

(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

24. Januar 2013 (24.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/010902 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 3/04 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)

C01B 13/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/063661

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2012 (12.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 079 424.7 19. Juli 2011 (19.07.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MARQUET, Nicolas** [FR/FR]; 20 rue de la fraternité, F-29300 Quimperlé (FR). **GOPINATHAN, Anilkumar** [IN/IN]; Manjari, A3 Priya Apartments, Athirampuzha P.O., Kottayam District 686562 (IN). **GÄRTNER, Felix** [DE/DE]; Grubenstraße 14, 18055 Rostock (DE). **LOSSE, Sebastian** [DE/DE]; Kirchenstraße 9, 18195 Tessin (DE). **DENURRA,**

Stefania [IT/IT]; Via Toguatti 3, I-07100 Sassari (IT). **COZZULA, Daniela** [IT/IT]; via Mario Bazzoni n°78, I-07046 Porto Torres (IT). **GLADIALI, Serafino** [IT/IT]; Via Sironi 4, I-07100 Sassari (IT). **JUNGE, Henrik** [DE/DE]; Katharinenstraße 16, 18147 Rostock (DE). **BELLER, Matthias** [DE/DE]; Kliffstr. 11, 18211 Nienhagen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR CATALYTIC OXIDATION OF WATER

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OXIDATION VON WASSER

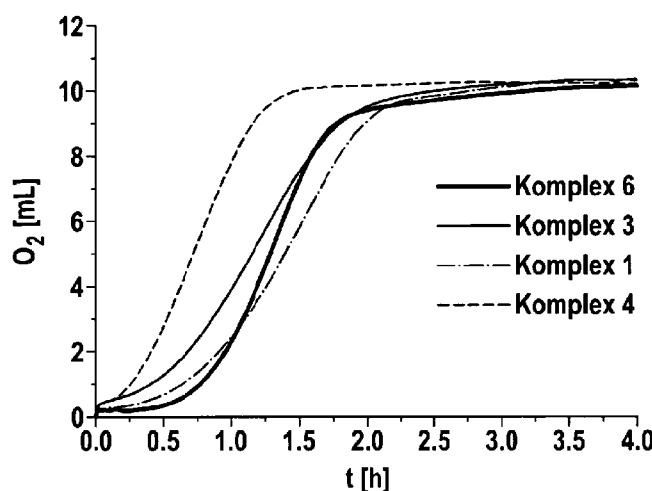


Fig. 1

Komplex ... complex

(57) Abstract: The invention relates to a process for the homogeneously or heterogeneously catalysed oxidation of water using iridium(III) complexes which have strong cyclometalated donor ligands (metalated phenyl-substituted 5-membered heterocycles), as catalysts or catalyst precursors.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur homogen oder heterogen katalysierten Oxidation von Wasser unter der Verwendung von Iridium(III)-Komplexen, welche starke cyclometallierte- Donorliganden (metallierte Phenyl-substituierte 5-gliedrige Heterocyclen) aufweisen, als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen.

WO 2013/010902 A1



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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

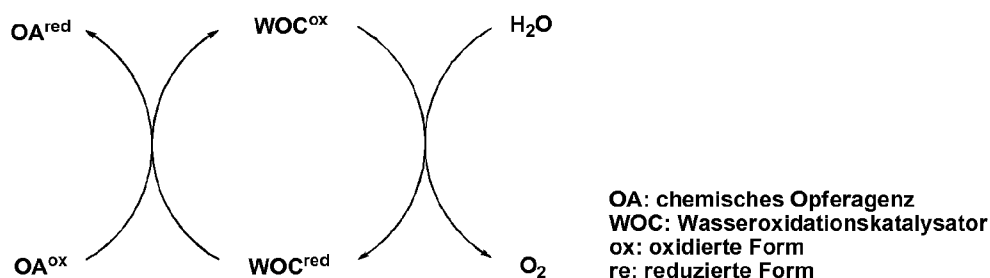
Verfahren zur katalytischen Oxidation von Wasser

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur homogen oder heterogen katalysierten Oxidation von Wasser unter der Verwendung von Iridium(III)-Komplexen, welche starke cyclometallierte-Donorliganden (metallierte Phenyl-substituierte 5-gliedrige Heterocyclen) aufweisen, als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen.

Eine große Herausforderung besteht gegenwärtig in der ausreichenden und nachhaltigen Energieversorgung. Wasserstoff wird einer der wichtigsten Energieträger der Zukunft sein. Ideal wäre es, Wasserstoff durch die Spaltung von Wasser zu gewinnen. Die Elektrolyse von Wasser ist allerdings ein extrem energieintensives Verfahren. Die Ausnutzung der Sonnenenergie zur Oxidation von Wasser in Protonen, chemisch gebundene Elektronen und molekularen Sauerstoff ist eine der bedeutendsten Reaktionen für das Ökosystem Erde. Die Photolyse, das heißt die Spaltung des Wassers durch Licht, ist ein viel versprechender Ansatz. Eine große Herausforderung auf dem Weg zur photokatalytischen Wasserspaltung besteht darin, dass noch kein robuster Katalysator für die Wasseroxidation gefunden werden konnte. Tatsächlich ist der am besten bekannte Katalysator, der Wasser unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht sehr effektiv oxidiert, ein manganhaltiges Enzym aus dem Photosyntheseapparat (PSII) lebender Organismen.

Diese Struktur ist das Vorbild für einen Photokatalysator, der einen Mangan-Oxo-Komplex mit einem würfelförmigen Kern aus vier Mangan- und vier Sauerstoffatomen, der von Phosphinatmolekülen eingekapselt wird, darstellt (US 2010/0143811 A1). Die eigentliche katalytisch aktive Spezies entsteht, wenn Lichtenergie ein Molekül aus der Kapsel freisetzt. Allerdings ist der Mangan-Komplex nicht in Wasser löslich.

Das Forschungsfeld der metallorganischen Komplexchemie lässt für die nächsten Jahre interessante Ergebnisse bei der artifiziellen, bio-inspirierten Wasserspaltung erwarten. Unter verschiedenen Lösungsansätzen bietet der Einsatz von so genannten Opferagenzien (OA) - Stoffe, die irreversibel reagieren - als Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren zusammen mit entsprechenden Katalysatoren eine interessante Variante (siehe Schema 1).



Schema 1

Chemische Opferagenzien sind an sich bekannt und können z.B.

- Metalle in hohen Oxidationsstufen: Co(III) (z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) oder Ce(IV), besonders bevorzugt in Form anorganischer Salze, z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Cer-Ammoniumnitrat CAN)
- Peroxodisulfat in Form von Salzen (z.B. Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat)
- Salze von Permanganaten (z.B. KMnO_4) oder
- Silbersalze (z.B. AgNO_3) sein.

In Gegenwart von Ce(IV) im Überschuss oxidiert z.B. der zweikernige Rutheniumkomplex $\text{cis,cis}-(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\mu\text{-O})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ Wasser zu Disauerstoff. Analoga mit unterschiedlichen Polypyridinliganden, die auf dem Ru-O-Ru-Gerüst aufbauen, sind ebenfalls bekannt (z.B. Sun et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8934; Lobet et al. Angew. Chem. 2009, 121, 2882). Auch mononukleare Rutheniumkatalysatoren für die Wasseroxidation wurden beschrieben (z.B. Thummel et al. Inorg. Chem. 2009, 47, 11763; Sun et al. ChemSusChem 2011, 4, 238)

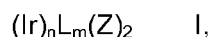
Iridiumkomplexe der allgemeinen Formel $\text{cis}[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{L}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, wobei L = 2-(2-Pyridyl)phenylat-Anion und ähnliche Liganden bedeutet, sind ebenfalls für die Wasseroxidation beschrieben worden (Lit. McDaniel et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 210). TONs (turn over number) liegen im Bereich von 2500 mit Effizienzen um 66% bezogen auf das Oxidationsmittel Ce(IV). Das System benötigt jedoch für den vollständigen Umsatz lange – bis zu einer Woche. Innerhalb des letzten Jahres wurden weitere Iridium-Katalysatoren für die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff beschrieben. Die bisher höchsten erreichten Katalysatorproduktivitäten mit Iridium Wasseroxidationskatalysatoren wurden mit einem Iridium Komplex erreicht, welcher Carben-Donorliganden trägt. Die erreichte Umsatzzahl (TON, =Gesamtproduktivität) ist 10000 (Bernhard et al. Angew. Chem. 2010, 122, 9959)

Die Anforderungen an einen effektiven Wasseroxidationskatalysator (WOC) sind folgende: er muss schnell sein (hohe Umsatzfrequenz (turn over frequency, TOF)), fähig zur Wasseroxidation bei einem Potential minimal über dem thermodynamischen Wert ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) sowie eine hohe Produktivität (Umsatzzahl, turn over number (TON)) und oxidative, hydrolytische und thermische Stabilität besitzen.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde geeignete Verbindungen zu finden, die diese Bedingungen erfüllen und als Katalysatoren bzw. als Katalysatorvorstufen geeignet sind.

Diese Aufgabe kann durch Iridium(III)-Komplexe umfassend phenyl-substituierte 5-gliedrige Heterocyclen als Liganden (cyclometallierte Donorliganden) gemäß allgemeiner Formel I gelöst werden.

Die Erfindung betrifft die Verfahren zur homogen oder heterogen katalysierten Wasseroxidation unter Verwendung von Iridium(III) Komplexen der allgemeinen Formel I



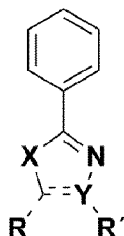
worin bedeuten

$n = 1$ oder 2 ,

$m = 2$ oder 4 ,

$\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NCO}, \text{OAlkyl}, \text{H}_2\text{O}$ und

$\text{L} =$



worin

$\text{X} = \text{S}, \text{O}$ oder NR''

$\text{Y} = \text{C}, \text{CH}$ oder N darstellen, sowie

R, R' und R'' jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff, Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben, und wobei die

Substituenten R, R' paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung zu aromatischen oder aliphatischen Ringen (vorzugsweise 3-7 C-Atomen) miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R, R' durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe: -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR¹-, -PR¹-, -P(O)R¹-, -P(O)R¹O-, -O-P(O)R¹O-, und -P(R¹)₂=N- ersetzt sein können, wobei R¹ nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus ist der mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann.

"Alkyl" kann eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe sein, die vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome, besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome und ganz besonders bevorzugt 1, 2 oder 3 C-Atome aufweist, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, t-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl und n-Hexyl.

"Alkenyl" und "Alkynyl" weisen mindestens eine Doppel- bzw. Dreifachbindung auf. Sie können verzweigt oder unverzweigt sein und weisen vorzugsweise 2 bis 7 C-Atome auf. Beispielsweise werden hierfür genannt: Propylen, Butylen, Pentylen. Alkenyle oder Alkynyle sind vorzugsweise so an den Heteroarenring des Grundgerüsts der Verbindung gebunden, dass die Doppel- bzw. Dreifachbindung mit dem aromatischen Ring konjugiert ist.

"Halogen" ist bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Sofern nicht gegenteilig angegeben, gelten Fluor, Chlor und Brom als bevorzugte Halogene.

Unter dem Begriff "gesättigte, teilweise gesättigte oder vollständige ungesättigte C₃₋₇-Cycloalkylgruppen" werden cyclische Gruppen mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen verstanden. Beispielsweise werden hierfür genannt: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl; Cyclopropen, Cyclopentadien, Cyclohexen, 1,3,5-Cycloheptatrien, oder aromatische Verbindungen, z.B. Phenyl. Soweit nicht anders beschrieben, können die cyclischen Gruppen substituiert sein mit einem oder mehreren Resten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, iso-Propyl und tert-Butyl.

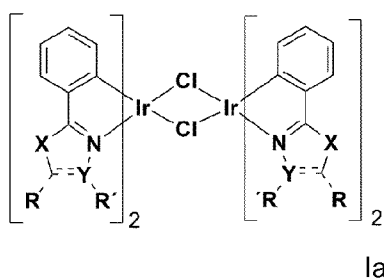
Unter dem Begriff "Heterocyclus" werden stabile 4-, 5- oder 6-gliedrige monocyclische heterocyclische Ringsysteme verstanden, die sowohl gesättigt als auch einfach ungesättigt sein können und neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Heteroatome tragen können, die

ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Dabei können sowohl Stickstoff- als auch Schwefelheteroatome optional oxidiert sein. Die voranstehend genannten Heterocyclen können über ein Kohlenstoffatom oder über ein Stickstoffatom mit dem restlichen Molekül verknüpft sein.

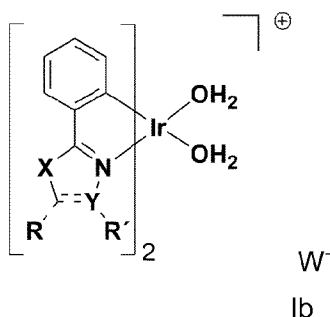
Als bevorzugte Strukturen sind Verbindungen der Formel (I) zu nennen, in denen $n = 2$, $m = 4$, $Z = \text{Cl, Br, I, OH, NCO, OAlkyl}$ (bevorzugt OMethyl) darstellen und L die o.g. Bedeutung besitzt.

Weitere bevorzugte Strukturen der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen, in denen $n = 1$, $m = 2$ und $Z = \text{H}_2\text{O}$ bedeutet, wobei L die o.g. Bedeutung besitzt.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäß eingesetzten Ir(III)-Komplexe sind Dimere gemäß allgemeiner Formel Ia



oder mononukleare Bisaquakomplexe der allgemeinen Formel Ib



in denen X, Y sowie R und R' die o.g. Bedeutungen besitzen.

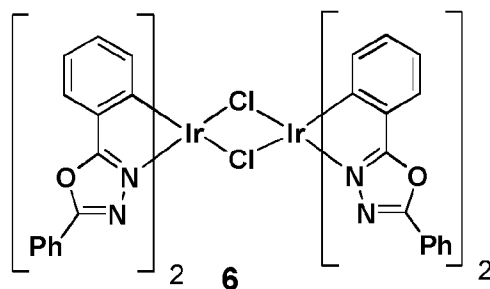
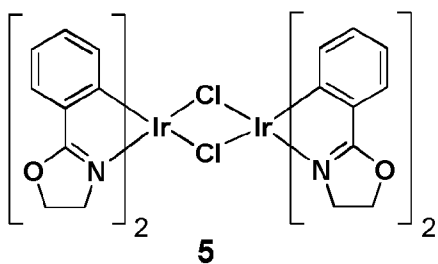
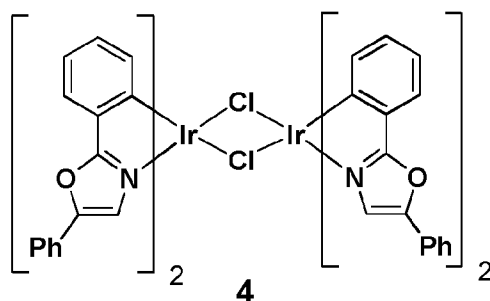
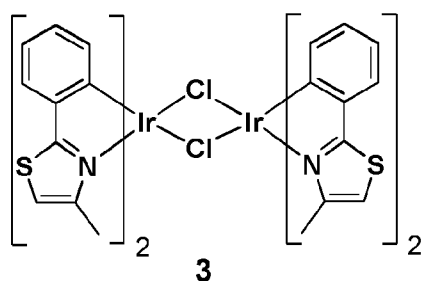
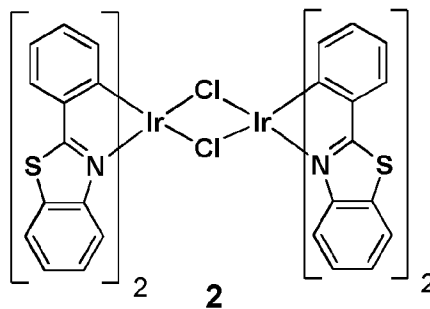
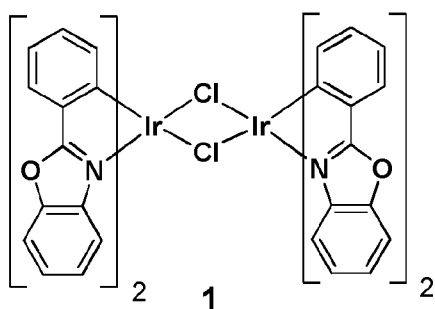
X ist vorzugsweise S oder O.

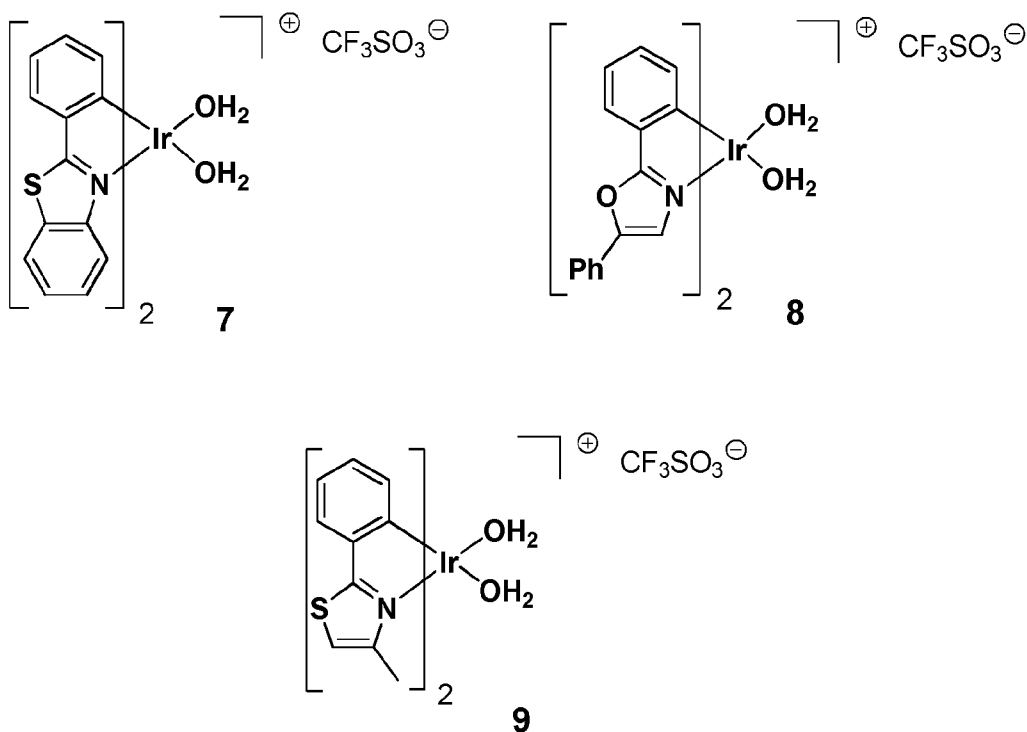
R, R' und R'' sind vorzugsweise gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Halogen, C₁₋₆ Alkyl, C₂₋₇ Alkenyl und gesättigtem, teilweise oder vollständig ungesättigtem Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl, welches mit Alkylgruppen

mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, und wobei die Substituenten R, R' paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung zu aromatischen oder aliphatischen Ringen (C3-C7) miteinander verbunden sein können.

Das Gegenanion W^- ist ein monovalentes Anion, insbesondere schwach oder nicht koordinierende Anionen, beispielsweise Halogenide, $P\text{Hal}_6^-$, $B\text{Hal}_4^-$, $B(\text{Ar})_4^-$ (Ar: aromatischer Rest, vorzugsweise Phenyl), Triflat- und Mesylat-Anionen. Die Halogenid-Anionen Hal können dabei ausgewählt sein aus Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Anionen, vorzugsweise aus Fluorid-, Chlorid- und Bromid-Anionen. Insbesondere bevorzugt ist das Anion Triflat.

Besonders bevorzugt werden die Komplexe **1** bis **9** erfindungsgemäß verwendet.

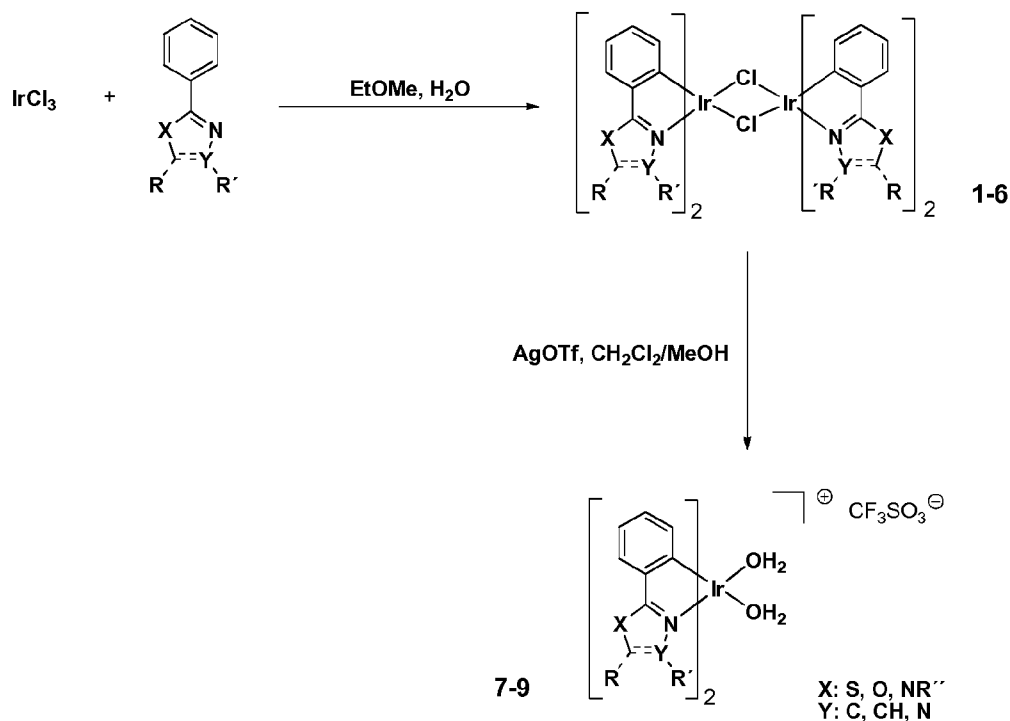




Die erfindungsgemäß verwendeten Iridium(III)-Komplexe mit $Z = \text{Cl}$ können in einem relativ einfachen Verfahren z.B. aus dem kommerziell verfügbaren Iridium(III)chlorid synthetisiert werden.

So erfolgt die Herstellung der Dimere gemäß allgemeiner Formel Ia z.B. nach an sich bekannten Verfahren in Analogie zu der in der Literatur beschriebenen Synthese von Lowry et al. Chem. Mater. 2005, 17, 5712-5719 aus Iridium(III)chlorid und dem jeweiligen Liganden. Des Weiteren können die mononuklearen Bisaquokomplexe gemäß allgemeiner Formel Ib durch einen einstufigen Syntheseschritt ausgehend von den Dimeren Ia z.B. in Analogie zu dem von Schmid et al. in Inorg. Chem., 1994, 33, 9-14 beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Das Verfahren kann in einer bevorzugten Ausführungsvariante durch das folgende Syntheschema wiedergegeben werden.



R, R' und R'' haben die o.g. Bedeutung.

Einige Komplexe sind literaturbekannt. (z.B. Komplex 8: V. V. Krisyuk et al., *Transition Metal Chemistry*, 2005, 30, 786-791; Komplex 6: F. Xiao et al., *Synthetic Metals*, 2009, 159, 1308-1312; Komplex 1: T.-R. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 3117-3130; Komplex 2: T. Peng, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 8072-8074). Für keine der beschriebenen Verbindungen wird eine Verwendung als Wasseroxidationskatalysator oder Präkatalysator nahe gelegt.

Ir(III)-Komplexe mit Z = Br, I, OH, NCO, OAlkyl wurden analog zu in der Literatur bekannten Vorschriften hergestellt (Br: US 20050288507, OH: *New J. Chem.*, 2010, 34, 2622-2633, NCO: *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 1046-1052, OMe: *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6681-6691 *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6681-6691, I: JP 2009091559).

Die Iridium(III)-Komplexe umfassend cyclometallierte-Donorliganden werden erfindungsgemäß als Katalysator oder als Katalysatorvorstufe (Katalysator-Prekursor) in homogen oder heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen von Wasser verwendet.

Zur Verwendung als Katalysator oder Katalysatorvorstufe in heterogen katalysierten Reaktionen wird der Iridium(III)-Komplex auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht.

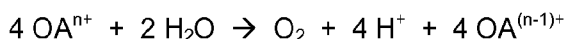
Typischerweise handelt es sich bei dem Trägermaterial um anorganische Oxide, z.B. Aluminiumoxid, Titandioxid oder Siliciumoxid.

Der heterogene Katalysator liegt üblicherweise in dreidimensionaler Form, z.B. als Ringe, Kugeln, Granula, Formkörpern, Extrudaten, oder Pulvern vor.

Die Aufbringung kann z.B. durch Imprägnieren oder Beschichten des Trägers mit einer Lösung erfolgen.

Eine besonders bevorzugte Anwendung betrifft die Verwendung der Iridium(III)-Komplexe als Katalysator oder Katalysatorvorstufe in homogen katalysierten Oxidationsreaktionen des Wassers. Die als homogene WOCs erfindungsgemäß verwendeten Iridium(III)-Komplexe der allgemeinen Formel I ermöglichen eine effiziente Wasseroxidation.

Die katalysierte Netto-Reaktion der Oxidation von Wasser ist wie folgt:



worin OA ein Opfer Elektronenakzeptor-Molekül darstellt, wie z.B.

- Metalle in hohen Oxidationsstufen: Co(III) (z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) oder Ce(IV), besonders bevorzugt in Form anorganischer Salze, z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Cer-Ammoniumnitrat CAN)
- Peroxodisulfat in Form von Salzen (z.B. Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat)
- Salze von Permanganaten (z.B. KMnO_4)
- Silbersalze (z.B. AgNO_3).

Die TONs (Turn over number - Anzahl an Umsätzen die der Katalysator beschleunigen kann) sind beeindruckend und liegen im Bereich von ca. 15000. Die erreichten TONs liegen damit überraschend höher als die TONs der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Ir(III)-Komplexe umfassend cyclometallierte-Donorliganden erlaubt eine wesentlich effizientere Reaktionsführung als bisher bekannte Komplexe. Innerhalb kurzer Zeit (ca. 2 Stunden) wird ein vollständiger Umsatz erreicht. Die erzeugte Menge an Disauerstoff entspricht z.B. für den Komplex 4 einer Umsatzfrequenz (turn over frequency; h^{-1} (TOF)) von 764.

Auch wenn Iridium ein relativ teures Übergangsmetall ist, ist eine Anwendung der Komplexe praktikabel, da die Produktivität der Wasseroxidation unter Verwendung dieser Ir(III)-Komplexe überraschend hoch ist. Mit der erfindungsgemäßen Auswahl an Liganden kann die schwierige Aufgabe der Wasseroxidation gemeistert werden, wobei der als homogener

WOC erfindungsgemäß verwendete Iridium(III)-Komplex der allgemeinen Formel I hydrolytisch, oxidativ und thermisch stabil ist.

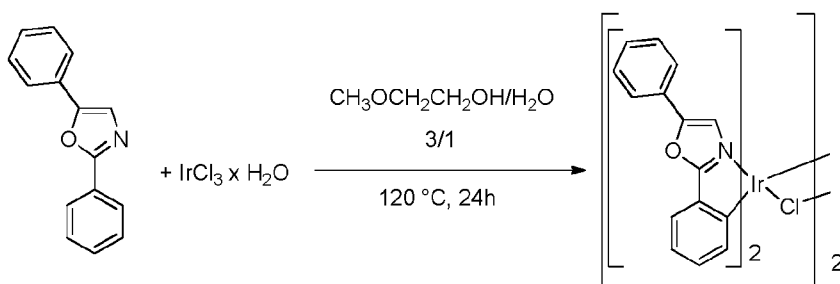
Versuche zur Geamtstabilität zeigen eine Aktivität der verwendeten Katalysatoren über mindestens 10 Tage.

Die Wasserstoff-Ionen, die in der Oxidation von Wasser hergestellt werden, können reduziert werden, um Wasserstoffgas zu bilden, zum Beispiel mit Hilfe eines Katalysators zur Wasserstoff-Entwicklung. Das entstehende Wasserstoff-Gas kann dann als Treibstoff in Verbrennungsmotoren, Reaktionen und / oder in Brennstoffzellen verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Darstellung von Tetrakis-(2,5-diphenyloxazol)- μ -(dichloro)-diiridium(III) (Komplex 4)

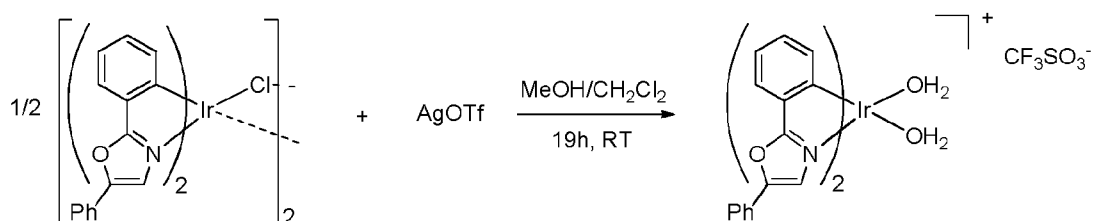


Eine Mischung bestehend aus 2,5-Diphenyloxazol (2.0 eq., typischerweise 1.0 mmol), Iridium(III)chlorid (1.0 eq., 0.5 mmol) wurde für 24 h in einer Mischung aus Methoxyethanol und Wasser (3/1, 22 mL) unter Rückfluss erhitzt (120 °C). Der gebildete Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und mit Diethylether gewaschen. Die Zielverbindung wurde als sauberes gelbes Pulver in einer Ausbeute von 63 % erhalten.

Die Komplexe **1-3** und **5** und **6** wurden analog zu dieser Vorschrift synthetisiert.

Beispiel 2:

Synthese des Bisaquokomplexes Komplex **8**



In einer Argon Schutzgas-Atmosphäre wird zu einer Lösung des Dimeren (100 mg Komplex **4** in 10 mL Dichlormethan) eine Lösung von Silbertriflat (42,5 mg in 10 mL Methanol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend durch Celite gefiltert und alle Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene dunkel orange farbene Öl wird in Dichlormethan gelöst und das Produkt durch Zugabe von Hexan ausgefällt. Die Zielverbindung wurde als sauberes gelbes Pulver in einer Ausbeute von 91% erhalten.

Die Komplexe **7** und **9** können analog zu der beschriebenen Synthese des Komplexes **8** isoliert werden.

Beispiel 3

Sauerstofferzeugung aus Wasser

Wasser wird mit einem homogenen WOC zur Reaktion gebracht, wobei Wasserstoff-Ionen und Sauerstoff produziert werden. Die dabei entstehenden Elektronen werden durch Opferakzeptoren abgefangen. Die Sauerstoffausbeute kann mit einer Vielzahl bekannter Techniken überwacht werden. Beispielsweise wurde der entstandene Sauerstoff mithilfe automatischer Gasbüretten volumetrisch und per Gaschromatographie quantifiziert.

Beschreibung des Versuchsaufbaus zur automatischen Bestimmung von Gasvolumina: Boddien et al. GIT 2010, 8, 576.

In einem mit Argon befülltes und auf 25 °C temperiertes Reaktionsgefäß wird Ce(IV)ammoniumnitrat (CAN) (typischerweise 930 mg) in entgastem und destilliertem Wasser (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgefäß wird abgedunkelt (Aluminiumfolie) um einen Einfluss von Licht auszuschließen. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts wird der Katalysator-Prekursor (typischerweise 1 µmol) in einem Teflon Gefäß hinzugegeben. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und die Gasentwicklung bis zum Erliegen volumetrisch gemessen. Der Umsatz des verwendeten chemischen Oxidanz ist typischerweise quantitativ (930 mg Ce(IV)ammoniumnitrat ergeben 10 mL Sauerstoff). Nach jeder Reaktion wurde der Apparatur eine Gasprobe (5 mL) entnommen und per Gaschromatographie analysiert.

Katalyseergebnisse

Beispiele 3a) bis f)

Standard Tests unter Verwendung der Komplexe **1, 2, 3, 4, 6** und **8** als WOC.

Eintrag [a]	Katalysator	TOF ^[b, c]
1	Komplex 1	200
2	Komplex 2	217
3	Komplex 3	452
4	Komplex 4	764
5	Komplex 6	207
6	Komplex 8	321

[a] Versuchsbedingungen: 10 mL H₂O, 1.0 µmol Katalysatorkomplex (WOC), 1.7 mmol CAN, 25 °C

[b] $\text{TOF} = \text{mol}(\text{O}_2) \cdot \text{mol}(\text{Ir})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;

[c] TOF wurde im Bereich von 0 bis 85 % des CAN Umsatzes bestimmt.

In Abbildung 1 ist gezeigt, dass für die erfindungsgemäß verwendeten Komplexe **1, 3, 5** und **6** bereits nach ca. 1-2 Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht wird. In Abbildung 1 sind die Kurven den Komplexen wie folgt zugeordnet: Bei t=0.5 h liegt die Kurve von Komplex 4 ganz oben (etwa bei O₂ = 3 ml) darunter folgt die Kurve von Komplex 3, dann die von Komplex 1, ganz unten die Kurve von Komplex 6.

Beispiel 4Langzeitexperimente mit Komplex **4** und **8**

Versuchsbedingungen: 10 mL H₂O, 1.0 µmol WOC, 15 mmol CAN, 25 °C Abbildungen 2 und 3 belegen, dass die Aktivität des jeweiligen Katalysators über Tage erhalten bleibt.

Beispiel 5:

Langzeitexperiment mit Komplex **4** und Reaktivierung nach vollständigem Umsatz durch Zugabe weiteren CANs (nach 6 h Reaktionszeit).

Versuchsbedingungen: 10 mL H₂O, 0,11 µmol WOC, 1,7 mmol CAN und weitere 5,1 mmol CAN nach 6 h, 25 °C. Abbildung 4 zeigt, dass nach vollständigem Umsatz (hier nach 6 h) eine Reaktivierung des Systems durch weitere Zugabe von CAN erfolgen CAN. Die erreichte

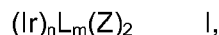
Gesamtproduktivität von 40 mL Sauerstoff ergibt eine Ir-WOC TON von 14500, welche den Stand der Technik signifikant übertrifft.

Beispiel 6:

Langzeitexperiment mit Komplex **4** mit großem Überschuss an CAN. Versuchsbedingungen: 10 mL H₂O, 0,11 µmol WOC, 15,0 mmol CAN, 25 °C, 11 Tage. Abbildung 5 zeigt, dass das Wasseroxidationssystem über viele Tage Sauerstoff generiert. Selbst nach 11 Tagen ist noch Aktivität vorhanden. Die Gesamtmenge an produziertem Sauerstoff liegt bei 41 mL welches einer TON von 15873 entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur homogen oder heterogen katalysierten Oxidation von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator oder Katalysatorvorstufe ein Iridium(III)-Komplex der allgemeinen Formel I verwendet wird



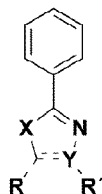
worin bedeuten

$n = 1$ oder 2 ,

$m = 2$ oder 4 ,

$\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NCO}, \text{OAlkyl}$ oder H_2O und

$\text{L} =$



worin

$\text{X} = \text{S}, \text{O}$ oder NR''

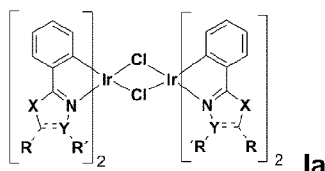
$\text{Y} = \text{C}, \text{CH}$ oder N und

R, R' und $\text{R}'' =$ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff, Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben, und wobei die Substituenten R, R' paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung zu aromatischen oder aliphatischen Ringen miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R, R' durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe: $-\text{O}-, -\text{C}(\text{O})-, -\text{C}(\text{O})\text{O}-, -\text{S}-, -\text{S}(\text{O})-, -\text{SO}_2-, -\text{SO}_3-, -\text{N}=, -\text{N}=\text{N}-, -\text{NH}-, -\text{NR}^1-, -\text{PR}^1-, -\text{P}(\text{O})\text{R}^1-, -\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{O}-, -\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{R}^1\text{O}-$, und $-\text{P}(\text{R}^1)_2=\text{N}-$ ersetzt sein können, wobei R^1 nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Iridium(III)-Komplex der allgemeinen Formel I verwendet wird, worin

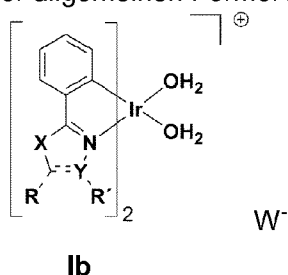
$n = 2$, $m = 4$ und $Z = \text{Cl, Br, I, OH, NCO, OAlkyl}$ bedeutet und L die o.g. Bedeutung besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Iridium(III)-Komplex der allgemeinen Formel I verwendet wird, worin $n = 1$, $m = 2$ und $Z = \text{H}_2\text{O}$ ist und L die o.g. Bedeutung besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Iridium(III)-Komplex ein Komplex der allgemeinen Formel **Ia** eingesetzt wird,



wobei X, Y, R, R' die o.g. Bedeutungen besitzen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Iridium(III)-Komplex ein Komplex der allgemeinen Formel **Ib** eingesetzt wird,

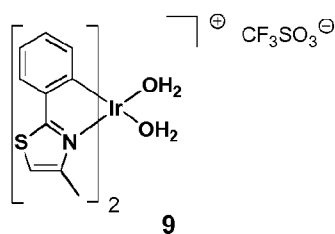
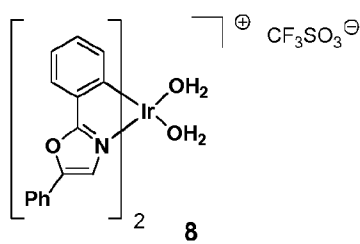
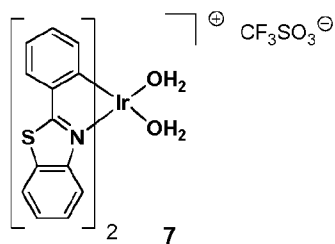
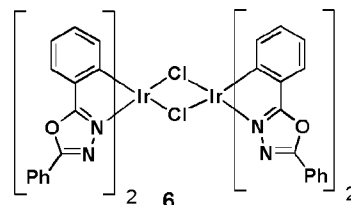
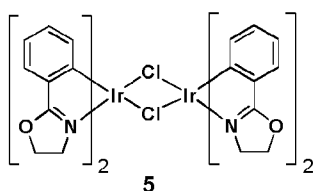
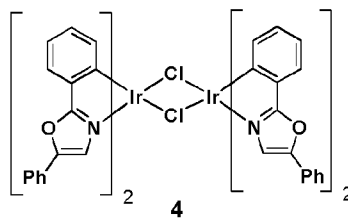
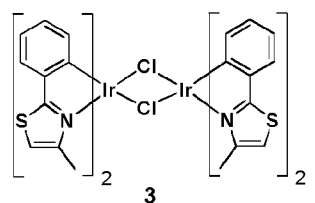
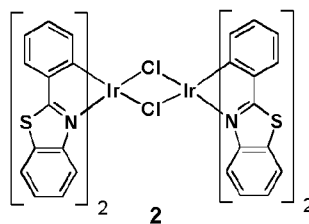
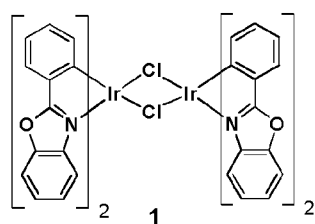


wobei X, Y, R und R' die o.g. Bedeutungen besitzen und W^- ein monovalentes Anion ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden PHal_6^- , BHal_4^- , $\text{B}(\text{Ar})_4^-$, Triflat- und Mesylat-Anionen, vorzugsweise Triflat.

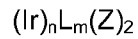
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Iridium(III)-Komplex der allgemeinen Formeln I, Ia oder Ib verwendet wird, worin $X = \text{O}$ oder S bedeutet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Iridium(III)-Komplex der allgemeinen Formel I, Ia oder Ib verwendet wird, worin R, R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-7 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl

mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, darstellen, und wobei die Substituenten R, R' paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung zu aromatischen oder aliphatischen Ringen (C3-C7) miteinander verbunden sein können.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komplexe der Formeln 1 bis 9 verwendet werden



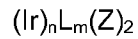
9. Verwendung eines Iridium(III)-Komplexes der allgemeinen Formel I



worin

n, m, L und Z die in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Bedeutungen besitzen, zur Herstellung von Katalysatoren für die heterogene Katalyse zur Oxidation von Wasser, wobei der Iridium(III)-Komplex auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht wird.

10. Verwendung eines Iridium(III)-Komplexes der allgemeinen Formel I



worin

n, m, L und Z die in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Bedeutungen besitzen, als homogener Katalysator oder als Katalysatorvorstufe zur Oxidation von Wasser in Gegenwart von einem Opferagenz.

1 / 3

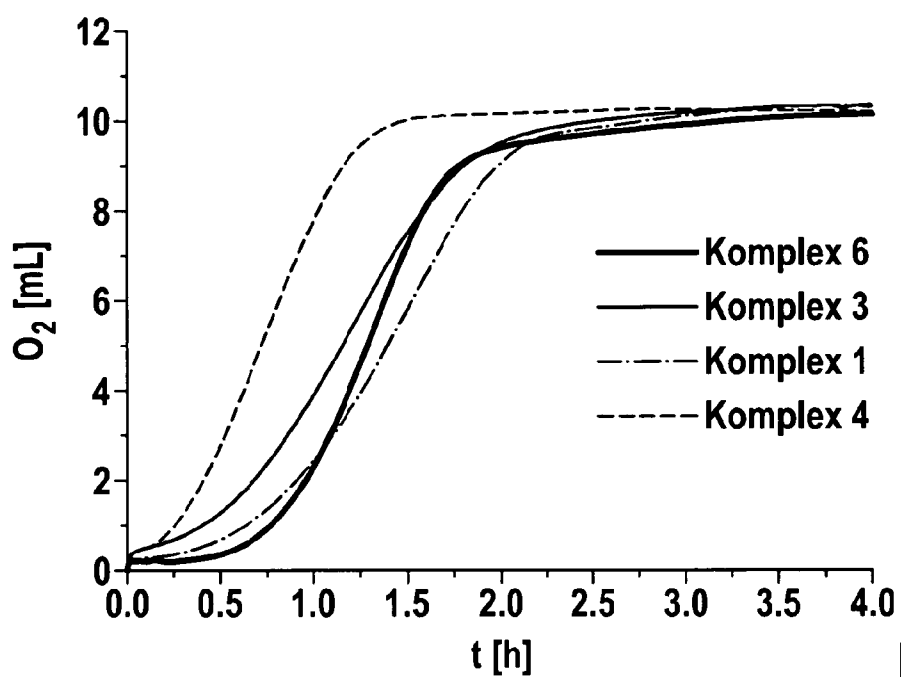


Fig. 1

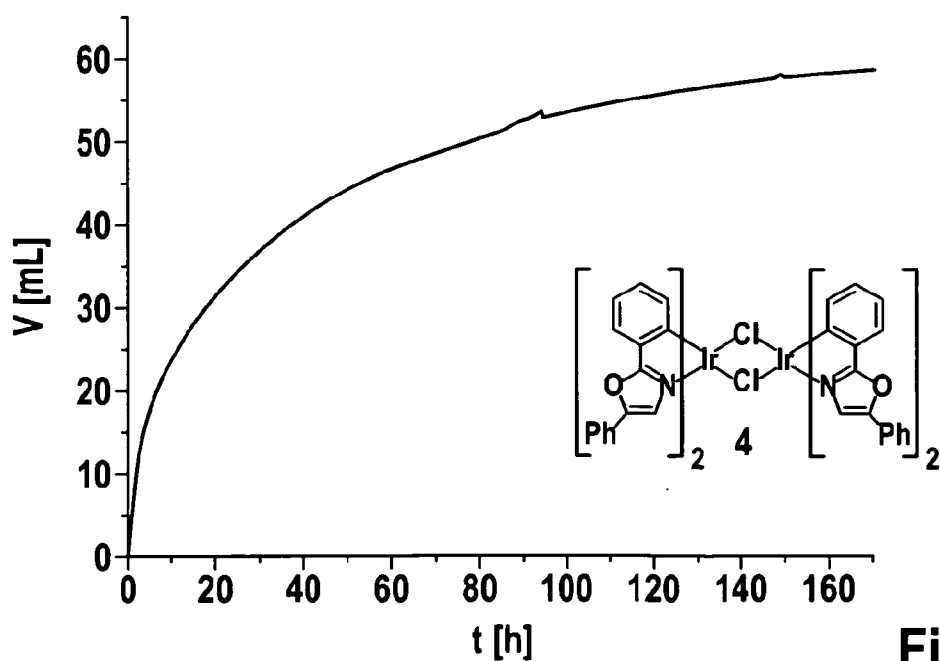


Fig. 2

2 / 3

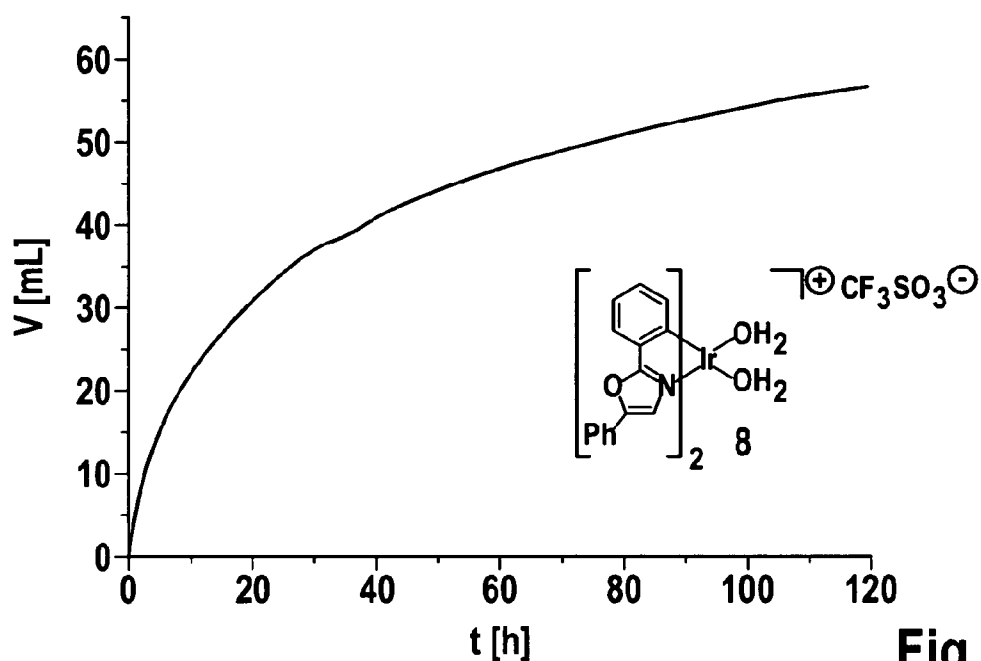


Fig. 3

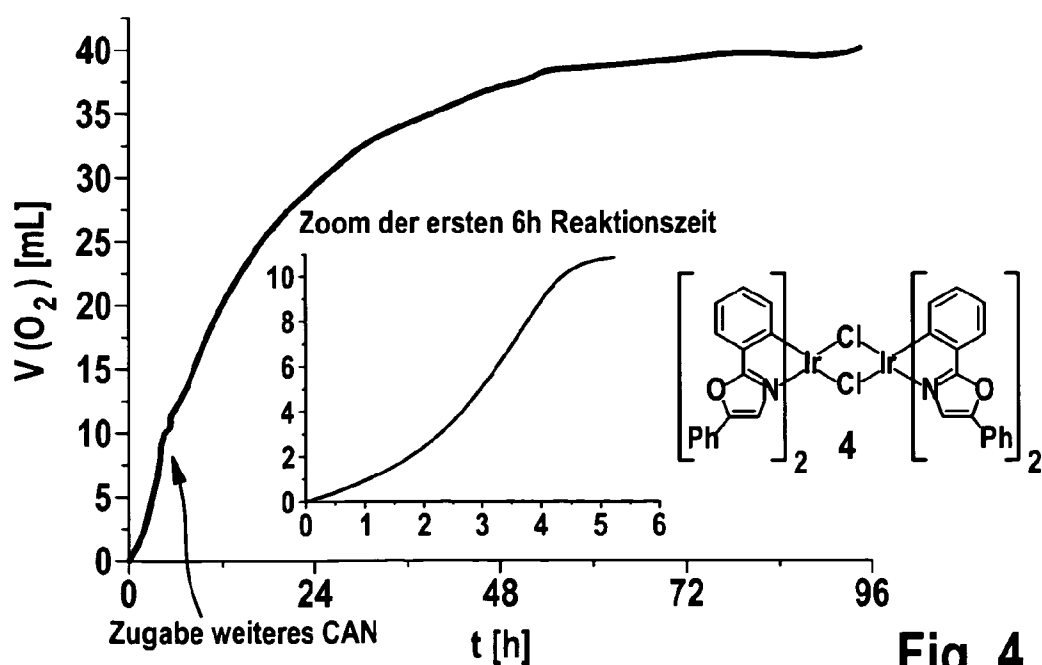


Fig. 4

3 / 3

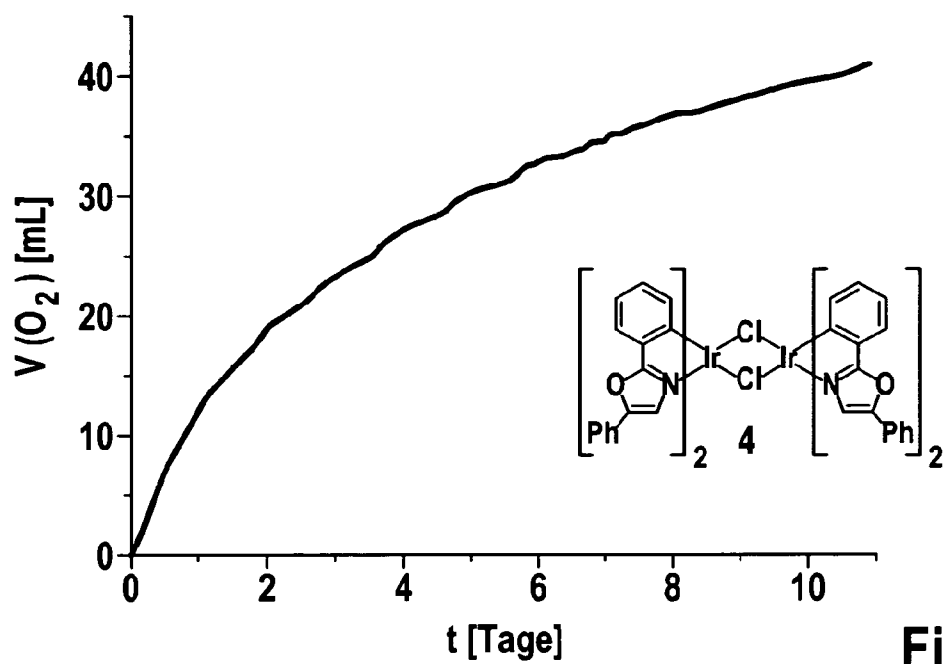


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/04 C01B13/02 B01J31/18
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)
C01B B01J

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)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RALTE LALREMPUIA ET AL: "Katalytische Oxidation von Wasser durch einen Iridiumkomplex mit einem starken Carben-Donorliganden", ANGEWANDTE CHEMIE (INTERNATIONAL ED. IN ENGLISH), vol. 122, no. 50, 10 December 2010 (2010-12-10), pages 9959-9962, XP55037902, ISSN: 0044-8249, DOI: 10.1002/ange.201005260 cited in the application the whole document ----- -/--	1-10



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

19 October 2012

Date of mailing of the international search report

29/10/2012

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

Galleiske, Anke

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063661

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MCDANIEL NEAL D ET AL: "Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, vol. 130, no. 1, 9 January 2008 (2008-01-09), pages 210-217, XP009114854, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA074478F [retrieved on 2007-12-07] cited in the application the whole document	1-10
A	JONATHAN F. HULL ET AL: "Highly Active and Robust Cp* Iridium Complexes for Catalytic Water Oxidation", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 25, 1 July 2009 (2009-07-01), pages 8730-8731, XP55017161, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja901270f the whole document	1-10
A	CHEN ET AL: "Synthesis and characterization of cyclometalated iridium(III) complexes containing benzoxazole derivatives and different ancillary ligands", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 693, no. 19, 15 September 2008 (2008-09-15), pages 3117-3130, XP024528185, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2008.06.034 [retrieved on 2008-07-04] cited in the application the whole document	1-10
A	VLADISLAV V KRISYUK ET AL: "Iridium(III) Tris-cyclometalated Complexes with Diphenyloxazolic Ligands: Influence of Ligand Structure on Electrochemical and Photophysical Properties", TRANSITION METAL CHEMISTRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 30, no. 7, 1 October 2005 (2005-10-01), pages 786-791, XP019269249, ISSN: 1572-901X cited in the application the whole document	1-10
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063661

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XIAO F ET AL: "Synthesis of bicyclometalated iridium complex containing 1,3,4-oxadiazole-based picolinic acid derivative and its optoelectronic properties in polymer light-emitting devices", SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 159, no. 13, 1 July 2009 (2009-07-01) , pages 1308-1312, XP026218416, ISSN: 0379-6779, DOI: 10.1016/J.SYNTHMET.2009.02.034 [retrieved on 2009-03-28] cited in the application the whole document -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/063661

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B3/04 C01B13/02 B01J31/18
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B B01J

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

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

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	RALTE LALREMPUIA ET AL: "Katalytische Oxidation von Wasser durch einen Iridiumkomplex mit einem starken Carben-Donorliganden", ANGEWANDTE CHEMIE (INTERNATIONAL ED. IN ENGLISH), Bd. 122, Nr. 50, 10. Dezember 2010 (2010-12-10), Seiten 9959-9962, XP55037902, ISSN: 0044-8249, DOI: 10.1002/ange.201005260 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-10



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

19. Oktober 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/10/2012

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

Galleiske, Anke

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MCDANIEL NEAL D ET AL: "Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, Bd. 130, Nr. 1, 9. Januar 2008 (2008-01-09), Seiten 210-217, XP009114854, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA074478F [gefunden am 2007-12-07] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10
A	JONATHAN F. HULL ET AL: "Highly Active and Robust Cp* Iridium Complexes for Catalytic Water Oxidation", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 131, Nr. 25, 1. Juli 2009 (2009-07-01), Seiten 8730-8731, XP55017161, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja901270f das ganze Dokument -----	1-10
A	CHEN ET AL: "Synthesis and characterization of cyclometalated iridium(III) complexes containing benzoxazole derivatives and different ancillary ligands", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 693, Nr. 19, 15. September 2008 (2008-09-15), Seiten 3117-3130, XP024528185, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2008.06.034 [gefunden am 2008-07-04] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10
A	VLADISLAV V KRISYUK ET AL: "Iridium(III) Tris-cyclometalated Complexes with Diphenyloxazolic Ligands: Influence of Ligand Structure on Electrochemical and Photophysical Properties", TRANSITION METAL CHEMISTRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, Bd. 30, Nr. 7, 1. Oktober 2005 (2005-10-01), Seiten 786-791, XP019269249, ISSN: 1572-901X in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-10

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	XIAO F ET AL: "Synthesis of bicyclometalated iridium complex containing 1,3,4-oxadiazole-based picolinic acid derivative and its optoelectronic properties in polymer light-emitting devices", SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 159, Nr. 13, 1. Juli 2009 (2009-07-01), Seiten 1308-1312, XP026218416, ISSN: 0379-6779, DOI: 10.1016/J.SYNTHMET.2009.02.034 [gefunden am 2009-03-28] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10