04-08-2005 18-08-2005

WO 2017032439 A1	02-03-2017	KEINE	

WO 2016124304 A1	11-08-2016	TW 201700489 A WO 2016124304 A1	01-01-2017 11-08-2016
