

(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
04. Oktober 2018 (04.10.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/178001 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/057621

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2018 (26.03.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

17163531.1 29. März 2017 (29.03.2017) EP
17205103.9 04. Dezember 2017 (04.12.2017) EP

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

(72) Erfinder: STOESEL, Philipp; Guentherburgallee 93, 60389 FRANKFURT AM MAIN (DE). AUCH, Armin; Im Busch 12, 64297 DARMSTADT (DE). MAY, Falk; Im Bornwald 10b, 55124 MAINZ (DE). PFISTER, Jochen; Sandstrasse 46, 64342 SEEHEIM-JUGENHEIM (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:

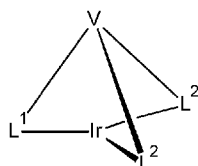
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to iridium complexes that are suitable for use in organic electroluminescent devices, in particular as emitters.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Iridiumkomplexe, welche sich für den Einsatz in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere als Emitter, eignen.



Formel (1)

Formula (1)



WO 2018/178001 A1

Metallkomplexe

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

5

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) als Triplettemitter vor allem Iridiumkomplexe eingesetzt, insbesondere bis- oder 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, sowie eine Vielzahl verwandter Komplexe, beispielsweise mit 1- oder 3-Phenylisochinolinliganden oder mit 2-Phenylchinolinliganden. Derartige Komplexe sind auch mit polypodalen Liganden bekannt, wie beispielsweise in WO 2016/124304 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 noch Verbesserungsbedarf. Dieser liegt insbesondere in der Effizienz der Lumineszenz der Verbindungen, wodurch auch eine höhere Lebensdauer erreicht werden kann.

10

15

20

25

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung verbesserter Metallkomplexe, welche sich als Emitter für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist es die Aufgabe der Erfindung, Metallkomplexe bereitzustellen, welche bei Verwendung als Emitter in einer OLED zu einer verbesserten EQE und einer verbesserten Leistungseffizienz führen und somit in Folge weiterhin auch zu einer verbesserten Lebensdauer führen.

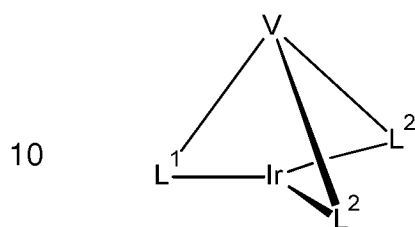
35

Überraschend wurde gefunden, dass Metallkomplexe mit einem hexadentaten tripodalen Liganden, die die nachfolgend beschriebene Struktur aufweisen, diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in

- 2 -

einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

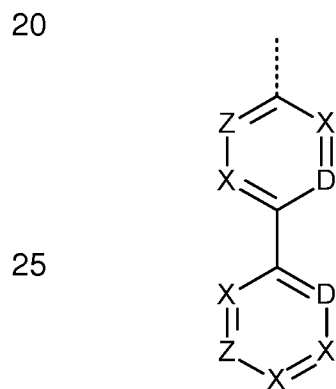
5 Gegenstand der Erfindung ist somit eine Verbindung der Formel (1),



Formel (1)

15 wobei für die verwendeten Symbole gilt:

L¹ ist ein Teilligand der folgenden Formel (2), der über die beiden Gruppen D an das Iridium koordiniert und der über die gestrichelte Bindung an V gebunden ist,



Formel (2),

30

wobei gilt:

D ist C oder N, mit der Maßgabe, dass ein D für C und das andere D für N steht;

35

- 3 -

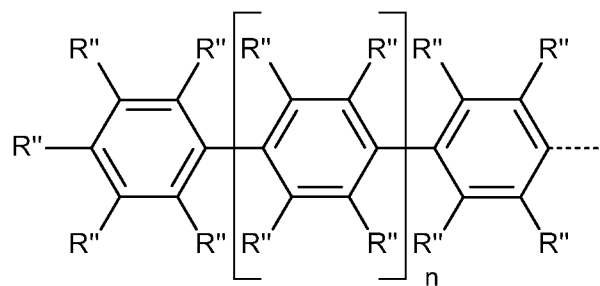
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

Z ist CR', CR oder N, mit der Maßgabe, dass genau ein Z für CR' steht und das andere Z für CR oder N steht;

5 dabei steht maximal ein Symbol X oder Z pro Cyclus für N;

R' ist eine Gruppe der folgenden Formel (3) oder (4),

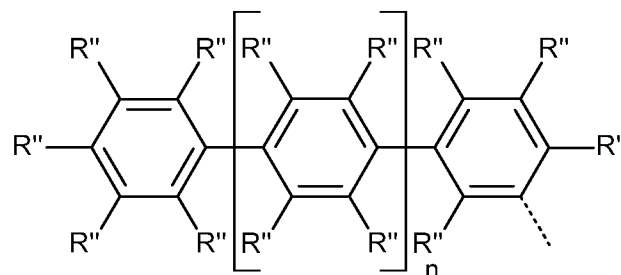
10



15

Formel (3)

20



Formel (4)

25

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe andeutet;

30

R'' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können auch zwei benachbarte Reste

35

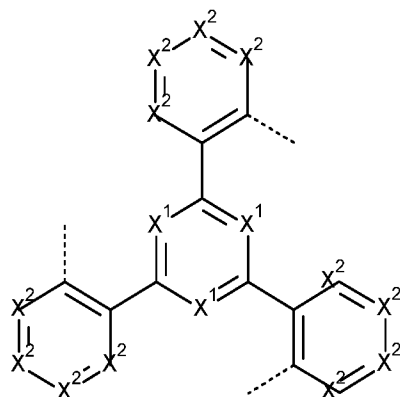
- 4 -

R^{''} bzw. zwei Reste R^{''} an benachbarten Phenylgruppen miteinander ein Ringsystem bilden; oder zwei R^{''} an benachbarten Phenylgruppen stehen zusammen für eine Gruppe ausgewählt aus O oder S, so dass die beiden Phenylringe zusammen mit der verbrückenden Gruppe für ein Dibenzofuran oder Dibenzothiophen stehen, und die weiteren R^{''} sind wie vorstehend definiert;

n ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

L² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bidentater, mono-anionischer Teilligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome oder über zwei Stickstoffatome an das Iridium koordiniert und der mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

V ist eine Gruppe der Formel (5), wobei die gestrichelten Bindungen die Position der Verknüpfung der Teilliganden L¹ und L² darstellen,



Formel (5)

wobei gilt:

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

X² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

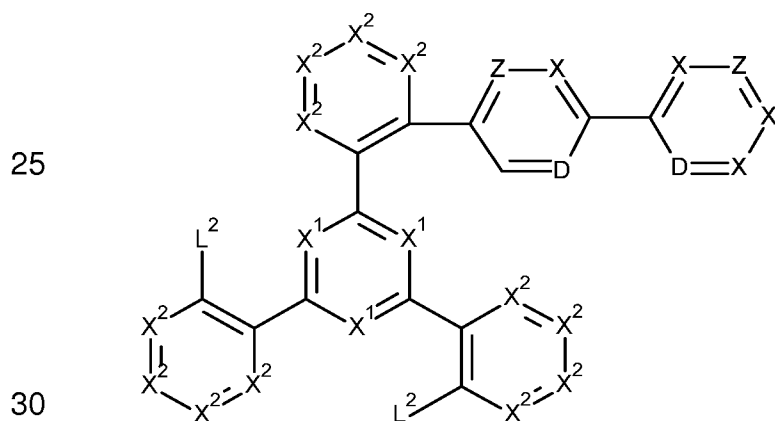
- 5 -

- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, OR¹, SR¹, CN, NO₂, COOH, C(=O)N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)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 und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R¹)₂, C=O, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;
- 15 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, OR², SR², CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², 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 R² substituiert sein kann und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Si(R²)₂, C=O, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;
- 25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 30 dabei können die drei bidentaten Teilliganden L¹ und L² außer durch die Brücke V auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein.
- 35

- 6 -

Bei dem Liganden handelt es sich erfindungsgemäß somit um einen hexa-
 dentaten, tripodalen Liganden mit einem bidentaten Teilliganden L^1 und
 zwei bidentaten Teilliganden L^2 . Dabei bedeutet bidentat, dass der
 jeweilige Teilligand im Komplex über zwei Koordinationsstellen an das
 Iridium koordiniert bzw. bindet. Tripodal bedeutet, dass der Ligand drei
 5 Teilliganden aufweist, die an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5)
 gebunden sind. Da der Ligand drei bidentate Teilliganden aufweist, ergibt
 sich insgesamt ein hexadentater Ligand, also ein Ligand, der über sechs
 Koordinationsstellen an das Iridium koordiniert bzw. bindet. Der Begriff
 10 „bidentater Teilligand“ bedeutet im Sinne dieser Anmeldung, dass es sich
 bei L^1 bzw. L^2 jeweils um einen bidentaten Liganden handeln würde, wenn
 die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) nicht vorhanden wäre. Durch
 die formale Abstraktion eines Wasserstoffatoms von diesem bidentaten
 Liganden und die Anknüpfung an die Brücke V bzw. die Brücke der
 15 Formel (5) ist dieser jedoch kein separater Ligand mehr, sondern ein Teil
 des so entstehenden hexadentaten Liganden, so dass hierfür der Begriff
 „Teilligand“ verwendet wird.

Der Ligand der erfindungsgemäßen Verbindung weist somit die folgende
 20 Struktur auf:



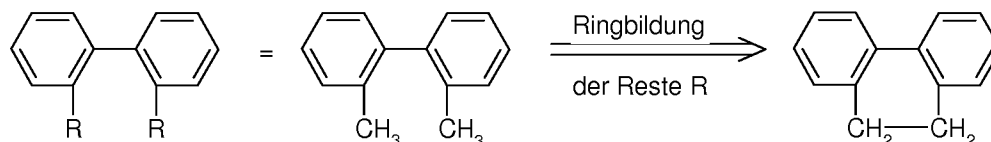
Wenn in der vorliegenden Anmeldung die Rede davon ist, dass der Ligand
 bzw. ein Teilligand an das Iridium koordiniert oder bindet, so bezeichnet
 dies im Sinne der vorliegenden Anmeldung jede Art der Bindung von dem
 35

- 7 -

Liganden bzw. Teilliganden an das Iridium, unabhängig vom kovalenten Anteil der Bindung.

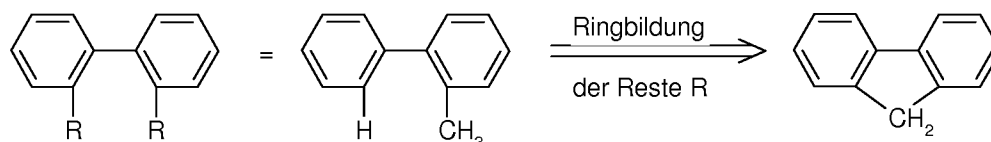
Wenn zwei Reste R bzw. R¹ miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch, aromatisch oder heteroaromatisch sein. Dabei können diese Reste, die miteinander ein Ringsystem bilden, benachbart sein, d. h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind, oder sie können weiter voneinander entfernt sein. Bevorzugt ist eine solche Ringbildung bei Resten, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome gebunden sind. Wenn zwei Reste R¹ in Formel (3) bzw. Formel (4) miteinander ein Ringsystem bilden, dann handelt es sich dabei um ein aliphatisches Ringsystem. Bei Ringbildung von zwei Substituenten R¹ an benachbarten Phenylgruppen entsteht ein Fluoren bzw. ein Phenanthren bzw. ein Triphenylen. Ebenso können, wie vorne beschrieben, zwei R¹ an benachbarten Phenylgruppen zusammen für eine Gruppe ausgewählt aus O oder S stehen, so dass die beiden Phenylringe zusammen mit der verbrückenden Gruppe für ein Dibenzofuran oder Dibenzothiophen stehen.

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

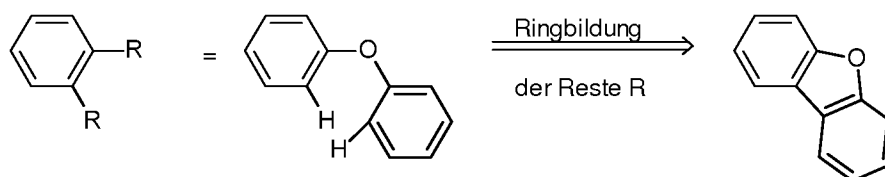
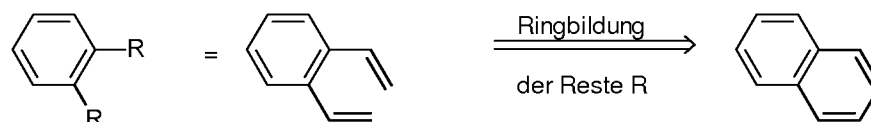


Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung auch verstanden werden, dass für den Fall, dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet. Dies soll durch das folgende Schema verdeutlicht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

- 8 -



Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung auch verstanden werden, dass für den Fall, dass die beiden Reste Alkenylgruppen darstellen, die Reste unter Bildung einer ankondensierten Arylgruppe miteinander einen Ring bilden. Analog ist bei einem Aryloxy-Substituenten die Bildung einer ankondensierten Benzofurangruppe und bei einem Aryl-amino-Substituenten die Bildung einer ankondensierten Indolgruppe möglich. Dies soll durch die folgenden Schemata verdeutlicht werden:



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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]-

5 octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluoromethyl, 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
10 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 Gruppe OR¹ werden beispielsweise
15 Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

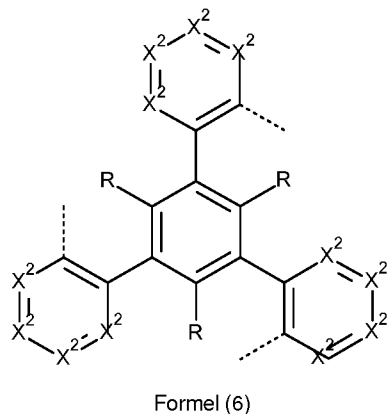
Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 10 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 10 C-Atome und
20 mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei enthält die Heteroarylgruppe bevorzugt maximal drei Heteroatome. Unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe wird entweder ein einfacher aromatischer Cyclus bzw.
25 ein einfacher heteroaromatischer Cyclus oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe verstanden. Beispiele für erfindungsgemäße Aryl- bzw. Heteroarylgruppen sind Gruppen, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Furan, Benzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Pyrrol, Indol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin,
30 Chinoxalin, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol und Benzothiazol.

- 10 -

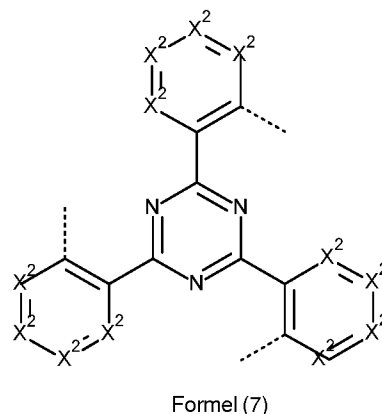
Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen des Brückenkopfes V, also der Struktur der Formel (5), ausgeführt. Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (5) sind die Strukturen der folgenden Formeln (6) und (7),

5

10



Formel (6)



Formel (7)

15 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X¹ in der Gruppe der Formel (5) für CR, so dass der zentrale trivalente
20 Cyclus der Formel (5) ein Benzol darstellt.

Für bevorzugte Reste R am trivalenten zentralen Benzolring der Formel (6) gilt:

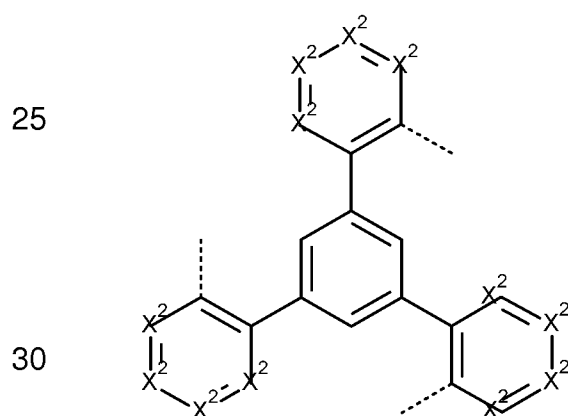
25 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, OR¹, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen,
30 wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder eine Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, die durch einen
35 oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein kann;

- 11 -

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, OR^2 ,
 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit
 1 bis 4 C-Atomen, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen,
 bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen, oder eine verzweigte oder cyclische
 Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen,
 wobei die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren
 Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist,
 oder eine Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere Reste R^2
 10 substituiert sein kann, oder eine Heteroarylgruppe mit 5 oder 6
 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2
 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte
 Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

15 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein
 aliphatischer organischer Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt ein
 aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen, in dem
 auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

20 Besonders bevorzugt stehen alle Substituenten R im zentralen Ring der
 Formel (6) für H. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Formel (6) daher
 eine Struktur der folgenden Formel (6'),



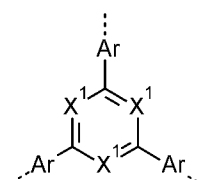
Formel (6')

35 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen auf-
 weisen.

- 12 -

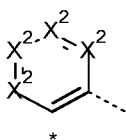
Im Folgenden werden bevorzugte bivalente Arylen- bzw. Heteroaryleneinheiten beschrieben, wie sie in der Gruppe der Formeln (5), (6) und (7) vorkommen. Wie aus den Strukturen der Formeln (5) bis (7) ersichtlich, enthalten diese Strukturen drei ortho-verknüpfte bivalente Arylen- bzw. Heteroaryleneinheiten.

Die Gruppe der Formel (5) kann formal durch die folgende Formel (5') dargestellt werden, wobei die Formeln (5) und (5') dieselbe Struktur darstellen:



Formel (5') ;

dabei steht Ar jeweils gleich oder verschieden für eine Gruppe der folgenden Formel (8):



Formel (8)

wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden L^1 bzw. L^2 an diese Struktur darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (8) mit der zentralen trivalenten Aryl- bzw. Heteroarylgruppe darstellt und X^2 die oben genannten Bedeutungen aufweist. Dabei sind bevorzugte Substituenten an der Gruppe der Formel (8) für $X^2 = CR$ ausgewählt aus den oben beschriebenen Substituenten R.

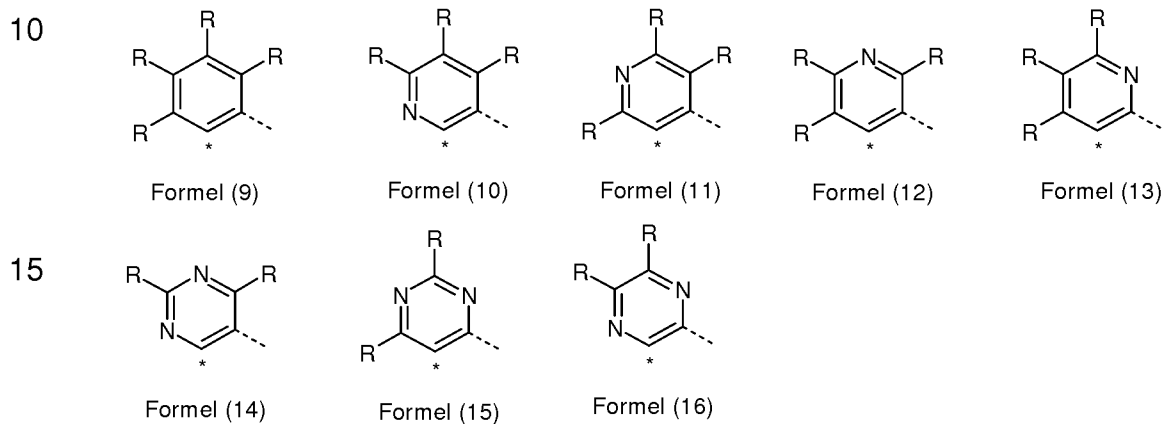
Die Gruppe der Formel (8) stellt einen aromatischen oder heteroaromatischen Sechsring dar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe der Formel (8) maximal ein Heteroatome in der Aryl- bzw. Heteroarylgruppe. Dies schließt nicht aus, dass Substituenten,

- 13 -

die gegebenenfalls an dieser Gruppe gebunden sind, auch Heteroatome enthalten können. Weiterhin schließt diese Definition nicht aus, dass durch die Ringbildung von Substituenten kondensierte aromatische oder heteroaromatische Strukturen entstehen, wie beispielsweise Naphthalin, Benzimidazol, etc.. Die Gruppe der Formel (8) ist bevorzugt ausgewählt aus

5 Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin und Pyridazin.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (8) sind die Strukturen der folgenden Formeln (9) bis (16),



20 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind die gegebenenfalls substituierten Sechsring-Aromaten und Sechsring-Heteroaromaten der Formeln (9) bis (13). Ganz

25 besonders bevorzugt ist ortho-Phylen, also eine Gruppe der Formel (9).

Dabei können, wie auch oben bei der Beschreibung des Substituenten aufgeführt, auch benachbarte Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden, so dass kondensierte Strukturen, auch kondensierte Aryl- und

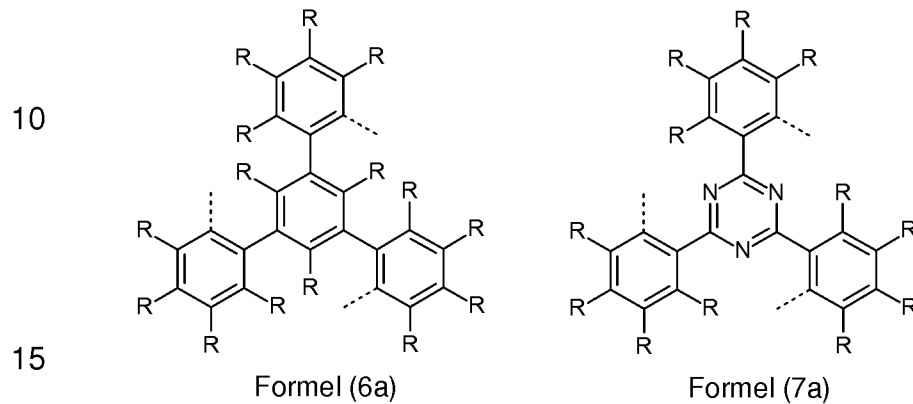
30 Heteroarylgruppen, wie beispielsweise Naphthalin, Chinolin, Benzimidazol, Carbazol, Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, entstehen können.

35

- 14 -

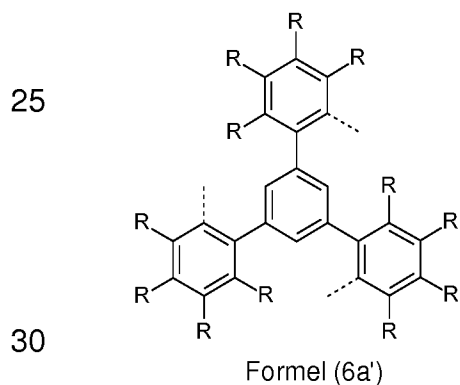
Dabei können die drei Gruppen der Formel (8), die in der Gruppe der Formeln (5), (6) und (7) bzw. Formel (5') vorhanden sind, gleich oder verschieden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle drei Gruppen der Formel (8) gleich und sind auch gleich substituiert.

5 Besonders bevorzugt sind die Strukturen der Formeln (6) und (7) ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (6a) und (7a),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform der Formel (6a) ist die Struktur der folgenden Formel (6a'),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

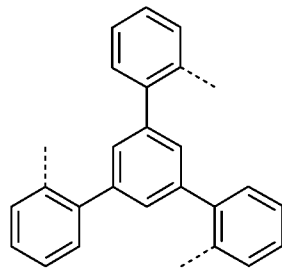
35

- 15 -

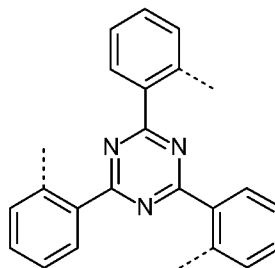
Besonders bevorzugt sind die Gruppen R in den Formeln (6), (6a), (6a'), (7) und (7a) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Ganz besonders bevorzugt ist R = H. Ganz besonders bevorzugt sind also die Strukturen der folgenden Formeln (6b) bzw. (7b),

5

10



Formel (6b)



Formel (7b)

15

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden L^1 beschrieben. Wie oben beschrieben, weist der Teilligand L^1 eine Struktur der Formel (2) auf und ist mit genau einer Gruppe der Formel (3) oder (4) substituiert.

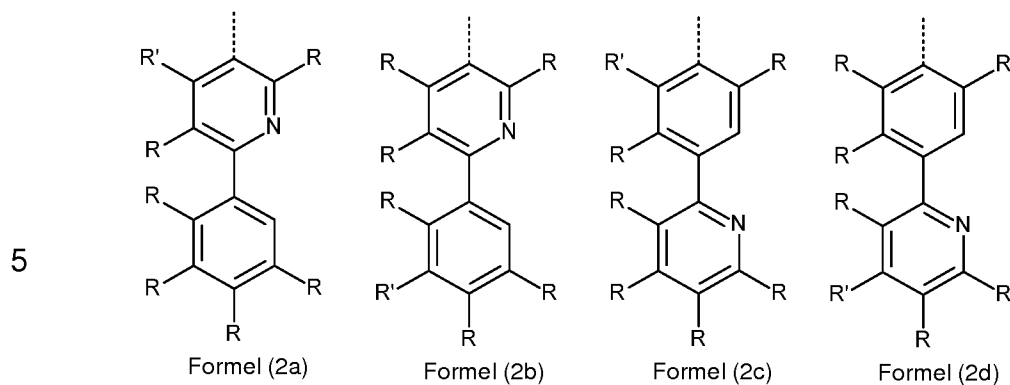
25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR. Weiterhin bevorzugt steht eine Gruppe Z für CR und die andere Gruppe Z für CR'. Besonders bevorzugt stehen im Teilliganden der Formel (2) die Gruppen X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR, und gleichzeitig steht eine Gruppe Z für CR und die andere Gruppe Z für CR'. Der Teilligand L^1 weist somit bevorzugt eine Struktur gemäß einer der folgenden Formeln (2a) bis (2d) auf,

30

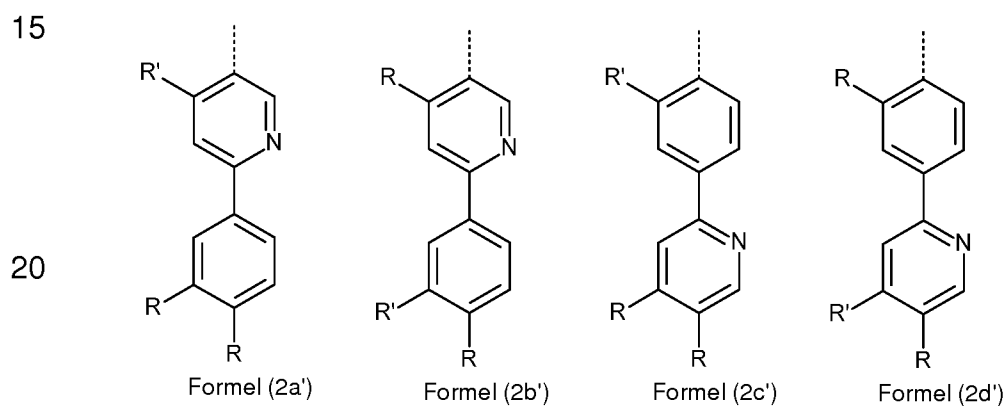
35

- 16 -



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt weist der Teilligand der Formel (2) eine Struktur gemäß einer der folgenden Formeln (2a') bis (2d') auf,



25 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Die Reste R am Teilliganden L¹ der Formel (2) bzw. Formeln (2a) bis (2d) bzw. Formeln (2a') bis (2d') sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, CN, OR¹, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 3 C-Atomen, oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder einer Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein

30

35

- 17 -

kann. Dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden.

5 Dabei ist der Substituent R, der in ortho-Position sowohl zu dem koordinierenden Atom wie auch zur Verknüpfung zu V bzw. zur Gruppe der Formel (5) gebunden ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F oder Methyl, besonders bevorzugt H, D oder Methyl und insbesondere H oder D.

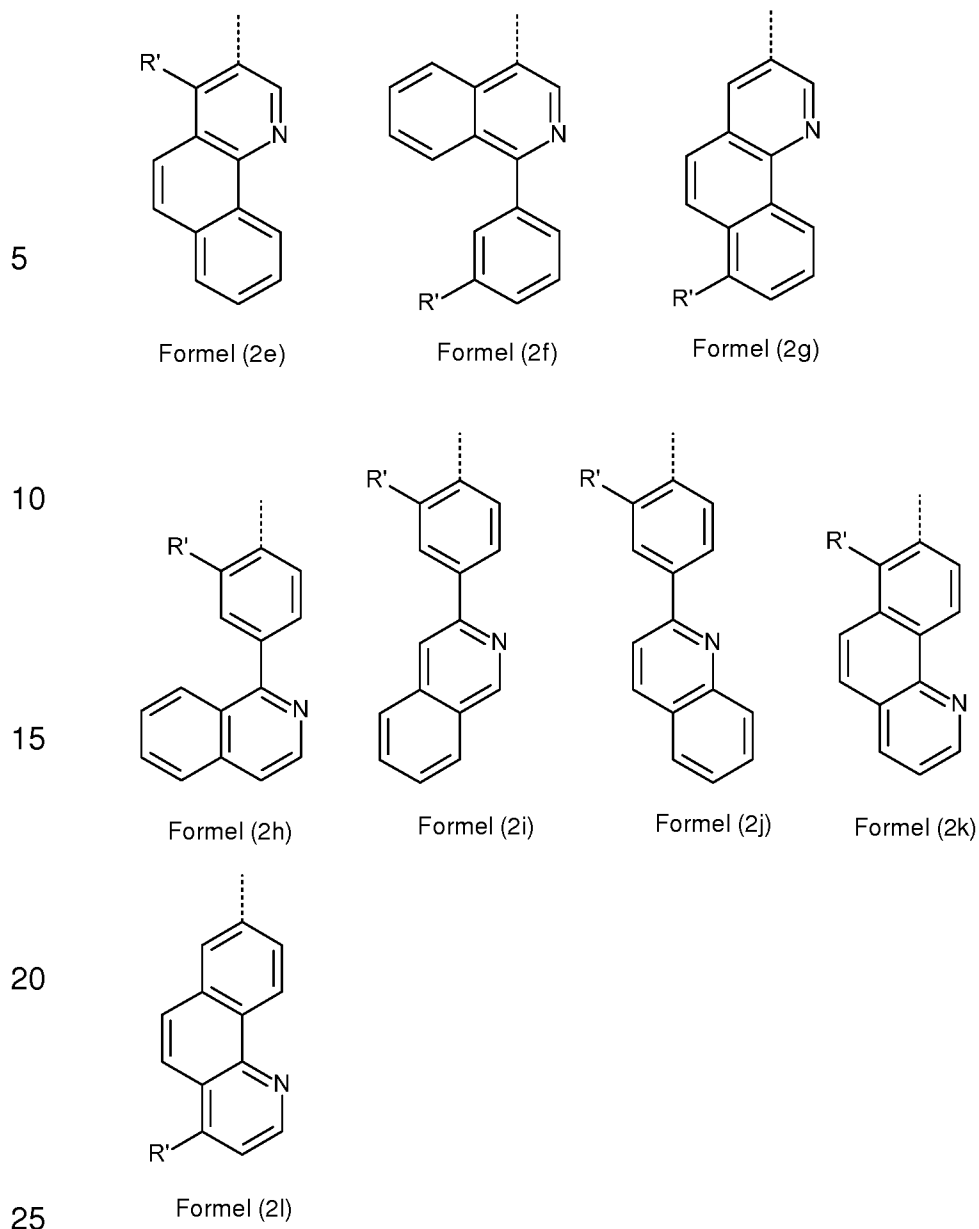
10 Weiterhin ist es bevorzugt, wenn alle Substituenten R, die in ortho-Position zu R' stehen, für H oder D stehen.

15 Wenn Reste R am Teilliganden L¹ miteinander ein Ringsystem bilden, so handelt es sich bevorzugt um eine aliphatisches, heteroaliphatisches oder heteroaromatisches Ringsystem. Weiterhin ist die Ringbildung zwischen zwei Resten R an den beiden Ringen des Teilliganden L¹ bevorzugt, wobei dabei bevorzugt ein Phenanthridin bzw. ein Phenanthridin, welches noch weitere Stickstoffatome enthalten kann, gebildet wird. Wenn Reste R miteinander ein heteroaromatisches Ringsystem bilden, so wird dadurch bevorzugt eine Struktur gebildet, welche ausgewählt ist aus der Gruppe
20 bestehend aus Chinolin, Isochinolin, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein können und wobei im Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol einzelne C-Atome auch durch N ersetzt sein können. Besonders bevorzugt sind Chinolin, Isochinolin, Dibenzofuran und Azadibenzofuran. Dabei
25 können die ankondensierten Strukturen in jeder möglichen Position gebunden sein. Bevorzugte Teilliganden L¹ mit ankondensierten Benzogruppen sind die nachfolgend aufgeführten Strukturen Formel (2e) bis (2l):

30

35

- 18 -

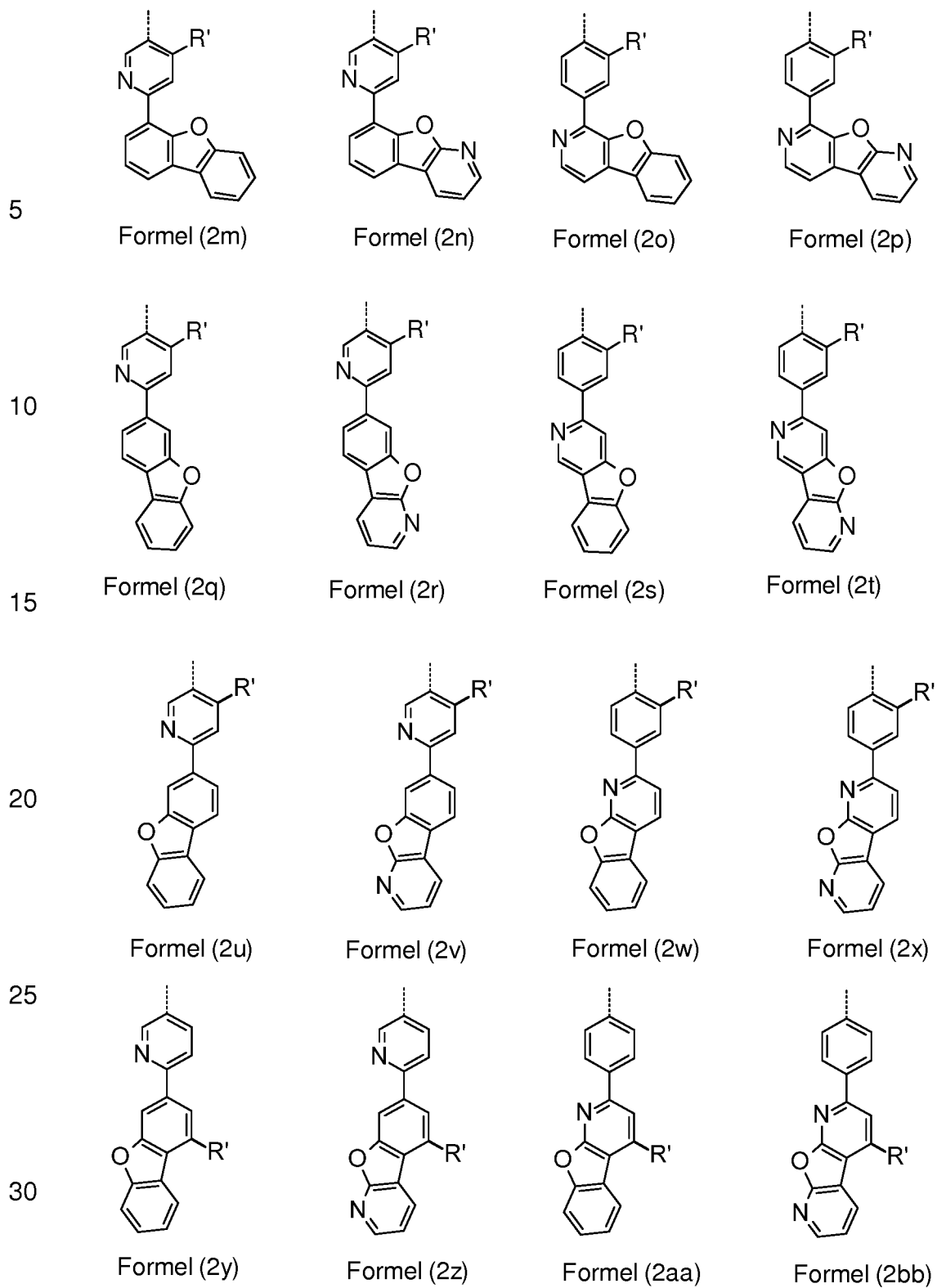


wobei die Liganden jeweils auch durch einen oder mehrere weitere Reste R substituiert sein können und die ankondensierte Struktur durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann. Bevorzugt sind keine weiteren Reste R oder R¹ vorhanden.

Bevorzugte Teilliganden L¹ mit ankondensierten Benzofuran- bzw. Aza-benzofurangruppen sind die nachfolgend aufgeführten Strukturen Formel (2m) bis (2bb):

35

- 19 -



wobei die Liganden jeweils auch durch einen oder mehrere weitere Reste
R substituiert sein können und die ankondensierte Struktur durch einen

- 20 -

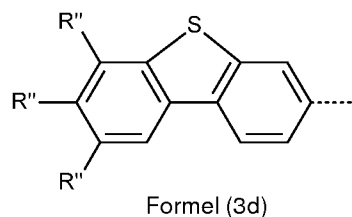
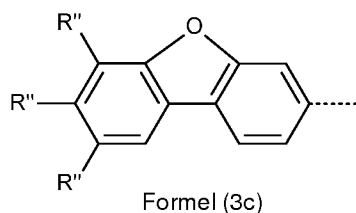
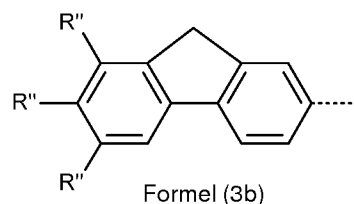
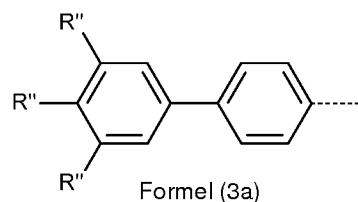
oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann. Bevorzugt sind keine weiteren Reste R oder R^1 vorhanden. Ebenso kann in diesen Strukturen O durch S oder NR^1 substituiert sein.

Wie oben beschrieben, ist R' eine Gruppe der Formel (3) oder (4). Dabei unterscheiden sich die beiden Gruppen lediglich darin, dass die Gruppe der Formel (3) in der para-Position und die Gruppe der Formel (4) in der meta-Position mit dem Teilliganden L^1 verknüpft ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist $n = 0, 1$ oder 2 , bevorzugt 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt 0 .

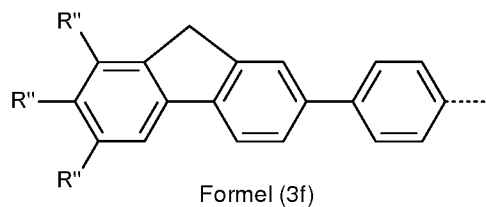
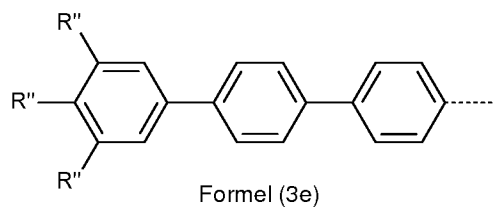
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind beide Substituenten R'' , welche in den ortho-Positionen zu dem Kohlenstoffatom gebunden sind, mit dem die Gruppe der Formel (3) bzw. (4) an den Phenylpyridinliganden gebunden ist, gleich oder verschieden H oder D .

Bevorzugte Ausführungsformen der Struktur der Formel (3) sind die Strukturen der Formeln (3a) bis (3n), und bevorzugte Ausführungsformen der Struktur der Formel (4) sind die Strukturen der Formeln (4a) bis (4n),

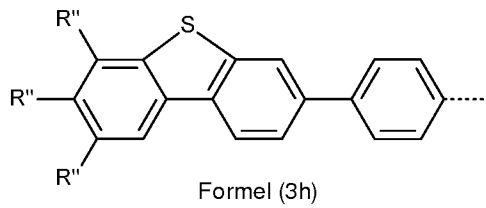
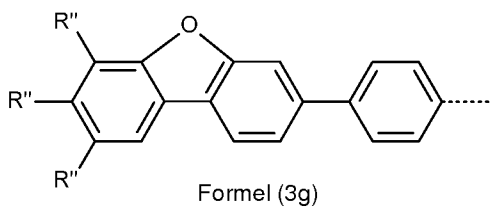


35

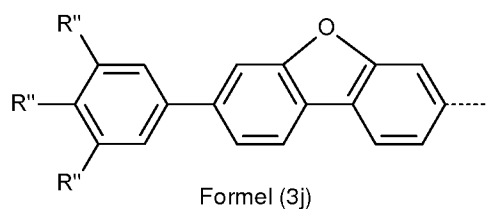
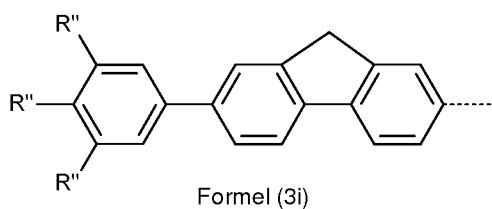
- 21 -



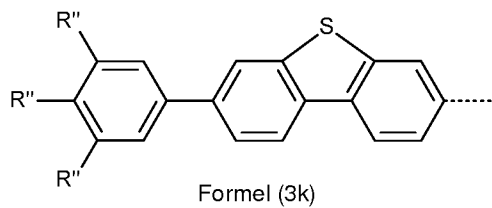
5



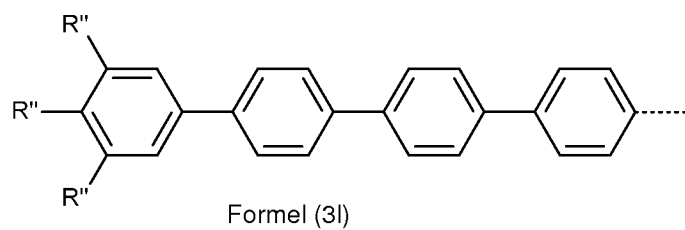
10



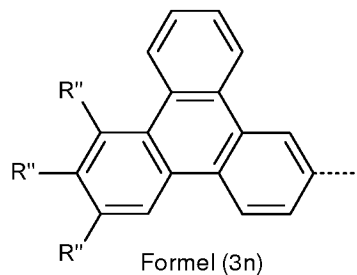
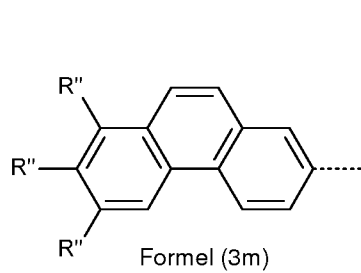
15



20



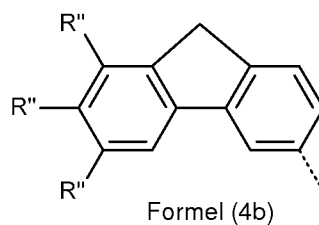
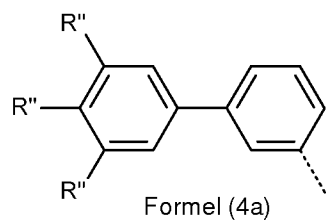
25



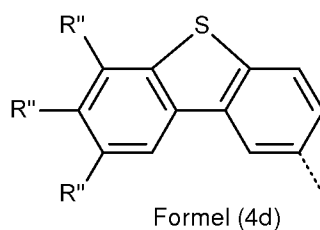
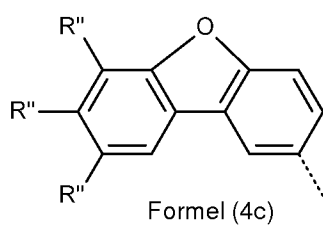
30

35

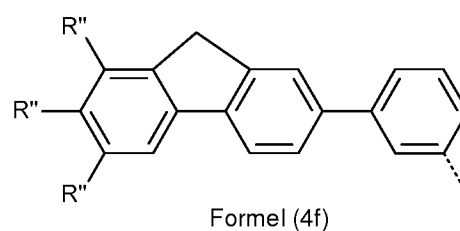
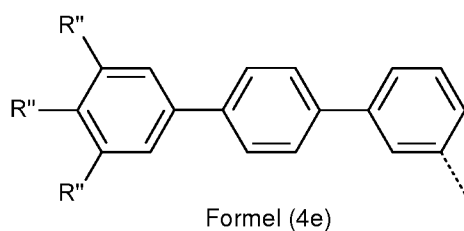
- 22 -



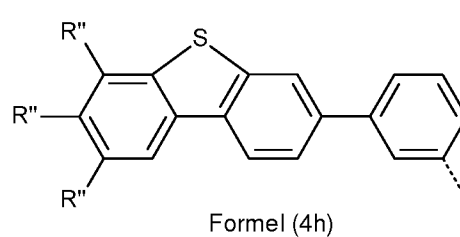
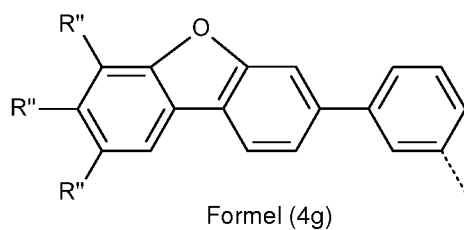
5



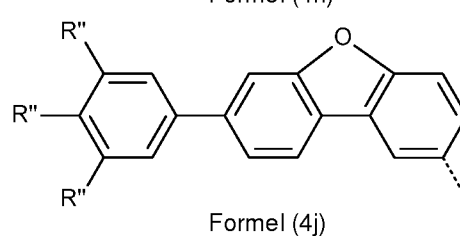
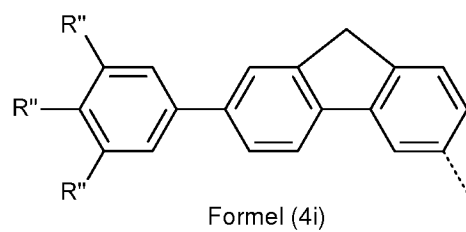
10



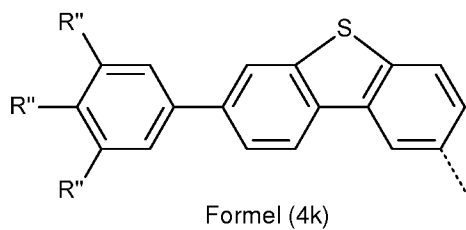
15



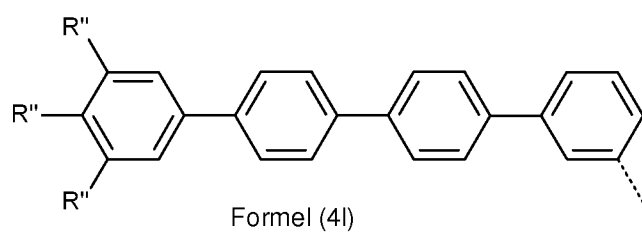
20



25

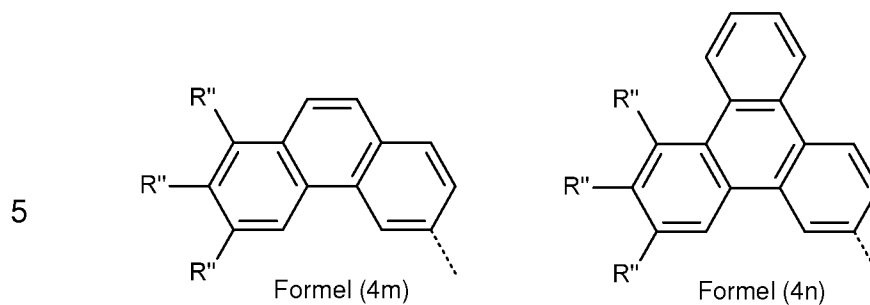


30



35

- 23 -



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und wobei die Fluorengruppe in 9-Position noch mit ein oder zwei Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen substituiert sein kann, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, besonders bevorzugt mit zwei Methylgruppen.

15 Bevorzugte Substituenten R'' an den Gruppen der Formel (3) bzw. (4) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen sind gewählt aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe bestehend aus H, D, CN und einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, besonders bevorzugt H, D oder Methyl.

20 Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden L^2 beschrieben. Wie oben beschrieben koordinieren die Teilliganden L^2 an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome oder über zwei Stickstoffatome. Wenn L^2 über zwei Kohlenstoffatome an das Iridium koordiniert, ist eines der beiden Kohlenstoffatome ein Carben-Kohlenstoffatom. Wenn L^2 über zwei Stickstoffatome an das Iridium koordiniert, ist eines der beiden Stickstoffatome neutral und das andere anionisch. Weiterhin ist L^2 verschieden von L^1 , da L^1 einen Substituenten der Formel (3) oder (4) aufweist, während L^2 nur durch eine kleinere Aryl- oder Heteroarylgruppe substituiert sein kann, nicht jedoch durch eine Biphenylgruppe oder eine Oligophenylengruppe. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die beiden Teilliganden L^2 identisch.

30

Bevorzugt weist mindestens einer der Teilliganden L^2 ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome auf. Besonders bevorzugt weisen beide Teilliganden L^2 ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende

35

- 24 -

nierende Atome auf. Ganz besonders bevorzugt weisen beide Teilliganden L^2 jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome auf.

5 Es ist weiterhin bevorzugt, wenn es sich bei dem Metallacyclus, der aus dem Iridium und dem Teilliganden L^2 aufgespannt wird, um einen Fünfring handelt. Dies wird im Folgenden schematisch dargestellt:



10 Fünfring

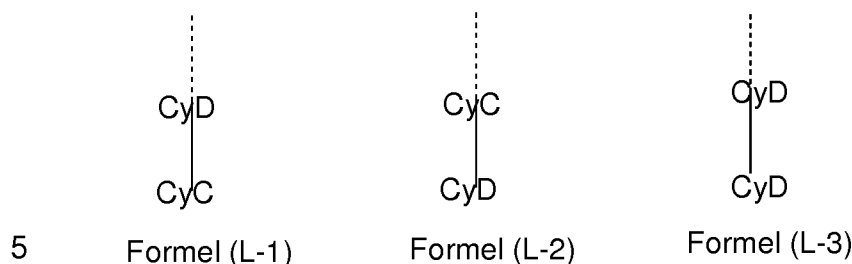
wobei N ein koordinierendes Stickstoffatom und C ein koordinierendes Kohlenstoffatom darstellen und die eingezeichneten Kohlenstoffatome Atome des Teilliganden L^2 darstellen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Strukturfragment $Ir(L^2)$ eine höhere Triplettenergie auf als das Strukturfragment $Ir(L^1)$. Dadurch wird erreicht, dass die Emission des Komplexes überwiegend aus dem Strukturfragment $Ir(L^1)$ kommt, was zu einer höheren Effizienz führt. Die Triplettenergie wird durch quantenchemische Rechnung bestimmt, wie nachfolgend im Beispielteil allgemein beschrieben. Dabei ist es bevorzugt, wenn die Triplettenergie des Strukturfragments $Ir(L^2)$ mindestens 0.025 eV größer ist als die des Strukturfragments $Ir(L^1)$,
20 besonders bevorzugt mindestens 0.05 eV größer, ganz besonders bevorzugt mindestens 0.1 eV und noch mehr bevorzugt mindestens 0.2 eV.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen die Teilliganden L^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, bevorzugt gleich, für eine Struktur gemäß den folgenden Formeln (L-1), (L-2) oder (L-3),
30

35

- 25 -



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke V, also die Brücke der Formel (5), darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

10

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

15

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

20

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

25

Dabei koordiniert CyD in (L-1) und (L-2) über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom und in (L-3) über ein neutrales und ein anionisches Stickstoffatom. Weiterhin koordiniert CyC über ein anionisches Kohlenstoffatom.

30

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

35

- 26 -

CyC und CyD bzw. an den beiden CyD miteinander einen Ring bilden, wodurch CyC und CyD auch zusammen eine einzige kondensierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe als bidentaten Liganden bilden können.

5 Bevorzugt weisen beide Teilliganden L^2 eine Struktur der Formel (L-1) auf, oder beide Teilliganden L^2 weisen eine Struktur der Formel (L-2) auf, oder einer der Teilliganden L^2 weist eine Struktur der Formel (L-1), und der andere der Teilliganden weist eine Struktur der Formel (L-2) auf, oder beide Teilliganden L^2 weisen eine Struktur der Formel (L-3) auf. Bevorzugt sind die beiden Teilliganden L^2 gleich.

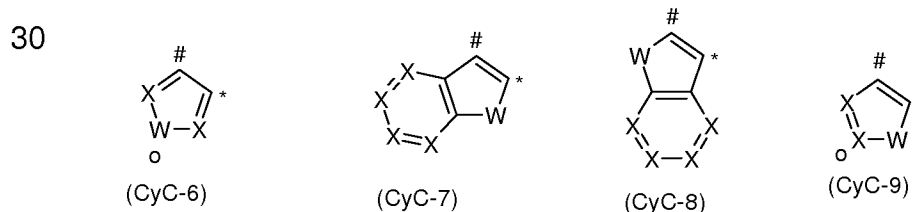
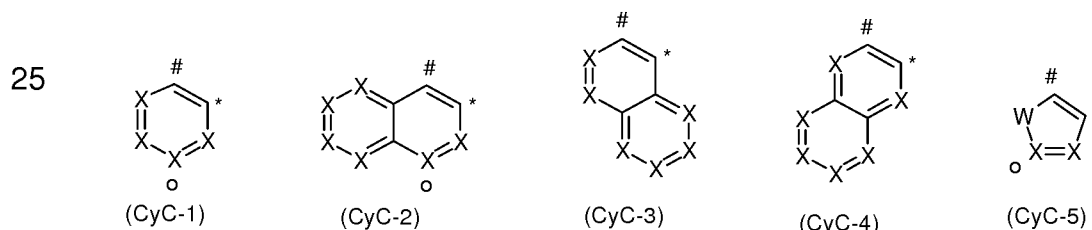
10

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

15 Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist.

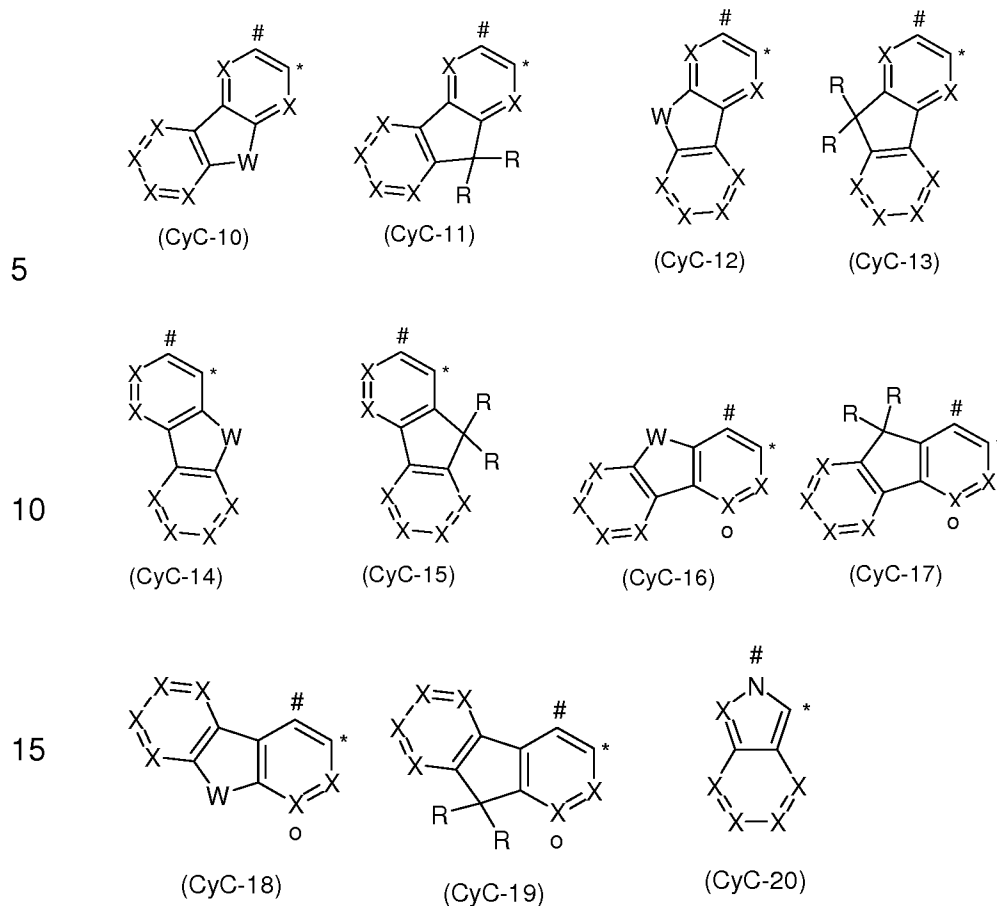
Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyC sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils

20 an der durch # gekennzeichneten Position an CyD bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Iridium koordiniert,



35

- 27 -



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

25 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;

mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (5) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formel (5) 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

35

- 28 -

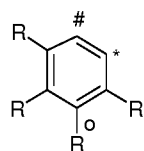
bevorzugt nicht direkt an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

5 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 V bzw. die Brücke der Formel (5) an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

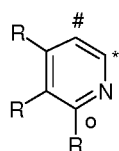
10

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

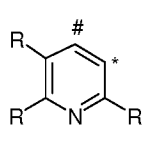
15



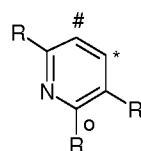
(CyC-1a)



(CyC-1b)

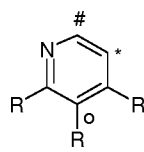


(CyC-1c)

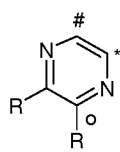


(CyC-1d)

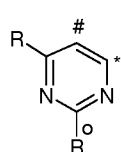
20



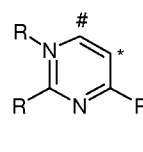
(CyC-1e)



(CyC-1f)

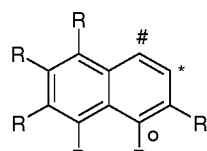


(CyC-1g)

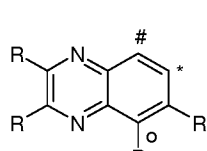


(CyC-1h)

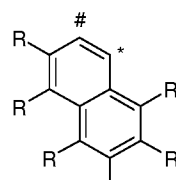
25



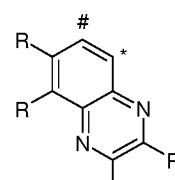
(CyC-2a)



(CyC-2b)

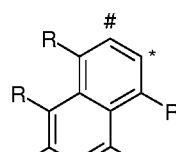


(CyC-3a)

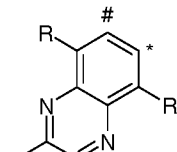


(CyC-3b)

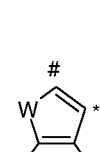
30



(CyC-4a)



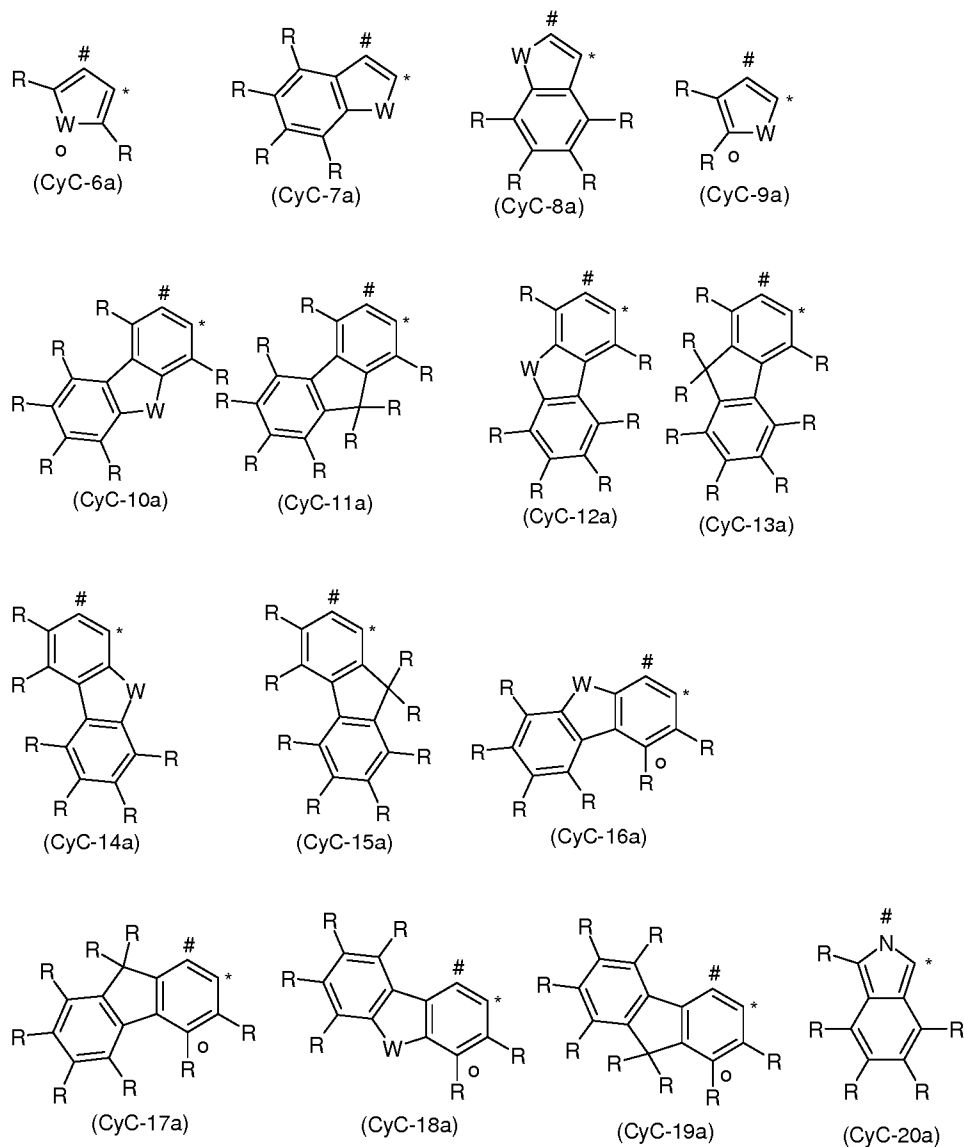
(CyC-4b)



(CyC-5a)

35

- 29 -



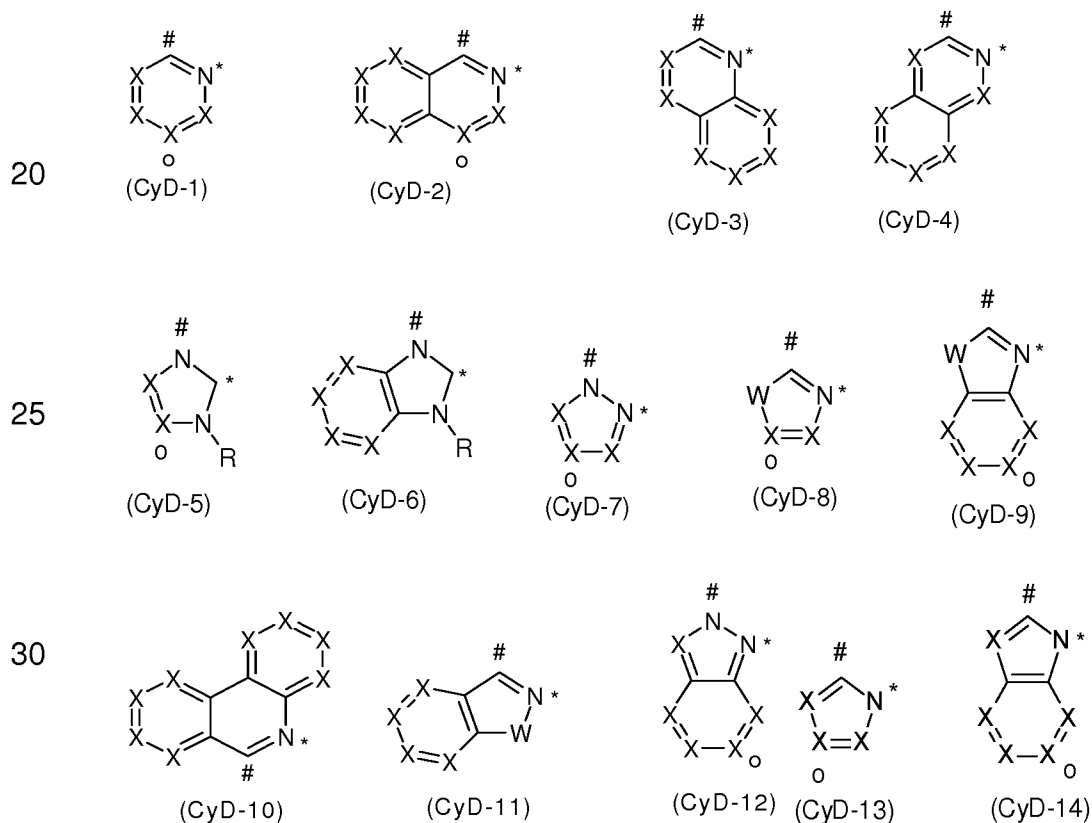
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) an CyC gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (5) an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formel (5) 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 V bzw. die Brücke der Formel (5) gebunden.

- 30 -

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).

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyD eine Heteroarylgruppe 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
10 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), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC bindet und an der
15 durch * gekennzeichneten Position an das Iridium koordiniert,



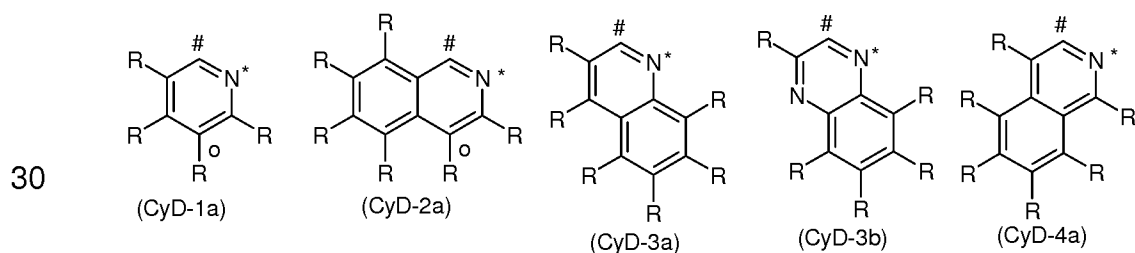
- 31 -

wobei X, W und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) 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 Formel (5) gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

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

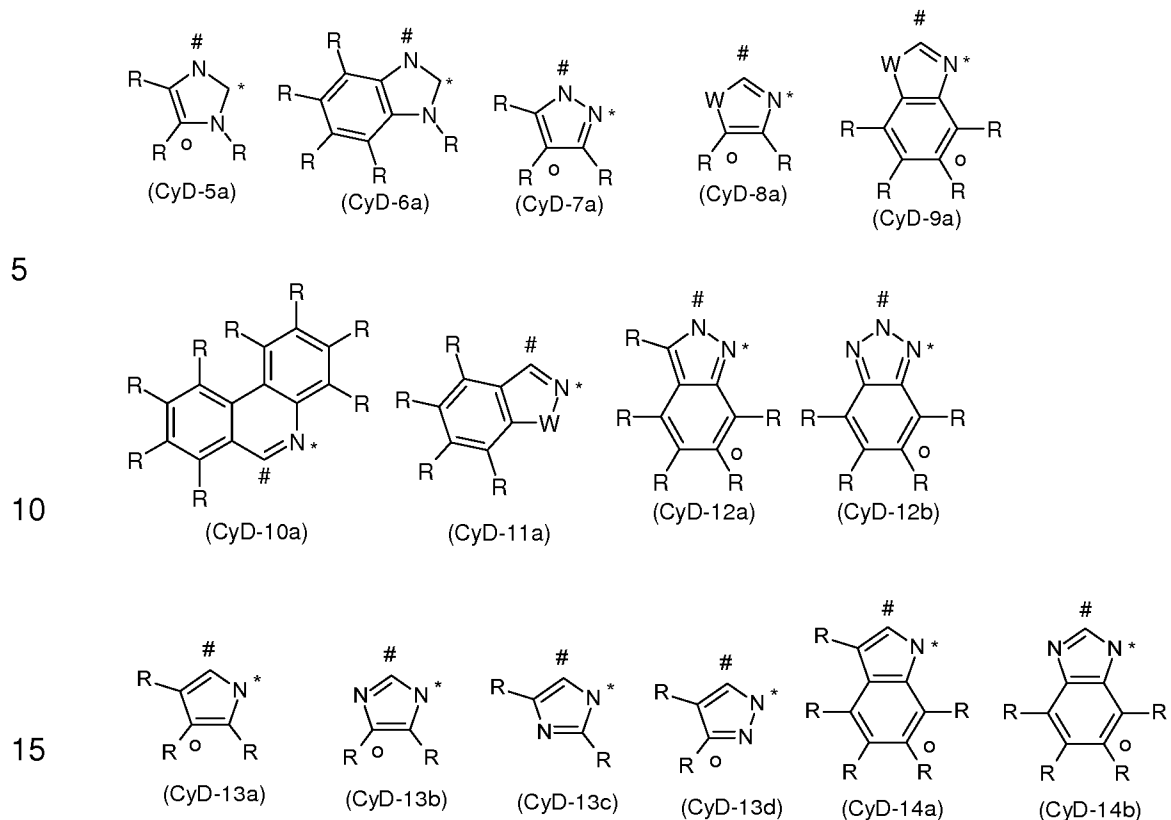
Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyD für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyD für N, insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formel (5) an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (5) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

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



35

- 32 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) an CyD gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (5) an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) 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 Formel (5) gebunden.

Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyD-1) bis (CyD-12) 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.

10

Die oben genannten bevorzugten Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) und (CyD-1) bis (CyD-12) können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

15

Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die oben als besonders bevorzugt genannten Gruppen CyC und CyD, also die Gruppen der Formeln (CyC-1a) bis (CyC-20a) und die Gruppen der Formeln (CyD1-a) bis (CyD-14b) miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) 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 (5) aufweist, sind daher nicht bevorzugt.

20

25

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

30

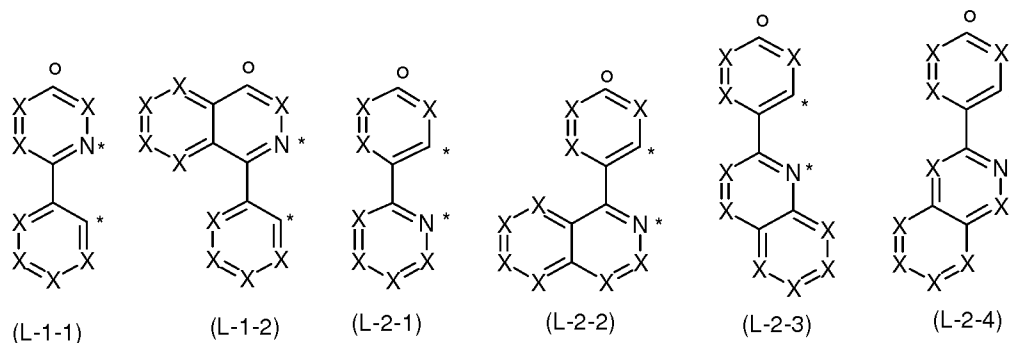
35

- 34 -

Bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der Formeln (L-1-1) und (L-1-2), und bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der Formeln (L-2-1) bis (L-2-4),

5

10



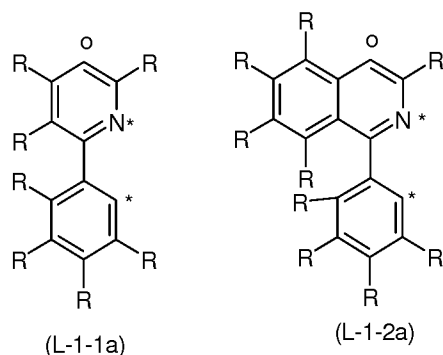
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) darstellt.

15

Besonders bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der Formeln (L-1-1a) und (L-1-2b), und besonders bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der Formeln (L-2-1a) bis (L-2-4a),

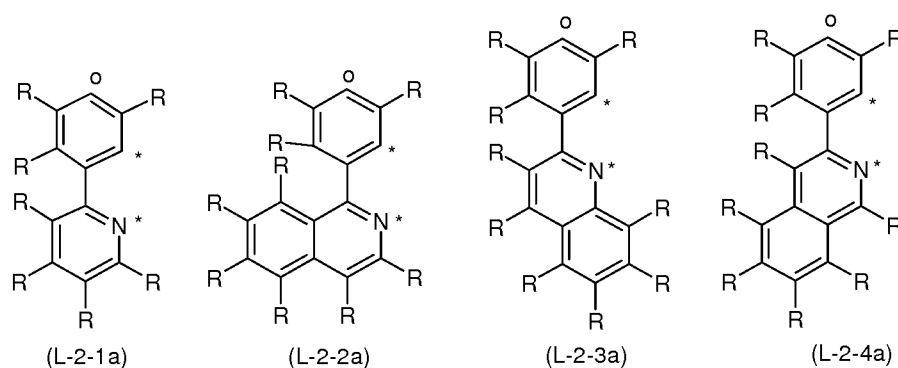
20

25



30

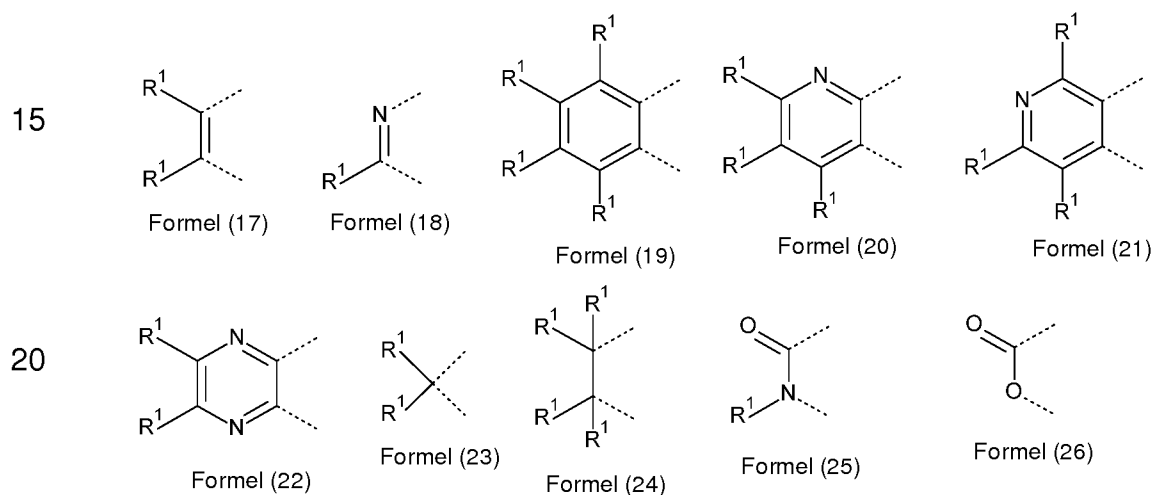
35



- 35 -

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (5) darstellt.

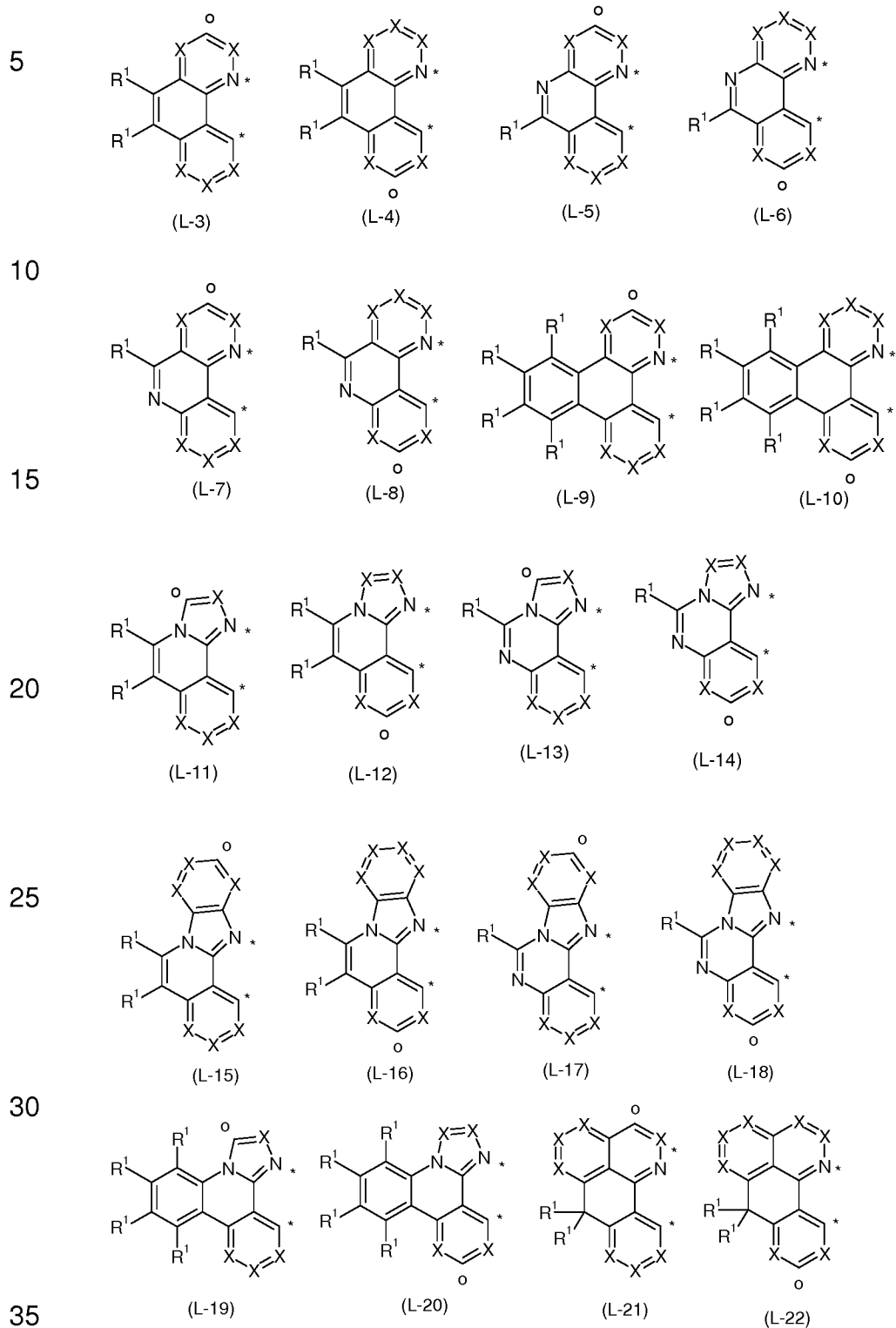
- 5 Wenn zwei Reste R, von denen einer an CyC und der andere an CyD gebunden sind, miteinander ein aromatisches Ringsystem bilden, können sich überbrückte Teilliganden ergeben, wobei manche dieser überbrückten Teilliganden dann insgesamt eine einzige größere Heteroarylgruppe darstellen, wie beispielsweise Benzo[h]chinolin, etc.. Die Ringbildung
 10 zwischen den Substituenten an CyC und CyD erfolgt dabei bevorzugt durch eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (17) bis (26),



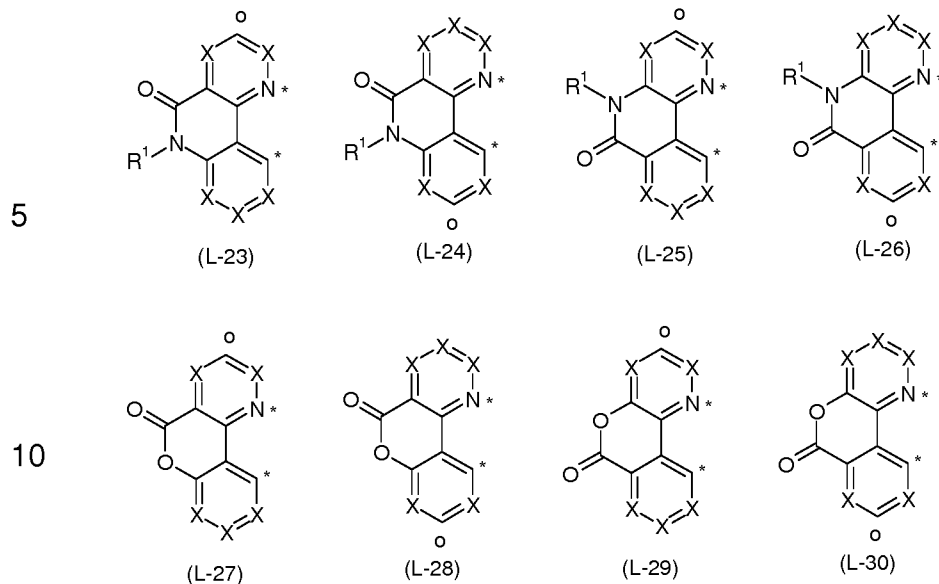
- 25 wobei R¹ die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Bindungen an CyC bzw. CyD andeuten. Dabei können die unsymmetrischen der oben genannten Gruppen in jeder der beiden Möglichkeiten eingebaut werden. So kann beispielsweise bei der Gruppe der Formel (26) das Sauerstoffatom 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.
 30

Dabei ist die Gruppe der Formel (23) besonders dann bevorzugt, wenn sich dadurch die Ringbildung zu einem Sechsring ergibt, wie beispielsweise unten durch die Formeln (L-21) und (L-22) dargestellt.
 35

Bevorzugte Liganden, die durch Ringbildung zweier Reste R an den unterschiedlichen Cyclen entstehen, sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen der Formeln (L-3) bis (L-30),



- 37 -



15 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (5) verknüpft ist.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Teilliganden der Formeln (L-3) bis (L-30) steht insgesamt ein Symbol X für N, und die anderen Symbole X stehen für CR, oder alle Symbole X stehen für CR.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls in den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) oder (CyD-1) bis (CyD-14) oder in den Teilliganden (L-3) bis (L-30) 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 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, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, OR¹, wobei R¹ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere eine verzweigte

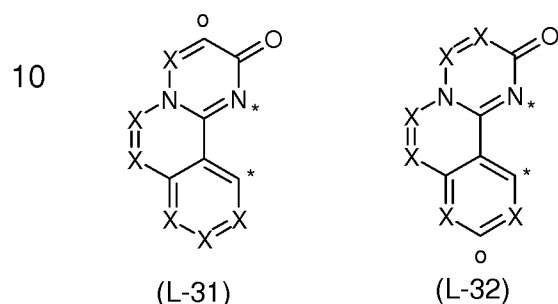
35

- 38 -

oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen steht, Dialkylamino-
gruppen mit 2 bis 10 C-Atomen oder Aryl- bzw. Heteroarylgruppen mit 5
bis 10 aromatischen Ringatomen. 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

Ein weiterer geeigneter bidentater Teilligand ist ein Teilligand der
folgenden Formel (L-31) oder (L-32),



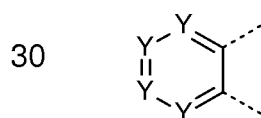
wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, * die Position der
Koordination an das Iridium darstellt, „o“ die Position der Verknüpfung des
Teilliganden mit V bzw. der Gruppe der Formel (5) darstellt und für die
weiteren verwendeten Symbole gilt:

20

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der
Maßgabe, dass maximal ein Symbol X pro Cyclus für N steht.

25

Wenn zwei Reste R, die in den Teilliganden (L-31) bzw. (L-32) an benach-
barten Kohlenstoffatomen gebunden sind, miteinander einen aroma-
tischen Cyclus bilden, so ist dieser zusammen mit den beiden benach-
barten Kohlenstoffatomen bevorzugt eine Struktur der folgenden Formel,



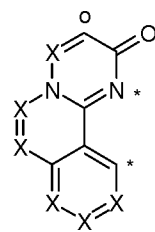
wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe im Teil-
liganden symbolisieren und Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten
für CR¹ oder N steht und bevorzugt maximal ein Symbol Y für N steht.

35

- 39 -

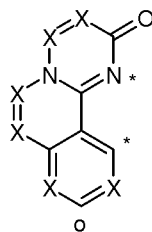
In einer bevorzugten Ausführungsform des Teilliganden (L-31) bzw. (L-32) ist maximal eine solche ankondensierte Gruppe vorhanden. Es handelt sich also bevorzugt um Teilliganden der folgenden Formeln (L-33) bis (L-38),

5

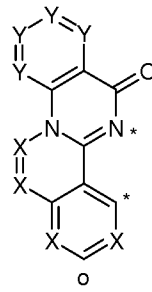


10

(L-33)

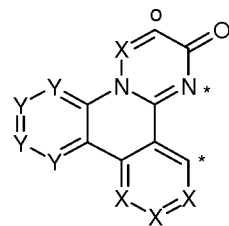


(L-34)

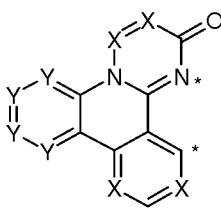


(L-35)

15

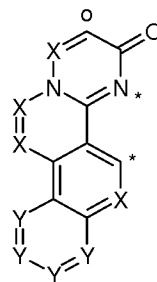


(L-36)



(L-37)

20



(L-38)

25

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.

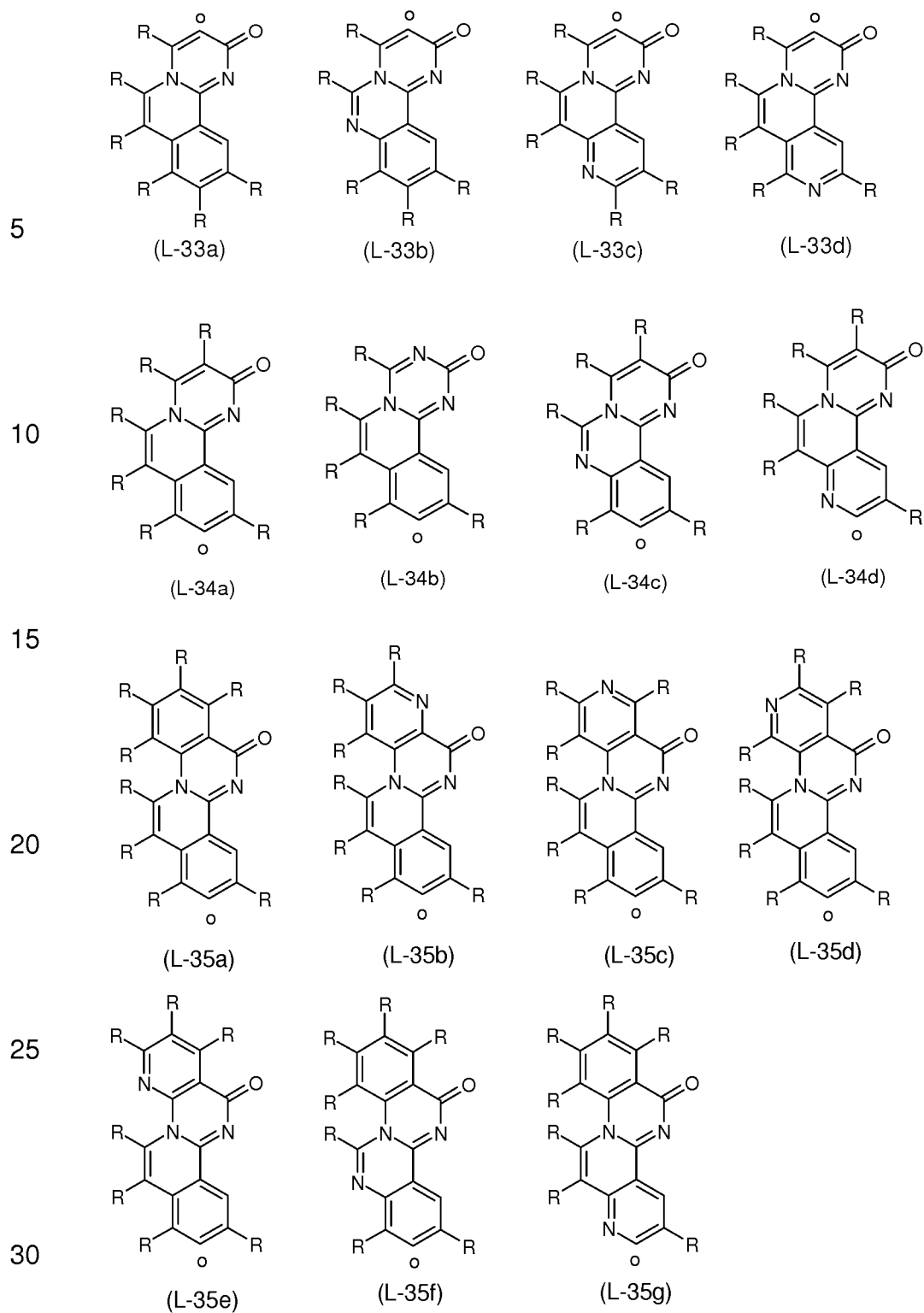
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen im Teilliganden der Formel (L-31) bis (L-38) insgesamt 0, 1 oder 2 der Symbole X und, falls vorhanden, Y für N. Besonders bevorzugt stehen insgesamt 0 oder 1 der Symbole X und, falls vorhanden, Y für N.

30

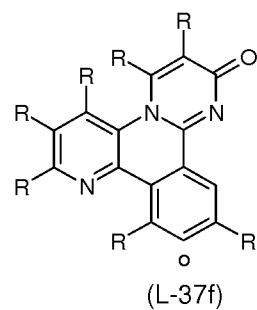
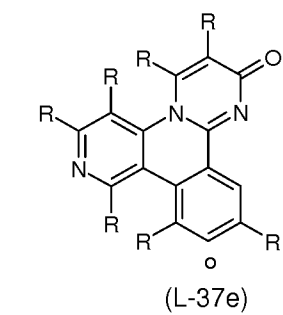
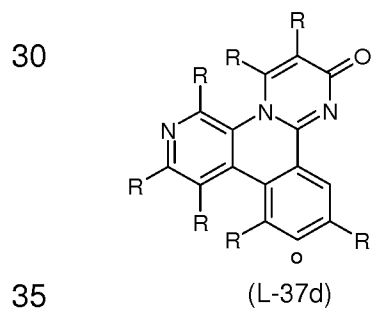
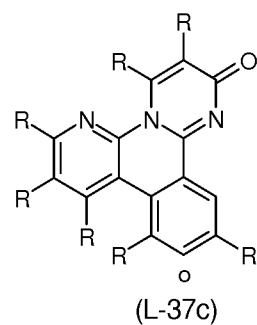
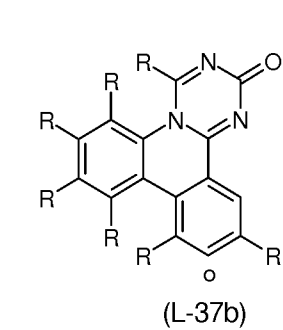
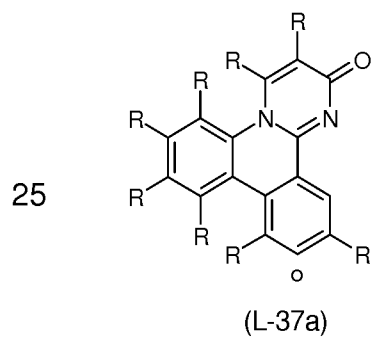
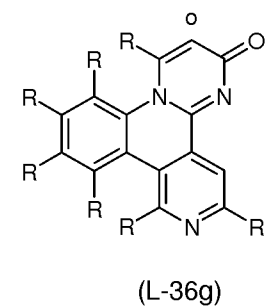
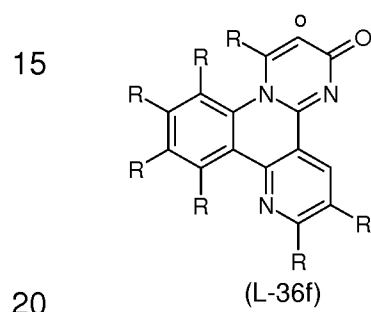
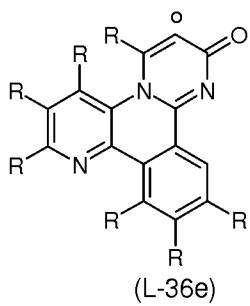
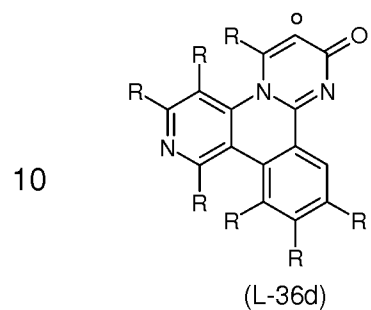
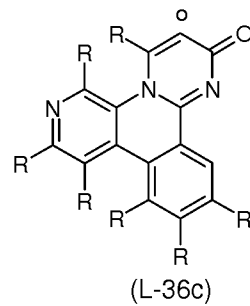
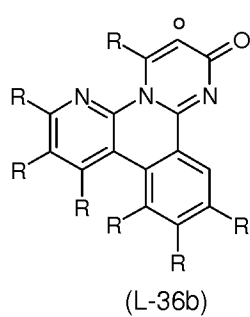
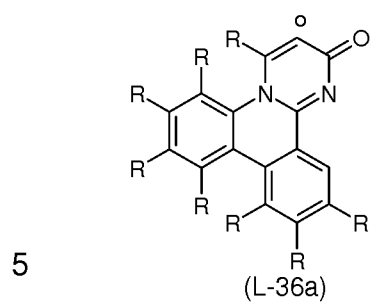
Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (L-33) bis (L-38) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-33a) bis (L-38f),

35

- 40 -



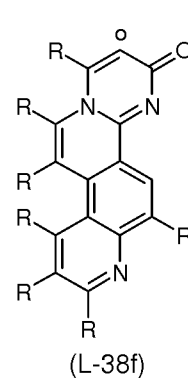
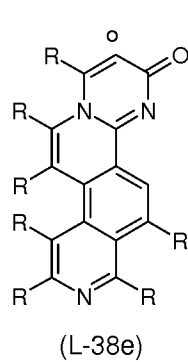
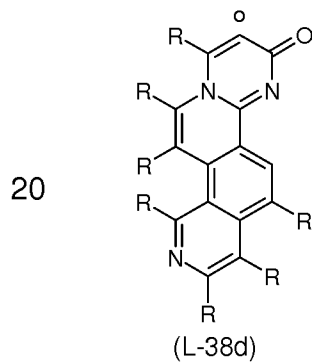
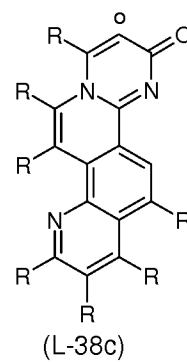
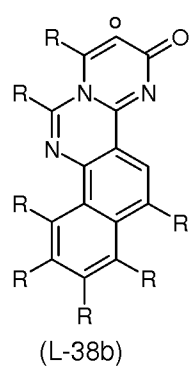
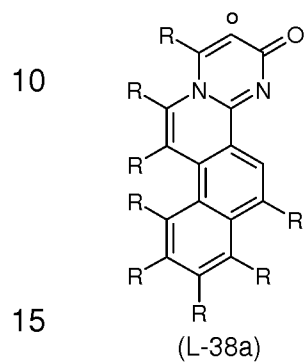
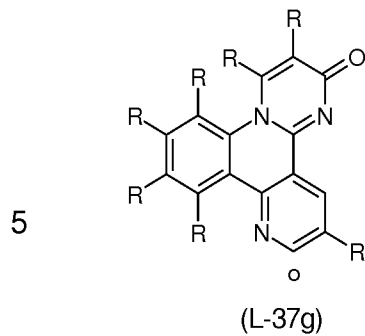
- 41 -



30

35

- 42 -



25 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Verknüpfung mit der Gruppe der Formel (5) anzeigt.

30 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.

35

- 43 -

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 H oder D ist. Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF₃, OCF₃, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, OR¹, wobei R¹ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen steht, Dialkylaminogruppen mit 2 bis 10 C-Atomen oder Aryl- bzw. Heteroarylgruppen mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen. 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.

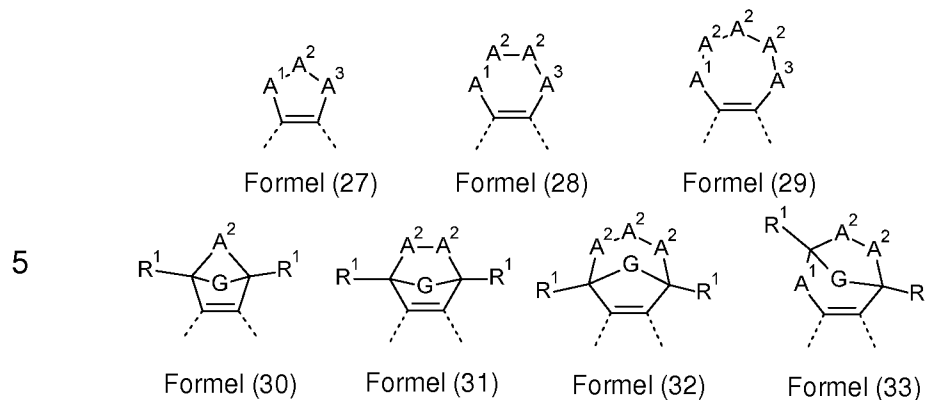
Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten beschrieben, wie sie an den oben beschriebenen Teilliganden L¹ und/oder L², aber auch an der bivalenten Arylen- oder Heteroarylengruppe in der Struktur der Formeln (5) bis (7), also in der Struktur der Formel (8), vorliegen können.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße Metallkomplex zwei Substituenten R oder zwei Substituenten R¹, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen aliphatischen Ring gemäß einer der nachfolgend beschriebenen Formeln bilden. Dabei können die beiden Substituenten R, die diesen aliphatischen Ring bilden, an der Brücke der Formel (5) vorliegen und/oder an einem oder mehreren der bidentaten Teilliganden vorliegen. Der aliphatische Ring, der durch die Ringbildung von zwei Substituenten R miteinander oder von zwei Substituenten R¹ miteinander gebildet wird, wird bevorzugt durch eine der folgenden Formeln (27) bis (33) beschrieben,

30

35

- 44 -



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

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

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

20 G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, $-CR^2=CR^2-$ oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

25 R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, OR^2 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, 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, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 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

35

- 45 -

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

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

10 In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (27) bis (33) 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 hetero-

15 aromatisches System eingebunden sind und somit die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad einer Einfachbindung und dem einer Doppelbindung liegt. Das Einzeichnen der formalen Doppelbindung ist somit nicht limitierend für die Struktur auszulegen, sondern es ist für den Fachmann offensichtlich, dass es sich hier um eine aromatische Bindung handelt.

20 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 direkt an den Liganden gebunden sind. Dies kann dadurch erreicht

25 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 (27) bis (29) dadurch erreicht, dass A^1 und A^3 , wenn diese für $C(R^3)_2$ stehen, so definiert sind, dass R^3 ungleich Wasserstoff ist. Dies kann weiterhin auch da-

30 durch 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

35 Struktur des Bi- oder Polycyclus wesentlich weniger azide als benzyllische

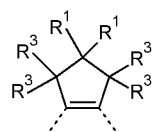
- 46 -

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 ist in Formeln (30) bis (33) dadurch erreicht, dass 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 (30) bis (33) für H steht, handelt es sich dabei daher um ein nicht-azides Proton im Sinne der vorliegenden Anmeldung.

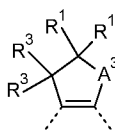
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^3 ungleich H.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (27) bis (33) 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 $C(R^3)_2$ 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 .

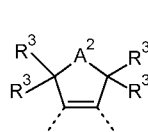
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (27) sind somit die Strukturen der Formel (27-A), (27-B), (27-C) und (27-D), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (27-A) sind die Strukturen der Formel (27-E) und (27-F),



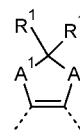
Formel (27-A)



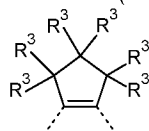
Formel (27-B)



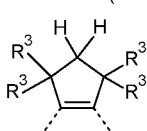
Formel (27-C)



Formel (27-D)



Formel (27-E)



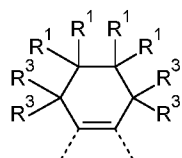
Formel (27-F)

- 47 -

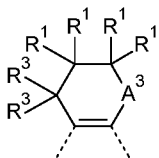
wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (28) sind die Strukturen der folgenden Formeln (28-A) bis (28-F),

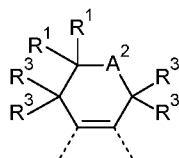
5



Formel (28-A)

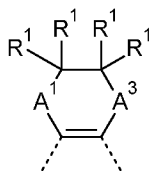


Formel (28-B)

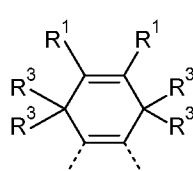


Formel (28-C)

10

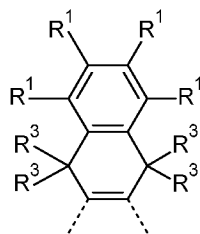


Formel (28-D)



Formel (28-E)

15



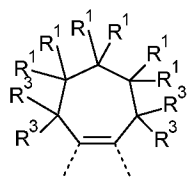
Formel (28-F)

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.

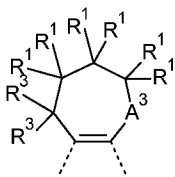
20

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (29) sind die Strukturen der folgenden Formeln (29-A) bis (29-E),

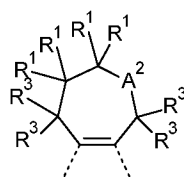
25



Formel (29-A)

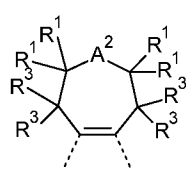


Formel (29-B)

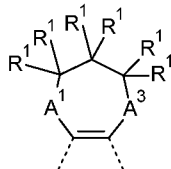


Formel (29-C)

30



Formel (29-D)



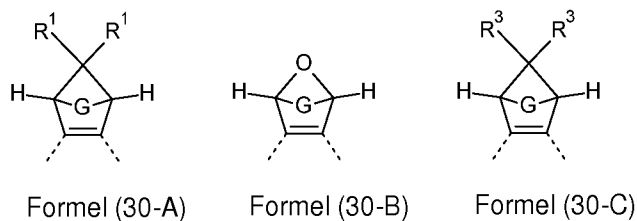
Formel (29-E)

35

- 48 -

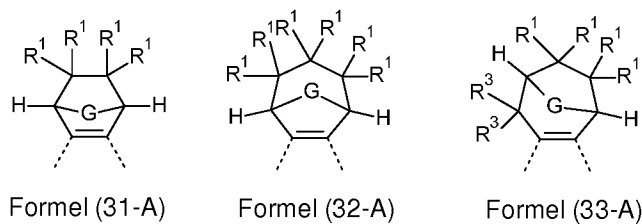
wobei R^1 und R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen und A^1 , A^2 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (30) 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 (48) sind somit eine Strukturen der Formel (30-A) und (30-B), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (30-A) ist eine Struktur der Formel (30-C),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (31), (32) und (33) 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 (31), (32) und (33) sind somit die Strukturen der Formeln (31-A), (32-A) und (33-A),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

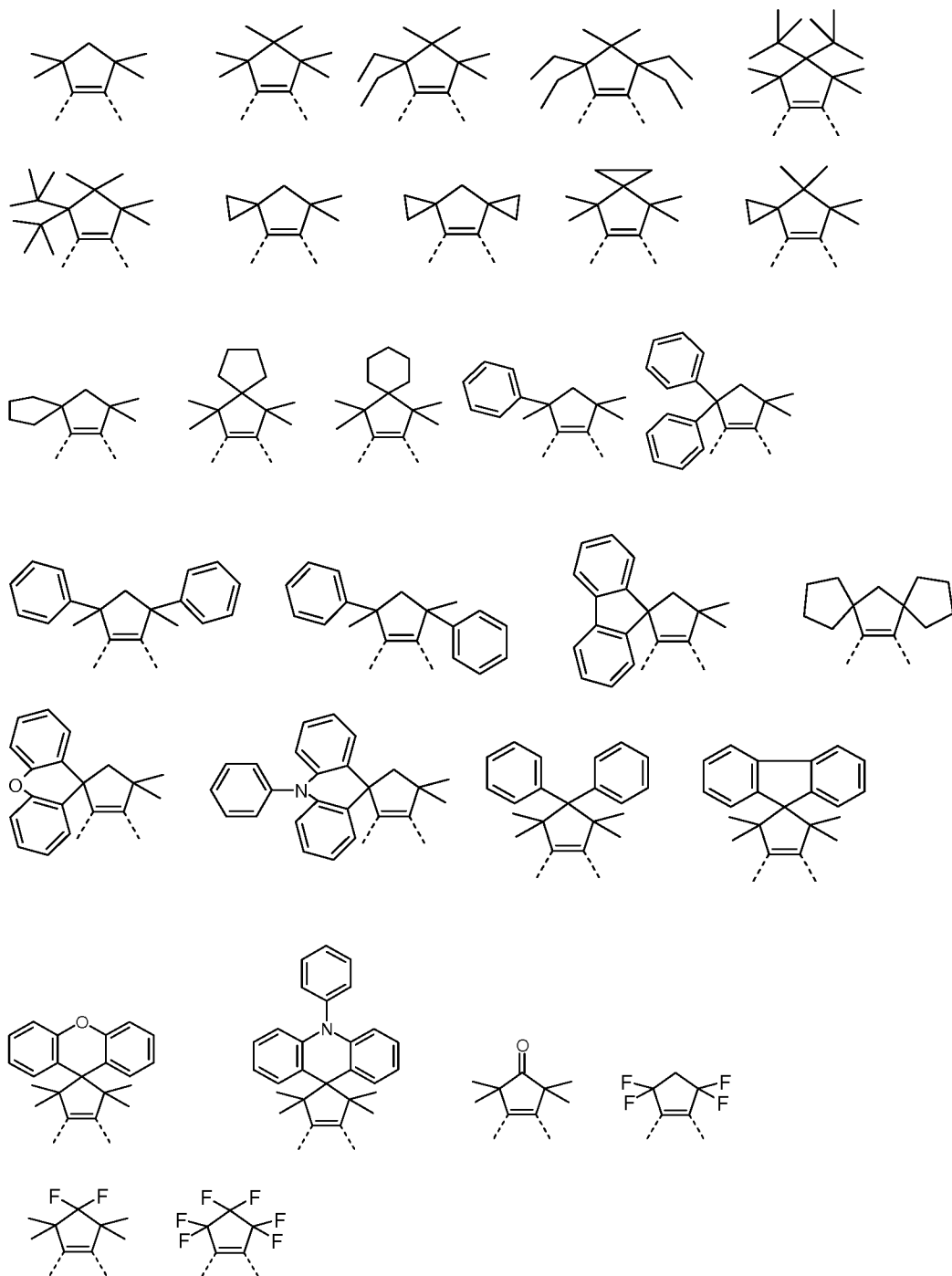
Weiterhin bevorzugt steht die Gruppe G in den Formeln (30), (30-A), (30-B), (30-C), (31), (31-A), (32), (32-A), (33) und (33-A) für eine 1,2-

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

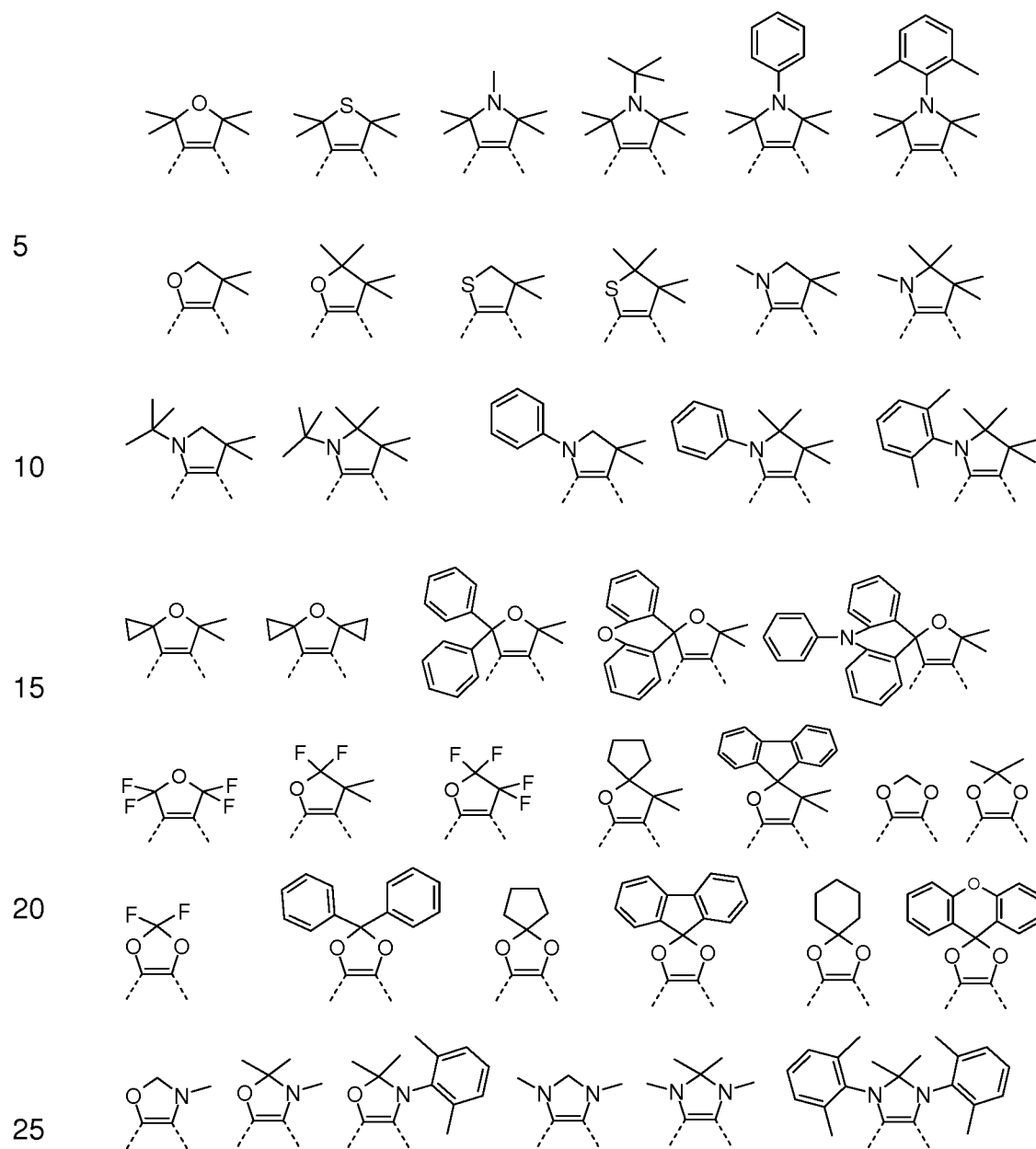
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formel (27) bis (33) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 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 Phenylgruppe, 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.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formeln (27) bis (33) 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 eine Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

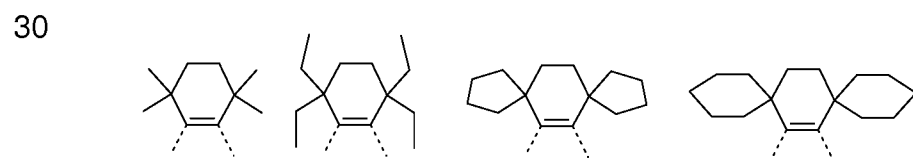
Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (27) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:



- 51 -

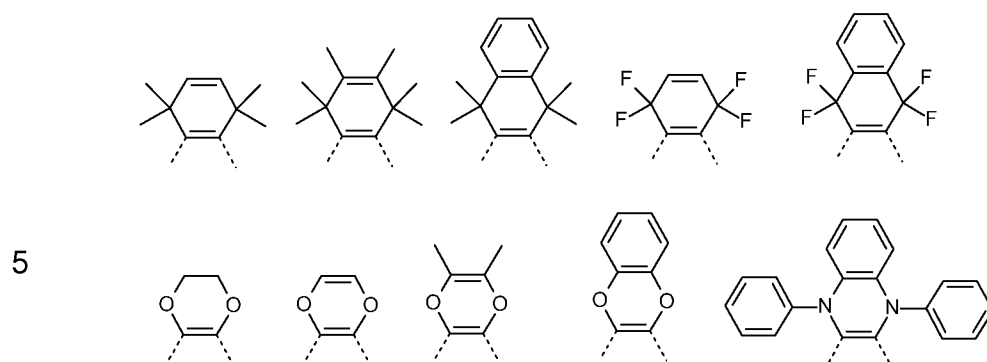


Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (28) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

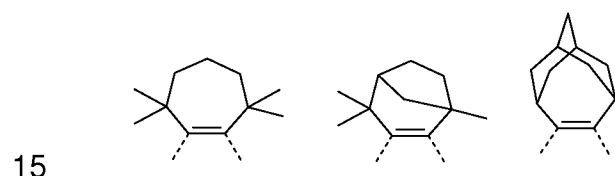


35

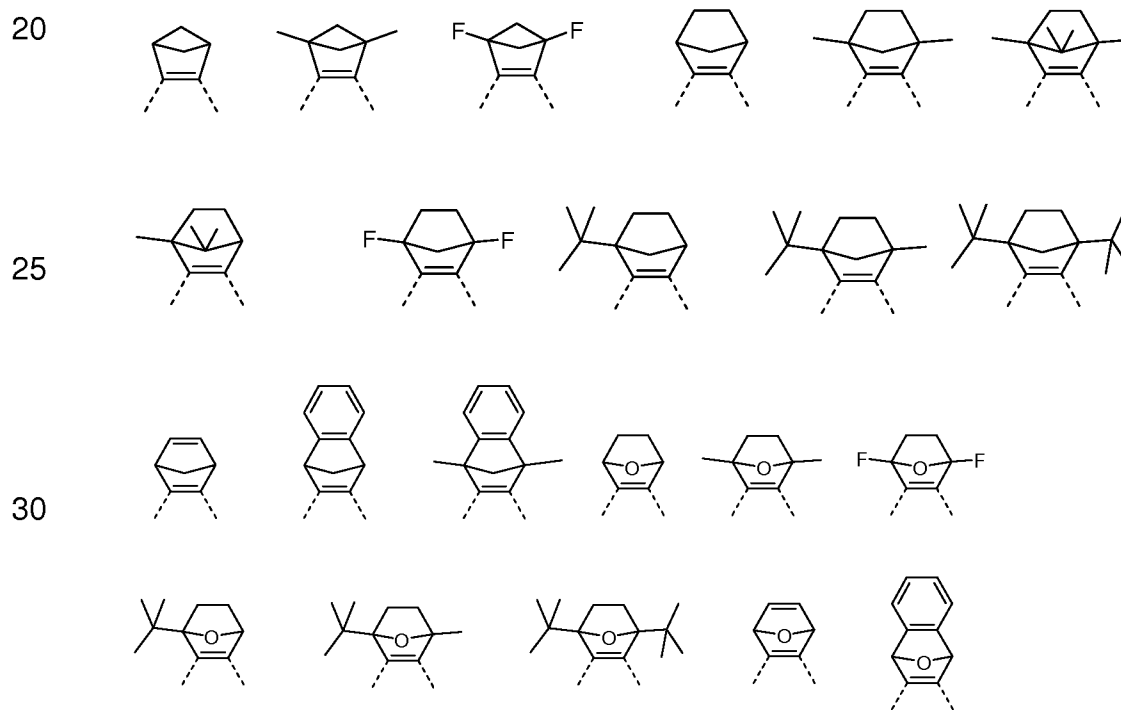
- 52 -



10 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (29), (32) und (33) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:

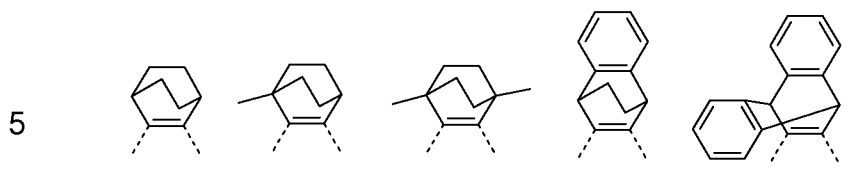


Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (30) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:



- 53 -

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (31) sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen:



Wenn in den bidentaten Teilliganden L^1 bzw. L^2 bzw. in den bivalenten Arylen- bzw. Heteroarylengruppen der Formel (8), welche in den Formeln (5) bis (7) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen gebunden sind, Reste R gebunden sind, so sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl oder Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Rest R oder R mit R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einer Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, oder einer Heteroarylgruppe mit 6 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische 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.

35

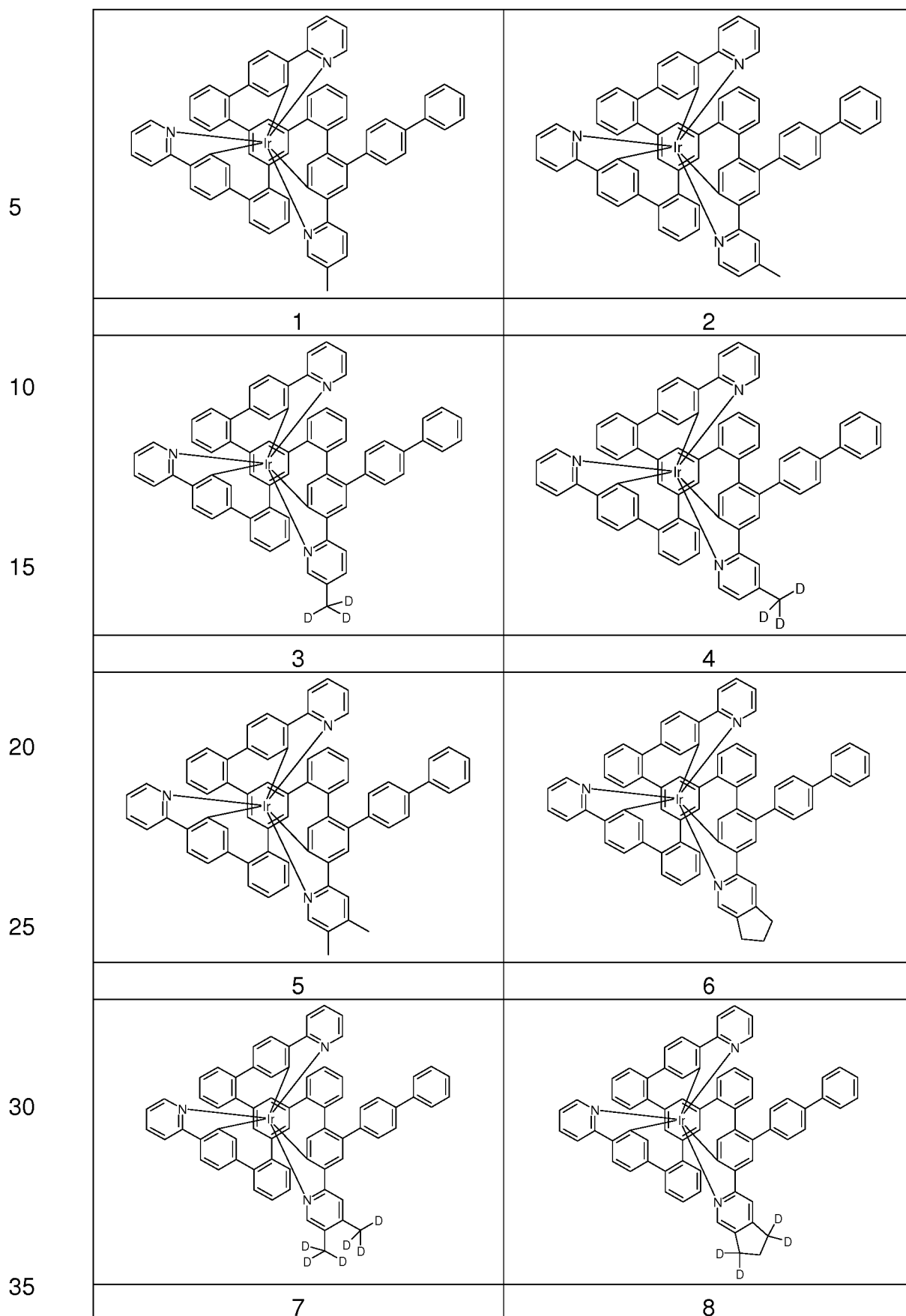
Bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, die 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 eine Phenylgruppe, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 aromatischen Ringatomen, die 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 können zwei oder mehrere Substituenten R^2 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

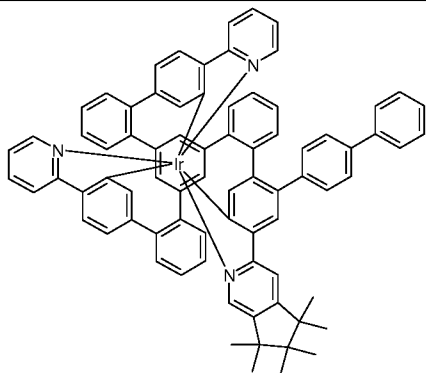
Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig innerhalb der Grenzen des Anspruches 1 miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

Beispiele für geeignete erfindungsgemäße Strukturen sind die nachfolgend abgebildeten Verbindungen.

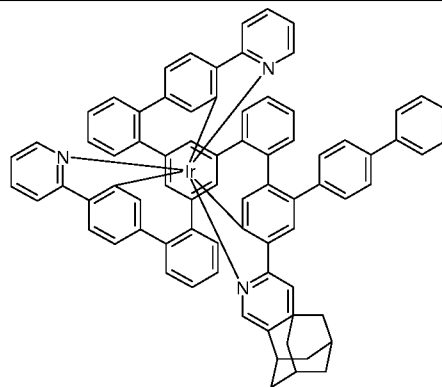
- 55 -



5

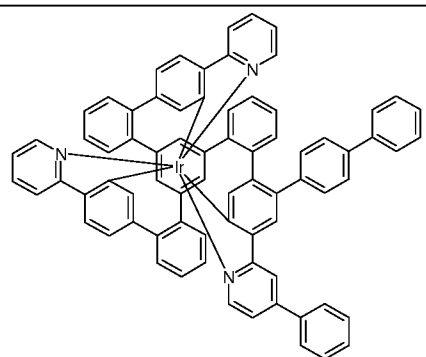


9

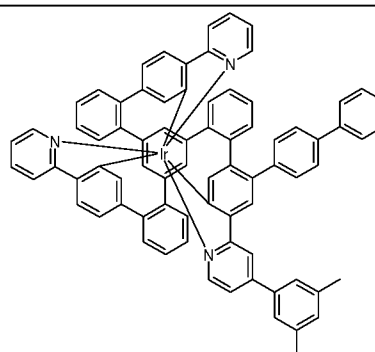


10

10



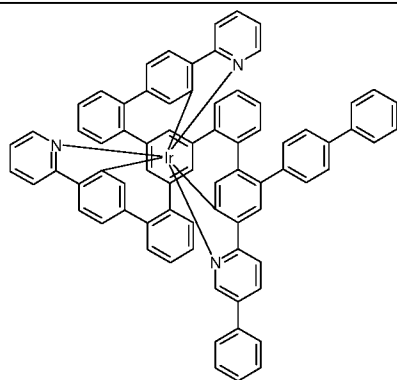
11



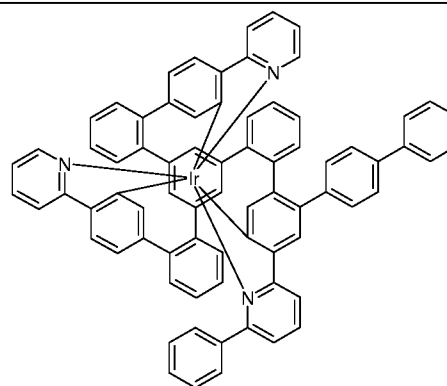
12

15

20



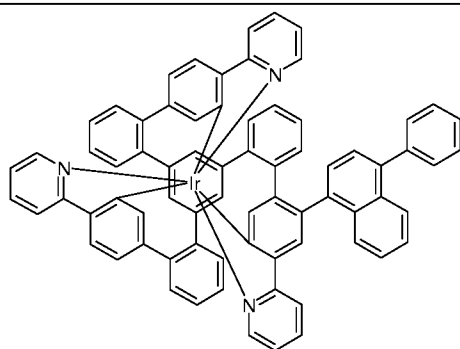
13



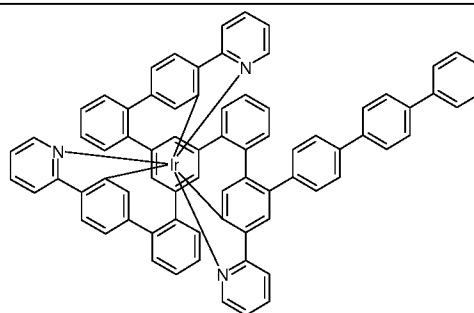
14

25

30



15

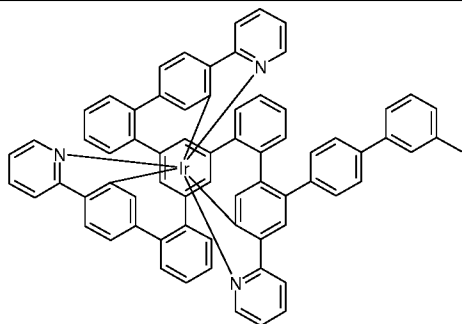


16

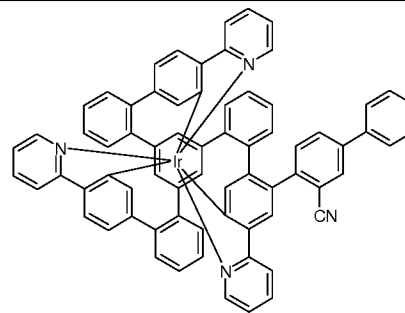
35

- 57 -

5

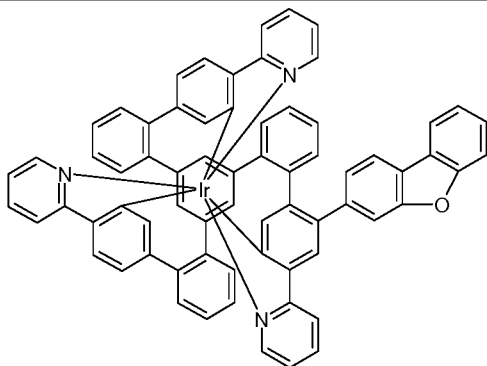


17

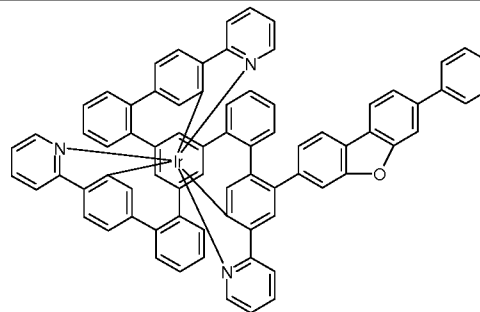


18

10



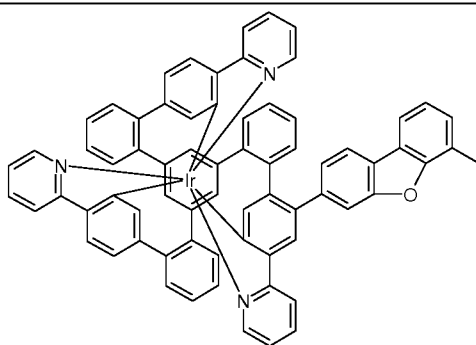
19



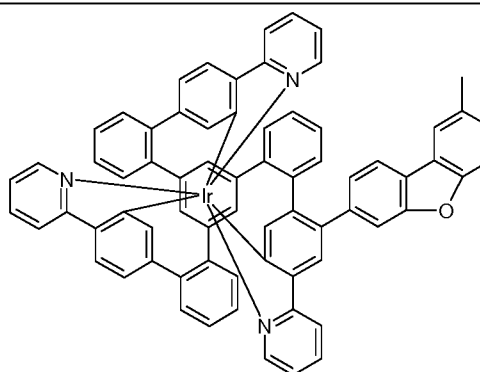
20

15

20



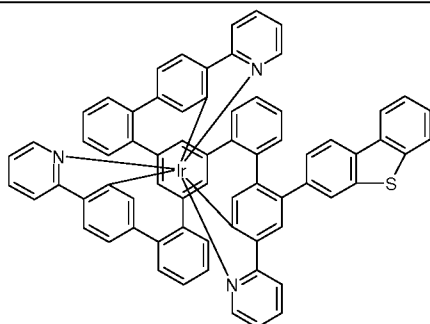
21



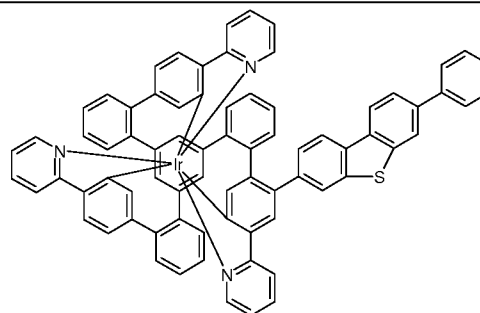
22

25

30



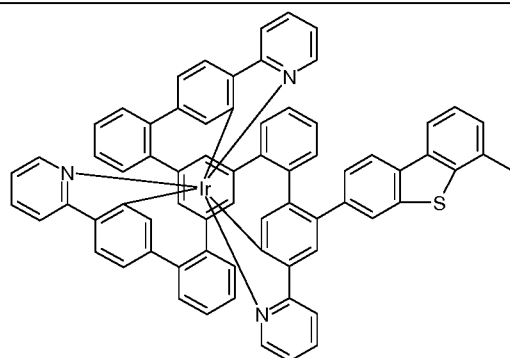
23



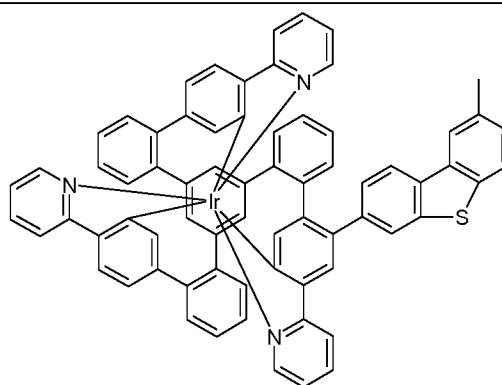
24

35

5

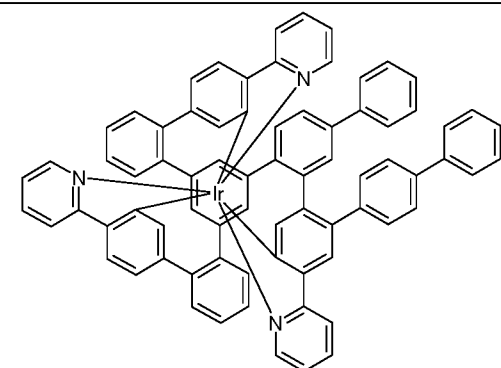


25

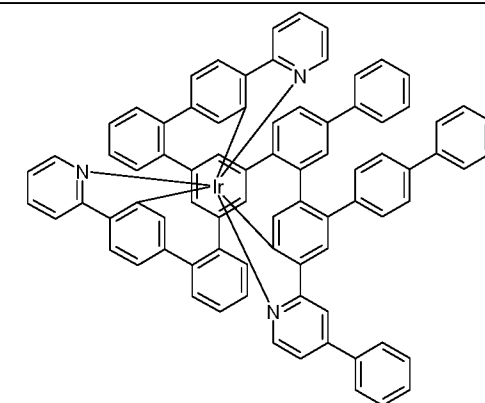


26

10



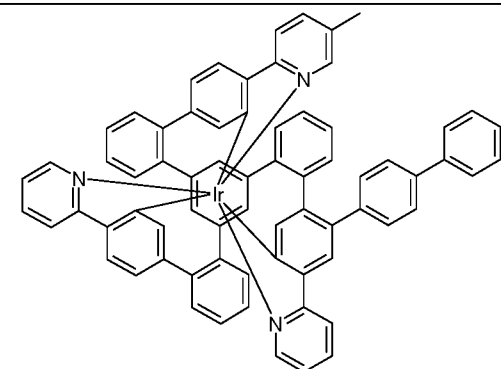
27



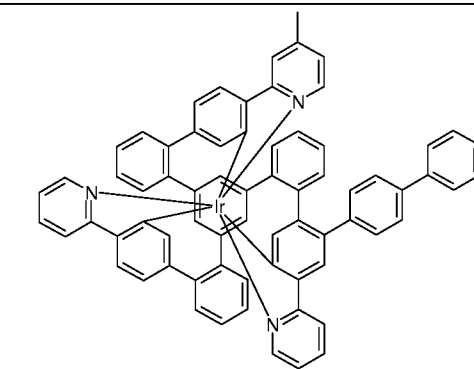
28

15

20



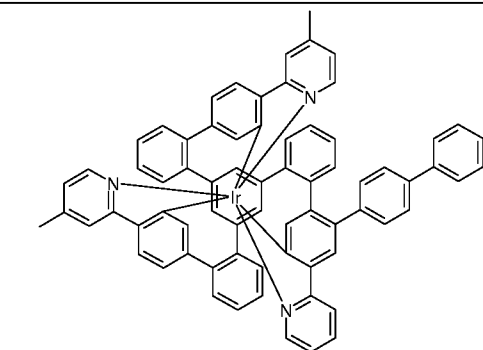
29



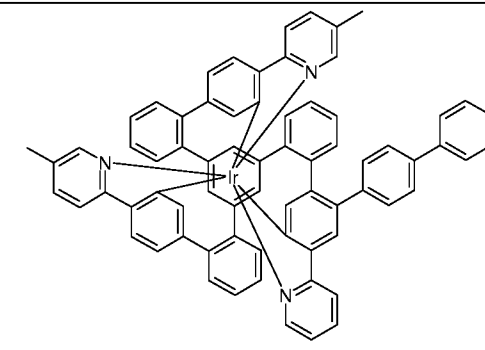
30

25

30



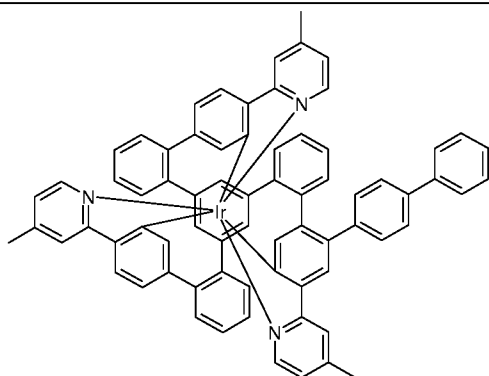
31



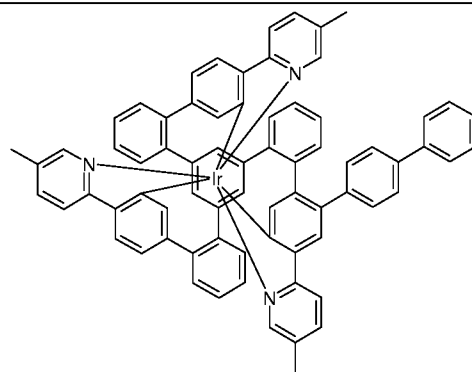
32

35

5

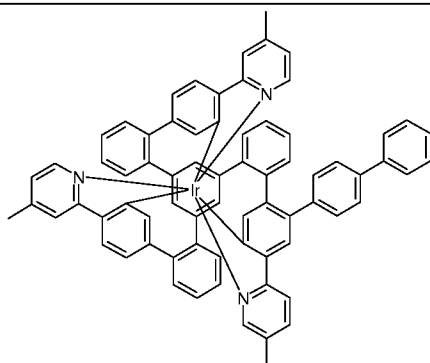


33

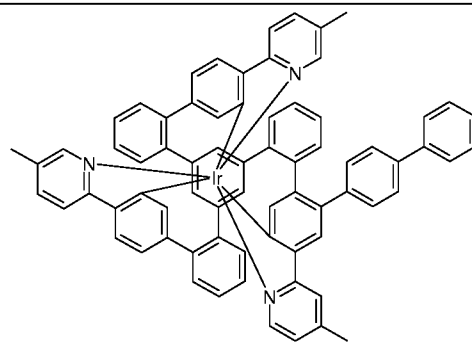


34

10



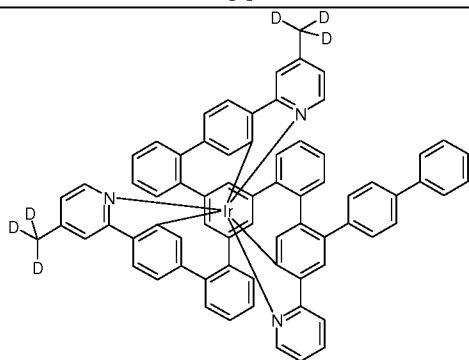
35



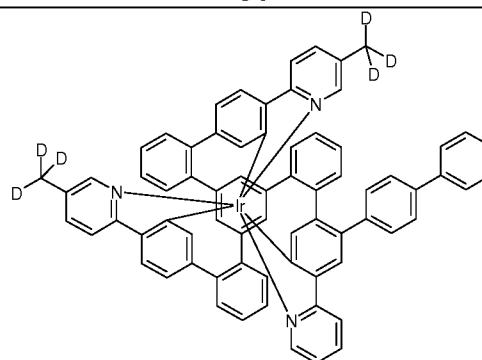
36

15

20



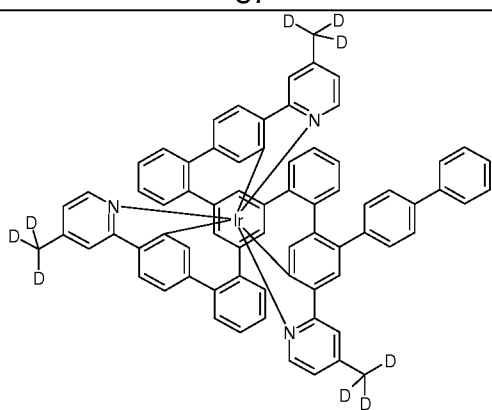
37



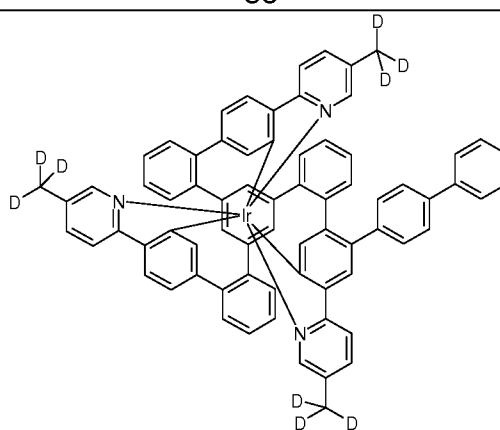
38

25

30



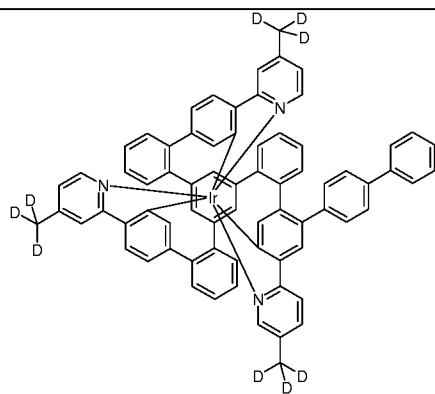
39



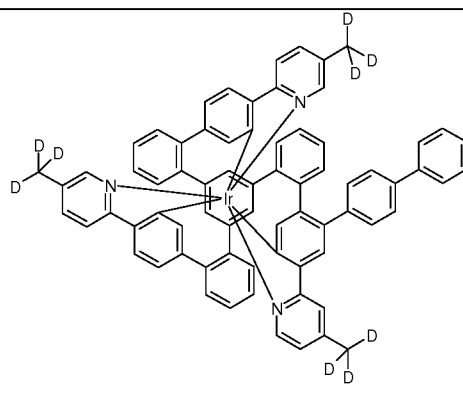
40

35

5

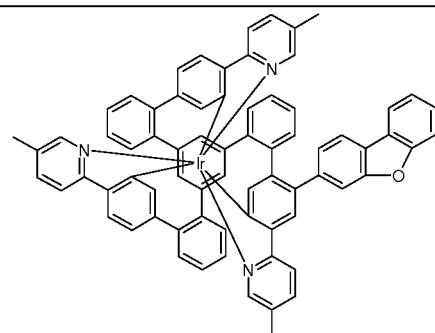


41

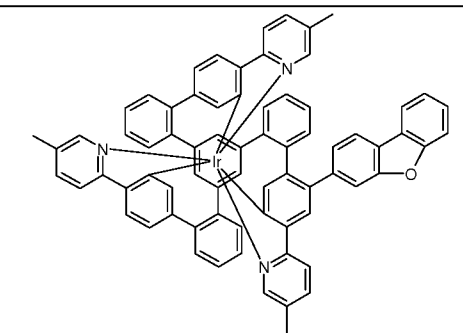


42

10



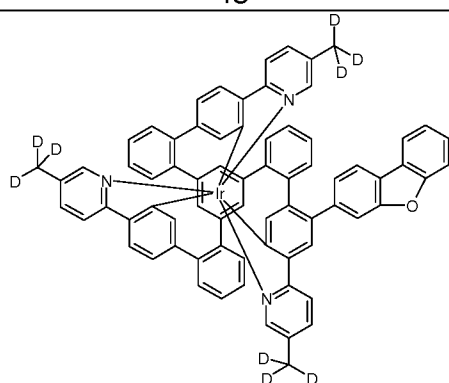
43



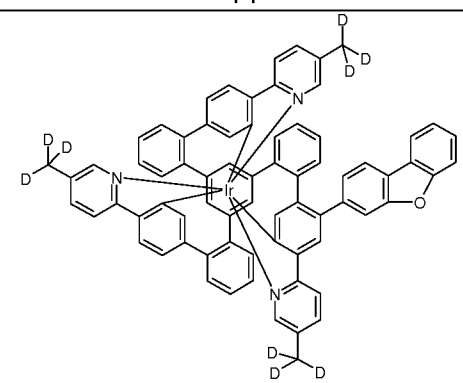
44

15

20



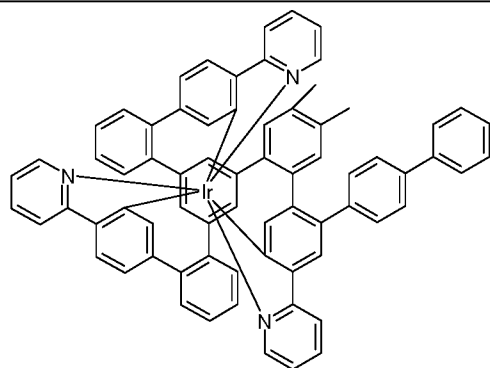
45



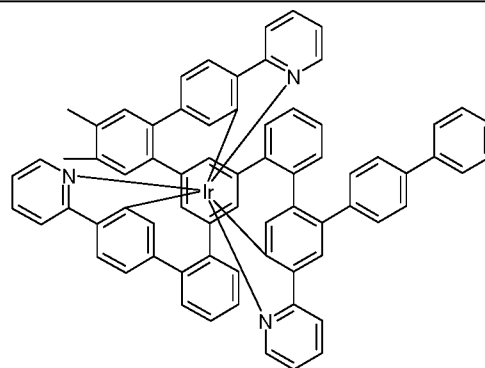
46

25

30



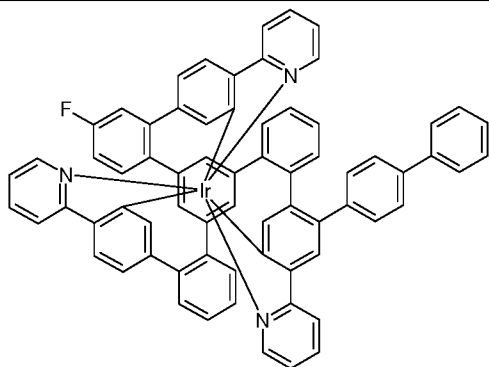
47



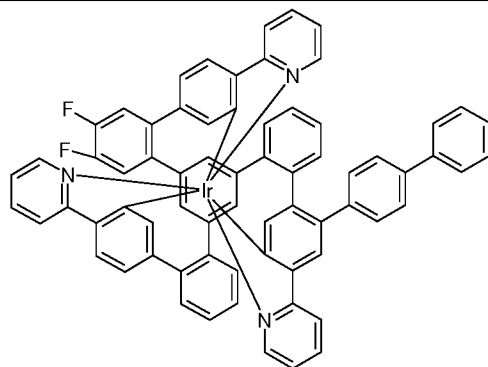
48

35

5

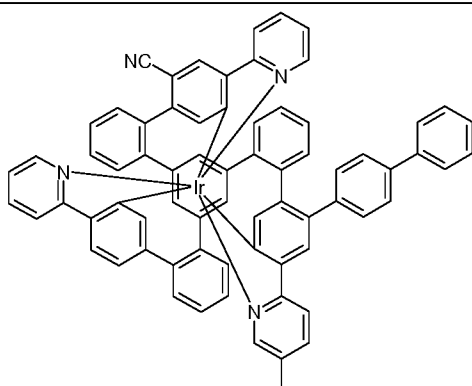


49

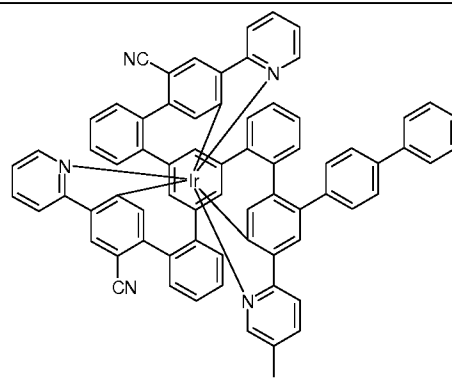


50

10



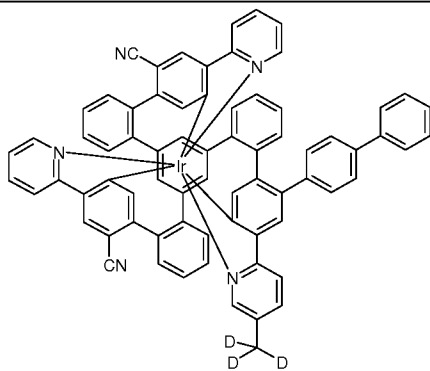
51



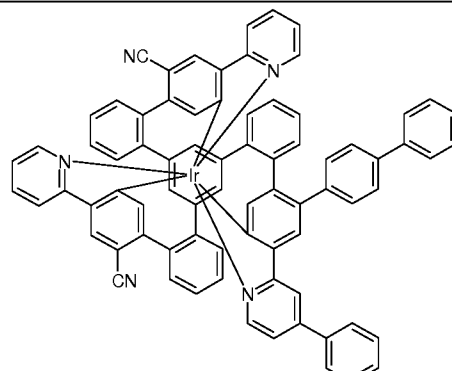
52

15

20



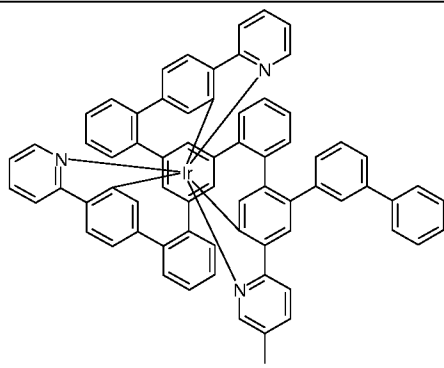
53



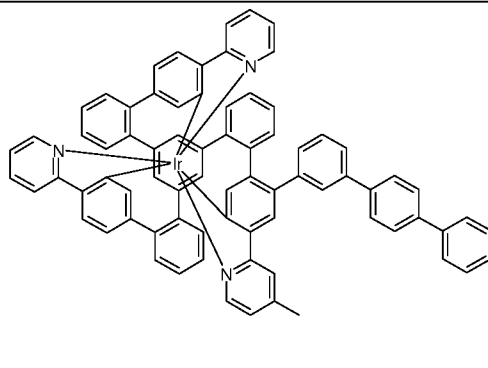
54

25

30



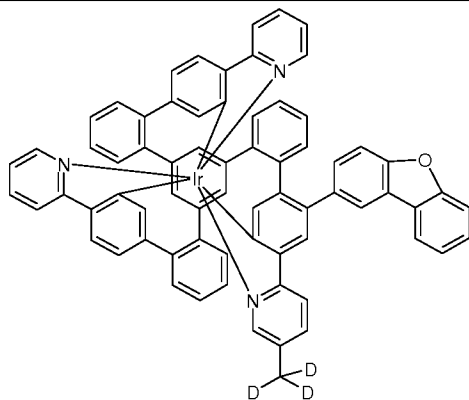
55



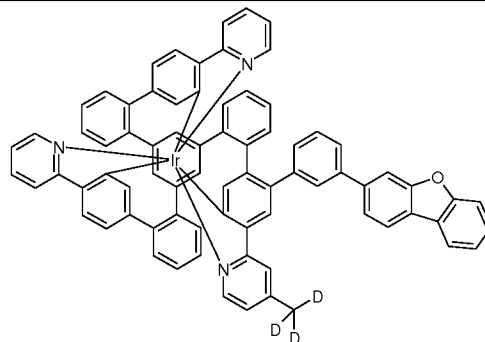
56

35

5

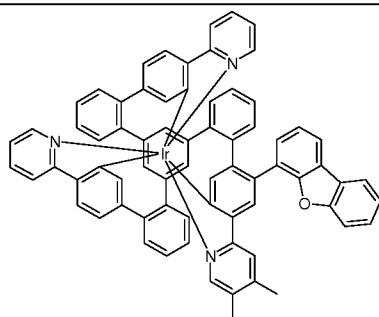


57

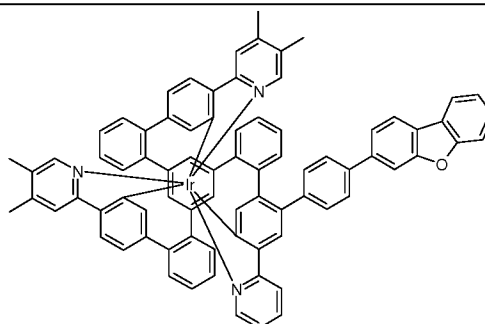


58

10



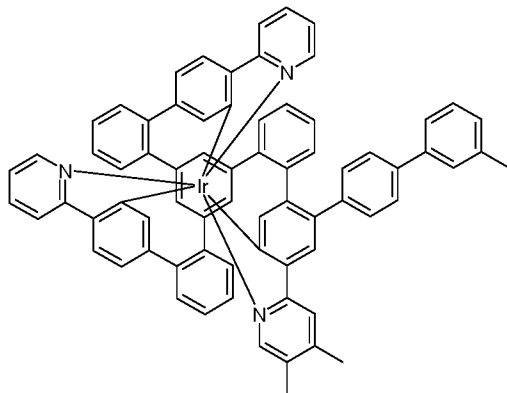
59



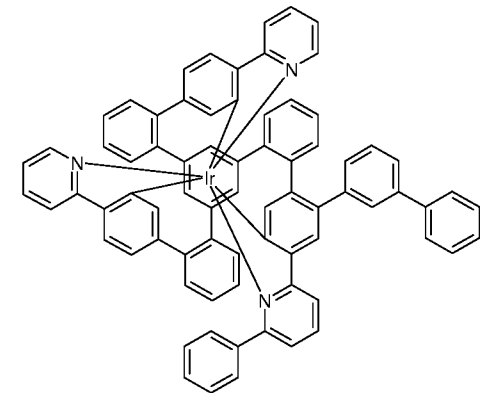
60

15

20



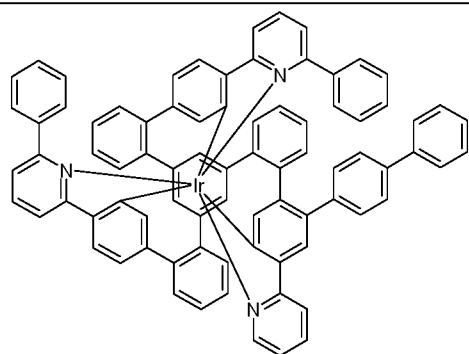
61



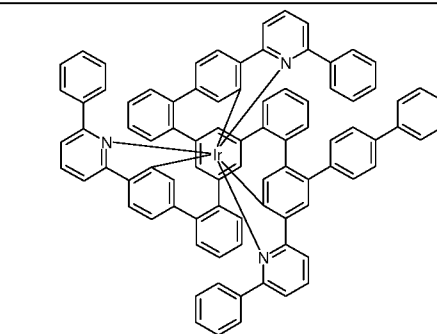
62

25

30



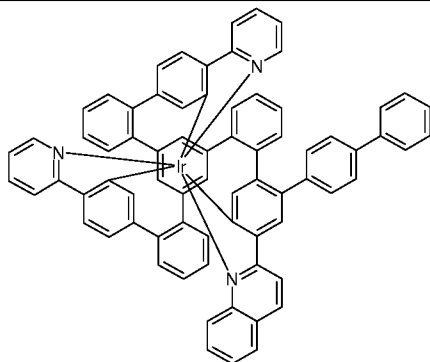
63



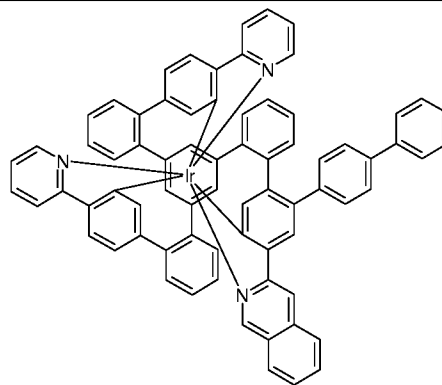
64

35

5

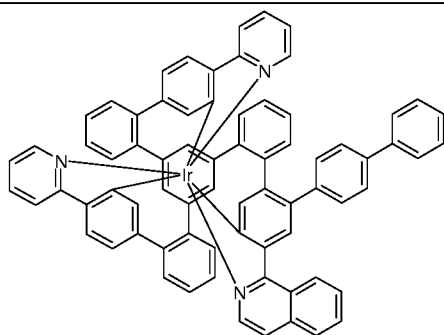


65

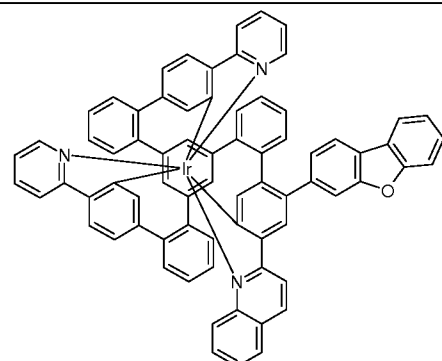


66

10



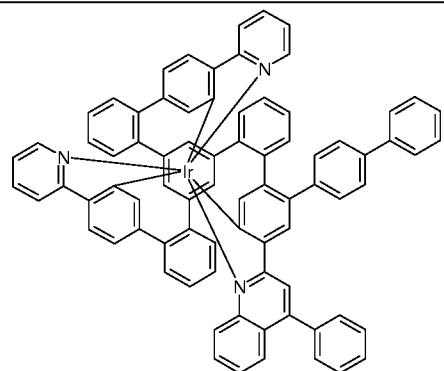
67



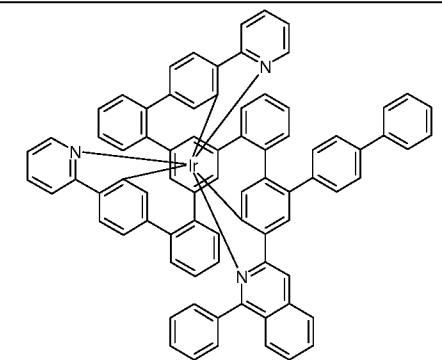
68

15

20



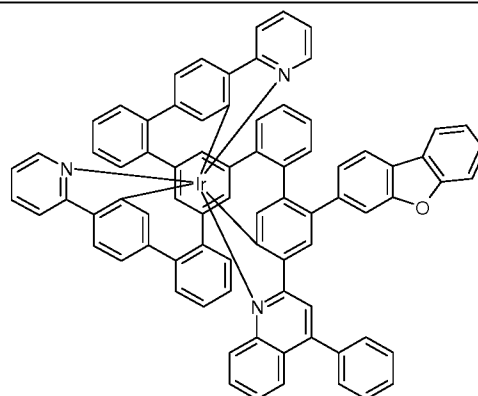
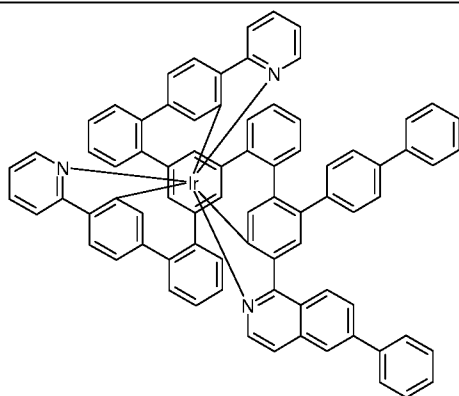
69



70

25

30



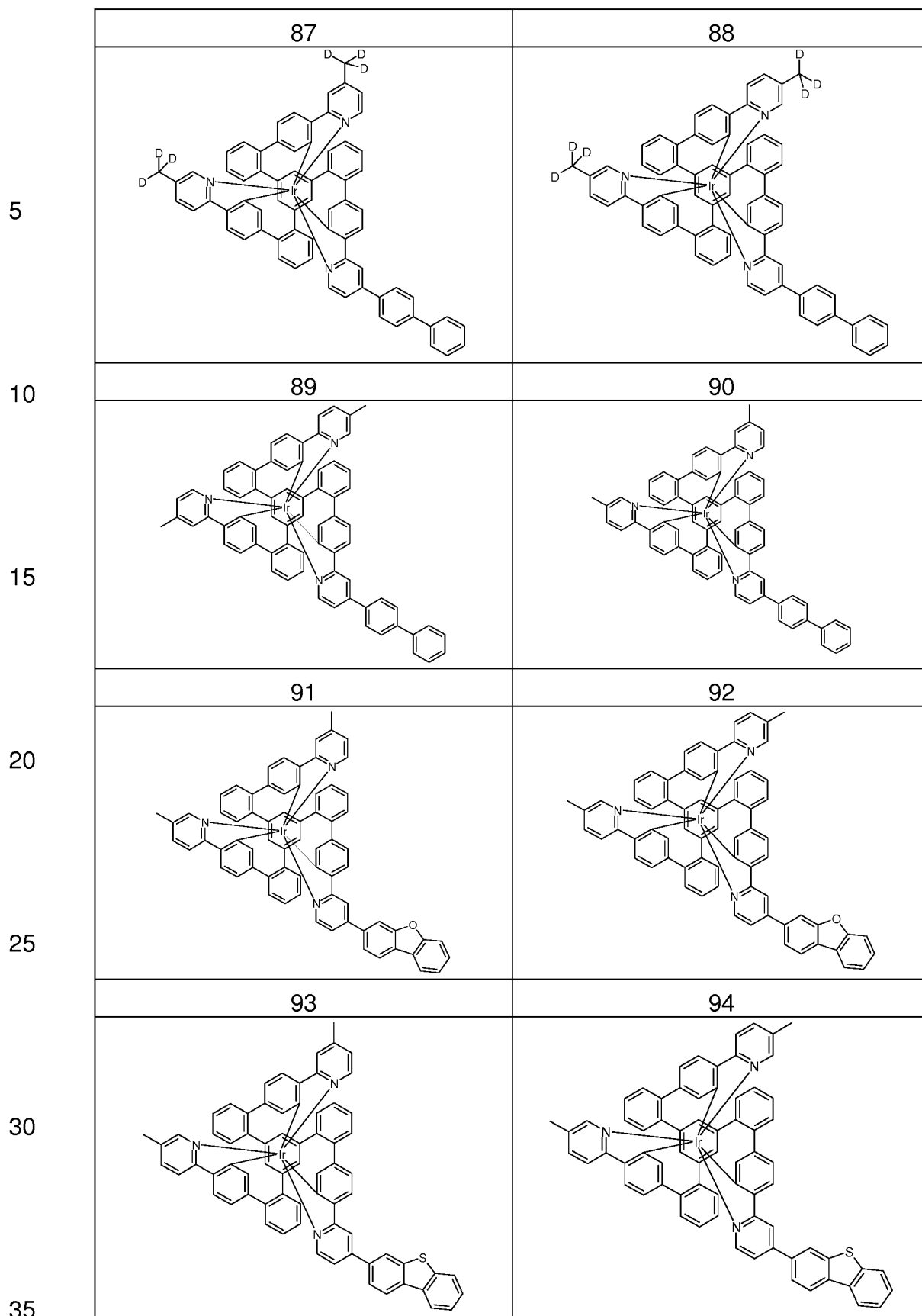
35

- 64 -

	71	72
5		
10	73	74
15		
20	75	76
25		
30	77	78
35		

- 65 -

	79	80
5		
10	81	82
15		
20	83	84
25		
30	84	86
35		

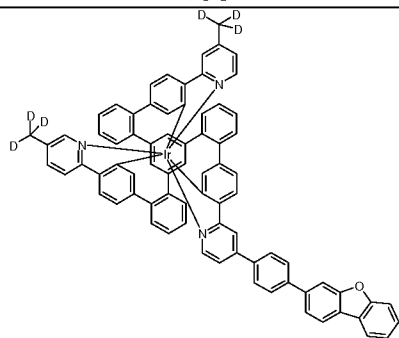


- 67 -

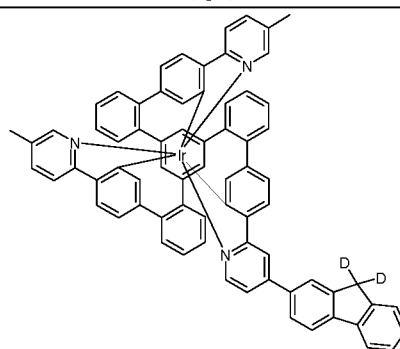
	95	96
5		
10	97	98
15		
20	99	100
25		
30	101	102
35		

5

103

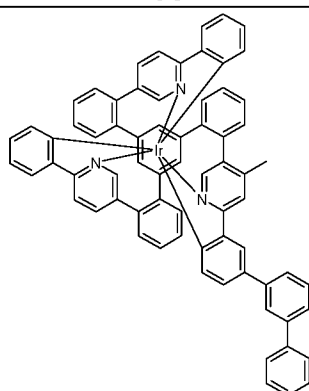


104



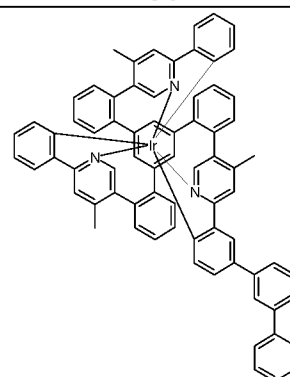
10

105



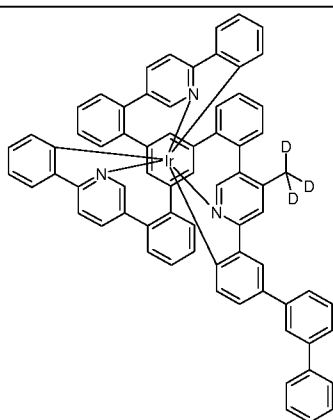
15

106



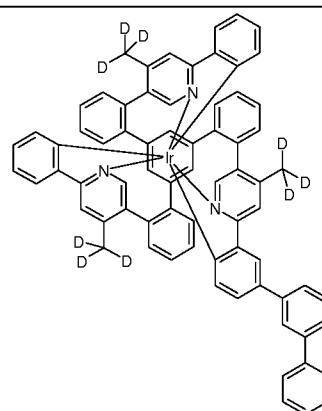
20

107



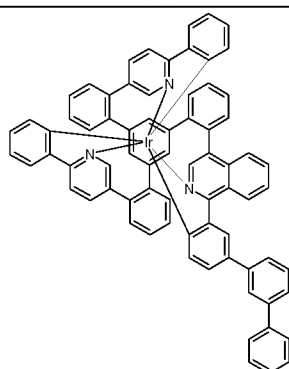
25

108



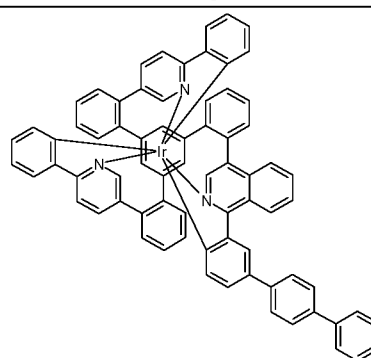
30

109

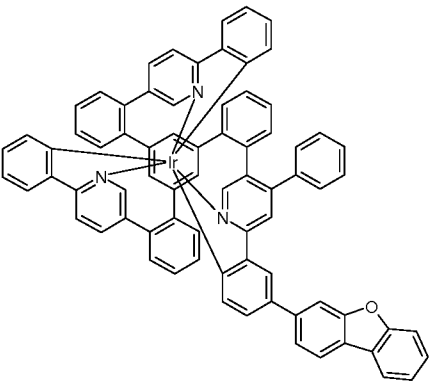
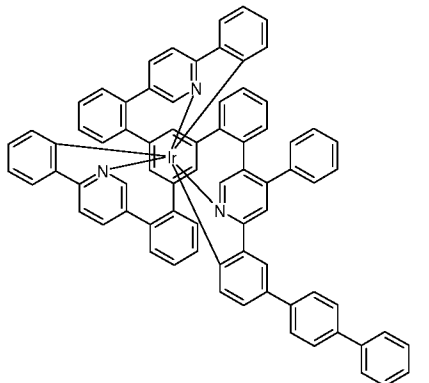
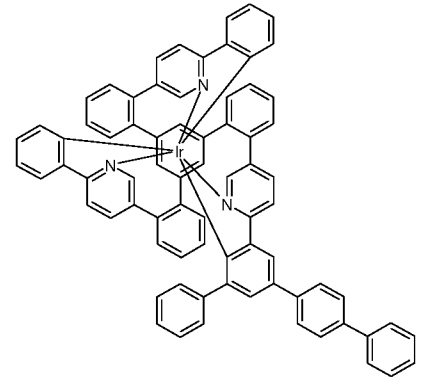
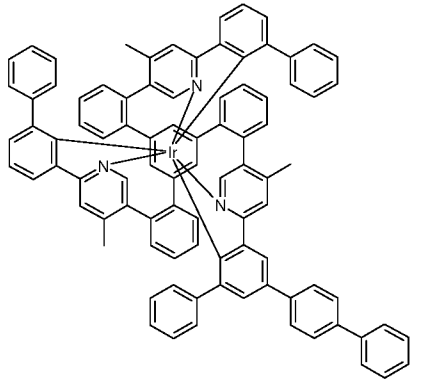
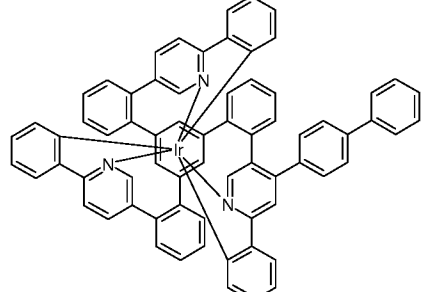
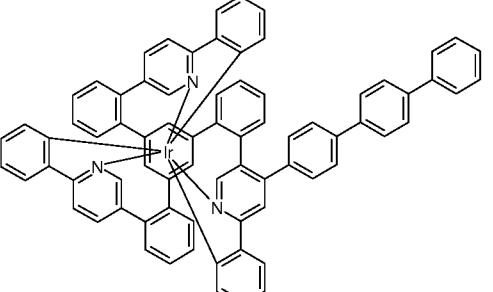
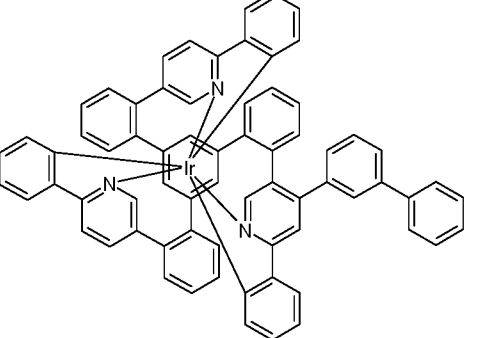
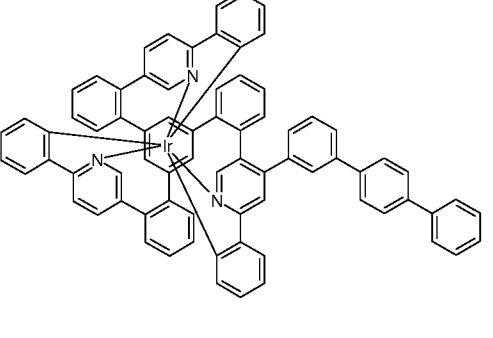


35

110

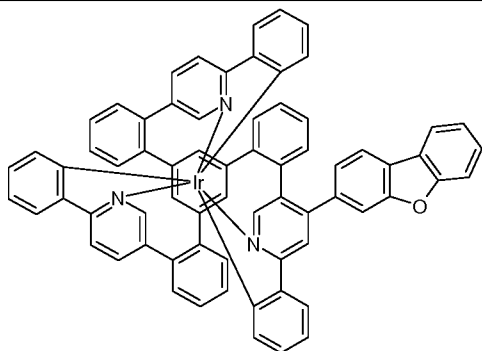


	111	112
5		
10	113	114
15		
20	115	116
25		
30	117	118
35		

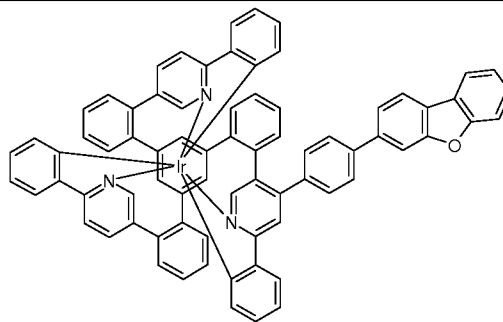
5	119 	120 
10	121 	122 
20	123 	124 
30	125 	126 
35	127	128

- 71 -

5

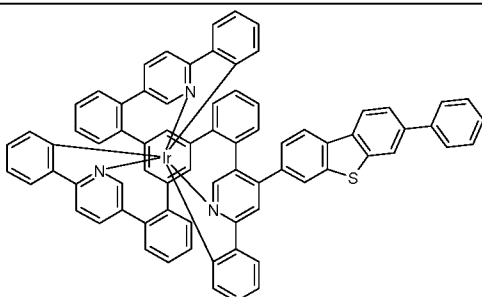


129

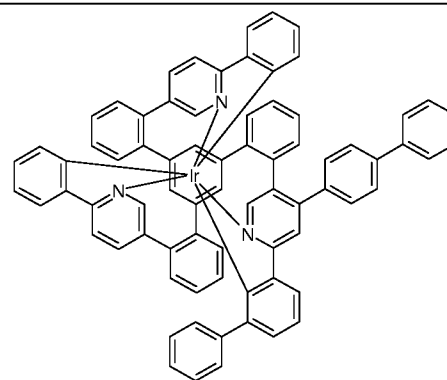


130

10



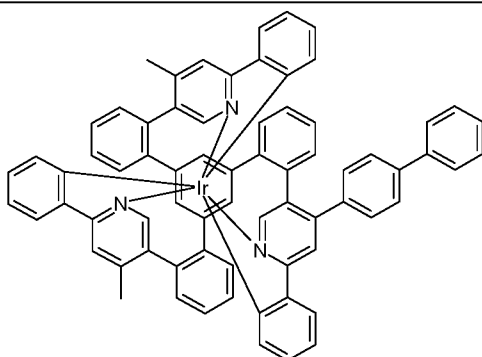
131



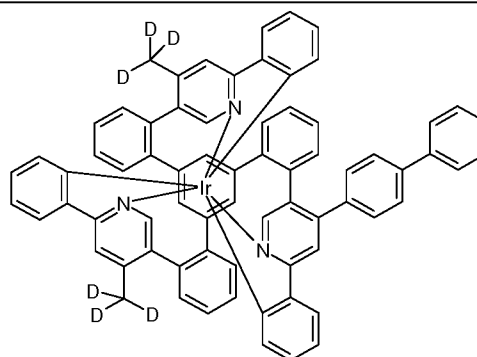
132

15

20



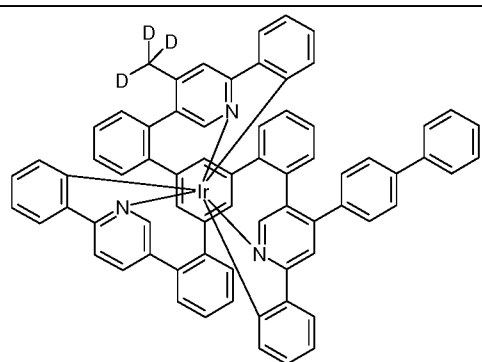
133



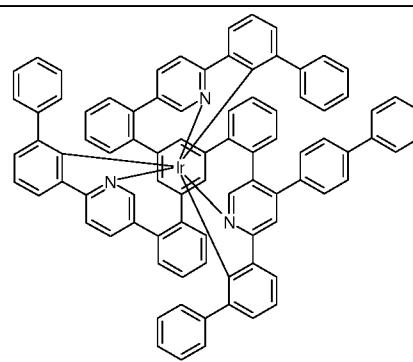
134

25

30



135

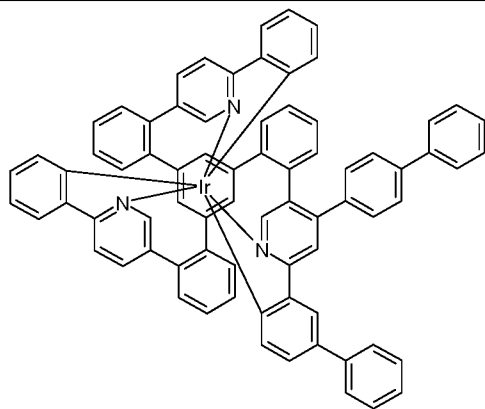


136

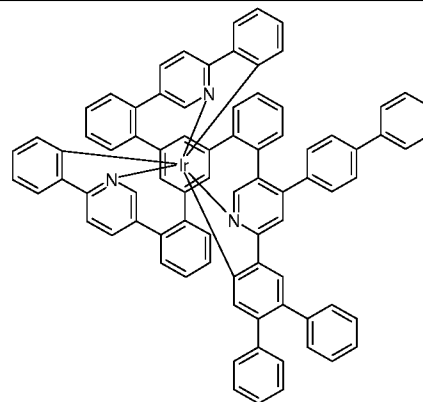
35

- 72 -

5

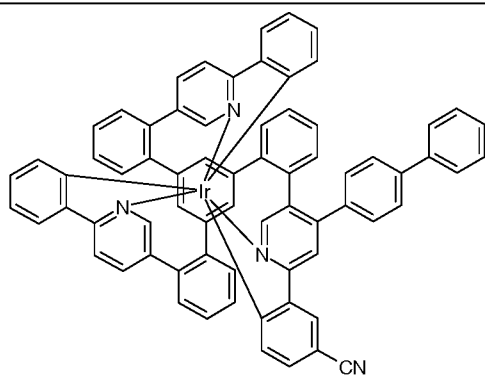


137

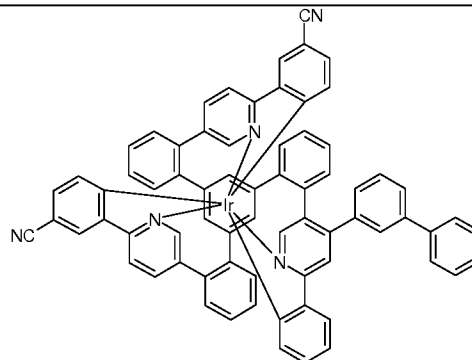


138

10



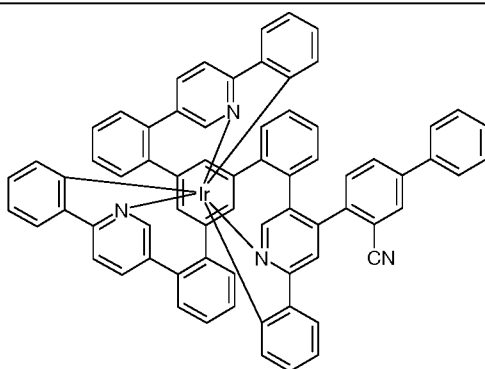
139



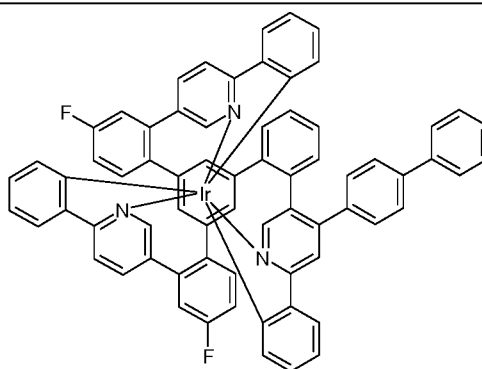
140

15

20



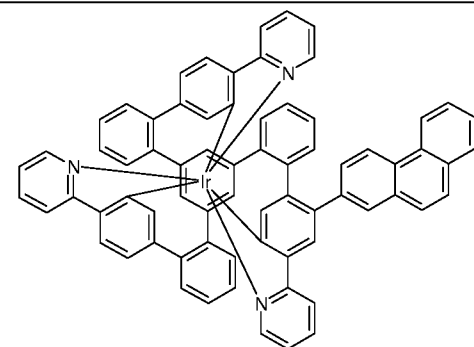
141



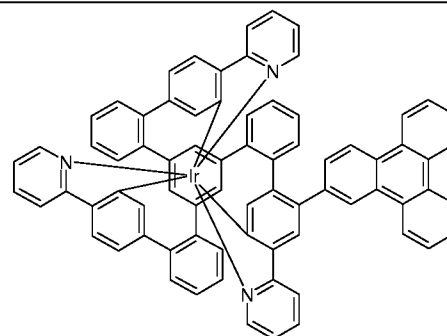
142

25

30



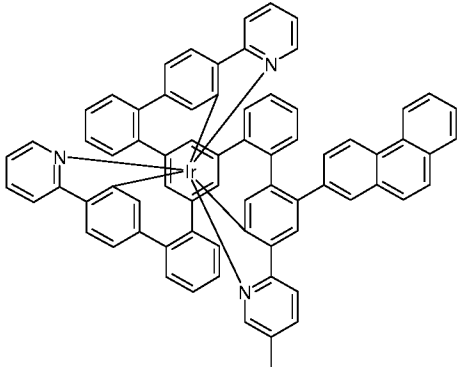
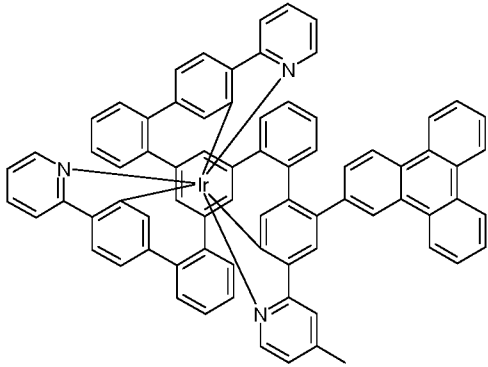
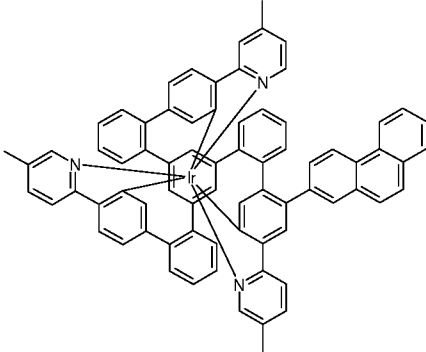
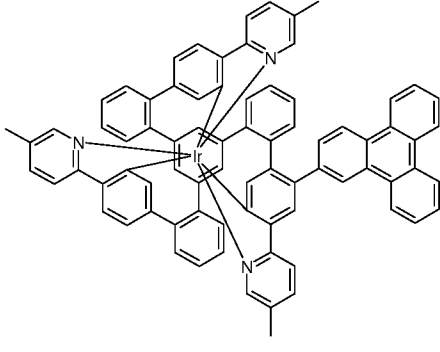
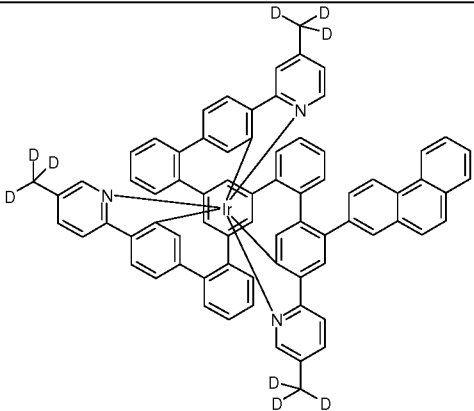
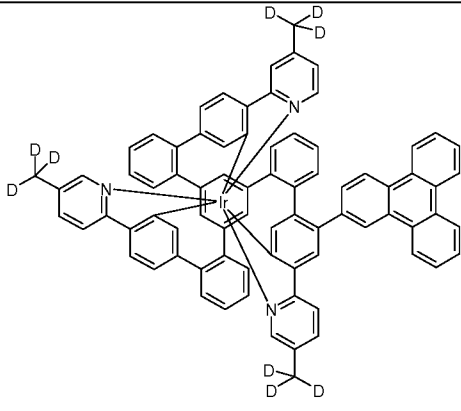
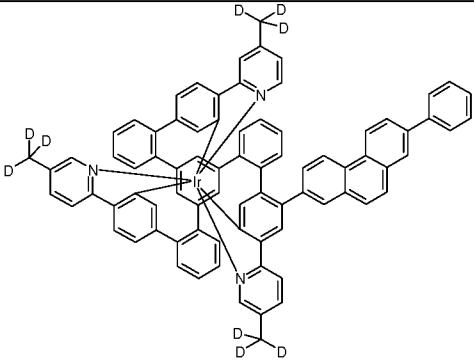
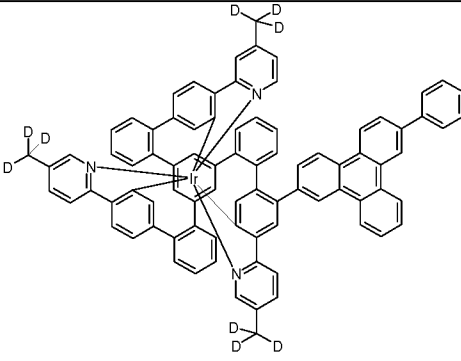
143



144

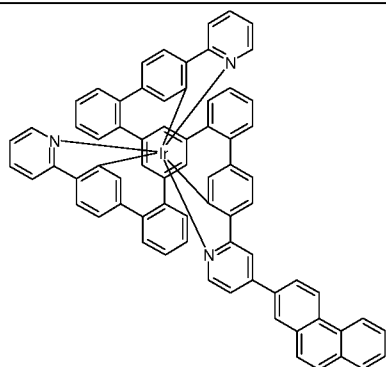
35

- 73 -

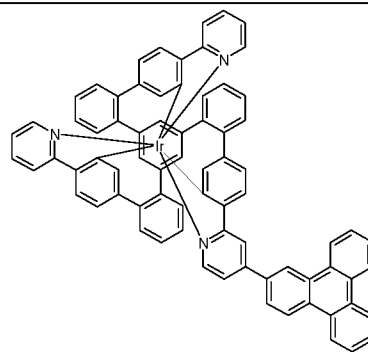
5		
	145	146
10		
15		
20		
25		
30		
35	151	152

- 74 -

5

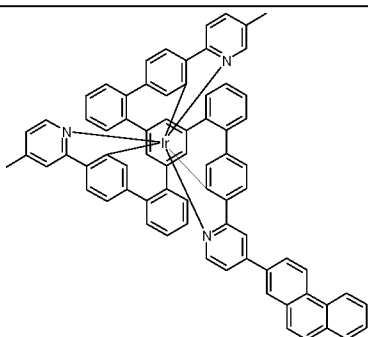


153

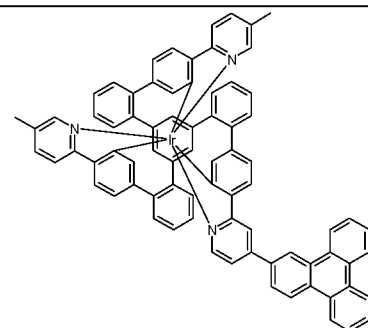


154

10



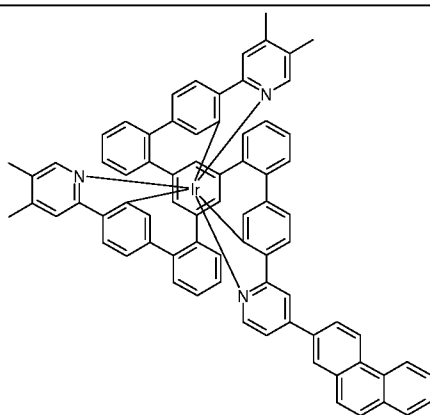
155



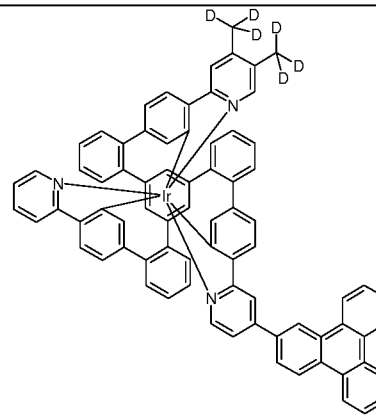
156

15

20



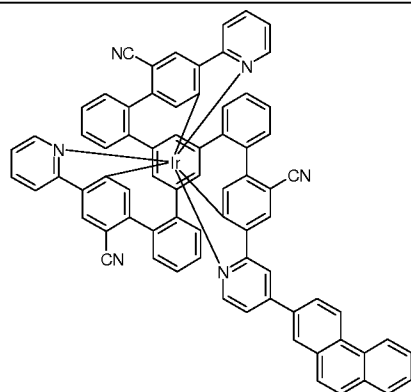
157



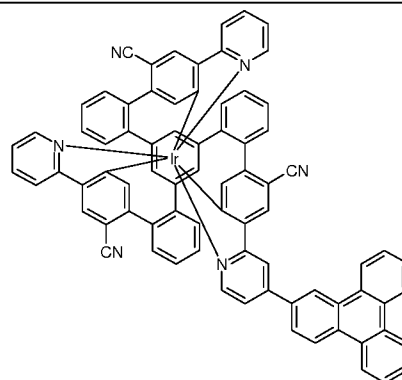
158

25

30



159

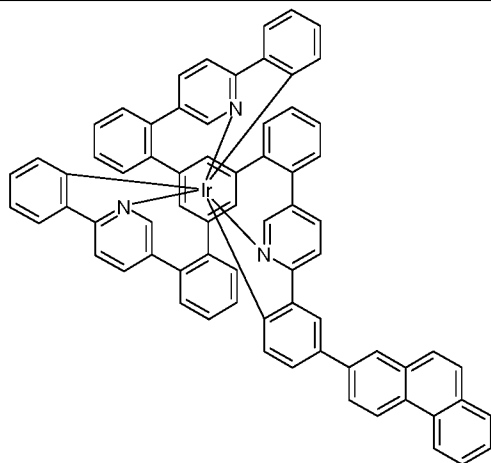


160

35

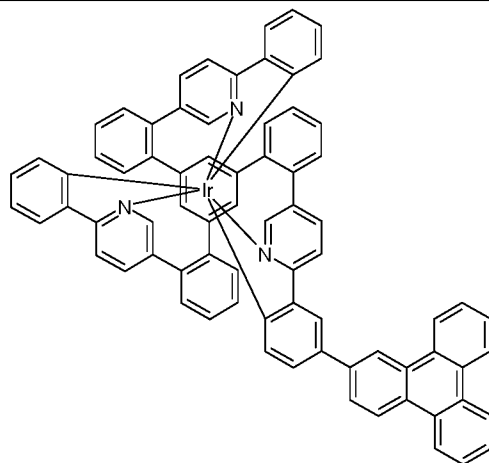
- 75 -

5



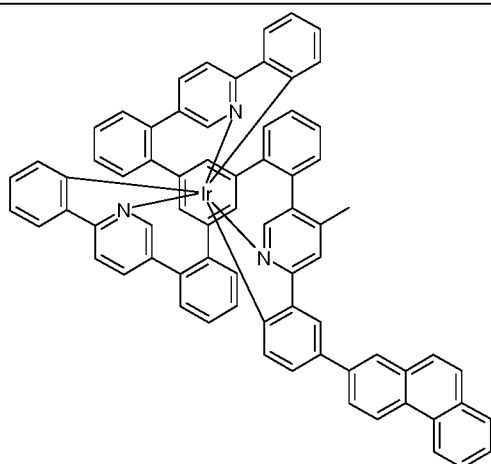
10

161



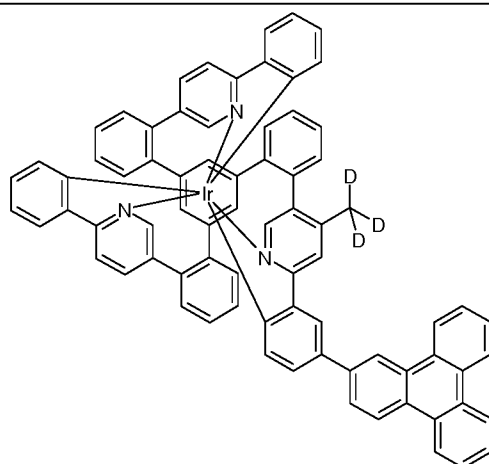
162

15



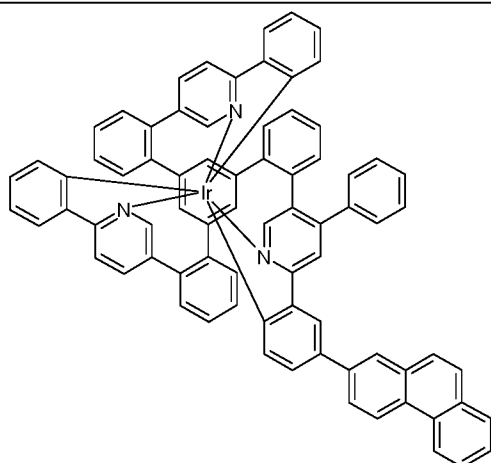
20

163



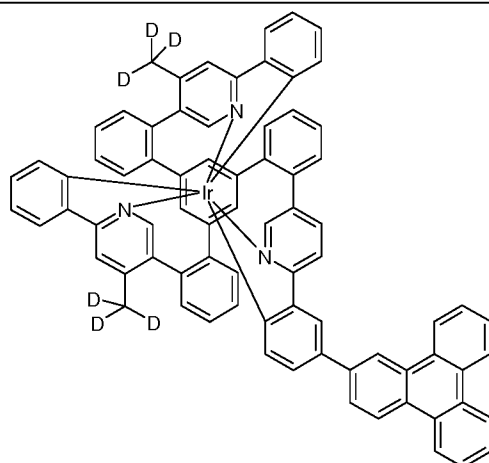
164

25



30

165

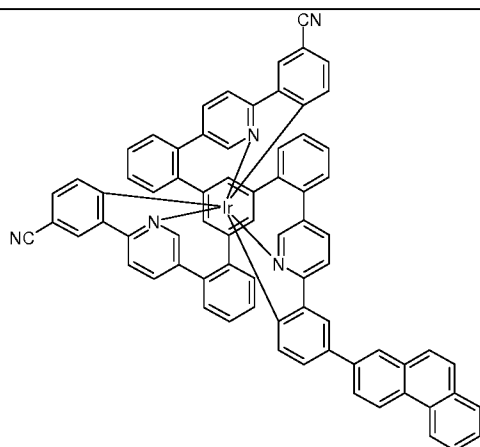


166

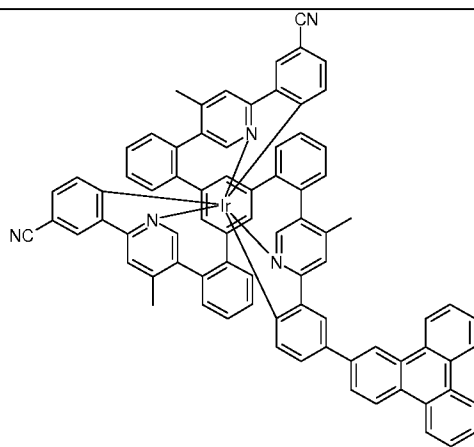
35

- 76 -

5

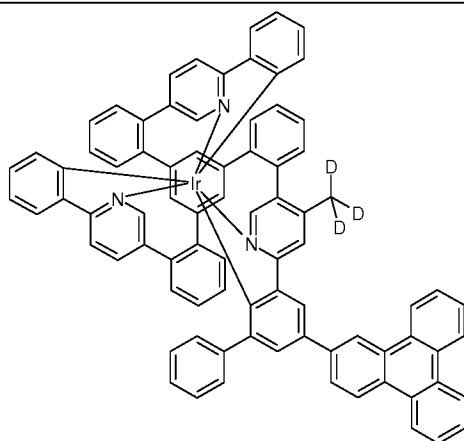


167

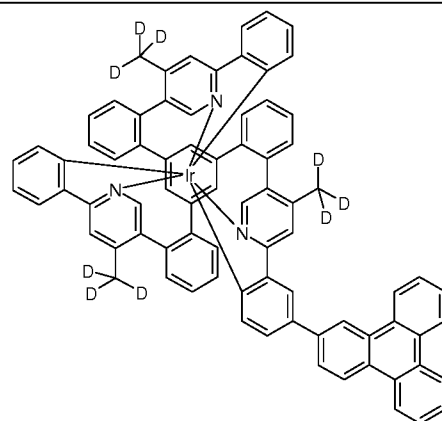


168

10



169

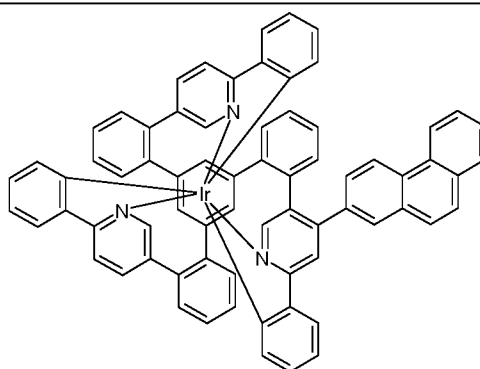


170

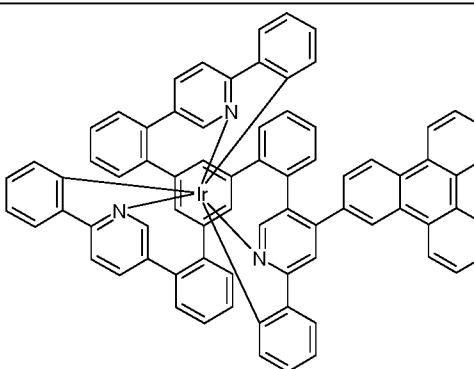
15

20

25



171



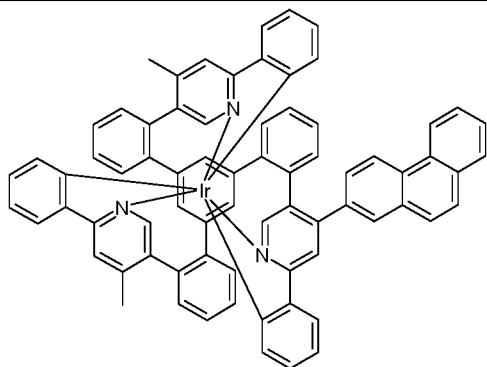
172

30

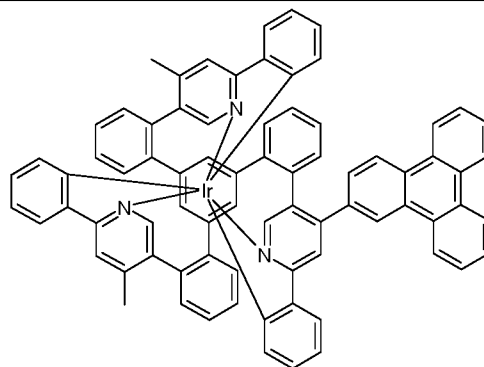
35

- 77 -

5

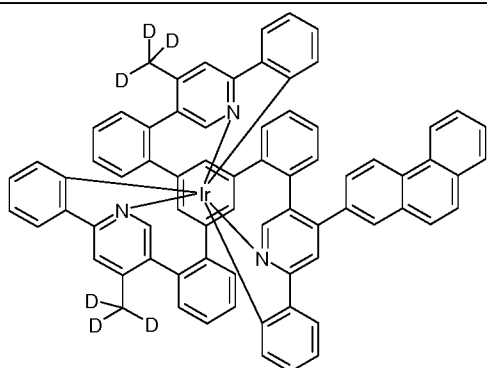


173

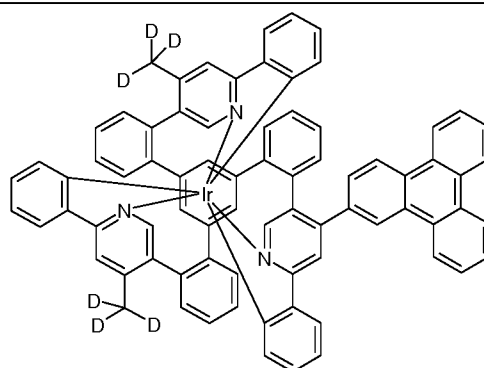


174

10



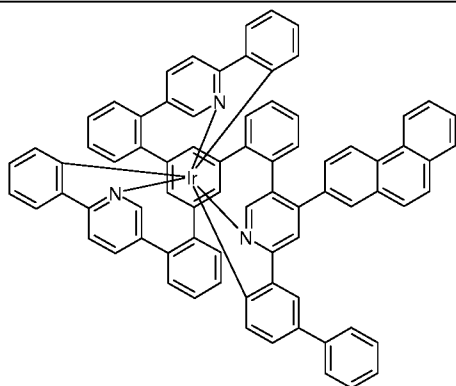
175



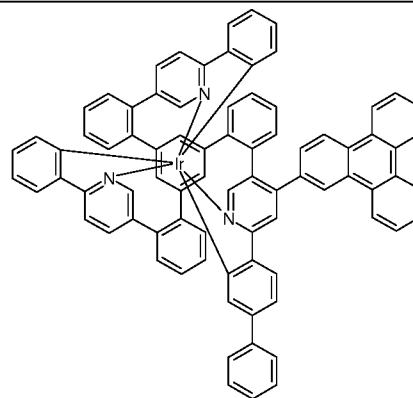
176

15

20



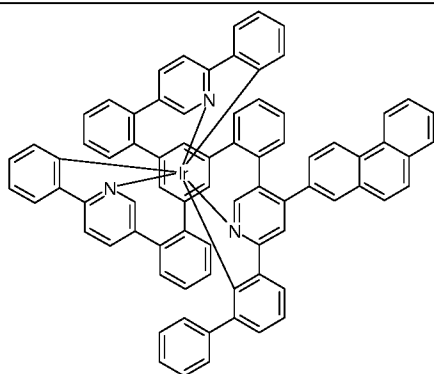
177



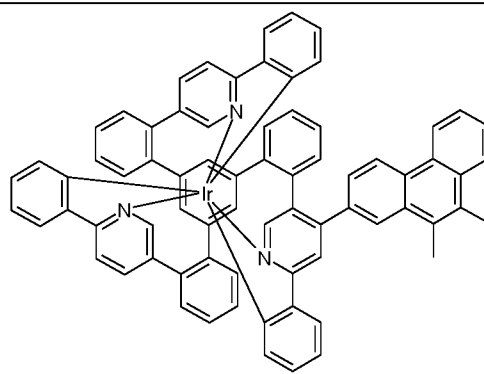
178

25

30



179

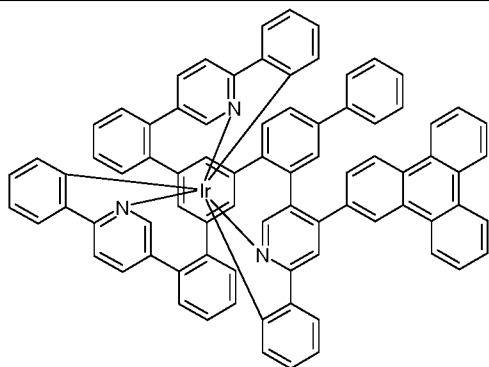


180

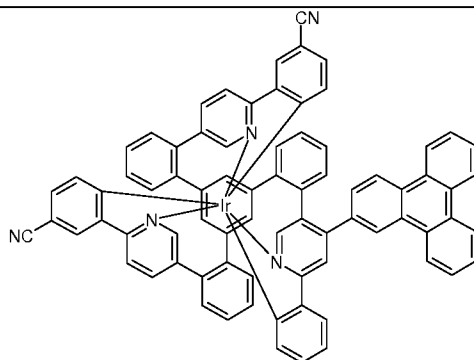
35

- 78 -

5

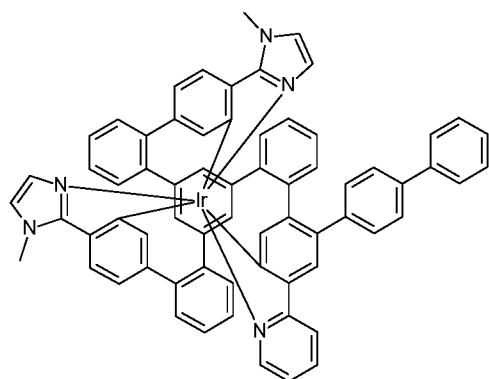


181

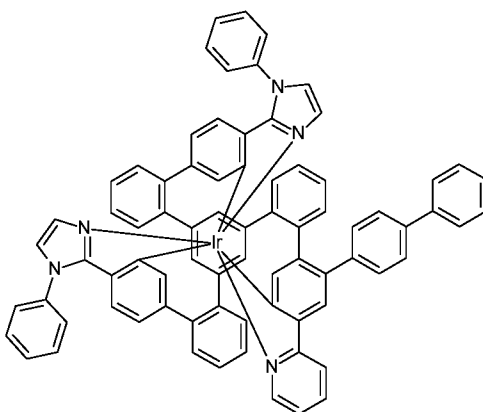


182

10



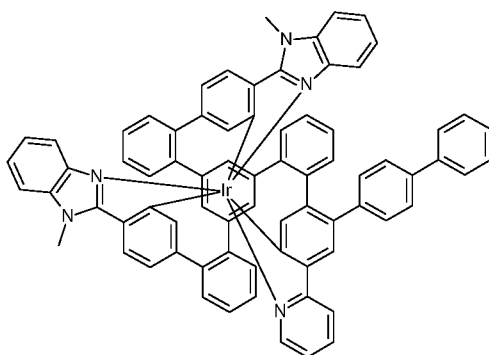
183



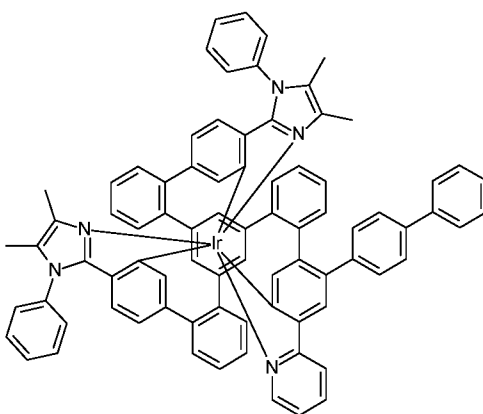
184

15

20



185



186

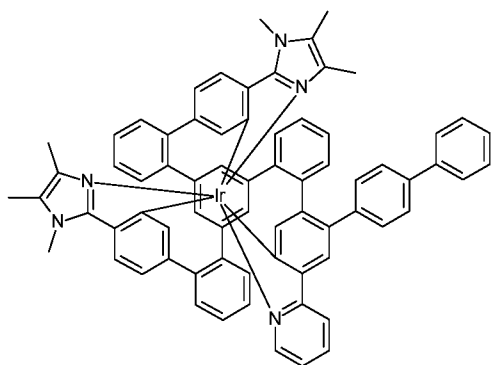
25

30

35

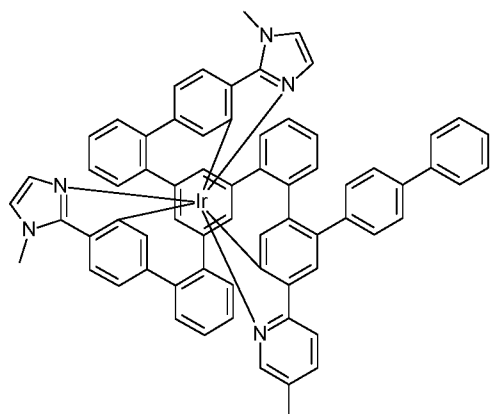
- 79 -

5



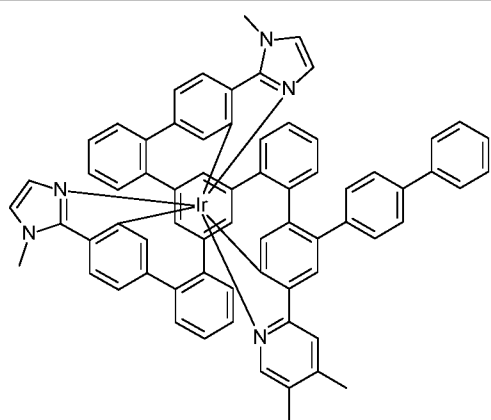
187

10



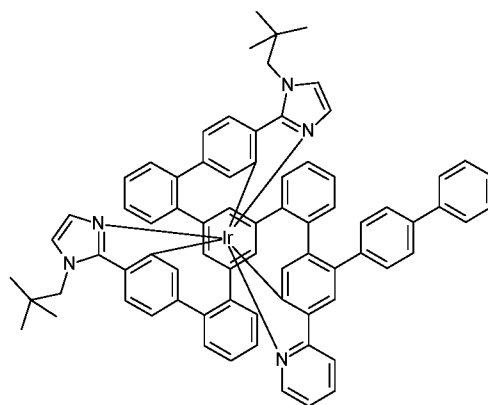
189

20

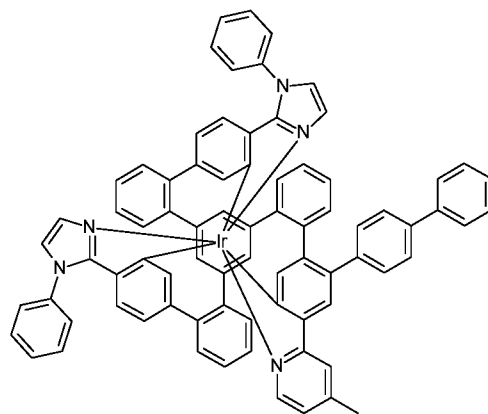


192

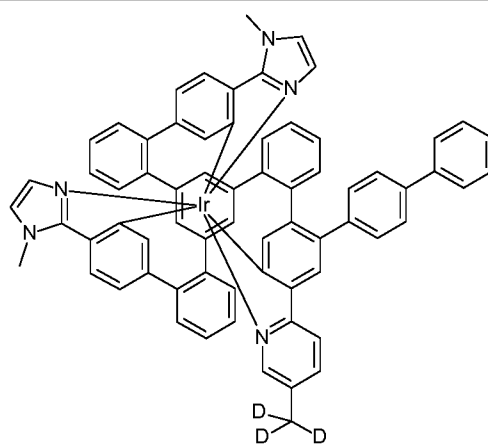
30



188



190

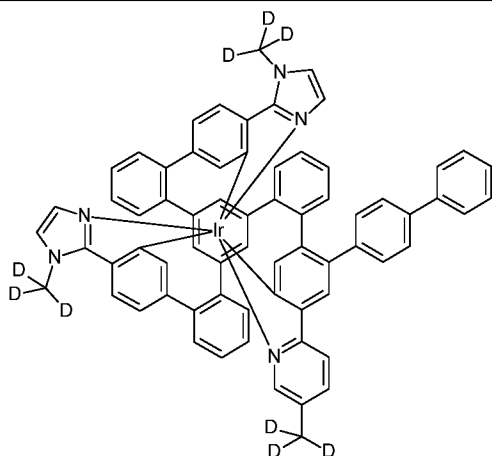


192

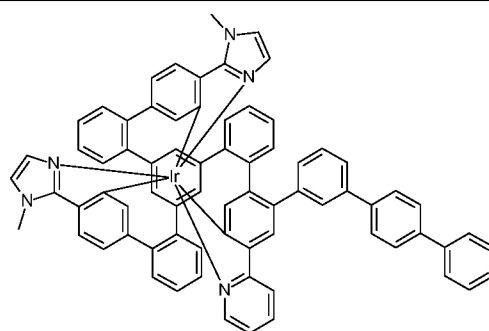
35

- 80 -

5



193

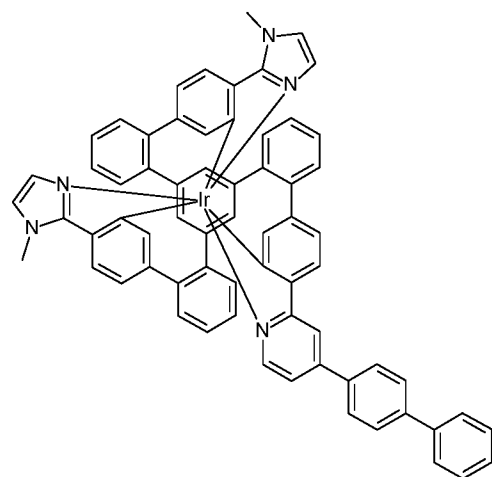


194

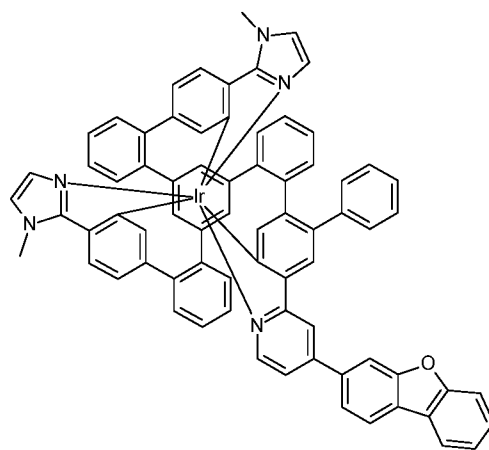
10

15

20



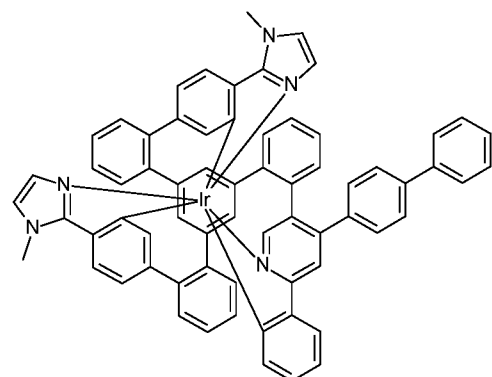
194



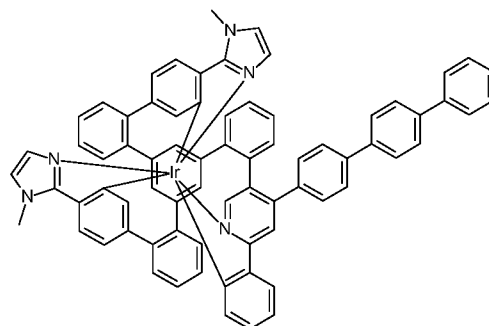
196

25

30



197

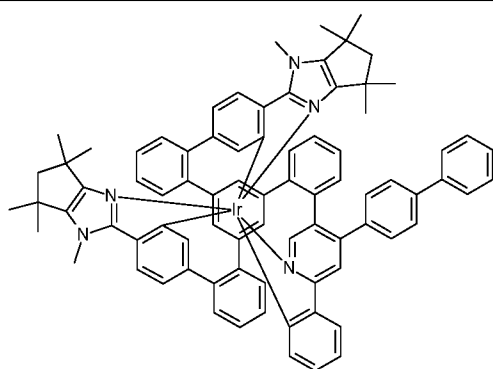


198

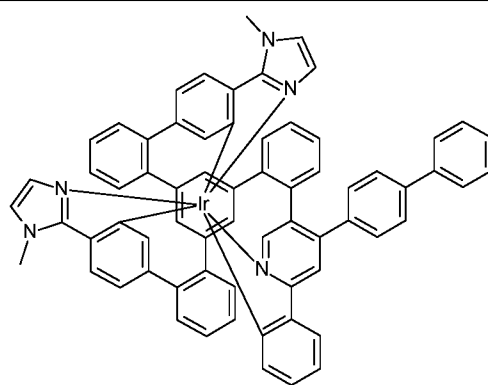
35

- 81 -

5

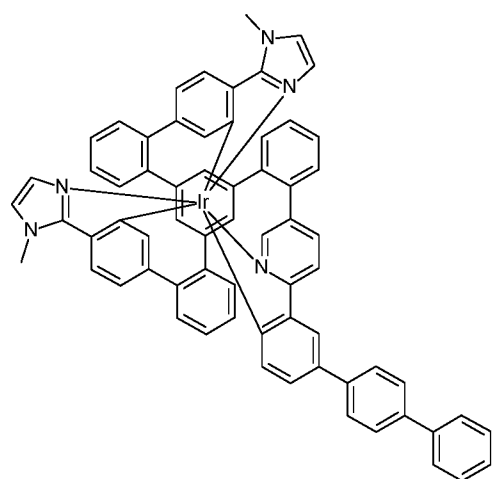


199

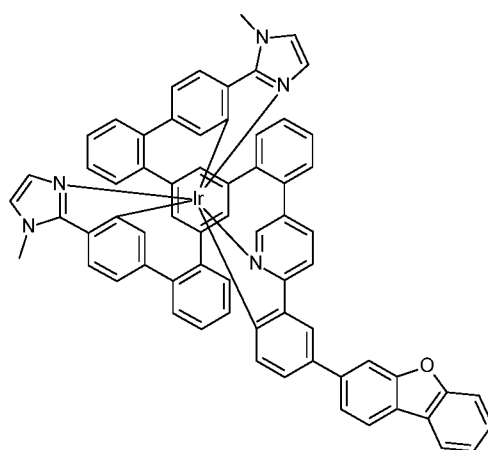


200

10

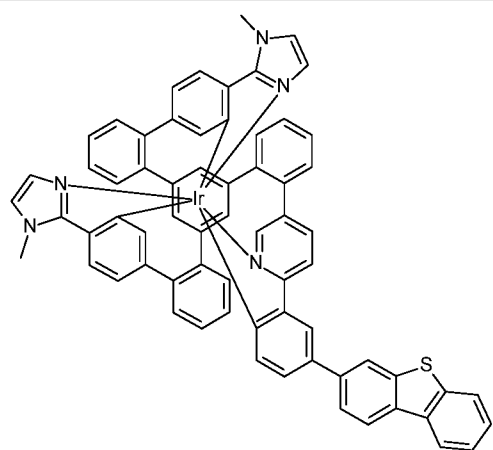


201

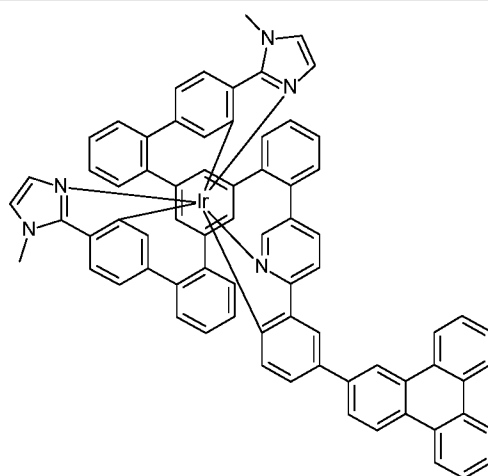


202

20



203

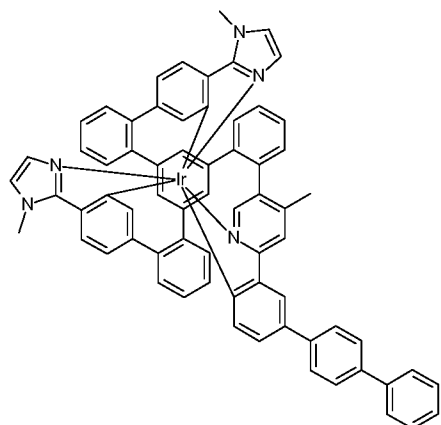


204

30

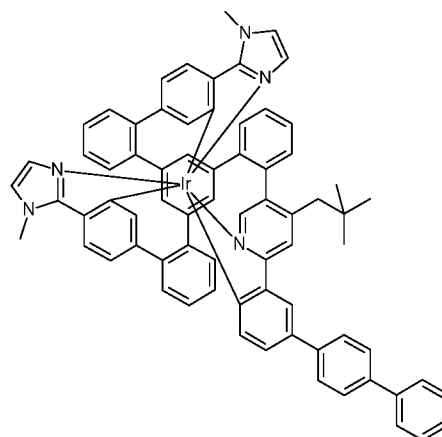
35

5



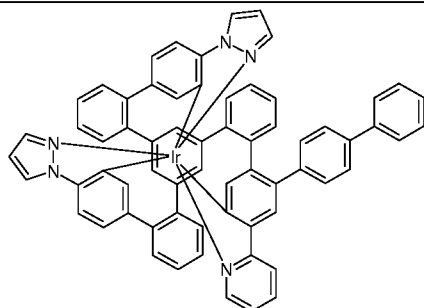
10

205

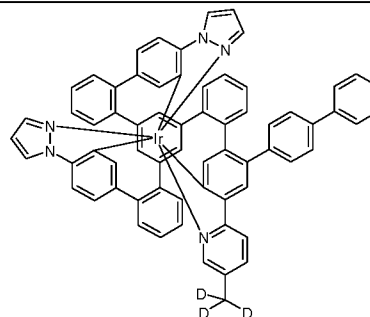


206

15

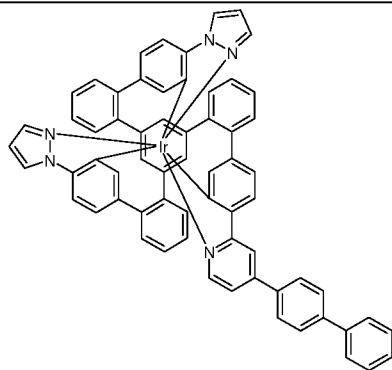


207

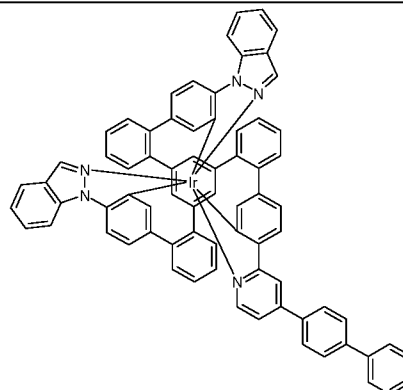


208

20



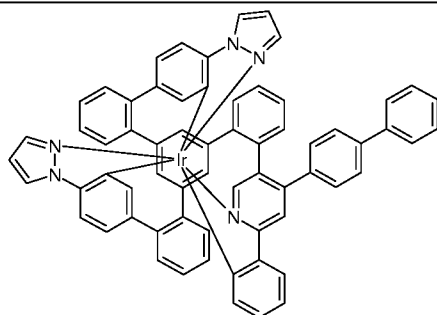
209



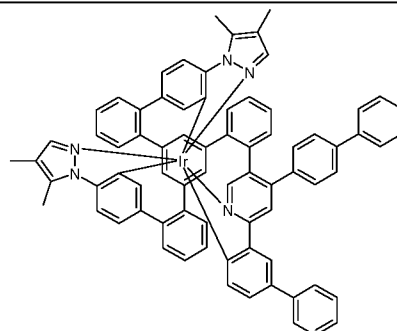
210

25

30



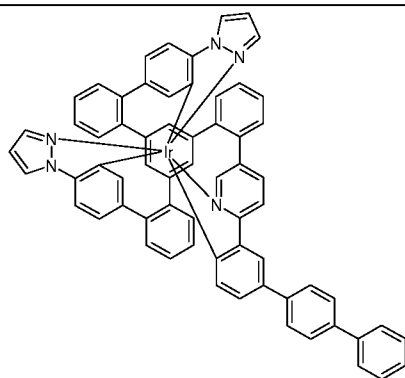
211



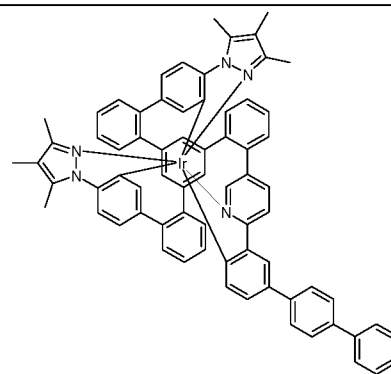
212

35

5

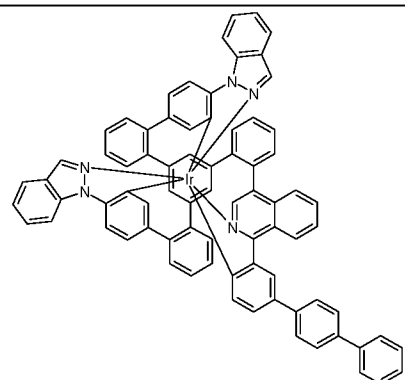


213

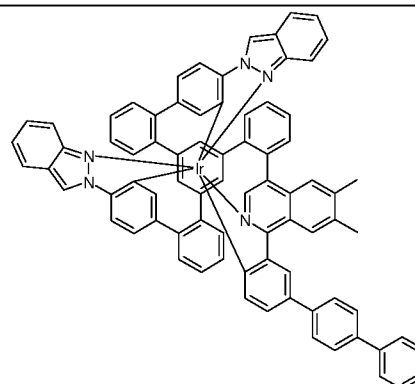


214

10

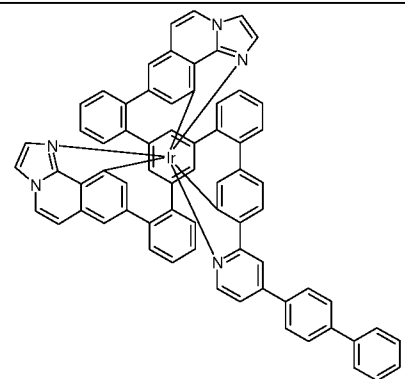


215

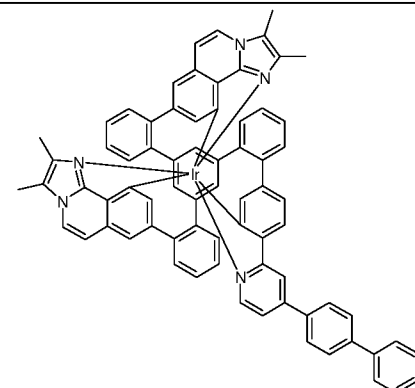


216

20

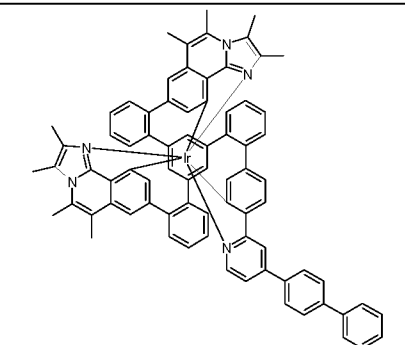


217

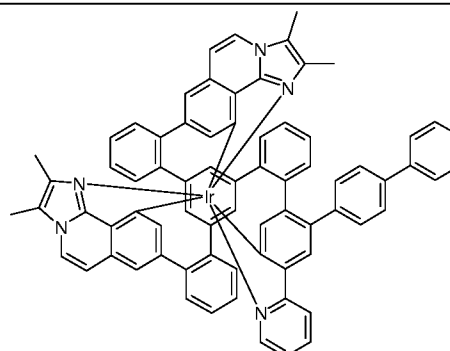


218

30



219

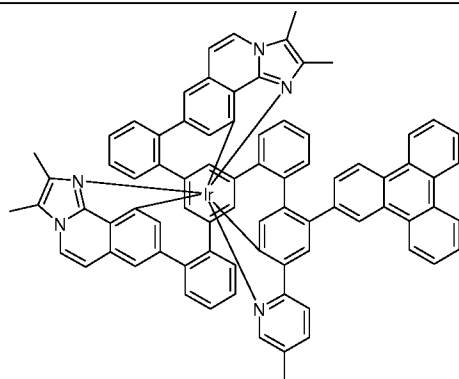


220

35

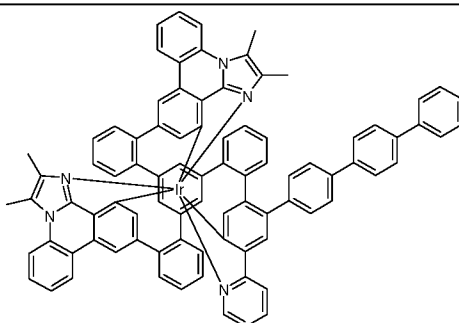
- 84 -

5



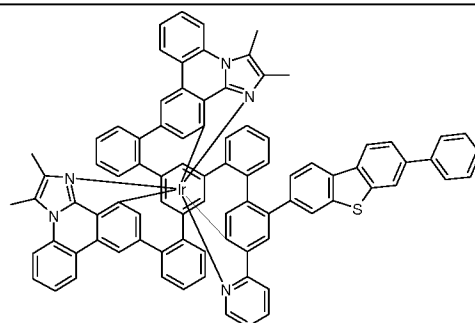
221

10



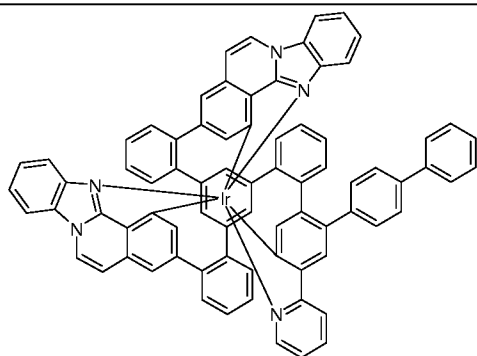
222

15



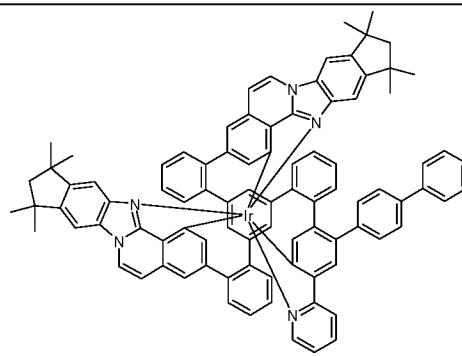
223

20



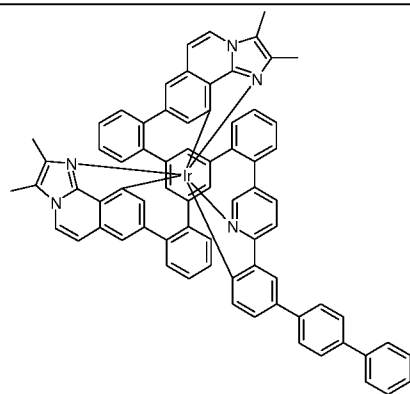
224

25



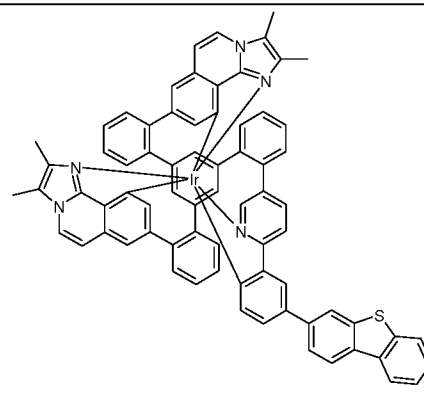
225

30



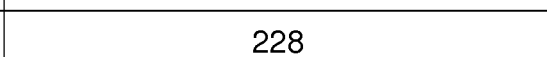
226

35

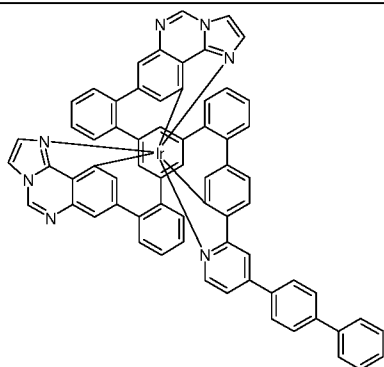


227

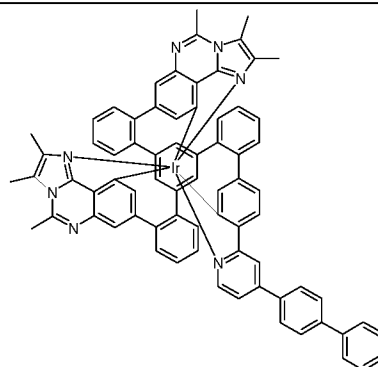
228



5

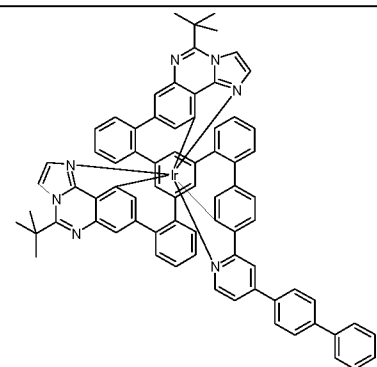


229

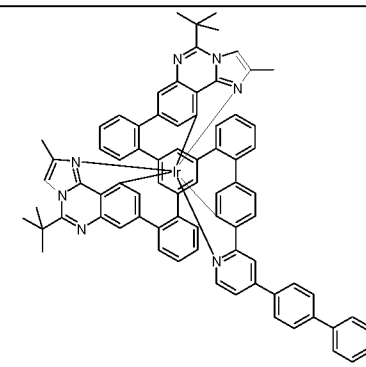


230

10



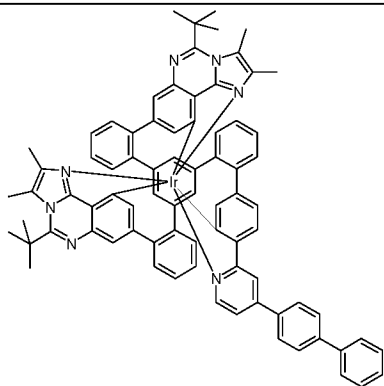
231



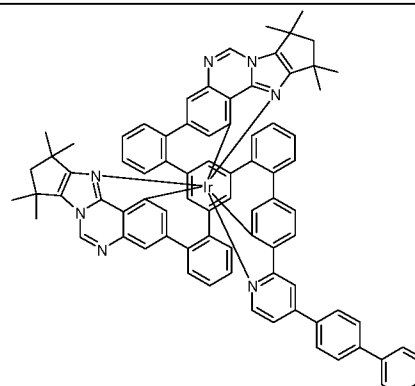
232

15

20



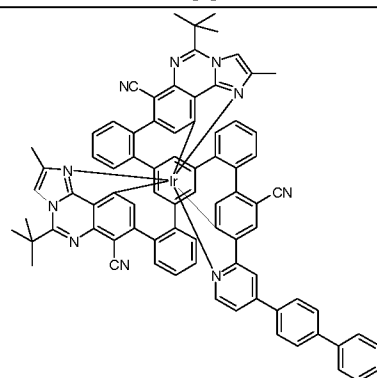
233



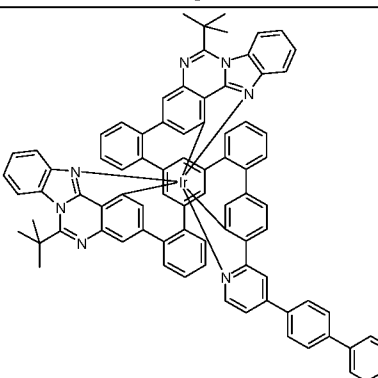
234

25

30



235

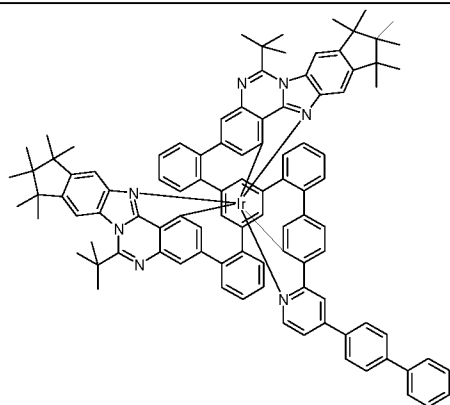


236

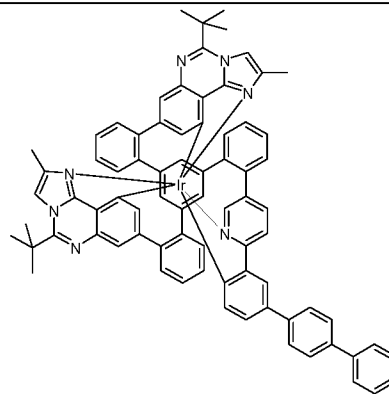
35

- 86 -

5

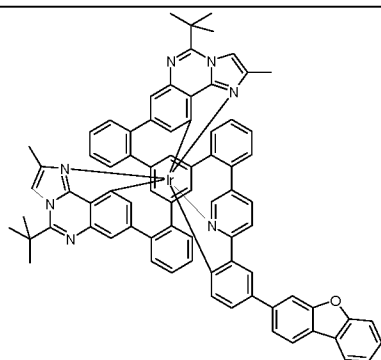


237

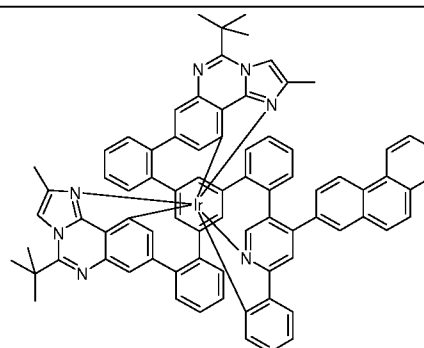


238

10

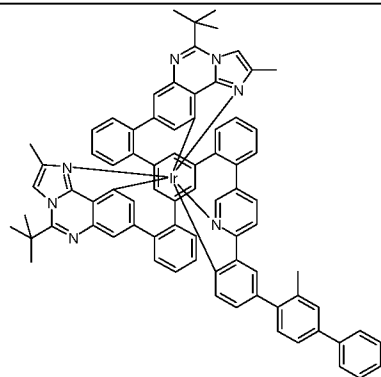


239

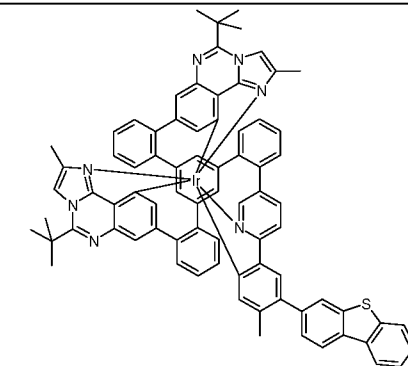


240

20

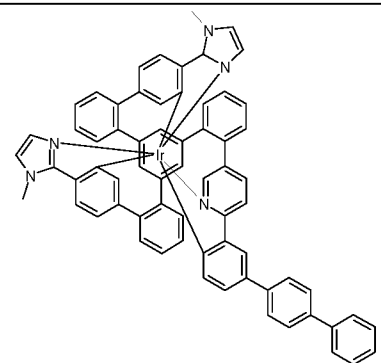


241

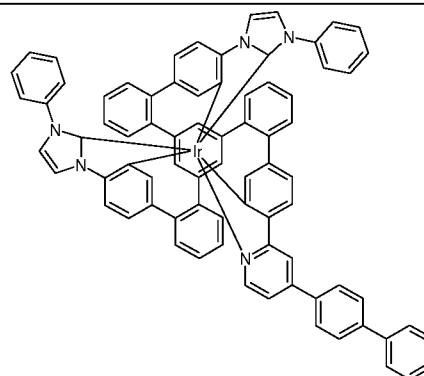


242

30



243

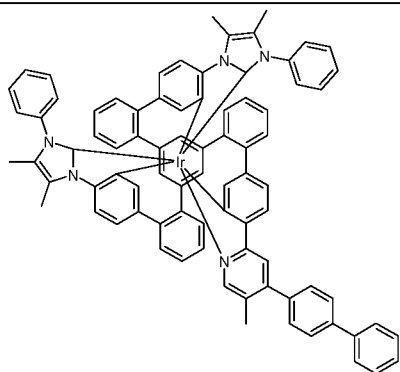


244

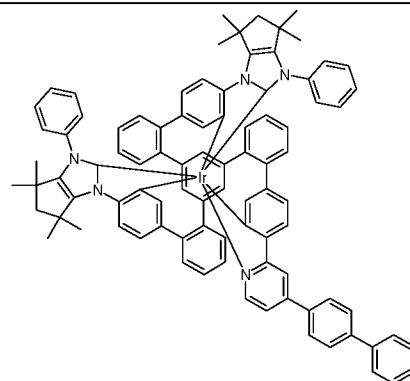
35

- 87 -

5

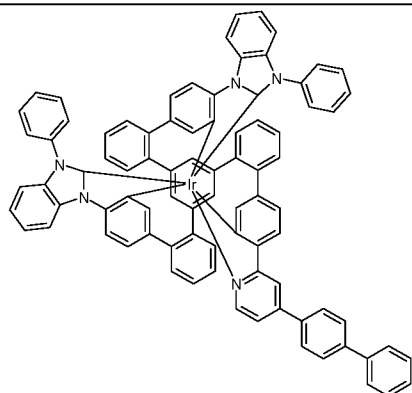


245

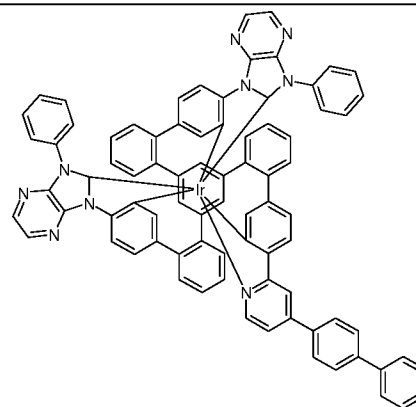


246

10

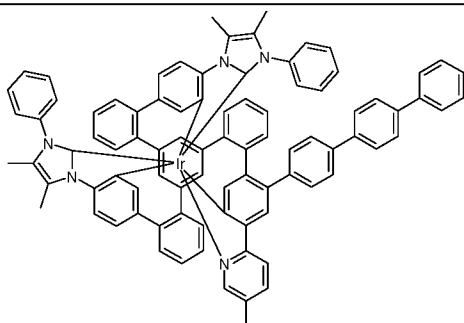


247

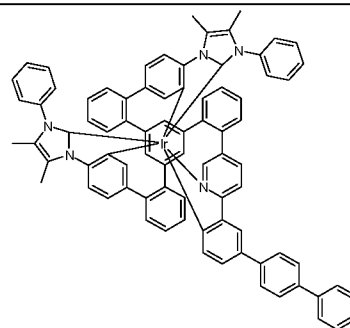


248

20



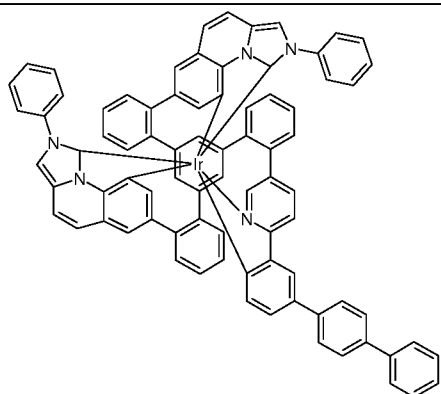
249



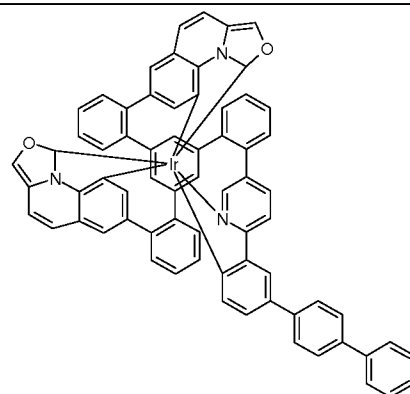
250

25

30

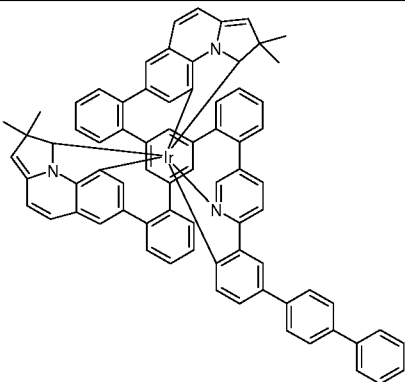
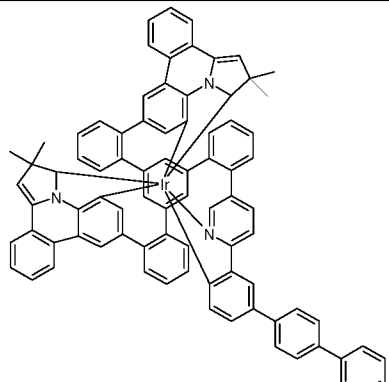
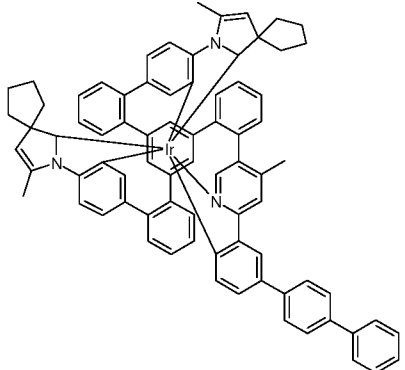
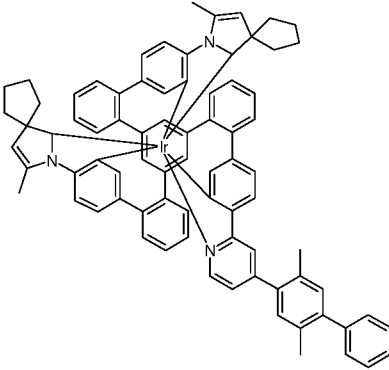
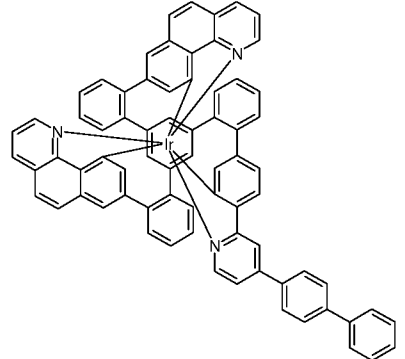
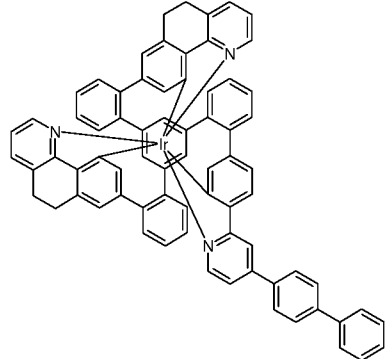
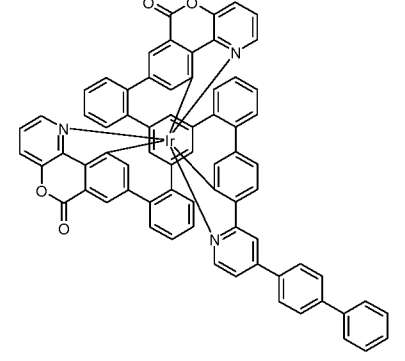
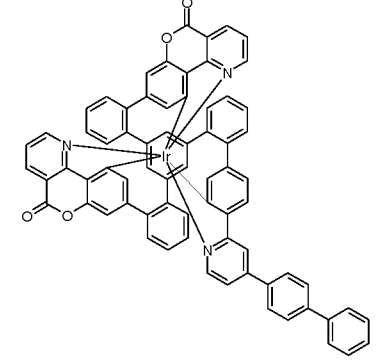


251

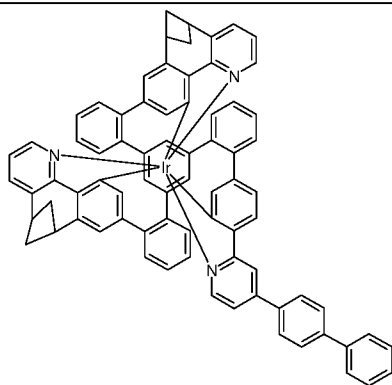


252

35

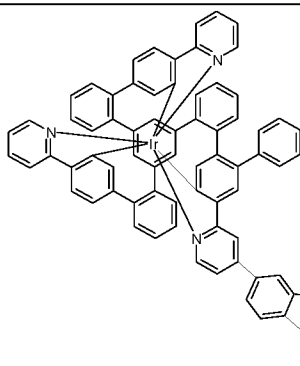
5		
	253	254
10		
15		
	255	256
20		
25		
	257	258
30		
35	259	260

5



261

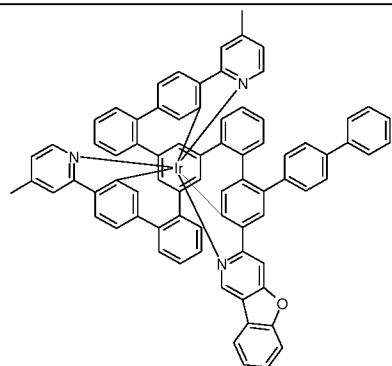
10



262

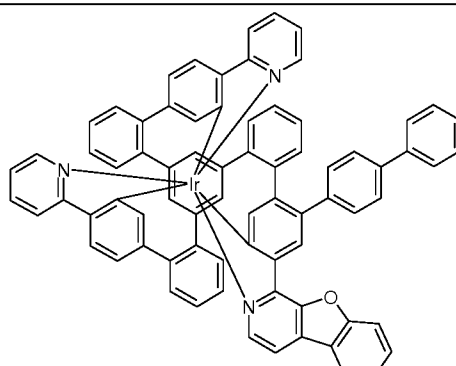
15

263



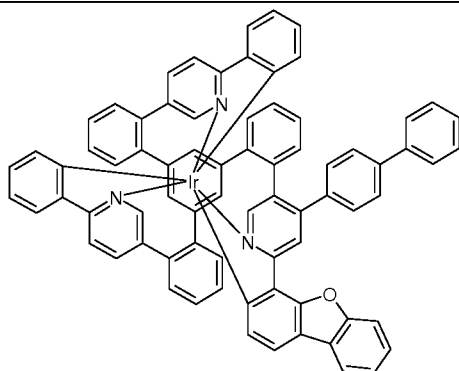
264

20



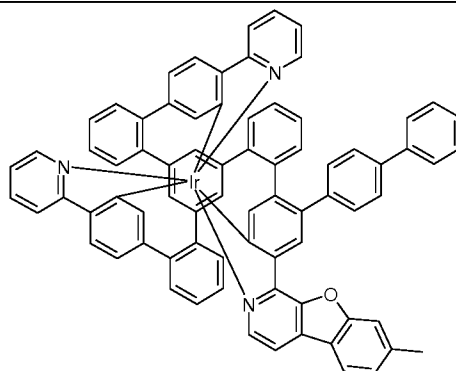
25

265



266

30

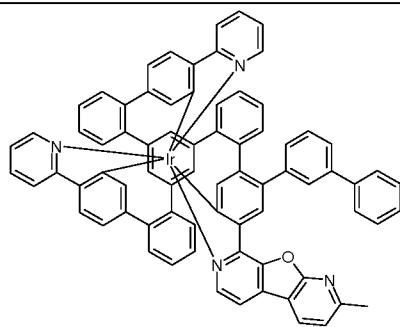


35

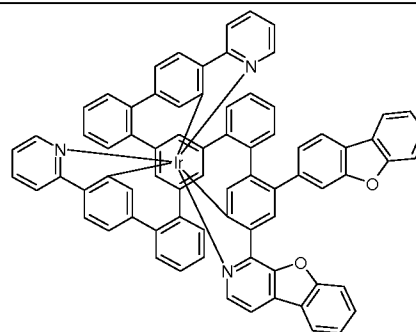
267

268

5

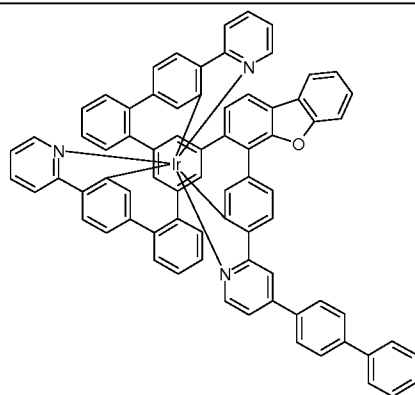


269

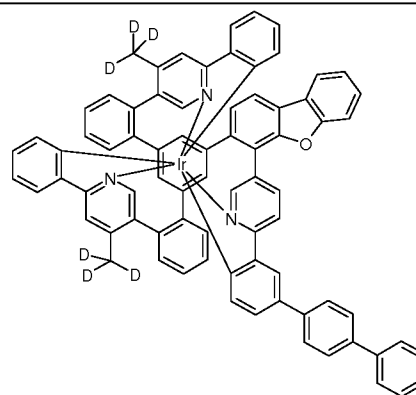


270

10



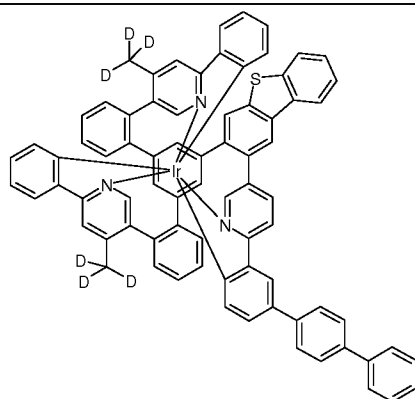
271



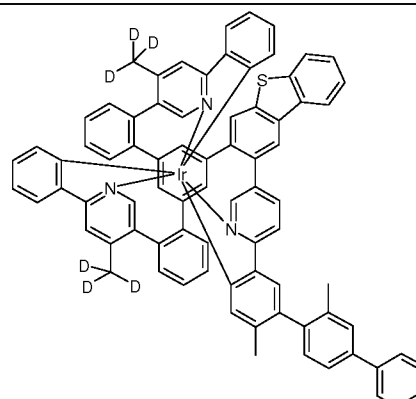
272

15

20



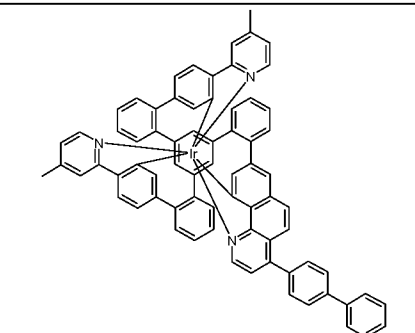
273



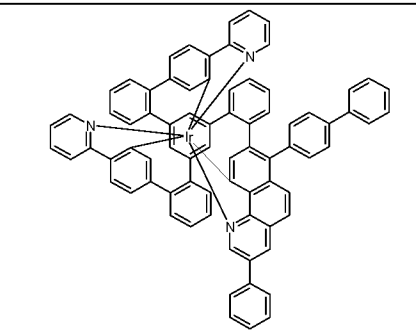
274

25

30



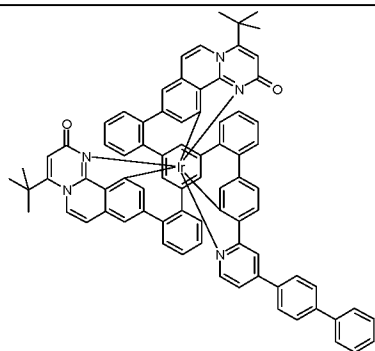
275



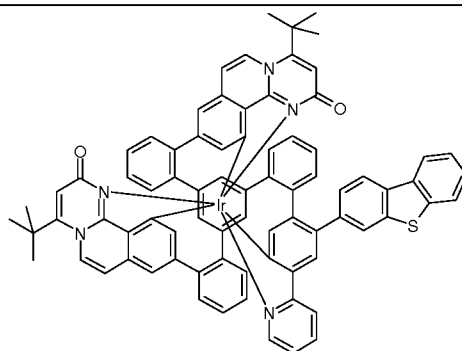
276

35

5

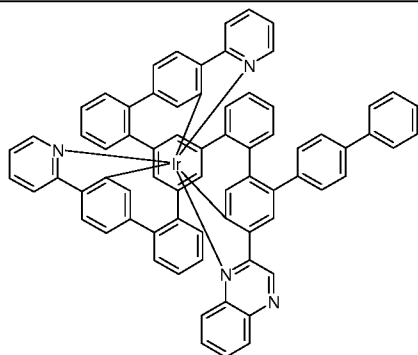


277

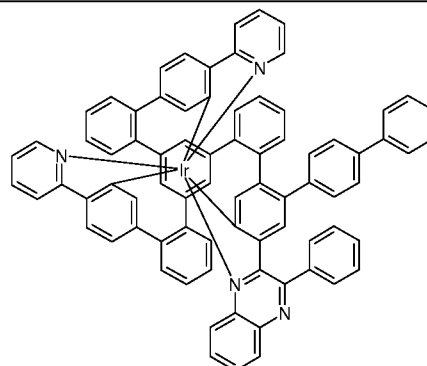


278

10



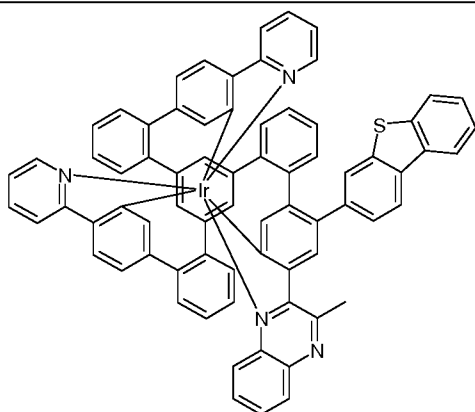
279



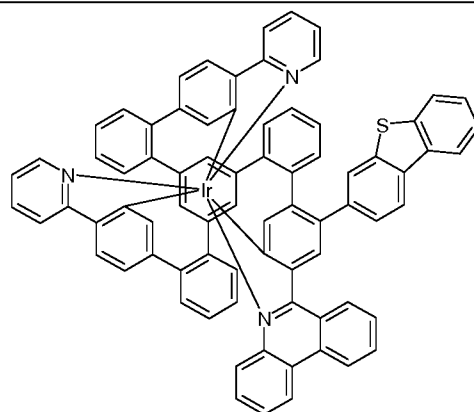
280

15

20



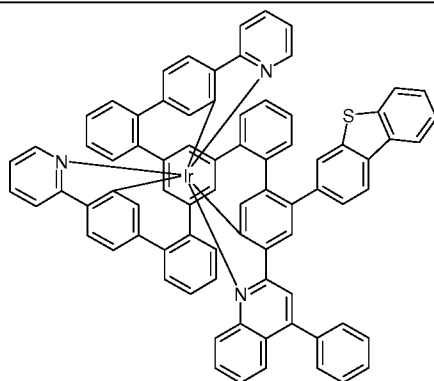
281



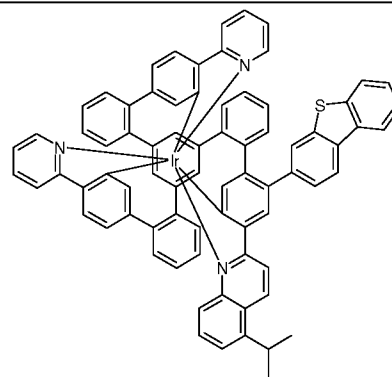
282

25

30



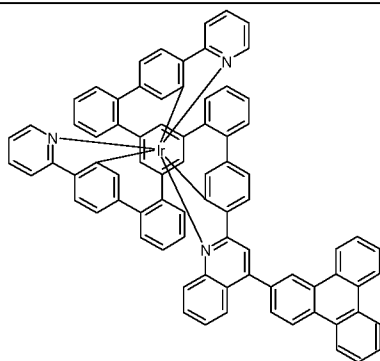
283



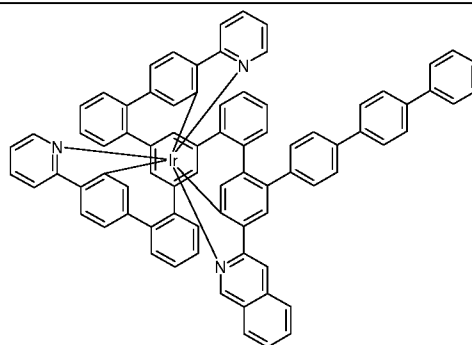
284

35

5

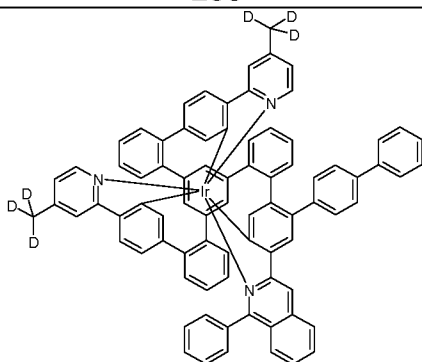


285

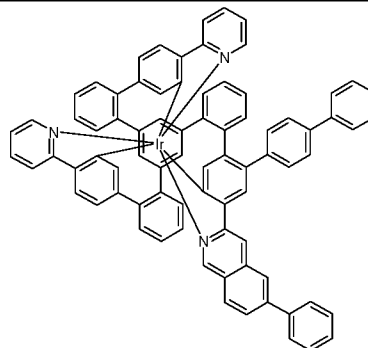


286

10

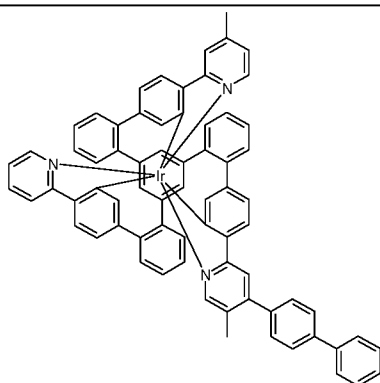


287

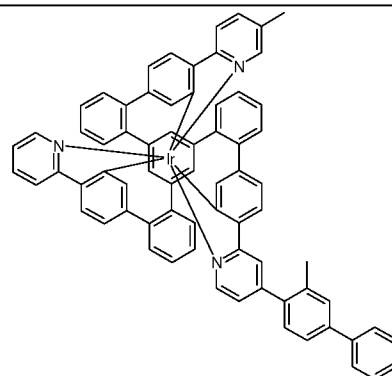


288

20



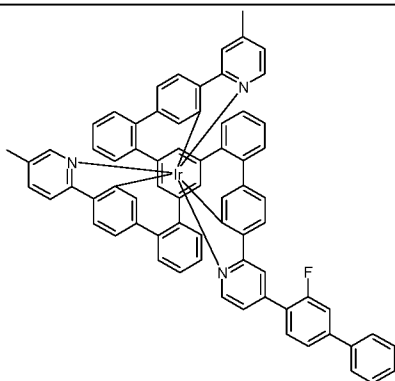
289



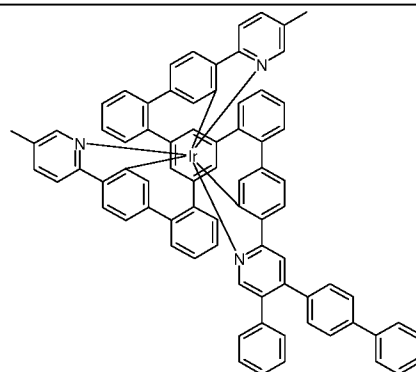
290

25

30



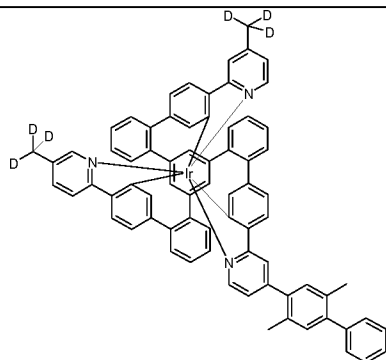
291



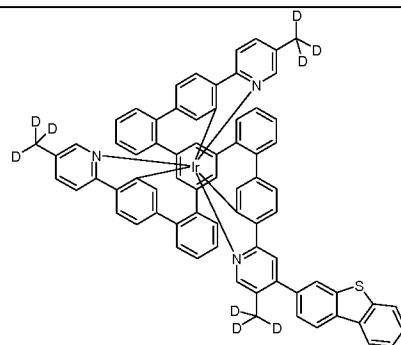
292

35

5

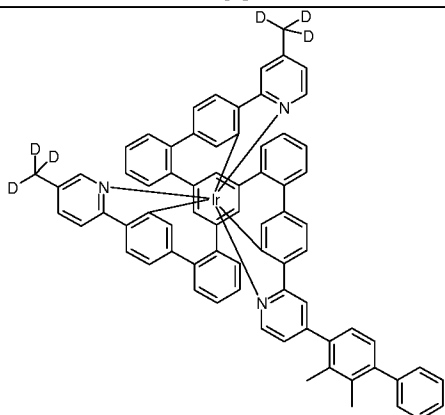


293

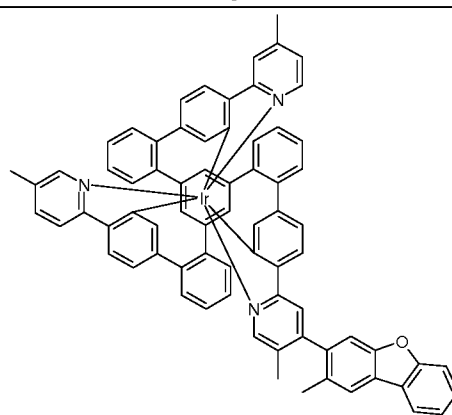


294

10



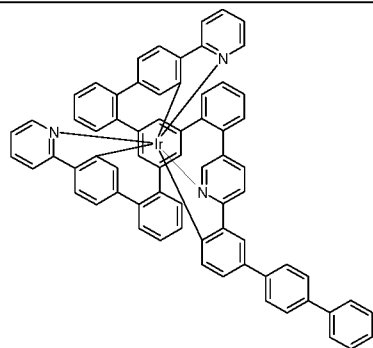
295



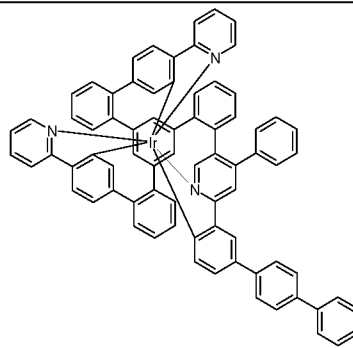
296

15

20



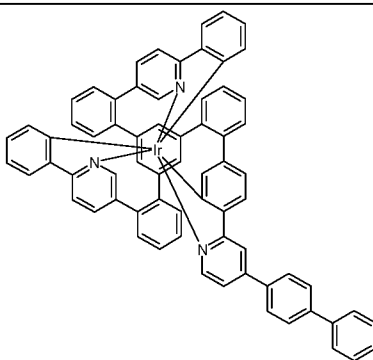
297



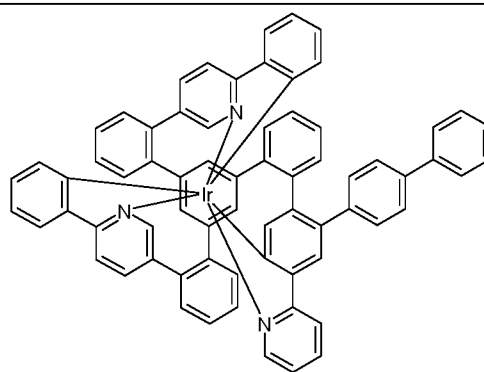
298

25

30



299

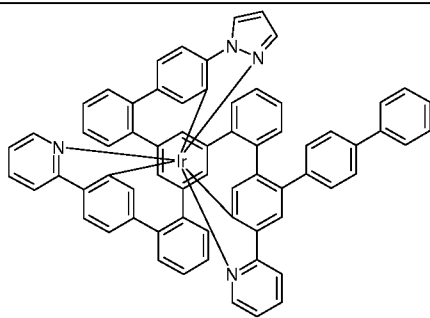


300

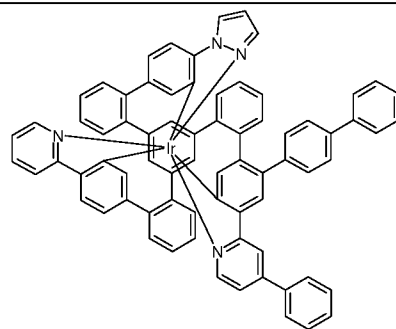
35

- 94 -

5

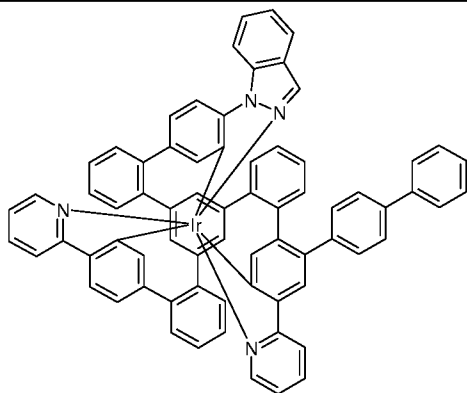


301

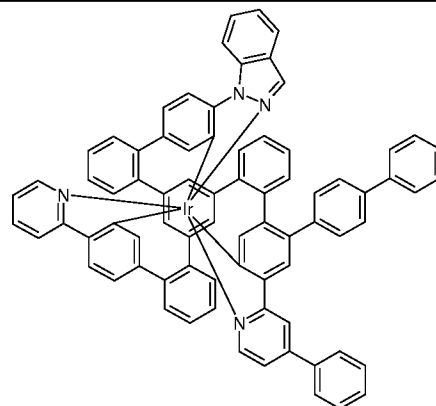


302

10



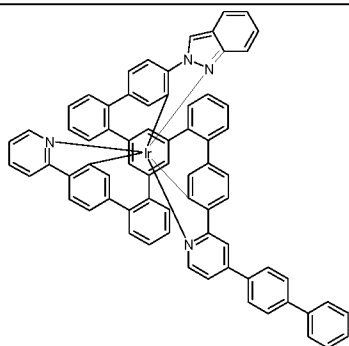
303



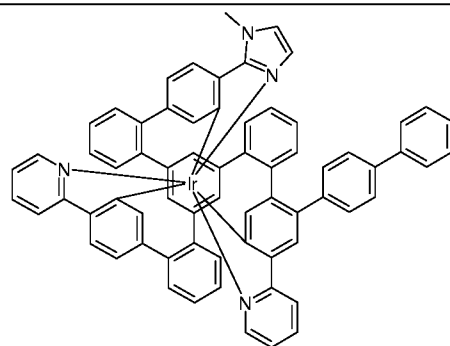
304

15

20



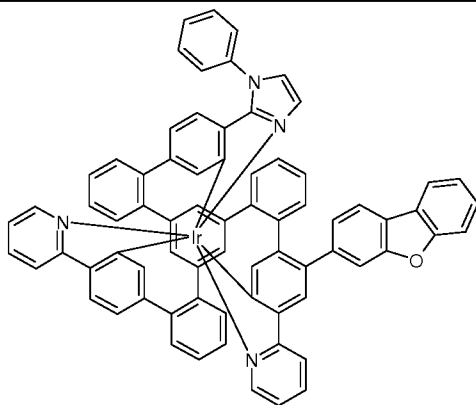
305



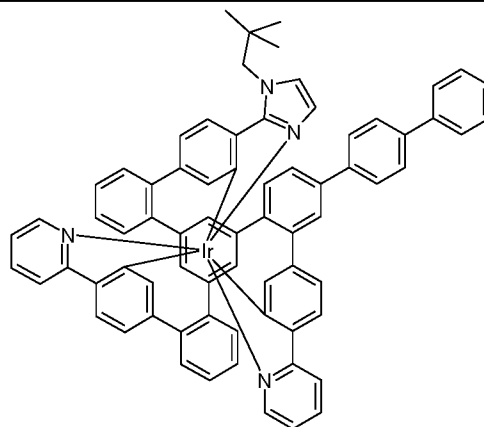
306

25

30



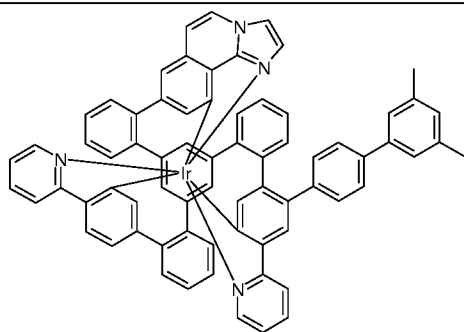
307



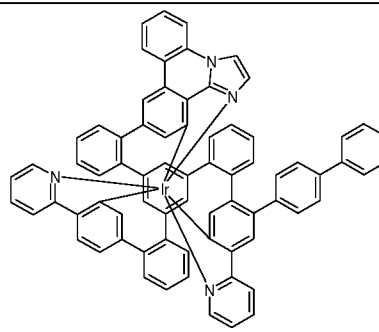
308

35

5

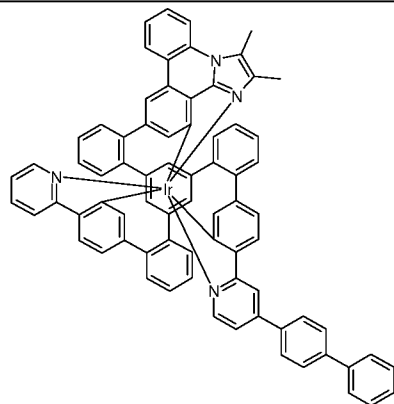


309

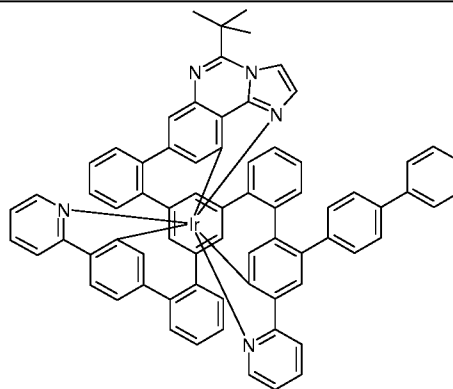


310

10



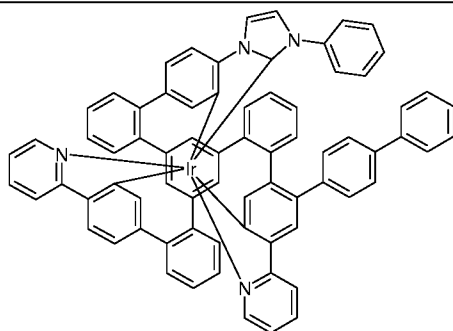
311



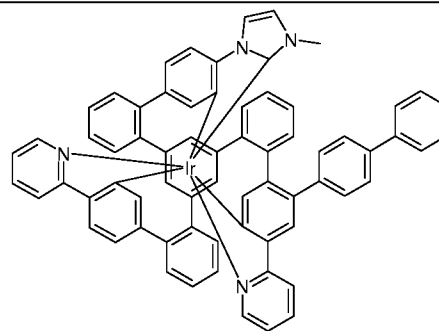
312

15

20



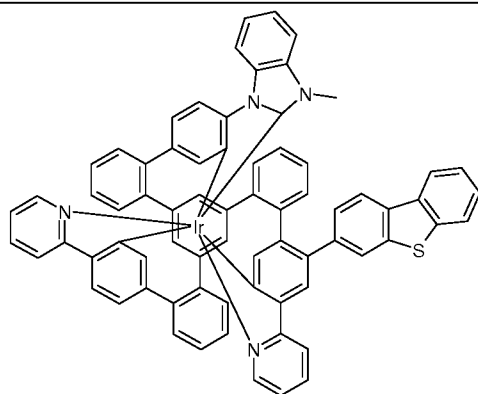
313



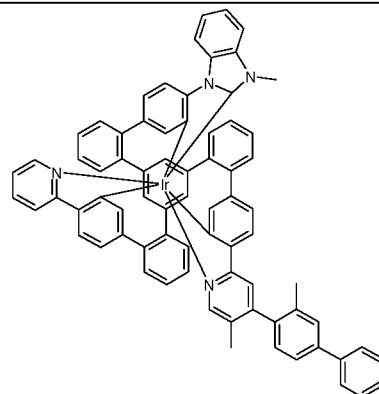
314

25

30



315

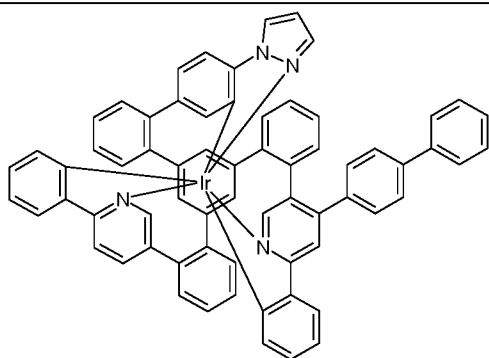


316

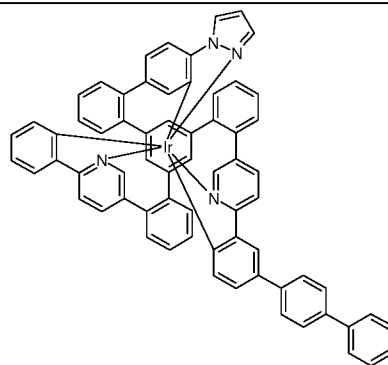
35

- 96 -

5

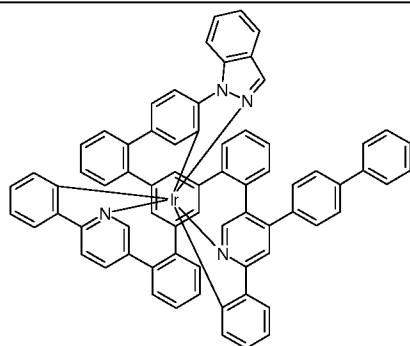


317

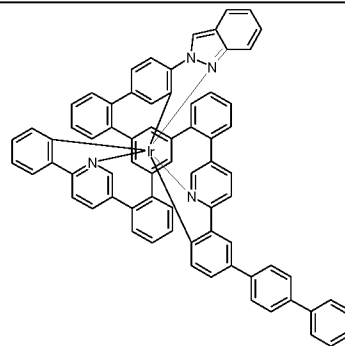


318

10



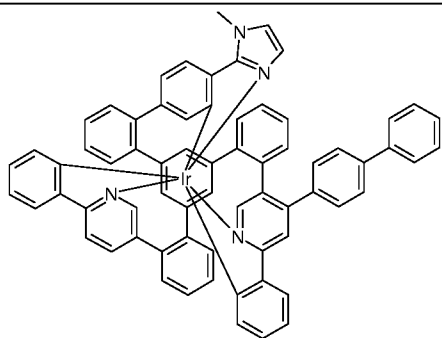
319



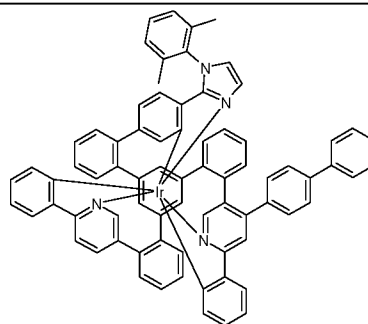
320

15

20



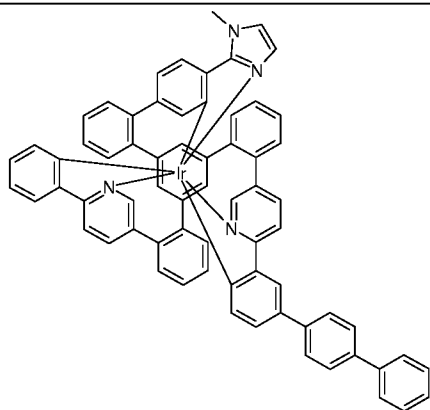
321



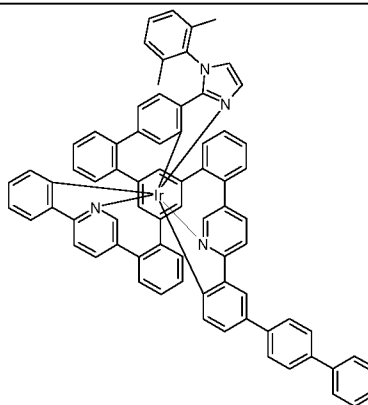
322

25

30

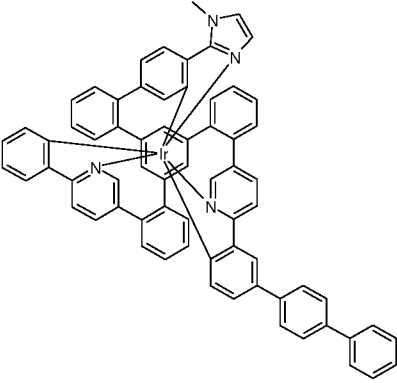
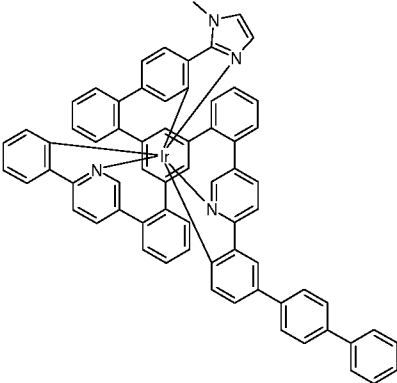
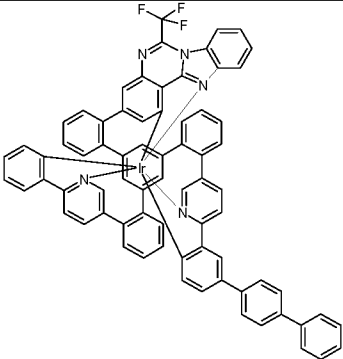
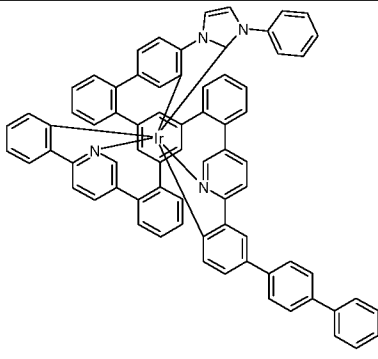
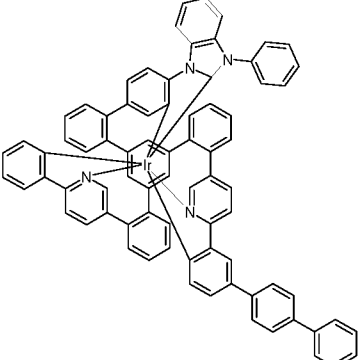
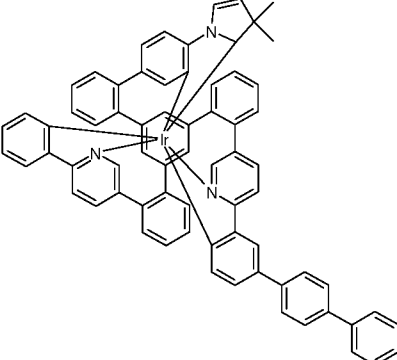
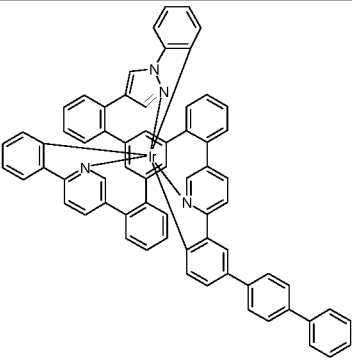
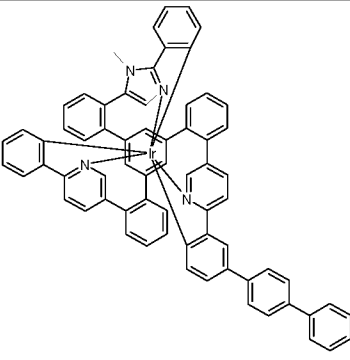


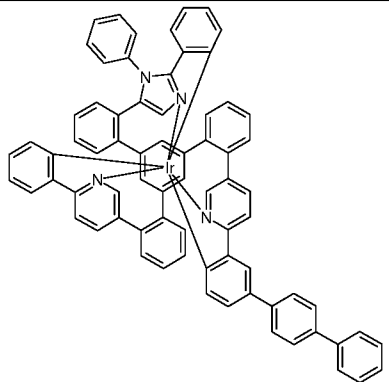
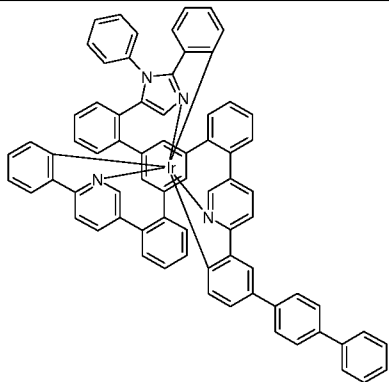
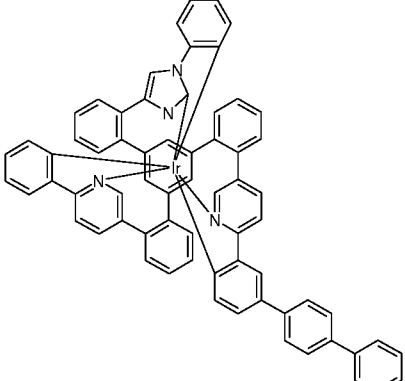
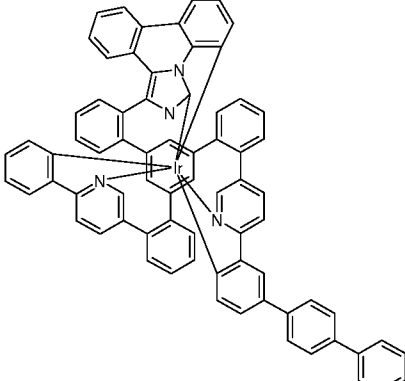
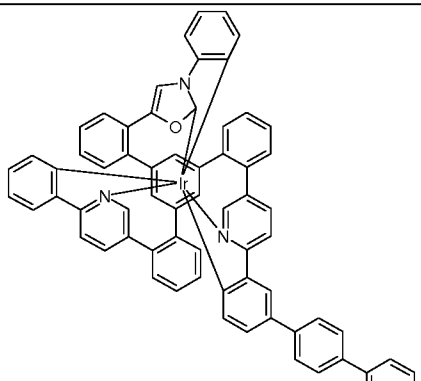
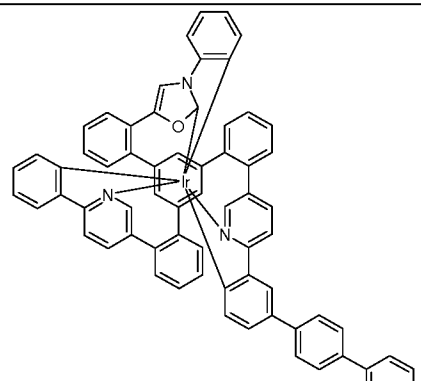
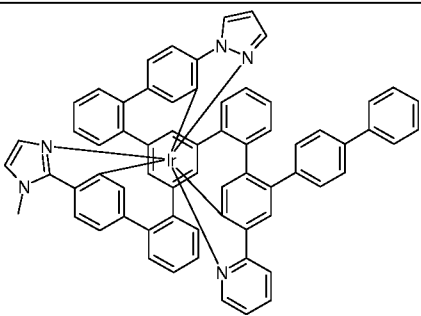
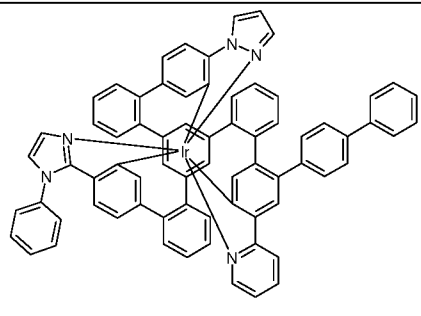
323



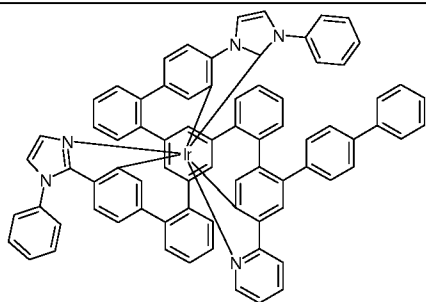
324

35

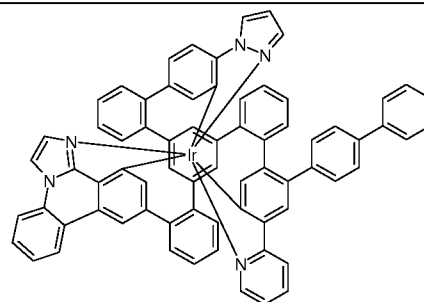
5		
	325	326
10		
15		
	327	328
20		
25		
	329	330
30		
35	331	332

5		
	333	334
10		
15		
	335	336
20		
25		
	337	338
30		
35	339	340

5

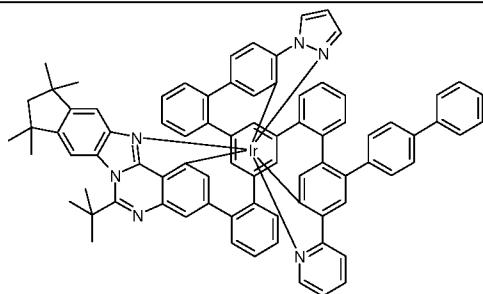


341

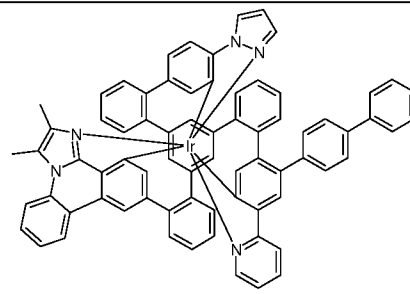


342

10

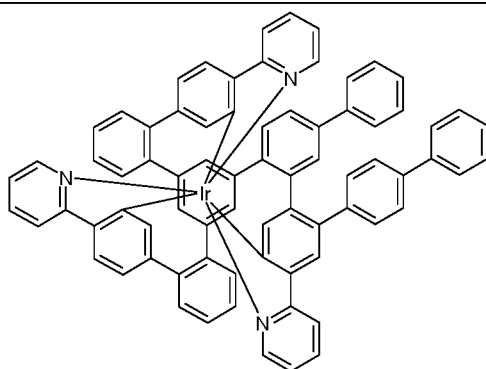


343

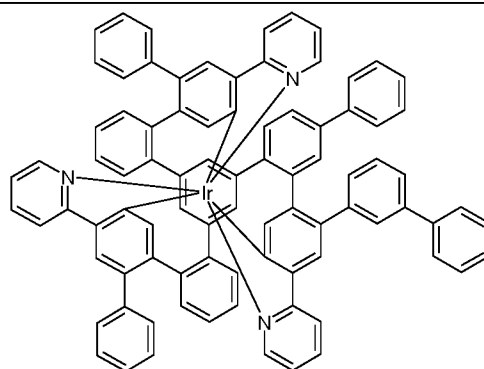


344

15



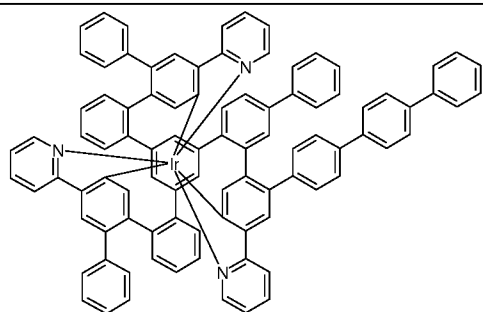
345



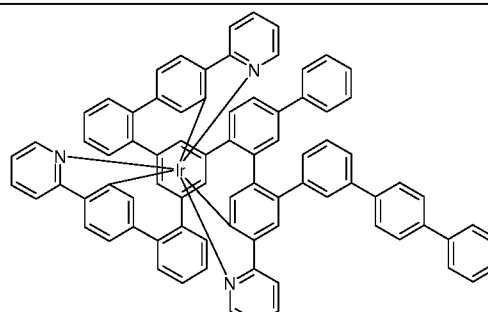
346

20

25



347



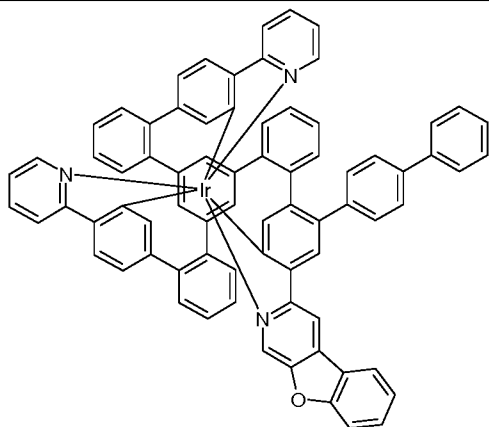
348

30

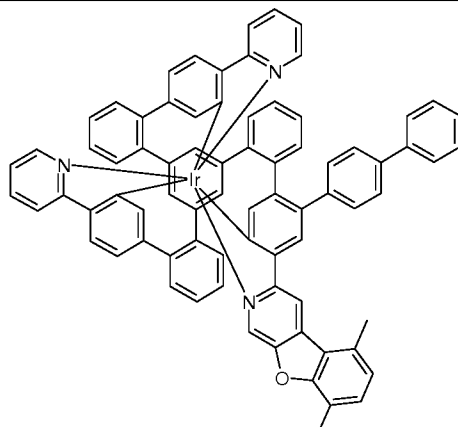
35

- 100 -

5

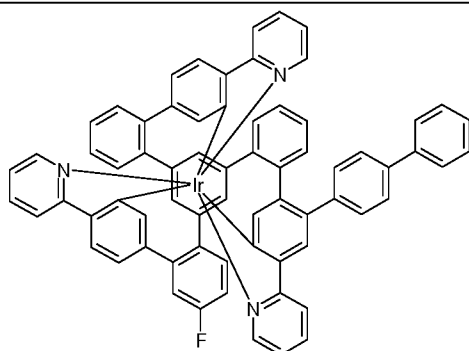


349

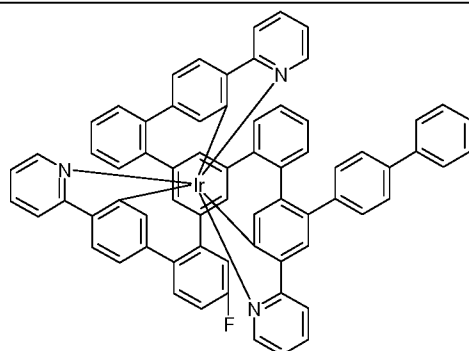


350

10

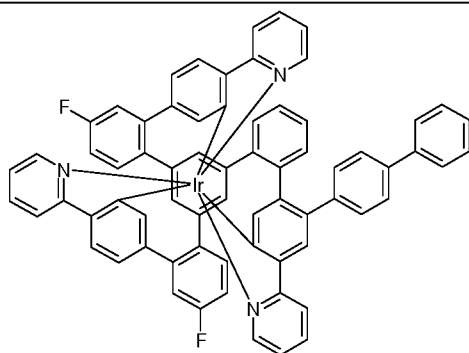


351

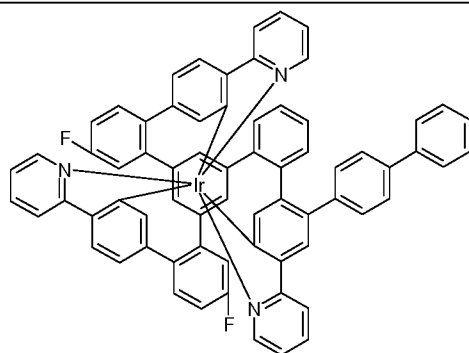


352

20



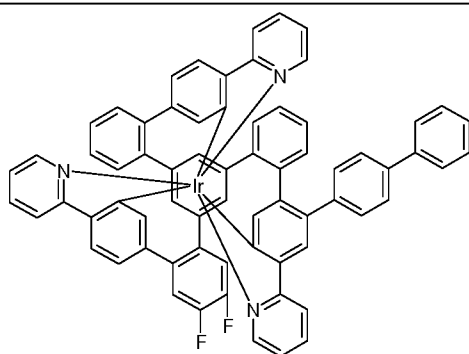
353



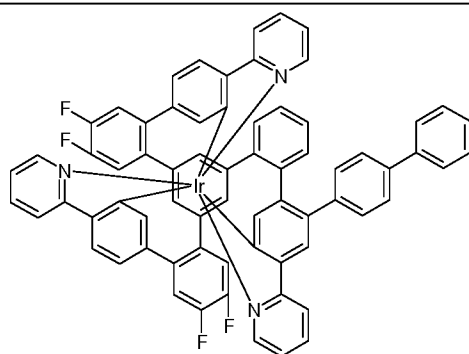
354

25

30



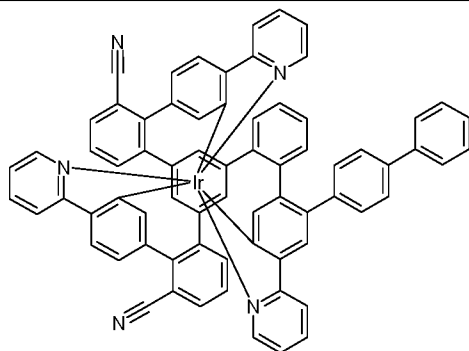
355



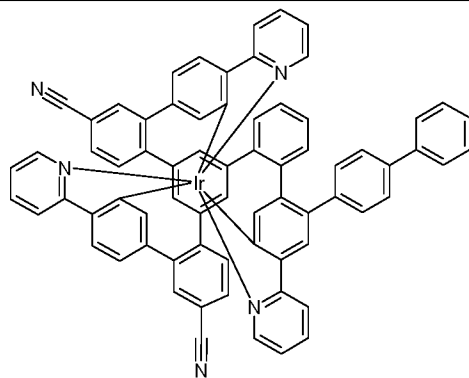
356

35

5

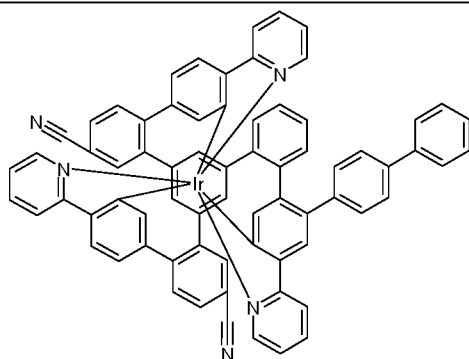


357

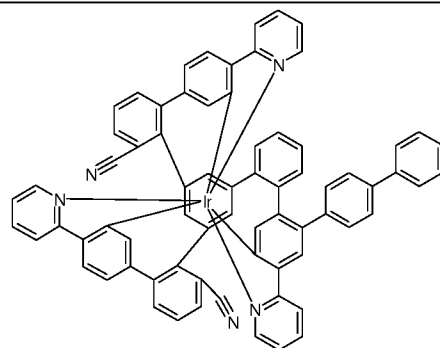


358

10



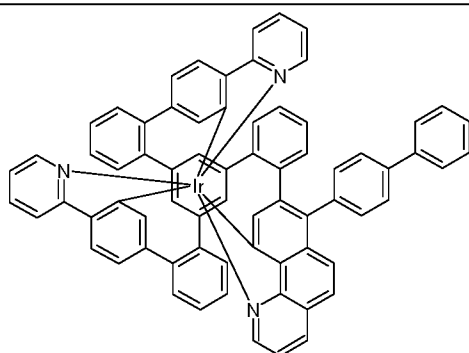
359



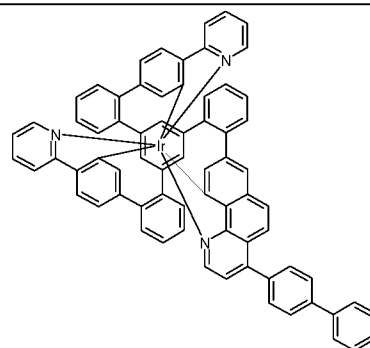
360

15

20



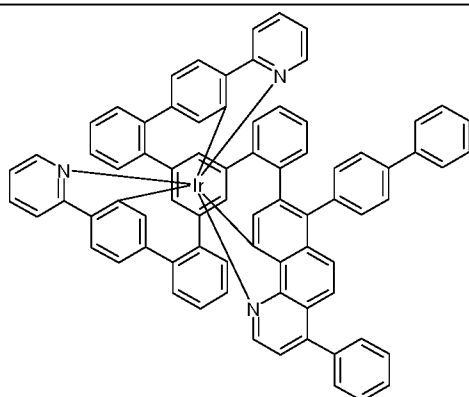
361



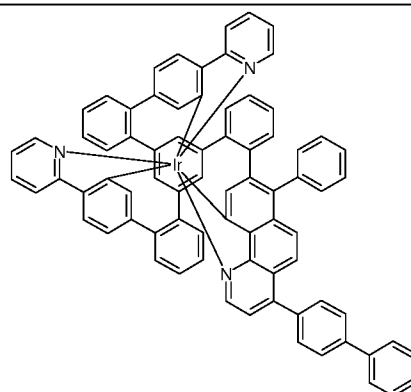
362

25

30



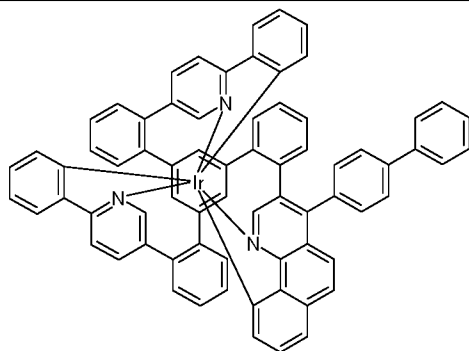
363



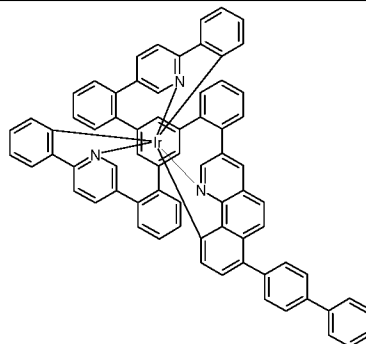
364

35

5

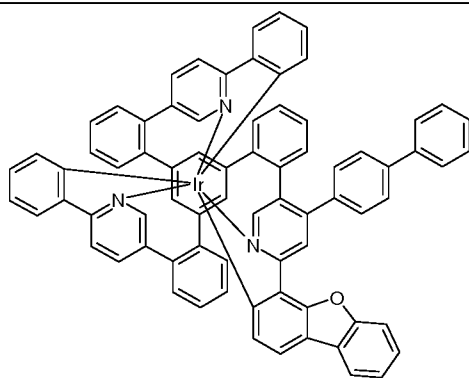


365

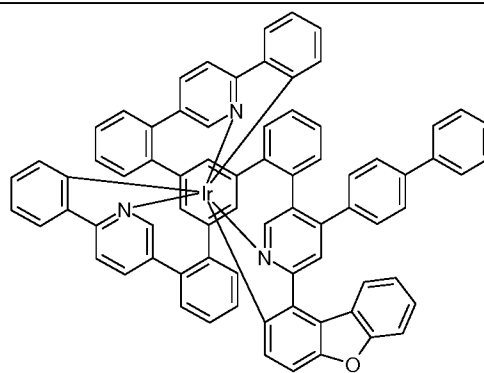


366

10



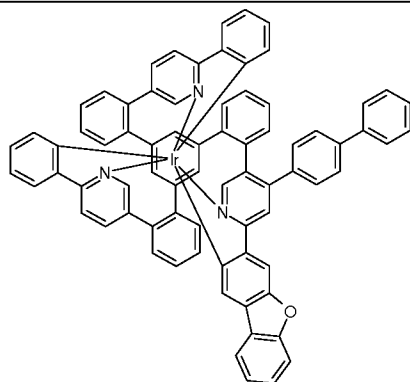
367



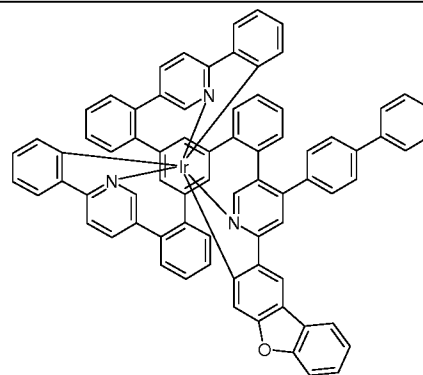
368

15

20



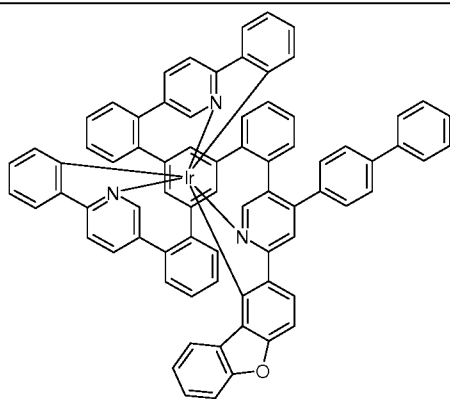
369



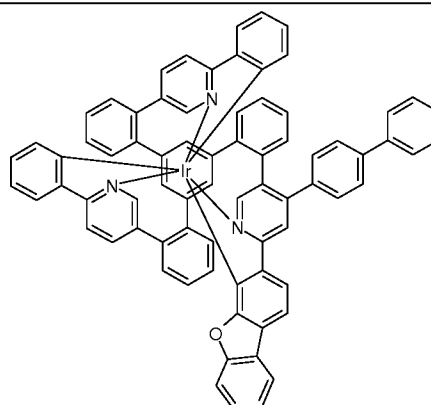
370

25

30



371

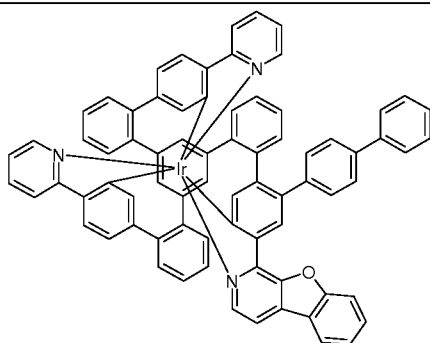


372

35

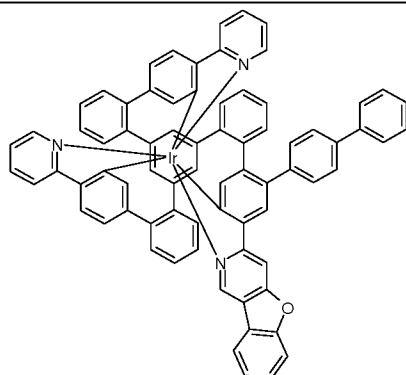
- 103 -

5



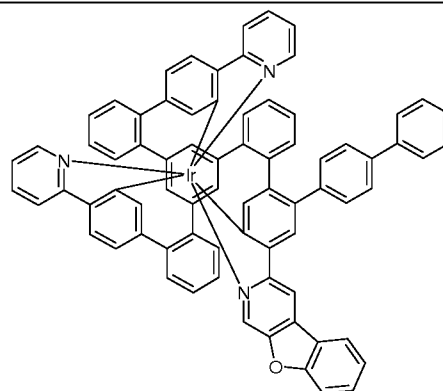
373

10



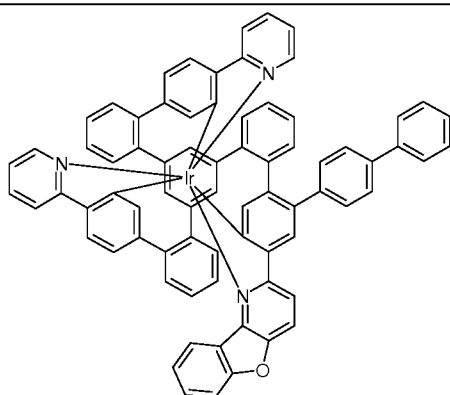
374

15



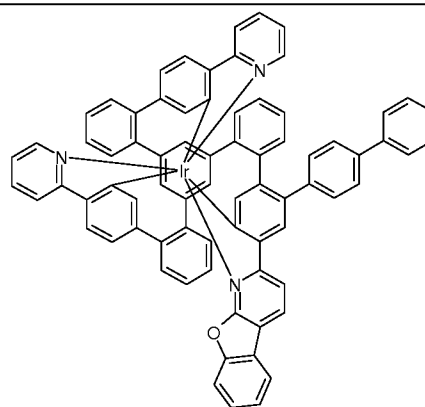
375

20



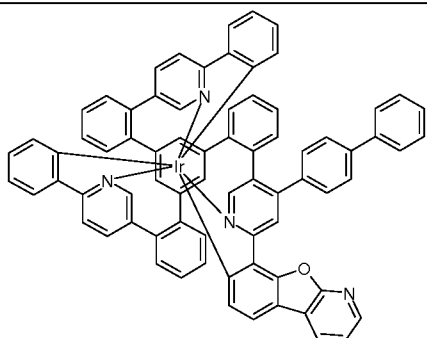
376

25



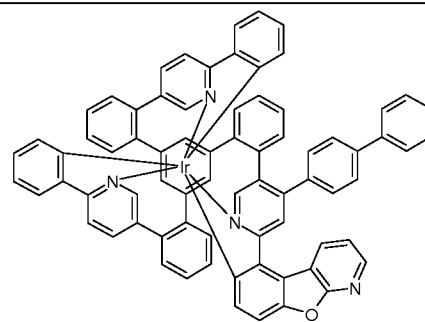
377

30



378

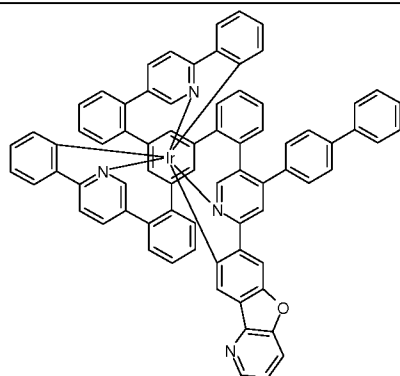
35



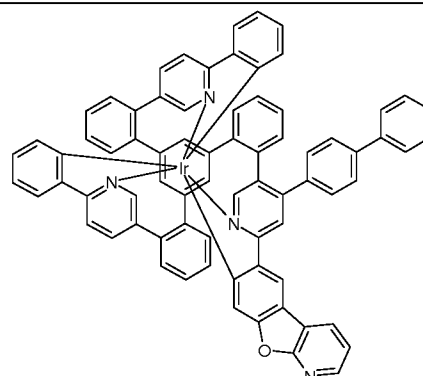
379

380

5

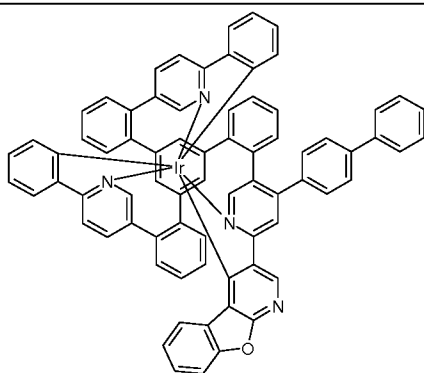


381

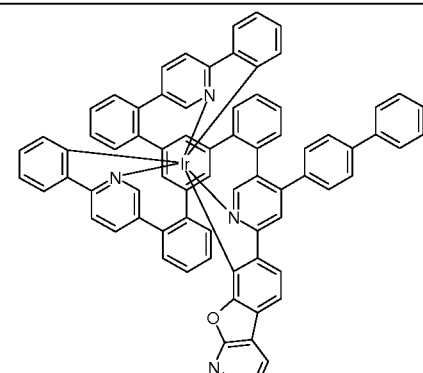


382

10

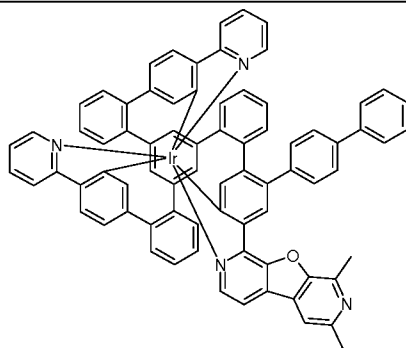


383

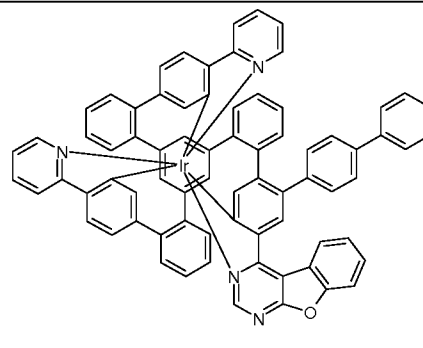


384

20

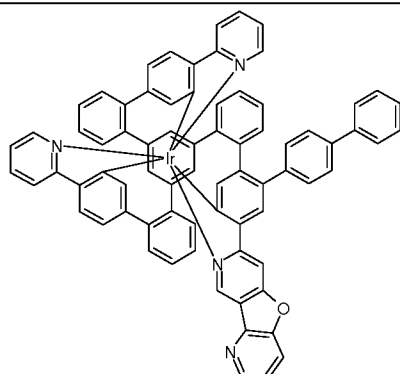


385

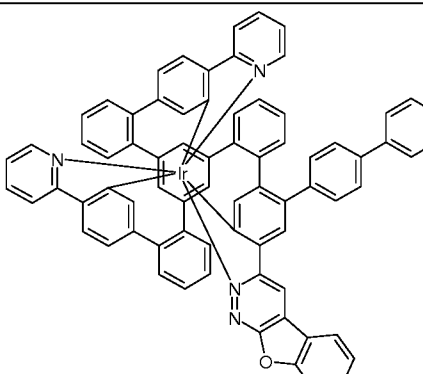


386

30



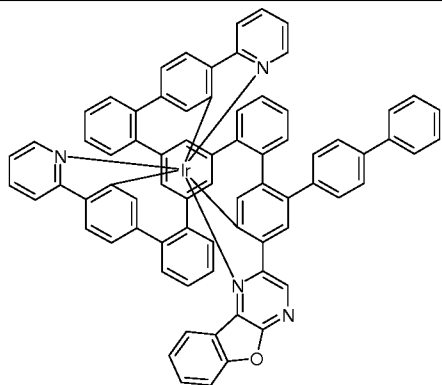
387



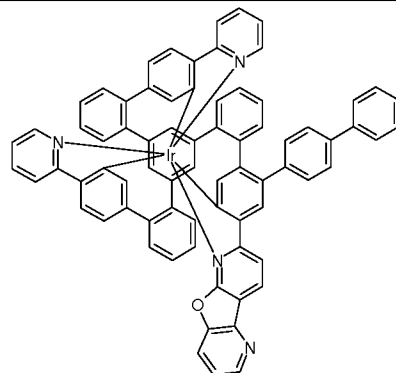
388

35

5

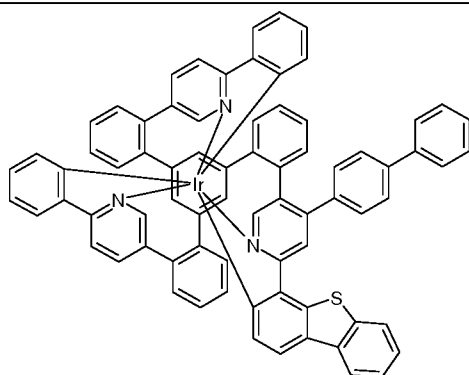


389

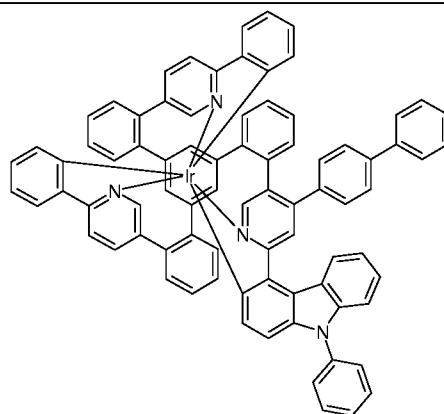


390

10



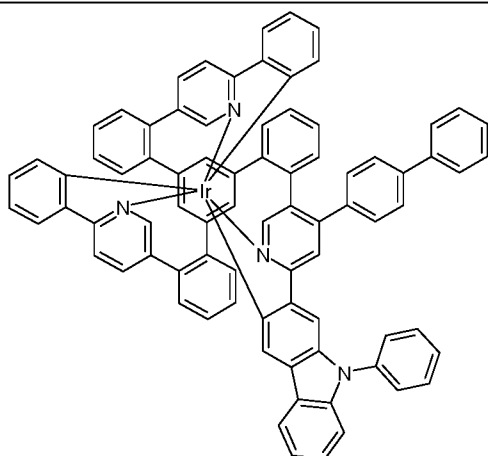
391



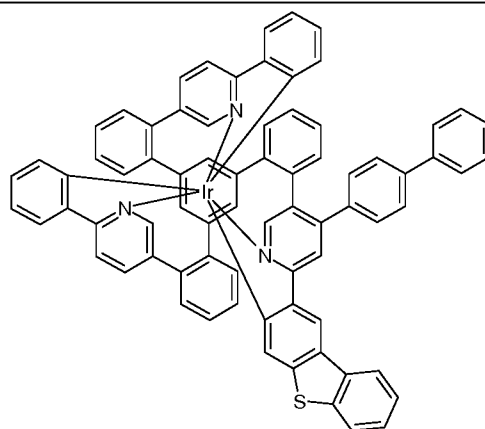
392

15

20



393



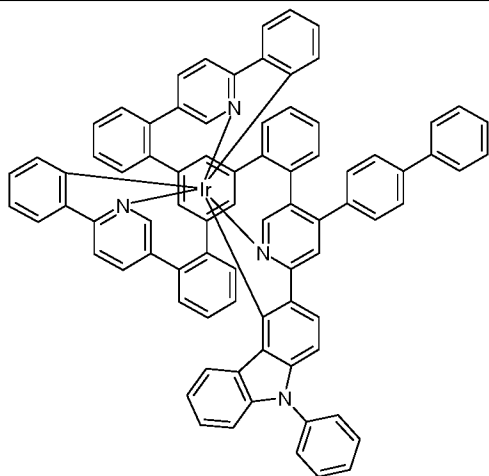
394

25

30

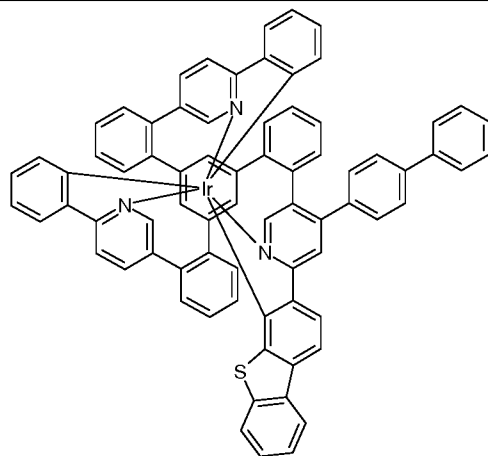
35

5



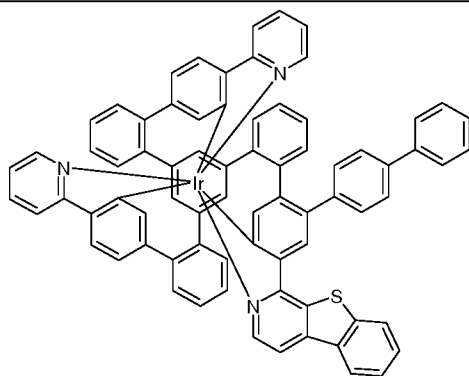
10

395



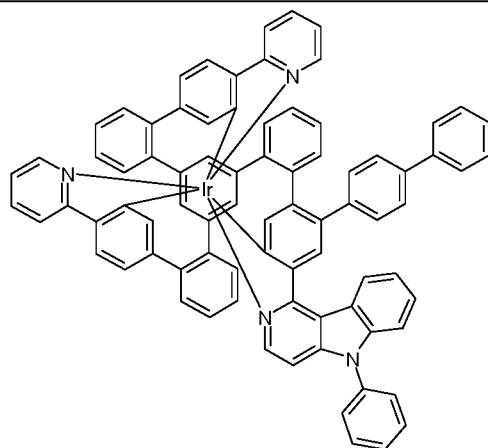
396

15



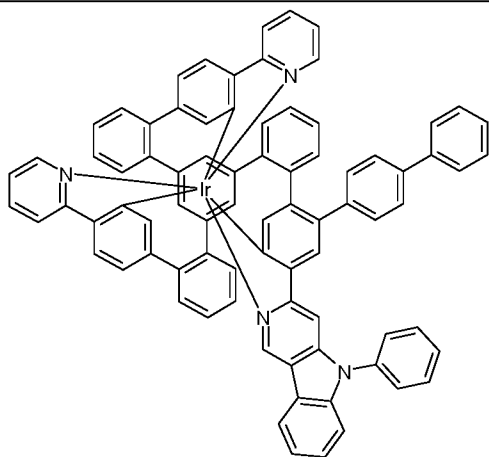
20

397



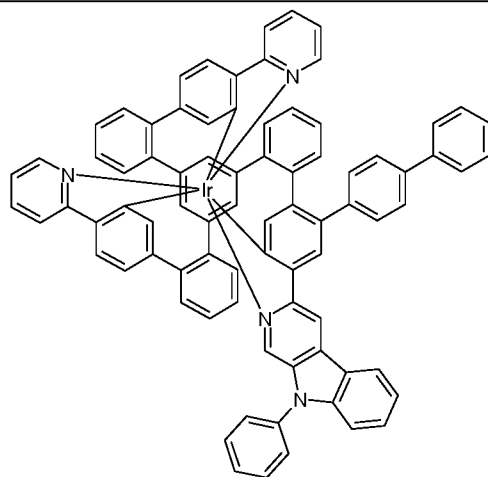
398

25



30

399



400

35

- 107 -

5

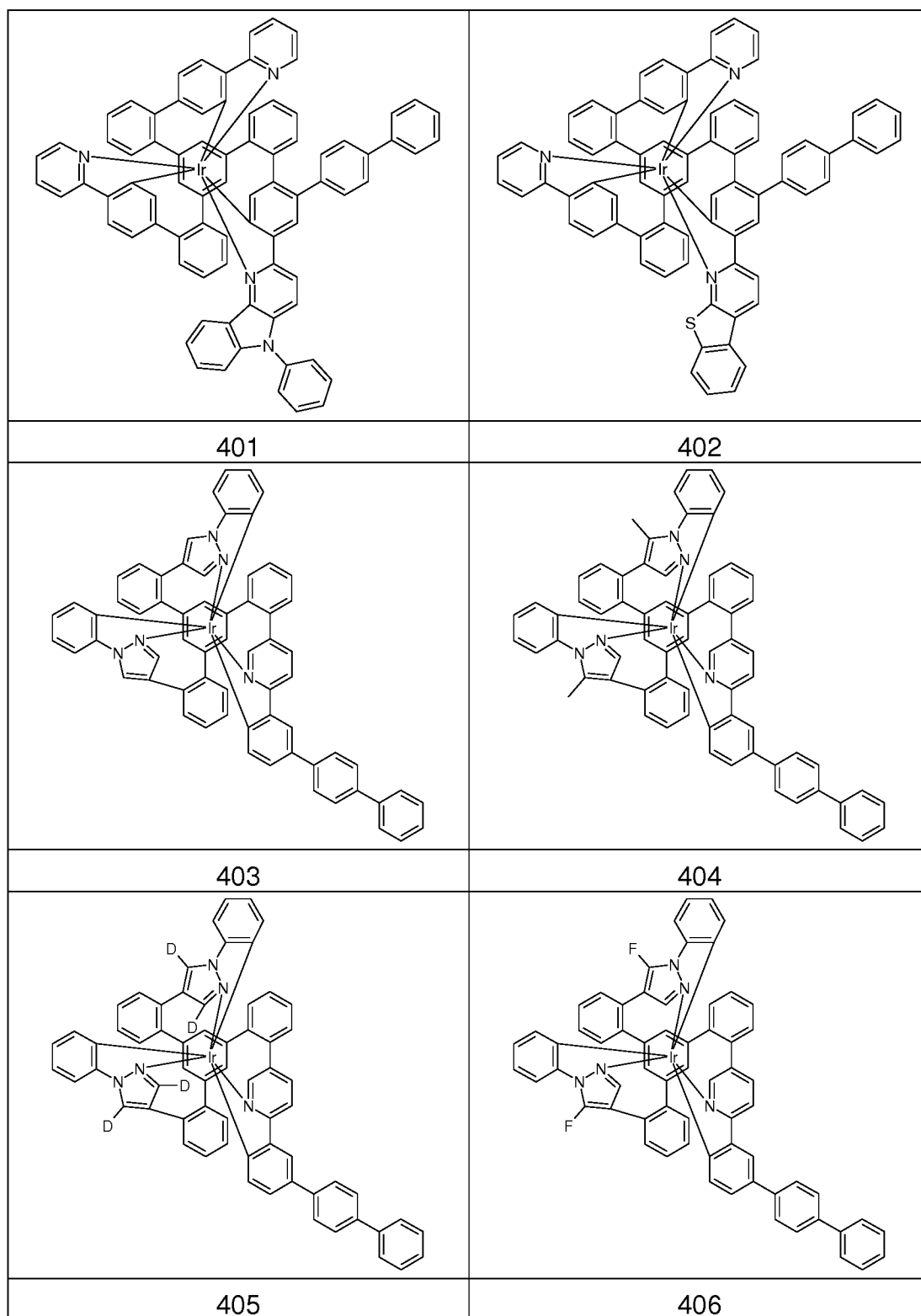
10

15

20

25

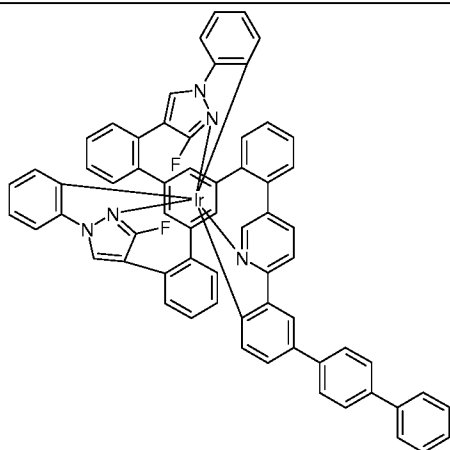
30



35

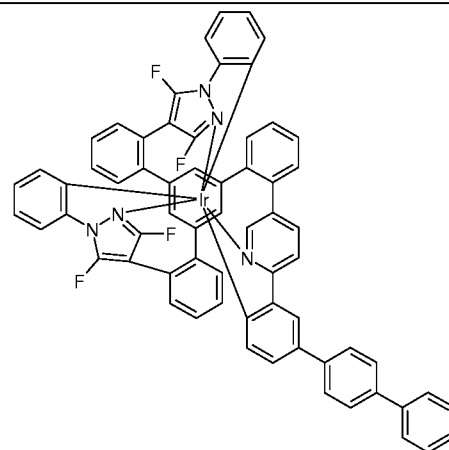
- 108 -

5



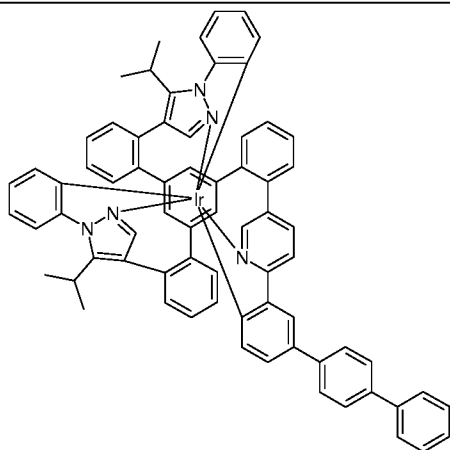
10

407



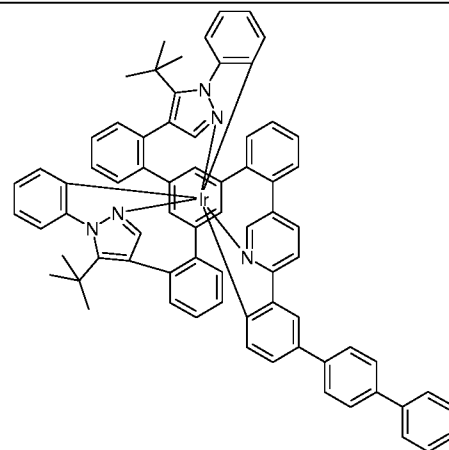
408

15



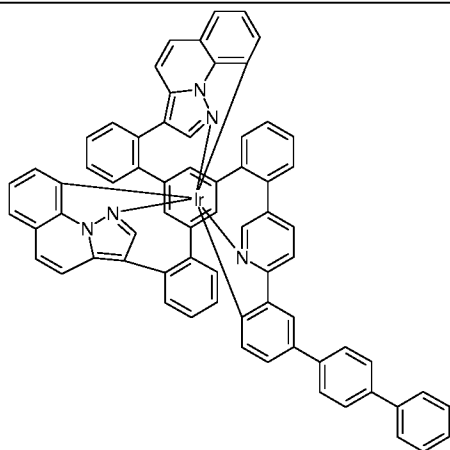
20

409



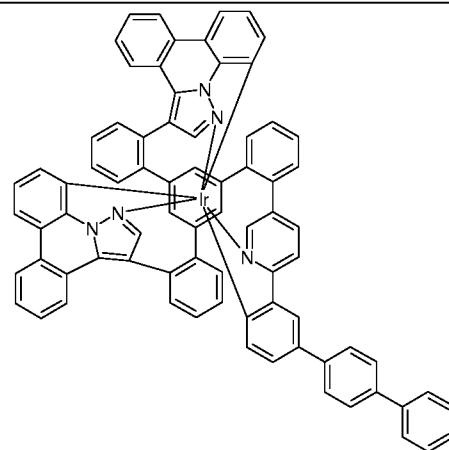
410

25



30

411

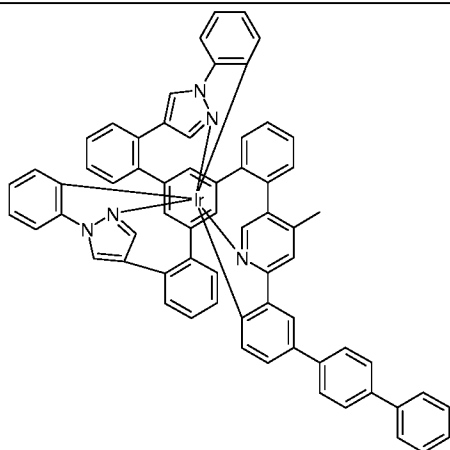


412

35

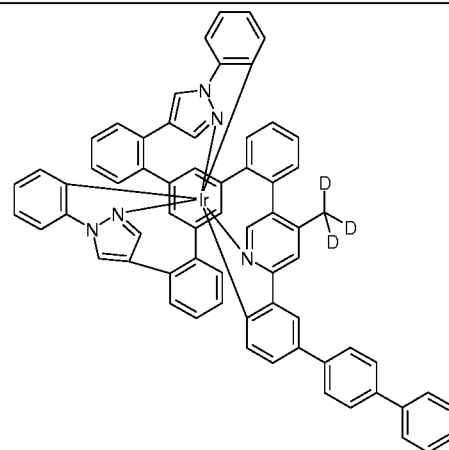
- 109 -

5



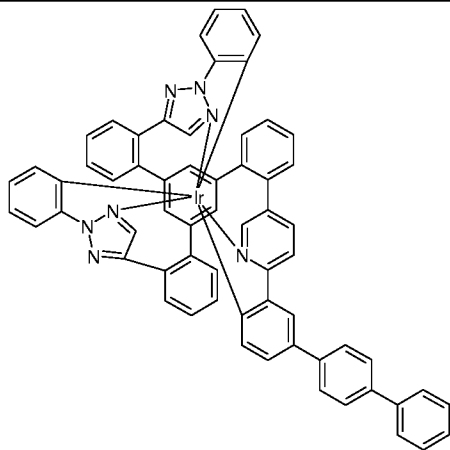
10

413



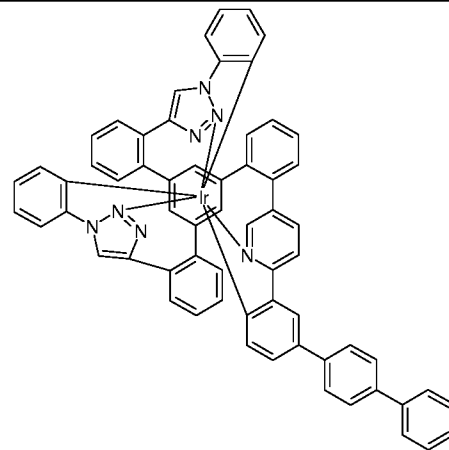
414

15



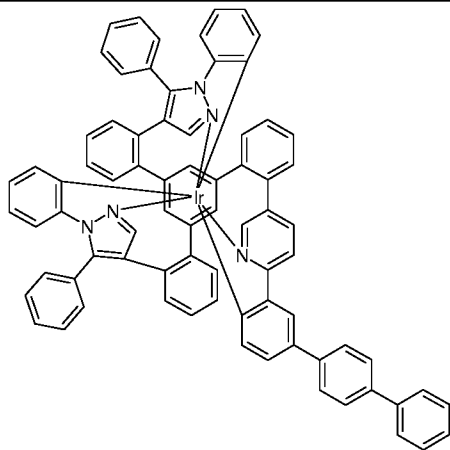
20

415



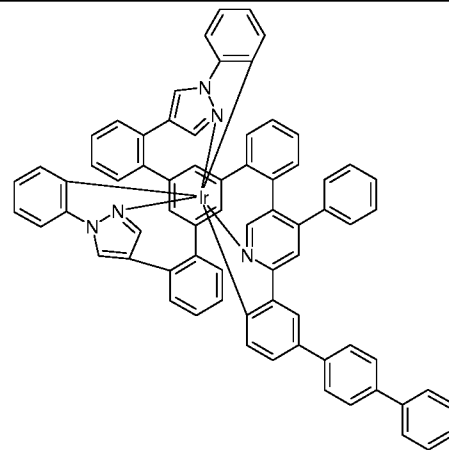
416

25



30

417

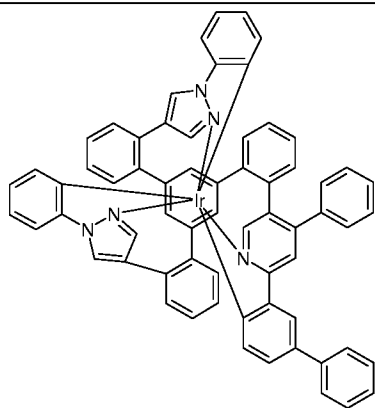


418

35

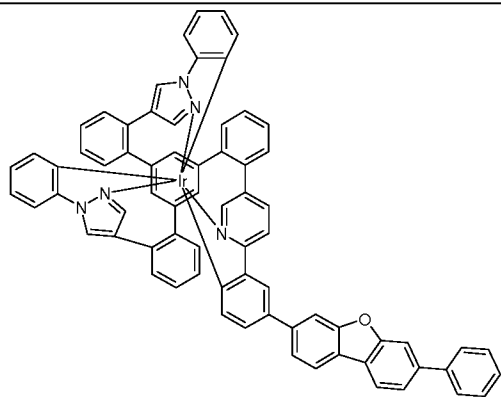
- 110 -

5



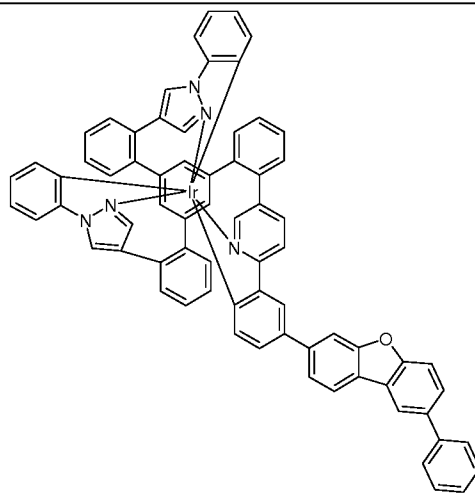
419

10



420

15

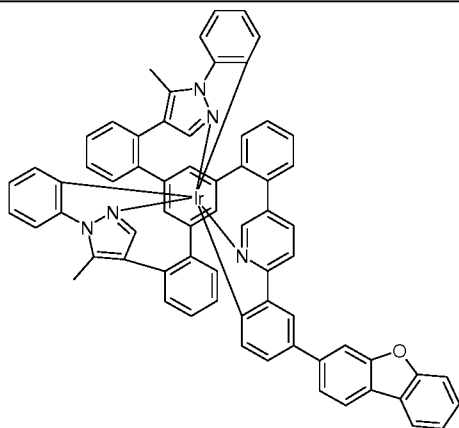


20

421

422

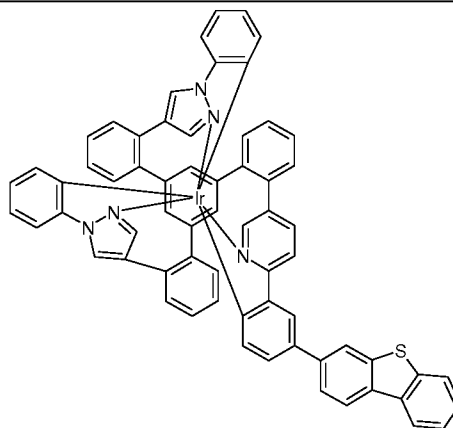
25



30

423

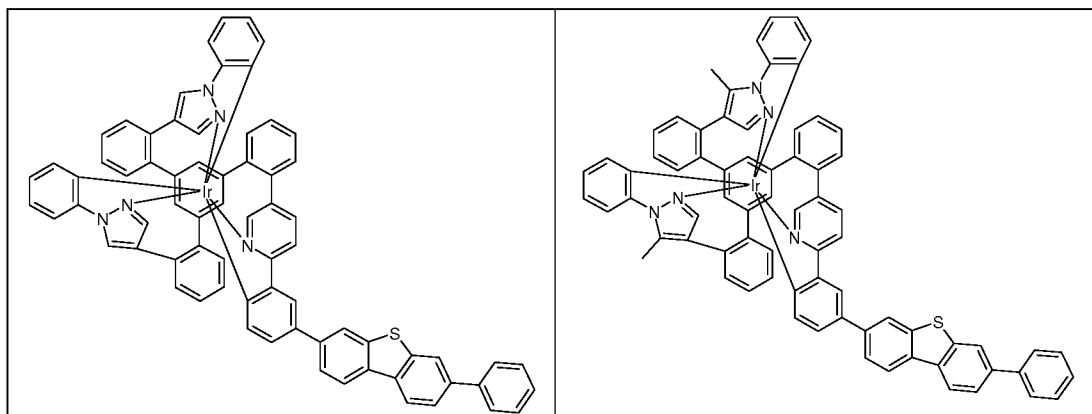
424



35

- 111 -

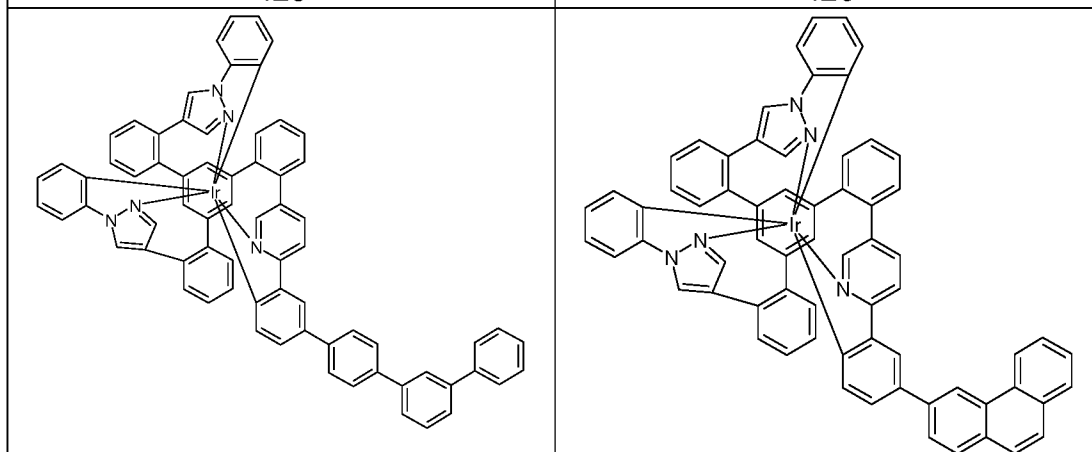
5



425

426

10

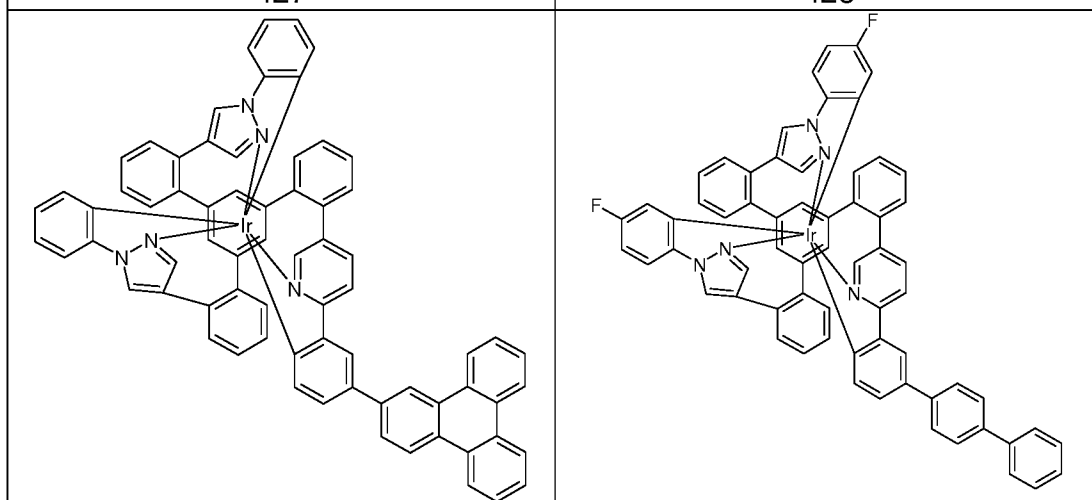


15

427

428

20



25

30

429

430

35

- 112 -

5

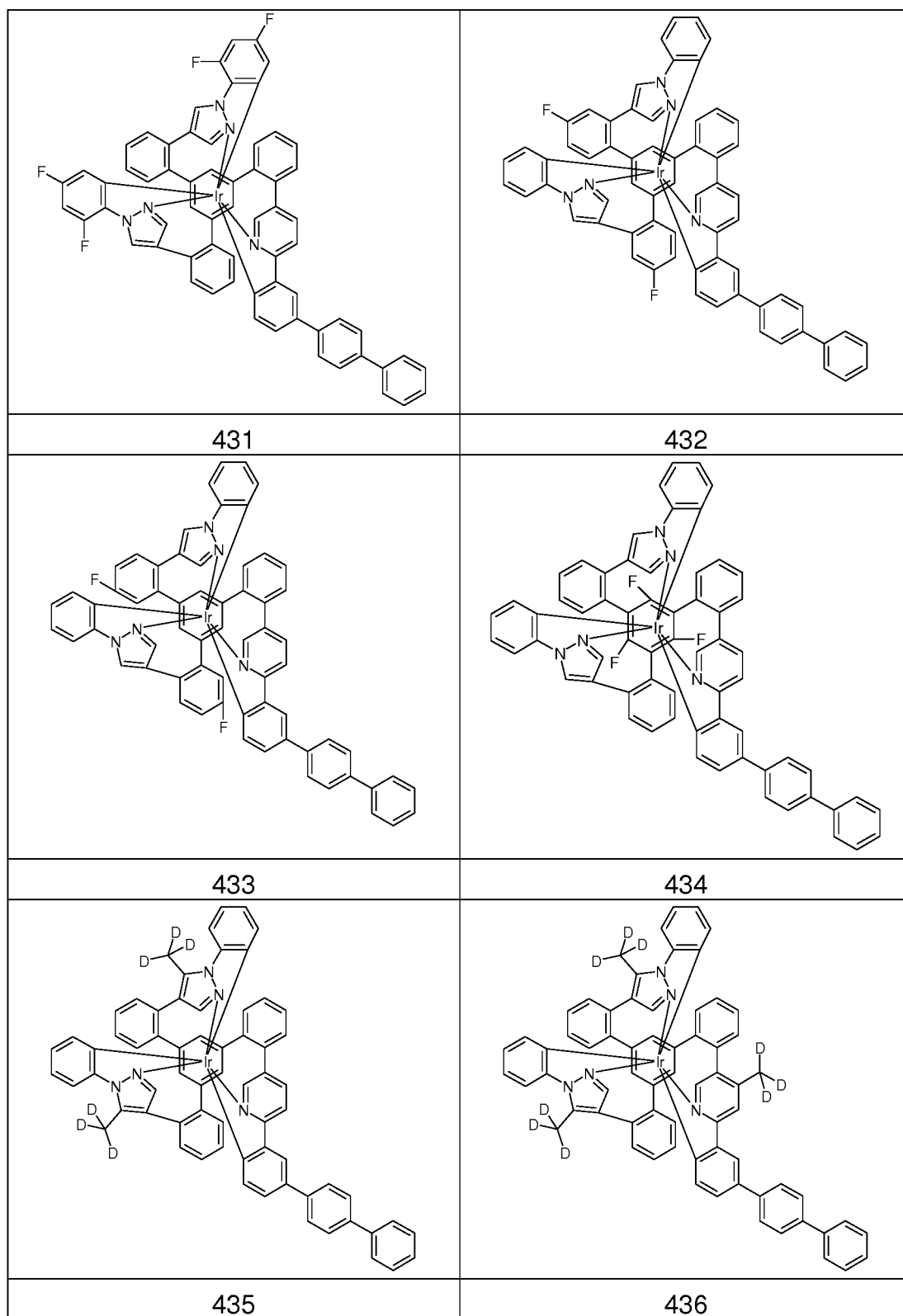
10

15

20

25

30



35

5

10

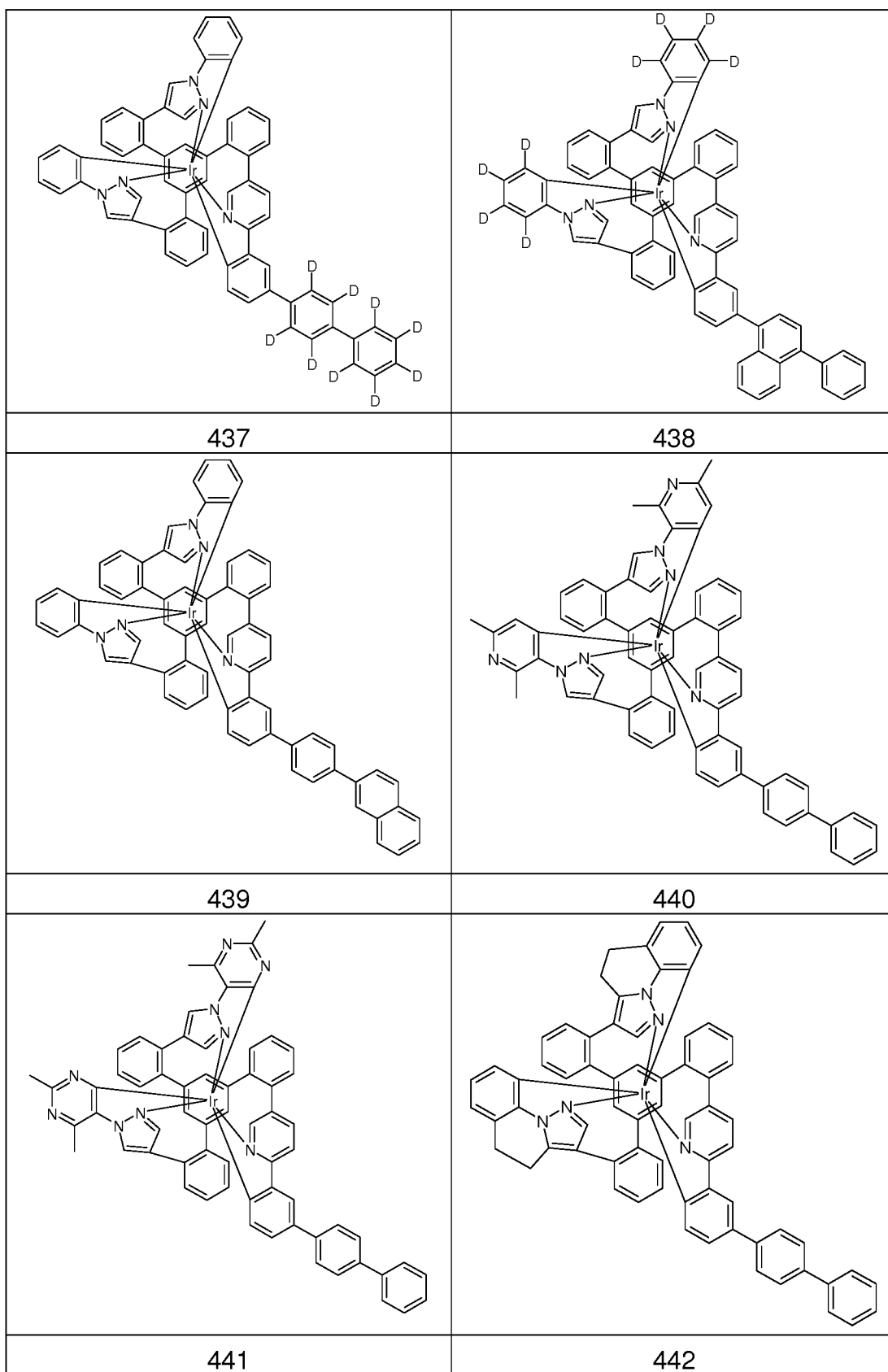
15

20

25

30

35



- 114 -

5

10

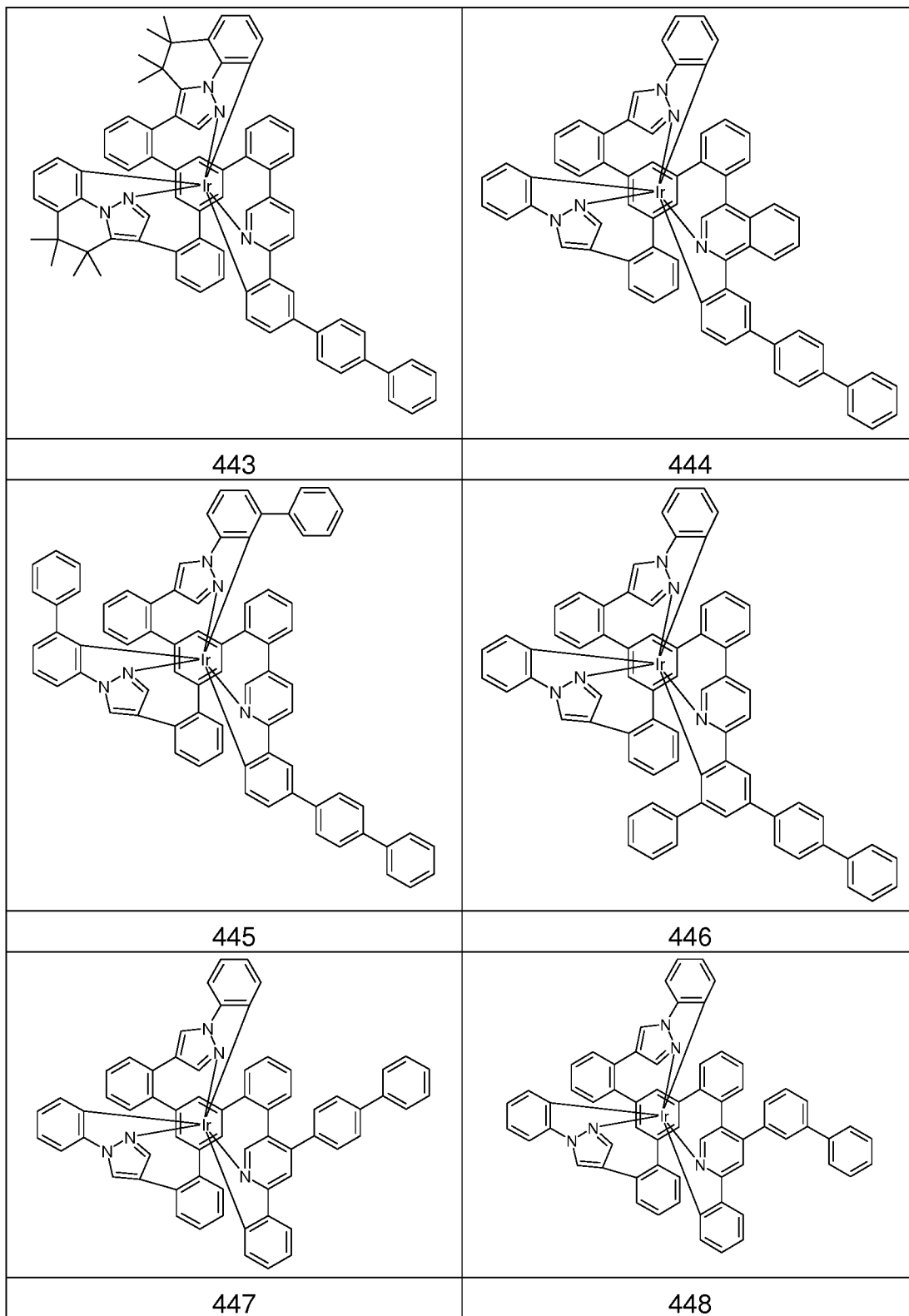
15

20

25

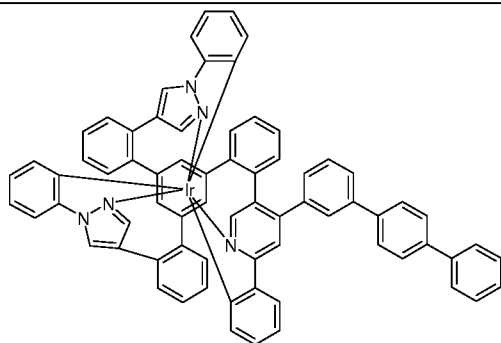
30

35

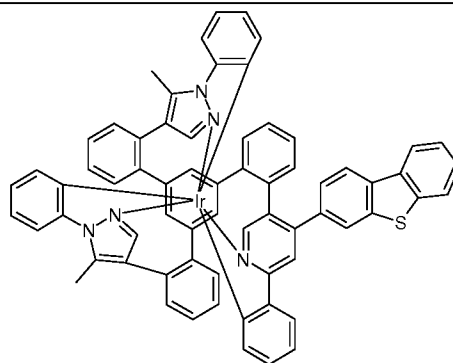


- 115 -

5

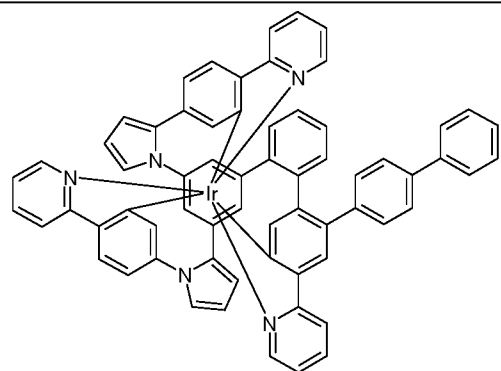


449

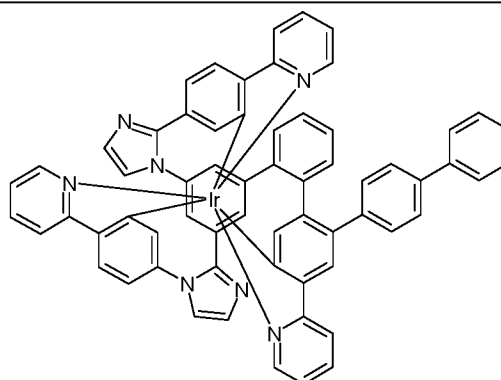


450

10



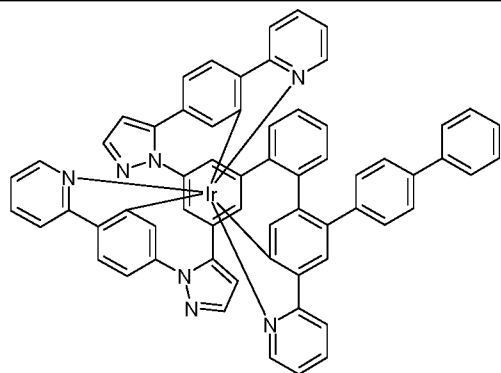
451



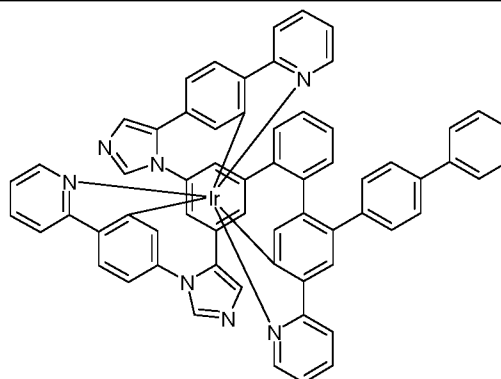
452

15

20



453



454

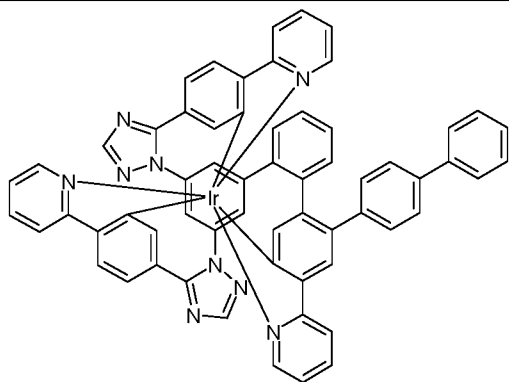
25

30

35

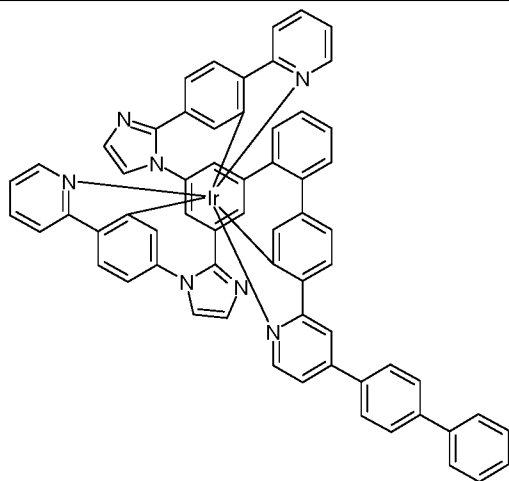
- 116 -

5



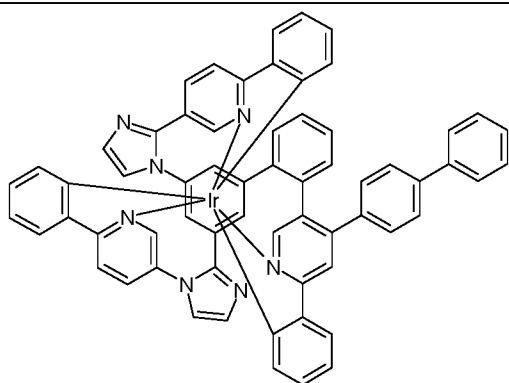
10

455



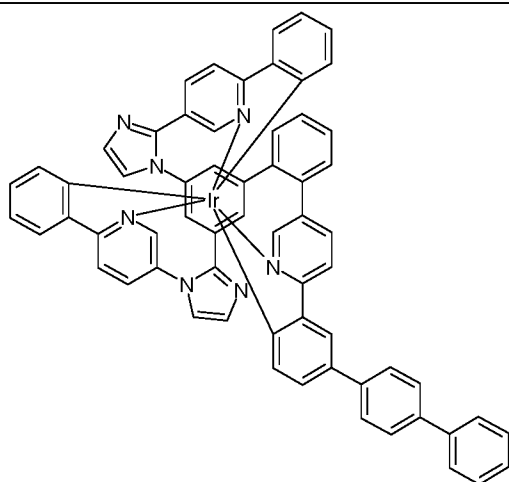
456

15



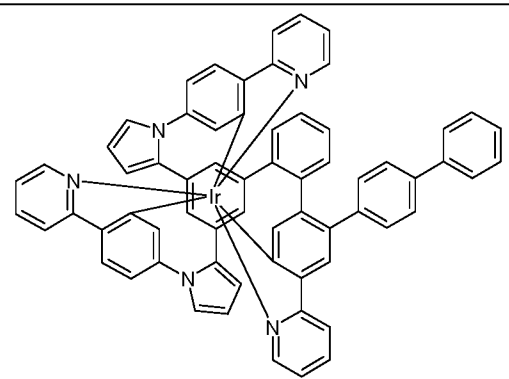
20

457



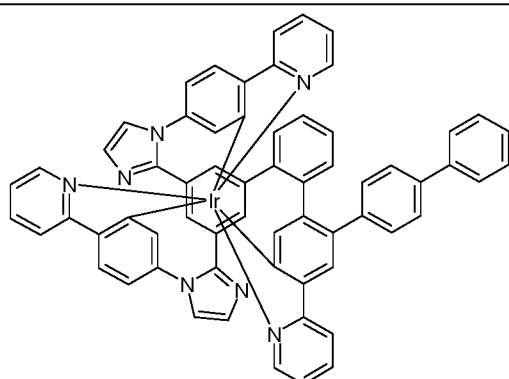
458

25



30

459

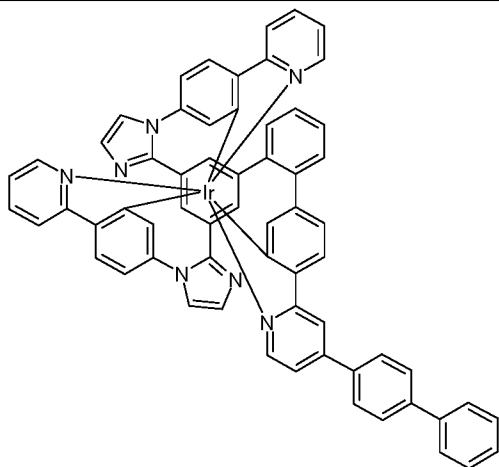


460

35

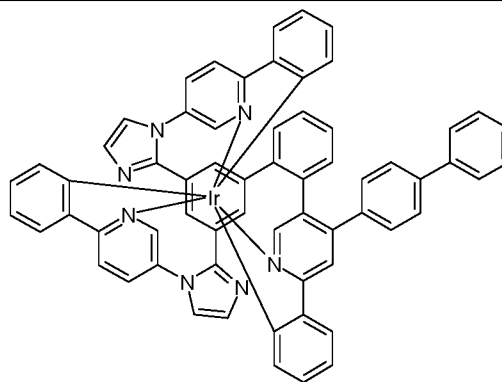
- 117 -

5



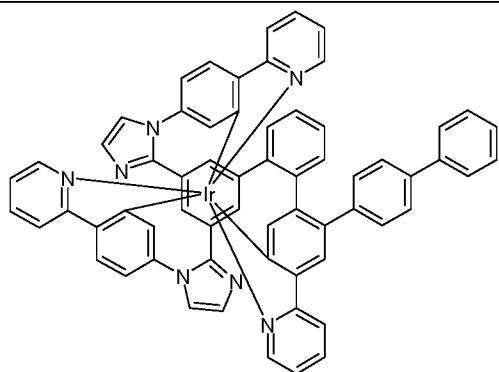
10

461

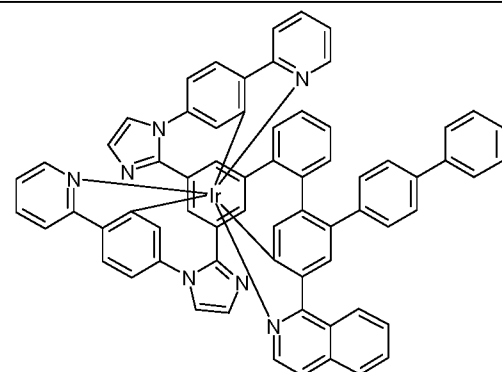


462

15



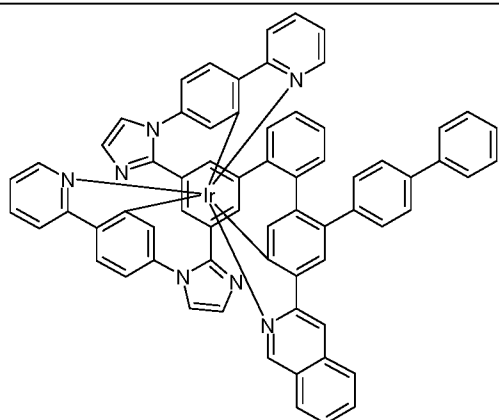
463



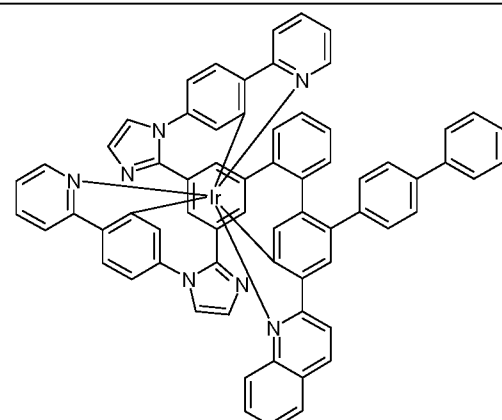
464

20

25



465



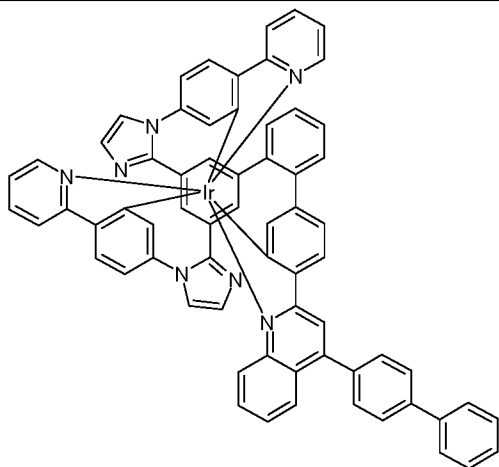
466

30

35

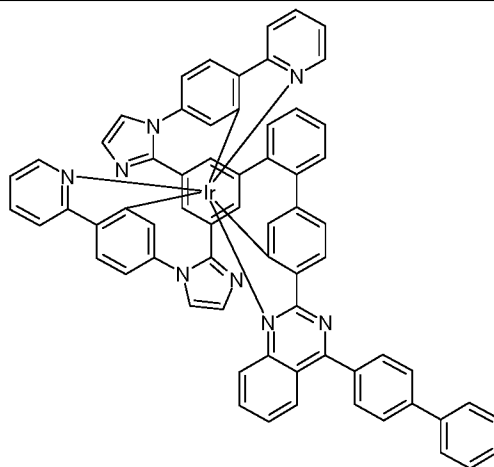
- 118 -

5



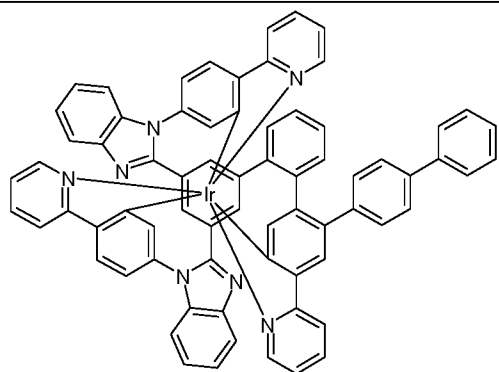
10

467

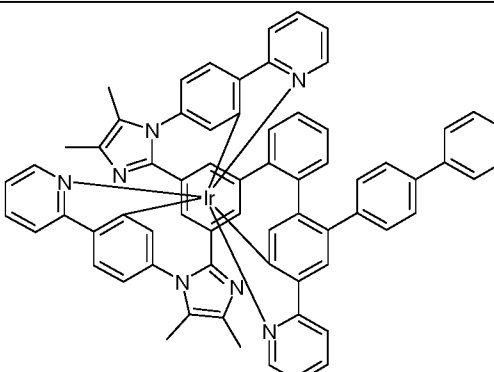


468

15



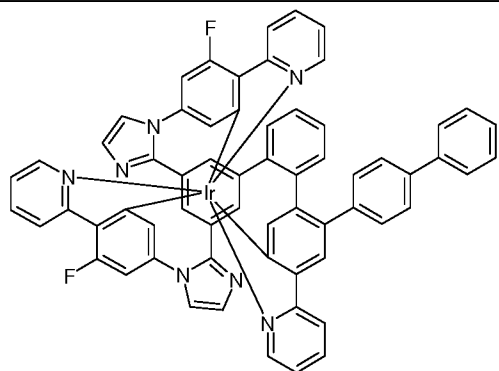
469



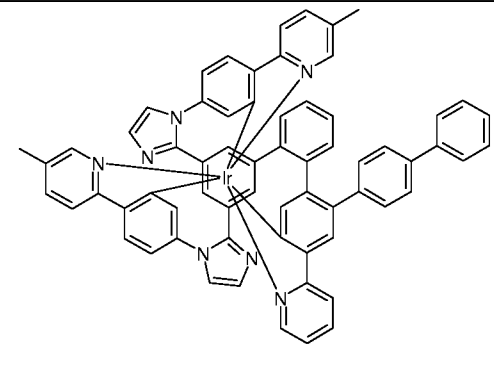
470

20

25



471



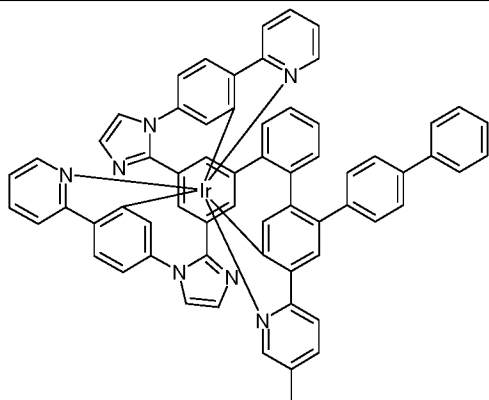
472

30

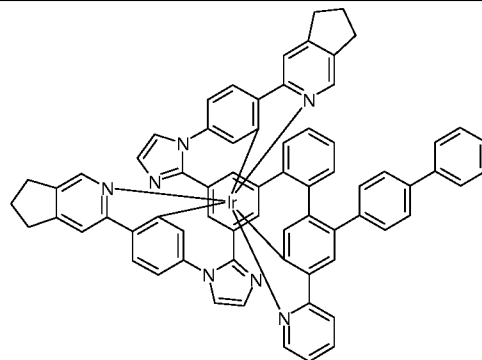
35

- 119 -

5

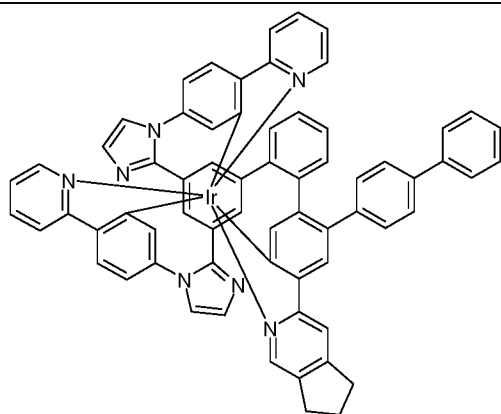


473

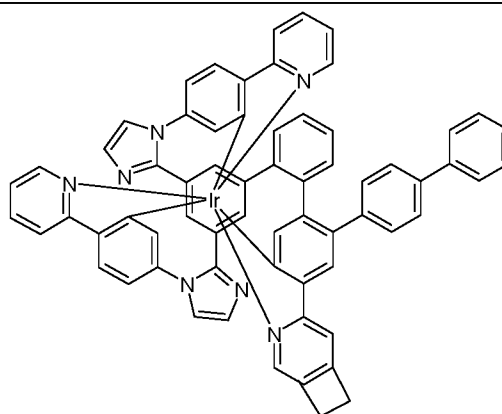


474

10



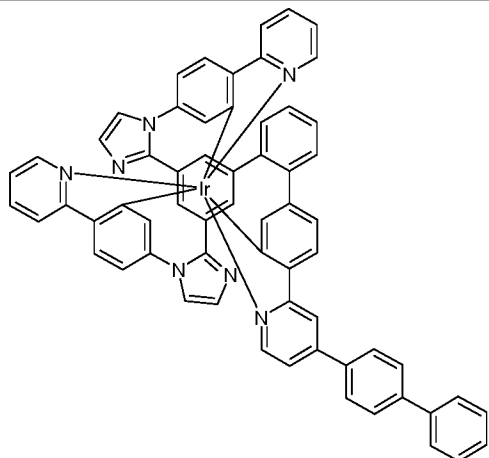
475



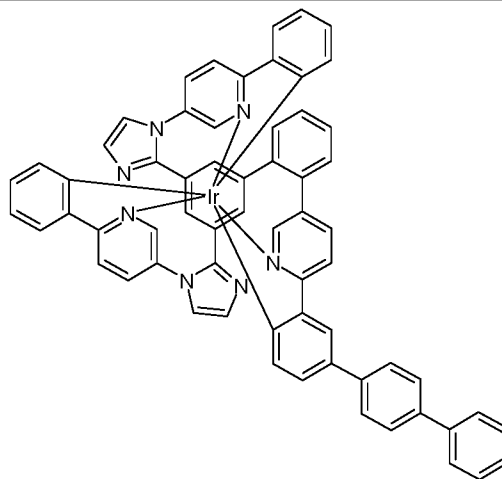
476

15

20



477



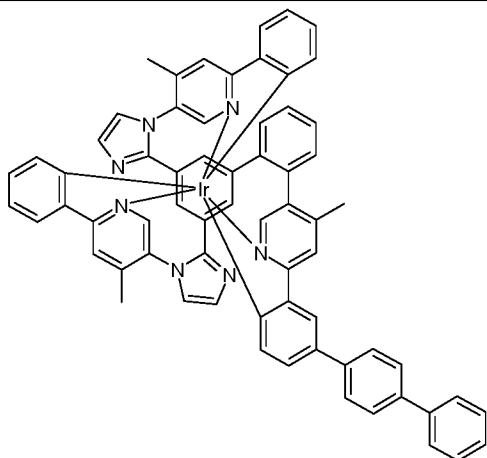
478

25

30

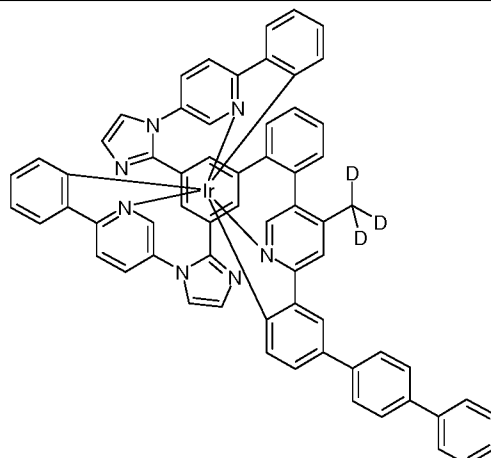
35

5



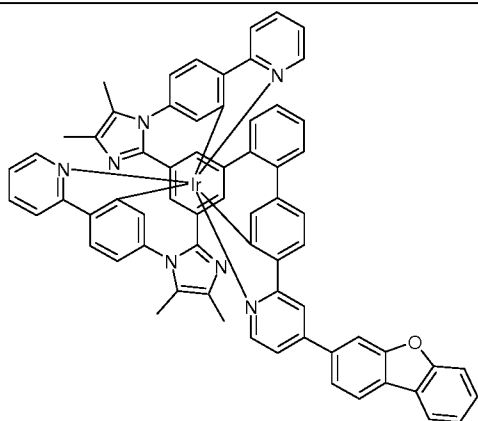
10

479



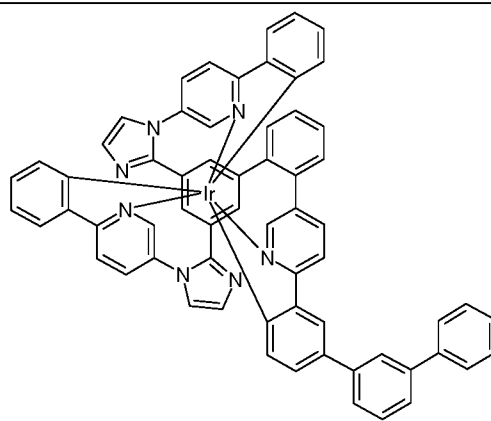
480

15



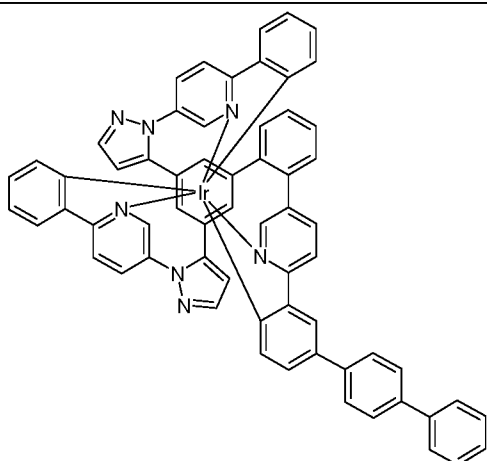
20

481



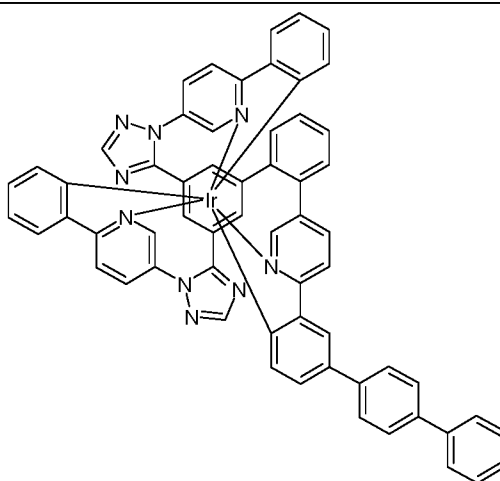
482

25



30

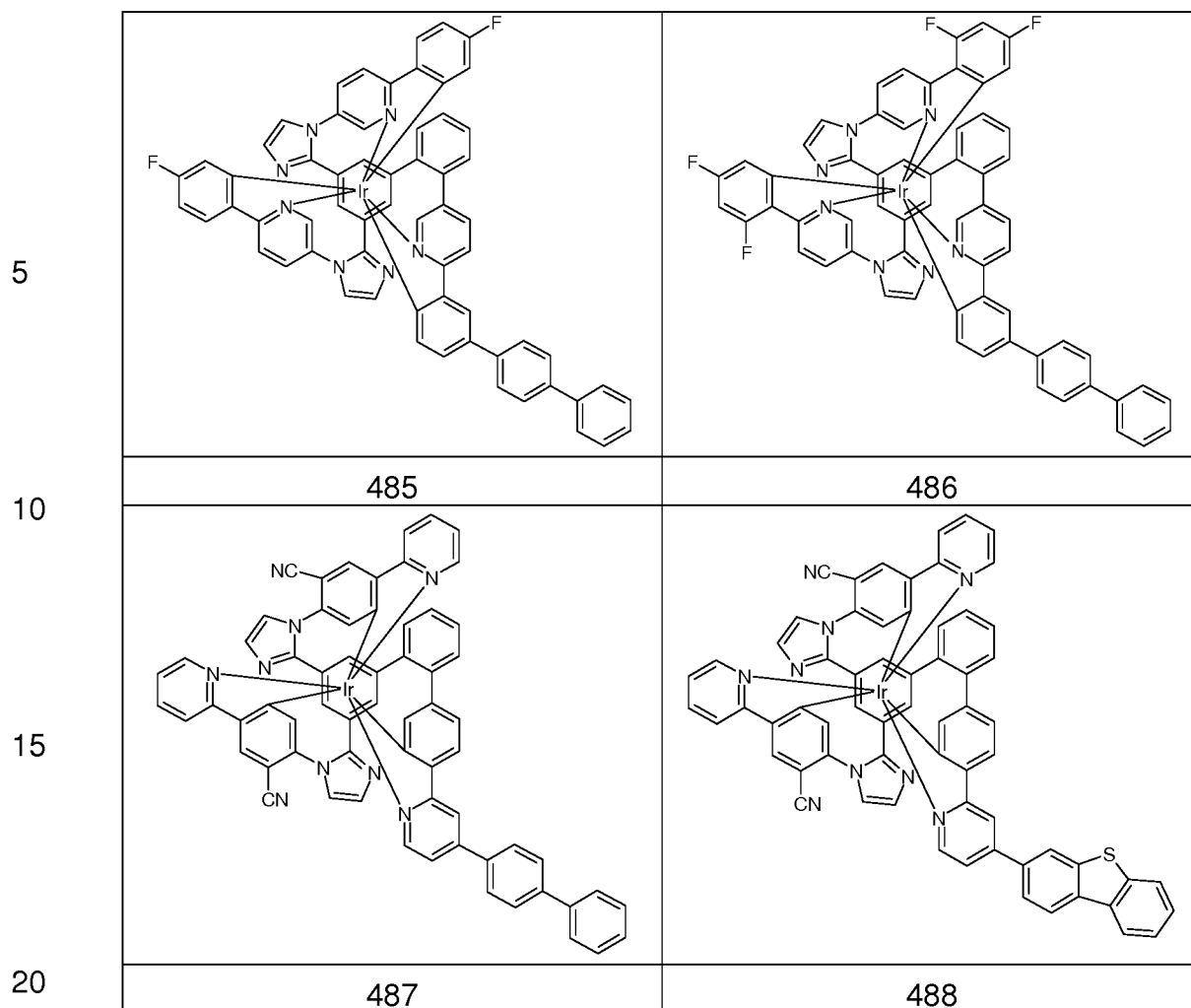
483



484

35

- 121 -

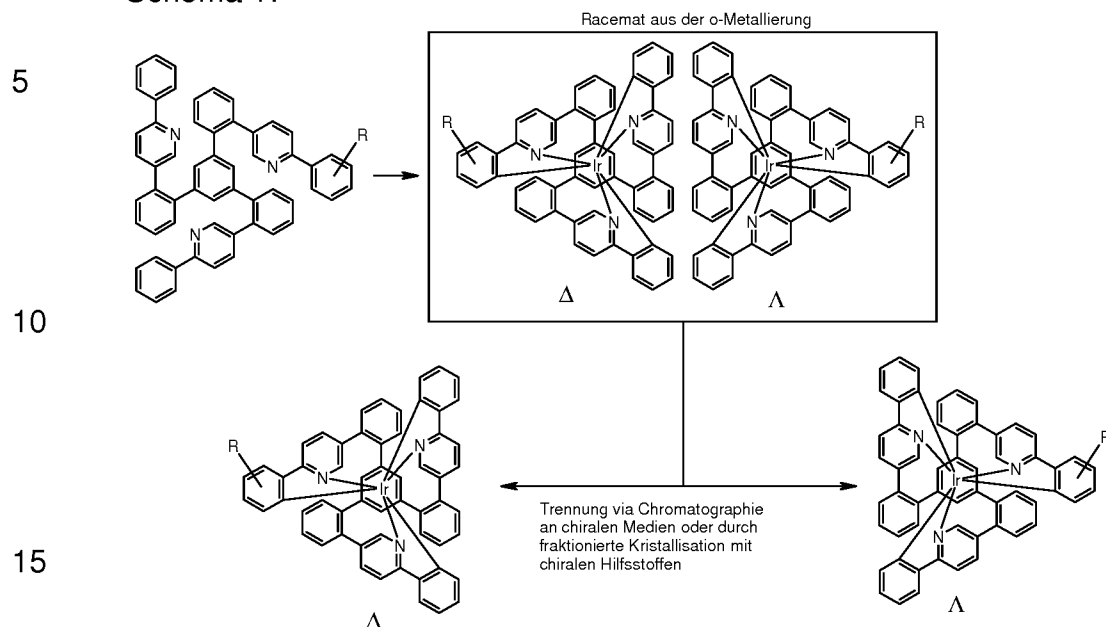


Bei den erfindungsgemäßen Metallkomplexen handelt es sich um chirale Strukturen. Wenn zusätzlich auch der tripodale Ligand des Komplexes chiral ist, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich. Die erfindungsgemäßen Komplexe umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen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

Werden in der ortho-Metallierung Liganden mit zwei identischen Teilliganden L^2 eingesetzt, fällt üblicherweise ein racemisches Gemisch der C_1 -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, wie in Schema 1 dargestellt, wobei R für eine Gruppe der Formel (3) oder (4) steht.

Schema 1:



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, H_2O_2 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 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 in Schema 2 dargestellt.

Schema 2:



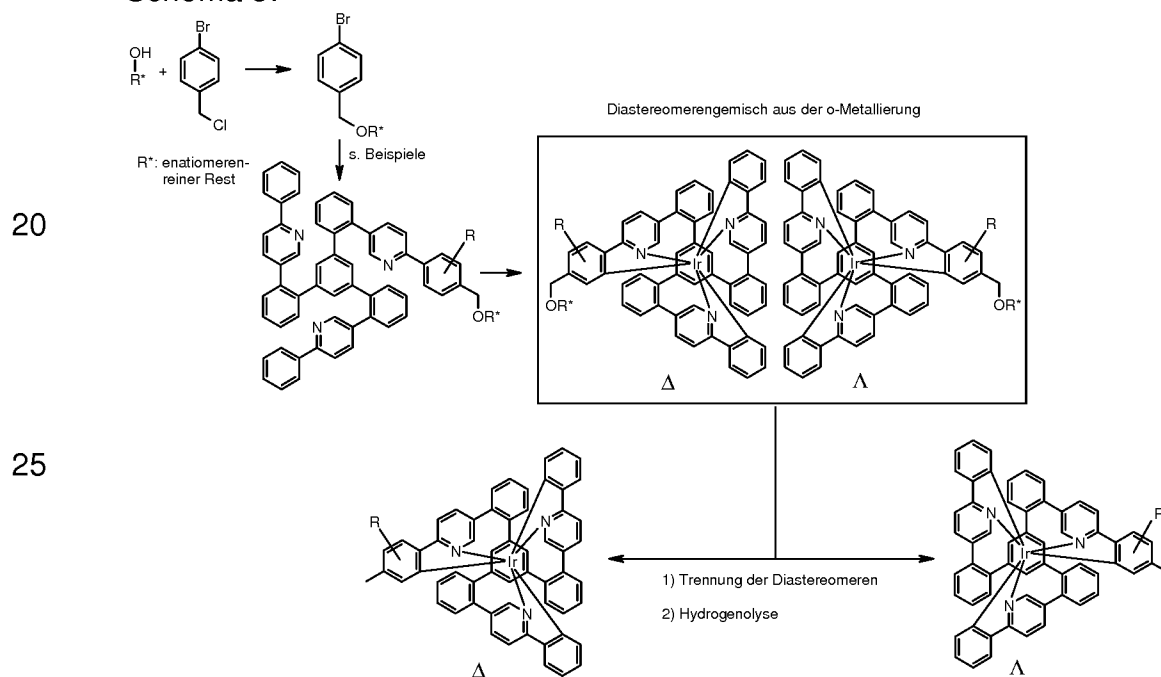
- 123 -

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

Werden in der Komplexierung Liganden mit drei unterschiedlichen Teil-
 5 liganden L^1 und L^2 eingesetzt, fällt üblicherweise ein Diastereomeren-
 gemisch der Komplexe an, das durch gängige Methoden (Chromato-
 graphie, Kristallisation, etc.) getrennt werden kann.

Enantiomerenreine C_1 -symmetrische Komplexe können auch gezielt syn-
 10 thetisiert werden, wie in Schema 3 dargestellt. Dazu wird ein enantio-
 merenreiner, C_1 -symmetrischer Ligand dargestellt, komplexiert, das
 erhaltene Diastereomergemisch wird getrennt und anschließend wird
 die chirale Gruppe abgespalten.

15 Schema 3:



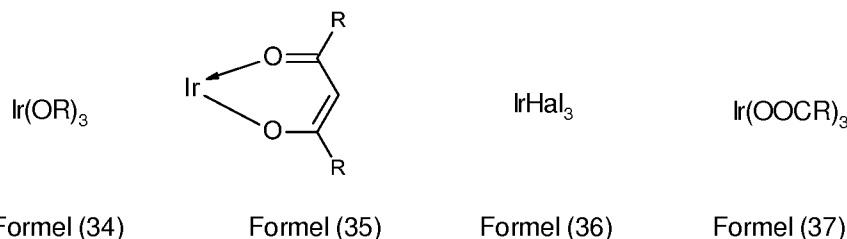
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Generell wird hierzu ein Iridiumsalz mit dem ent-
 sprechenden freien Liganden umgesetzt.

35

- 124 -

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Iridiumalkoholaten der Formel (34), mit Iridiumketoketonaten der Formel (35), mit Iridiumhalogeniden der Formel (36) oder mit Iridiumcarboxylaten der Formel (37),

5



10

wobei R die oben angegebenen Bedeutungen hat, Hal = F, Cl, Br oder I ist und das Iridiumedukt auch als das entsprechende Hydrat vorliegen kann. Dabei steht R bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

15

Es können ebenfalls Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart. Besonders geeignet sind $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$, beispielsweise $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise $\text{Ir}(\text{acac})_3$ oder Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionato)iridium, und $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wobei x üblicherweise für eine Zahl zwischen 2 und 4 steht.

25

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.

30

Die Reaktionen können ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden Liganden durchgeführt werden. Gegebenenfalls können auch Lösemittel oder

35

- 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, Isochinolin, 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-Bisphenoxybenzol, 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 $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC) erhalten.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, löslich gemacht werden. Insbesondere auch die Verwendung von ankondensierten aliphatischen Gruppen, wie sie beispielsweise durch die oben offenbarten Formeln (27) bis (33) 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.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Iridiumkomplexe aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Iridiumkomplexe erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte 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-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, Hexamethylindan, 2-Methylbiphenyl, 3-Methylbiphenyl, 1-Methylnaphthalin, 1-Ethyl-naphthalin, Ethyloctanoat, Sebacinsäure-diethylester, Octyloctanoat, Heptylbenzol, Menthyl-isovalerat, Cyclohexylhexanoat oder Mischungen dieser Lösemittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäßen Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Die erfindungsgemäße Verbindung kann in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente, bevorzugt als Emitter in der emissiven Schicht oder als Loch- oder Elektronentransportmaterial in einer loch- bzw. elektronentransportierenden Schicht, oder als Sauerstoff-Sensibilisatoren oder als Photoinitiator oder Photokatalysator verwendet werden. Ein weiterer

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photoinitiator oder Photokatalysator. Enantiomerenreine erfindungsgemäße Iridiumkomplexe eignen sich als Photokatalysatoren für chirale photoinduzierte Synthesen.

10

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

15 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

20 erfindungsgemäßen Iridiumkomplex enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen licht-

25 emittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), wobei hierunter sowohl rein organische Solarzellen wie auch farbstoff-sensibilisierte Solarzellen verstanden werden, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-

30 Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), Sauerstoff-Sensoren oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung. Verbindungen, die im Infraroten emittieren, eignen sich für den Einsatz in organischen Infrarot-Elektrolumineszenzvorrichtungen und Infrarot-

35 Sensoren. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvor-

35

richtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse eingesetzt werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO₃ oder WO₃, oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten oder mit elektronenarmen Cyano-substituieren Heteroaromaten (z. B. gemäß JP 4747558, JP 2006-135145, US 2006/0289882, WO 2012/095143), oder mit chinoiden Systemen (z. B. gemäß EP1336208) oder mit Lewis-Säuren, oder mit Boranen (z. B. gemäß US 2003/0006411, WO 2002/051850, WO 2015/049030) oder mit Carboxylaten der Elemente der 3. , 4. oder 5. Hauptgruppe (WO 2015/018539) und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind.

Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern und/oder Ladungen erzeugen (Charge-Generation-Layer, z. B. in Schichtsystemen mit mehreren emittierenden Schichten, z. B. in weiß emittierenden OLED-Bauteilen) . Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Es kann sich auch um ein Hybrid-System handeln, wobei eine oder mehrere Schichten fluoreszieren und eine oder mehrere andere Schichten phosphoreszieren. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Tandem-OLEDs. Weiß emittierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen können für Beleuchtungsanwendungen oder mit Farbfilter auch für Vollfarb-Displays verwendet werden.

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

Wenn der erfindungsgemäße Iridiumkomplex 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 Iridiumkomplex 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 Iridiumkomplexes 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.

5

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 10 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Biscarbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 15 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, Diazasilol- 20 derivate, 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, WO 2015/169412, WO 2017/148564 oder WO 2017/148565, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 25 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

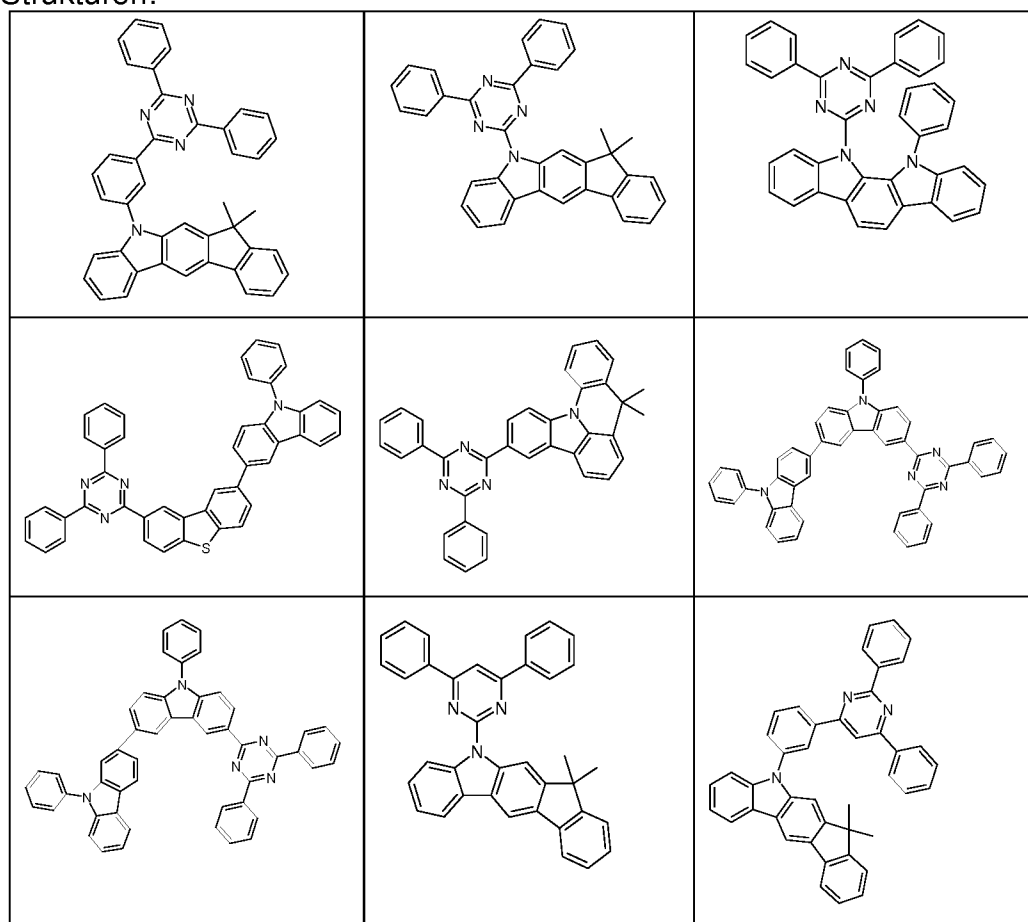
Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes 30 Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamine-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex. Ebenso bevorzugt ist 35 die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden

- 131 -

Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial (so genannter „wide bandgap host“), welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 oder WO 2016/184540 beschrieben. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von zwei elektronentransportierenden Matrixmaterialien, beispielsweise Triazinderivaten und Lactamderivaten, wie z. B. in WO 2014/094964 beschrieben.

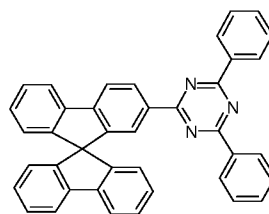
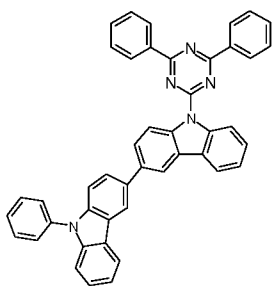
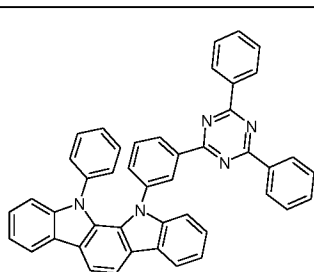
Nachfolgend sind Beispiele für Verbindungen abgebildet, die sich als Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen.

Beispiele für Triazine und Pyrimidine, welche als elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:

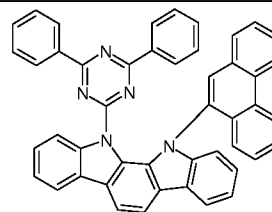
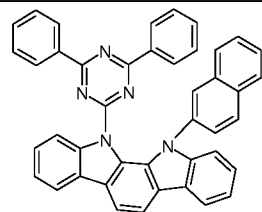
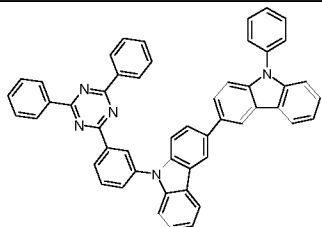


- 132 -

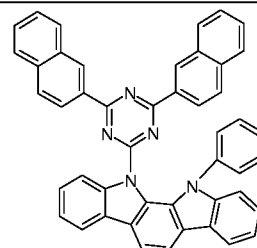
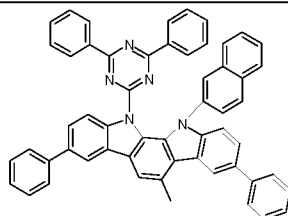
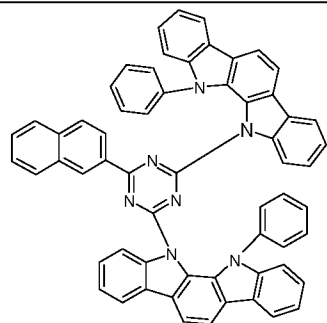
5



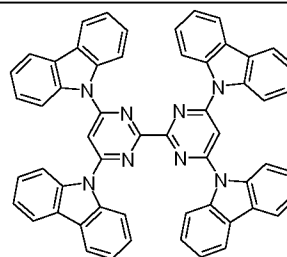
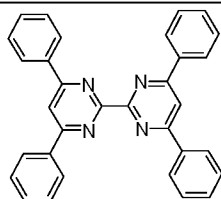
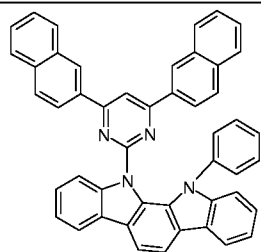
10



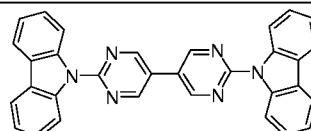
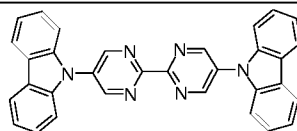
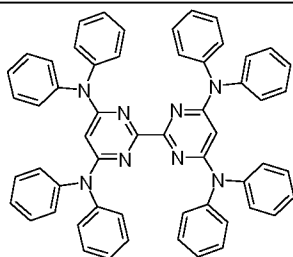
15



20



25

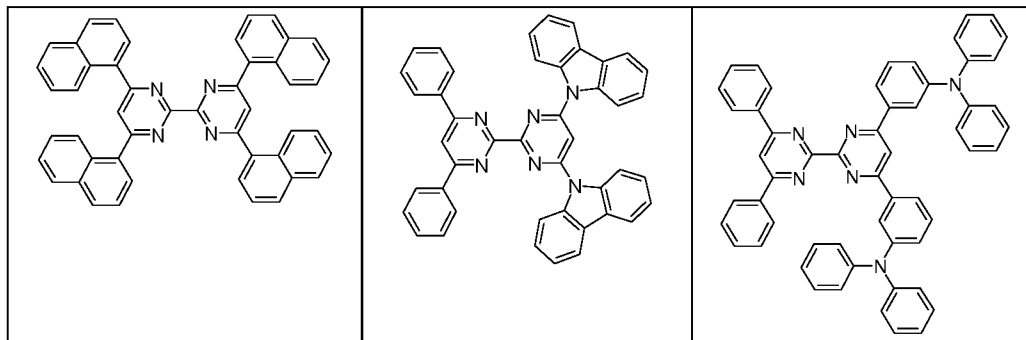


30

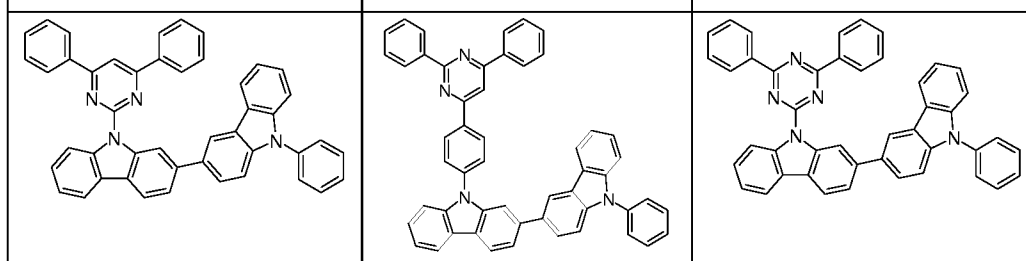
35

- 133 -

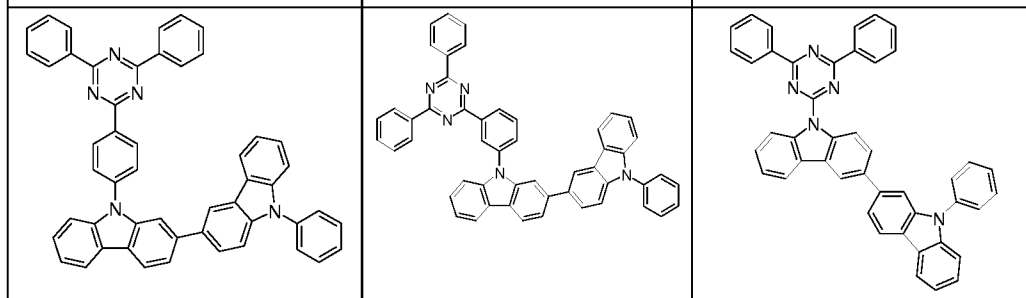
5



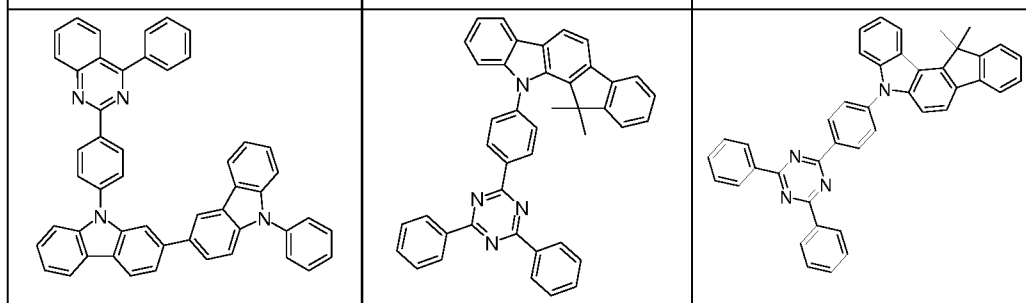
10



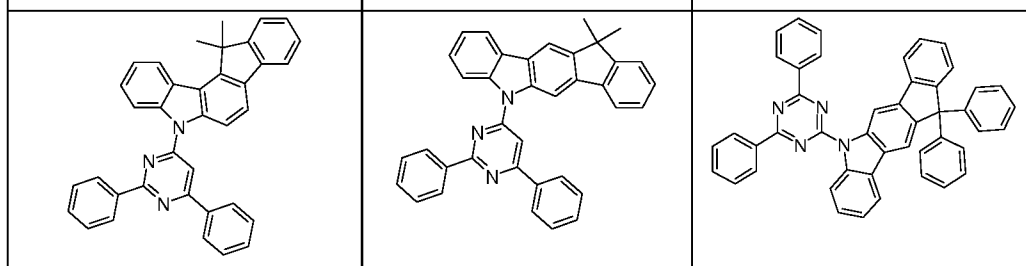
15



20



25

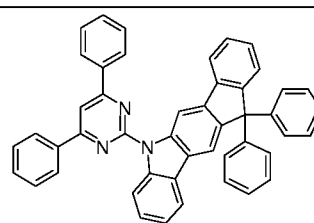
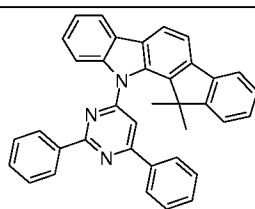
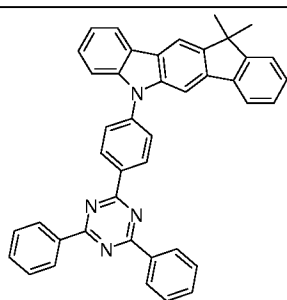


30

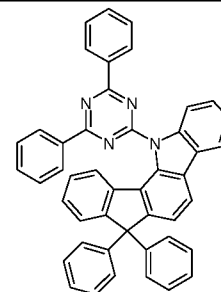
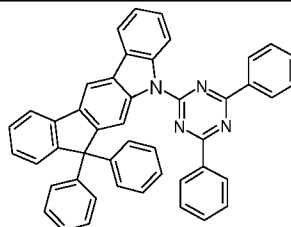
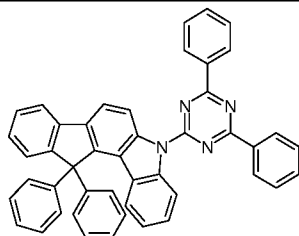
35

- 134 -

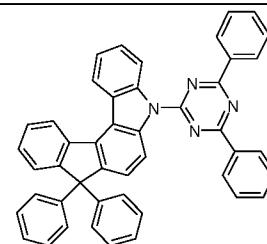
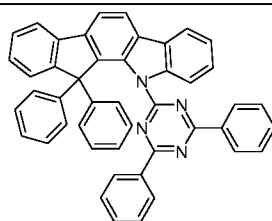
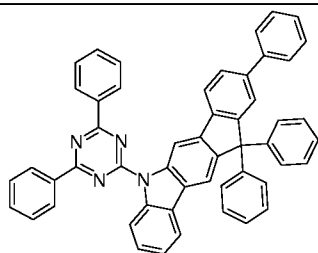
5



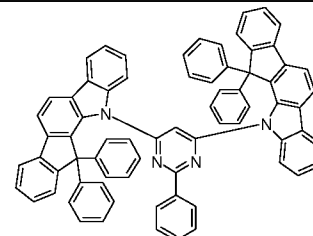
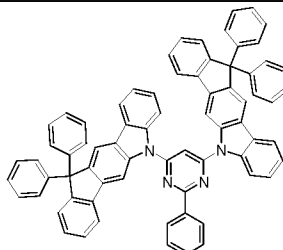
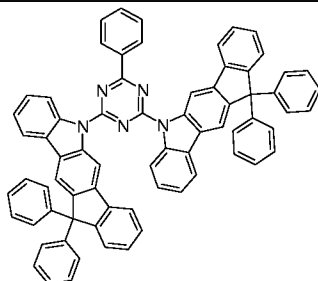
10



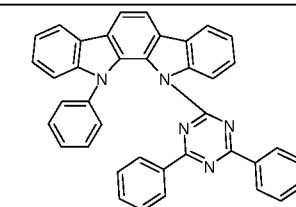
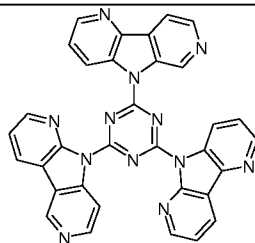
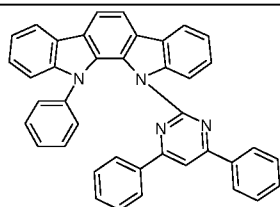
15



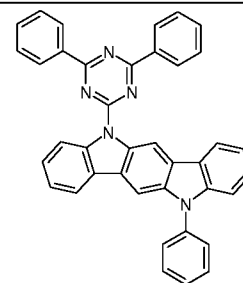
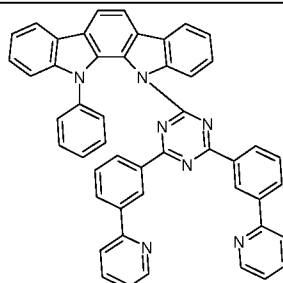
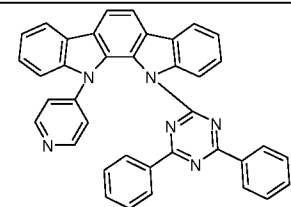
20



25



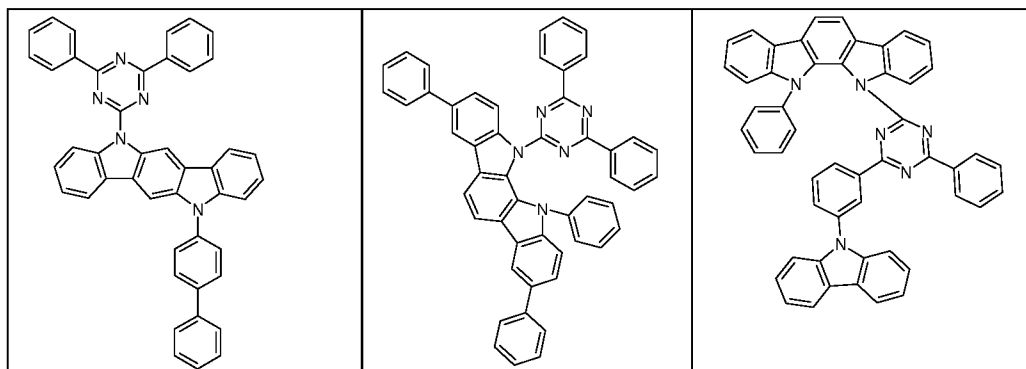
30



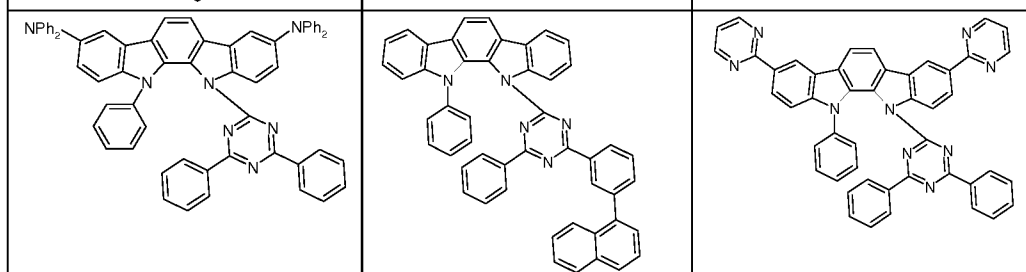
35

- 135 -

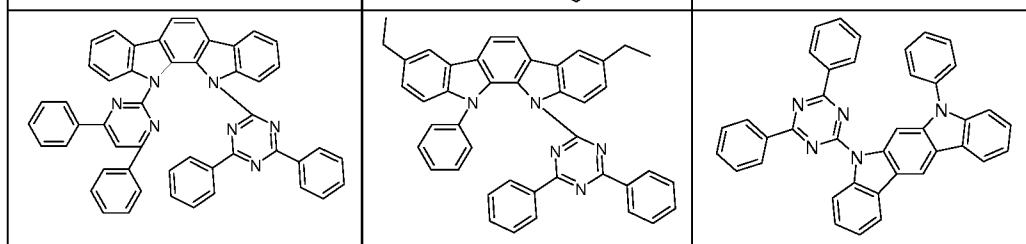
5



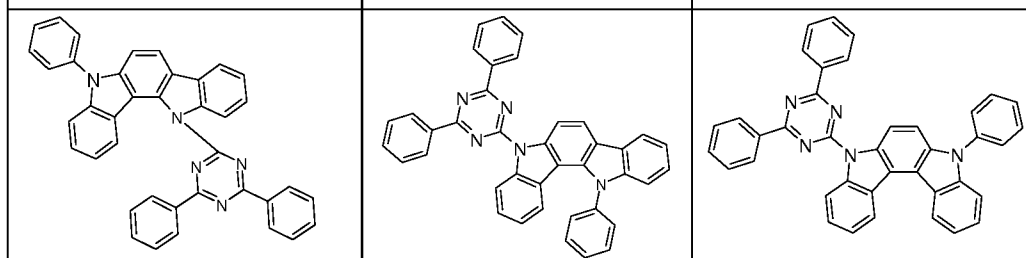
10



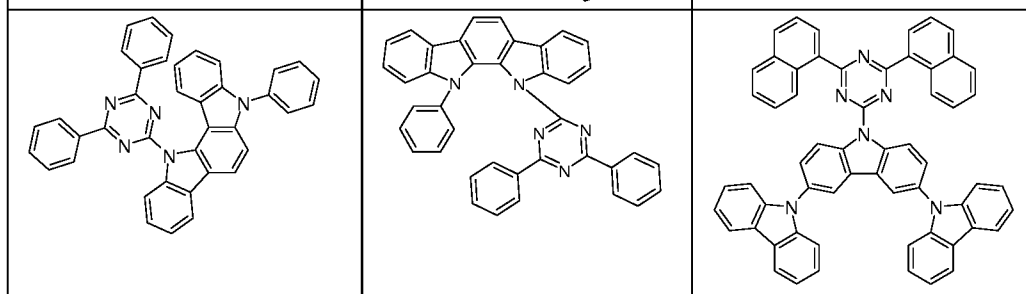
15



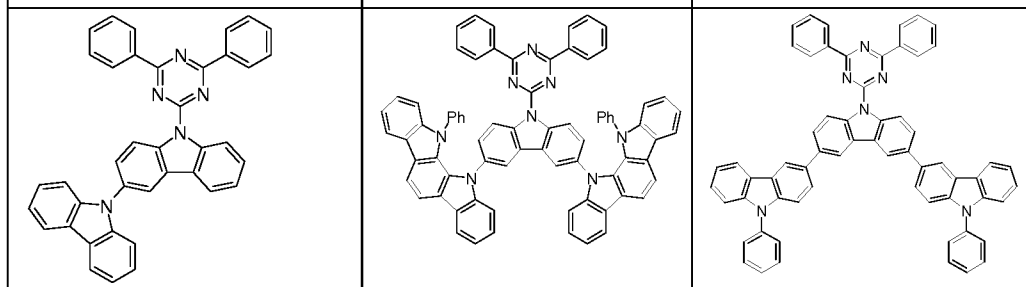
20



25



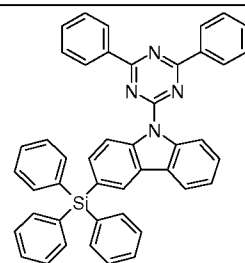
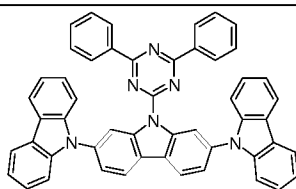
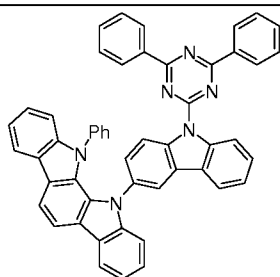
30



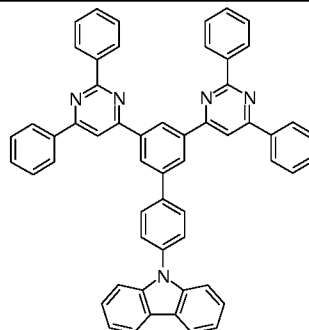
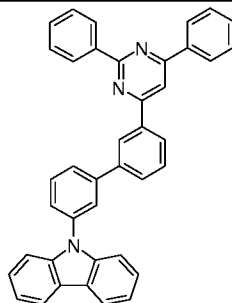
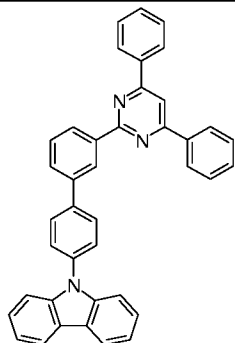
35

- 136 -

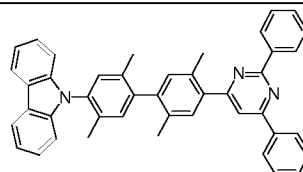
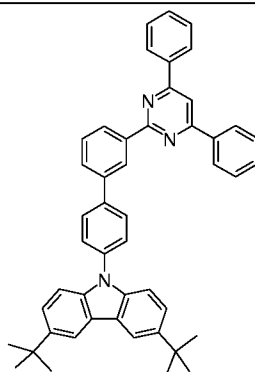
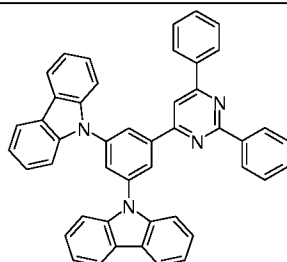
5



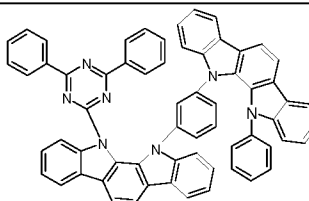
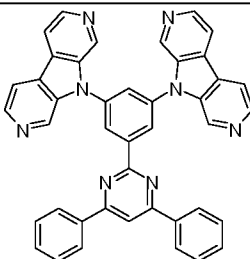
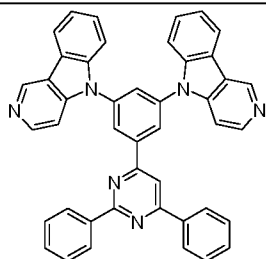
10



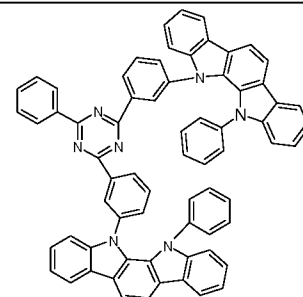
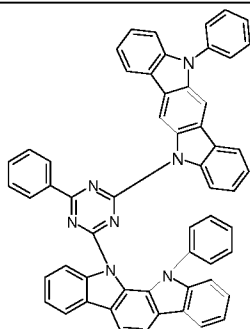
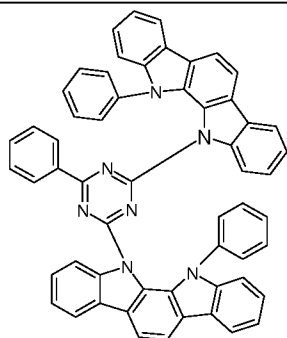
15



20



25

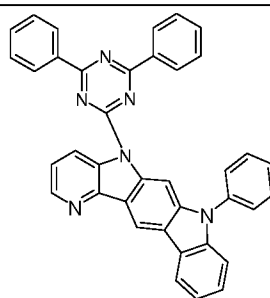
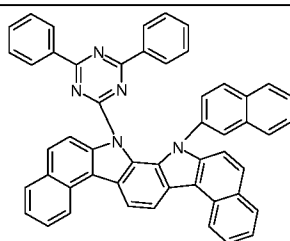
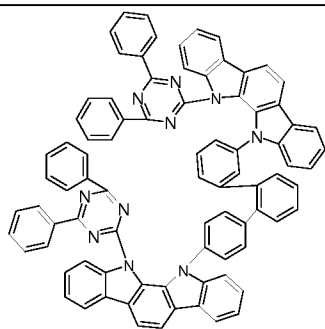


30

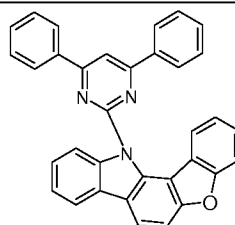
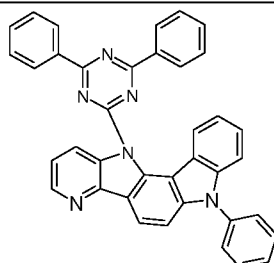
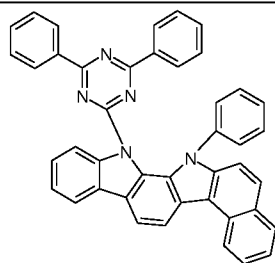
35

- 137 -

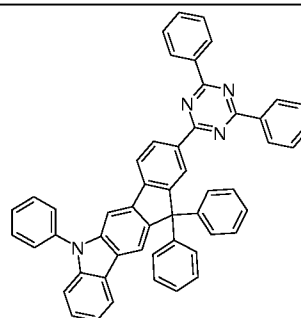
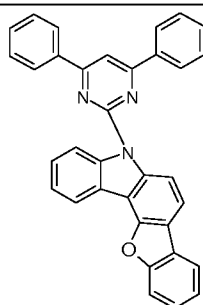
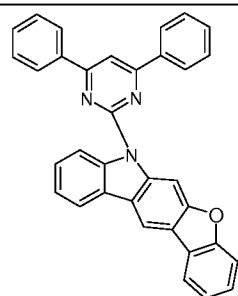
5



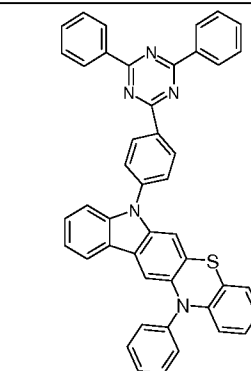
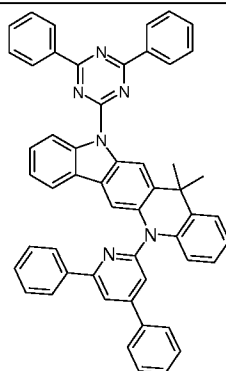
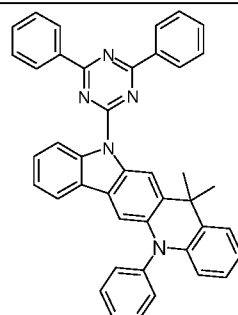
10



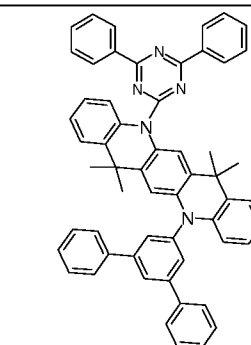
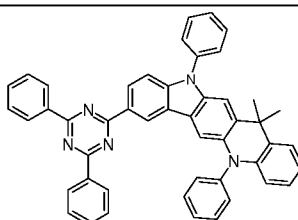
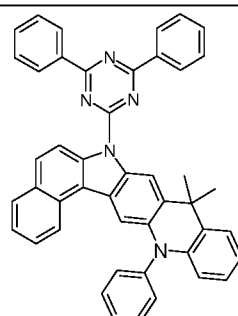
15



20



25

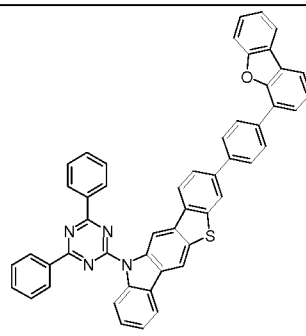
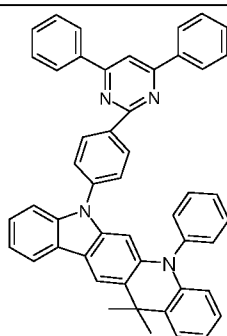
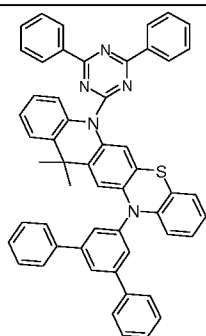


30

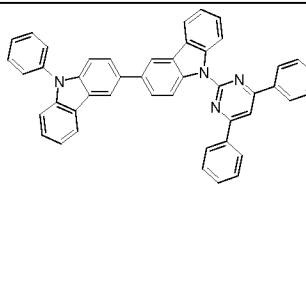
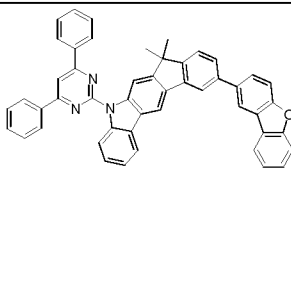
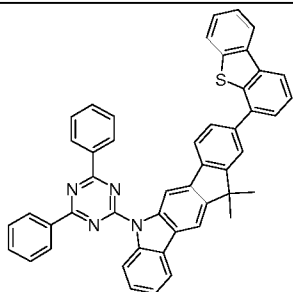
35

- 138 -

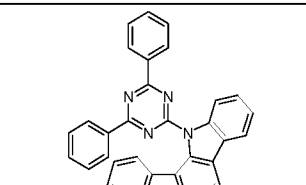
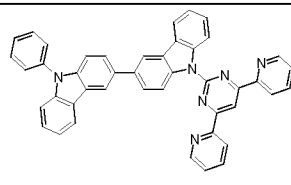
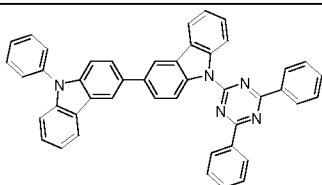
5



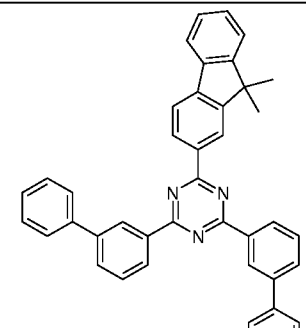
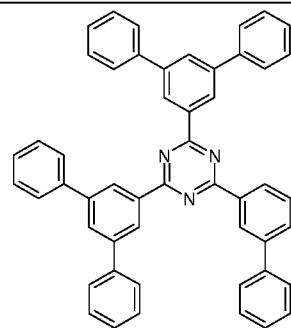
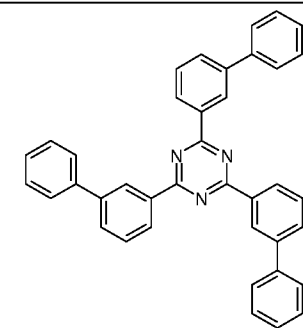
10



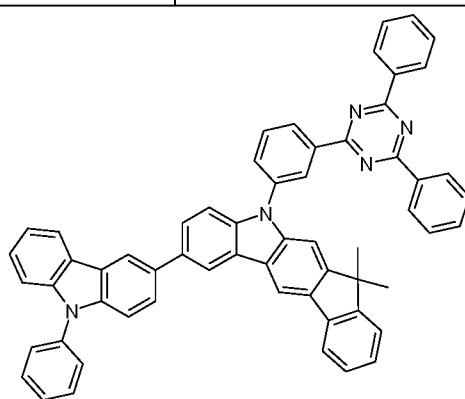
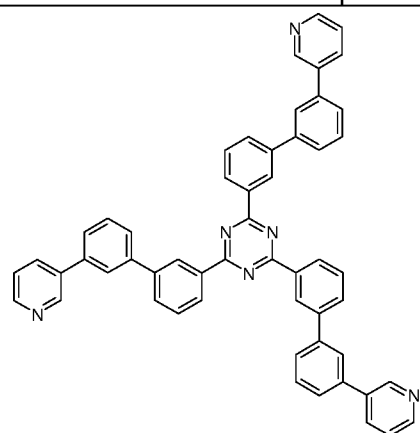
15



20



25

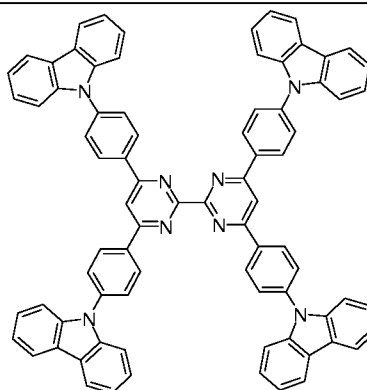
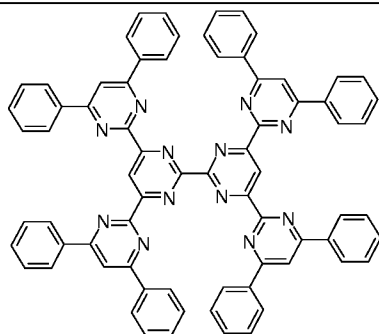


30

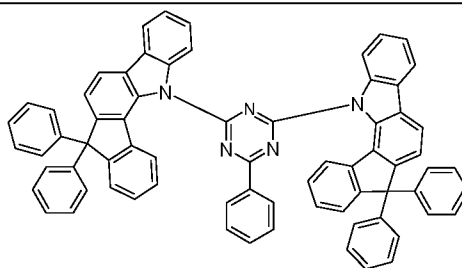
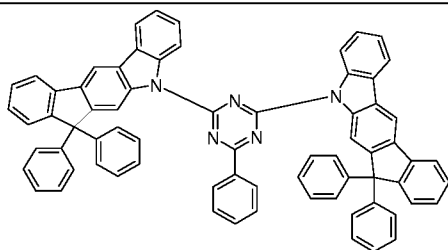
35

- 139 -

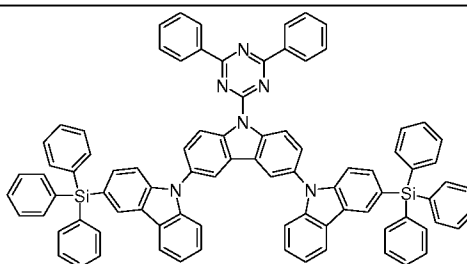
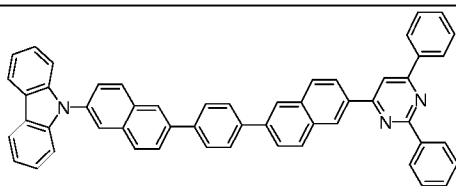
5



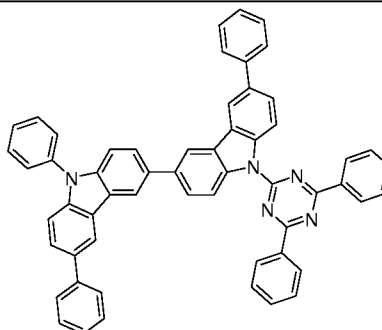
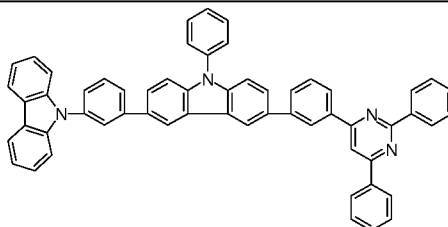
10



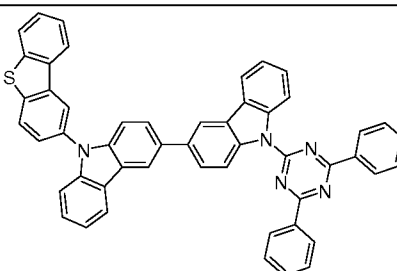
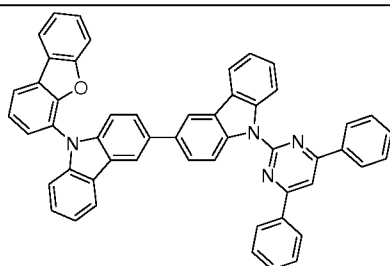
15



20



25

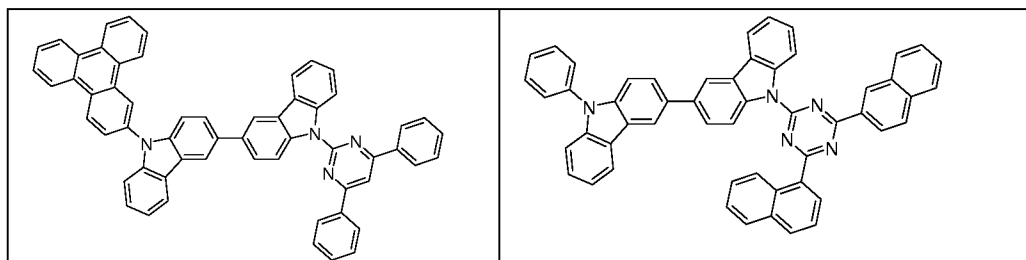


30

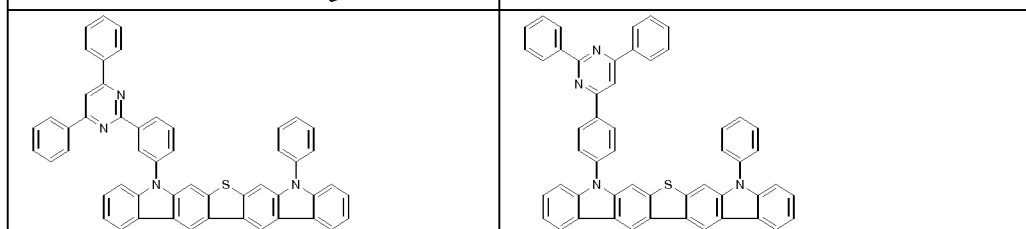
35

- 140 -

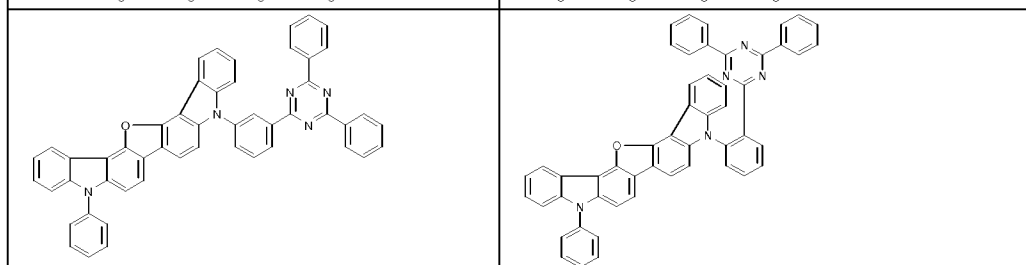
5



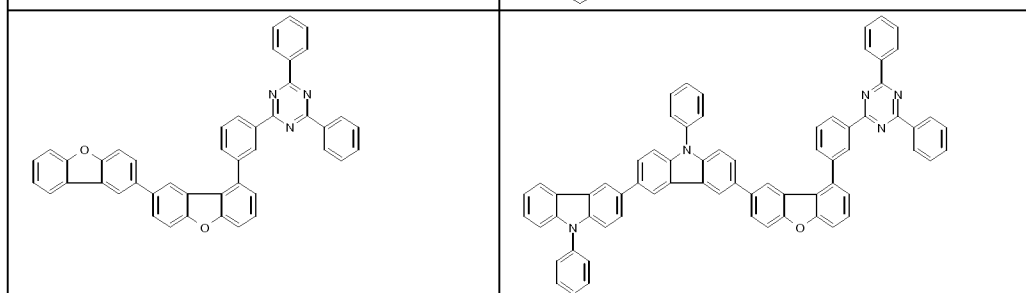
10



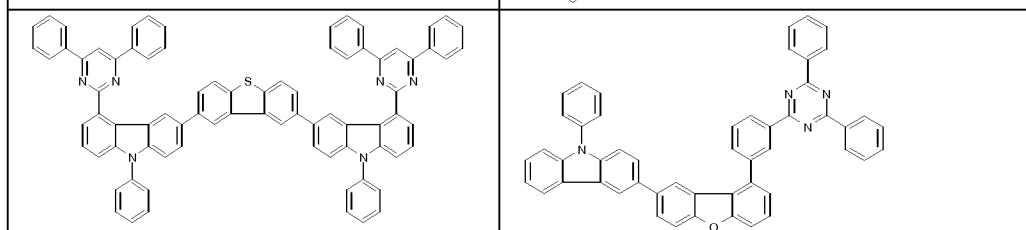
15



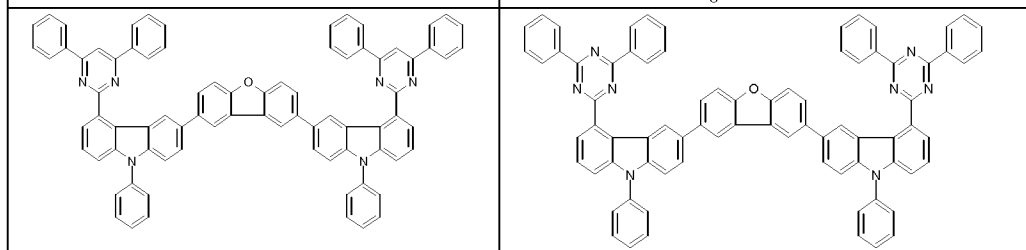
20



25



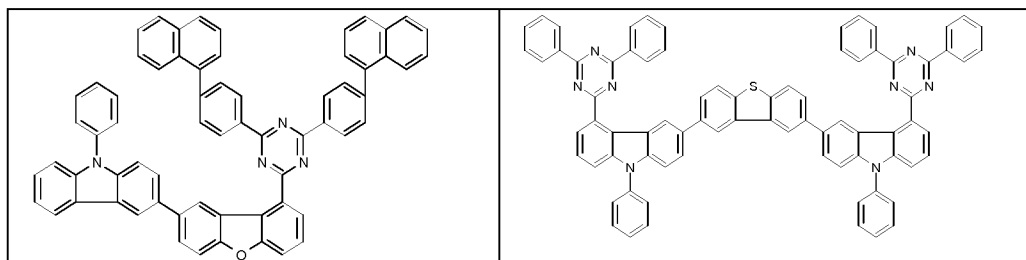
30



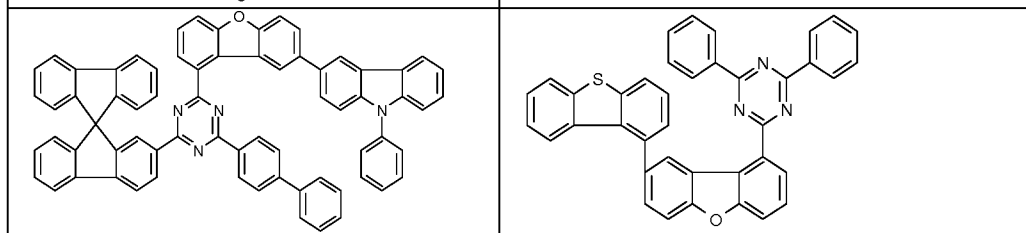
35

- 141 -

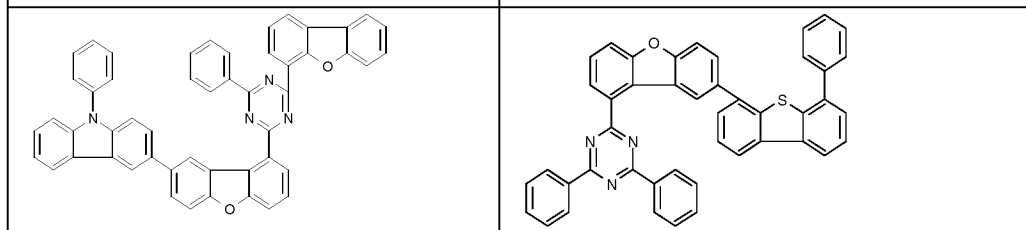
5



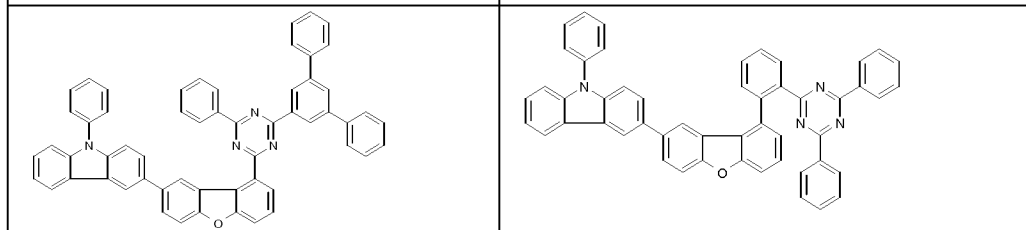
10



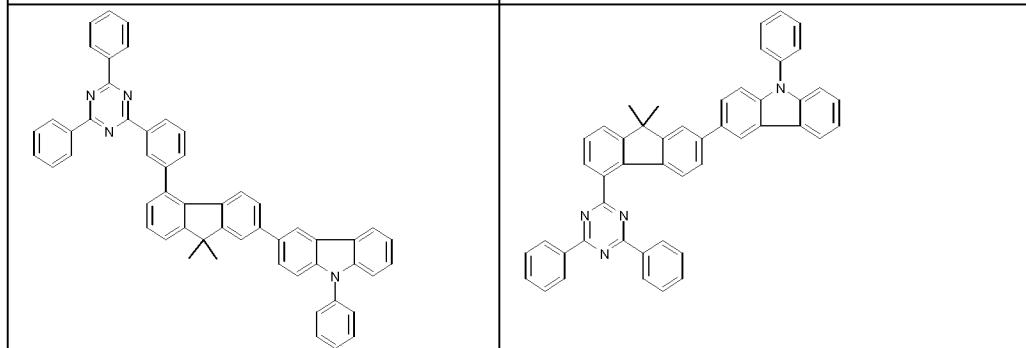
15



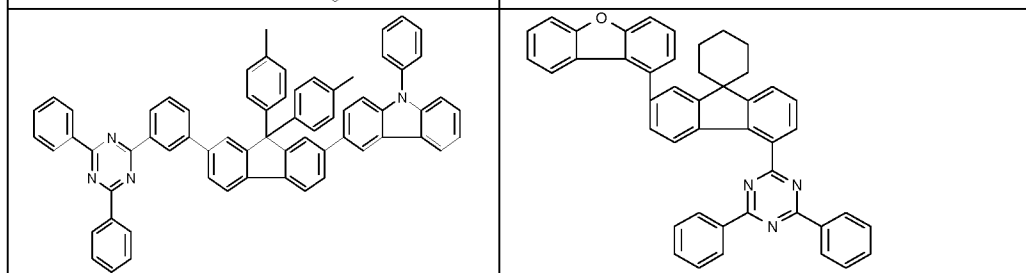
20



25



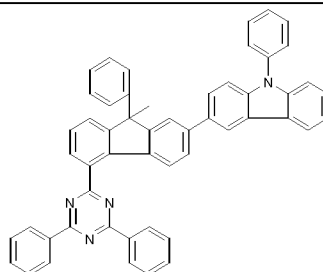
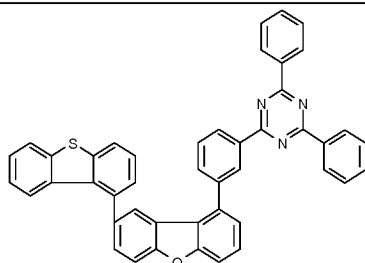
30



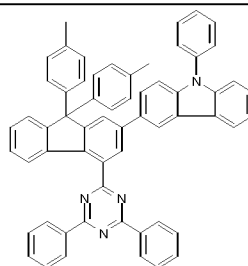
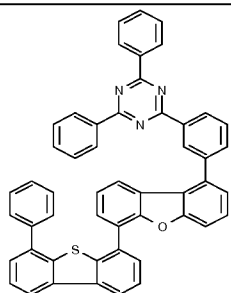
35

- 142 -

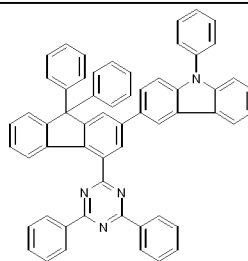
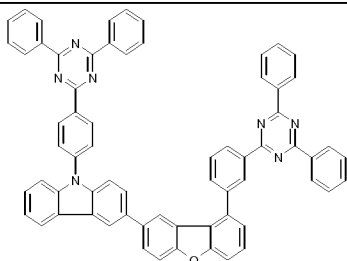
5



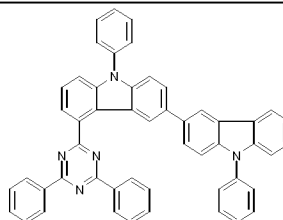
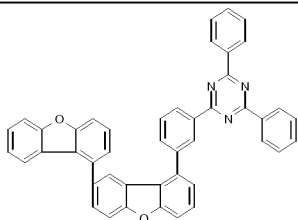
10



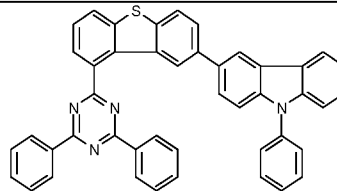
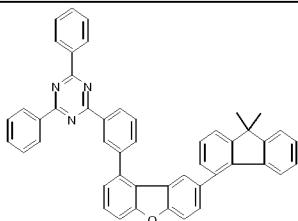
15



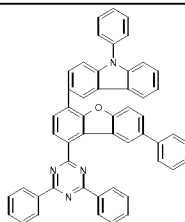
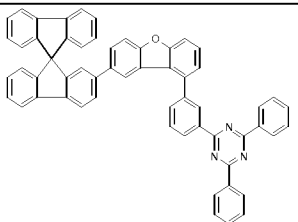
20



25



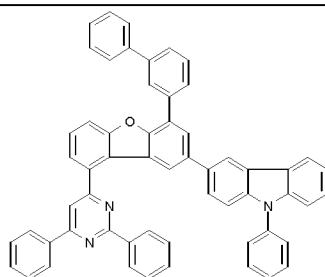
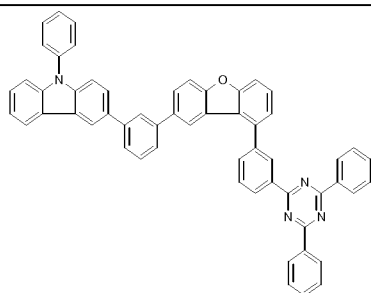
30



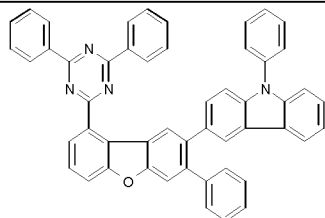
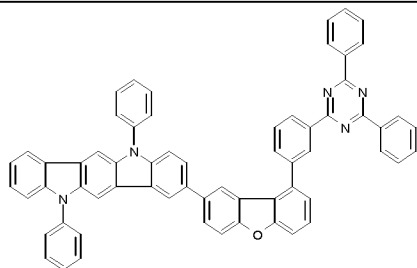
35

- 143 -

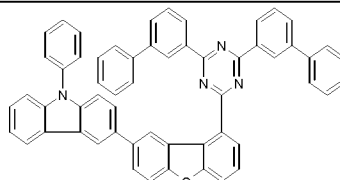
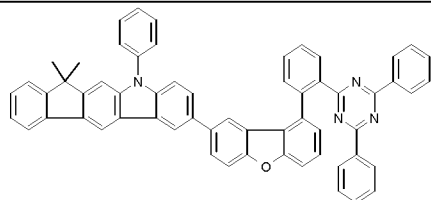
5



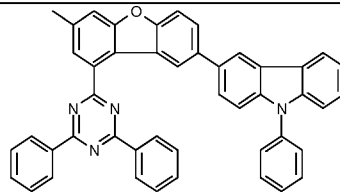
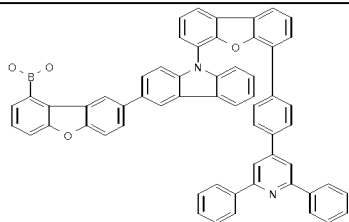
10



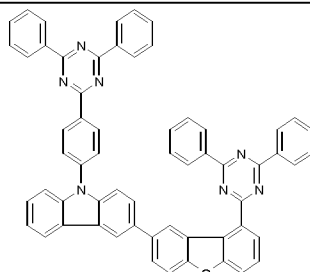
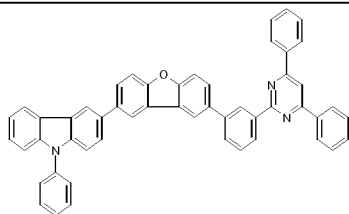
15



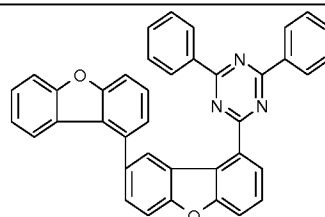
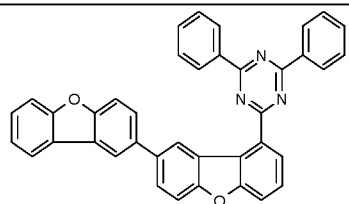
20



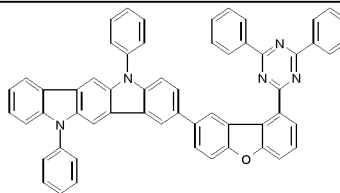
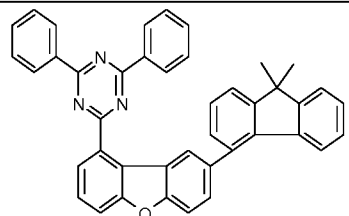
25



30



35



- 144 -

5

10

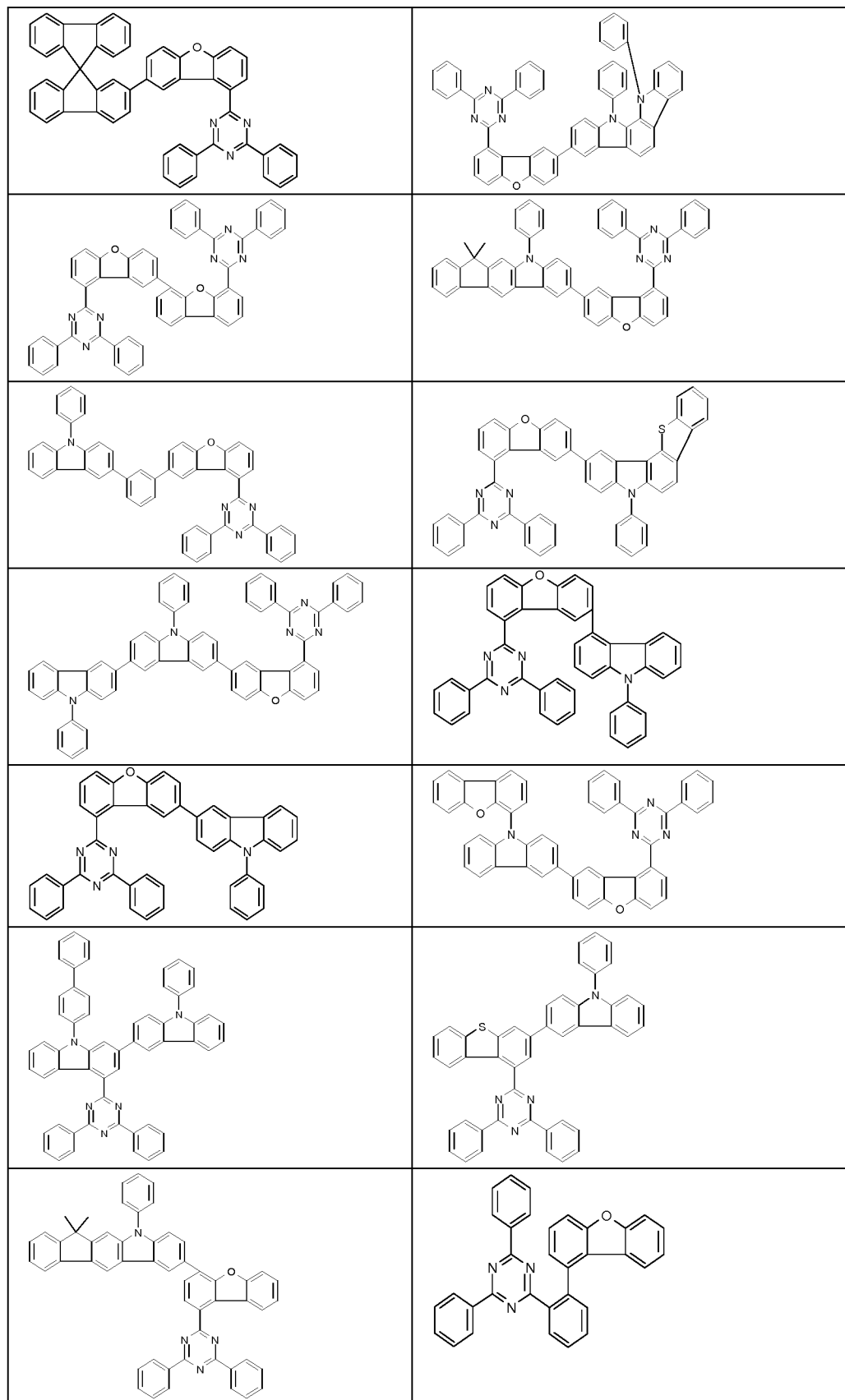
15

20

25

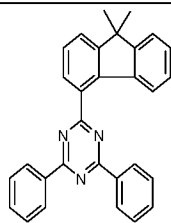
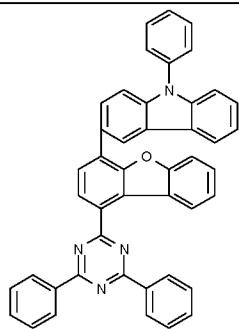
30

35

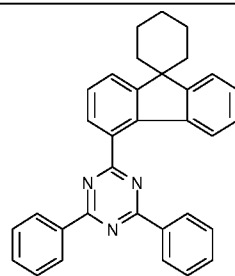
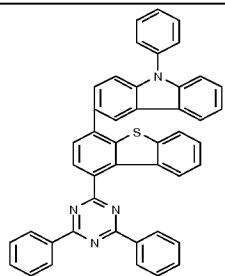


- 145 -

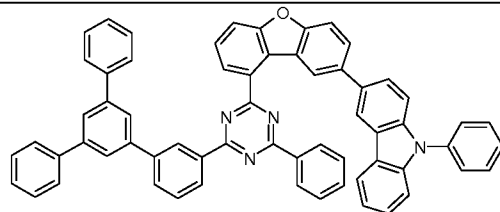
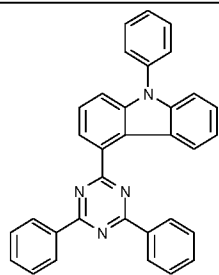
5



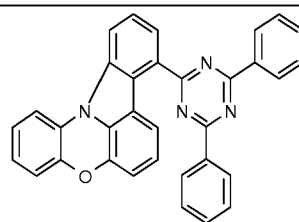
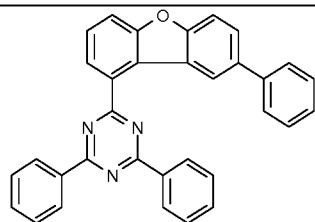
10



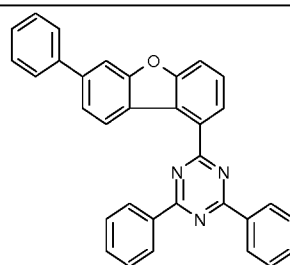
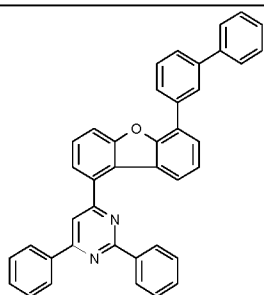
15



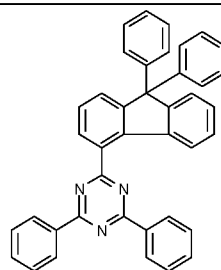
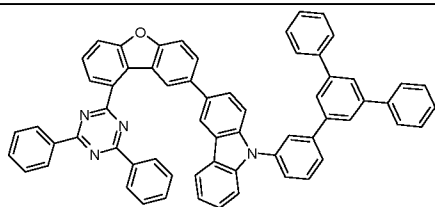
20



25

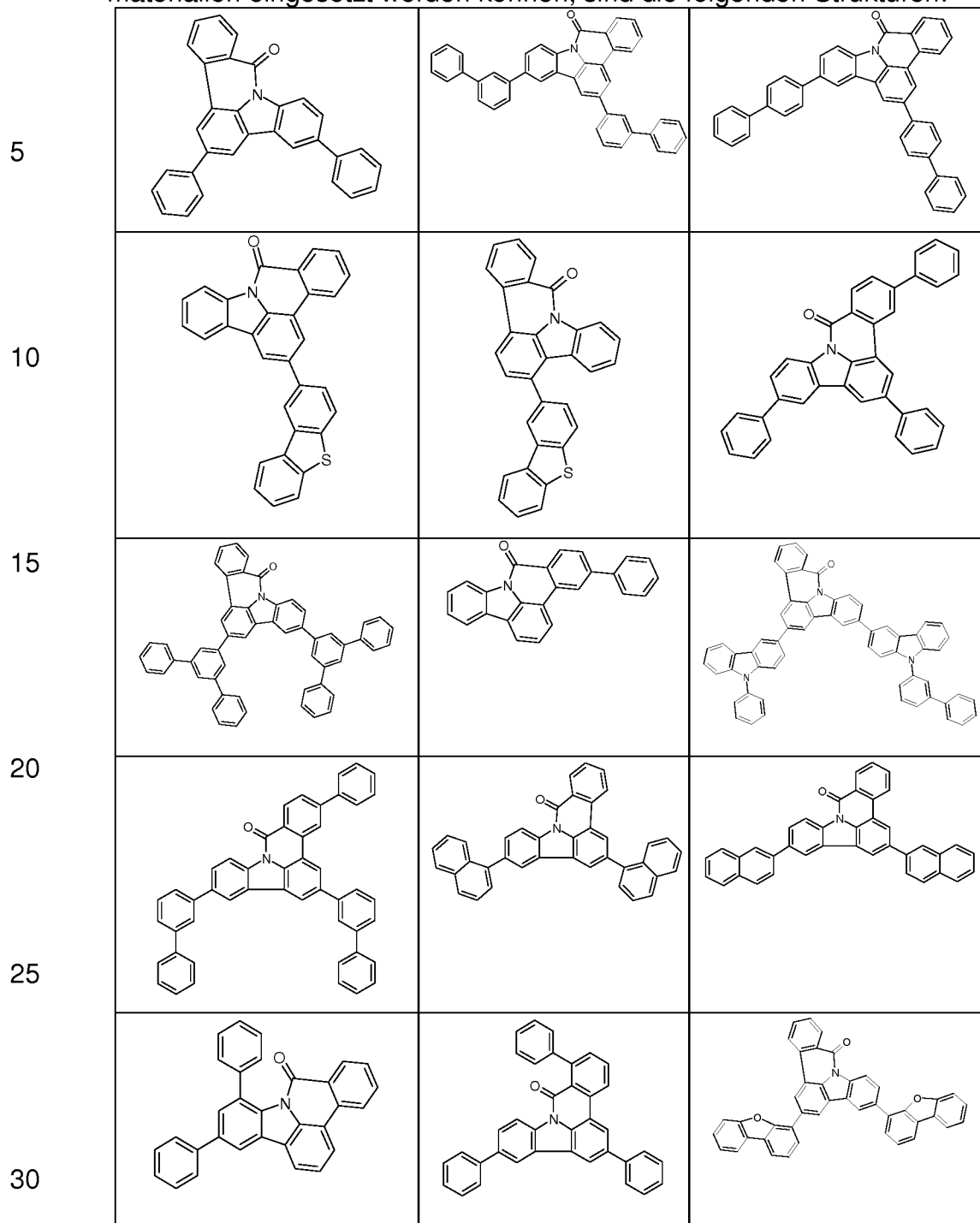


30

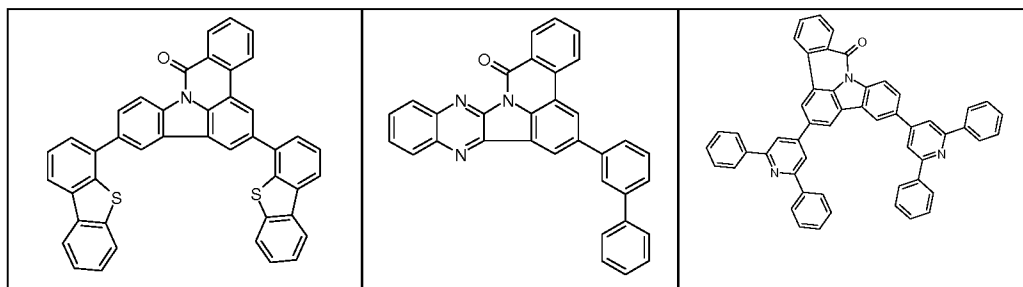


35

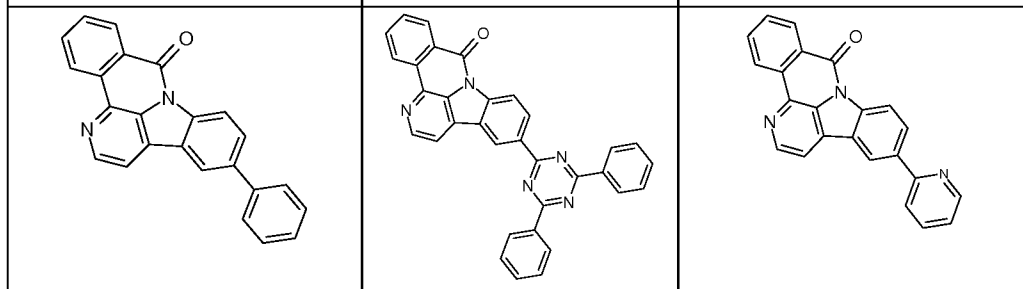
Beispiele für Lactame, welche als elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:



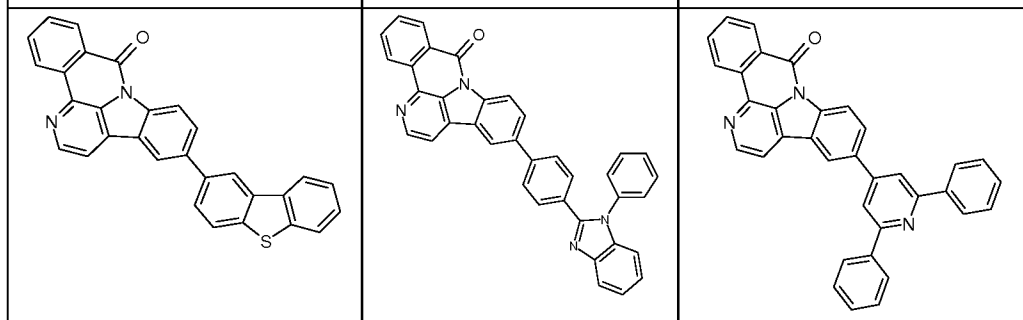
5



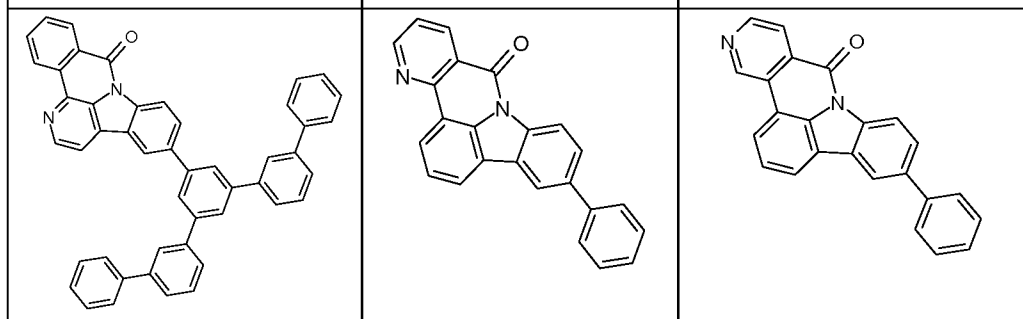
10



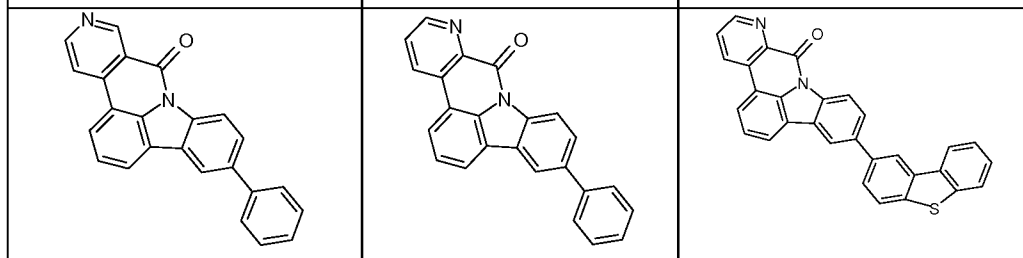
15



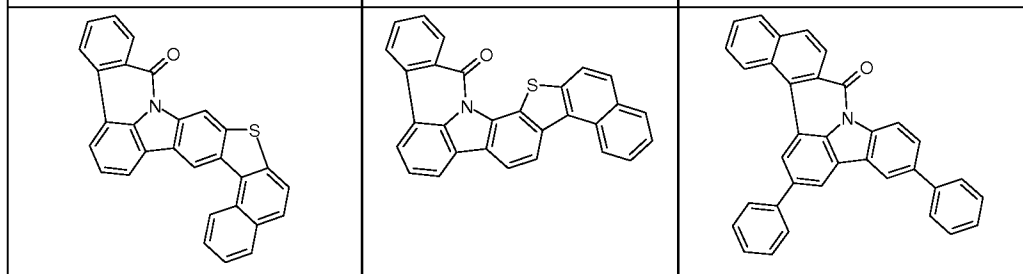
20



25



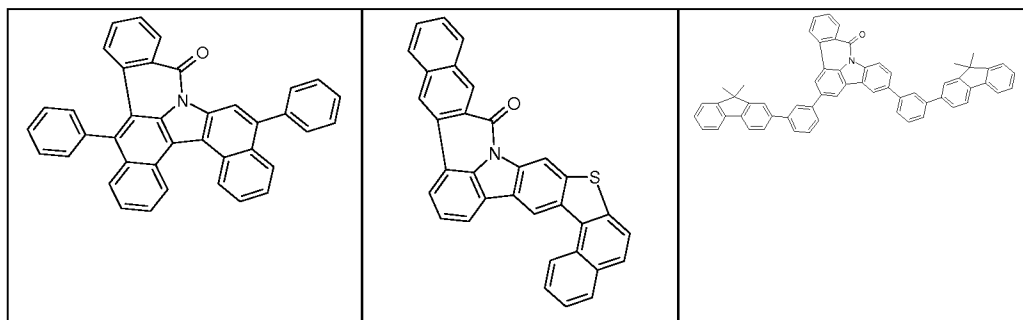
30



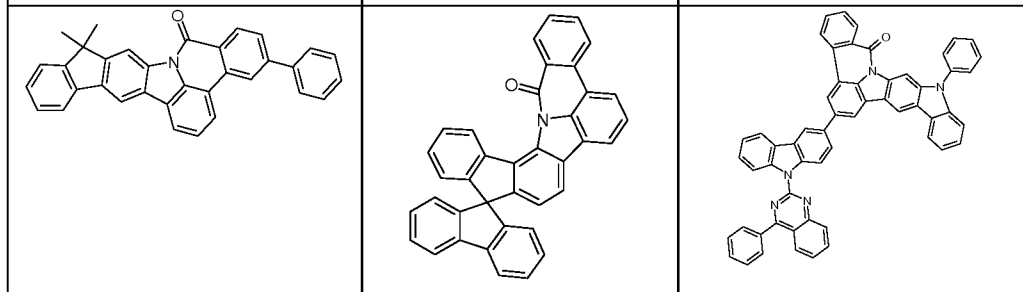
35

- 148 -

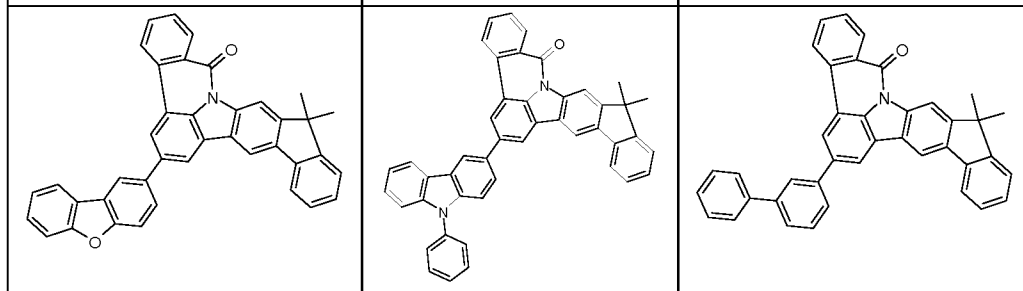
5



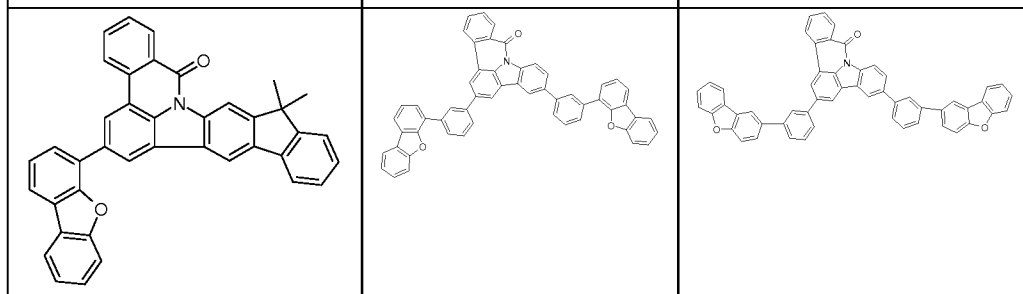
10



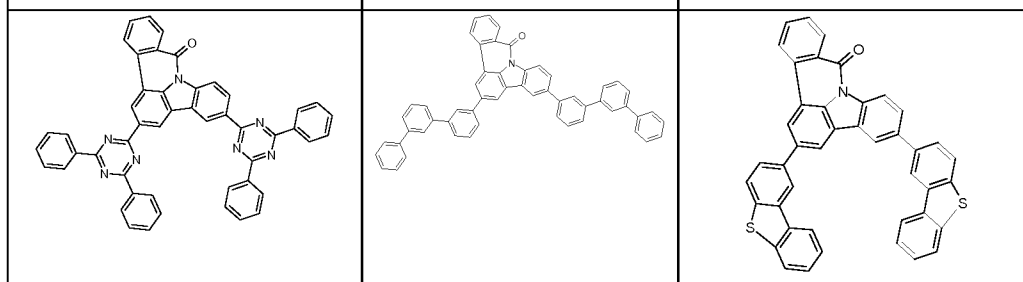
15



20



25

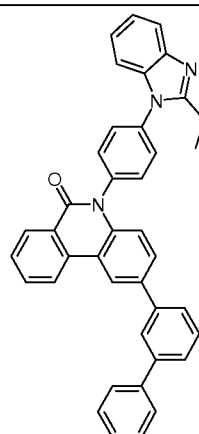
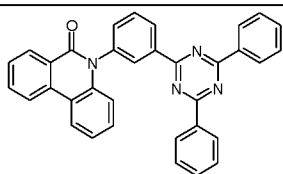
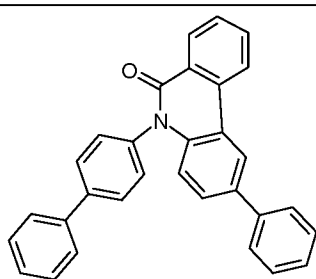


30

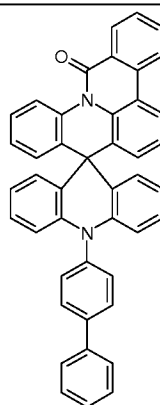
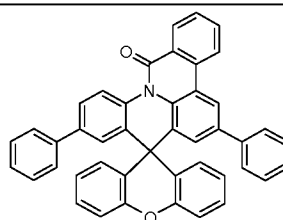
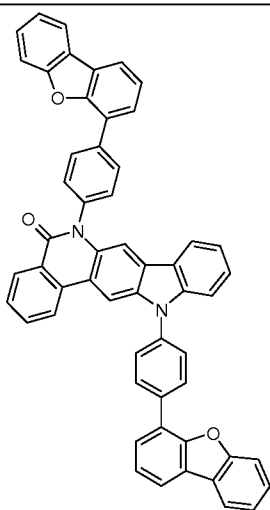
35

- 149 -

5

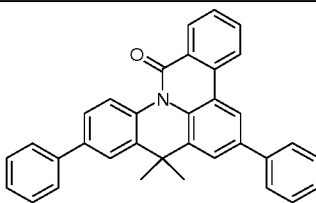


10



15

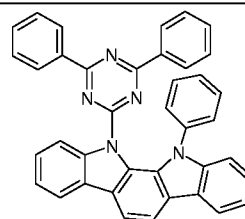
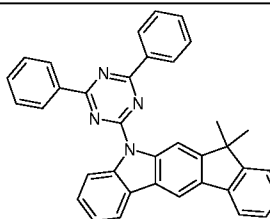
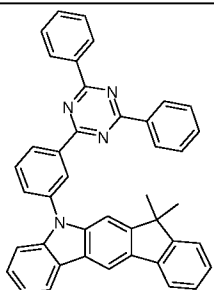
20



25

Beispiele für Indolo- und Indenocarbazolderivate im weitesten Sinn, welche je nach Substitutionsmuster als loch- oder elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:

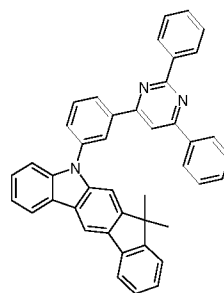
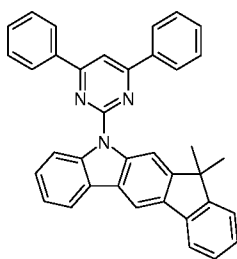
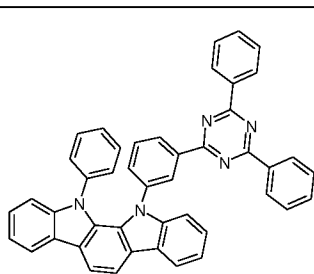
30



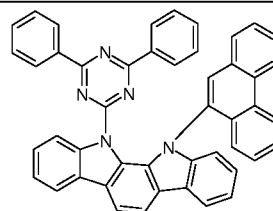
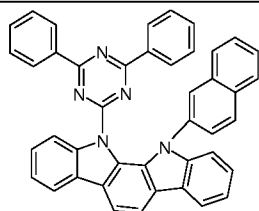
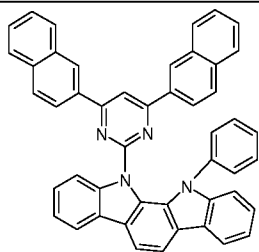
35

- 150 -

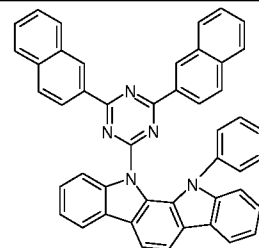
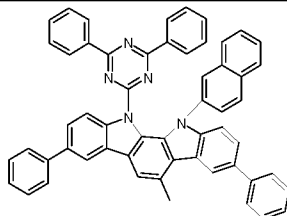
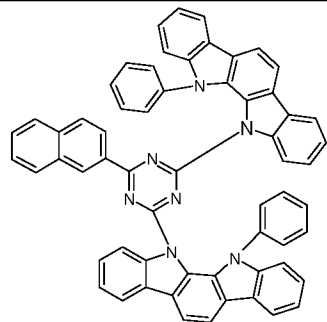
5



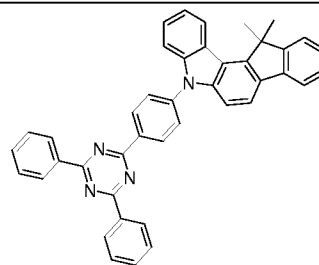
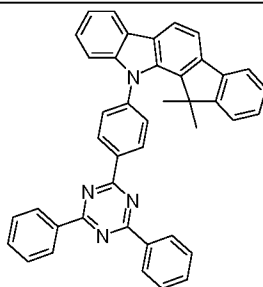
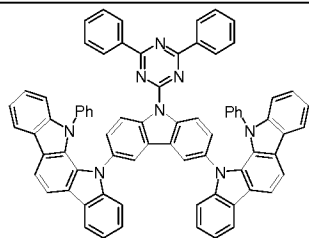
10



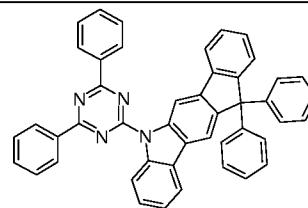
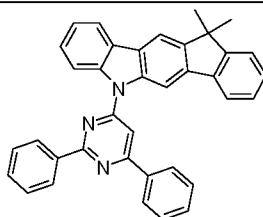
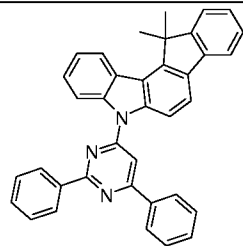
15



20



25

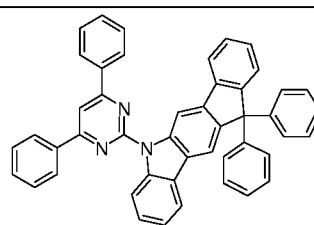
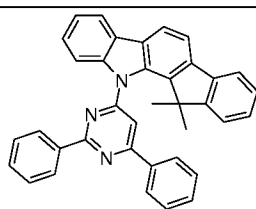
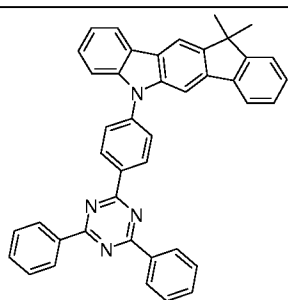


30

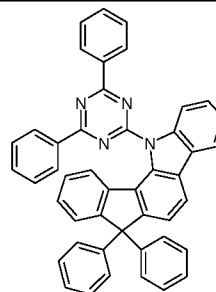
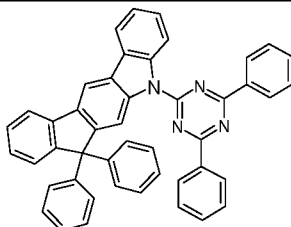
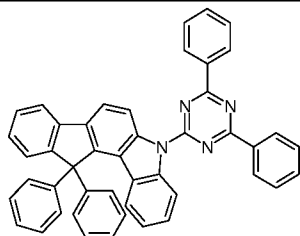
35

- 151 -

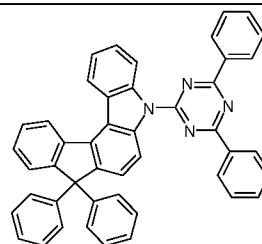
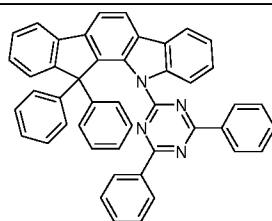
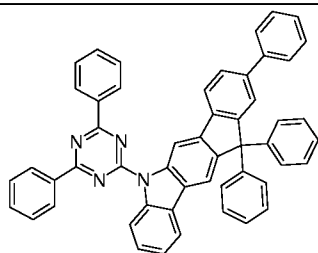
5



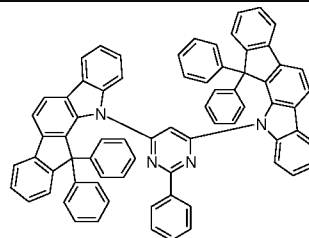
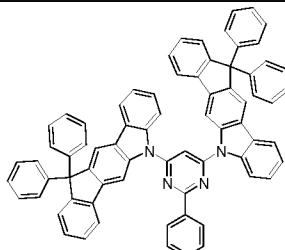
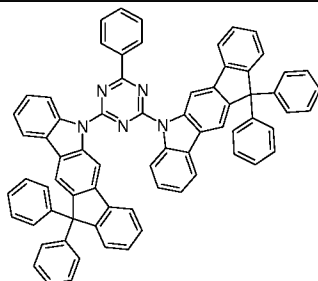
10



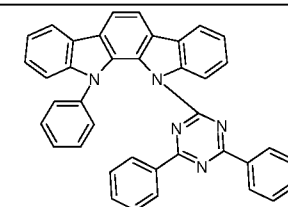
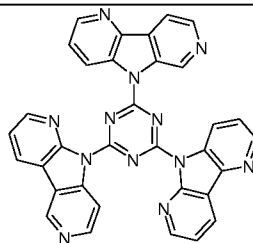
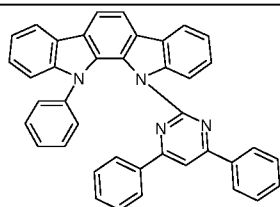
15



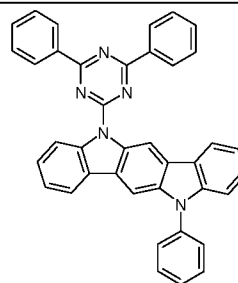
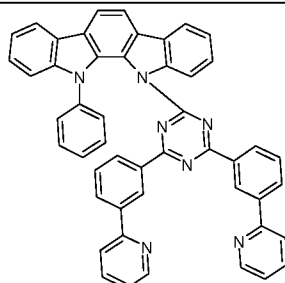
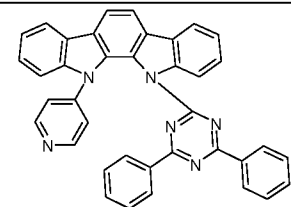
20



25



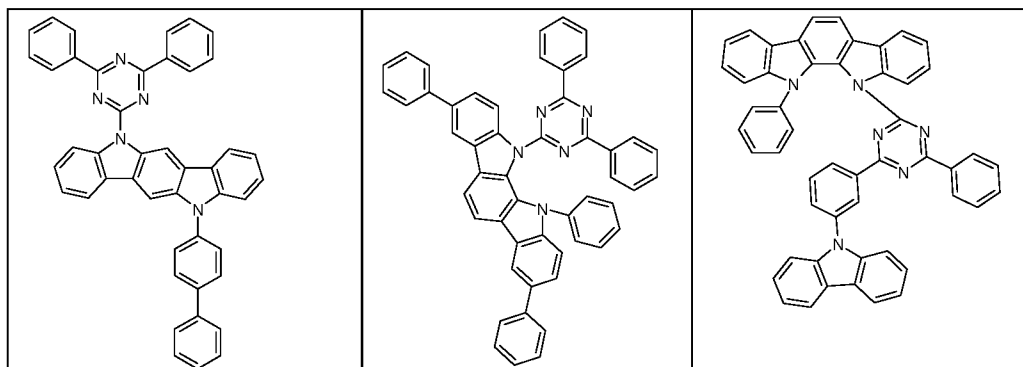
30



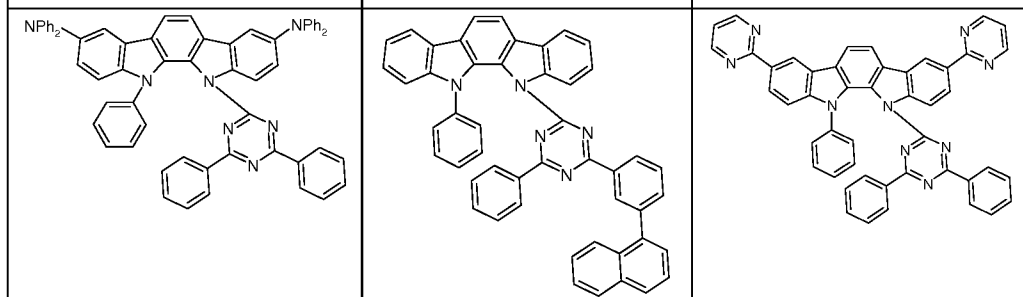
35

- 152 -

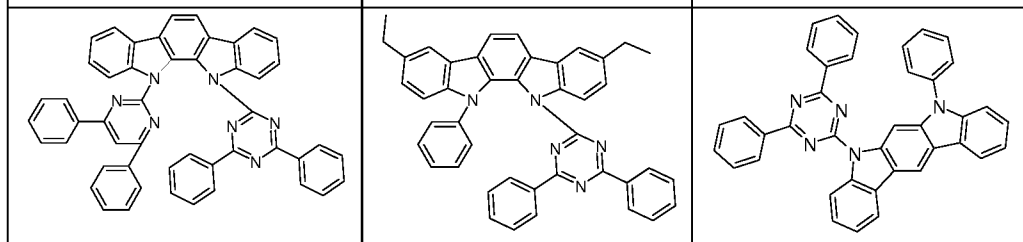
5



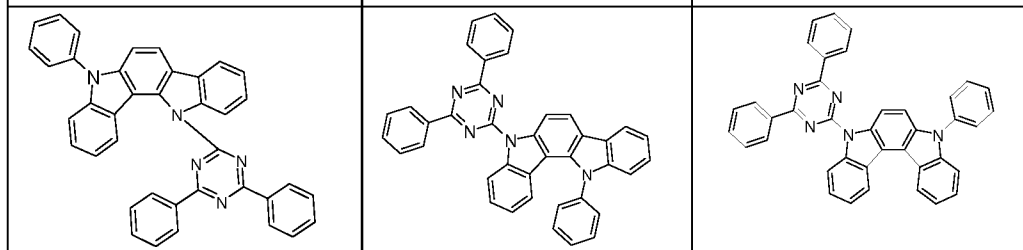
10



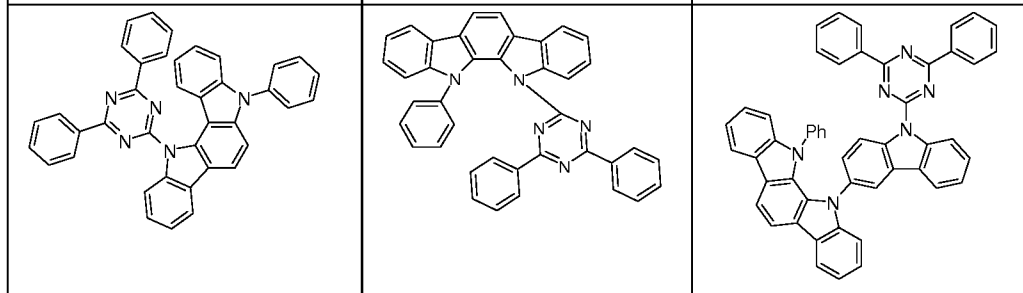
15



20



25

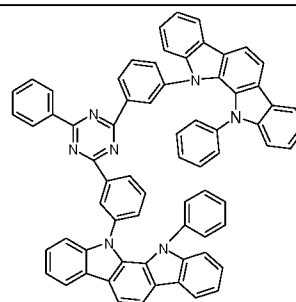
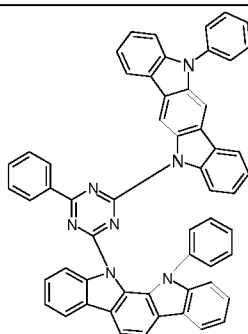
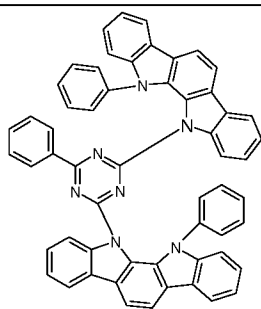


30

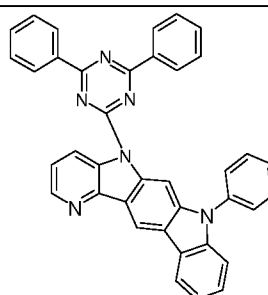
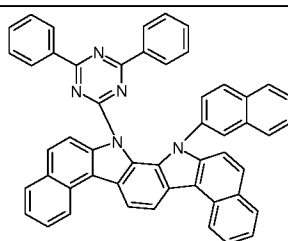
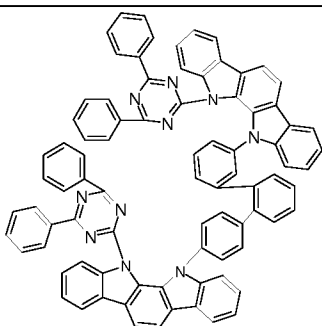
35

- 153 -

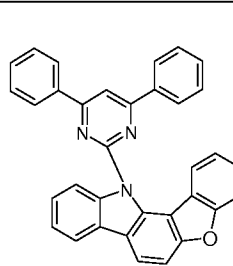
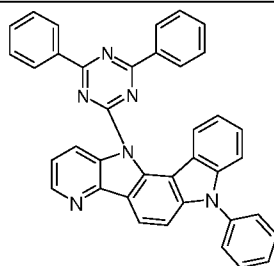
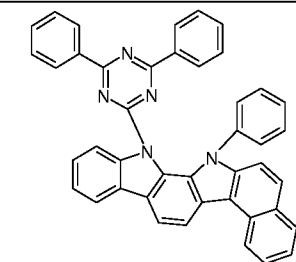
5



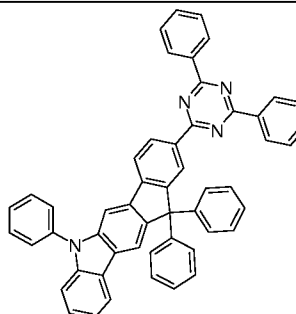
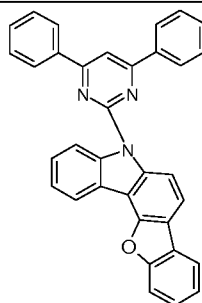
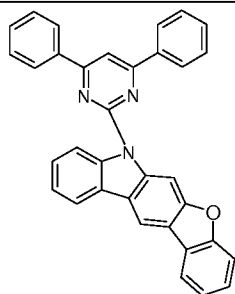
10



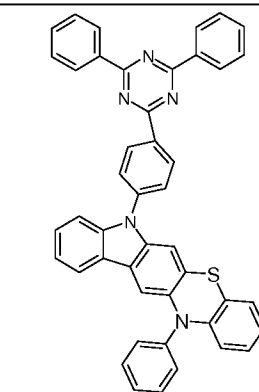
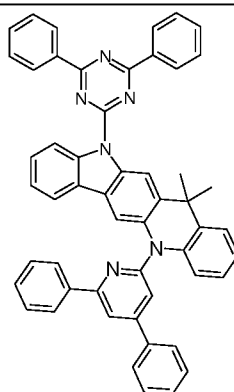
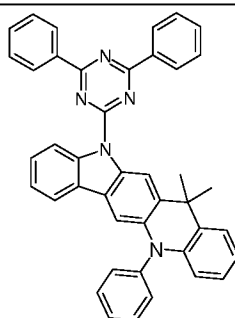
15



20



25

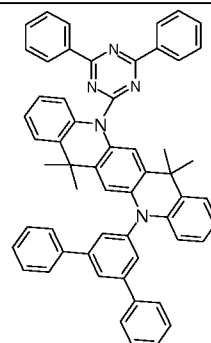
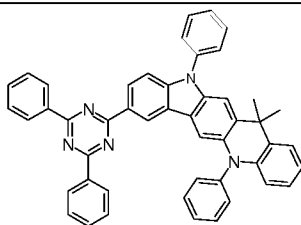
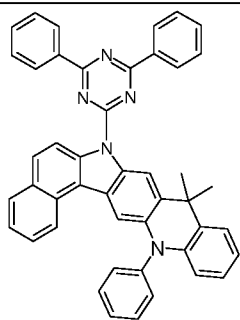


30

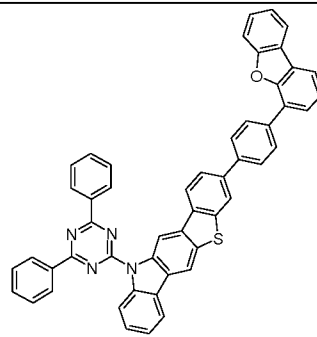
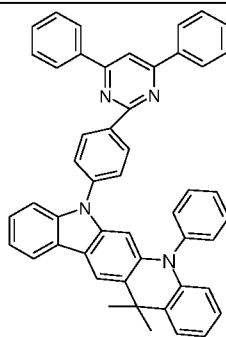
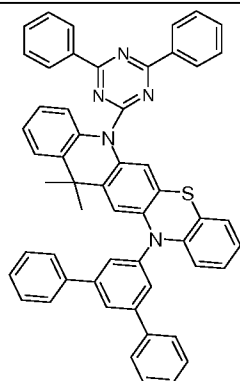
35

- 154 -

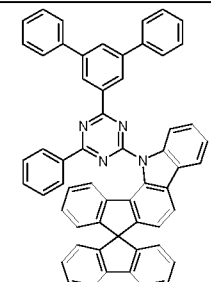
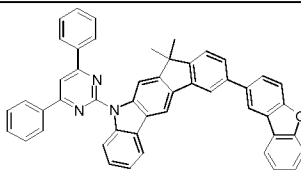
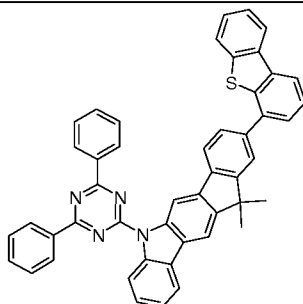
5



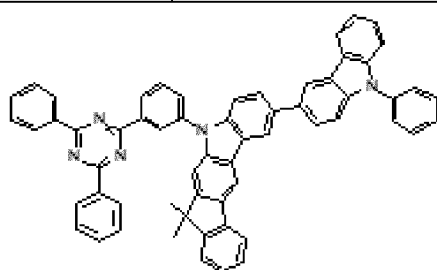
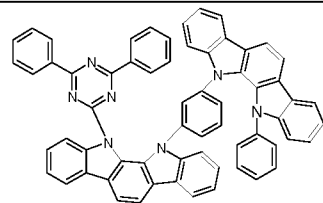
10



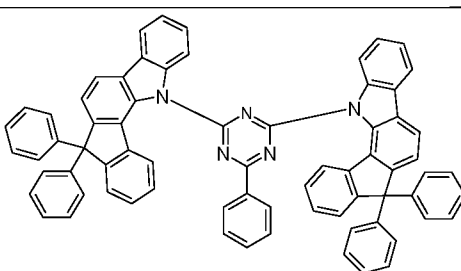
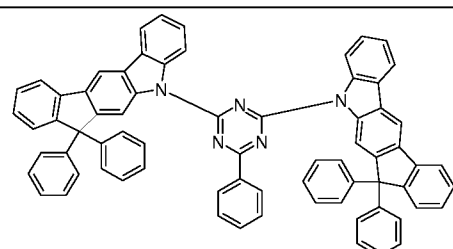
15



20



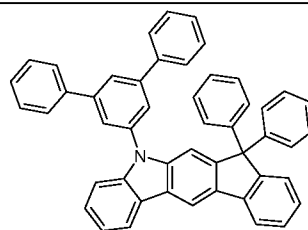
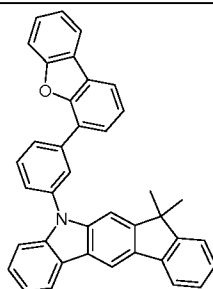
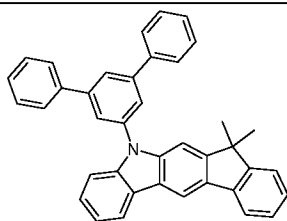
25



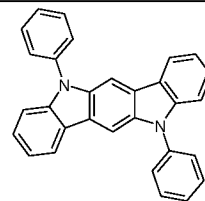
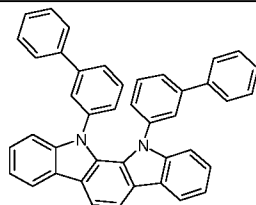
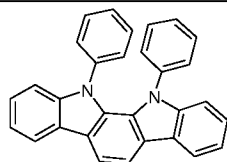
30

35

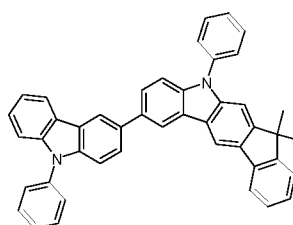
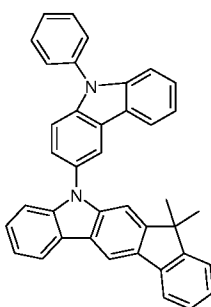
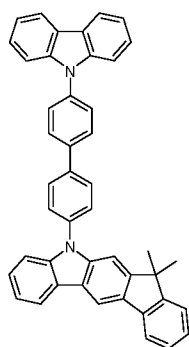
5



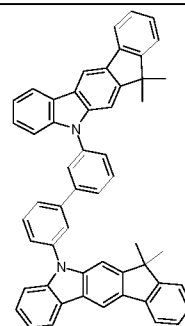
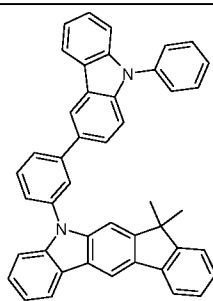
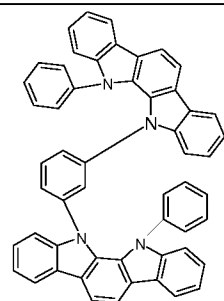
10



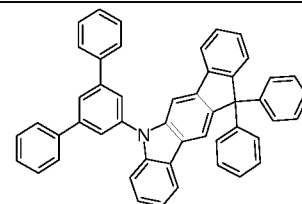
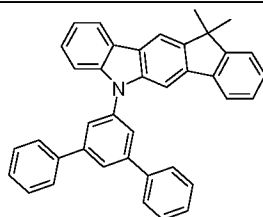
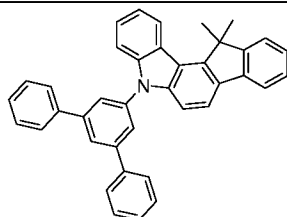
15



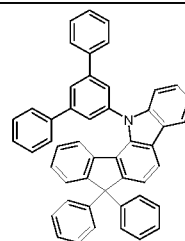
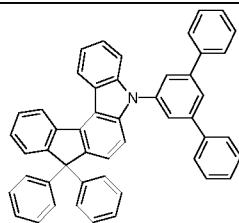
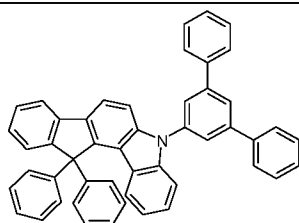
20



25

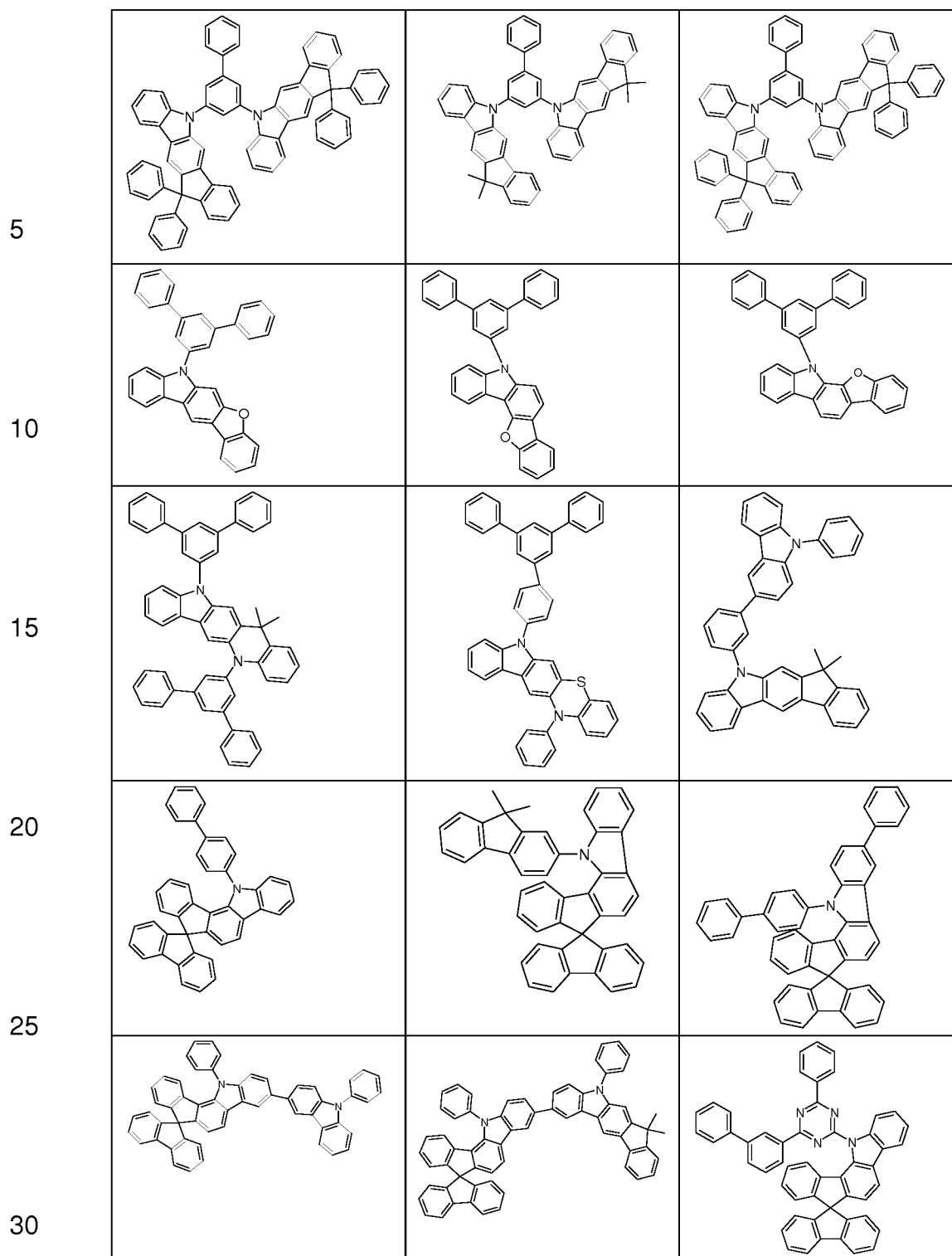


30



35

- 156 -



Beispiele für Carbazolderivate, welche je nach Substitutionsmuster als loch- oder elektronentransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können, sind die folgenden Strukturen:

35

- 157 -

5

10

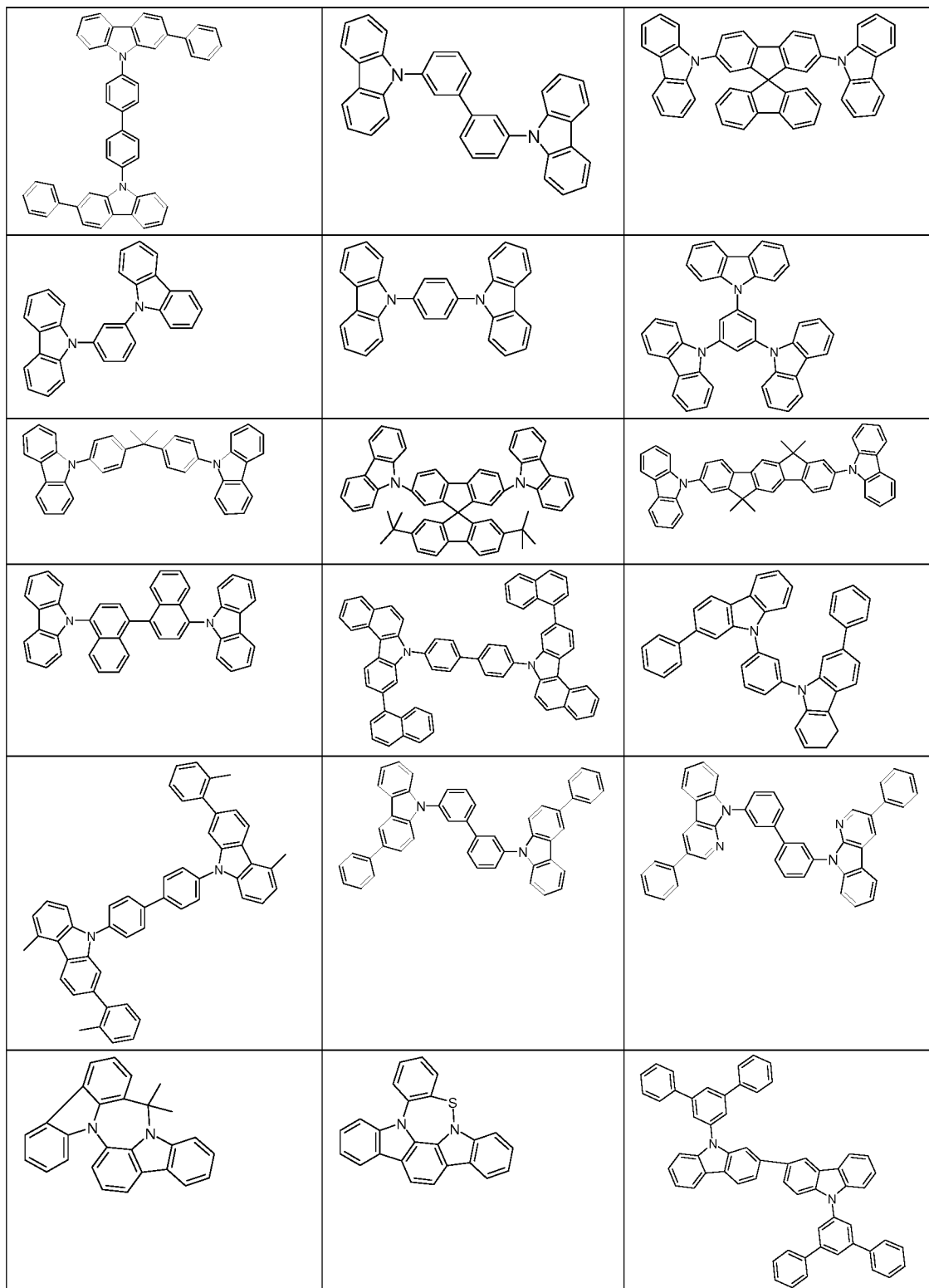
15

20

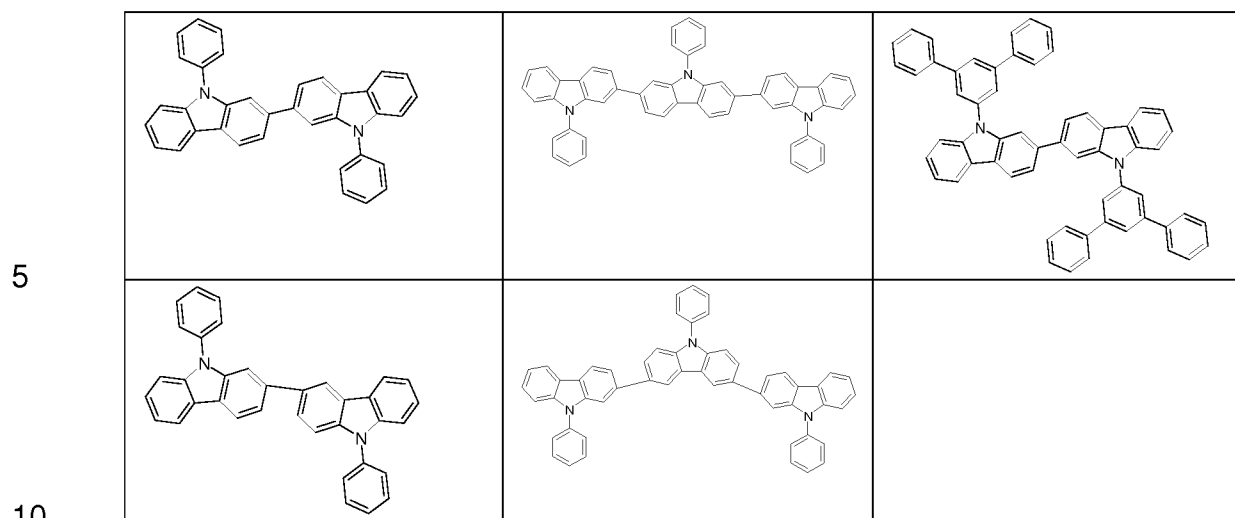
25

30

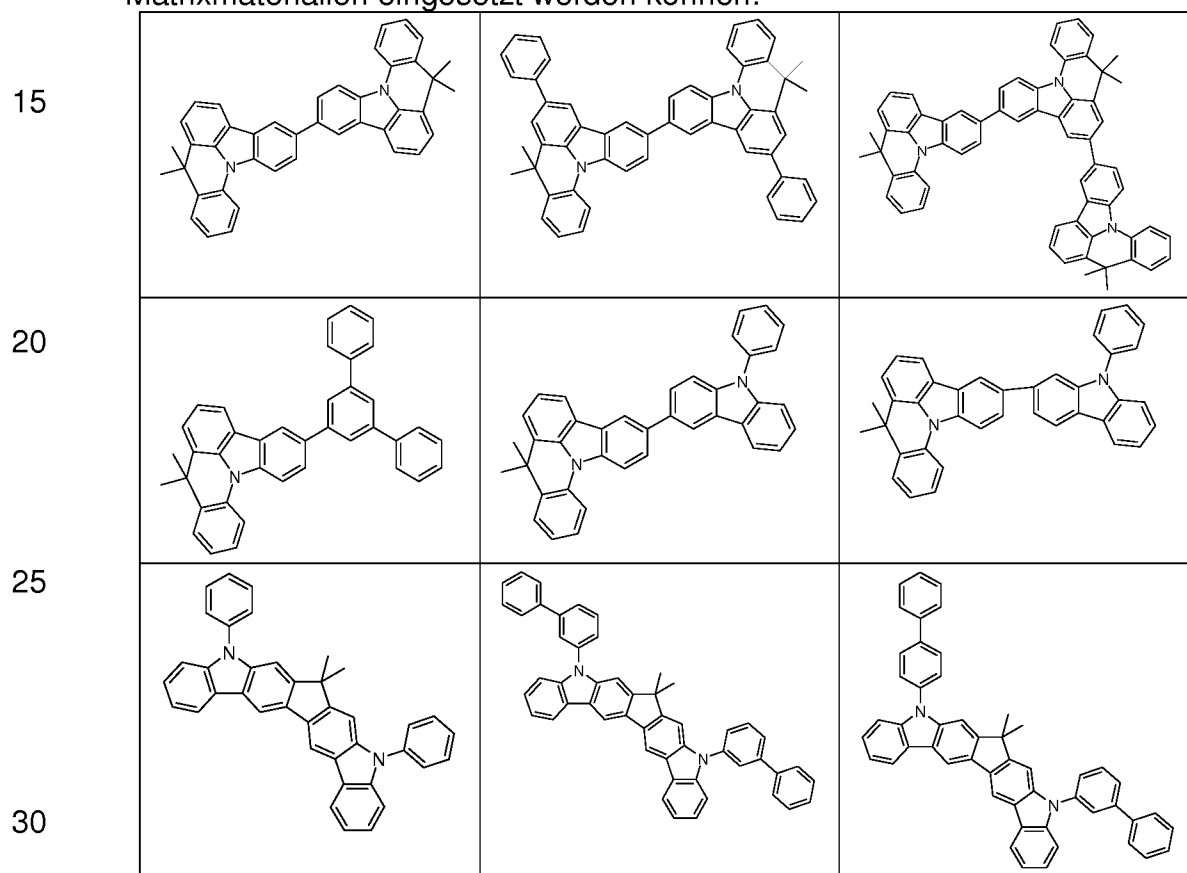
35



- 158 -

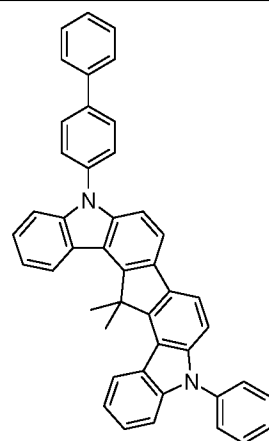
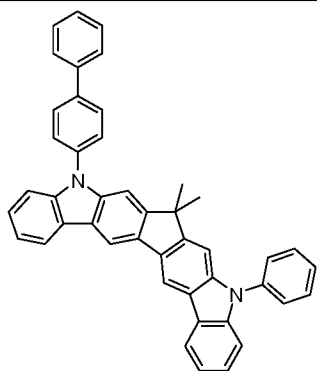
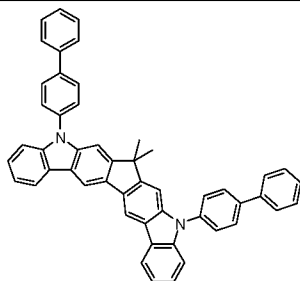


Beispiele für verbrückte Carbazolderivate, welche als lochtransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

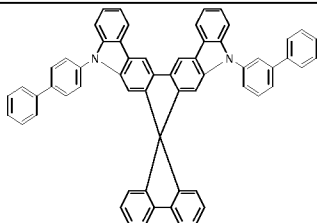
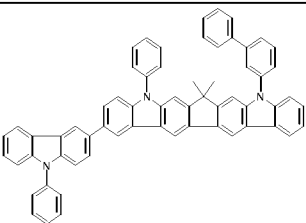
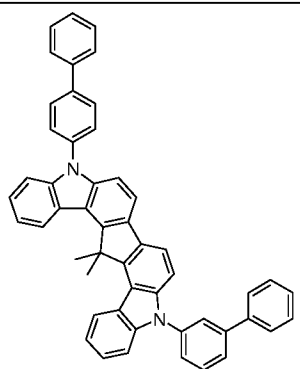


- 159 -

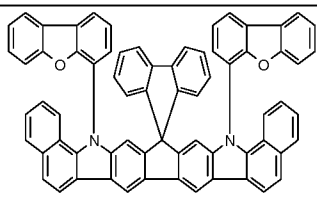
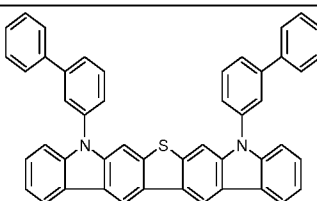
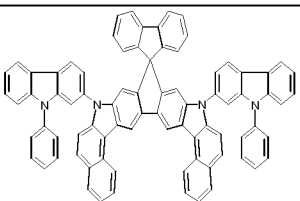
5



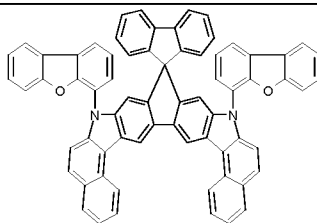
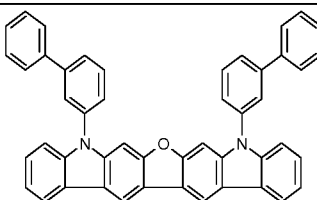
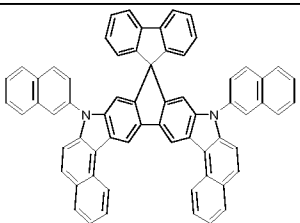
10



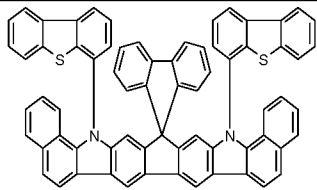
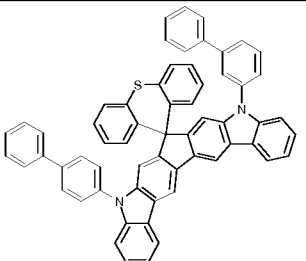
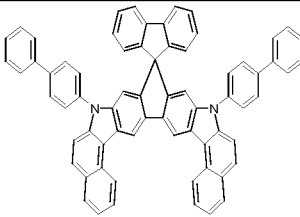
15



20



25

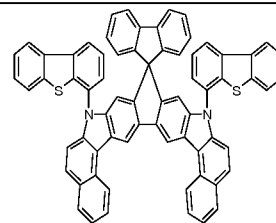
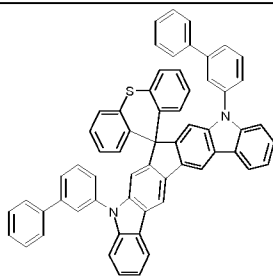
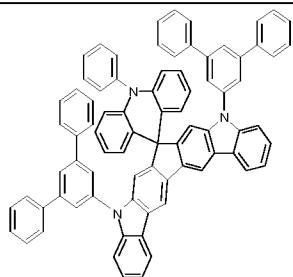


30

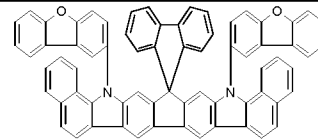
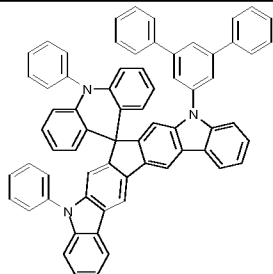
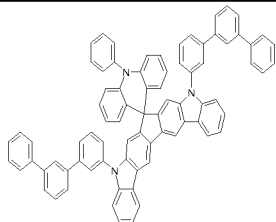
35

- 160 -

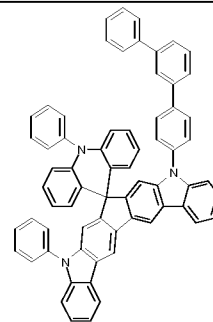
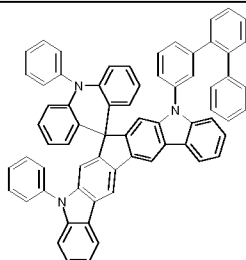
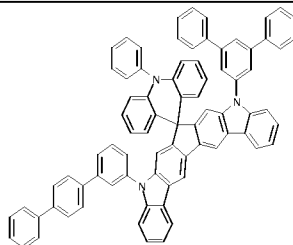
5



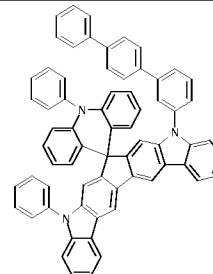
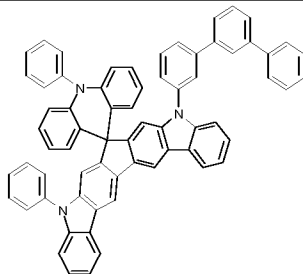
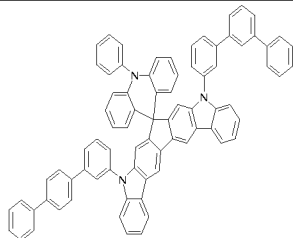
10



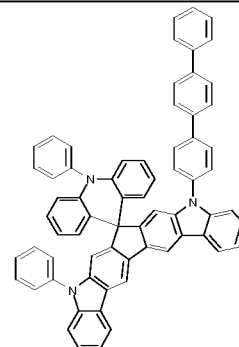
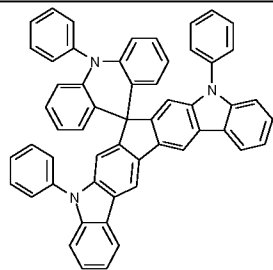
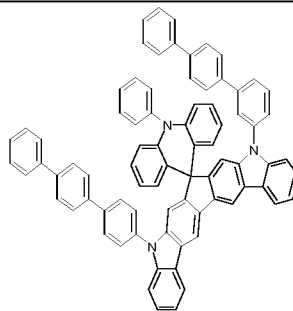
15



20



25



30

35

5

10

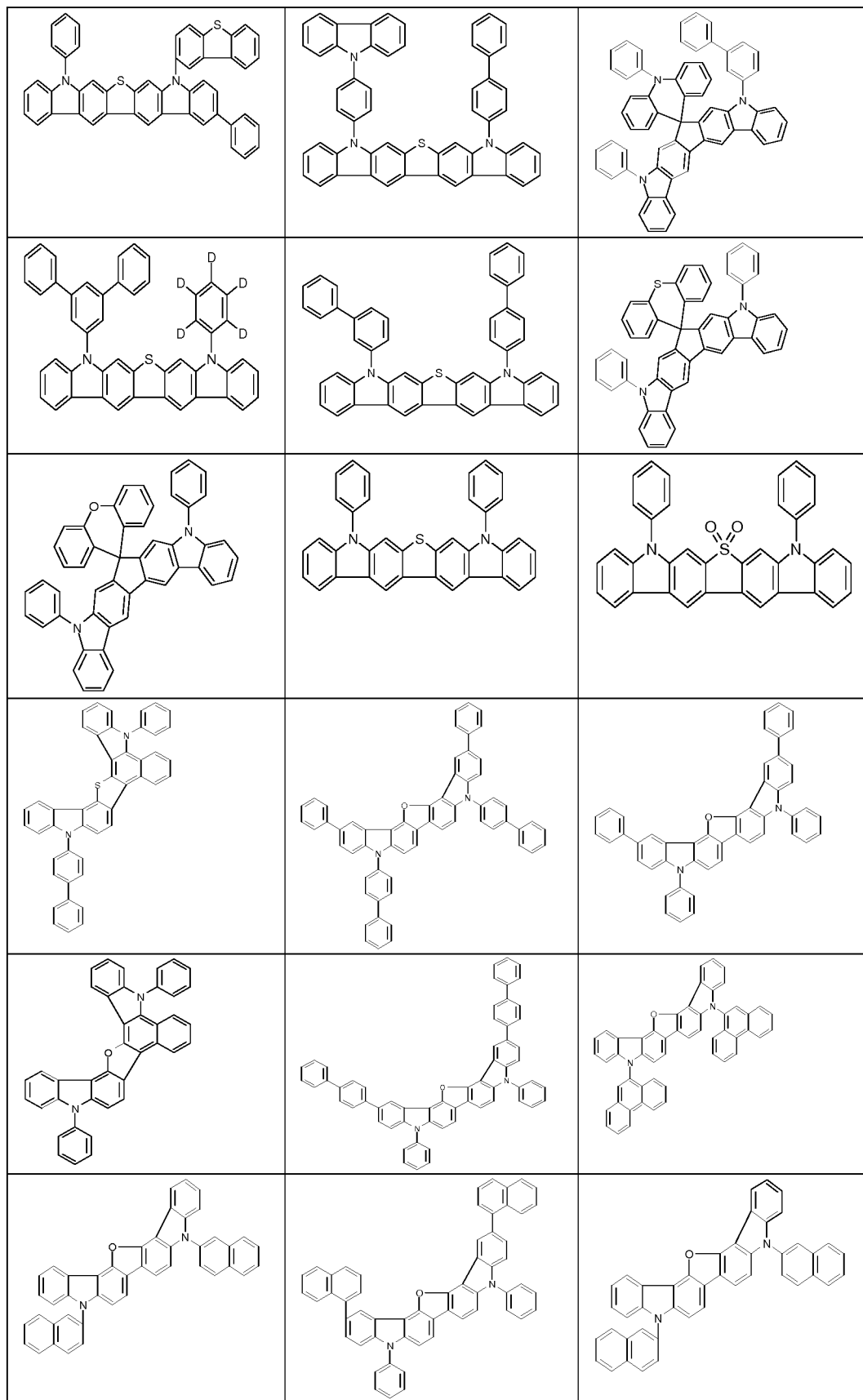
15

20

25

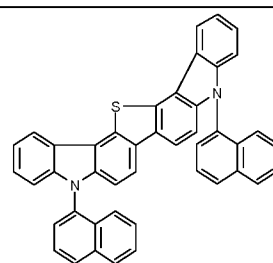
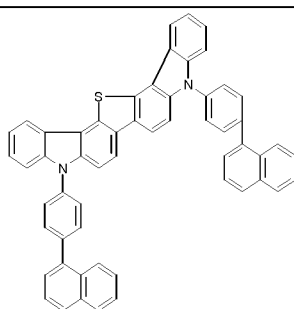
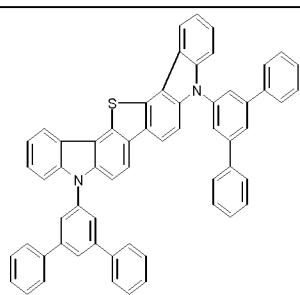
30

35

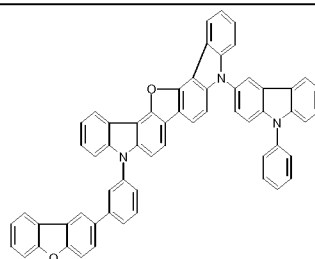
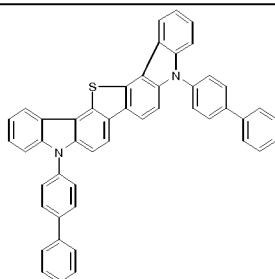
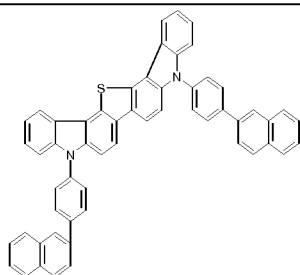


- 162 -

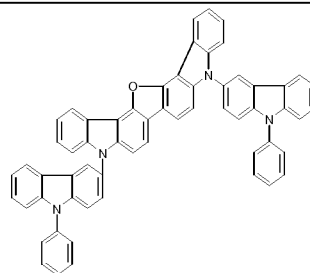
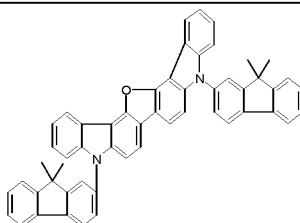
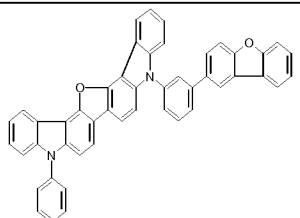
5



10



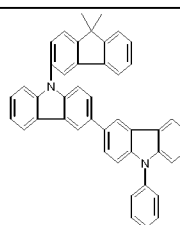
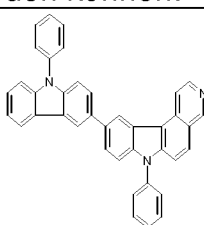
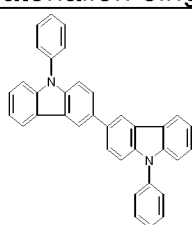
15



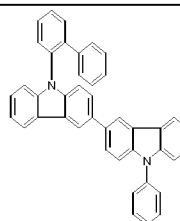
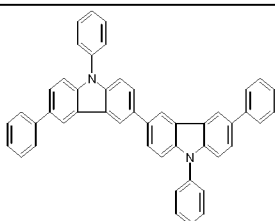
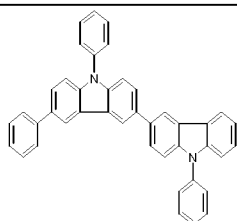
20

Beispiele für Biscarbazolderivate, welche als Iochtransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

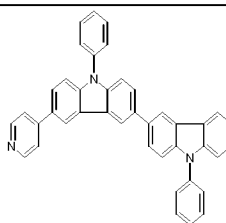
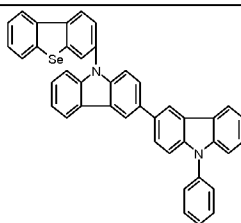
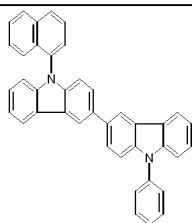
25



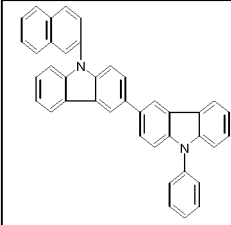
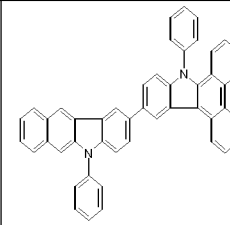
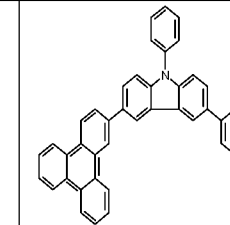
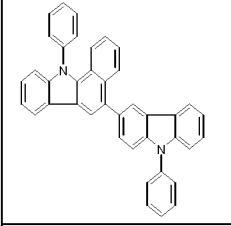
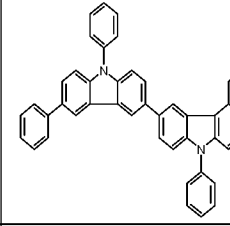
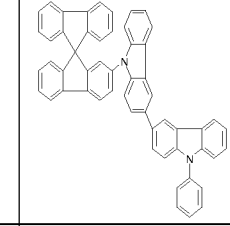
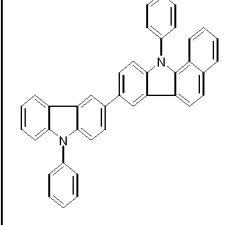
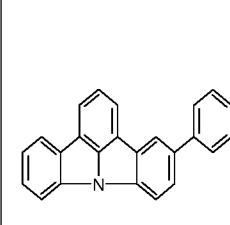
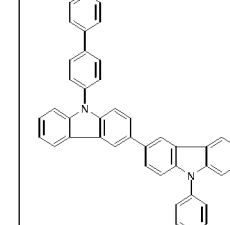
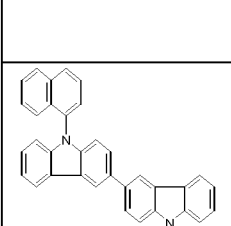
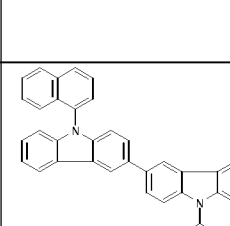
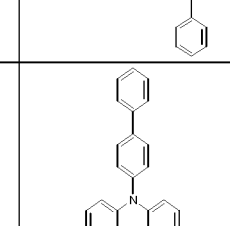
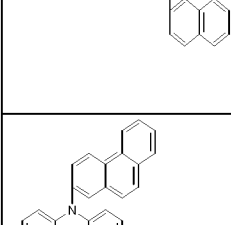
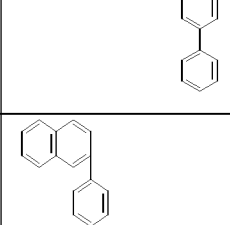
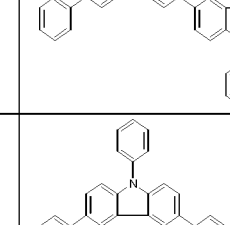
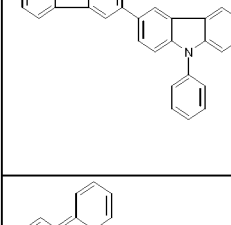
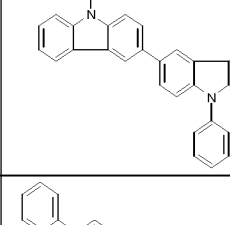
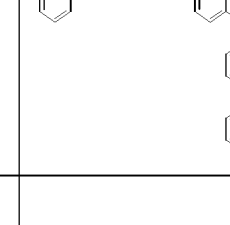
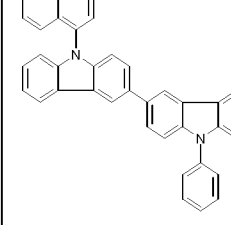
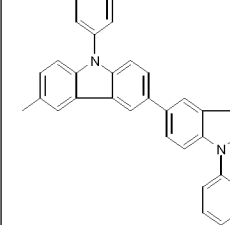
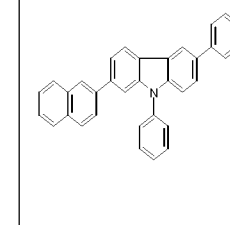
30



35



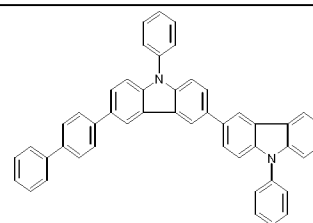
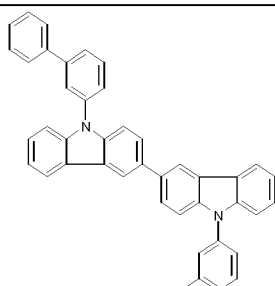
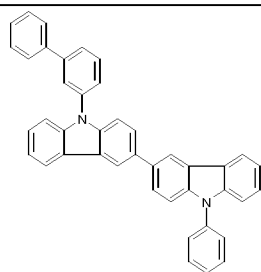
- 163 -

			
5			
10			
15			
20			
25			
30			

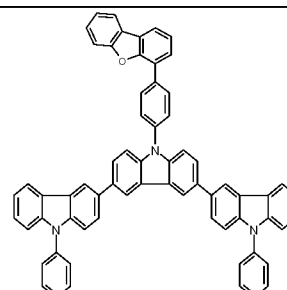
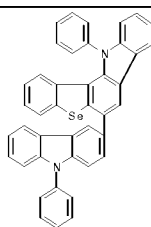
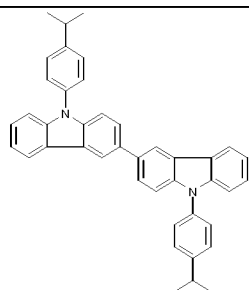
35

- 164 -

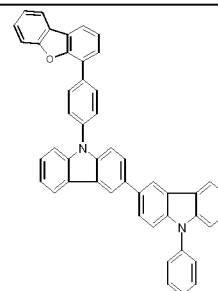
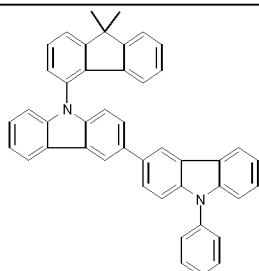
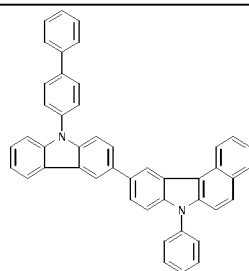
5



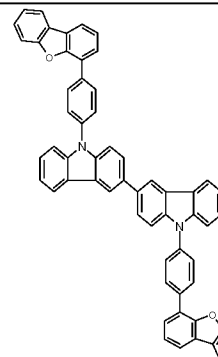
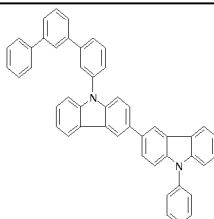
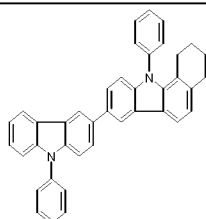
10



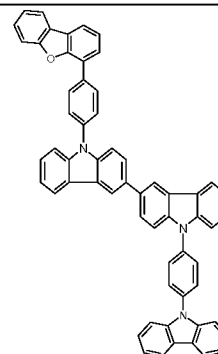
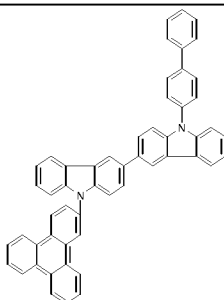
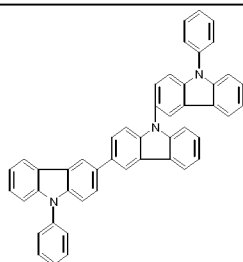
15



20



25



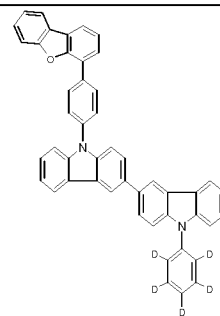
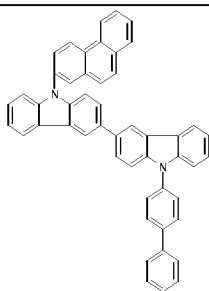
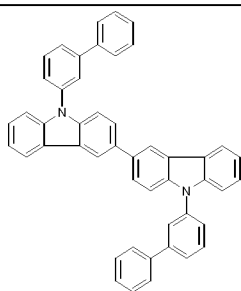
30



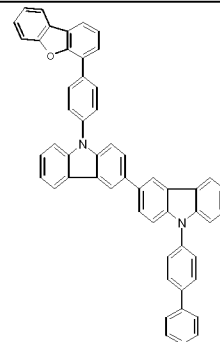
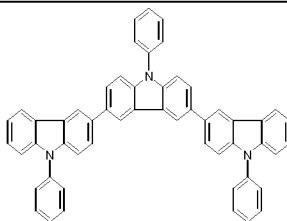
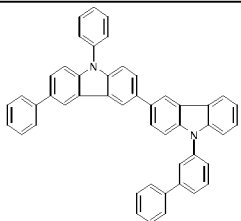
35

- 165 -

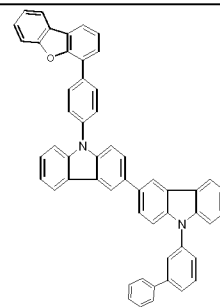
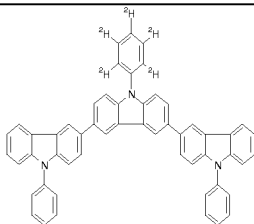
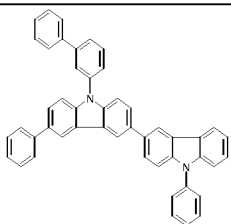
5



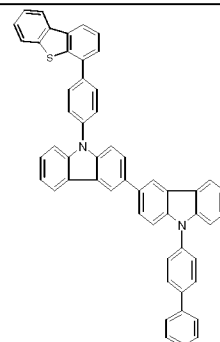
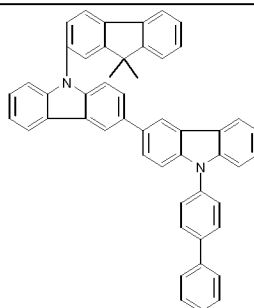
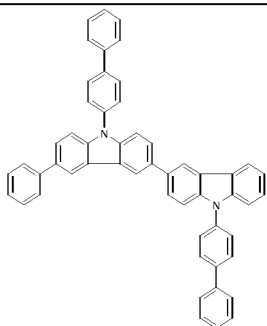
10



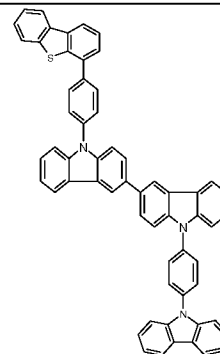
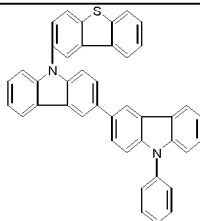
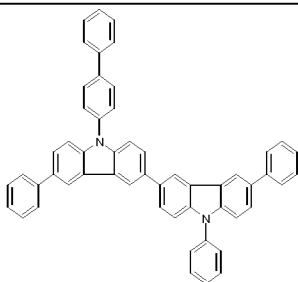
15



20



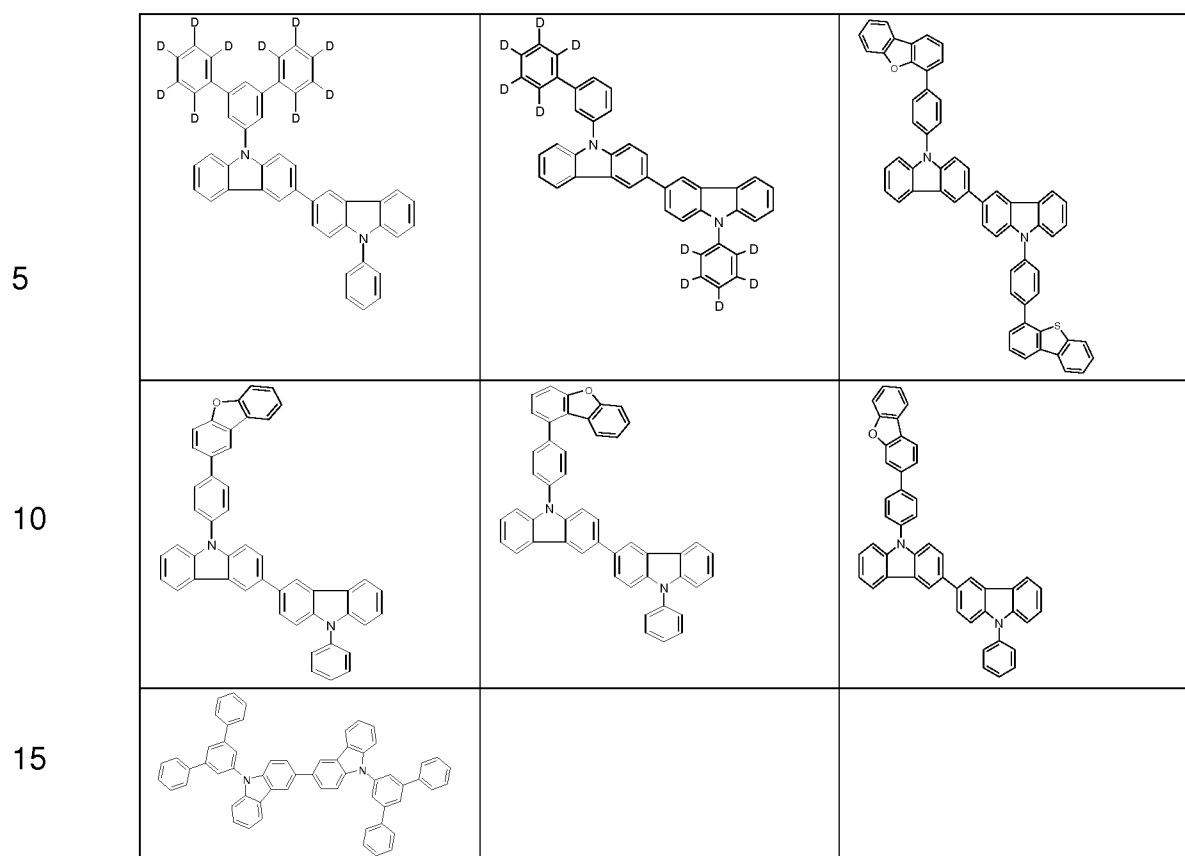
25



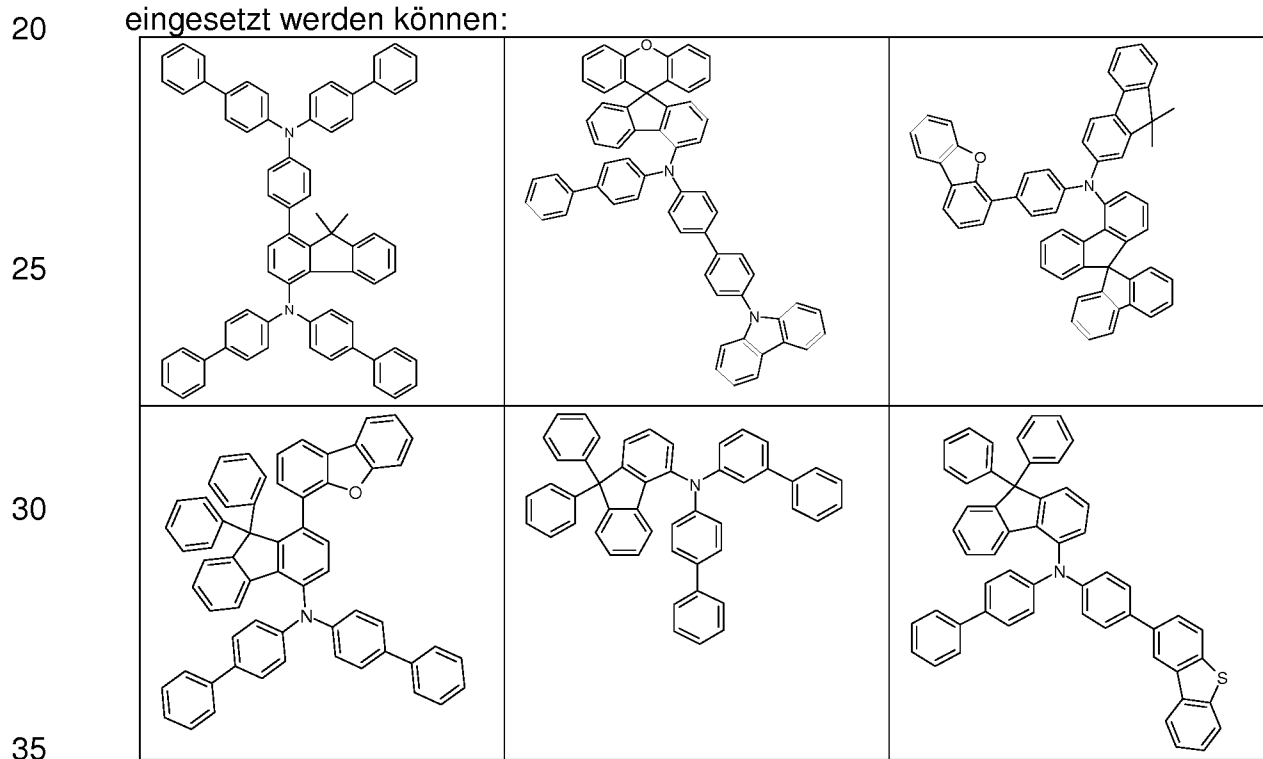
30

35

- 166 -

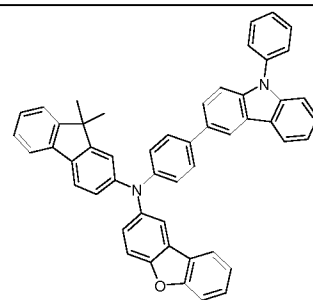
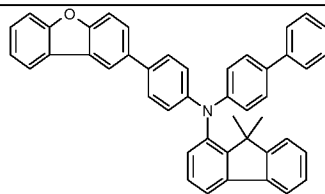
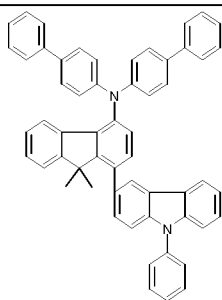


Beispiele für Amine, welche als lochtransportierende Matrixmaterialien eingesetzt werden können:

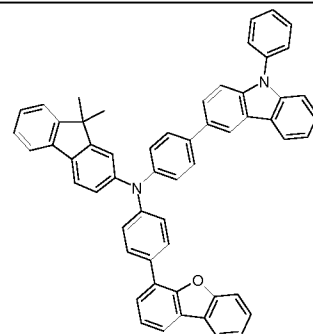
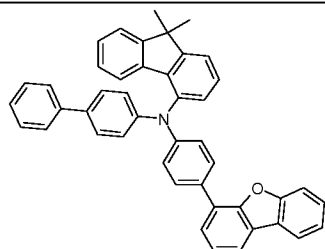
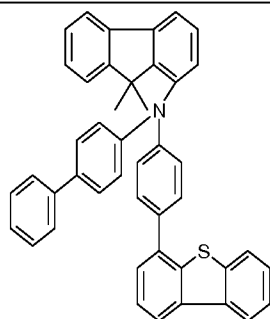


- 167 -

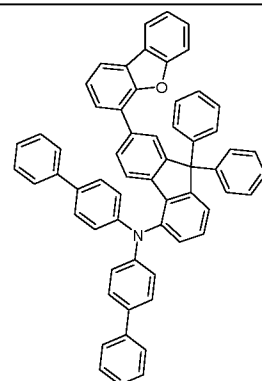
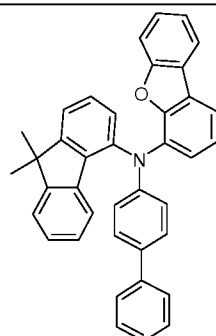
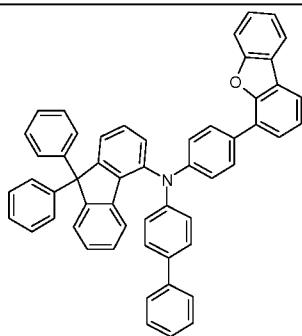
5



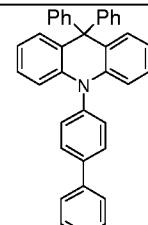
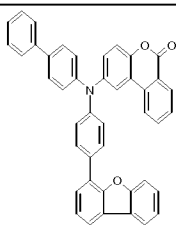
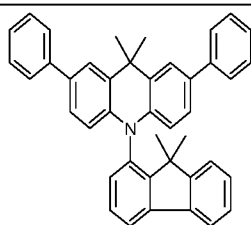
10



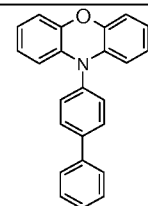
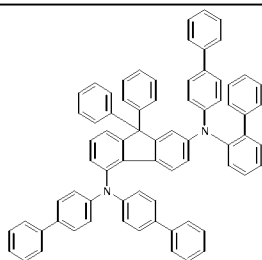
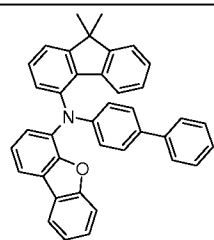
15



20



25

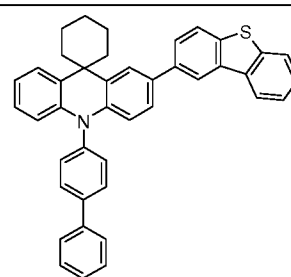
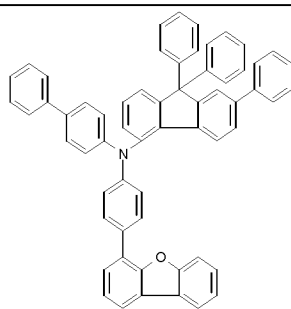
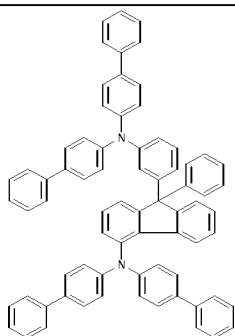


30

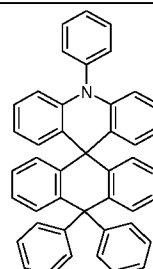
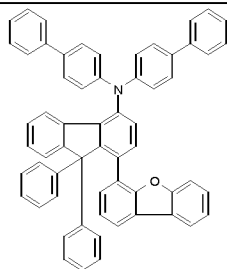
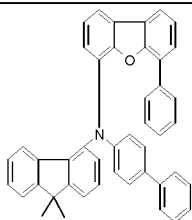
35

- 168 -

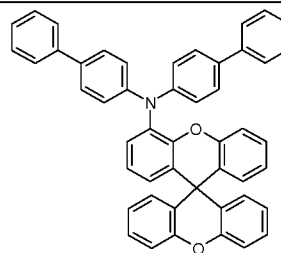
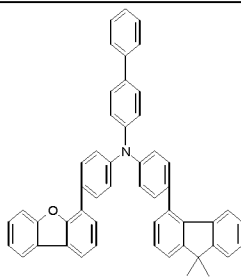
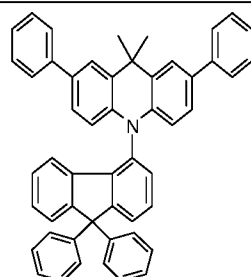
5



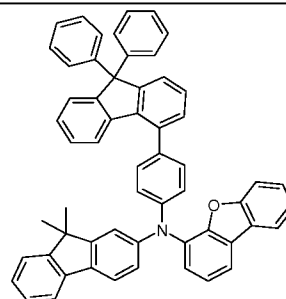
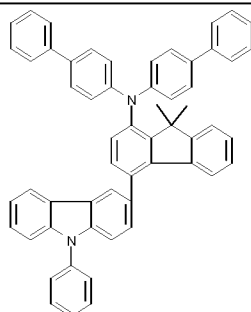
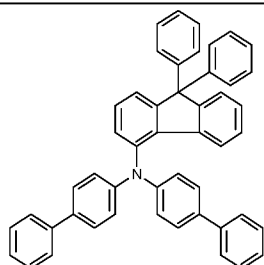
10



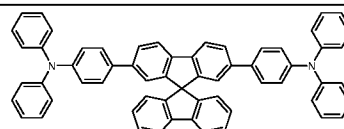
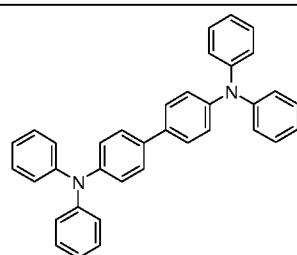
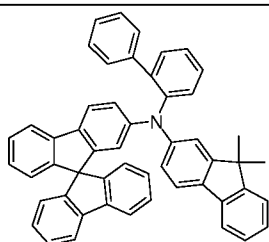
15



20



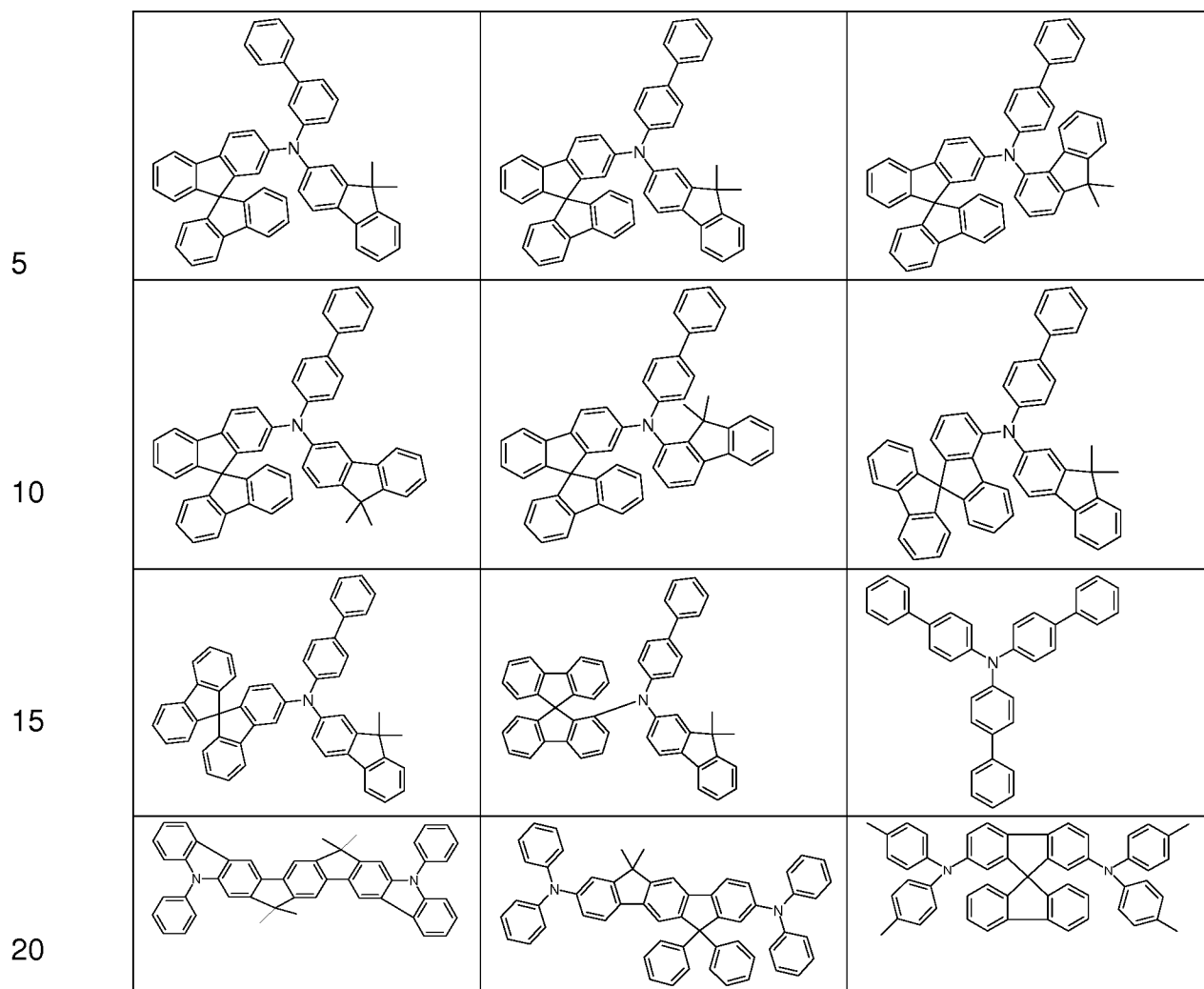
25



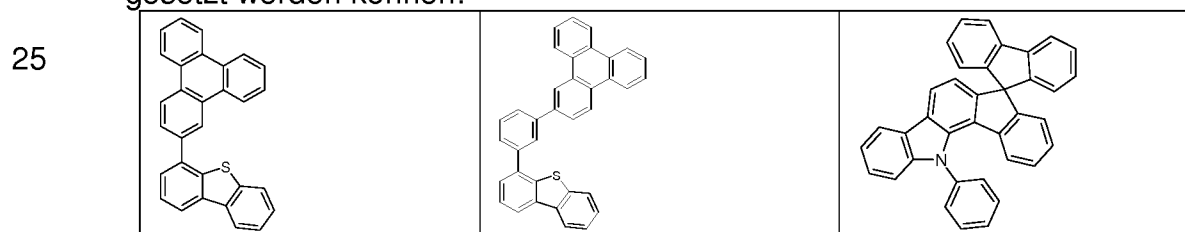
30

35

- 169 -



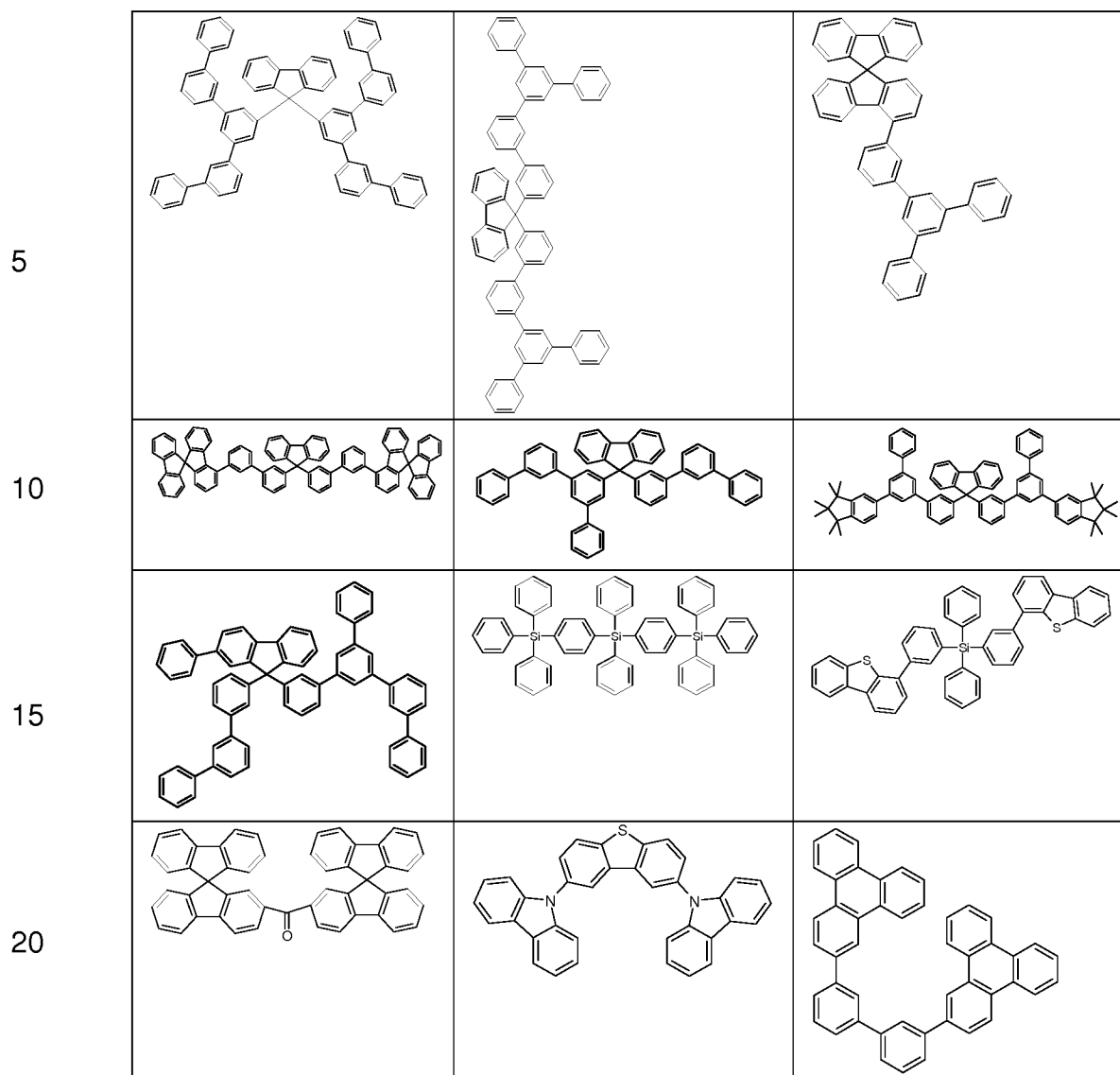
Beispiele für Materialien, welche als Wide Bandgap Matrixmaterialien eingesetzt werden können:



30

35

- 170 -



25 Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplet-Emittern, insbesondere zwei oder drei Triplettemittern, zusammen mit einem oder mehreren Matrixmaterialien einzusetzen. Dabei dient der Triplet-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den Triplet-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum. So

30 können beispielsweise die erfindungsgemäßen Metallkomplexe mit einem kürzerwelligen, z.B. blau, grün oder gelb emittierenden, Metallkomplex als Co-Matrix kombiniert werden. Es können beispielsweise auch erfindungsgemäße Metallkomplexe als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettemitter, beispielsweise für rot emittierende Triplettemitter, eingesetzt werden. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn sowohl der

35

- 171 -

5 kürzerwellig wie auch der längerwellig emittierende Metallkomplex eine erfindungsgemäße Verbindung ist. Eine bevorzugte Ausführungsform bei Verwendung einer Mischung aus drei Triplett-Emittern ist, wenn zwei als Co-Host und einer als emittierendes Material eingesetzt werden. Dabei weisen diese Triplett-Emitter bevorzugt die Emissionsfarben Grün, Gelb und Rot oder Blau, Grün und Orange auf.

10 Eine bevorzugte Mischung in der emittierenden Schicht enthält ein elektronentransportierendes Hostmaterial, ein so genanntes „wide bandgap“ Hostmaterial, das aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport in der Schicht beteiligt ist, einen Co-Dotanden, welcher ein Triplettmitter ist, welcher bei einer kürzeren Wellenlänge als die erfindungsgemäße Verbindung emittiert, sowie eine erfindungsgemäße Verbindung.

15 Eine weitere bevorzugte Mischung in der emittierenden Schicht enthält ein elektronentransportierendes Hostmaterial, ein so genanntes „wide band gap“ Hostmaterial, das aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport in der Schicht beteiligt ist, ein Lochtransportierendes Hostmaterial, einen Co-Dotanden, 20 welcher ein Triplettmitter ist, welcher bei einer kürzeren Wellenlänge als die erfindungsgemäße Verbindung emittiert, sowie eine erfindungsgemäße Verbindung.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende 30 Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

35 Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder

- 172 -

Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent 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 organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere, z. B. PEDOT, PANI oder Derivate dieser Polymere. Bevorzugt ist weiterhin, wenn auf die Anode ein p-dotiertes Lochtransportmaterial als Lochinjektionsschicht aufgebracht wird, wobei sich als p-Dotanden Metalloxide, beispielsweise MoO₃ oder WO₃, oder (per)fluorierte elektronenarme Aromaten eignen. Weitere geeignete p-Dotanden sind HAT-CN (Hexacyano-hexaazatriphenylen) oder die Verbindung NPD9 von Novaled. Eine solche Schicht vereinfacht die Lochinjektion in Materialien mit einem tiefen HOMO, also einem betragsmäßig großen HOMO.

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.

Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden. Bevorzugt sind als Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627, WO2014/056565), Fluoren-Amine (z. B. gemäß EP 2875092, EP 2875699 und EP 2875004), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. EP 2780325) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

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

- 174 -

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.

5 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 Tränergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall
10 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, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür
15 sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybrid-system hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend einen erfindungsgemäßen Metallkomplex und ein Matrixmaterial aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzu-
25 dampfen.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.
35

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

5

1. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen bei Verwendung als Emitter in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine sehr hohe EQE (externe Quanteneffizienz) und eine sehr hohe Leistungseffizienz auf und zeigen orientierte Emission. Insbesondere ist die Effizienz deutlich höher im Vergleich zu Metallkomplexen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, jedoch keinen Substituenten der Formel (3) oder (4) aufweisen. Ebenso ist die Effizienz deutlich höher im Vergleich zu Metallkomplexen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, die jedoch an jedem der drei Teilliganden einen Substituenten der Formel (3) oder (4) aufweisen.

10

15

2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen bei Verwendung als Emitter in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine sehr gute Lebensdauer auf. Insbesondere ist die Lebensdauer bei konstanter Leuchtdichte höher im Vergleich zu Metallkomplexen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, jedoch keinen Substituenten der Formel (3) oder (4) aufweisen. Ebenso ist die Lebensdauer höher im Vergleich zu Metallkomplexen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, die jedoch an jedem der drei Teilliganden einen Substituenten der Formel (3) oder (4) aufweisen.

20

25

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

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

30

35

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Die jeweiligen Angaben in eckigen Klammern bzw. die zu einzelnen Verbindungen angegebenen Nummern beziehen sich auf die CAS-Nummern der literaturbekannten Verbindungen. Bei Verbinden die mehrere tautomere Formen ausweisen können wird eine tautomere Form stellvertretend gezeigt.

Allgemeines Verfahren zur Bestimmung von Orbitalenergien und elektronischer Zustände

Für die Bestimmung, ob das Strukturfragment $\text{Ir}(\text{L}^2)$ eine höhere Triplettenergie aufweist als das Strukturfragment $\text{Ir}(\text{L}^1)$, wird eine quantenchemische Rechnung durchgeführt. Dafür wird die Triplettenergie der jeweiligen pseudohomoleptischen Komplexe bestimmt, also eines Komplexes der Formel (1), der jedoch drei Teilliganden L^1 aufweist, und eines Komplexes der Formel (1), der jedoch drei Teilliganden L^2 aufweist, wobei die Komplexe außer den Teilliganden L^1 bzw. L^2 die jeweils gleiche Struktur aufweisen.

Das Triplett-niveau (= Triplettenergie = $E(\text{T1})$) der C_3 -symmetrischen, tris-pseudo-homoleptischen Metallkomplexe wird über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Die hierin beschriebene Methode ist jedoch unabhängig von dem verwendeten Softwarepaket und liefert immer dieselben Ergebnisse. Beispiele oft benutzter Programme für diesen Zweck sind „Gaussian09“ (Gaussian Inc.) und Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.). Vorliegend wird zur Berechnung der Energien das Programmpaket „Gaussian09, Revision D.01“ (Gaussian Inc.) verwendet.

Die Geometrie wird mit der Methode Hartree-Fock und dem Basissatz LanL2MB (Gaussian-Eingabezeile „# HF/LanL2MB opt“) optimiert (Ladung

- 177 -

0, Multiplizität 1). Im Anschluss erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung (single point) für den elektronischen Grundzustand und das Triplett-Niveau.

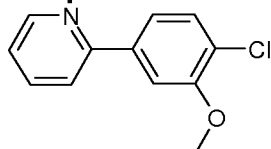
Hierbei wird die TDDFT-Methode (time dependent density functional theory) B3PW91 mit dem Basissatz 6-31G(d) (Gaussian-Eingabezeile „#B3PW91/6-31G(d) td=(50-50,nstates=4)“) verwendet (Ladung 0, Multiplizität 1) für alle Atome außer Iridium. Für das Iridiumatom wird der Basissatz „LanL2DZ“ verwendet (Gaussian-Eingabezeile „#B3PW91/genpseudo=lanl2 td=(50-50,nstates=4)“).

Das Triplett-niveau eines Materials ist definiert als die relative Anregungsenergie (in eV) des Triplettzustands mit der niedrigsten Energie, der sich aus der quantenchemischen Energierechnung ergibt.

Wenn die Triplettenergie, die aus der Rechnung erhalten wird, des pseudohomoleptischen Komplexes enthaltend den Teilliganden L^2 größer ist als die Triplettenergie des pseudohomoleptischen Komplexes enthaltend den Teilliganden L^1 , dann weist im Sinne der vorliegenden Erfindung das Strukturfragment $Ir(L^2)$ eine höhere Triplettenergie auf als das Strukturfragment $Ir(L^1)$.

A: Synthese der Synthone S:

Beispiel S1:



Variante A: Kupplung der 2-Brompyridine, S1

Ein Gemisch aus 26.9 g (100 mmol) 2-(4-Chlor-3-methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [627525-96-6], 19.0 g (120 mmol) 2-Brompyridin, 21.2 g (200 mmol) Natriumcarbonat, 200 ml Toluol, 50 ml Ethanol und 100 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren mit 1.2 g (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(0) versetzt und dann 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die org. Phase ab, wäscht

- 178 -

diese einmal mit 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat um Vakuum vollständig ein und unterzieht den Rückstand einer Kugelrohrdestillation ($p \sim 10^{-2}$ mbar, $T \sim 200$ °C). Ausbeute: 19.8 g (90 mmol), 90 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

5

Variante B: Kupplung der 2,5-Dibrompyridine, S7

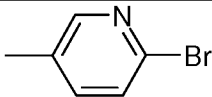
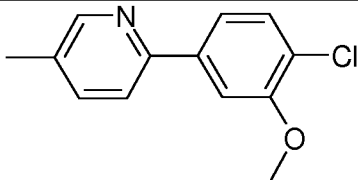
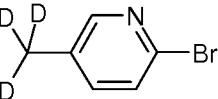
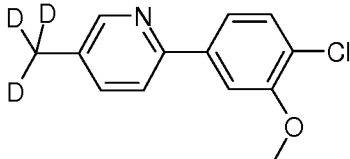
Ein Gemisch aus 23.7 g (100 mmol) 2,5-Dibrompyridin [624-28-2], 23.4 g (100 mmol) 2-(3-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [325142-84-5], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 526 mg (2 mmol) Triphenylphosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 200 ml Acetonitril und 100 ml Methanol wird unter gutem Rühren 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat zur Trockene ein und kristallisiert den Feststoff aus Acetonitril um. Ausbeute: 18.3 g (68 mmol), 68 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

20

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

25

30

Bsp.	Edukte Variante	Produkt	Aus- beute
S2	 3510-66-5 627525-96-6 A		83%
S3	 1185306-03-9 627525-96-6 A		85%

35

- 179 -

5

10

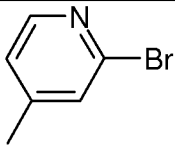
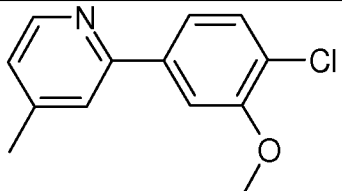
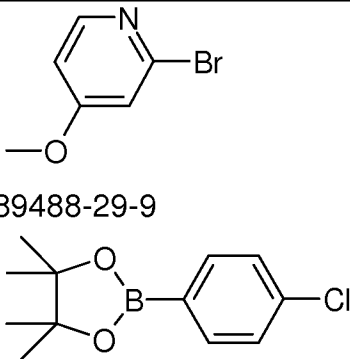
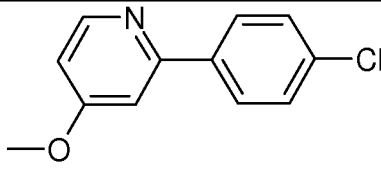
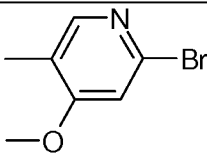
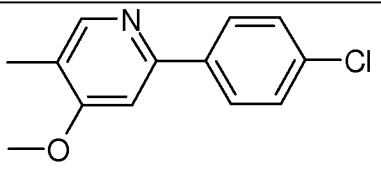
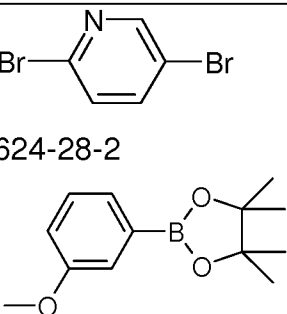
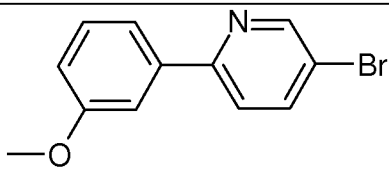
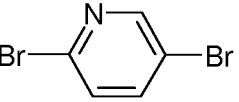
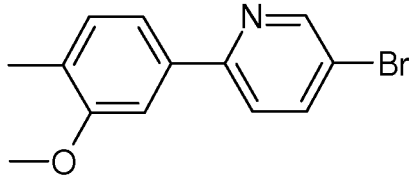
15

20

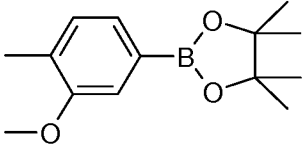
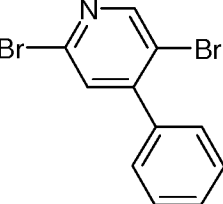
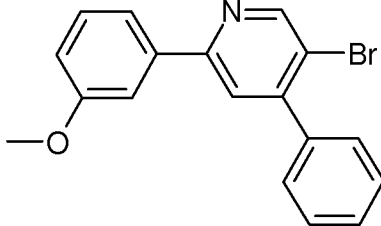
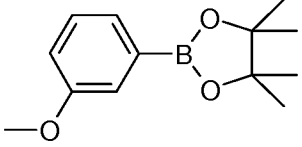
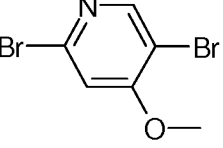
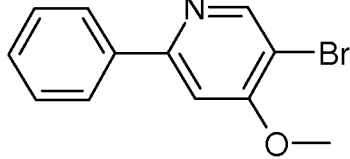
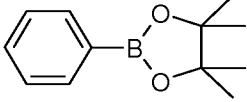
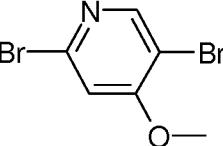
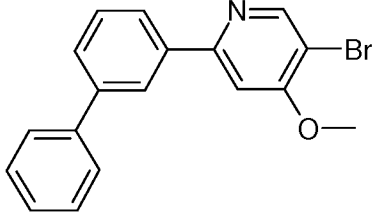
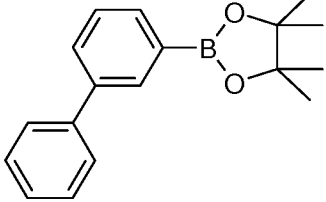
25

30

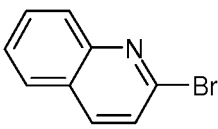
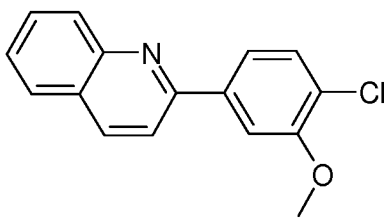
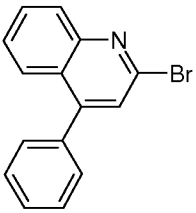
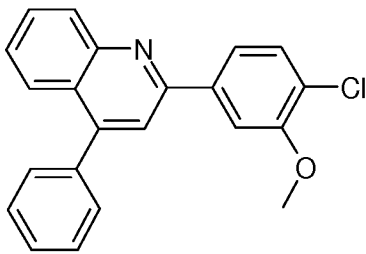
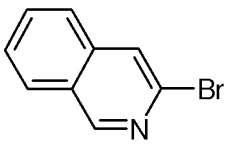
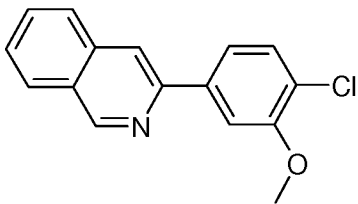
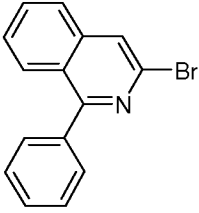
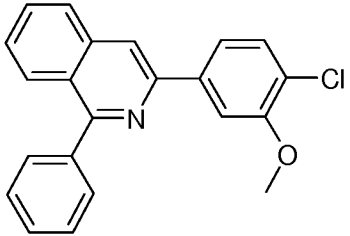
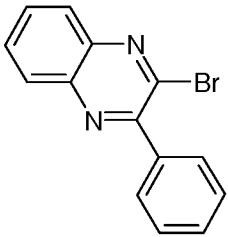
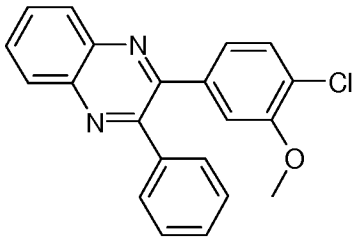
35

S4	 4926-28-7 627525-96-6 A		88%
S5	 89488-29-9 195062-61-4 A		74%
S6	 1227574-33-5 195062-61-4 A		70%
S7	 624-28-2 325142-84-5 B		65%
S8	 624-28-2		69%

- 180 -

	 1417036-28-2 B		
5	S9	 1381937-40-1	 67%
10		 325142-84-5 B	
15	S10	 1211520-71-6	 65%
20		 24388-23-6 B	
25	S11	 1211520-71-6	 70%
30		 912844-88-3	
35			

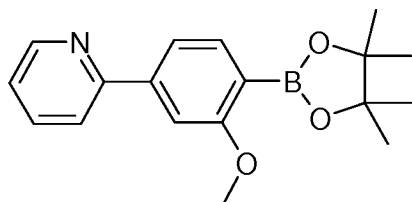
- 181 -

	B		
5	S12  2005-43-8 627525-96-6 A	 73%	
10	S13  857206-12-3S 627525-96-6 A	 77%	
15	S14  34784-02-6 627525-96-6 A	 77%	
20	S15  2073111-76-7 627525-96-6 A	 77%	
25	S16  1195563-58-6 627525-96-6	 73%	
30			
35			

	A		

Beispiel S50:

5

**Variante A:**

10

Ein Gemisch aus 22.0 g (100 mmol) S1, 26.7 g (105 mmol) Bis(pinacolato)diboran, 29.4 g (300 mmol) Kaliumacetat (wasserfrei), 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml THF wird unter gutem Rühren mit 821 mg (2 mmol) SPhos und dann mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten saugt man von den Salzen und Glaskugeln über ein mit THF vorgeschlammtes Celite-Bett ab, wäscht dieses mit etwas THF nach und engt das Filtrat zur Trockene ein. Man nimmt den Rückstand in 100 ml MeOH auf, rührt warm aus, saugt vom auskristallisierten Produkt ab, wäscht zweimal mit je 30 ml Methanol nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 27.4 g (88 mmol), 88 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. ¹H-NMR.

20

Variante B:

Durchführung analog zu Variante A, jedoch wird das SPhos durch Tricyclohexylphosphin ersetzt.

25

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

30

Bsp.	Edukt Variante	Produkt	Aus- beute
S51	S2 A		90%

35

- 183 -

5

10

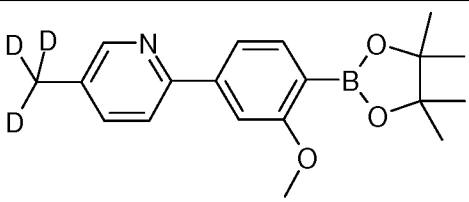
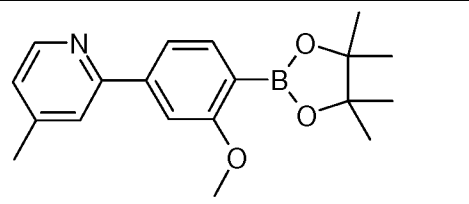
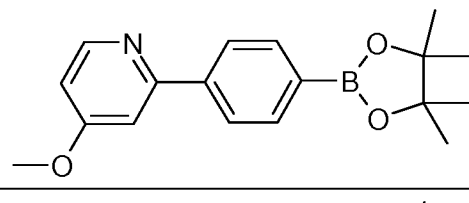
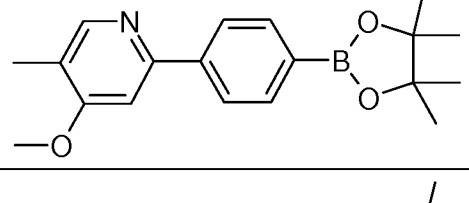
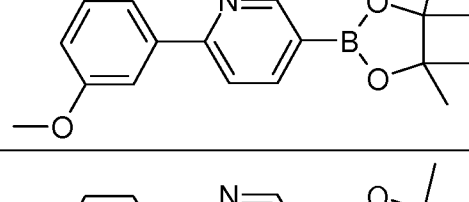
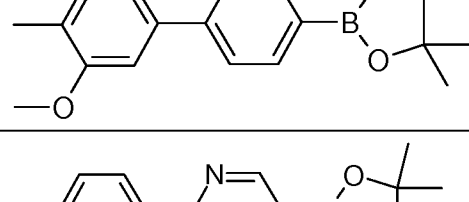
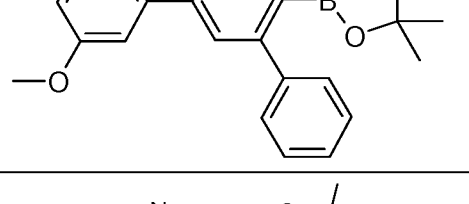
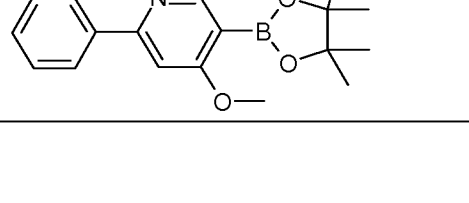
15

20

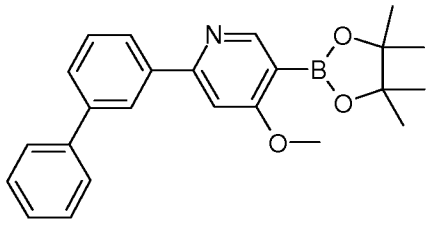
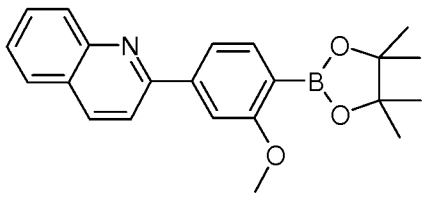
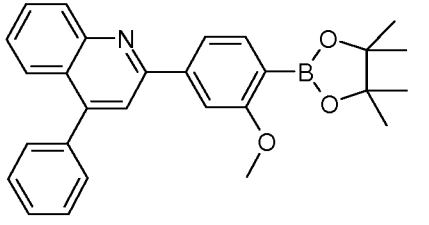
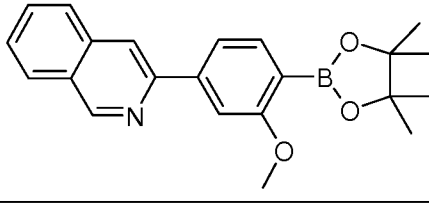
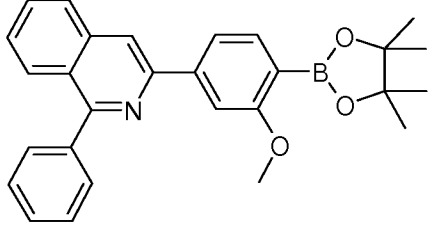
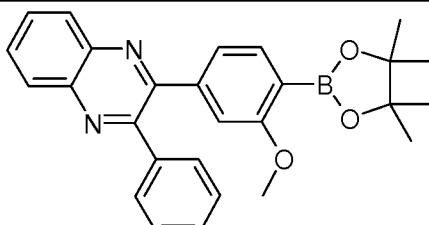
25

30

35

S52	S3 A		89%
S53	S4 A		87%
S54	S5 A		90%
S55	S6 A		87%
S56	S7 A		84%
S57	S8 A		88%
S58	S9 B		85%
S59	S10 A		87%

- 184 -

	S60	S11 A		90%
5	S61	S12 A		94%
10	S62	S13 A		91%
15	S63	S14 A		90%
20	S64	S15 A		90%
25	S65	S16 A		90%

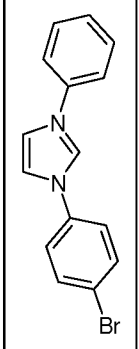
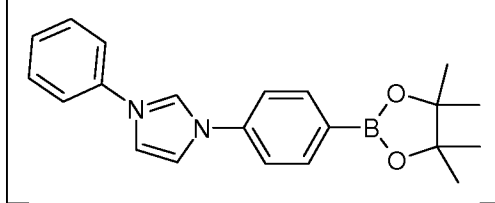
30

35

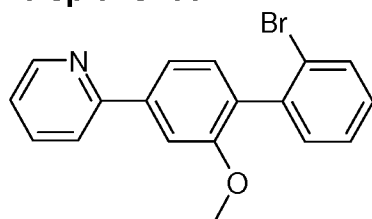
- 185 -

5

10

S66	 1434057-17-6 A	 Ausrühren mit Acetonitril	55%

15

Beispiel S100:

20

25

Ein Gemisch aus 31.1 g (100 mmol) S50, 28.3 g (100 mmol) 1-Brom-2-iodbenzol, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 200 ml Toluol, 70 ml Ethanol und 200 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren mit 788 mg (3 mmol) Triphenylphosphin und dann mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)-acetat versetzt und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die org. Phase ab, wäscht diese einmal mit 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab und engt das Filtrat um Vakuum vollständig ein. Der Rückstand wird Flash-chromatographiert (Säulenautomat Torrent der Fa. A. Semrau). Ausbeute: 32.3 g (95 mmol), 95 %; Reinheit: ca. 97 %ig n. ¹H-NMR.

30

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute

35

- 186 -

5

10

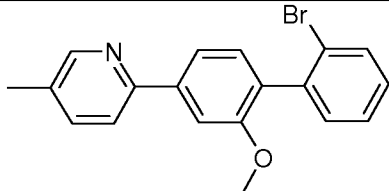
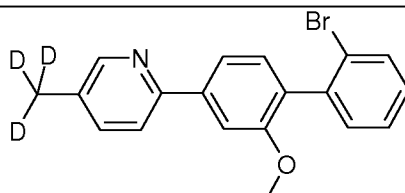
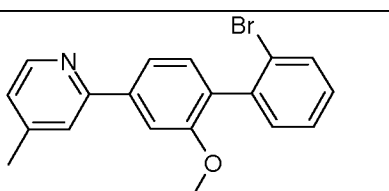
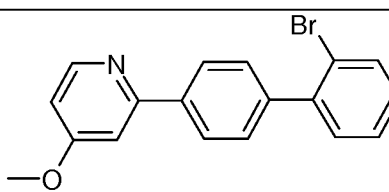
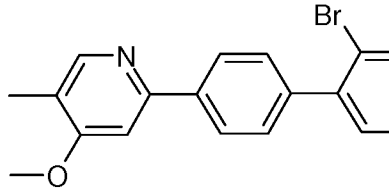
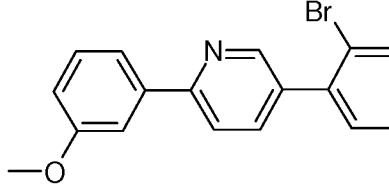
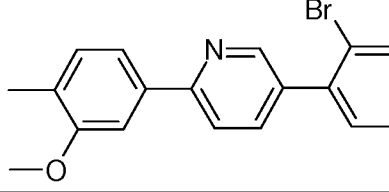
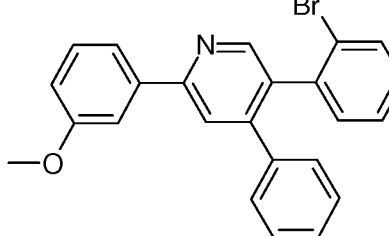
15

20

25

30

35

S101	S51		90%
S102	S52		87%
S103	S53		91%
S104	S54		86%
S105	S55		93%
S106	S56		86%
S107	S57		86%
S108	S58		89%

- 187 -

5

10

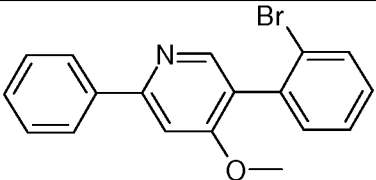
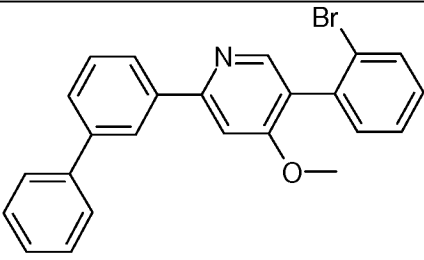
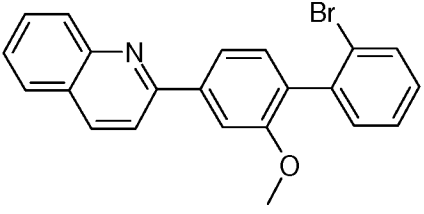
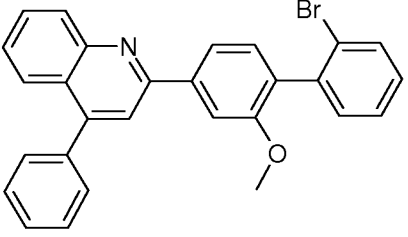
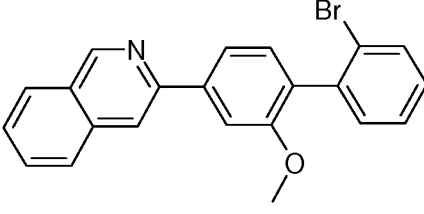
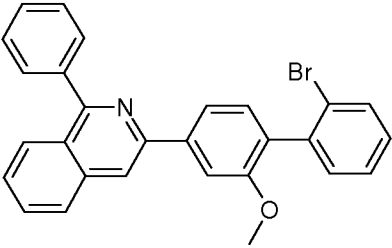
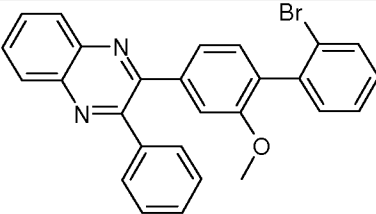
15

20

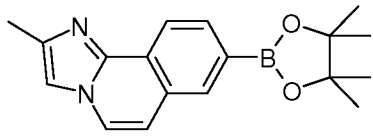
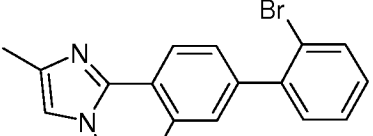
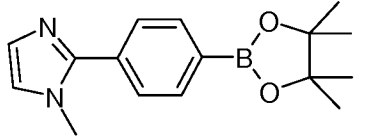
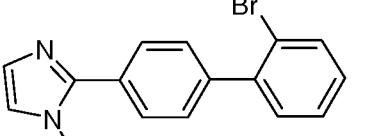
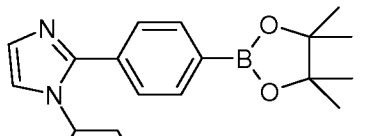
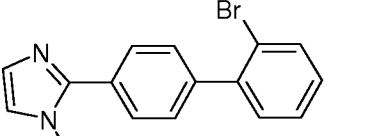
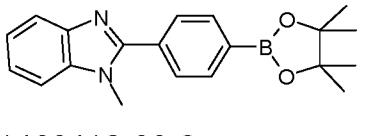
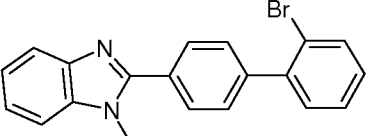
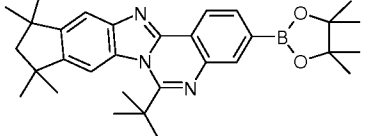
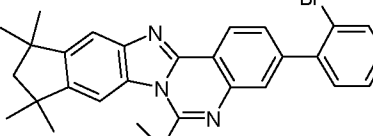
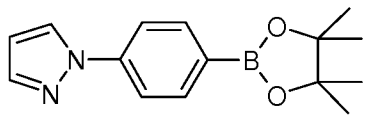
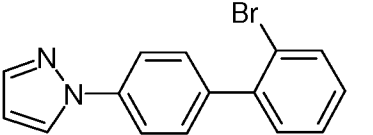
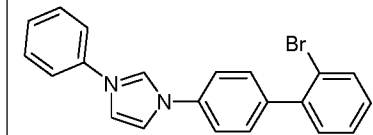
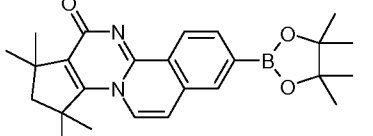
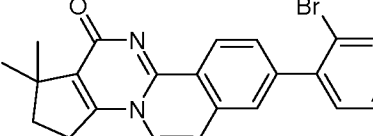
25

30

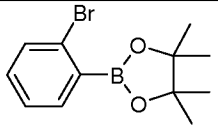
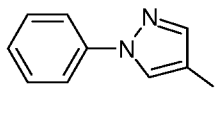
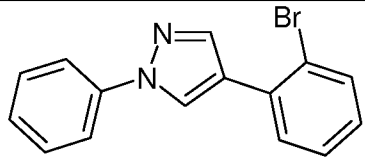
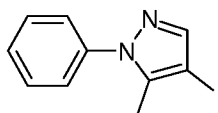
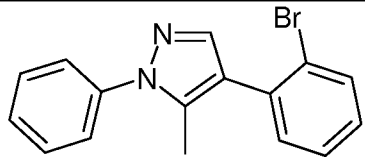
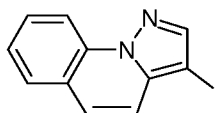
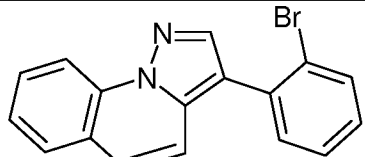
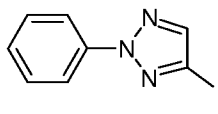
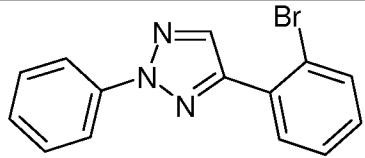
35

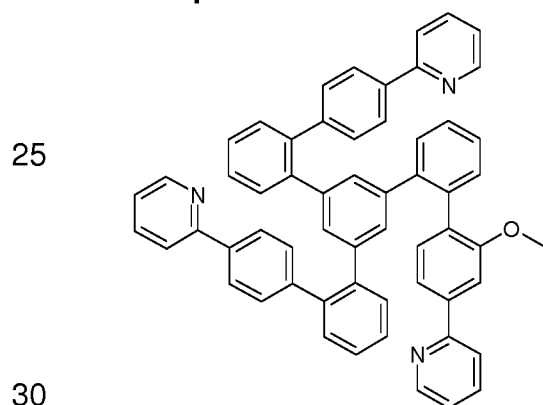
S109	S59		87%
S110	S60		90%
S111	S61		88%
S112	S62		85%
S113	S63		83%
S114	S64		80%
S115	S65		76%

- 188 -

	S116			80%
		1989597-11-6		
5	S117			89%
		1394374-23-2		
10	S118			86%
		1621467-82-0		
15	S119			85%
		1466412-09-8		
20	S120			77%
		1989597-13-8		
25	S121			80%
		1312478-63-9		
30	S122	S66	 Extraktion der Wasserphase mit Dichlormethan; Umkristallisation der Rohprodukts aus Acetonitril / MeOH	67%
35	S123			85%
		1989597-91-2		

- 189 -

5	S124	 1164112-16-6  23889-85-2	 67%
10	S125	1164112-16-6  342405-19-0	 65%
15	S126	1164112-16-6  1422280-82-7	 53%
20	S127	1164112-16-6  95907-08-3	 58%

Beispiel S150:

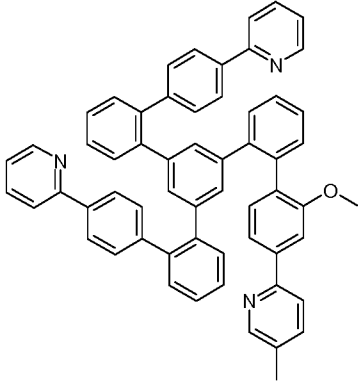
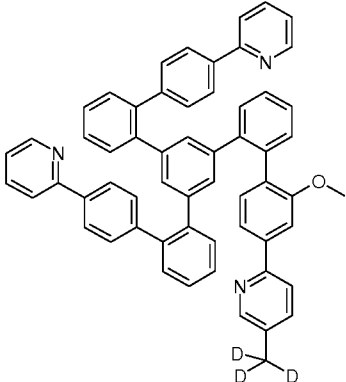
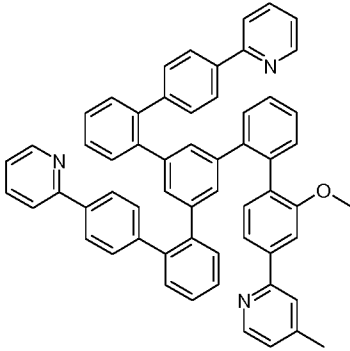
Ein Gemisch aus 66.3 g (100 mmol) 2,2'-[5''-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)[1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-4,4''-diyl]bis-pyridine [1989597-72-9], 34.0 g (100 mmol) S100, 63.7 g (300 mmol) Trikaliumphosphat, 300 ml Toluol, 150 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird unter gutem Rühren mit 1.64 g (4 mmol) SPhos und dann mit 449 mg

35

- 190 -

(2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und anschließend 24 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. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und kristallisiert das glasartige Rohprodukt in der Siedehitze aus Acetonitril (~100 ml) unter Zusatz von Ethylacetat (~20 ml) und dann ein zweites mal aus Butylacetat um. Ausbeute: 68.5 g (86 mmol), 86 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
S151	1989597-72-9 S101		83%
S152	1989597-72-9 S102		80%
S153	1989597-72-9 S103		85%

- 191 -

5

10

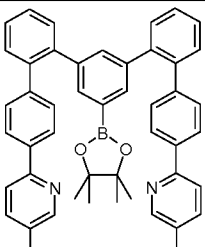
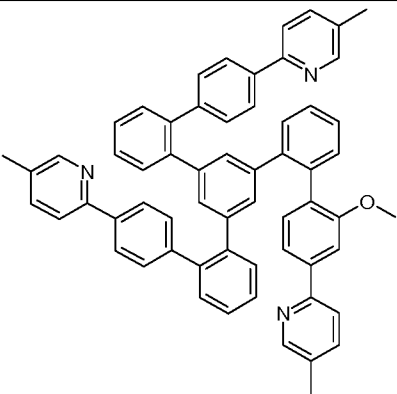
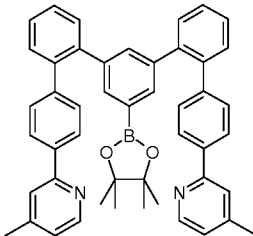
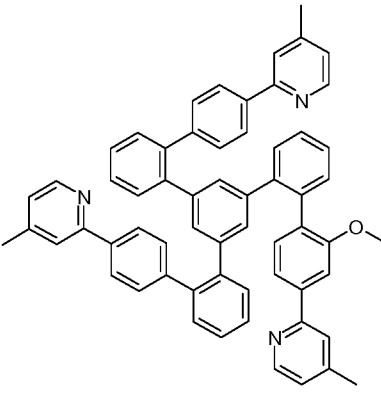
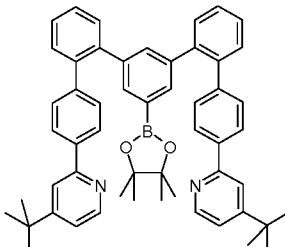
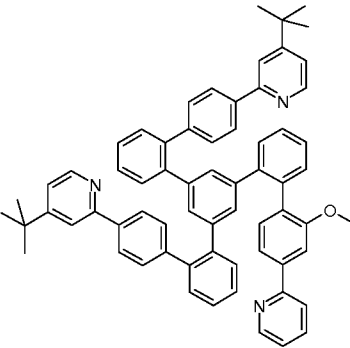
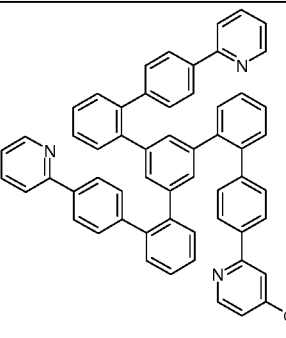
15

20

25

30

35

S154	 Darstellung analog zu 1989597-72-9 gemäß WO 2016/124304 durch Einsatz von 2-Brom-5-methylpyridin S101	 87%
S155	 Darstellung analog zu 1989597-72-9 gemäß WO 2016/124304 durch Einsatz von 2-Brom-4-methylpyridin S103	 85%
S156	 1989597-75-2 S100	 88%
S157	1989597-72-9 S104	 81%

- 192 -

5

10

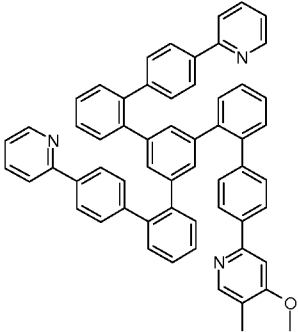
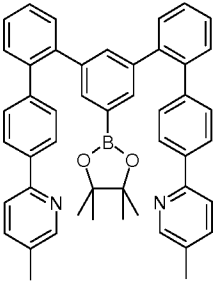
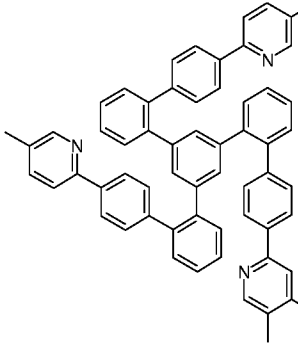
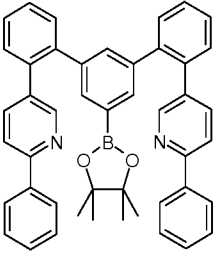
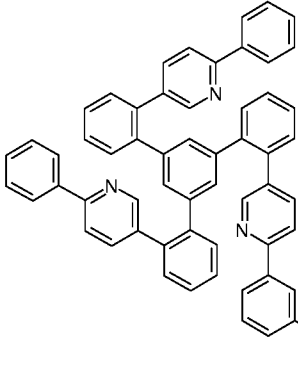
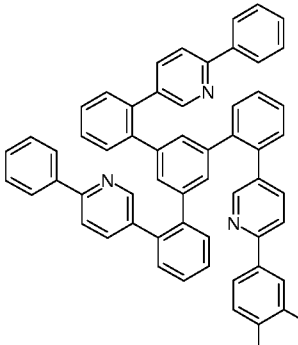
15

20

25

30

35

S158	1989597-72-9 S105		78%
S159	 S105		80%
S160	 1989597-70-7 S106		80%
S161	1989597-70-7 S107		78%

- 193 -

5

10

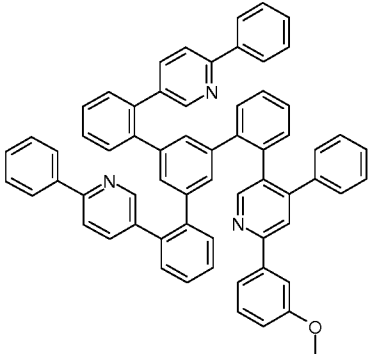
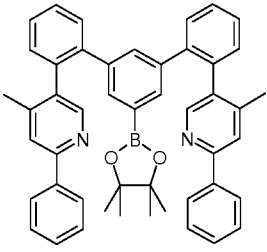
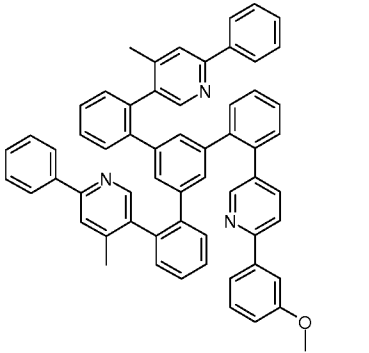
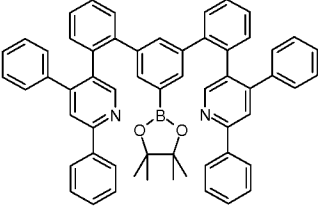
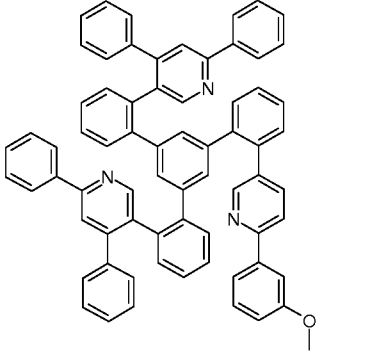
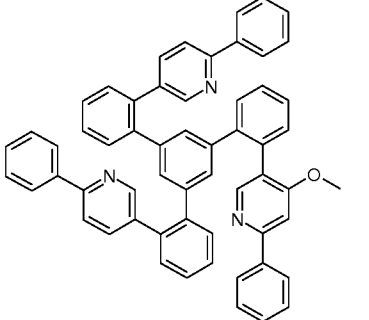
15

20

25

30

35

S162	1989597-70-7 S108		86%
S163	 1989597-71-8 S106		77%
S164	 1989597-74-1 S106		81%
S165	1989597-70-7 S109		80%

- 194 -

5

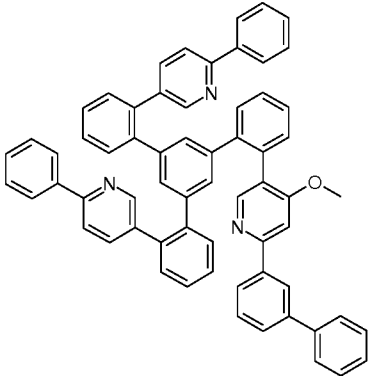
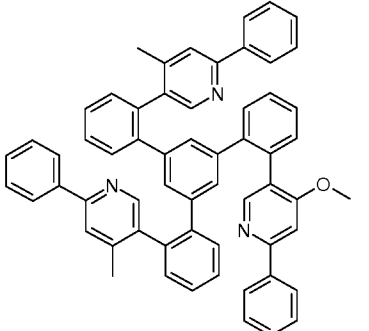
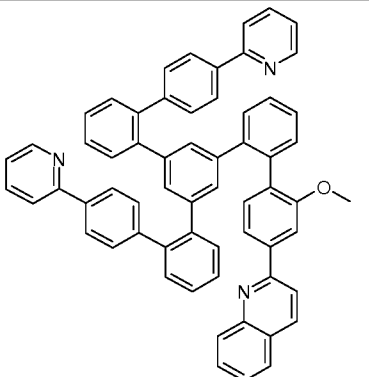
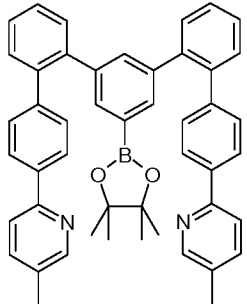
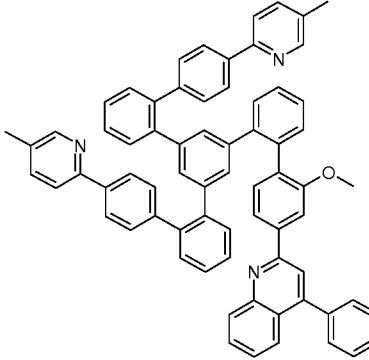
10

15

20

25

30

S166	1989597-70-7 S110		82%
S167	1989597-71-8 S109		86%
S168	1989597-72-9 S111		80%
S169	 S112		86%

35

- 195 -

5

10

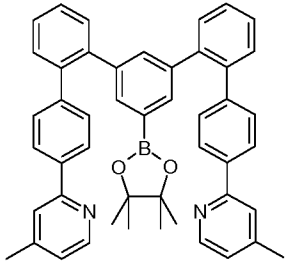
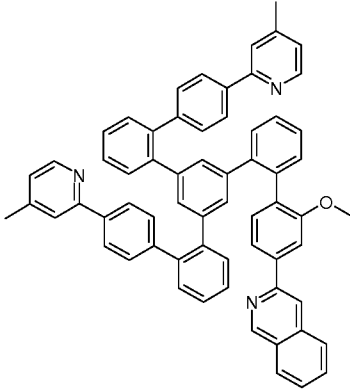
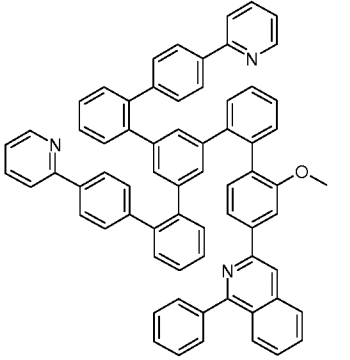
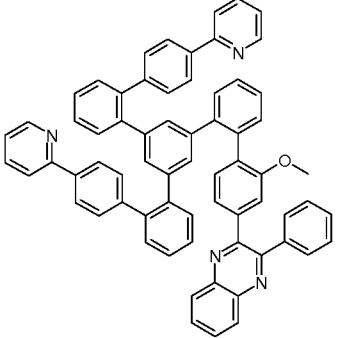
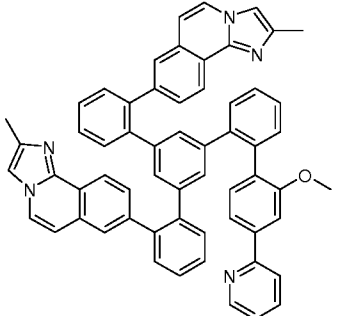
15

20

25

30

35

S170	 S113		88%
S171	1989597-72-9 S114		85%
S172	1989597-72-9 S115		83%
S173	S350 S100		77%

- 196 -

5

10

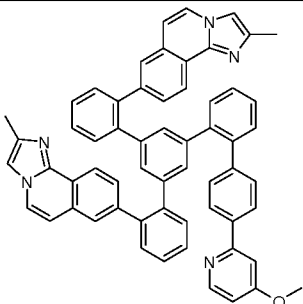
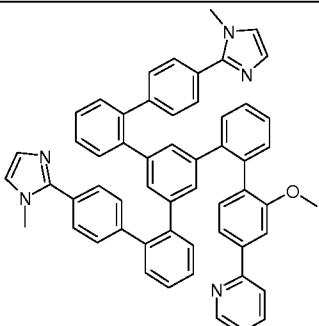
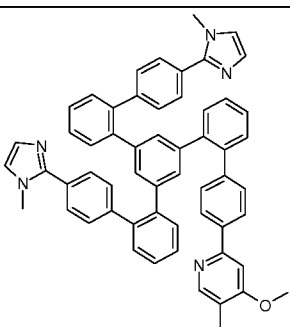
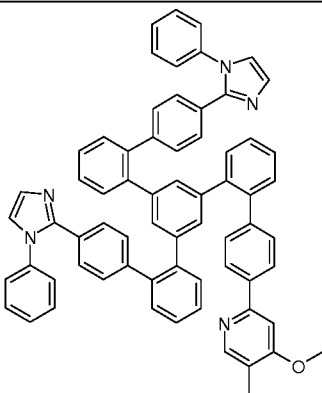
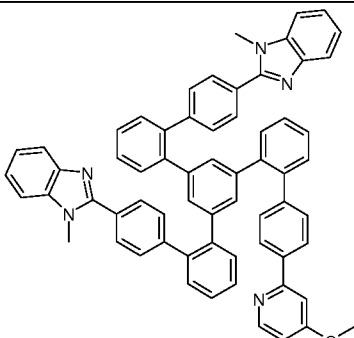
15

20

25

30

35

S174	S350 S104		80%
S175	S351 S100		83%
S176	S351 S105		85%
S177	S352 S105		79%
S178	S353 S104		83%

- 197 -

5

10

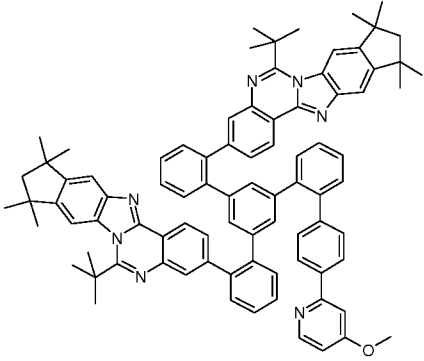
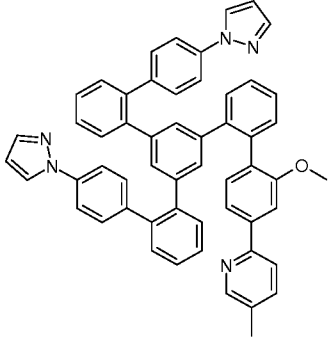
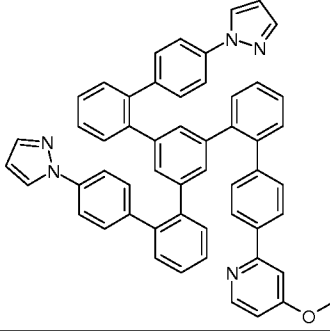
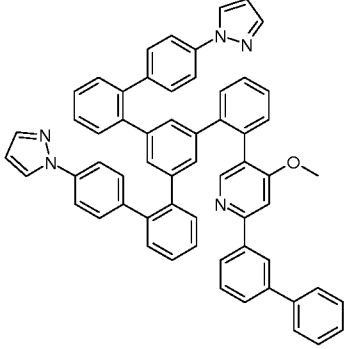
15

20

25

30

35

S179	S354 S104		74%
S180	S355 S101		86%
S181	S355 S104		86%
S182	S355 S110		80%

- 198 -

5

10

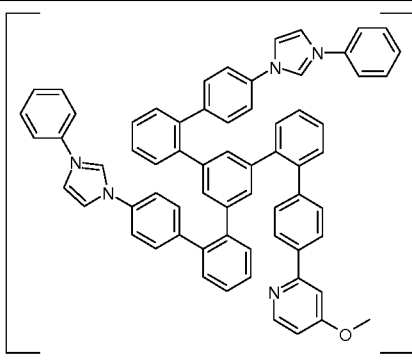
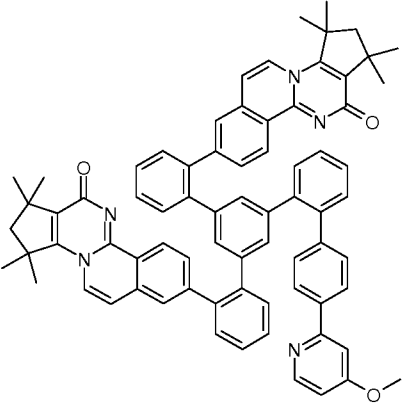
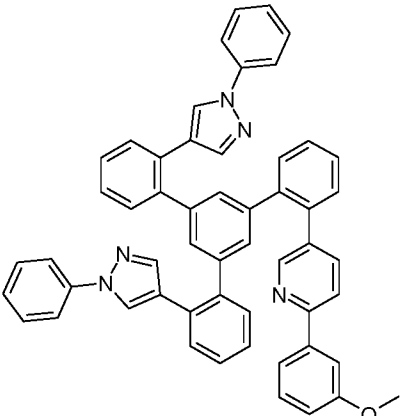
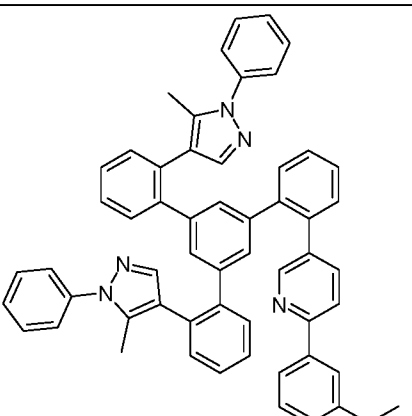
15

20

25

30

35

S183	S356 S104	 Extraktion der Wasserphase mit DCM	67%
S184	S357 S104		81%
S185	S358 S106		85%
S186	S359 S106		80%

- 199 -

5

10

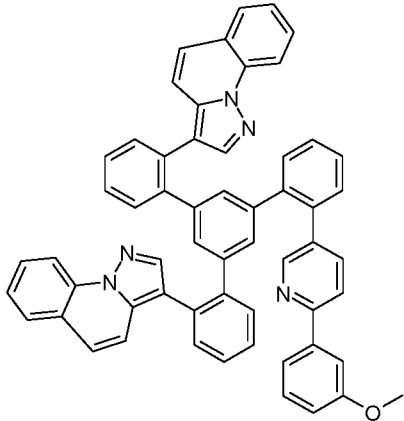
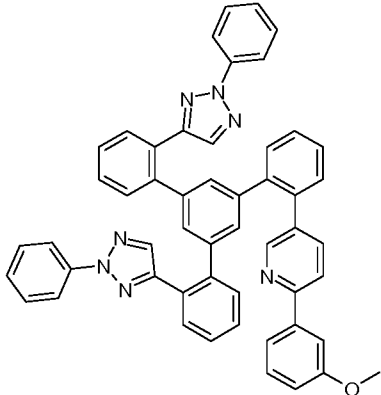
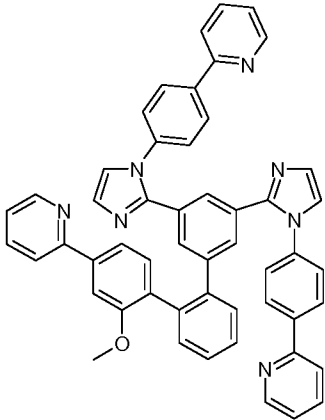
15

20

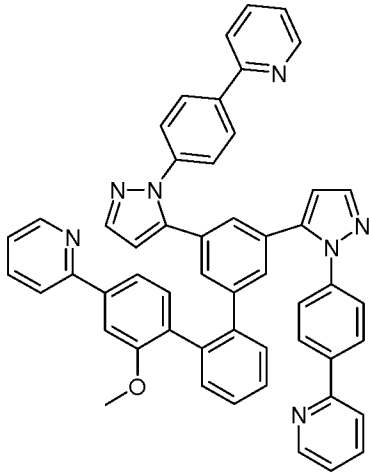
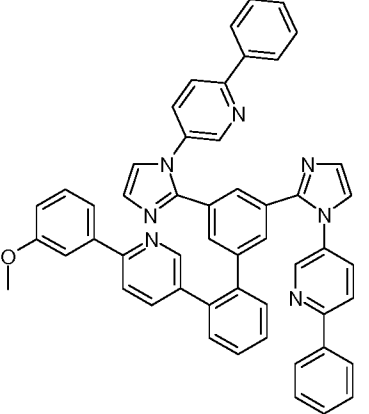
25

30

35

S187	S360 S106		84%
S188	S361 S106		77%
S189	S362 S100		80%

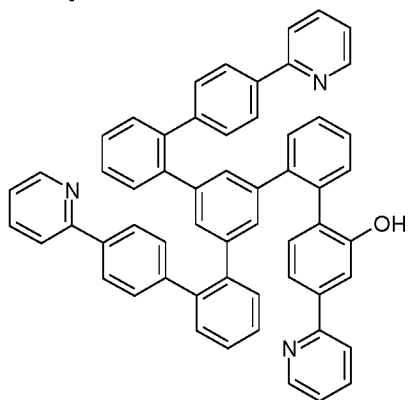
- 200 -

5	S190	S363 S100		74%
10	S191	S364 S106		80%

20

Beispiel S200:

25



30

Ein Gemisch aus 79.6 g (100 mmol) S150 und 115.6 g (1 mol) Pyridinium-Hydrochlorid wird am Wasserabscheider 4 h auf 220 °C (Heizschale) erhitzt, wobei das Destillat von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Man lässt die Reaktionsmischung abkühlen, gibt ab ~150 °C tropfen weise 500 ml Wasser zu (Vorsicht: Siedeverzüge) und rührt über Nacht nach. Man saugt vom beigen Feststoff ab, suspendiert diesen in 700 ml MeOH, stellt

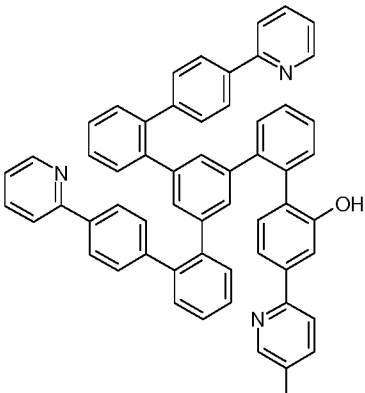
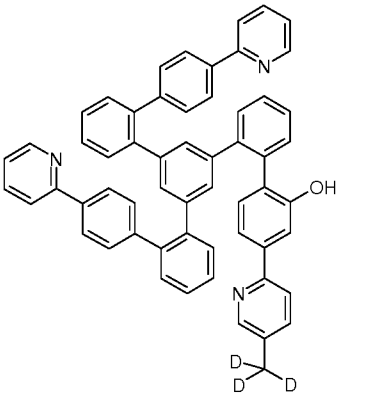
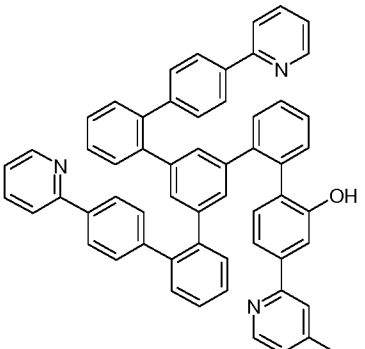
35

- 201 -

unter Rühren durch Zugabe von Triethylamin neutral, rührt weitere 5 h nach und gibt gegebenenfalls erneut Triethylamin bis zur neutralen Reaktion zu. Man saugt von Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 100 ml MeOH und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 74.3 g (95 mmol), 95 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. ^1H -NMR.

5

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
S201	S151		90%
S202	S152		92%
S203	S153		94%

35

- 202 -

5

10

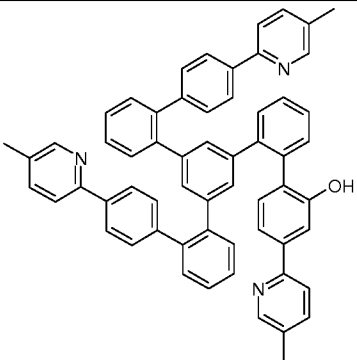
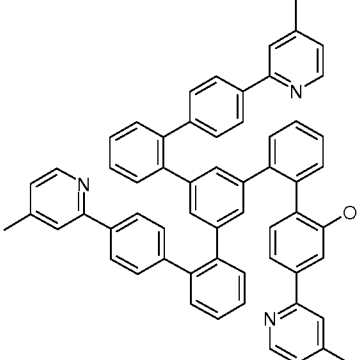
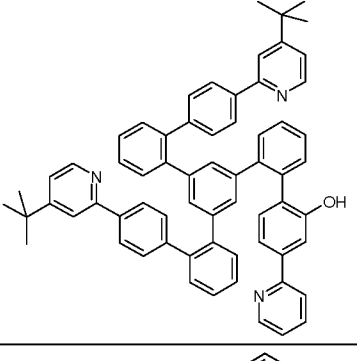
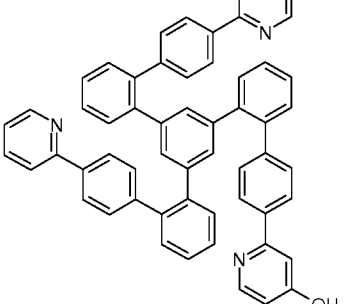
15

20

25

30

35

S204	S154		90%
S205	S155		94%
S206	S156		90%
S207	S157		95%

- 203 -

5

10

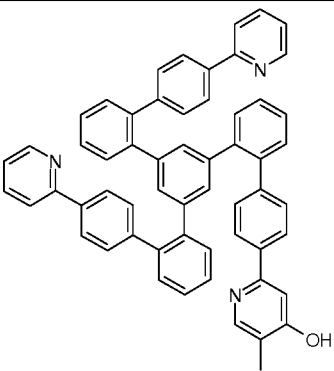
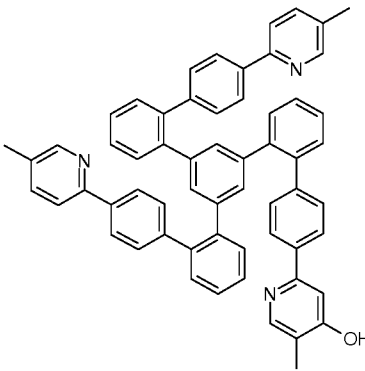
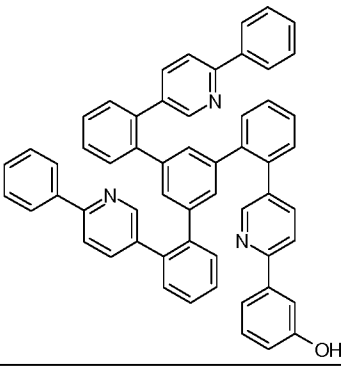
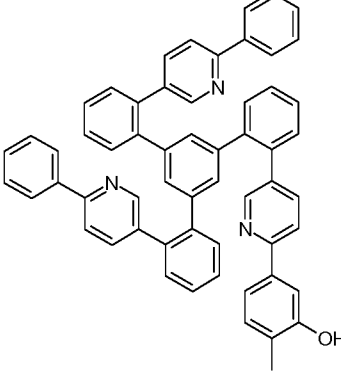
15

20

25

30

35

S208	S158		95%
S209	S159		95%
S210	S160		90%
S211	S161		90%

- 204 -

5

10

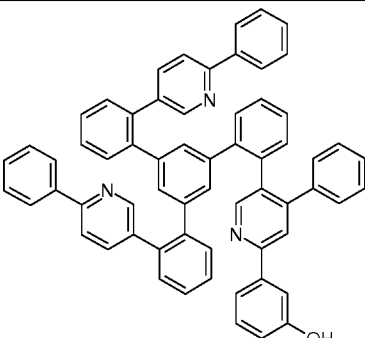
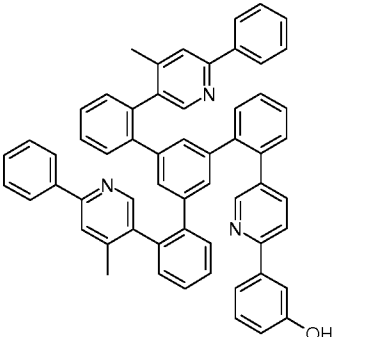
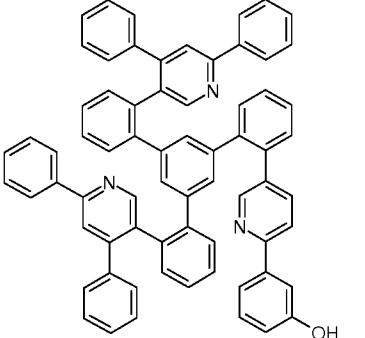
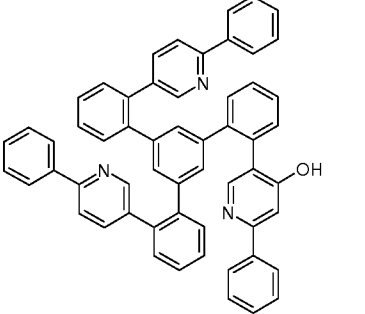
15

20

25

30

35

S212	S162		89%
S213	S163		90%
S214	S164		93%
S215	S165		90%

- 205 -

5

10

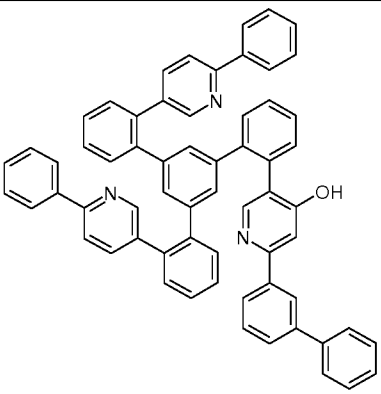
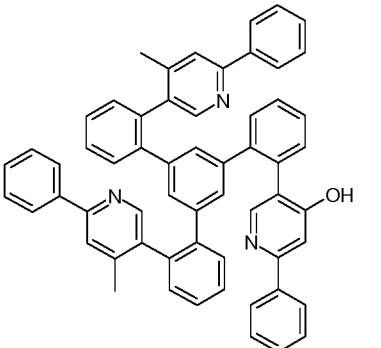
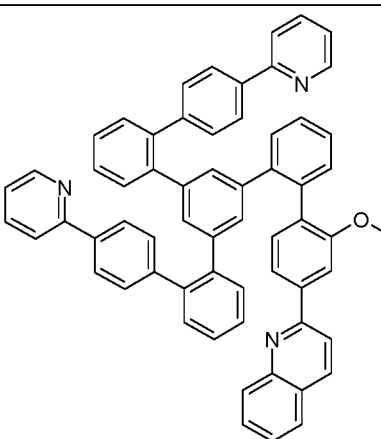
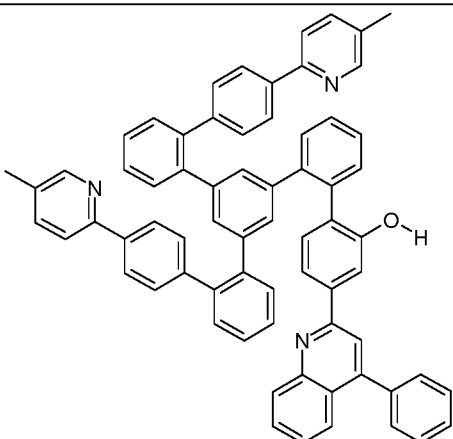
15

20

25

30

35

S216	S166		91%
S217	S167		95%
S218	S168		92%
S219	S169		95%

- 206 -

5

10

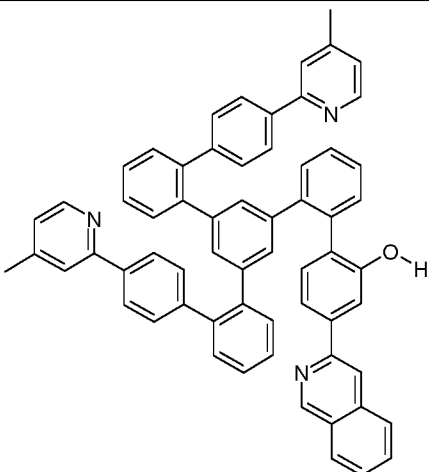
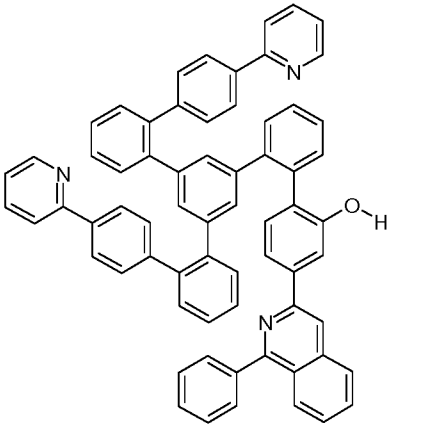
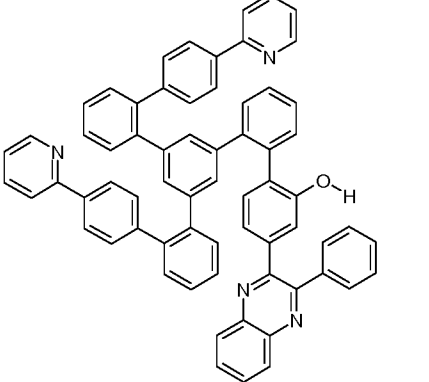
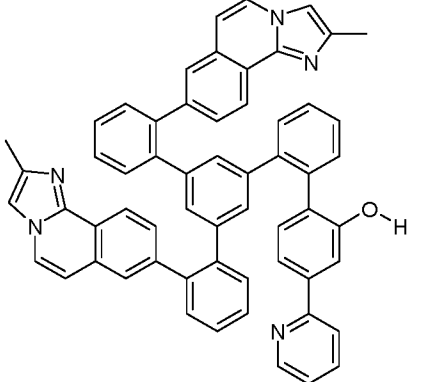
15

20

25

30

35

S220	S170		92%
S221	S171		95%
S222	S172		93%
S223	S173		90%

- 207 -

5

10

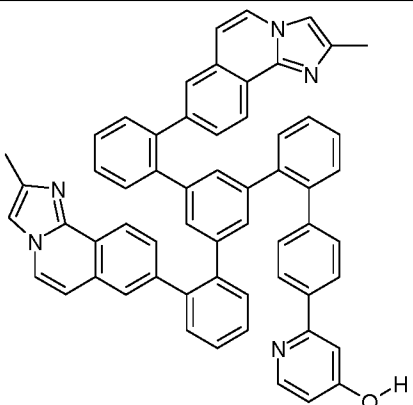
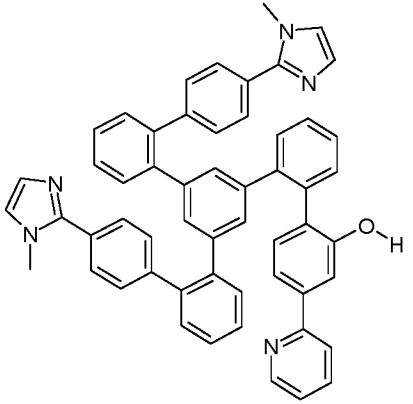
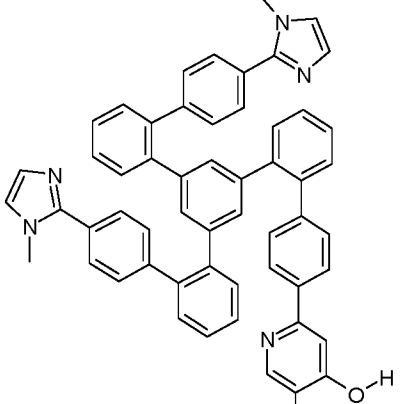
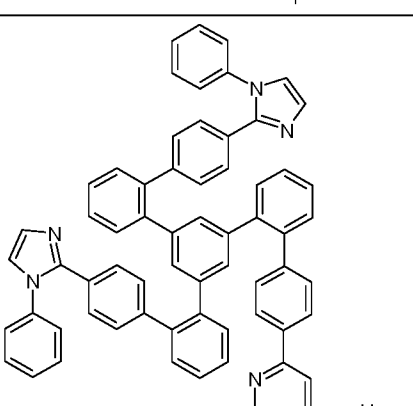
15

20

25

30

35

S224	S174		90%
S225	S175		92%
S226	S176		89%
S227	S177		90%

- 208 -

5

10

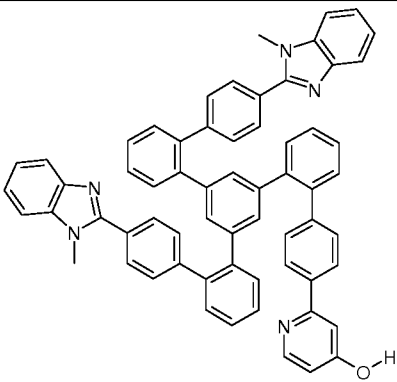
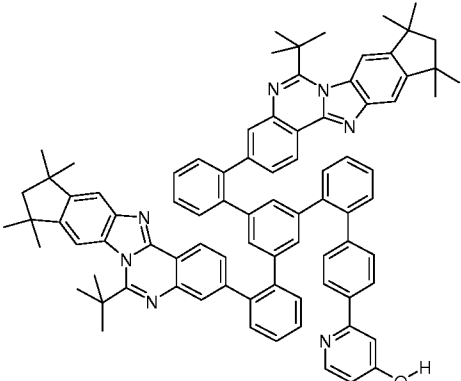
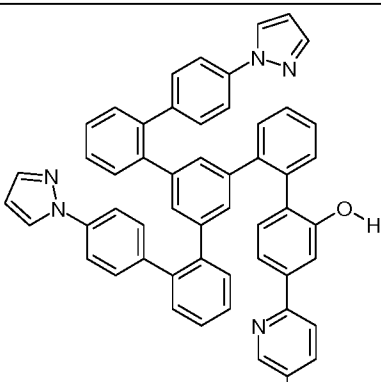
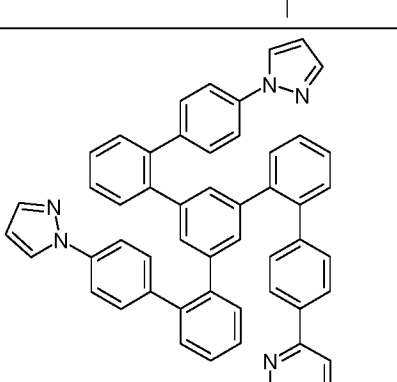
15

20

25

30

35

S228	S178		93%
S229	S179		91%
S230	S180		90%
S231	S181		95%

- 209 -

5

10

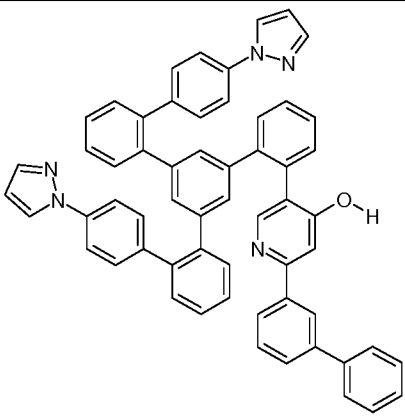
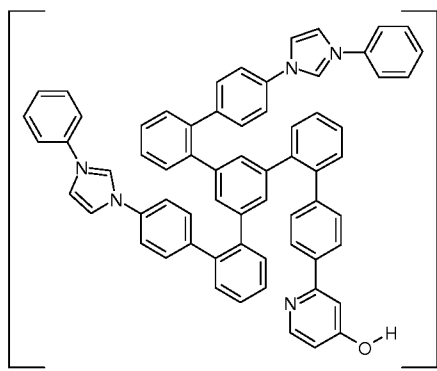
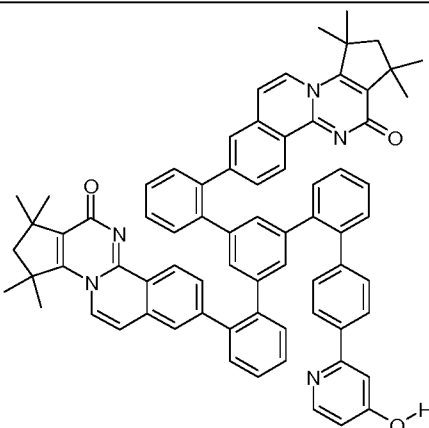
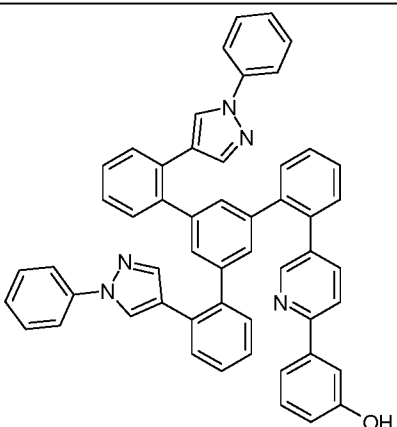
15

20

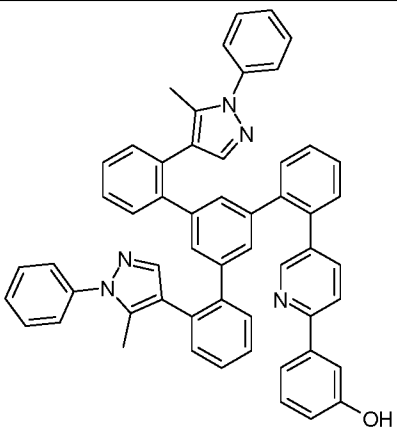
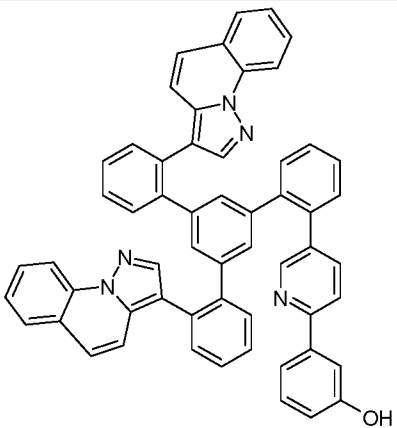
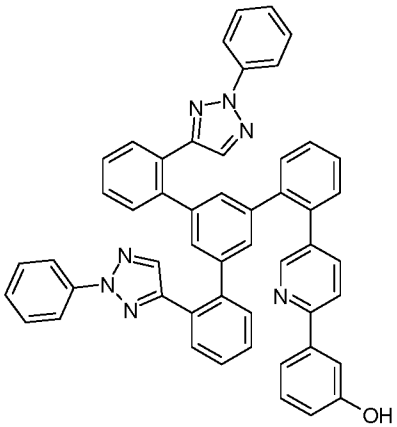
25

30

35

S232	S182		93%
S233	S183		62%
S234	S184		90%
S235	S185		87%

- 210 -

5	S236	S186		85%
10	S237	S187		88%
20	S238	S188		67%

- 211 -

5

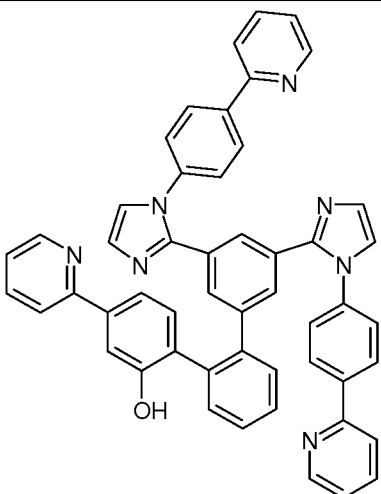
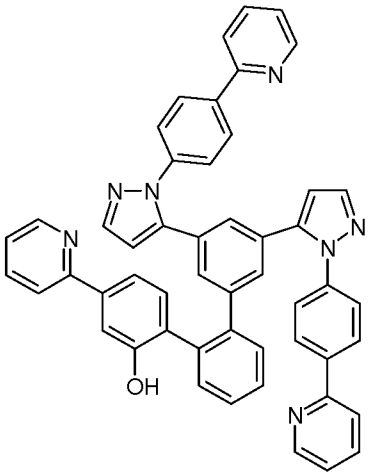
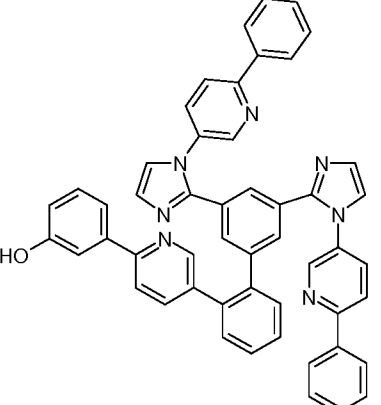
10

15

20

25

30

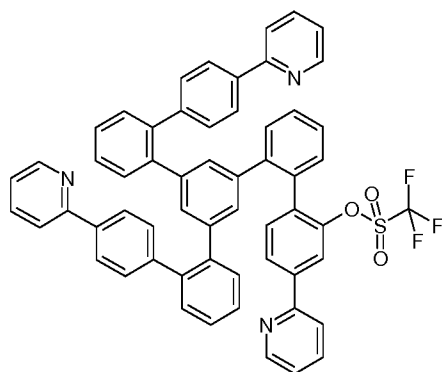
S239	S189		81%
S240	S190		78%
S241	S191		80%

35

Beispiel S250:

- 212 -

5



10

Eine Suspension von 78.2 g (100 mmol) S200 in 1000 ml DCM wird unter Eiskühlung bei 0 °C und gutem Rühren mit 23.7 ml (300 mmol) Pyridin und dann tropfenweise mit 33.6 ml (200 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Man rührt 1 h bei 0 °C und dann 4 h bei Raumtemperatur nach. Man gießt die Reaktionslösung auf 3 l Eiswasser, rührt 15 min. nach, trennt die org. Phase ab, wäscht diese einmal mit 300 ml Eiswasser und einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat zur Trockene und kristallisiert den Schaum aus Ethylacetat in der Siedehitze um. Ausbeute: 68.6 g (75 mmol), 75 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. ¹H-NMR.

15

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

20

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
S251	S201		79%

25

30

35

- 213 -

5

10

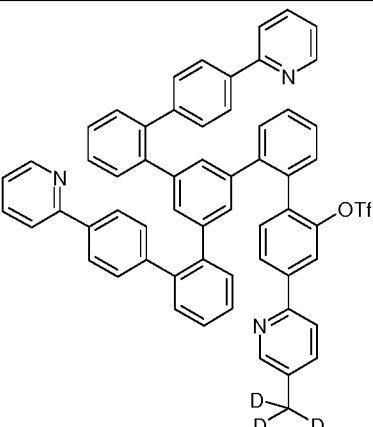
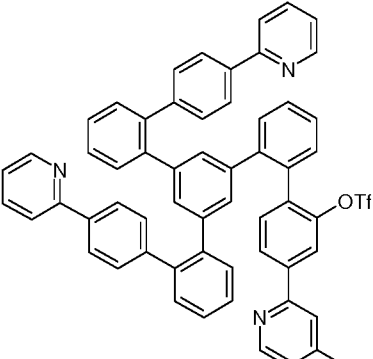
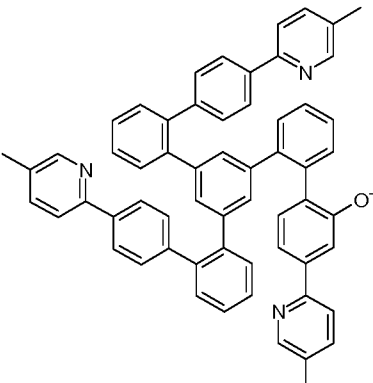
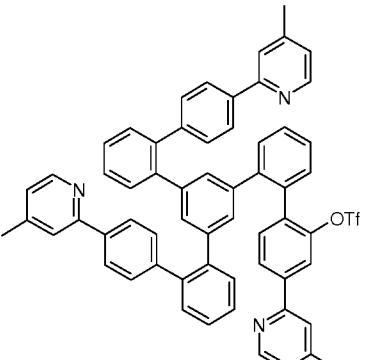
15

20

25

30

35

S252	S202		75%
S253	S203		77%
S254	S204		70%
S255	S205		68%

- 214 -

5

10

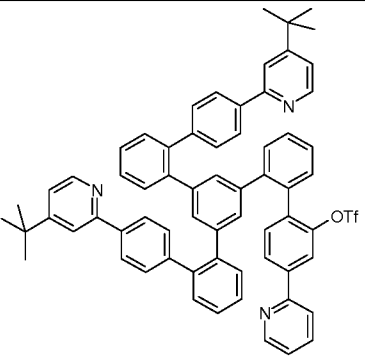
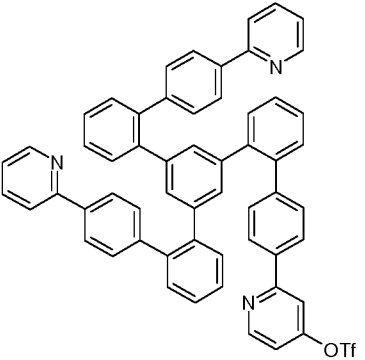
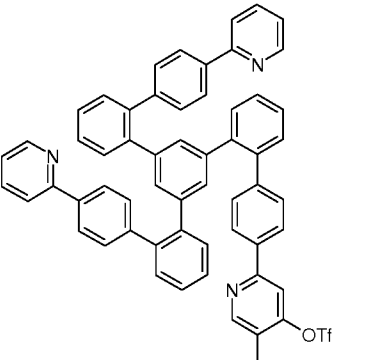
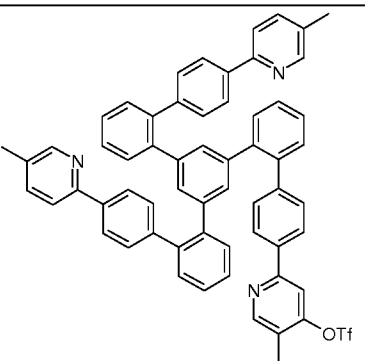
15

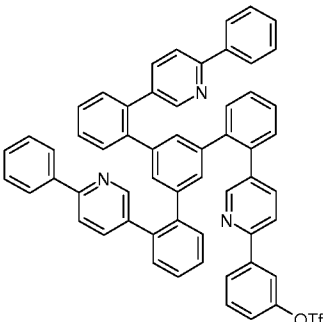
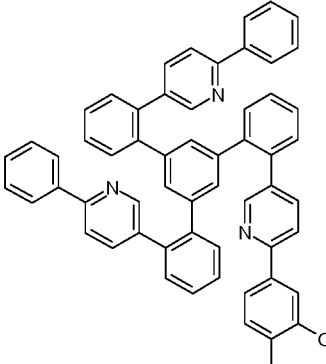
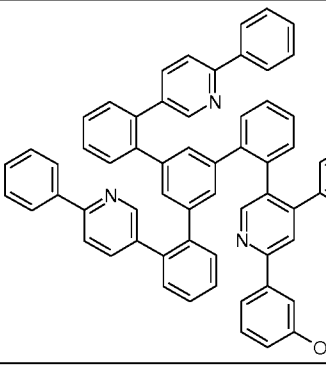
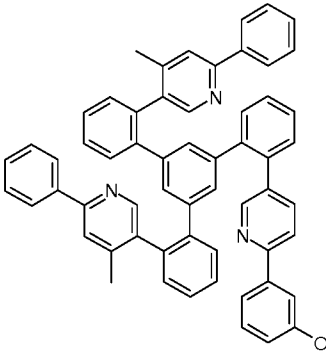
20

25

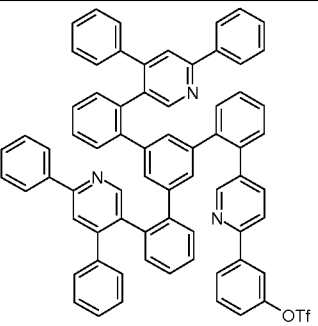
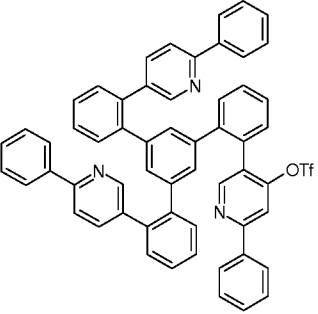
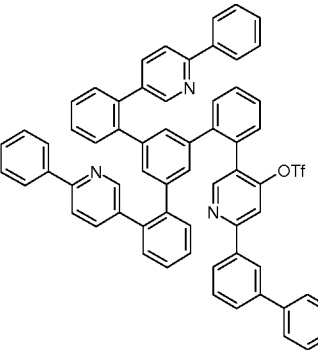
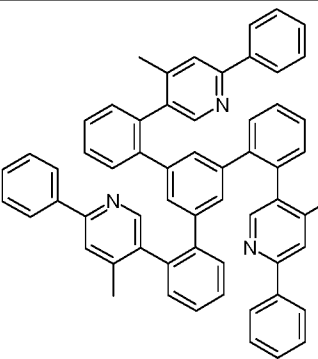
30

35

S256	S206		73%
S257	S207		80%
S258	S208		77%
S259	S209		76%

S260	S210		91%
S261	S211		84%
S262	S212		86%
S263	S213		80%

- 216 -

5	S264	S214		81%
10	S265	S215		79%
15	S266	S216		76%
20	S267	S217		78%

30

35

- 217 -

S268	S218	 76%
S269	S219	 79%
S270	S220	 82%

5

10

15

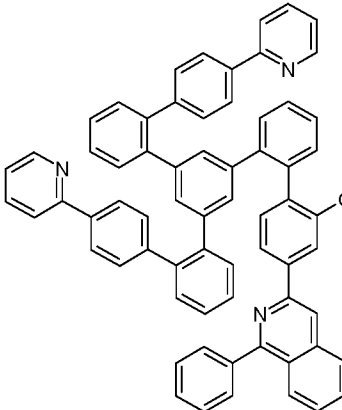
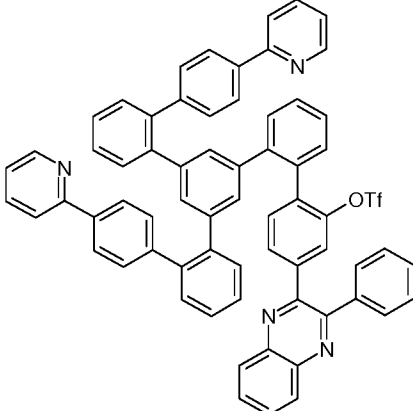
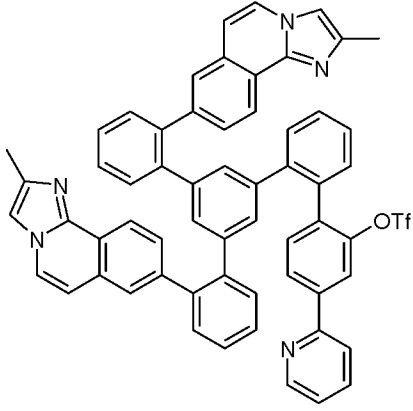
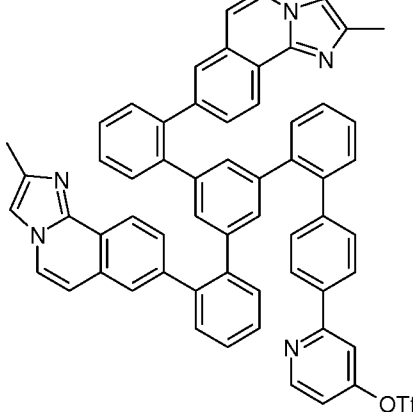
20

25

30

35

- 218 -

	S271	S221		85%
5				
10				
15	S272	S222		80%
20				
25	S273	S223		85%
30				
35	S274	S224		80%

- 219 -

5

10

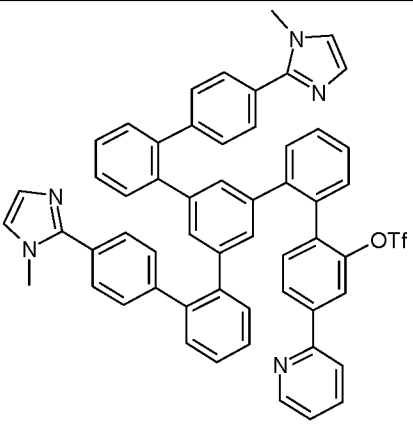
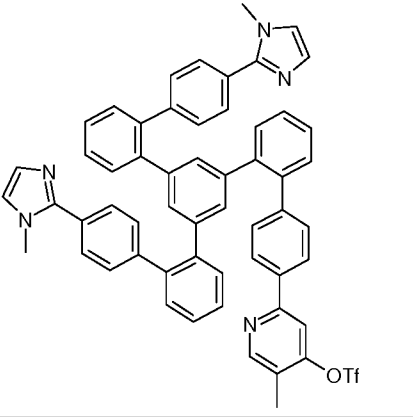
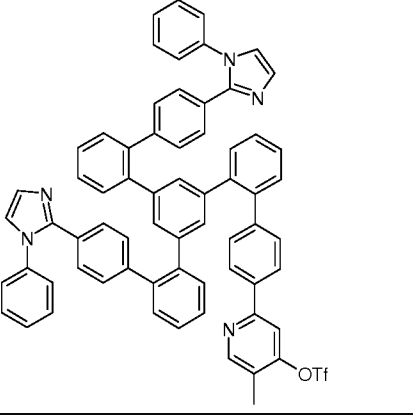
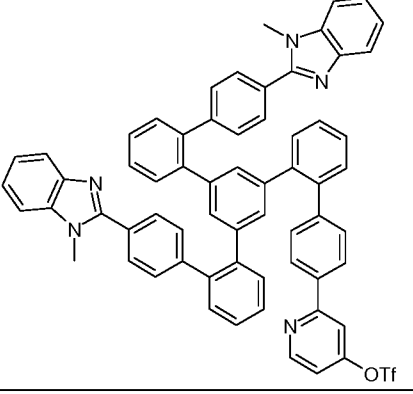
15

20

25

30

35

S275	S225		78%
S276	S226		84%
S277	S227		79%
S278	S228		83%

- 220 -

5

10

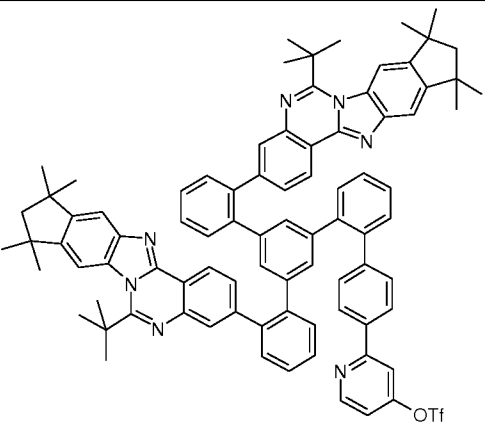
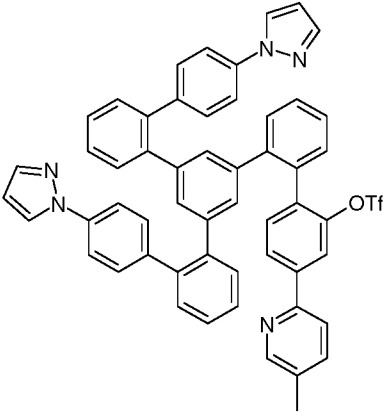
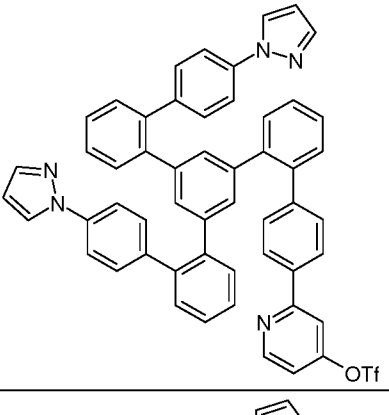
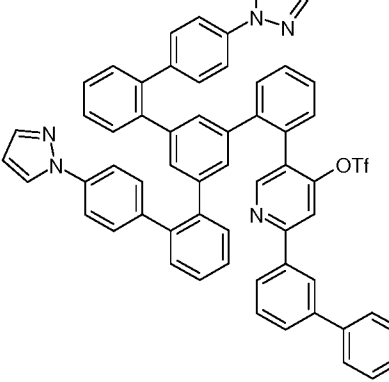
15

20

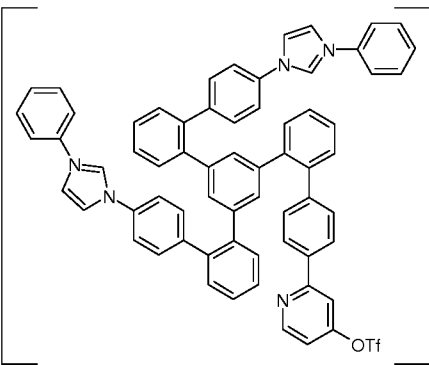
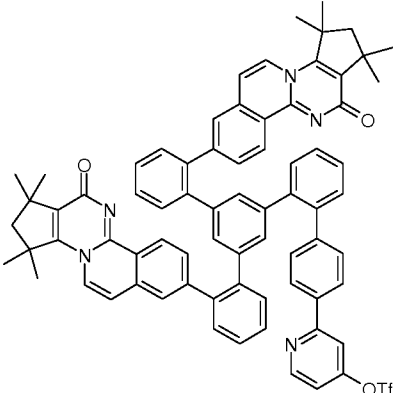
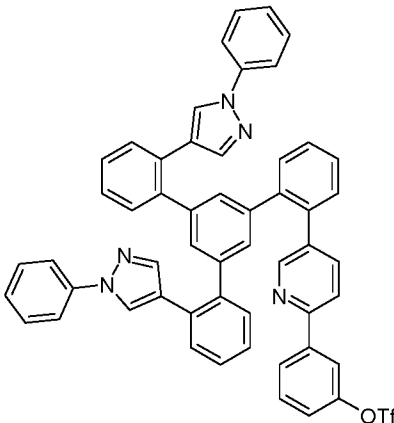
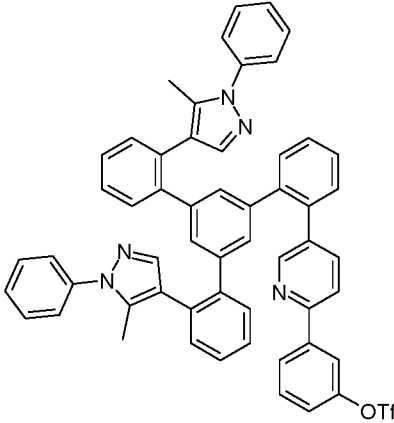
25

30

35

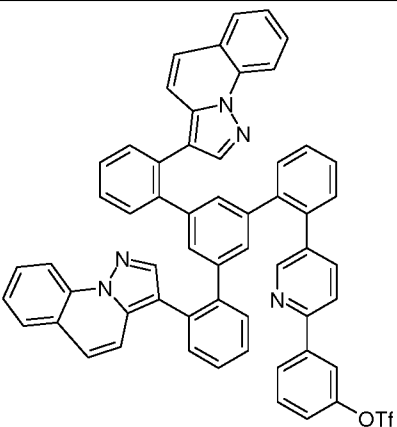
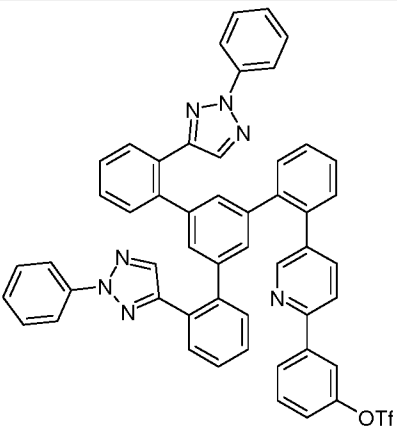
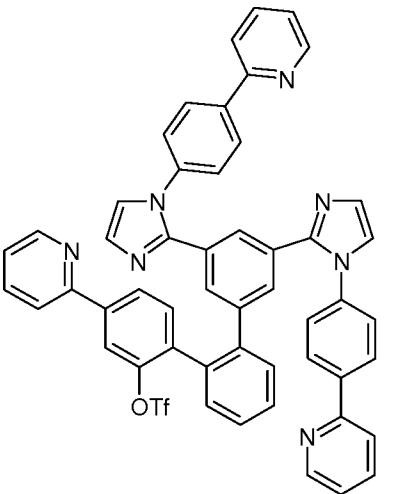
S279	S229		75%
S280	S230		80%
S281	S231		88%
S282	S232		79%

- 221 -

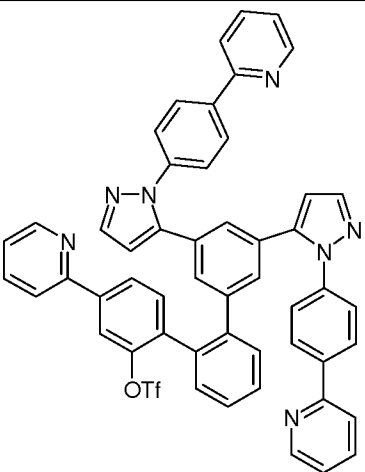
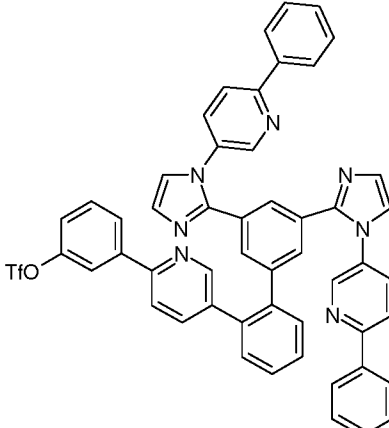
5	S283	S233	 2 BF ₄	80%
10	S284	S234	 OTf	82%
20	S285	S235	 OTf	76%
25	S286	S236	 OTf	79%

35

- 222 -

5	S287	S237		81%
10	S288	S238		75%
15	S289	S239		68%

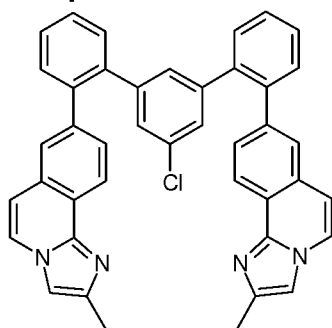
- 223 -

5	S290	S240		70%
10	S291	S241		75%

20

Beispiel S300:

25



30

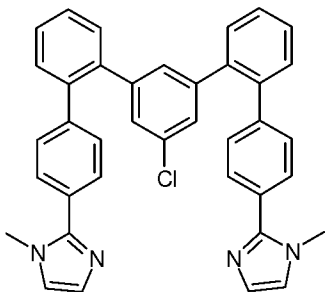
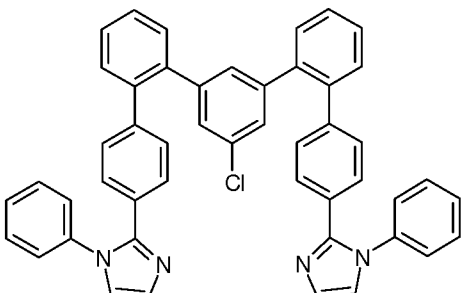
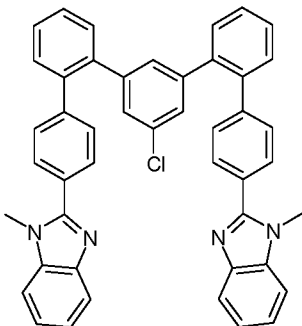
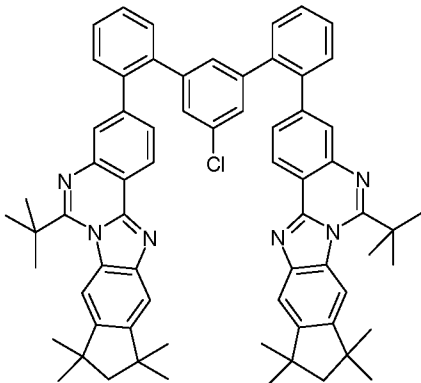
Ein gut gerührtes Gemisch aus 67.4 g (200 mmol) S116, 36.5 g (100 mmol) 2,2'-(5-Chlor-1,3-phenylen)bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [1417036-49-7], 63.6 g (600 mmol) Natriumcarbonat, 500 ml Toluol, 250 ml Ethanol und 500 ml Wasser wird mit 1.57 g (6 mmol) Triphenylphosphin und dann mit 449 mg (2 mmol) Palladiumacetat versetzt und 24 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. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom

35

- 224 -

Trockenmittel ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und kristallisiert das glasartige Rohprodukt in der Siedehitze aus Acetonitril (ca. 150 ml) unter Zusatz von Ethylacetat (ca. 20 ml) um. Ausbeute: 55.0 g (88 mmol), 88 %; Reinheit: ca. 95 %ig n. $^1\text{H-NMR}$.

5 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
10 S301	S117		83%
15 S302	S118		83%
20 S303	S119		85%
30 S304	S120		89%
35			

- 225 -

5

10

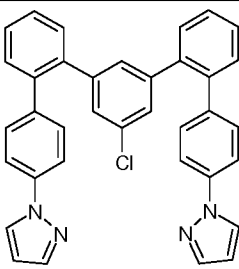
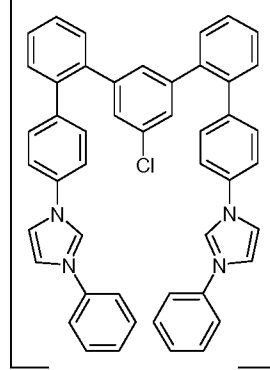
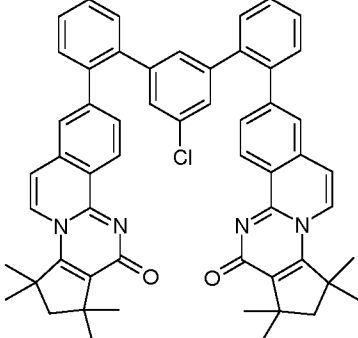
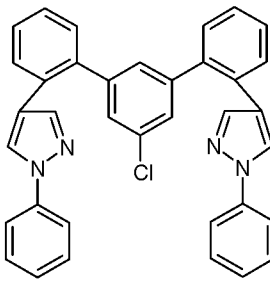
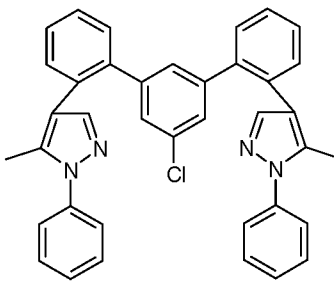
15

20

25

30

35

S305	S121		88%
S306	S122	 2 BF_4 Extraktion der Wasserphase mit Dichlormethan	60%
S307	S123		86%
S308	S124		78%
S309	S125		80%

- 226 -

5

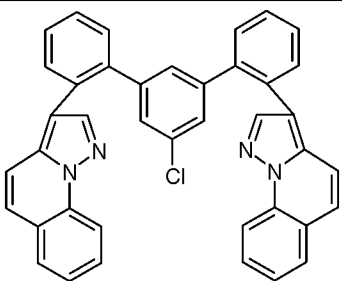
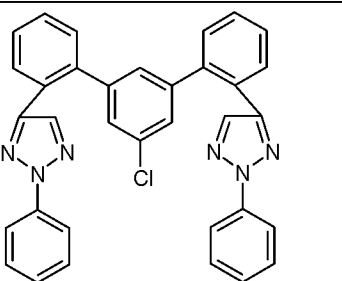
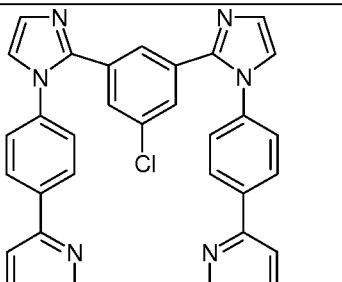
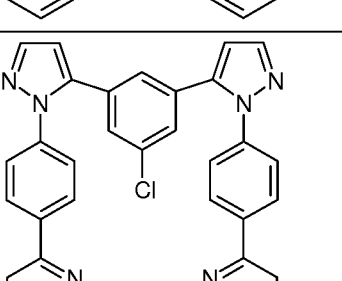
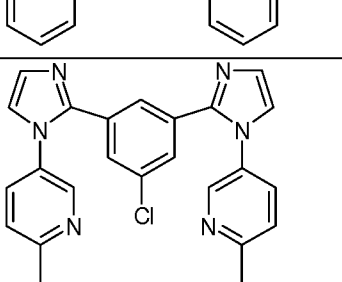
10

15

20

25

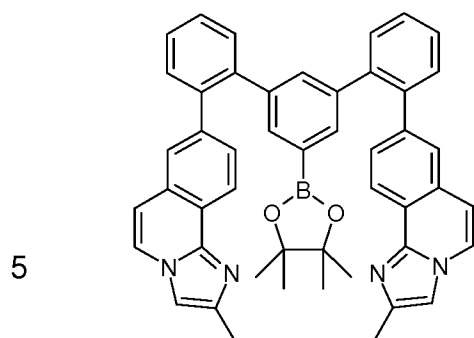
30

S310	S126		74%
S311	S127		67%
S312	S400		79%
S313	S450		82%
S314	S401		76%

Beispiel S350:

35

- 227 -



Darstellung analog zu Beispiel S50, Variante A. Einsatz von 62.5 g (100 mmol) S300. Ausbeute: 64.5 g (90 mmol) 90%; Reinheit: ca. 95 %ig n. ¹H-NMR.

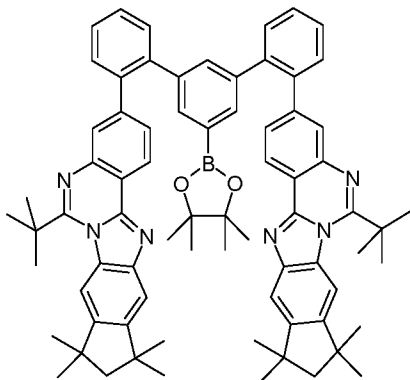
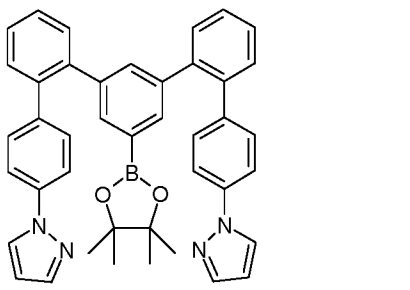
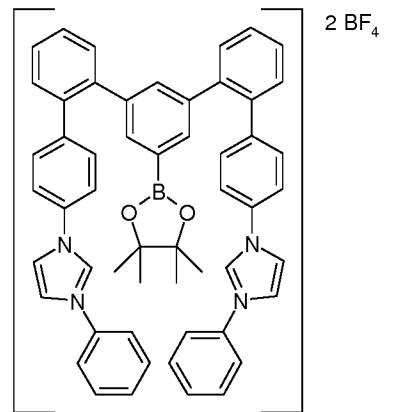
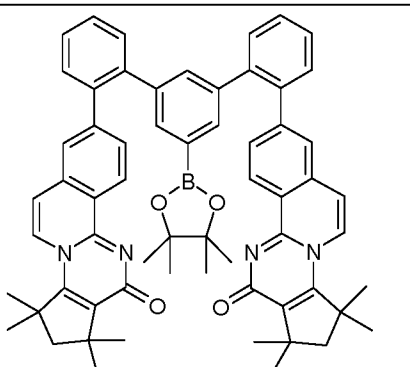
10

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
15 S351	S301		87%
20 S352	S302		84%
25 S353	S303		86%

30

35

S354	S304		89%
S355	S305		86%
S356	S306	 2 BF ₄	56%
S357	S307		90%

- 229 -

5

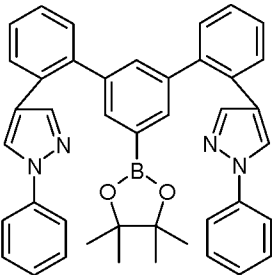
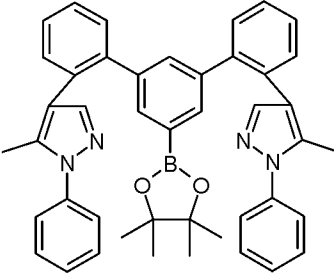
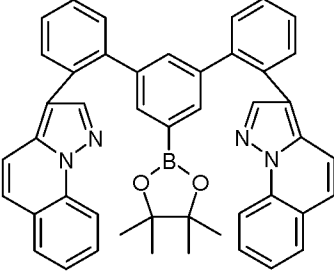
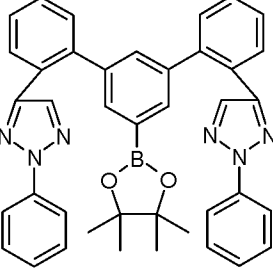
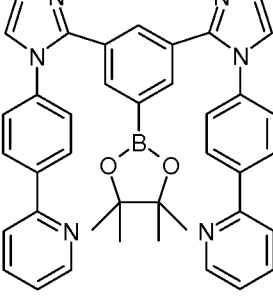
10

15

20

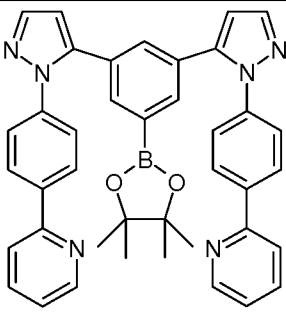
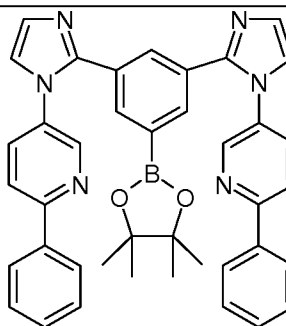
25

30

S358	S308		84%
S359	S309		86%
S360	S310		81%
S361	S311		85%
S362	S312		76%

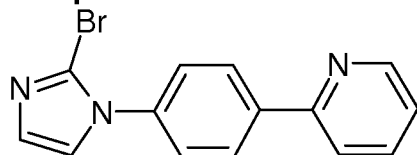
35

- 230 -

5	S363	S313		72%
10	S364	S314		70%

Beispiel S400:

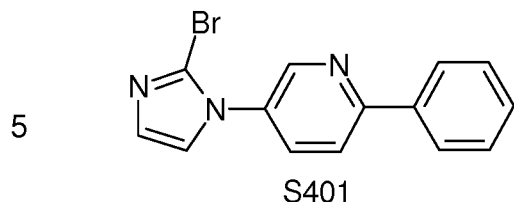
15



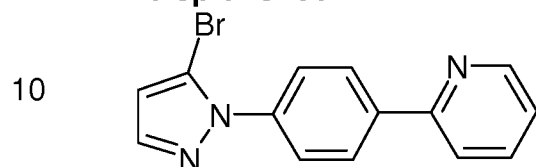
Ein Gemisch aus 23.4 g (100 mmol) 2-(4-Bromphenyl)pyridin [63996-36-1], 7.5 g (110 mmol) Imidazol [288-32-4], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 1.8 g (10 mmol) 9,10-Phenanthrolin, 716 mg (5 mmol) Kupfer(I)-oxid, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml DMF wird 24 h auf 150 °C erhitzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 60 °C erkalten, saugt von den Salzen über ein mit DMF vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und flashchromatographiert den Rückstand (Combi-Flash Säulenautomat der Fa. A. Semrau). Das so erhaltene Imidazol (14.8 g, 67 mmol) wird mit 15.5 g (87 mmol) NBS in 200 ml Acetonitril 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Acetonitril im Vakuum, nimmt den Rückstand in 300 ml Ethylacetat auf, wäscht die organische Phase dreimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat im Vakuum ein und flashchromatographiert den Rückstand (Combi-Flash Säulenautomat der Fa. A. Semrau). Ausbeute: 15.3 g (51 mmol), 51%; Reinheit: ca. 95 %ig n. ¹H-NMR.

- 231 -

Analog kann S401 durch Einsatz von 5-Brom-2-phenylpyridin [27012-25-5] in einer Ausbeute von 65 % dargestellt werden.



Beispiel S450:



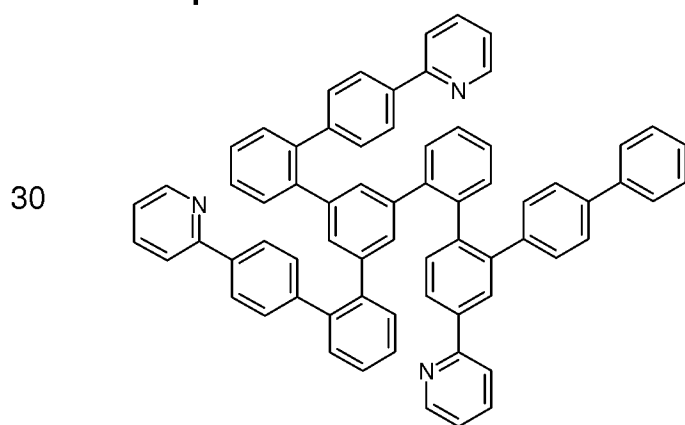
Ein Gemisch aus 28.1 g (100 mmol) 2-(4-Iodphenyl)pyridin [871012-88-3], 16.7 g (110 mmol) 3-Brom-1H-pyrazol [14521-80-3], 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat, 1.8 g (10 mmol) 9,10-Phenanthrolin, 716 mg (5 mmol) Kupfer(I)oxid, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 ml o-Xylol wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 60 °C erkalten, saugt von den Salzen über ein mit o-Xylol vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein und flashchromatographiert den Rückstand (Combi-Flash Säulenautomat der Fa. A. Semrau). Ausbeute: 9.6 g (32 mmol) 32%; Reinheit: ca. 95 %ig n. ¹H-NMR.

15

20

B: Synthese der Liganden L:

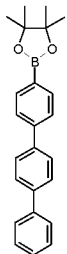
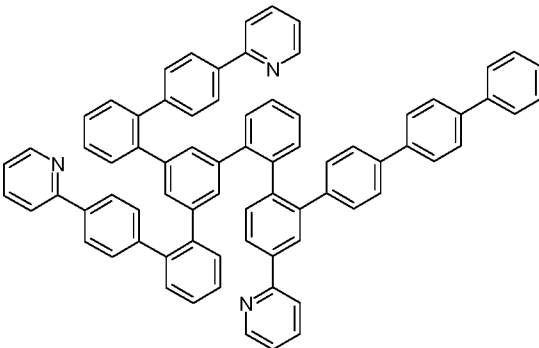
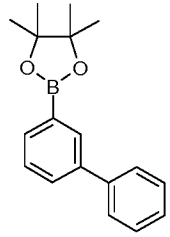
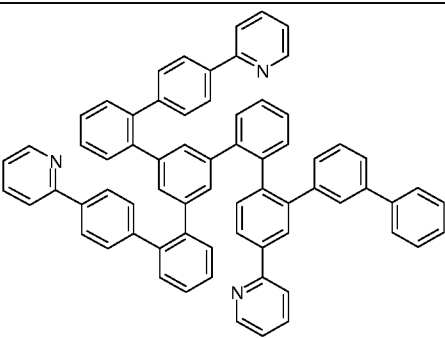
Beispiel L1:



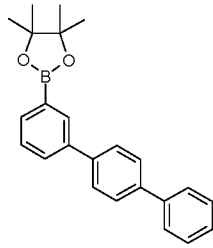
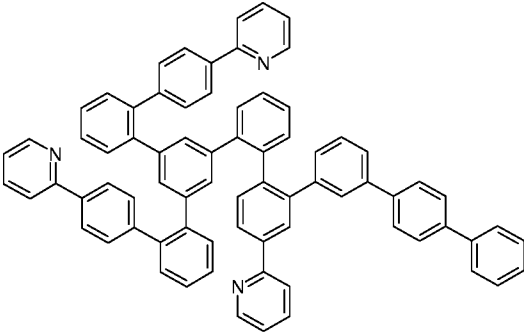
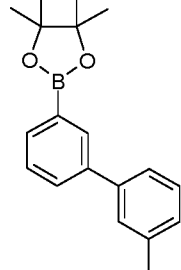
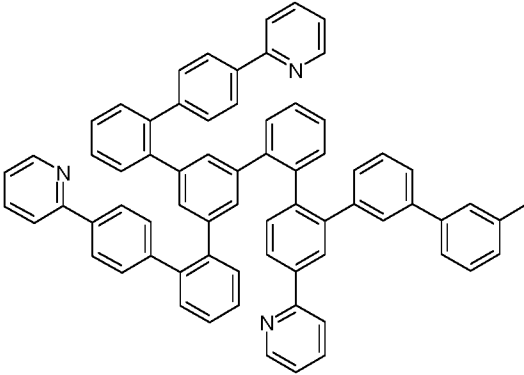
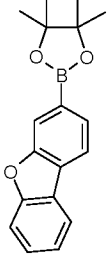
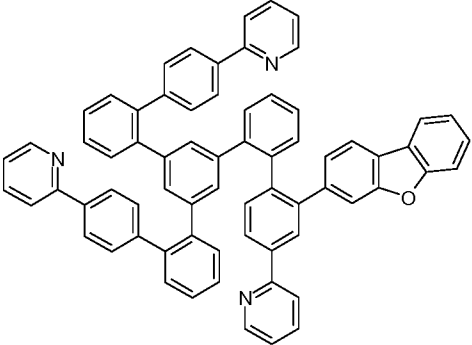
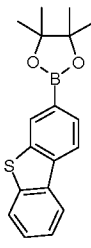
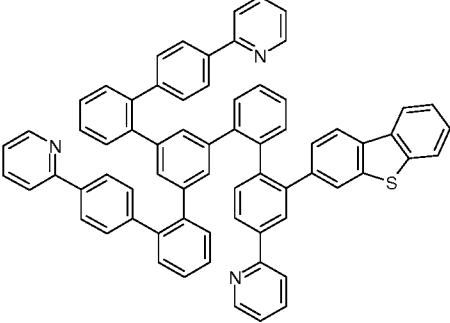
- 232 -

Ein Gemisch aus 91.4 g (100 mmol) S250, 30.6 g (110 mmol) 2-[1,1'-Biphenyl]-4-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [144432-80-4], 53.1 g (250 mmol) Trikaliumphosphat, 800 ml THF und 200 ml Wasser wird unter kräftigem Rühren mit 1.64 g (4 mmol) SPhos und dann mit 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die wässrige Phase ab, engt die org. Phase weitgehend ein, nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht die org. Phase zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 2%iger, wässriger N-Acetylcystein-Lösung und einmal mit 300 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgel-Bett ab, wäscht mit Ethylacetat nach, engt das Filtrat zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand aus ca. 200 ml Acetonitril unter Zugabe von ca. 50 ml Ethylacetat in der Siedehitze um. Ausbeute: 70.5 g (77 mmol), 77 %; Reinheit: ca. 97 %ig n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden.

Bsp	Edukt	Produkt	Ausbeute
L2	S250  1080632-76-3		75%
L3	S250  912844-88-3		73%

- 233 -

5	L4	S250  1401577-23-8		75%
10	L5	S250  2142662-96-0		70%
20	L6	S250  1056113-50-8		83%
25	L7	S250  1362691-15-3		85%
30				

35

- 234 -

5

10

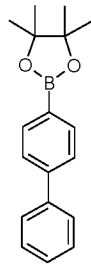
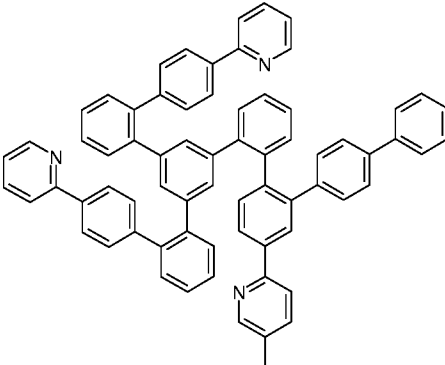
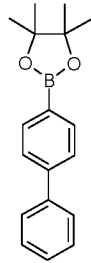
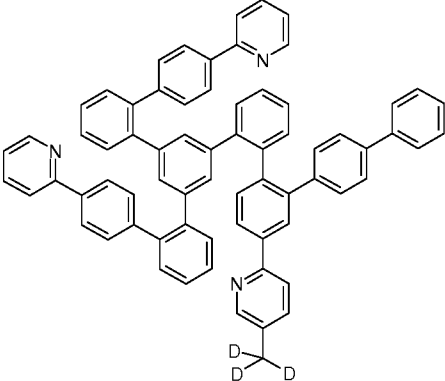
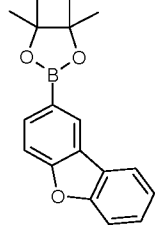
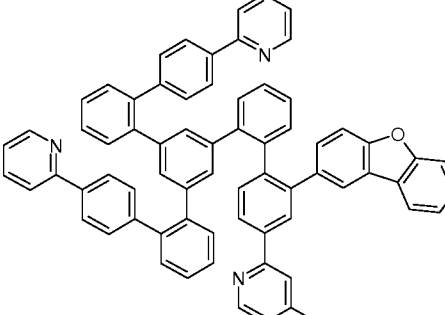
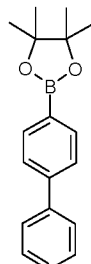
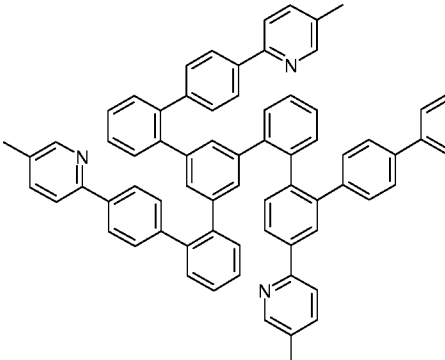
15

20

25

30

35

L8	S251  144432-80-4		80%
L9	S252  144432-80-4		74%
L10	S253  197770-80-1		73%
L11	S254  144432-80-4		77%

- 235 -

5

10

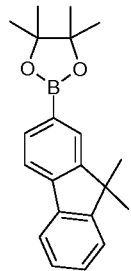
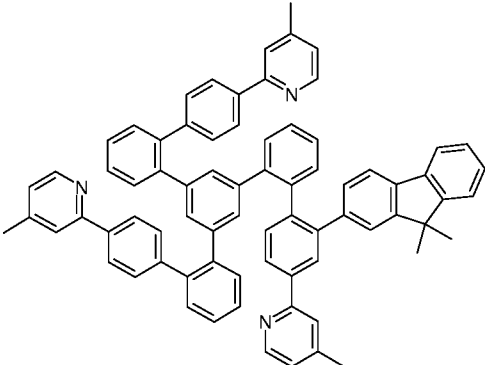
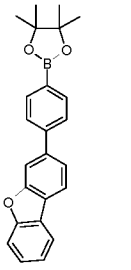
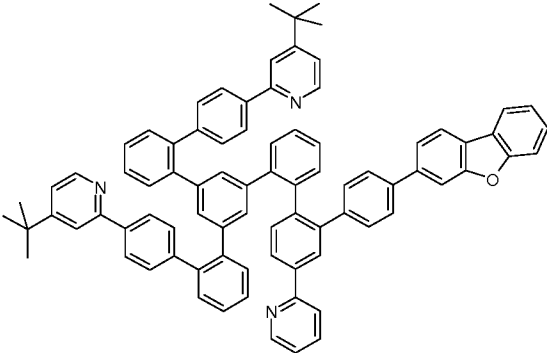
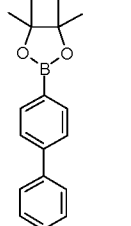
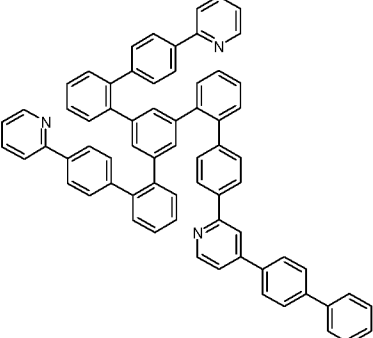
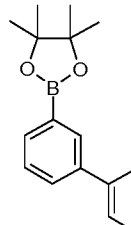
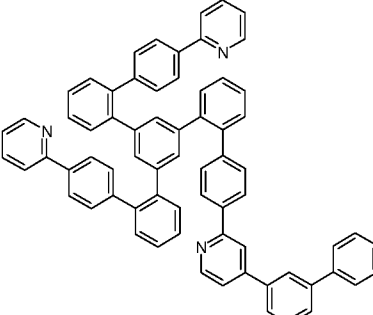
15

20

25

30

35

L12	S255  569343-09-5		80%
L13	S256  2007912-69-6		70%
L14	S257  144432-80-4		88%
L15	S257  912844-88-3		81%

- 236 -

5

10

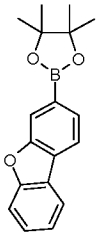
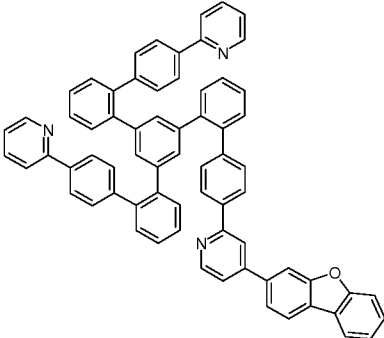
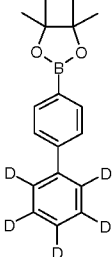
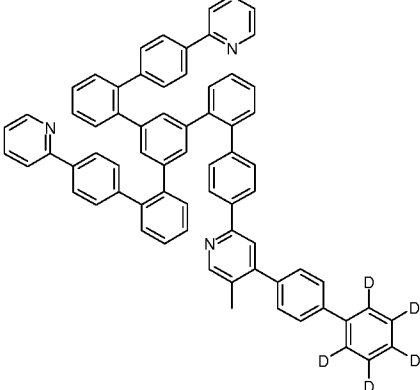
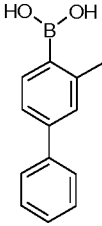
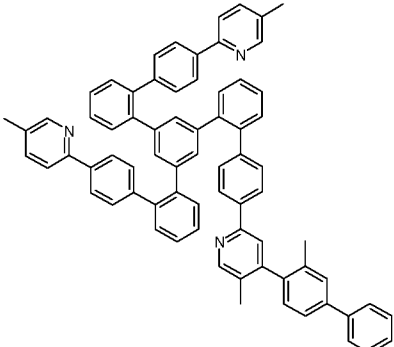
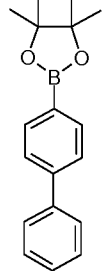
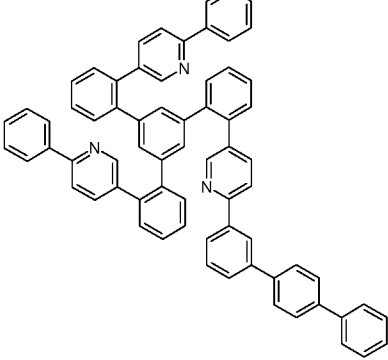
15

20

25

30

35

L16	S257  1056113-50-8		80%
L17	S258  1197180-12-3		76%
L18	S259  1383628-42-9		74%
L19	S260  144432-80-4		84%

- 237 -

5

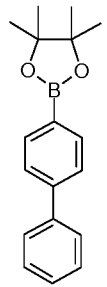
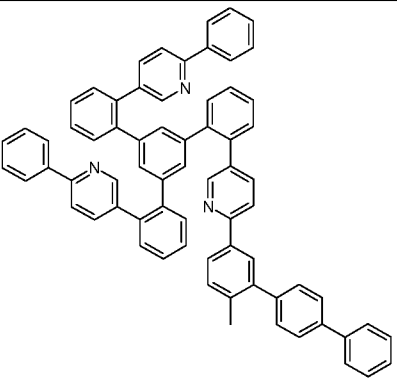
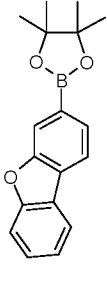
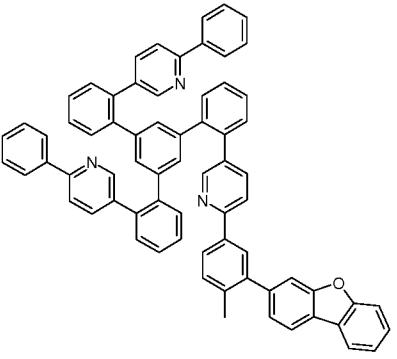
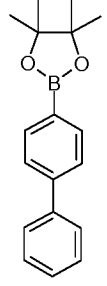
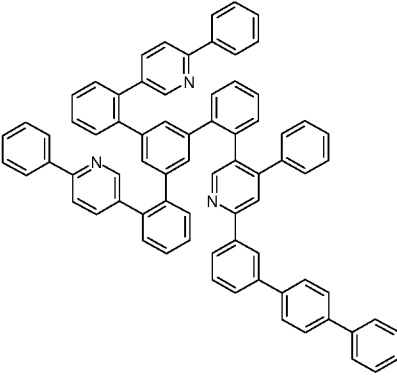
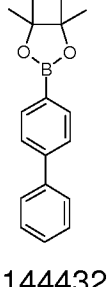
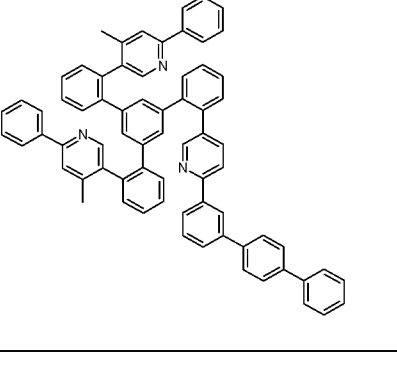
10

15

20

25

30

L20	S261  144432-80-4		79%
L21	S261  1056113-50-8		78%
L22	S262  144432-80-4		83%
L23	S263  144432-80-4		85%

35

- 238 -

5

10

15

20

25

30

35

L24	S264 1959608-16-2		79%
L25	S265 144432-80-4		75%
L26	S265 912844-88-3		71%
L27	S266 144432-80-4		76%

- 239 -

5

10

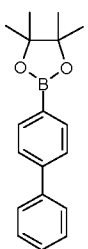
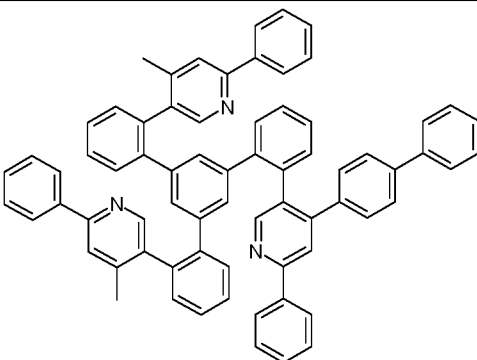
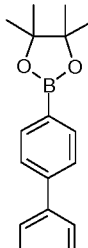
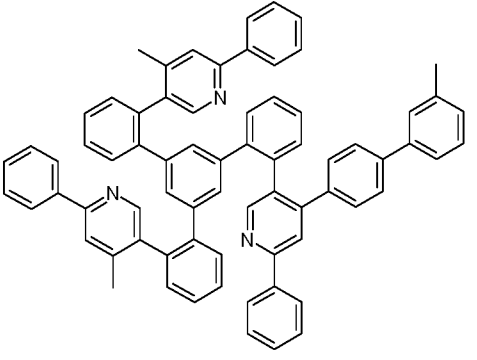
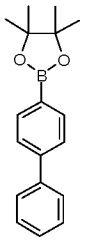
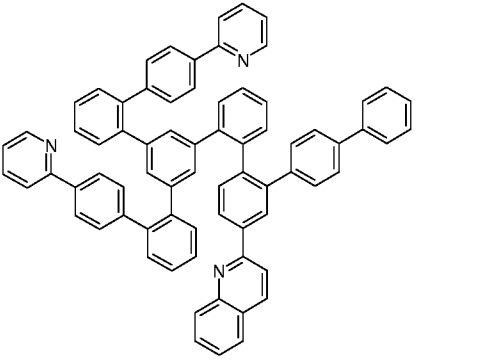
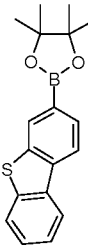
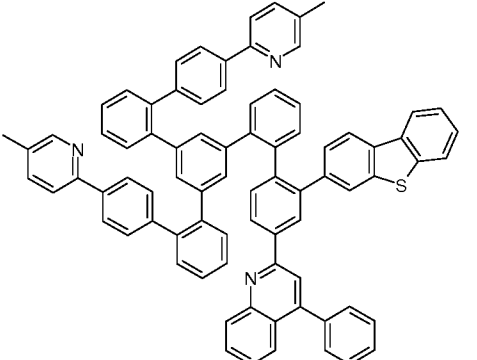
15

20

25

30

35

L28	S267  144432-80-4		75%
L29	S267  1381960-59-3		77%
L30	S268  144432-80-4		75%
L31	S269  1362691-15-3		73%

- 240 -

5

10

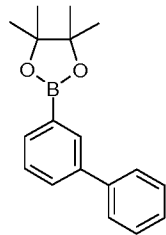
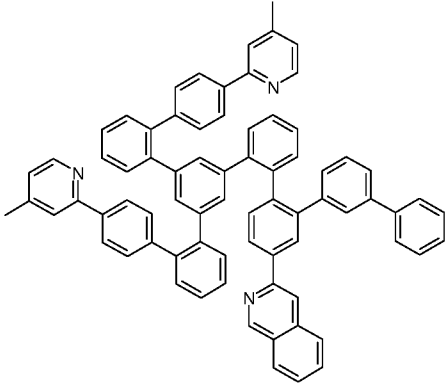
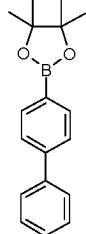
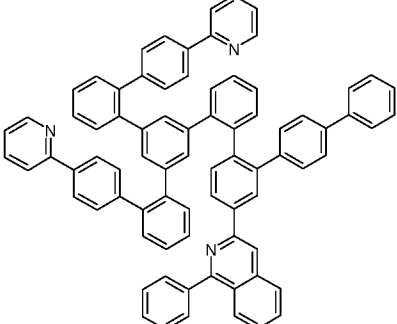
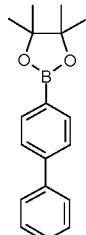
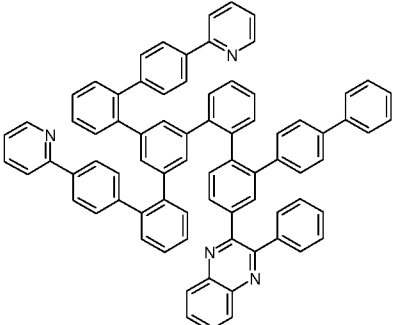
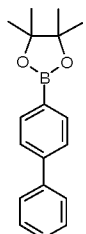
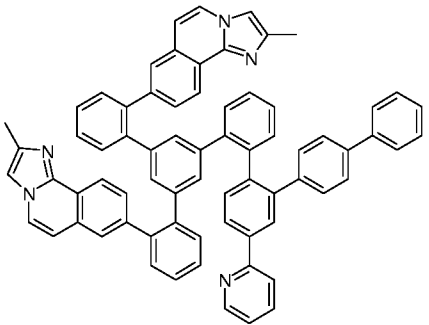
15

20

25

30

35

L32	S270  912844-88-3		76%
L33	S271  144432-80-4		77%
L34	S272  144432-80-4		73%
L35	S273  144432-80-4		70%

- 241 -

5

10

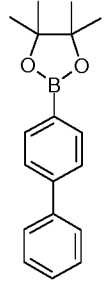
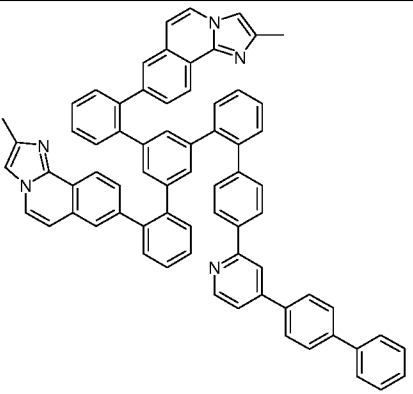
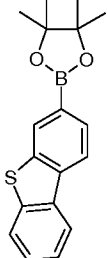
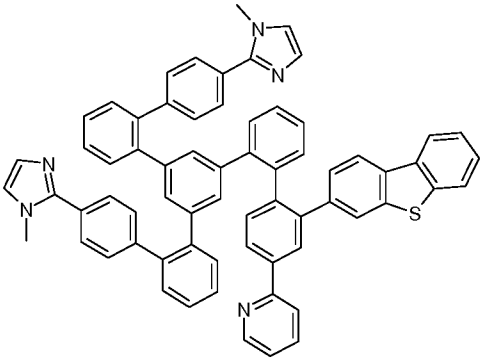
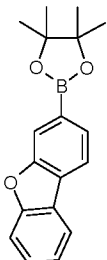
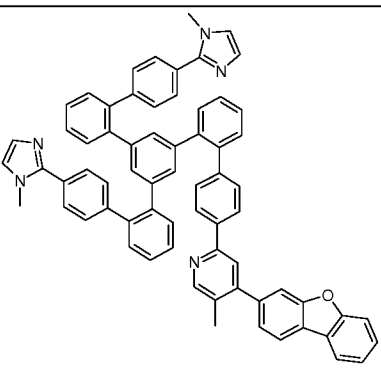
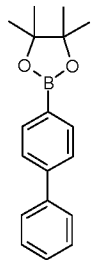
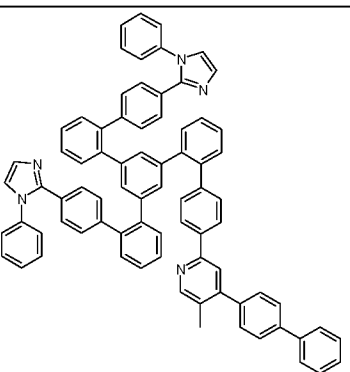
15

20

25

30

35

L36	S274  144432-80-4		74%
L37	S275  1362691-15-3		76%
L38	S276  1056113-50-8		71%
L39	S277  144432-80-4		68%

- 242 -

5

10

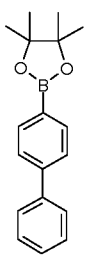
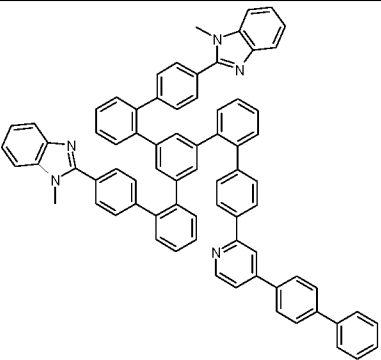
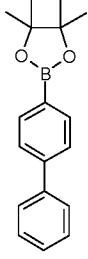
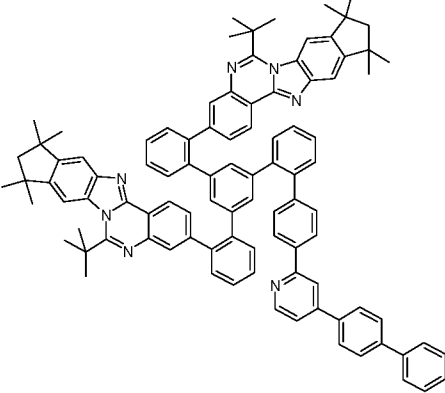
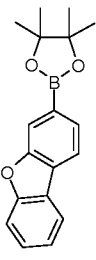
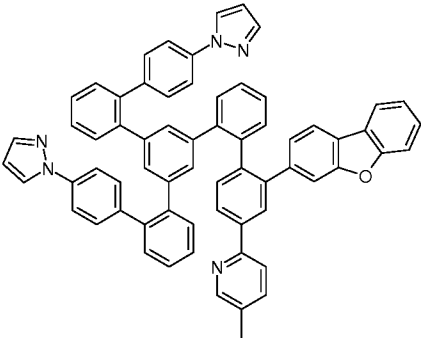
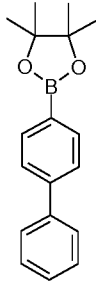
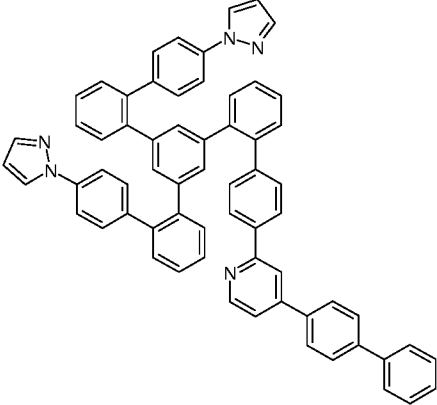
15

20

25

30

35

L40	S278  144432-80-4		70%
L41	S279  144432-80-4		74%
L42	S280  1056113-50-8		77%
L43	S281  144432-80-4		76%

- 243 -

5

10

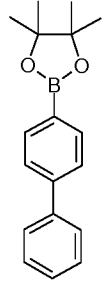
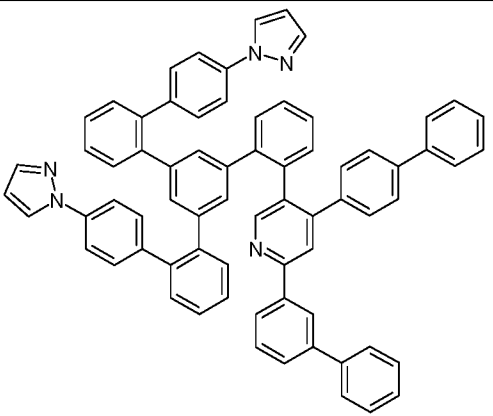
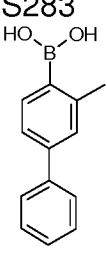
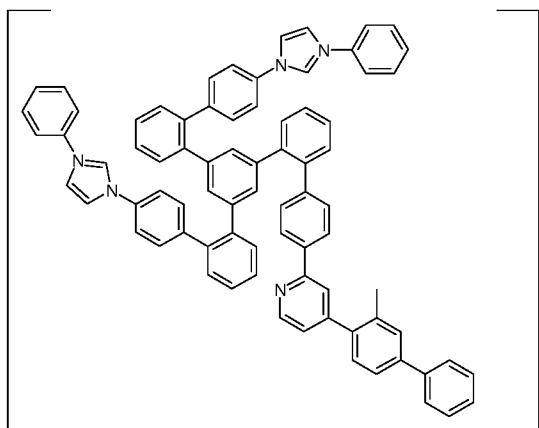
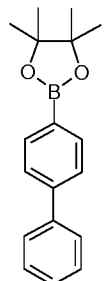
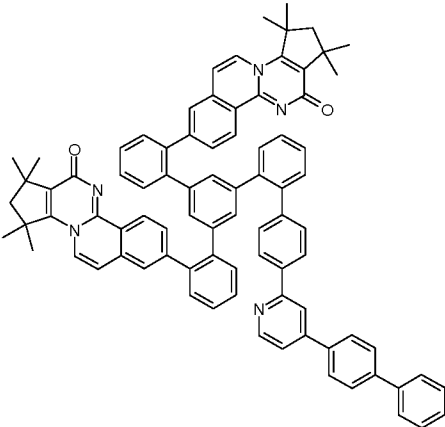
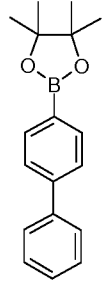
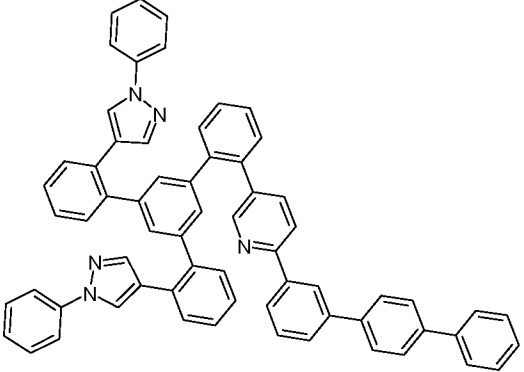
15

20

25

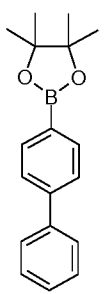
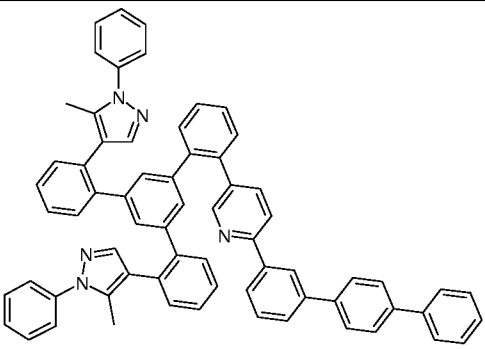
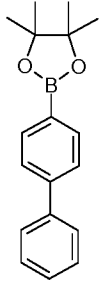
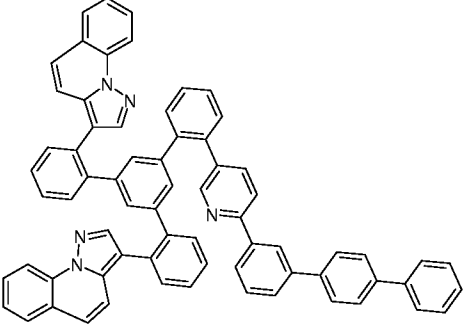
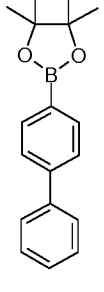
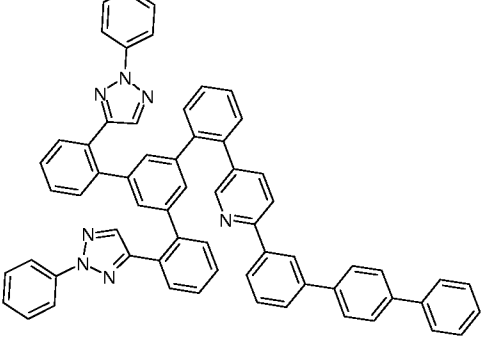
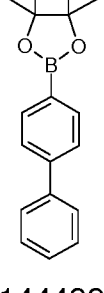
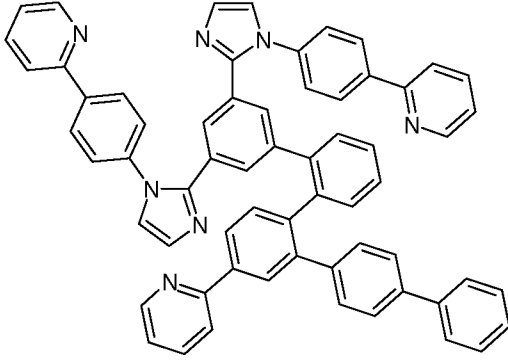
30

35

L44	S282  144432-80-4		75%
L45	S283  1383628-42-9	 2 BF₄	57%
L46	S284  144432-80-4		72%
L47	S285  144432-80-4		74%

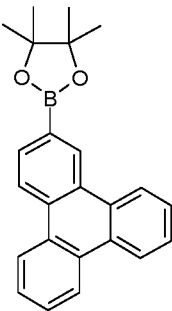
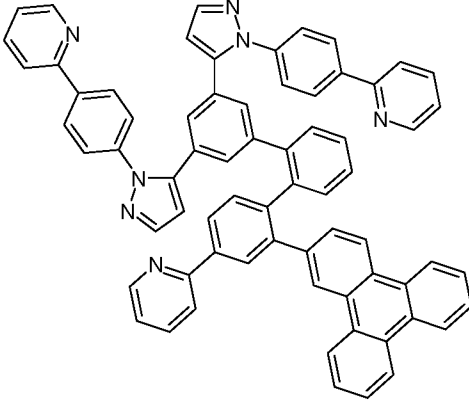
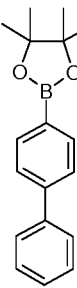
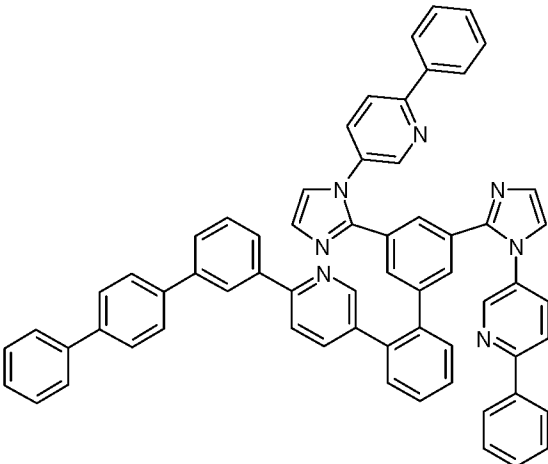
- 244 -

5

L48	S286  144432-80-4		77%
L49	S287  144432-80-4		72%
L50	S288  144432-80-4		66%
L51	S289  144432-80-4		70%

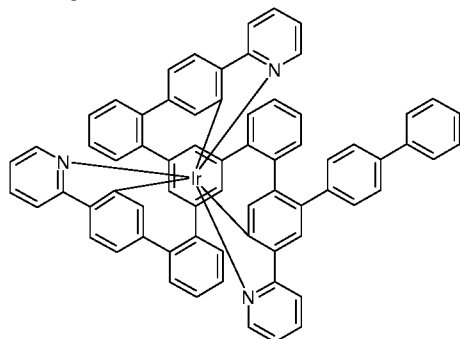
35

- 245 -

L52	S290  890042-13-4		68%
L53	S291  144432-80-4		70%

C: Darstellung der Metallkomplexe

Beispiel Ir(L1):



Variante A:

Ein Gemisch aus 9.18 g (10 mmol) des Liganden L1, 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 120 g Hydrochinon [123-31-9] werden in einem 1000 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 und die Apparatur über die Argonüberlagerung von oben her 15 min. mit Argon gespült, wobei man das Argon aus dem Seitenhals des Zweihalskolbens ausströmen lässt. Über den Seitenhals des Zweihalskolbens führt man ein glasummanteltes Pt-100 Thermoelement in den Kolben ein und platziert das Ende kurz oberhalb des Magnetrührkerns. Die Apparatur wird mit mehreren lockeren Wicklungen von Haushaltsaluminiumfolie thermisch isoliert, wobei die Isolation bis zur Mitte des Steigrohres des Wasserabscheiders geführt wird. Dann wird die Apparatur schnell mit einem Laborheizrührwerk auf 250-255 °C, gemessen am Pt-100 Thermofühler, der in die aufgeschmolzene, gerührte Reaktionsmischung eintaucht, erhitzt. Während der nächsten 1 h wird das Reaktionsgemisch bei 250-255 °C gehalten, wobei wenig Kondensat abdestilliert und sich im Wasserabscheider sammelt. Nach 1 h lässt man auf 190 °C abkühlen, entfernt die Heizschale und tropft dann 100 ml Ethylen-glycol zu. Nach Erkalten auf 100 °C tropft man langsam 400 ml Methanol zu. Die so erhaltene beige Suspension wird 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 200 ml Dichlormethan gelöst und über ca. 1 kg mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten und am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zugetropft wird. Nach Absaugen, Waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung des orangefarbenen Produkts durch viermalige kontinuierliche Heißeextraktion mit Dichlormethan/iso-Propanol 1:1 (vv) und dann viermalige Heißeextraktion mit Dichlormethan/Acetonitril (Vorlagemenge jeweils ca. 200 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Über das Verhältnis Dichlormethan (Niedersieder und Gutlöser) : iso-Propanol bzw. Acetonitril (Hochsieder und Schlechtlöser) kann der Verlust in die Mutterlauge eingestellt werden. Typischerweise sollte er 3-6 Gew.-% der eingesetzten Menge betragen. Es können zur Heißeextraktion auch andere Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Essigester, Butylacetat, etc. verwendet werden.

- 247 -

Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum bei $p \sim 10^{-6}$ mbar und $T \sim 400 - 450$ °C fraktioniert sublimiert. Ausbeute: 6.65 g (6.0 mmol), 60 %; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

Variante B:

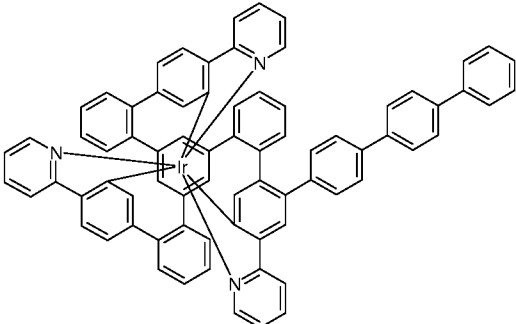
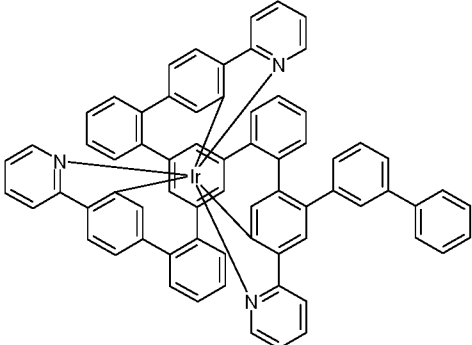
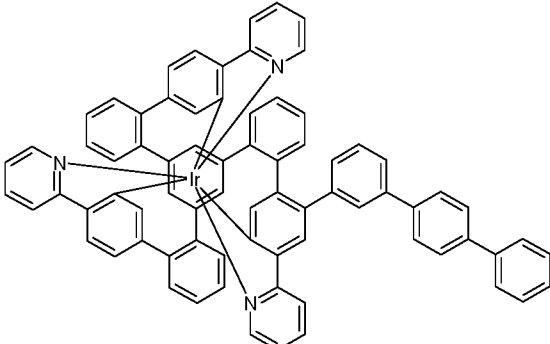
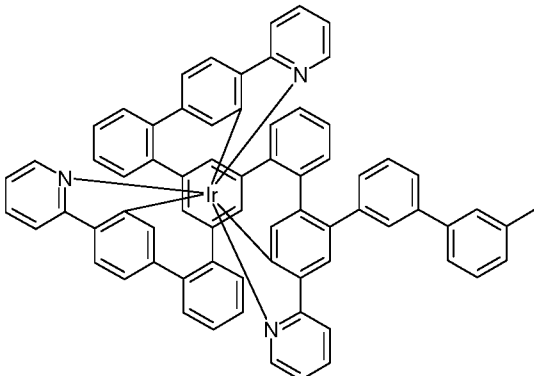
- 5 Durchführung analog Ir(L1) Variante A, jedoch werden statt 120 g Hydrochinon 300 ml Ethylenglycol [111-46-6] verwendet, und es wird 16 h bei 190 °C gerührt. Nach Erkalten auf 70 °C wird mit 300 ml Ethanol verdünnt, der Feststoff wird abgesaugt (P3), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt
10 wie unter Variante A beschrieben. Ausbeute: 6.32 g (5.7 mmol), 57 %; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

Variante C:

- 15 Durchführung analog Ir(L1) Variante B, jedoch werden statt 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] 3.53 g (10 mmol) Iridium(III)chlorid $\times n$ H₂O (n ca. 3) und statt 120 g Hydrochinon 300 ml 2-Ethoxyethanol/Wasser (3:1, vv) verwendet, und es wird 30 h im Rührautoklaven bei 190 °C gerührt. Nach Erkalten wird der Feststoff abgesaugt (P3), dreimal mit je 30 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum
20 getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante B beschrieben. Ausbeute: 6.01 g (5.5 mmol), 55 %; Reinheit: > 99.9 %ig nach HPLC.

- 25 Die Metallkomplexe fallen üblicherweise als 1:1 Mischung der Λ - und Δ -Isomere/Enantiomere an. Die im Folgenden aufgeführten Abbildungen der Komplexen zeigen üblicherweise nur ein Isomer. Werden Liganden mit drei verschiedenen Teilliganden eingesetzt, bzw. werden chirale Liganden als Racemat eingesetzt, fallen die abgeleiteten Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an. Diese können durch fraktionierte Kristallisation oder chromatographisch getrennt werden, z. B. mit einem Säulenautomaten (CombiFlash der Fa. A. Semrau). Werden chirale Liganden enantiomerenrein eingesetzt, fallen die abgeleiteten Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an, deren Trennung durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie zu reinen Enantiomeren führt. Die getrennten Diastereomeren bzw. Enantiomeren können wie oben beschrieben z. B.
35 durch Heißeextraktion weiter gereinigt werden.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand	Produkt Variante / Extraktionsmittel*	Aus- beute
5 10 Ir(L2)	L2		65%
15 Ir(L3)	L3		67%
20 25 Ir(L4)	L4		62%
30 35 Ir(L5)	L5		59%

- 249 -

5

10

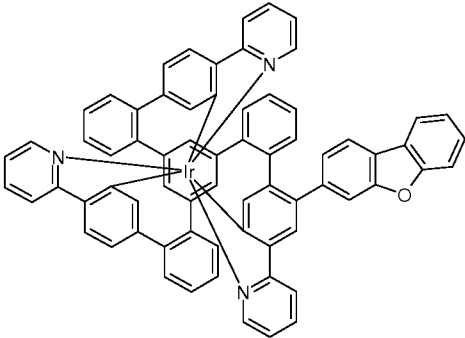
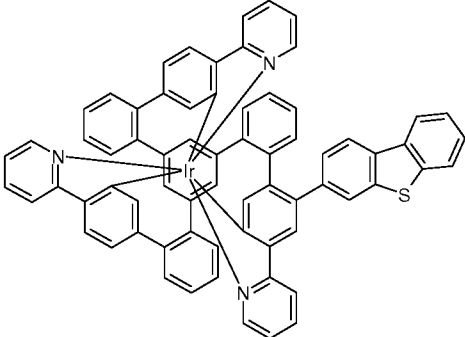
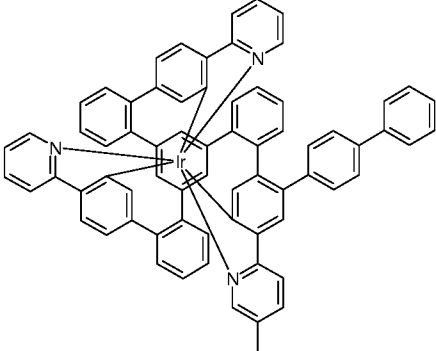
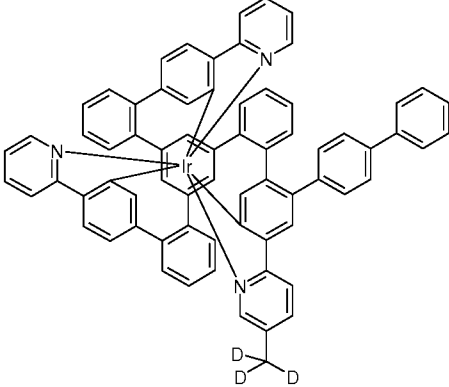
15

20

25

30

35

Ir(L6)	L6	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2',6',6''-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative. The other two are 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. The third ligand is a 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a 2-phenyloxophenyl group at the 6'' position.	60%
B / DCM/i-Pr 1:1 dann Toluol			
Ir(L7)	L7	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2',6',6''-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative. The other two are 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. The third ligand is a 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a 2-phenylthiophenyl group at the 6'' position.	61%
Ir(L8)	L8	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2',6',6''-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative. The other two are 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. The third ligand is a 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a 4-phenylphenyl group at the 6'' position.	65%
Ir(L9)	L9	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by three bipyridine-like ligands. One ligand is a 2,2',6',6''-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivative. The other two are 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. The third ligand is a 2,2',6'-terphenyl-4,4'-bipyridine derivative with a 4-phenylphenyl group at the 6'' position and a 2,2,2-trideuterioethyl group at the 6' position.	59%

- 250 -

5

10

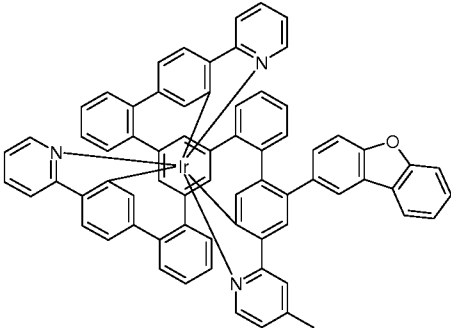
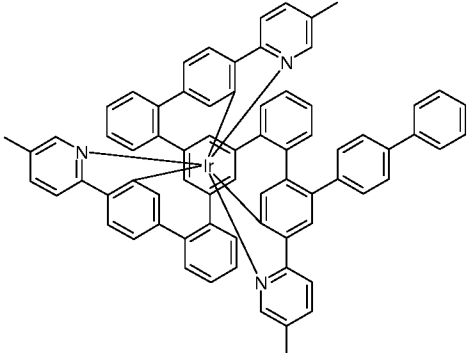
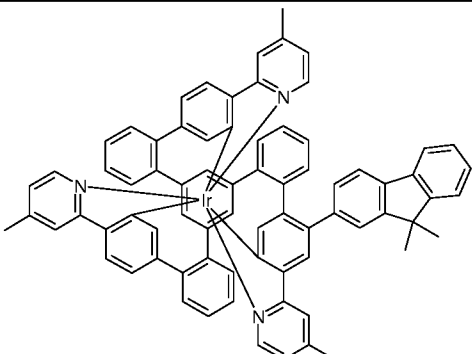
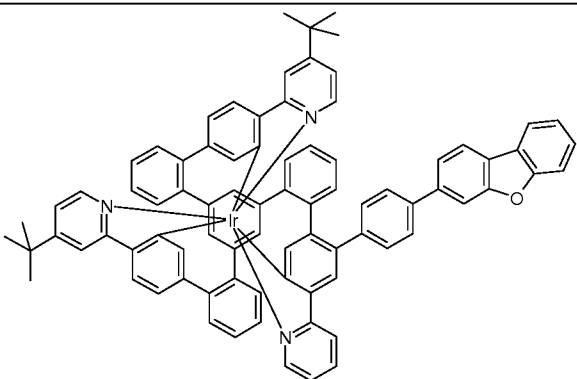
15

20

25

30

35

Ir(L10)	L10	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and three other ligands: a 4-(benzo[b]furan-2-yl)phenyl group, a 4-methylpyridine group, and a 4-(4-methylphenyl)pyridine group.	66%
Ir(L11)	L11	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and three other ligands: a 4-phenylphenyl group, a 4-methylpyridine group, and a 4-(4-methylphenyl)pyridine group.	62%
Ir(L12)	L12	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and three other ligands: a 4-(4-methylphenyl)pyridine group, a 4-methylpyridine group, and a 4-(4-methylphenyl)pyridine group.	60%
Ir(L13)	L13	 The structure shows an Iridium (Ir) center coordinated by a terpyridine-like ligand and three other ligands: a 4-(4-methylphenyl)pyridine group, a 4-methylpyridine group, and a 4-(4-methylphenyl)pyridine group.	58%
DCM/i-Pr 1:1 dann Ethylacetat			

- 251 -

5

10

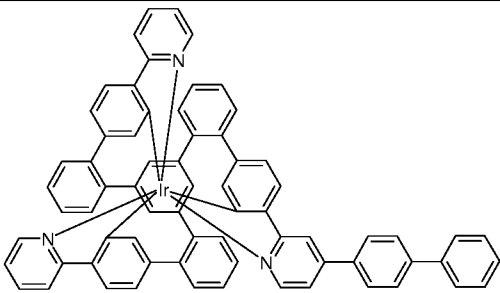
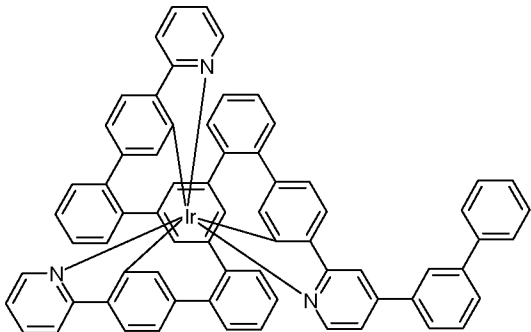
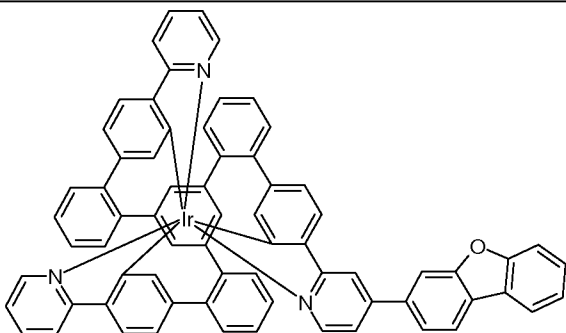
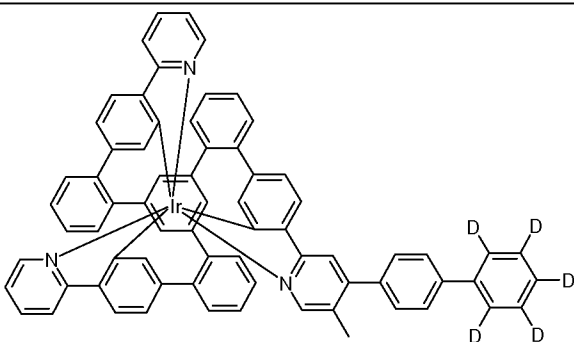
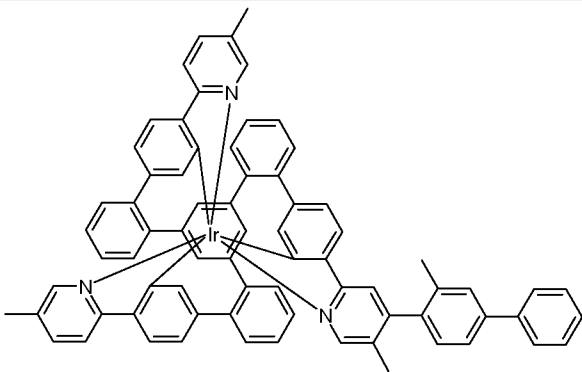
15

20

25

30

35

Ir(L14)	L14		64%
Ir(L15)	L15		62%
Ir(L16)	L16		63%
Ir(L17)	L17		64%
Ir(L18)	L18		61%

- 252 -

5

10

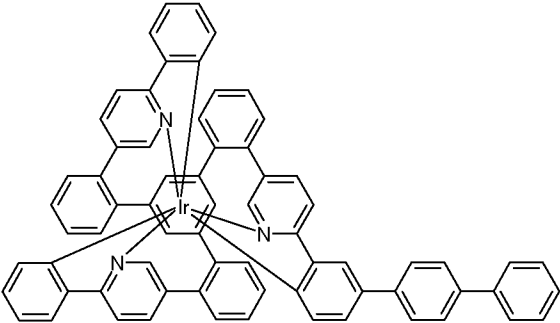
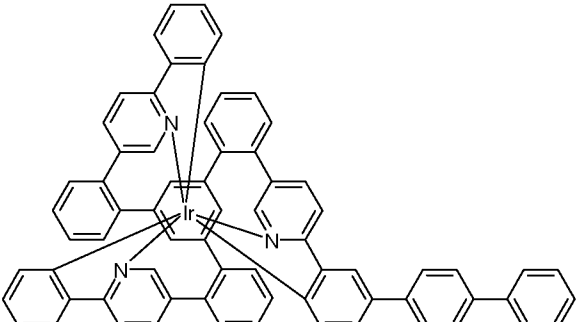
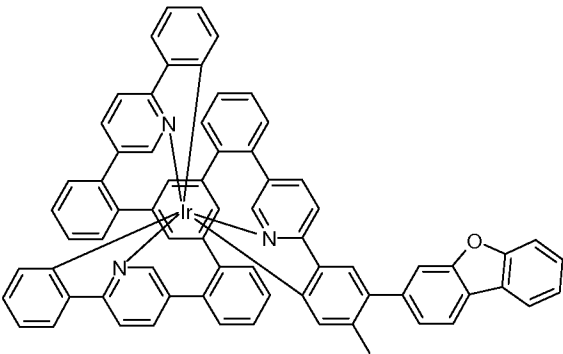
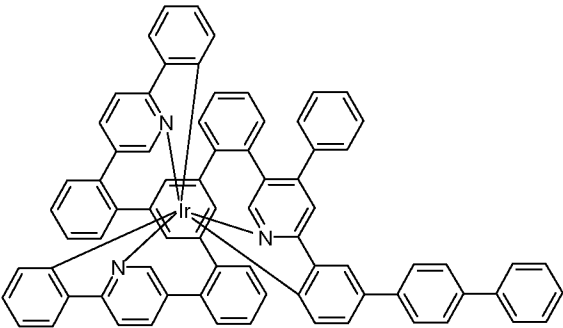
15

20

25

30

35

Ir(L19)	L19		70%
Ir(L20)	L20		67%
Ir(L21)	L21		64%
Ir(L22)	L22	 DCM/i-Pr 2:1 dann o-Xylol	71%

- 253 -

5

10

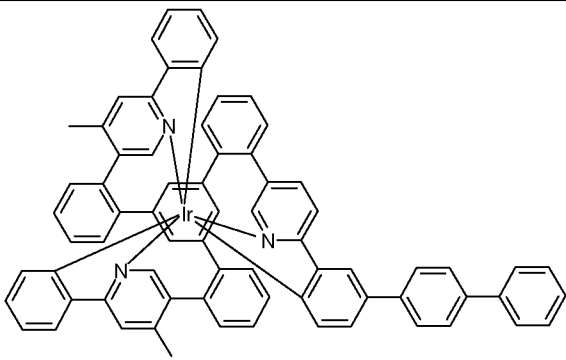
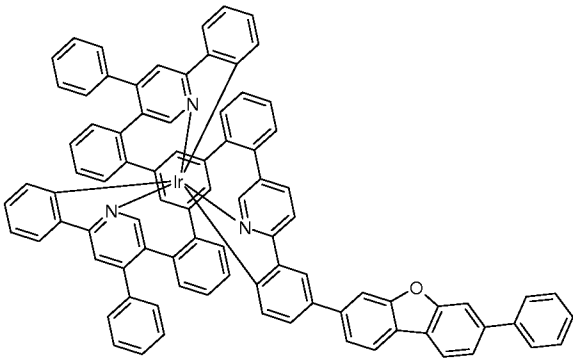
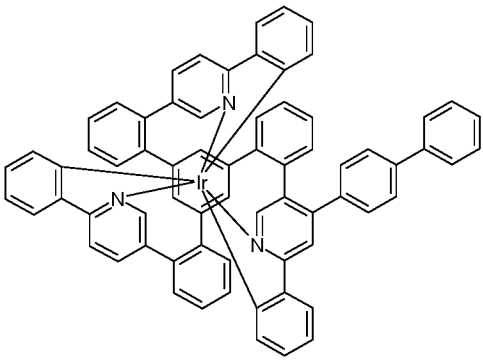
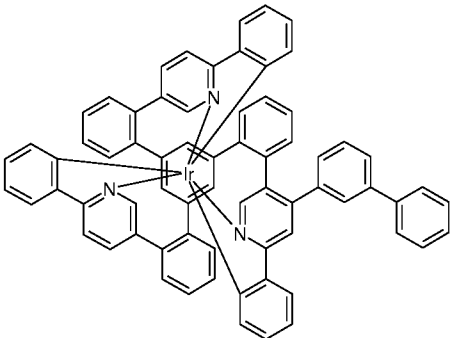
15

20

25

30

35

Ir(L23)	L23		63%
Ir(L24)	L24		60%
Ir(L25)	L25		65%
Ir(L26)	L26		61%

- 254 -

5

10

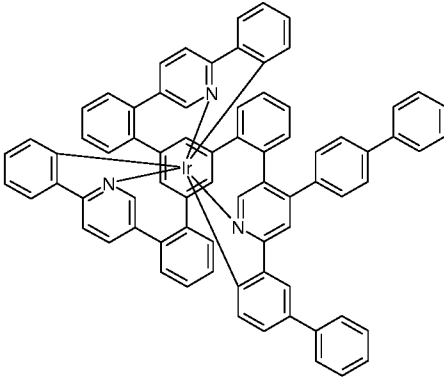
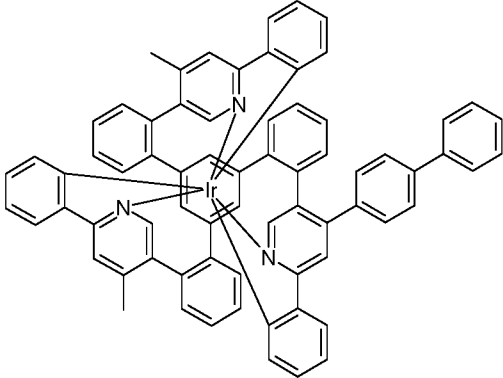
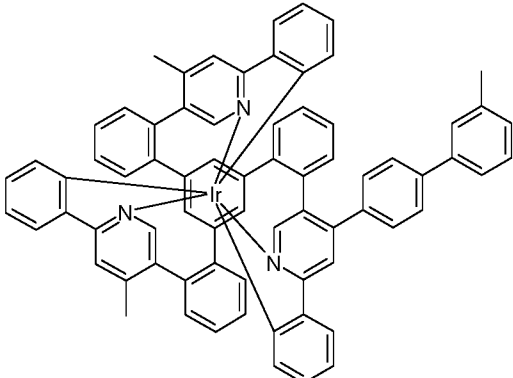
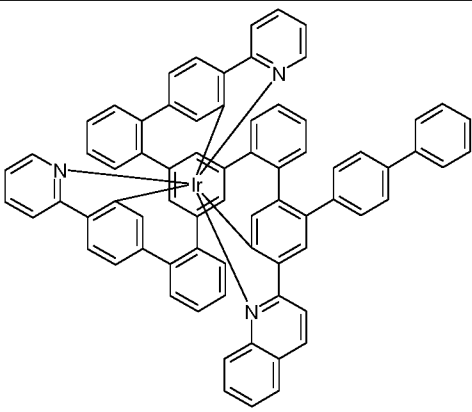
15

20

25

30

35

Ir(L27)	L27		68%
Ir(L28)	L28		62%
Ir(L29)	L29		64%
Ir(L30)	L30		59%

- 255 -

5

10

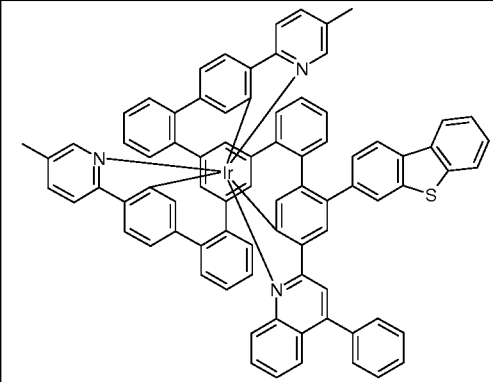
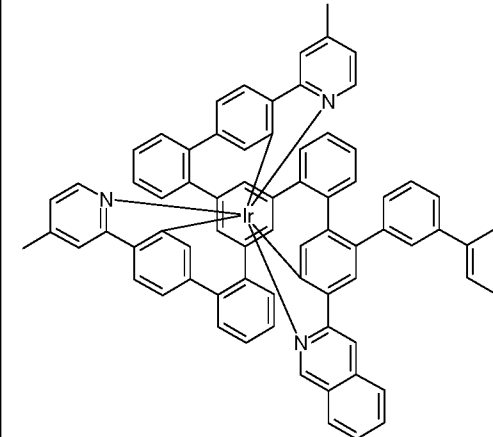
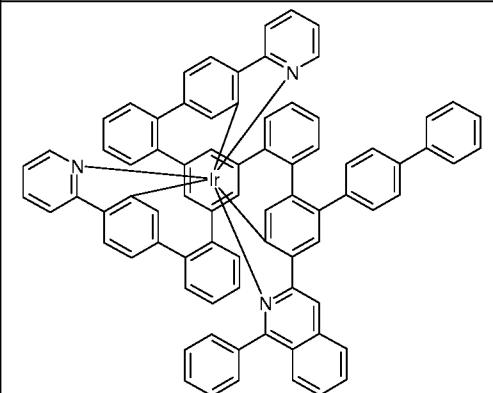
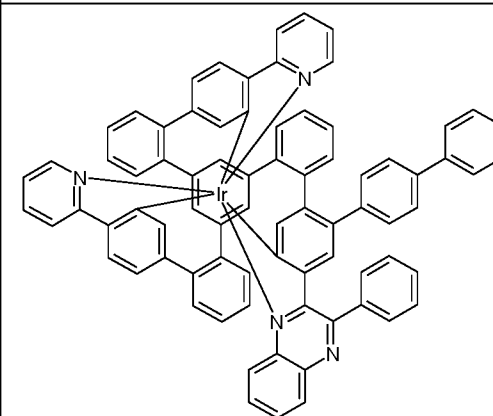
15

20

25

30

35

Ir(L31)	L31	 The chemical structure of Ir(L31) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. The first ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-methylphenyl group at the 4-position of one ring. The second ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenylthiophenyl group at the 4-position of one ring. The third ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring.	64%
Ir(L32)	L32	 The chemical structure of Ir(L32) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. The first ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-methylphenyl group at the 4-position of one ring. The second ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring. The third ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring.	67%
Ir(L33)	L33	 The chemical structure of Ir(L33) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. The first ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-methylphenyl group at the 4-position of one ring. The second ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring. The third ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring.	68%
Ir(L34)	L34	 The chemical structure of Ir(L34) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. The first ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-methylphenyl group at the 4-position of one ring. The second ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring. The third ligand is a 1,1'-bis(phenyl)-2,2'-bipyridine derivative with a 4-phenyl group at the 4-position of one ring.	66%

- 256 -

5

10

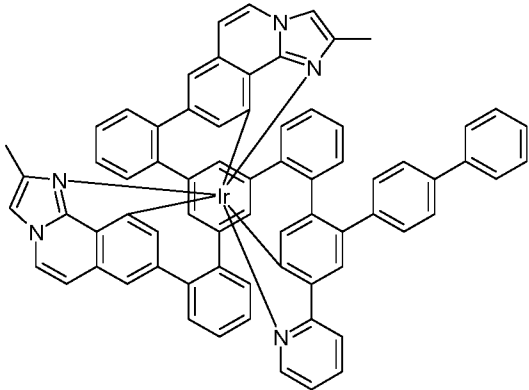
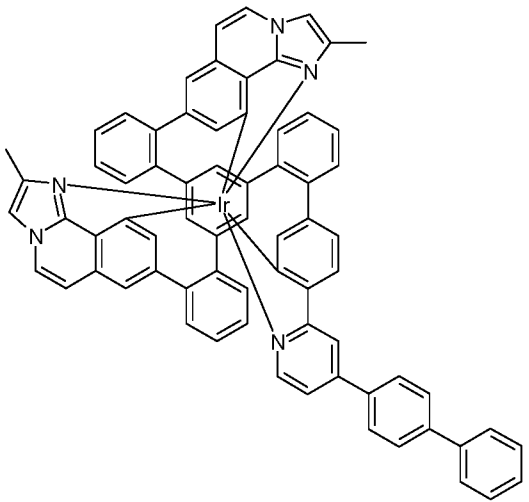
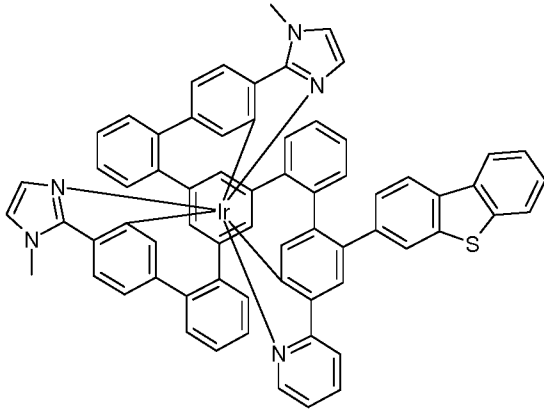
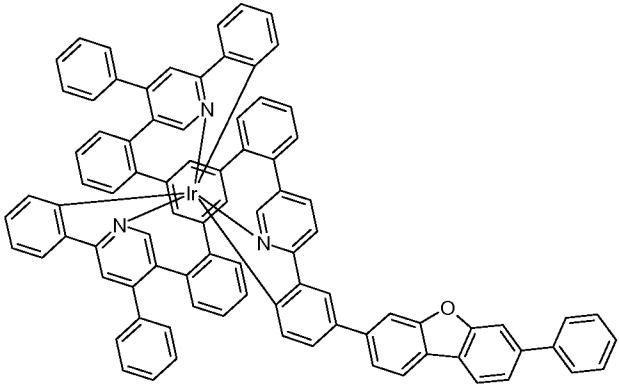
15

20

25

30

35

Ir(L35)	L35	 The structure of Ir(L35) features an iridium center coordinated by two 2,2',6',6''-tetraphenyl-3,3'-bipyridine ligands. The third coordination site is occupied by a 4-(4-phenylphenyl)pyridine ligand, and the fourth by a 1-methyl-1H-imidazole ligand.	69%
Ir(L36)	L36	 The structure of Ir(L36) features an iridium center coordinated by two 2,2',6',6''-tetraphenyl-3,3'-bipyridine ligands. The third coordination site is occupied by a 4-(4-phenylphenyl)pyridine ligand, and the fourth by a 1-methyl-1H-imidazole ligand.	67%
Ir(L37)	L37	 The structure of Ir(L37) features an iridium center coordinated by two 2,2',6',6''-tetraphenyl-3,3'-bipyridine ligands. The third coordination site is occupied by a 4-(4-phenylphenyl)pyridine ligand, and the fourth by a 1-methyl-1H-imidazole ligand.	63%
Ir(L38)	L38	 The structure of Ir(L38) features an iridium center coordinated by two 2,2',6',6''-tetraphenyl-3,3'-bipyridine ligands. The third coordination site is occupied by a 4-(4-phenylphenyl)pyridine ligand, and the fourth by a 1-methyl-1H-imidazole ligand.	68%

- 257 -

5

10

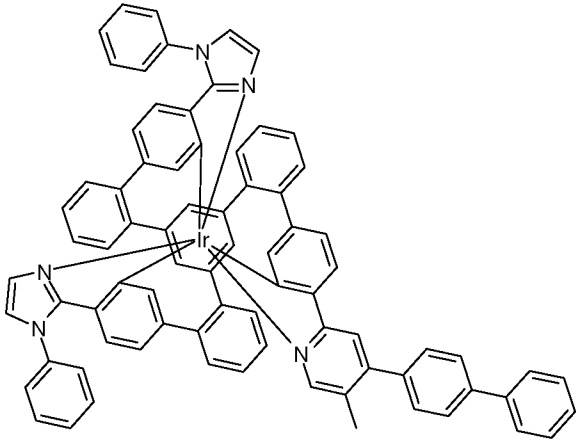
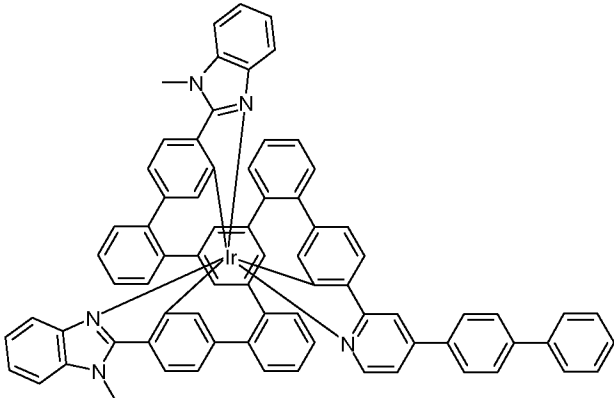
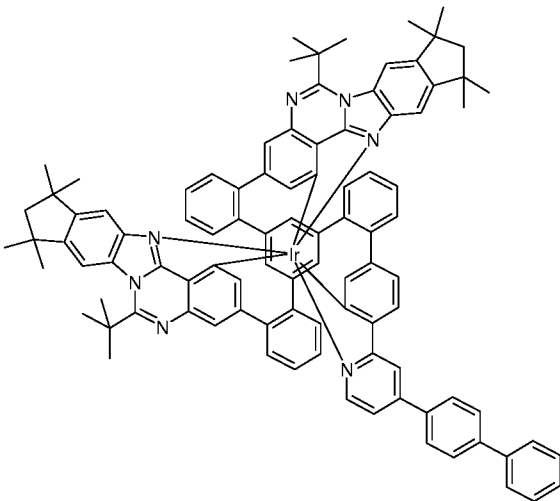
15

20

25

30

35

Ir(L39)	L39	 The chemical structure of Ir(L39) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole, where the imidazole ring is coordinated to the Ir center at the 2-position, and the 5-position is substituted with a phenyl group. The other two ligands are 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. One bipyridine ligand has a 4-phenylphenyl group at the 4' position, and the other has a 4-methylphenyl group at the 4' position.	64%
Ir(L40)	L40	 The chemical structure of Ir(L40) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole, where the imidazole ring is coordinated to the Ir center at the 2-position, and the 5-position is substituted with a phenyl group. The other two ligands are 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. One bipyridine ligand has a 4-phenylphenyl group at the 4' position, and the other has a 4-methylphenyl group at the 4' position.	65%
Ir(L41)	L41	 The chemical structure of Ir(L41) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole, where the imidazole ring is coordinated to the Ir center at the 2-position, and the 5-position is substituted with a phenyl group. The other two ligands are 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-bipyridine derivatives. One bipyridine ligand has a 4-phenylphenyl group at the 4' position, and the other has a 4-methylphenyl group at the 4' position.	67%

- 258 -

5

10

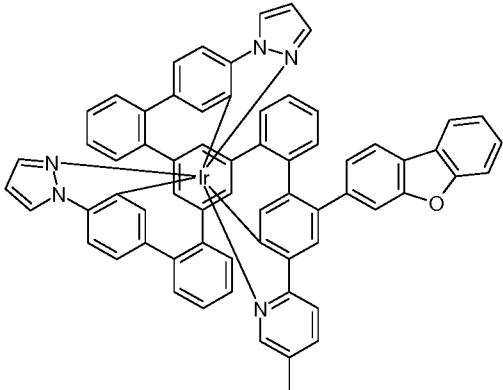
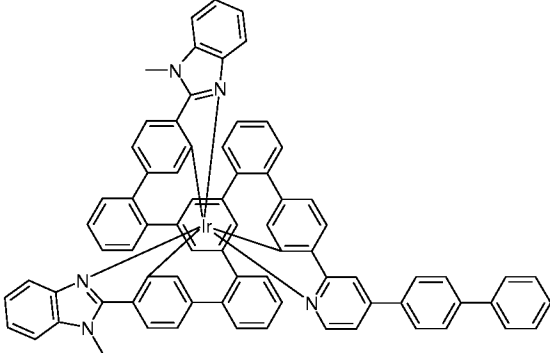
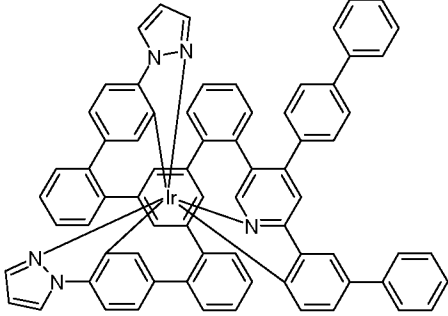
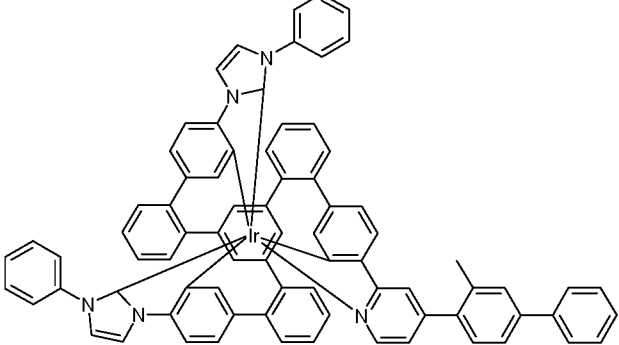
15

20

25

30

35

Ir(L42)	L42	 The structure of Ir(L42) features an iridium center coordinated by a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, and a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand. The complex is shown with a 70% yield.	70%
Ir(L43)	L43	 The structure of Ir(L43) features an iridium center coordinated by a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, and a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand. The complex is shown with a 68% yield.	68%
Ir(L44)	L44	 The structure of Ir(L44) features an iridium center coordinated by a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, and a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand. The complex is shown with a 66% yield.	66%
Ir(L45)	L45	 The structure of Ir(L45) features an iridium center coordinated by a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand, and a 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1H-imidazole ligand. The complex is shown with a 46% yield. Zugabe von 25 mmol NaO-t-Bu zur Reaktionsmischung	46%

- 259 -

5

10

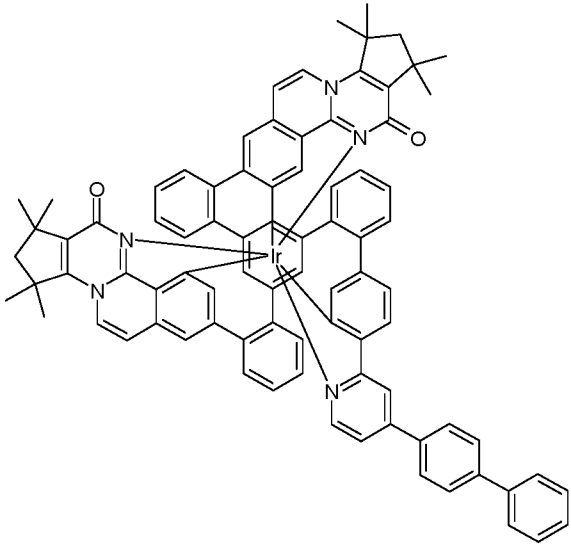
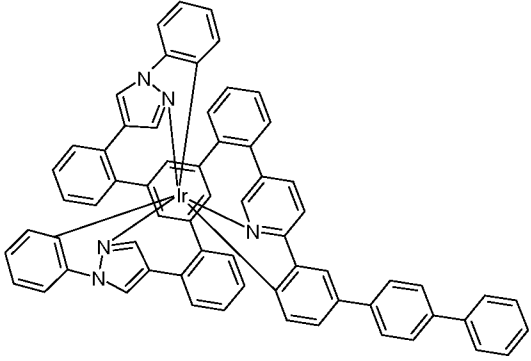
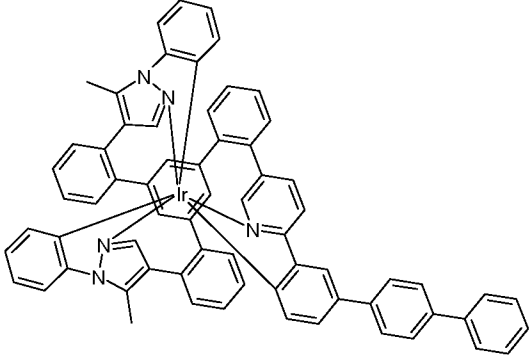
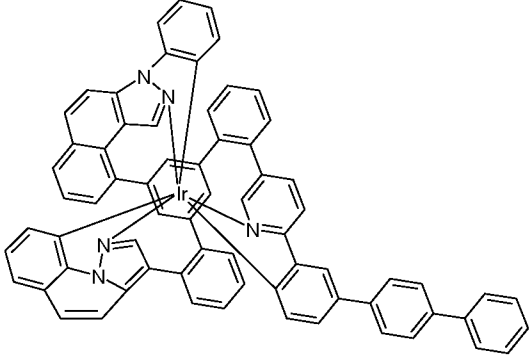
15

20

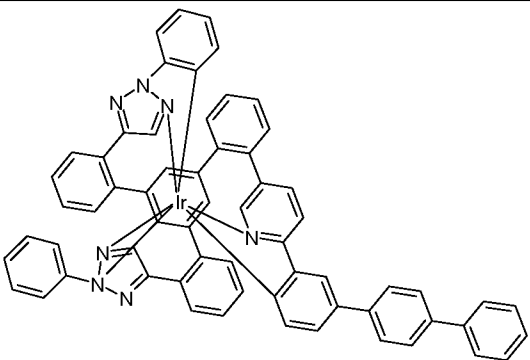
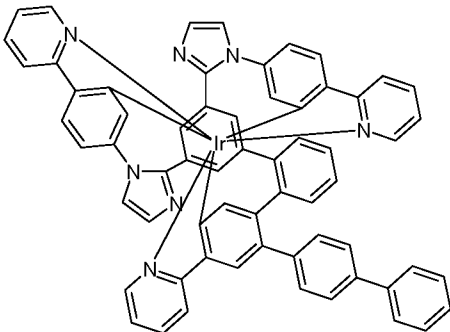
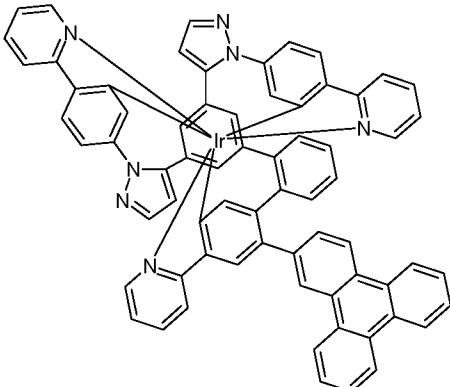
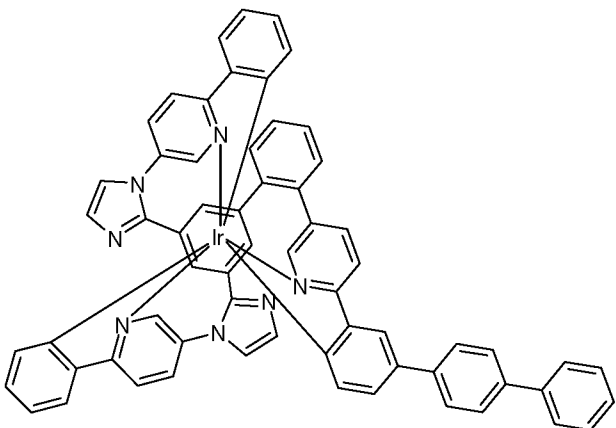
25

30

35

Ir(L46)	L46	 The chemical structure of Ir(L46) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The second ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The third ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position and a 4-phenylphenyl group at the 1-position.	65%
Ir(L47)	L47	 The chemical structure of Ir(L47) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The second ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The third ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position and a 4-phenylphenyl group at the 1-position.	58%
Ir(L48)	L48	 The chemical structure of Ir(L48) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The second ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The third ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position and a 4-phenylphenyl group at the 1-position.	60%
Ir(L49)	L49	 The chemical structure of Ir(L49) features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands. One ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The second ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position. The third ligand is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-dione derivative with a tert-butyl group at the 5-position and a 4-phenylphenyl group at the 1-position.	27%

- 260 -

5	Ir(L50)	L50		36%
10	Ir(L51)	L51		65%
15	Ir(L52)	L52		62%
20				
25	Ir(L53)	L53		69%
30				

* sofern abweichend von Standarddurchführung

D: Funktionalisierung der Metallkomplexe**1) Deuterierung von Metallkomplexen**

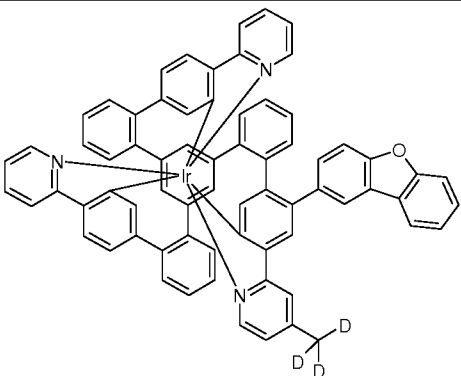
35

- 261 -

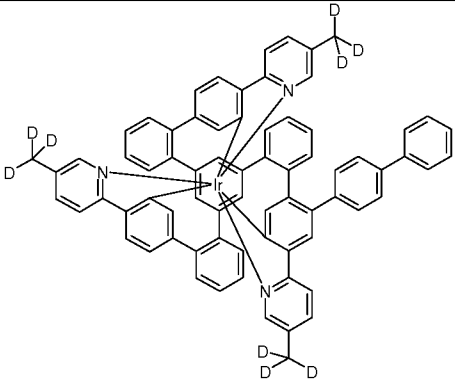
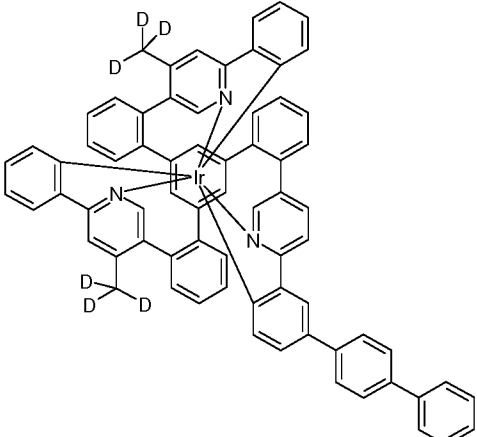
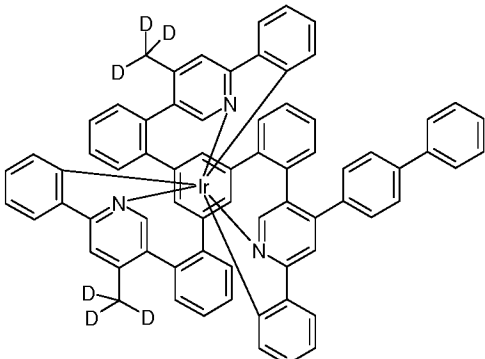
A) Deuterierung der Methylgruppen

Eine Suspension von 1 mmol des sauberen Komplexes (Reinheit > 99.9 %) mit x Methylgruppen (x = 1, 2, 3) in einem Gemisch aus 50 ml DMSO-d₆ (Deuterierungsgrad > 99.8 %) und 5 ml Methanol-d₁ (Deuterierungsgrad > 99.8 %) wird mit 0.2 mmol Natriumhydrid versetzt und dann unter Rühren erhitzt (ca. 100 °C), bis eine klare gelb-orange Lösung entstanden ist. Man rührt weitere 5 min. für Komplexe mit Methylgruppen para zum Pyridin-Stickstoff bzw. weitere 30 min. für Komplexe mit Methylgruppen meta zum Pyridin-Stickstoff nach, kühlt mit Hilfe eines Kaltwasserbades ab, versetzt tropfenweise ab ca. 60 °C mit 5 ml 1N DCI in D₂O, rührt 1 h nach, saugt vom Feststoff ab und wäscht diesen dreimal mit je 10 ml H₂O/MeOH (1:1, vv) und dann dreimal mit je 10 ml MeOH und trocknet im Vakuum. Der Feststoff wird mit DCM über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, gleichzeitig tropfenweise mit MeOH versetzt und dadurch zur Kristallisation gebracht. Abschließend wird fraktioniert sublimiert, wie unter „C: Darstellung der Metallkomplexe, Variante A“ beschrieben. Ausbeute typischerweise 80-90%, Deuterierungsgrad > 95 %.

Auf die oben beschriebene Weise können folgende deuterierte Komplexe dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
Ir(L10-D3)	Ir(L10)		86%

- 262 -

5	Ir(L11-D9)	Ir(L11)		92%
10	Ir(L23-D6)	Ir(L23)		94%
15				
20	Ir(L28-D6)	Ir(L28)		90%
25				

B) Kern-Deuterierung am Pyridin

Eine Suspension von 1 mmol des sauberen Komplexes (Reinheit > 99.9 %) in einem Gemisch aus 50 ml DMSO-d₆ (Deuterierungsgrad > 99.8 %) und 0.5 ml Methanol-d₁ (Deuterierungsgrad > 99.8 %) wird mit 3 mmol Natriumhydrid versetzt und dann unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Man rührt 6 h bei 140 °C nach, kühlt die klare orange Lösung mit Hilfe eines Kaltwasserbades ab, versetzt tropfenweise ab ca. 60 °C mit 5 ml 1N DCI in D₂O, rührt 1 h nach, saugt vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 10 ml H₂O/MeOH (1:1, vv) und dann dreimal mit je 10 ml MeOH und

trocknet im Vakuum. Der Feststoff wird mit DCM über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, gleichzeitig tropfenweise mit MeOH versetzt und dadurch zur Kristallisation gebracht. Abschließend wird fraktioniert sublimiert, wie unter „C: Darstellung der Metallkomplexe, Variante A“ beschrieben. Ausbeute typischerweise 80-90 %.

5

Auf die oben beschriebene Weise können folgende deuterierte Komplexe dargestellt werden:

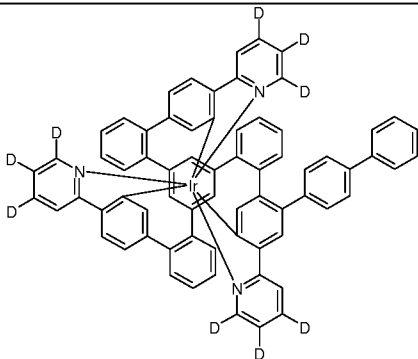
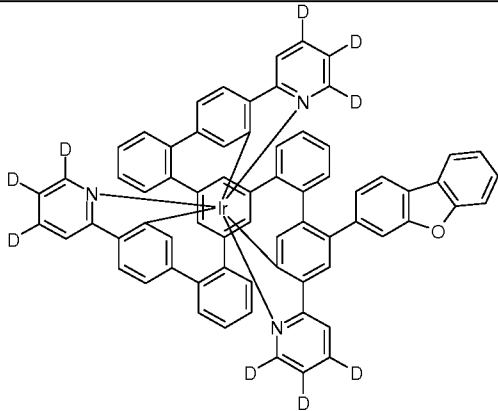
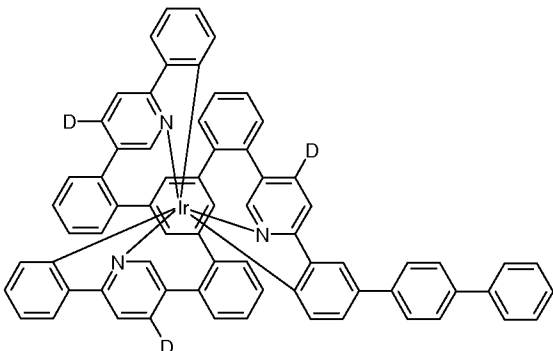
10

15

20

25

30

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
Ir(L1-D9)	Ir(L1)		93%
Ir(L6-D9)	Ir(L6)		95%
Ir(L19-D3)	Ir(L19)		89%

35

2) Bromierung der Metallkomplexe

- 264 -

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 Lösemitteln (TCE, THF, DMF, Chlorbenzol, etc.) und bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol ausgekocht. Der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so die in para-Position zum Iridium bromierten Komplexe. 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 bzw. Suspensionen der Emitter zu erkennen. In solchen Fällen wird ein weiteres Äquivalent NBS zugesetzt. Zur Aufarbeitung setzt man 300-500 ml Methanol und 2 ml Hydrazin Hydrat als Reduktionsmittel zu, wodurch sich die grünen Lösungen bzw. Suspensionen gelb verfärben (Reduktion Ir(IV) → Ir(III)). Dann zieht man im Vakuum das Lösemittel weitgehend ab, versetzt mit 300 ml Methanol, saugt den Feststoff ab, wäscht dreimal mit je 100 ml Methanol und trocknet im Vakuum.

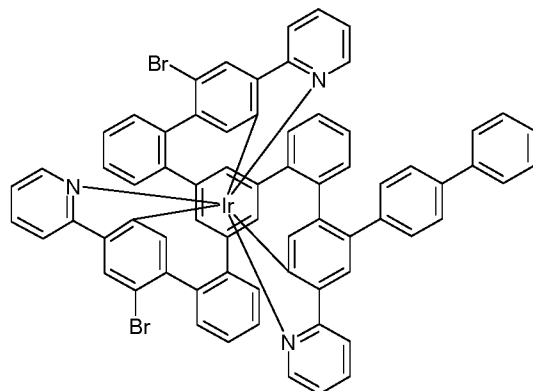
Unterstöchiometrische Bromierungen, z. B. Mono- und Dibromierungen, von Komplexen mit 3 C-H-Gruppen in para-Position zum Iridium verlaufen meist weniger selektiv als die stöchiometrischen Bromierungen. Die Rohprodukte dieser Bromierungen können chromatographisch (CombiFlash Torrent der Fa. A. Semrau) getrennt werden.

30 **Synthese von Ir(L1-2Br)**

35

- 265 -

5



10

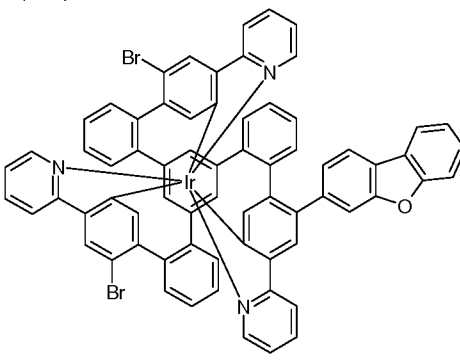
Eine bei 0 °C gerührte Suspension von 11.1 g (10 mmol) Ir(L1) in 500 ml DCM wird auf einmal mit 3.7 g (21.0 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und 20 h gerührt. Nach Entfernen von ca. 450 ml des DCMs im Vakuum wird die gelbe Suspension mit 100 ml Methanol versetzt. Der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12.3 g (9.7 mmol), 97 %; Reinheit: > 99.0 %ig nach NMR.

15

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

20

25

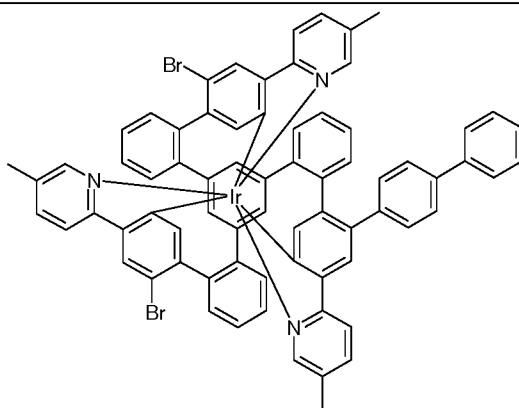
Bsp.	Edukt Bromierungsprodukt	Aus- beute
Ir(L6-2Br)	Ir(L6) 	95%
Ir(L11-2Br)	Ir(L11)	95%

30

35

- 266 -

5



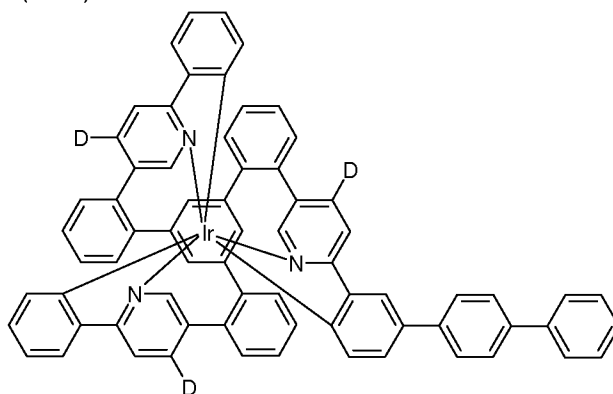
10

Ir(L14-3Br)

Ir(L14)

92%

15



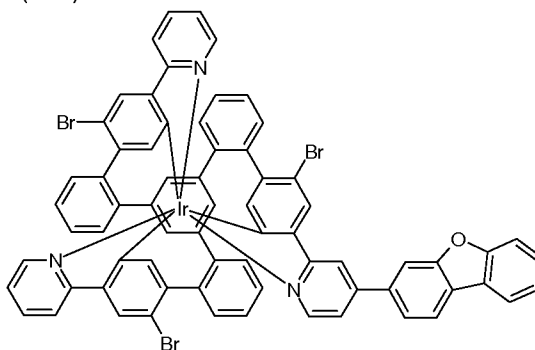
20

Ir(L16-3Br)

Ir(I16)

96%

25



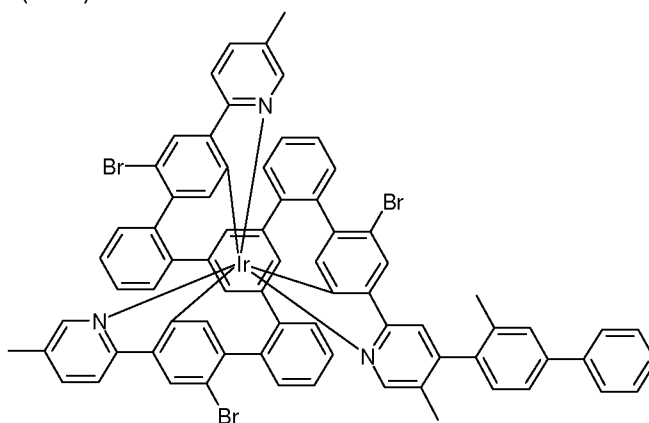
30

Ir(L18-3Br)

Ir(L18)

94%

35



- 267 -

5	Ir(L19-2Br)	Ir(L19)	95%
10	Ir(l22-2Br)	Ir(L22)	95%
15			
20	Ir(L28-3Br)	Ir(L28)	93%
25			
30			

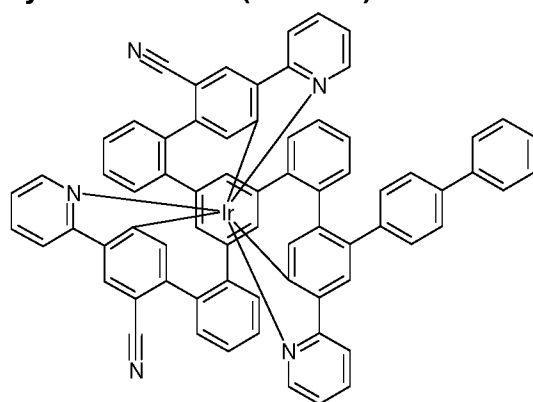
3) Cyanierung der Metallkomplexe

Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 20 mmol Kupfer(I)-cyanid pro Brom-Funktion und 300 ml NMP wird 40 h bei 180 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Lösemittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, filtriert über Celite von den Kupfer-salzen ab, engt das Dichlormethan im Vakuum fast bis zur Trockene ein,

- 268 -

gibt 100 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. 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. 350-450 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Synthese von Ir(L1-2CN)



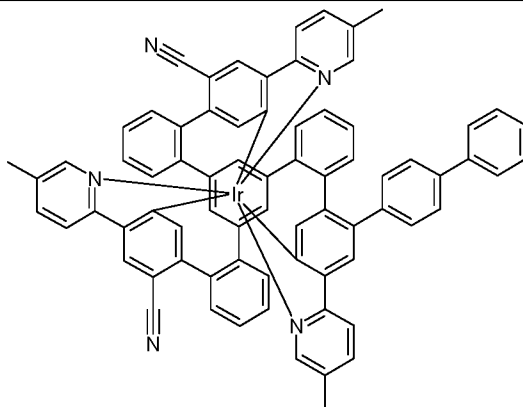
Einsatz von 12.7 g (10 mmol) Ir(L1-2Br) und 3.6 g (40 mmol) Kupfer(I)-cyanid. Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan, viermalige Heißextraktion mit Dichlormethan/Acetonitril (2:1, vv), Sublimation. Ausbeute: 6.4 g (5.5 mmol), 55 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt Cyanierungsprodukt	
Ir(L6-2CN)	Ir(L6-2Br)	58%
Ir(L11-2CN)	Ir(L11-2Br)	55%

- 269 -

5



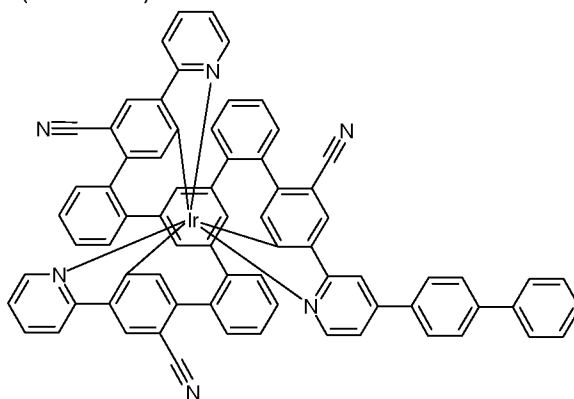
10

Ir(L14-3CN)

Ir(L14-3Br)

51%

15



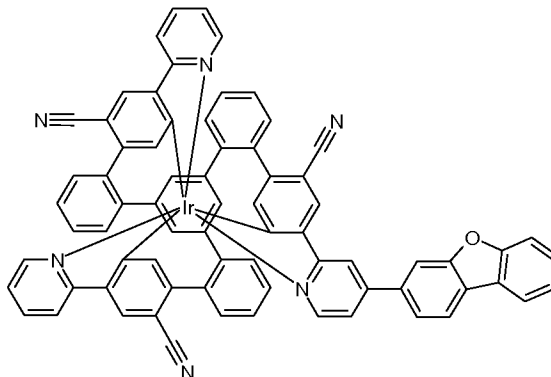
20

Ir(l16-3CN)

Ir(l16-3Br)

56%

25



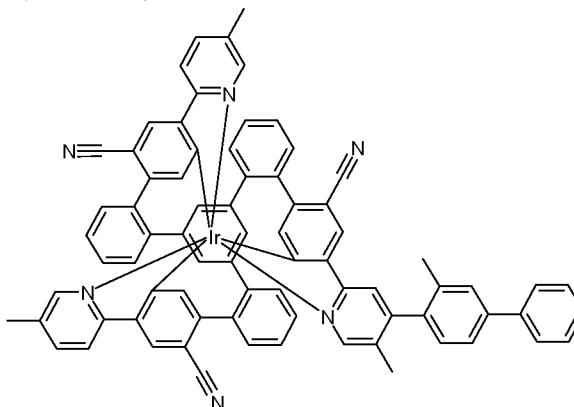
30

Ir(L18-3CN)

Ir(L18-3Br)

53%

35



- 270 -

5

10

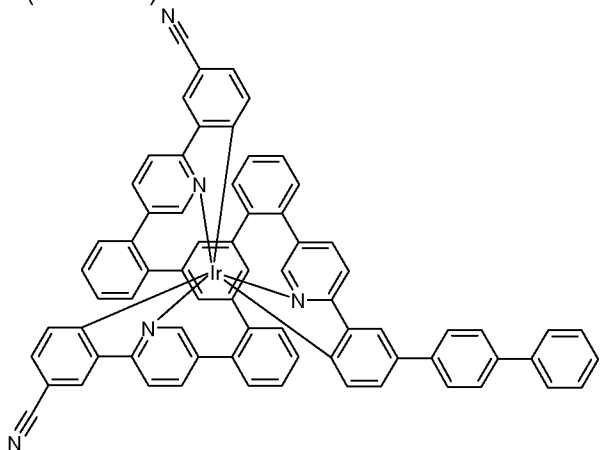
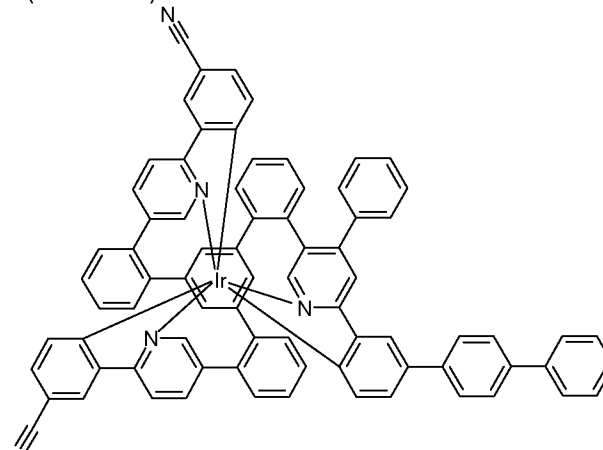
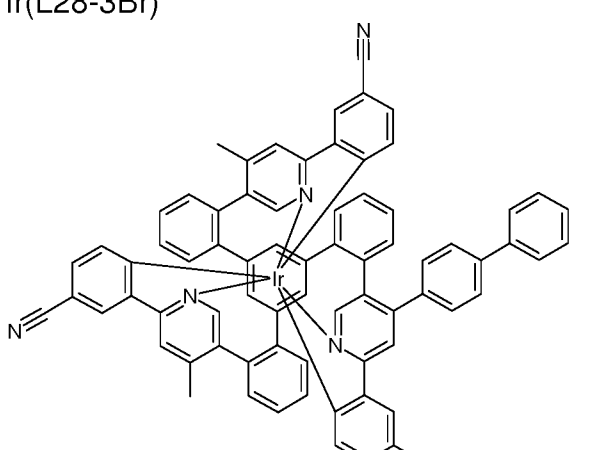
15

20

25

30

35

Ir(L19-2CN)	Ir(L19-2Br) 	60%
Ir(L22-2CN)	Ir(L22-2Br) 	58%
Ir(L28-3CN)	Ir(L28-3Br) 	59%

Beispiel: 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
5 WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind, werden 25 Minuten mit UV-Ozon vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP) und innerhalb
10 30 min. zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutsch-
15 land, aus wässriger Lösung aufgeschleudert) und anschließend bei 180 °C 10 min. lang ausgeheizt. Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochinjektionsschicht 1
20 (HIL1) bestehend aus HTM1 dotiert mit 5 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM1, 220 nm für grüne/gelbe Devices, 110 nm für rote Devices / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / Emissionsschicht (EML) / Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale
25 Elektroneninjectionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet.

Zunächst werden vakuum-prozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft.
30 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 M1:M2:Ir(L2) (55%:35%:10%) bedeutet hierbei,
35 dass das Material M1 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem

- 272 -

Volumenanteil von 35% und Ir(L1) in einem Volumenanteil 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 4 gezeigt.

5

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik, sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Als Lebensdauer LD90 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit einer Starthelligkeit von 10000 cd/m² auf 90 % der Startleuchtdichte abgesunken ist. Die OLEDs können initial auch bei anderen Startleuchtdichten betrieben werden. Die Werte für die Lebensdauer können dann mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden.

20

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs einsetzen. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Iridiumkomplexe gemäß Tabelle 4 verwendet. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

25

30

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL2 Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
Ref.D1	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir-Ref.1 (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

35

- 273 -

5	Ref.D2	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir-Ref.2 (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.D3	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir-Ref.3 (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.D4	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir-Ref.4 (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.D5	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir-Ref.5 (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.D6	HTM2 10 nm	M6:Ir-Ref.6 (88%:12%) 40 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D1A	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L1) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D1B	HTM2 10 nm	M1:M7:Ir(L1) (49%:29%:22%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D1C	HTM2 10 nm	M1:M8:Ir(L1) (68%:25%:7%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D1D	HTM2 10 nm	M1:M9:Ir(L1) (58%:35%:7%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D1E	HTM2 10 nm	M1:M9:Ir(L1) (46%:50%:4%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D1-D9	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L1-D9) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D2	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L2) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D3	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L3) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D4	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L4) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D5	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L5) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30	D5	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L5) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35	D5	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L5) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

- 274 -

5	D6-D9	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6-D9) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6-2CN	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L6-2CN) (29%:59%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D7	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L7) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D8	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L8) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D9	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L9) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D10	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L10) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D10-D3	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L10-D3) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D11	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L11) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D11-D9	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L11-D9) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D12	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L12) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D13	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L13) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D14A	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L14) (62%:31%:7%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D14B	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L14) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30	D14C	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L14) (56%:27%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D14D	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L14) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
35	D14E	HTM2 10 nm	M1:M7:Ir(L14) (26%:52%:22%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

- 275 -

5	D14-3CN	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L14-3CN) (29%:59%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D15	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L15) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D16	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L16) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D17	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L17) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D18	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L18) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D19	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L19) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D19-D3	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L19-D3) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D20	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L20) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D21	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L21) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D22	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L22) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D23	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L23) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D23-D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L23-D6) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D24	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L24) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D25	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L25) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D26	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L26) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D27	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L27) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30					
35					

- 276 -

5	D28	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L28) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D28-D6	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L28-D6) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D29	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L29) (41.5%:41.5%:17%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D30	HTM2 10 nm	M6:Ir(L30) (88%:12%) 40 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D31	HTM2 10 nm	M6:Ir(L31) (88%:12%) 40 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D32	HTM2 10 nm	M6:Ir(L32) (88%:12%) 40 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D33	HTM2 10 nm	M6:Ir(L33) (88%:12%) 40 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D34	HTM2 10 nm	M6:Ir(L34) (88%:12%) 40 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D35	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L35) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D36	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L36) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D37	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L37) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D38	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L38) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D39	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L39) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D40	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L40) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
25	D41	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L41) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D42	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L42) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
30					
35					

- 277 -

5	D43	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L43) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D44	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L44) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D45	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L45) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D46	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L46) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D47	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L47) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D48	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L48) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D49	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L49) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D50	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L50) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
20	D51	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L51) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D52	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L52) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D53	HTM2 10 nm	M1:M2:Ir(L53) (59%:29%:12%) 30 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

25

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%)	Spannung (V)	CIE x/y	LD90 (h)
	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	10000 cd/m ²
Ref.D1	17.5	3.2	0.31/0.63	60
Ref.D2	20.2	3.1	0.32/0.64	250
Ref.D3	19.3	3.1	0.40/0.59	150
Ref.D4	24.0	3.1	0.45/0.55	400
Ref.D5	20.9	3.2	0.34/0.62	120

35

- 278 -

5	Ref.D6	17.5	3.0	0.41/0.52	120
	D1A	22.3	3.2	0.34/0.64	850
	D1B	22.6	3.3	0.34/0.64	1200
	D1C	20.4	2.8	0.34/0.64	900
	D1D	22.6	3.1	0.33/0.64	1000
10	D1E	22.9	3.0	0.33/0.65	700
	D1-D6	22.2	3.2	0.33/0.64	1000
	D2	23.5	3.1	0.34/0.63	850
	D3	20.9	3.1	0.33/0.64	800
	D4	21.5	3.1	0.33/0.64	920
15	D5	21.4	3.1	0.33/0.64	910
	D6	22.8	3.2	0.34/0.64	960
	D6-D6	23.8	3.2	0.33/0.64	990
	D6-2CN	21.5	3.5	0.27/0.62	280
	D7	24.0	3.2	0.34/0.64	940
20	D8	23.0	3.2	0.34/0.63	920
	D9	23.4	3.2	0.34/0.63	950
	D10	22.0	3.1	0.36/0.61	880
	D10-D3	22.2	3.1	0.36/0.62	800
	D11	22.5	3.2	0.35/0.63	850
25	D11-D9	22.9	3.2	0.34/0.63	900
	D12	21.2	3.2	0.34/0.64	820
	D13	23.5	3.2	0.34/0.64	920
	D14A	29.0	3.0	0.46/0.53	800
	D14B	28.8	3.1	0.48/0.52	1100
30	D14C	27.8	3.2	0.49/0.51	1400
	D14D	27.9	3.1	0.49/0.51	1800

- 279 -

5	D14E	25.3	3.1	0.49/0.50	4400
	D14-3CN	26.6	3.6	0.35/0.62	250
	D15	27.0	3.0	0.45/0.54	1000
	D16	29.1	3.1	0.50/0.49	1200
	D17	24.8	3.2	0.36/0.62	450
	D18	24.9	3.3	0.35/0.63	400
10	D19	23.7	3.3	0.37/0.61	900
	D19-D3	22.8	3.3	0.37/0.61	1000
	D20	23.2	3.3	0.35/0.62	550
	D21	21.5	3.2	0.36/0.62	4500
15	D22	22.7	3.3	0.36/0.62	1300
	D23	23.7	3.3	0.35/0.62	1100
	D23-D6	23.9	3.3	0.35/0.63	1150
	D24	22.6	3.2	0.38/0.61	900
20	D25	24.0	3.1	0.41/0.58	1100
	D26	21.5	3.1	0.40/0.58	850
	D27	25.4	3.2	0.42/0.57	1200
	D28	24.3	3.2	0.40/0.59	1400
25	D28-D6	24.5	3.1	0.39/0.60	1500
	D29	22.7	3.2	0.38/0.61	900
	D30	22.4	2.9	0.63/0.37	1500
	D31	24.2	2.9	0.67/0.33	2100
30	D32	24.0	3.0	0.65/0.35	2400
	D33	24.3	3.0	0.66/0.34	2300
	D34	17.1	3.0	0.70/0.30	2100
	D35	22.4	3.1	0.40/0.60	440
35	D36	22.3	3.0	0.44/0.55	600

- 280 -

5	D37	23.1	3.1	0.40/0.60	540
	D38	25.8	3.2	0.33/0.62	700
	D39	24.0	3.1	0.41/0.58	500
	D40	25.1	3.1	0.40/0.59	600
	D41	21.5	3.1	0.34/0.63	500
10	D42	24.5	3.1	0.33/0.63	700
	D43	25.5	3.0	0.40/0.58	800
	D44	24.9	3.0	0.49/0.50	1100
	D45	21.8	3.1	0.27/0.64	500
	D46	23.9	3.1	0.48/0.50	550
15	D47	24.7	3.0	0.38/0.59	900
	D48	25.4	3.0	0.39/0.59	750
	D49	25.0	3.2	0.39/0.58	800
	D50	23.7	3.2	0.37/0.61	500
	D51	24.6	3.0	0.32/0.64	1000
20	D52	24.6	3.1	0.32/0.63	850
	D53	27.3	3.1	0.33/0.62	900

Lösungs-prozessierte Devices:

25 **A: Aus niedermolekularen löslichen Funktionsmaterialien**

Die erfindungsgemäßen Iridiumkomplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich zusammen aus Substrat / ITO / Lochinjektionsschicht (60 nm) / Interlayer (20 nm) / Emissionsschicht (60 nm) / Lochblockierschicht (10 nm) / Elektronentransportschicht (40 nm) / Kathode. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf

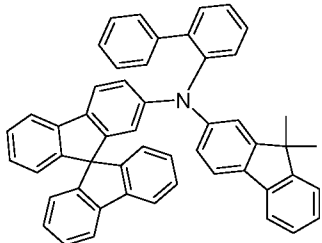
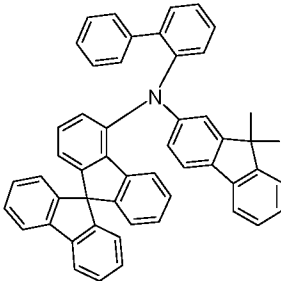
35 welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige

Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum eine 20 nm Lochinjektionsschicht durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab. Um 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 HL-X von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Triplettemitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 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 Emissionsschicht aus M4:M5:IrL (18%:60%:22%), die vom Typ2 enthalten eine Emissionsschicht aus M4:M5:IrLa:IrLb (30%:34%:28%:8%), d. h. sie enthalten zwei verschiedene Iridiumkomplexe. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 160 °C ausgeheizt. Darüber wird die Lochblockierschicht (10 nm ETM1) und die Elektronentransportschicht (40 nm ETM1 (50%) / ETM2 (50%)) aufgedampft (Aufdampfanlagen von Lesker o. a., typischer Aufampfdruck 5×10^{-6} mbar). Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreines Metall von Aldrich) aufgedampft. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen. Als Lebensdauer LD50 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit einer Starthelligkeit von 1000 cd/m² auf 50 % der Startleuchtdichte absinkt.

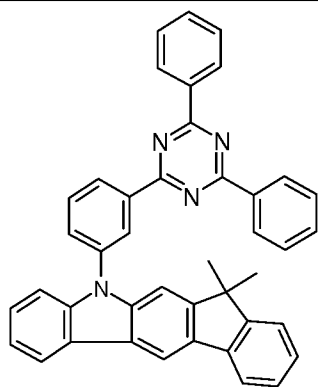
Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Grüne, Gelbe, Orange und Rote OLEDs					
5 Sol-Ref.GreenD1	Ir-Sol-Ref.1	21.8	4.5	0.34/0.62	360000
Sol-GreenD1	Ir(L4) Typ1	23.3	4.2	0.35/0.63	400000
Sol-GreenD2	Ir(L18) Typ1	23.2	4.2	0.34/0.63	390000
10 Sol-GreenD3	Ir(L11-2CN) Typ1 M9:M5:IrL (25%:55%:20%)	21.9	4.5	0.27/0.61	60000
Sol-GreenD4	Ir(L14-3CN) M9:M5:IrL (25%:55%:20%)	22.0	4.8	0.23/0.53	40000
15 Sol-YellowD1	Ir(L15) Typ1	22.9	4.3	0.45/0.54	550000
Sol-Ref.RedD1	Ir(15) Ir-Sol-Ref.2	18.4	4.6	0.66/0.34	120000
20 Sol-RedD1	Ir(L15) Ir(L31) Typ2	20.5	4.6	0.67/0.33	430000

Tabelle 4: Strukturformeln der verwendeten Materialien

25		
30	HTM1 [136463-07-5]	HTM2 [1450933-44-4]

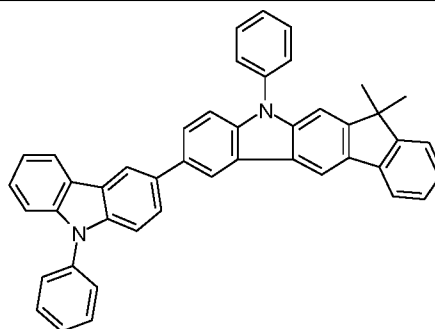
5



M1

[1257248-13-7]

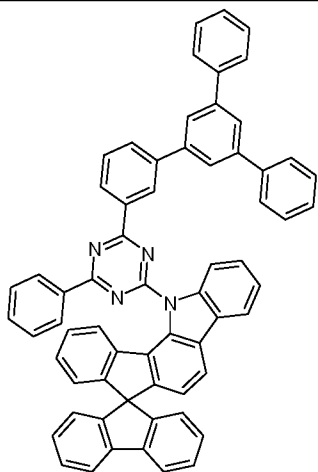
10



M2

[1357150-54-9]

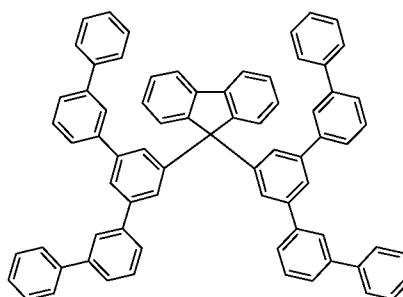
15



M4

1616231-60-7

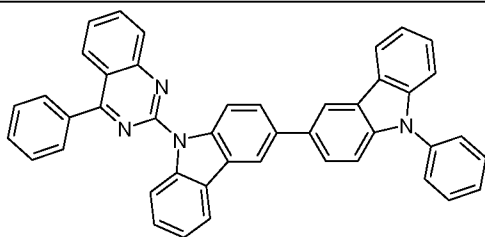
20



M5

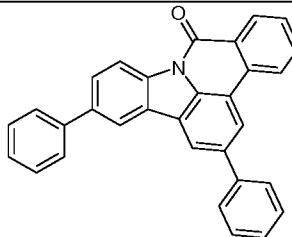
1246496-85-4

25



M6

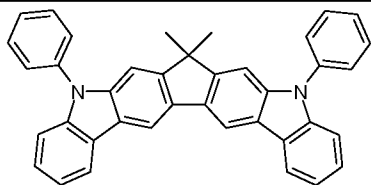
1398395-92-0



M7

1915695-76-5

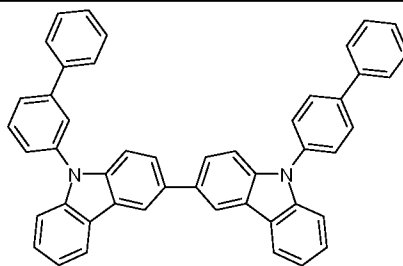
30



M8

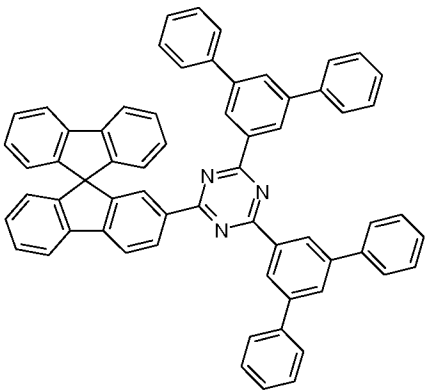
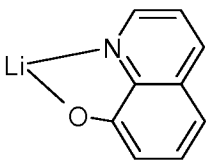
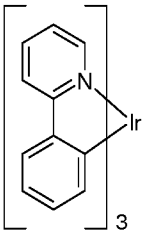
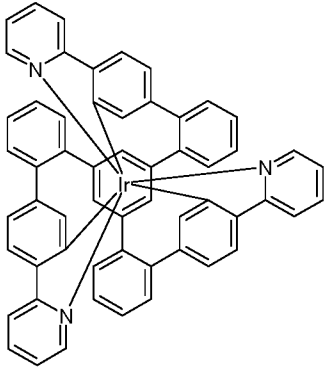
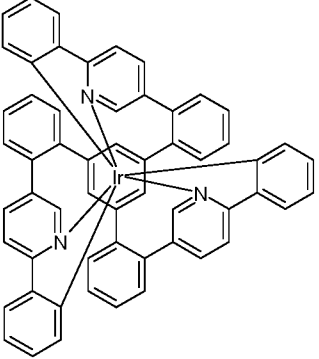
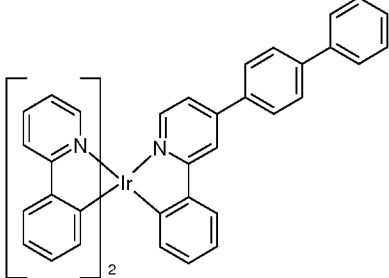
1257248-72-8

35



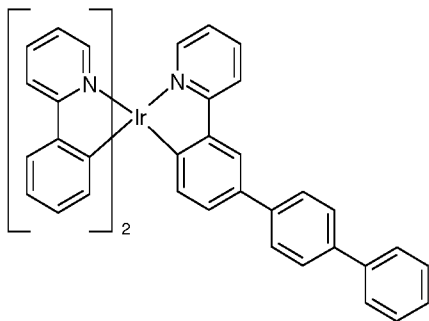
M9

- 284 -

5 10	 ETM1 = M10 [1233200-52-6]	1643479-47-3  ETM2 [25387-93-3]
15 20	 Ir-Ref.1 [94928-86-6]	 Ir-Ref.2 [1989600-78-3]
25 30	 Ir-Ref.3 [1989600-75-0]	 Ir-Ref.4 Darstellung analog zu [1215281-24-5] nach WO 2010/027583 unter Verwendung von [1810861-59-6]

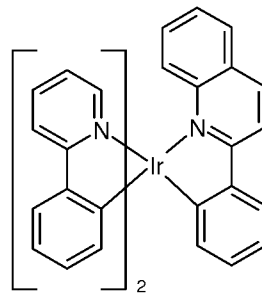
35

5



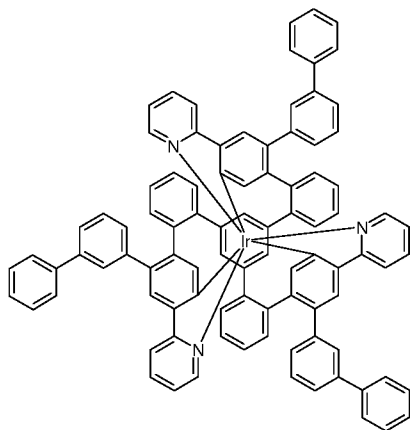
Ir-Ref.5
Darstellung nach WO
2004/026886 unter Verwendung
von [454454-89-8] und [5122-94-1]

10



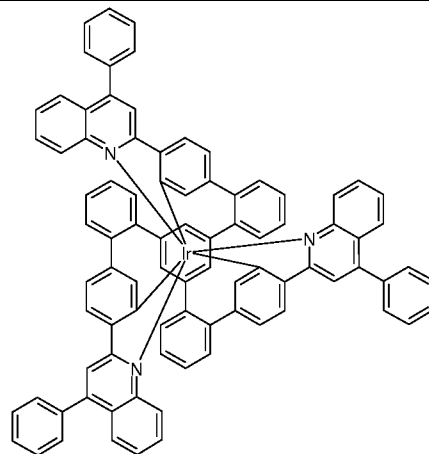
Ir-Ref.6
1327278-60-3

15



Ir-Sol-Ref.1
[1989601-89-9]

20



Ir-Sol-Ref.2
[1989605-98-2]

25

30

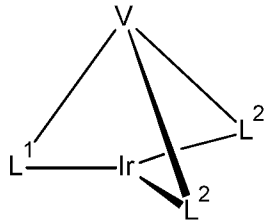
35

- 286 -

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (1),

5



10

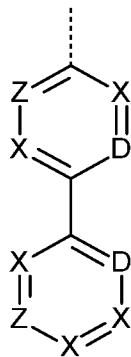
Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

15

L¹ ist ein Teilligand der Formel (2), der über die beiden Gruppen D an das Iridium koordiniert und der über die gestrichelte Bindung an V gebunden ist,

20



25

Formel (2);

30

D ist C oder N, mit der Maßgabe, dass ein D für C und das andere D für N steht;

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

Z ist CR', CR oder N, mit der Maßgabe, dass genau ein Z für CR' steht und das andere Z für CR oder N steht;

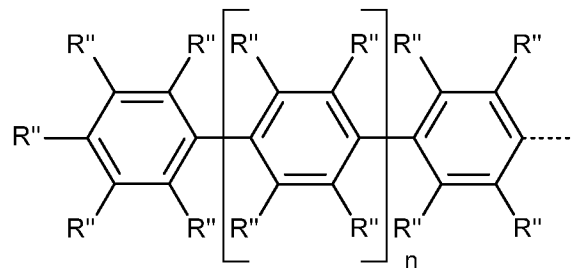
35

- 287 -

dabei steht maximal ein Symbol X oder Z pro Cyclus für N;

R' ist eine Gruppe der Formel (3) oder (4),

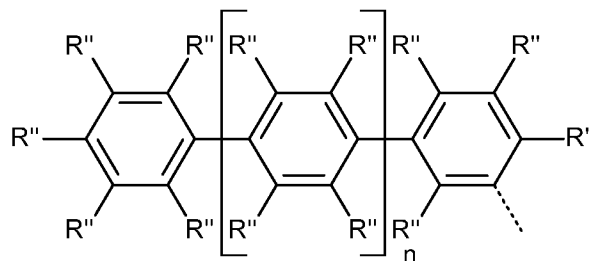
5



10

Formel (3)

15



Formel (4)

20

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe andeutet;

25

R'' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können; dabei können auch zwei benachbarte Reste R'' bzw. zwei Reste R'' an benachbarten Phenylgruppen miteinander ein Ringsystem bilden; oder zwei R'' an benachbarten Phenylgruppen stehen zusammen für eine Gruppe ausgewählt aus O oder S, so dass die beiden Phenylringe zusammen mit der verbrückenden Gruppe für ein Dibenzofuran oder Dibenzothiophen stehen, und die weiteren R'' sind wie vorstehend definiert;

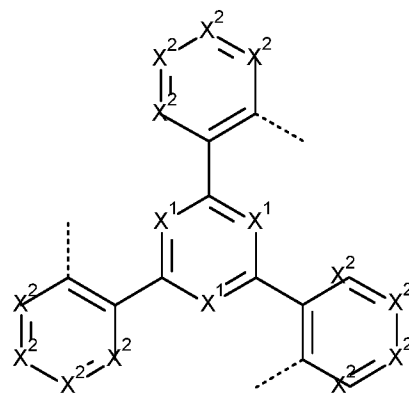
35

- 288 -

n ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

L^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein bidentater, monoanionischer Teilligand, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Kohlenstoffatome oder über zwei Stickstoffatome an das Iridium koordiniert und der mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

V ist eine Gruppe der Formel (5), wobei die gestrichelten Bindungen die Position der Verknüpfung der Teilliganden L^1 und L^2 darstellen,



Formel (5)

;

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

X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, OR^1 , SR^1 , CN, NO_2 , 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 und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die

- 289 -

jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;

5 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, OR^2 , SR^2 , CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige 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 und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

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

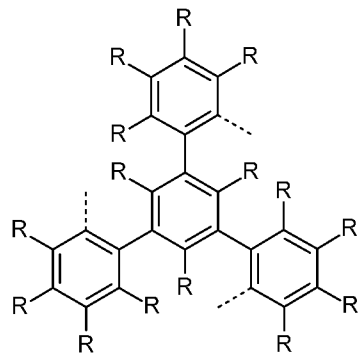
25 dabei können die drei bidentaten Teilliganden L^1 und L^2 außer durch die Brücke V auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein.

30 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe V ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (6a) und (7a),

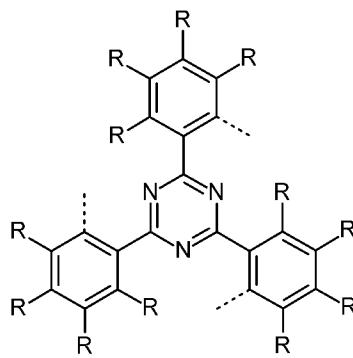
35

- 290 -

5



Formel (6a)



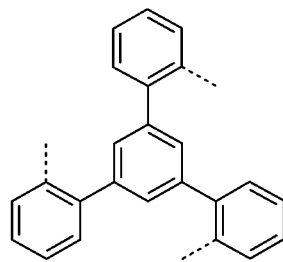
Formel (7a)

10

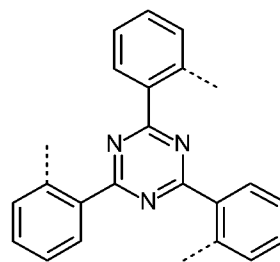
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe V ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (6b) bzw. (7b),

15



Formel (6b)



Formel (7b)

20

25

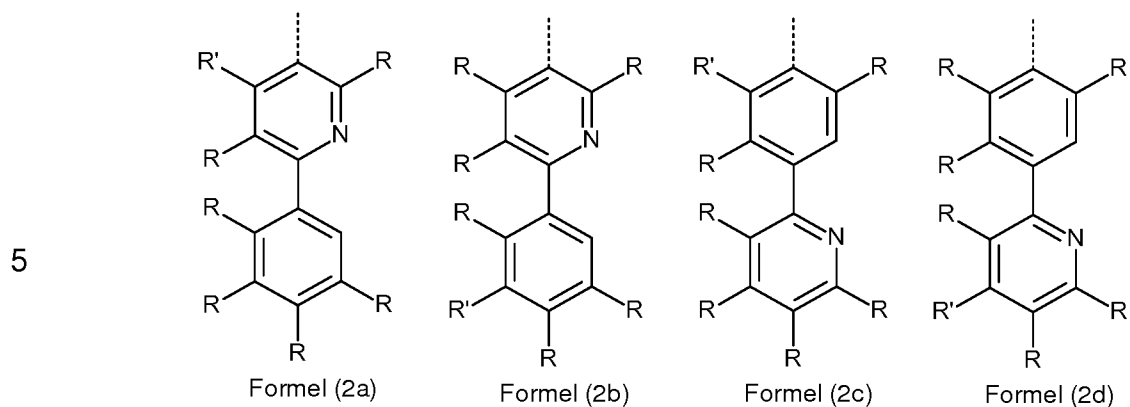
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilligand L¹ eine Struktur gemäß einer der Formeln (2a) bis (2d) aufweist,

30

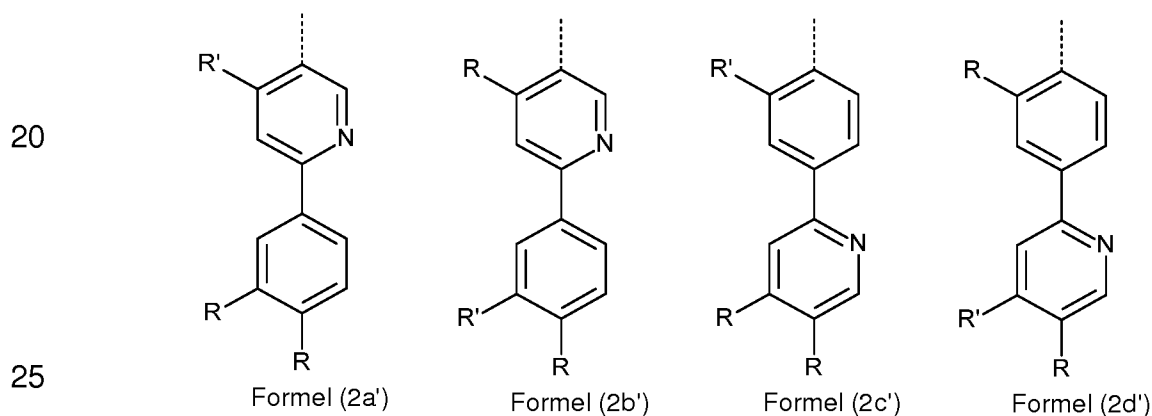
35

- 291 -



10 wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und der Teilligand über das Stickstoffatom und das unsubstituierte Kohlenstoffatom an das Iridium bindet.

5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
15 dadurch gekennzeichnet, dass L^1 eine Struktur gemäß einer der Formeln (2a') bis (2d') aufweist,

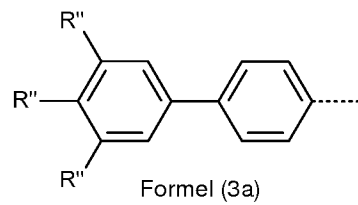


wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

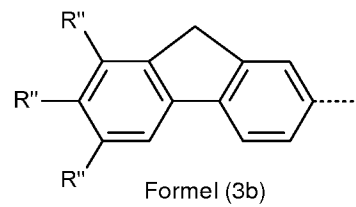
- 30 6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gruppe der Formel (3) bzw. (4) beide Substituenten R'' , welche in den ortho-Positionen zu dem Kohlenstoffatom gebunden sind, mit dem diese Gruppe an den Phenylpyridinliganden gebunden ist, gleich oder verschieden H oder D
35 sind.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur der Formel (3) ausgewählt
ist aus den Strukturen der Formeln (3a) bis (3n) und dass die Struktur
der Formel (4) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (4a) bis
(4n),

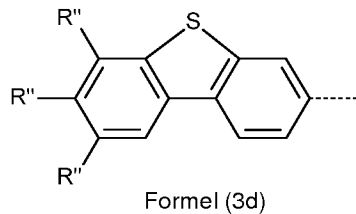
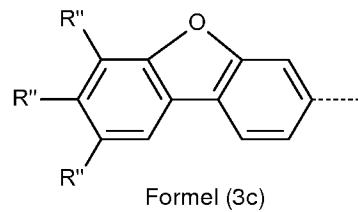
5



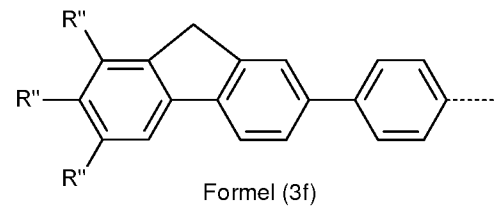
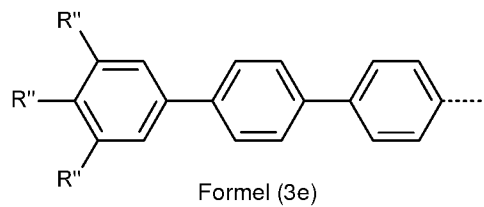
10



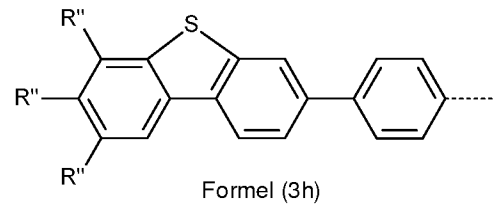
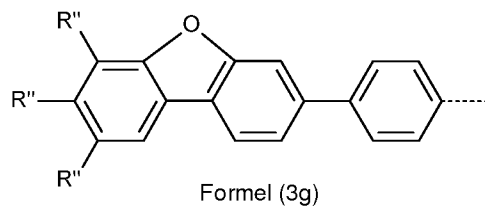
15



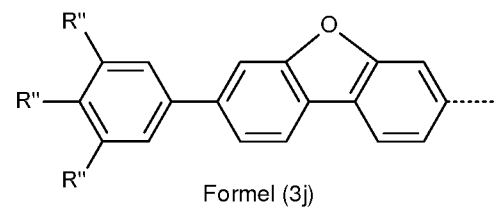
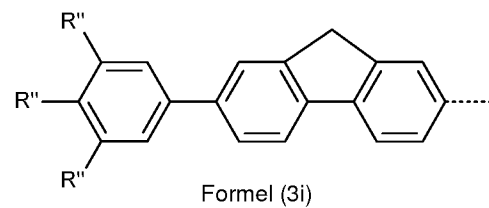
20



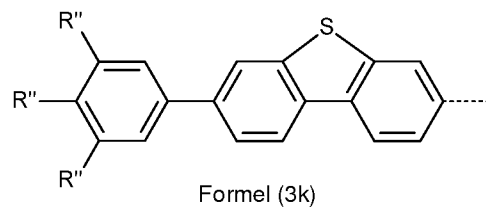
25



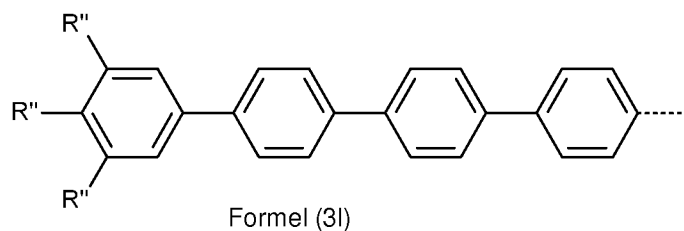
30



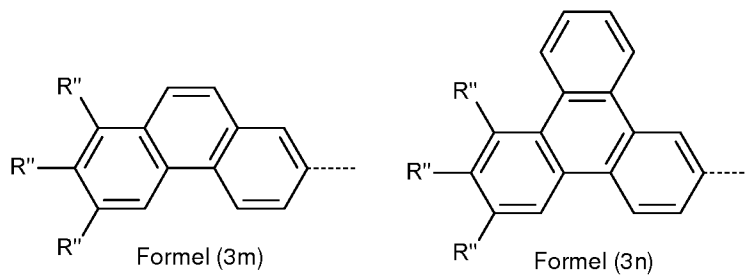
35



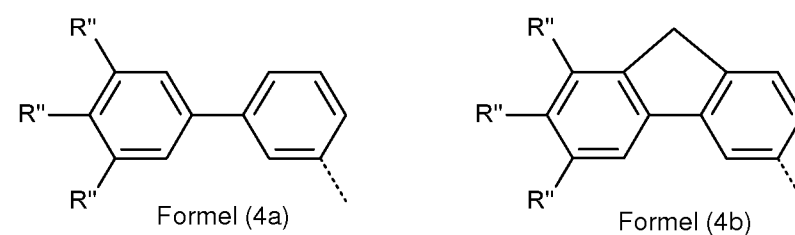
- 293 -



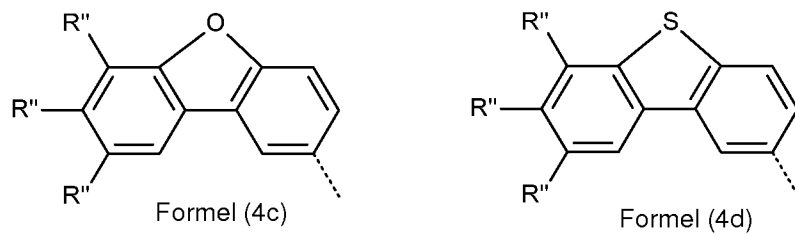
5



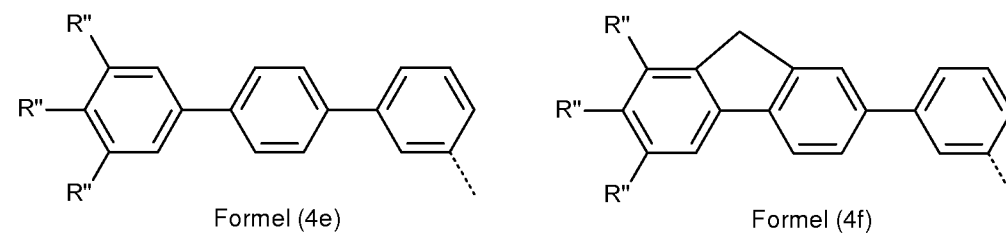
10



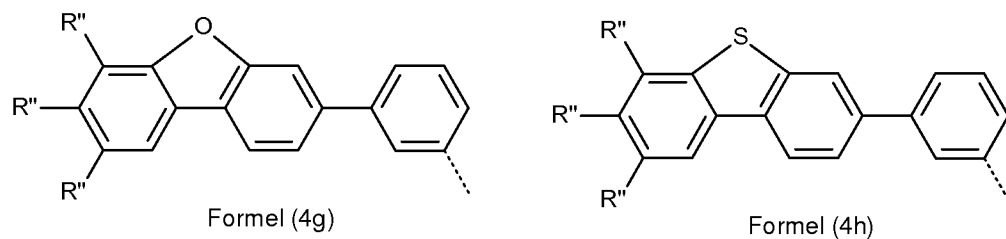
15



20



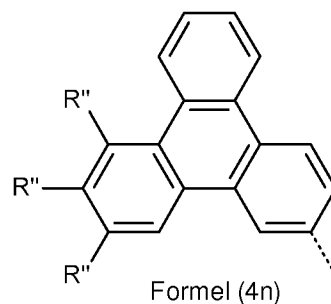
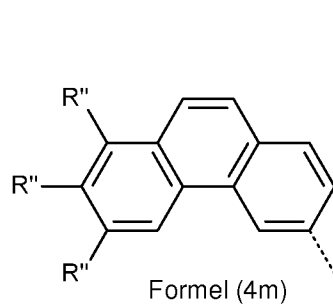
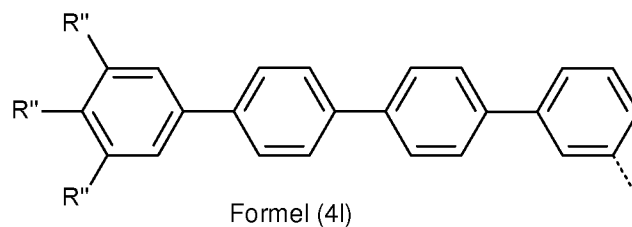
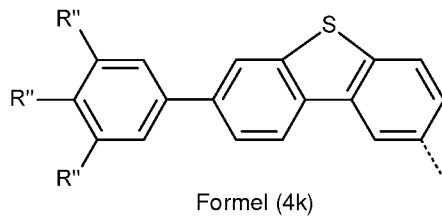
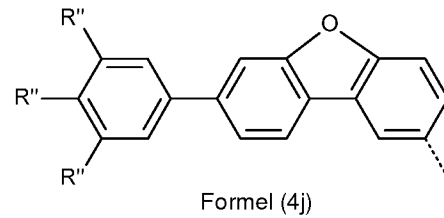
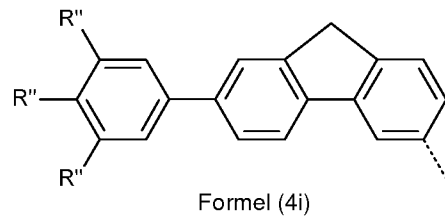
25



30

35

- 294 -



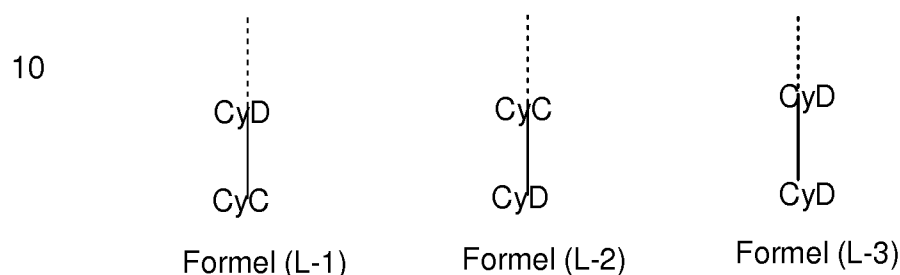
wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und wobei die Fluorengruppe in 9-Position noch mit ein oder zwei Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen substituiert sein kann.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R'' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, D, CN und einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

- 295 -

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Strukturfragment $\text{Ir}(\text{L}^2)$ eine höhere Triplettenergie aufweist als das Strukturfragment $\text{Ir}(\text{L}^1)$.

5 10. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass L^2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Struktur gemäß den Formeln (L-1), (L-2) oder (L-3) steht,



15

wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an V darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

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

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

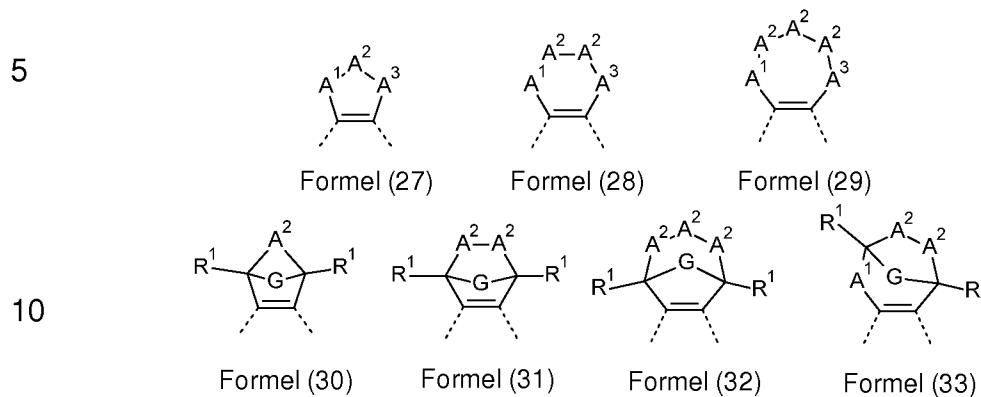
30

dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden.

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

- 296 -

oder zwei Substituenten R^1 enthält, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen Ring gemäß einer der Formeln (27) bis (33) 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:

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

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

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 oder 6 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

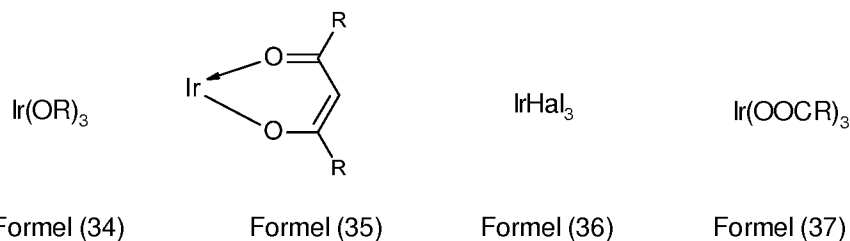
R^3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, OR^2 , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht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

- 297 -

oder Heteroarylgruppe mit 5 oder 6 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 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 nicht zwei Heteroatome und nicht zwei Gruppe $C=O$ direkt aneinander gebunden sind.

12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 durch Umsetzung des entsprechenden Liganden mit Iridiumalkoholaten der Formel (34), Iridiumketonaten der Formel (35), Iridiumhalogeniden der Formel (36), Iridiumcarboxylaten der Formel (37) oder Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen,



wobei R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, $Hal = F, Cl, Br$ oder I ist und das Iridiumedukt auch als das entsprechende Hydrat vorliegen kann.

13. Formulierung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und mindestens ein Lösemittel und/oder eine weitere organische oder anorganische Verbindung.
14. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photoinitiator oder Photokatalysator.

- 298 -

15. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.

5 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 11 zusammen mit einem Matrixmaterial in einer oder mehreren emittierenden Schichten vorliegt.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/057621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, 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	WO 2016/124304 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11 August 2016 (2016-08-11) cited in the application * Verbindungen Ir101, Ir102, Ir105, Ir106, Ir109, Ir110, Ir112, Ir113, Ir117, Ir118, Ir131-Ir134, Ir141, Ir151 * abstract claims 1-18 -----	1-16
X,P	WO 2018/019688 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 1 February 2018 (2018-02-01) compounds Ir57, Ir58, IrRef5 -----	1-16
X,P	WO 2018/019687 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 1 February 2018 (2018-02-01) page 129 - page 136 -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2018

Date of mailing of the international search report

11/05/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/057621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2016124304	A1	11-08-2016	CN 107207550 A	26-09-2017
			EP 3254317 A1	13-12-2017
			KR 20170110668 A	11-10-2017
			TW 201700489 A	01-01-2017
			US 2018026209 A1	25-01-2018
			WO 2016124304 A1	11-08-2016

WO 2018019688	A1	01-02-2018	NONE	

WO 2018019687	A1	01-02-2018	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F C09K H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2016/124304 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 11. August 2016 (2016-08-11) in der Anmeldung erwähnt * Verbindungen Ir101, Ir102, Ir105, Ir106, Ir109, Ir110, Ir112, Ir113, Ir117, Ir118, Ir131-Ir134, Ir141, Ir151 * Zusammenfassung Ansprüche 1-18 -----	1-16
X,P	WO 2018/019688 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) Verbindungen Ir57, Ir58, IrRef5 -----	1-16
X,P	WO 2018/019687 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) Seite 129 - Seite 136 -----	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Eberhard, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/057621

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2016124304 A1	11-08-2016	CN 107207550 A	26-09-2017
		EP 3254317 A1	13-12-2017
		KR 20170110668 A	11-10-2017
		TW 201700489 A	01-01-2017
		US 2018026209 A1	25-01-2018
		WO 2016124304 A1	11-08-2016

WO 2018019688 A1	01-02-2018	KEINE	

WO 2018019687 A1	01-02-2018	KEINE	
