

(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  
19. März 2015 (19.03.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/036074 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C09K 11/06* (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/002209
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
12. August 2014 (12.08.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
13004411.8 11. September 2013 (11.09.2013) EP
- (71) **Anmelder:** **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder:** **STOESSEL, Philipp**; Sophienstrasse 30, 60487  
Frankfurt am Main (DE). **KOENEN, Nils**; Heidelberger  
Strasse 30 B, 64285 Darmstadt (DE). **BREUNING,  
Esther**; Salvador-Dali-Weg 18, 64372 Ober-Ramstadt  
(DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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)



**WO 2015/036074 A1**

(54) **Title:** METAL COMPLEXES

(54) **Bezeichnung :** METALLKOMPLEXE

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

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

## Metallkomplexe

Die vorliegende Erfindung betrifft Metallkomplexe sowie elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend diese Metallkomplexe.

5

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Dabei werden als emittierende Materialien zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, die Triplettmission zeigen, jedoch immer noch Verbesserungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.

10

15

20

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden OLEDs als Triplettmitter insbesondere Iridiumkomplexe eingesetzt, wie zum Beispiel Iridiumkomplexe, welche als Liganden Benzo[h]chinolin-Derivate enthalten. Generell sind bei phosphoreszierenden Emittlern noch weitere Verbesserungen, insbesondere hinsichtlich Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer, wünschenswert.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emittler für die Verwendung in OLEDs eignen und dabei zu verbesserten Eigenschaften der OLED, insbesondere hinsichtlich Effizienz, Betriebsspannung und/oder Lebensdauer führen.

30

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Metallchelatekomplexe, welche im Liganden einen ankondensierten aliphatischen Fünfring aufweisen, diese Aufgabe lösen und verbesserte Eigenschaften in organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zeigen.

35

Insbesondere zeigen diese Metallkomplexe verbesserte Effizienz und

- 2 -

Lebensdauer gegenüber den analogen Metallkomplexen, die diesen an-kondensierten aliphatischen Fünfring nicht enthalten. Diese Metall-komplexe und elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

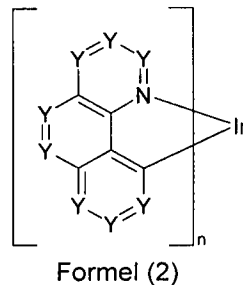
5

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



10

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur  $\text{Ir}(\text{L})_n$  der Formel (2) enthält:



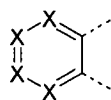
15

20

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal ein Symbol Y pro Cyclus für N steht, oder zwei benachbarte Symbole Y stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (3),

25



Formel (3)

30

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe im Liganden symbolisieren;

35

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

- 3 -

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder  
10 eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>1</sup>, O, S oder CONR<sup>1</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere  
15 H-Atome durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere  
20 Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Di-heteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden;

25 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C(=O)R<sup>2</sup>, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere  
30 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, C=O, NR<sup>2</sup>, O, S oder CONR<sup>2</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe  
35

- 4 -

mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Di-heteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benach-

5        barte Reste  $R^1$  miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

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

10       

15

$L'$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono- oder bidentater Ligand;

$n$  ist 1, 2 oder 3;

20

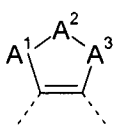
$m$  ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

dadurch gekennzeichnet, dass in der Teilstruktur der Formel (2) zwei benachbarte Gruppen Y für CR stehen und die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der folgenden Formel (4) oder Formel (5) aufspannen,

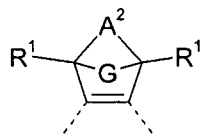
25       

und/oder dass zwei benachbarte Gruppen Y für eine Gruppe der Formel (3) stehen und in dieser Gruppe der Formel (3) zwei benachbarte Gruppen X für CR stehen und die die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-

30        Atomen einen Ring der folgenden Formel (4) oder Formel (5) aufspannen,



Formel (4)



Formel (5)

35

- 5 -

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

- 5  $A^1, A^3$  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  $C(=O)$ ;
- 10 G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann,  $-CR^2=CR^2-$  oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann;
- 15  $R^3$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann,
- 20 wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das
- 25 jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5
- 30 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können zwei Reste  $R^3$ , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann  $R^3$  mit einem benach-
- 35 barten Rest R oder  $R^1$  ein aliphatisches Ringsystem bilden;

- 6 -

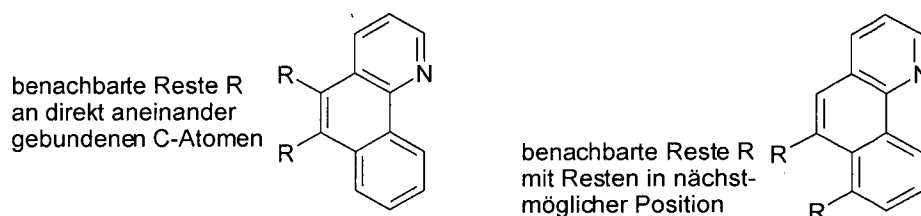
mit der Maßgabe, dass in  $A^1-A^2-A^3$  nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen C=O direkt aneinander gebunden sind.

5 Dabei werden die Indizes n und m so gewählt, dass die Koordinationszahl am Iridium insgesamt 6 entspricht. Dies ist insbesondere davon abhängig, wie viele Liganden L vorhanden sind und ob es sich bei den Liganden L' um mono- oder bidentate Liganden handelt.

10 In der folgenden Beschreibung bedeutet „benachbarte Gruppen Y“ bzw. „benachbarte Gruppen X“, dass die Gruppen Y bzw. X in der Struktur direkt aneinander gebunden sind.

15 Weiterhin bedeutet „benachbart“ in der Definition der Reste, dass diese Reste an dasselbe oder an direkt aneinander gebundene C-Atome gebunden sind oder, wenn sie nicht an direkt gebundene C-Atome gebunden sind, dass es sich um die nächstmögliche Position handelt, in der ein Substituent gebunden sein kann. Dies wird anhand von einem spezifischen Liganden in der folgenden schematischen Darstellung für benachbarte Reste nochmals erläutert:

20



25

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

35

- 6 -

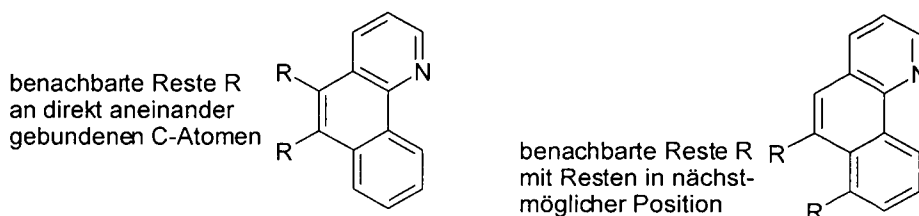
mit der Maßgabe, dass in  $A^1-A^2-A^3$  nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen  $C=O$  direkt aneinander gebunden sind.

5 Dabei werden die Indizes  $n$  und  $m$  so gewählt, dass die Koordinationszahl am Iridium insgesamt 6 entspricht. Dies ist insbesondere davon abhängig, wie viele Liganden  $L$  vorhanden sind und ob es sich bei den Liganden  $L'$  um mono- oder bidentate Liganden handelt.

10 In der folgenden Beschreibung bedeutet „benachbarte Gruppen  $Y$ “ bzw. „benachbarte Gruppen  $X$ “, dass die Gruppen  $Y$  bzw.  $X$  in der Struktur direkt aneinander gebunden sind.

15 Weiterhin bedeutet „benachbart“ in der Definition der Reste, dass diese Reste an dasselbe oder an direkt aneinander gebundene C-Atome gebunden sind oder, wenn sie nicht an direkt gebundene C-Atome gebunden sind, dass es sich um die nächstmögliche Position handelt, in der ein Substituent gebunden sein kann. Dies wird anhand von einem spezifischen Liganden in der folgenden schematischen Darstellung für benachbarte Reste nochmals erläutert:

20



25

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

35

- 7 -

Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

5 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System ver-  
10 standen werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, verbunden sein können. So  
15 sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylengruppe oder durch eine Silylengruppe verbunden  
20 sind.

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

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die  
30 Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Methylpentyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Trifluor-  
35 methyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer

Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkylgruppe werden beispielsweise Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl verstanden. Unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Iso-truxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

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

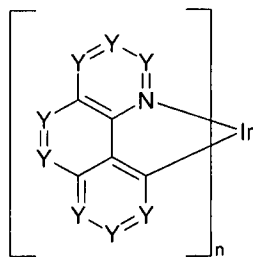
5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Index  $n = 3$ , d. h. es handelt sich um einen homoleptischen Metallkomplex und der Index  $m = 0$ .

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Index  $n = 2$  und  $m = 1$ , der erfindungsgemäße Komplex enthält zwei Liganden L und einen bidenten Liganden L'. Dabei ist bevorzugt, wenn der Ligand L' ein Ligand ist, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom, ein Kohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom, zwei Sauerstoffatome, zwei Stickstoffatome oder ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom an das Iridium koordinieren.

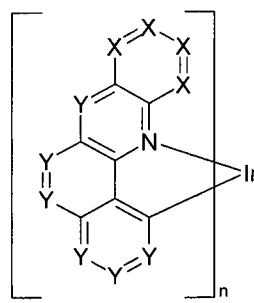
15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Index  $n = 1$  und  $m = 2$ , und der erfindungsgemäße Komplex enthält einen Liganden L und zwei bidentate Liganden L'. Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn der Ligand L' ein ortho-metallierter Ligand ist, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom an das Iridium koordiniert.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Verbindungen keine, eine oder zwei Gruppen der Formel (3) vorhanden. Die Teilstrukturen  $\text{Ir}(\text{L})_n$  sind daher bevorzugt ausgewählt aus den folgenden Formeln (6) bis (15),

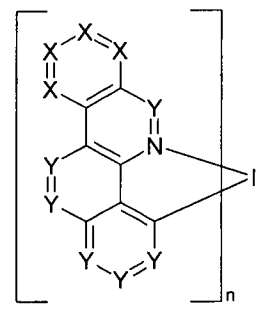
25



Formel (6)



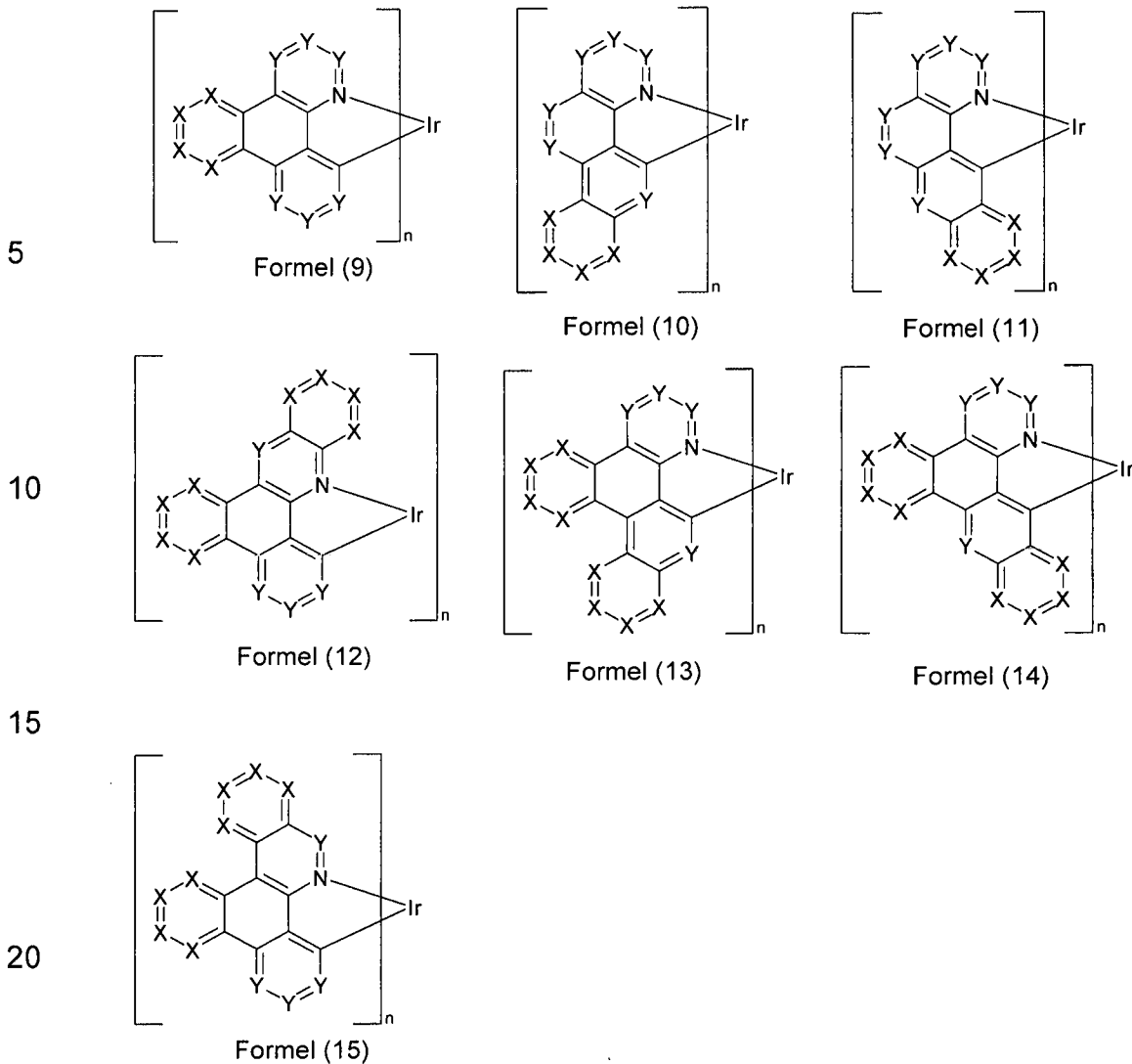
Formel (7)



Formel (8)

35

- 10 -



25 wobei Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht und die weiteren Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

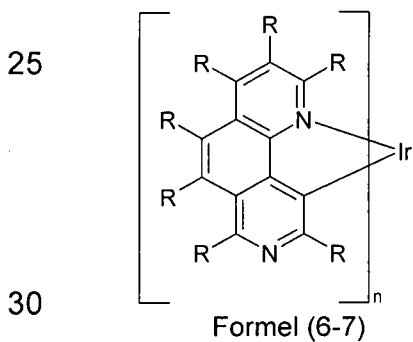
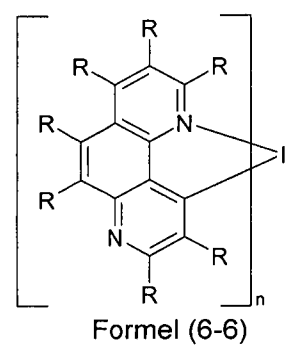
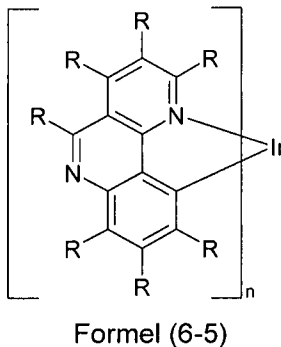
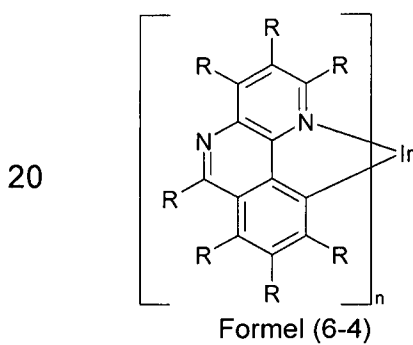
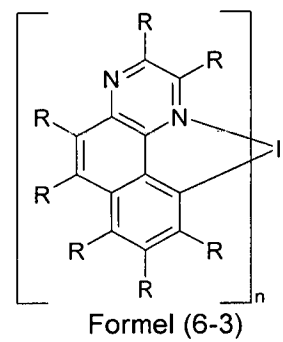
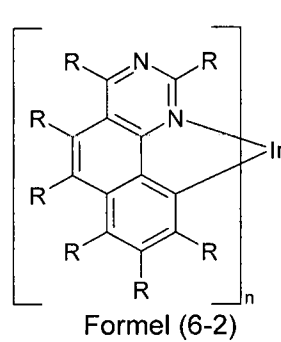
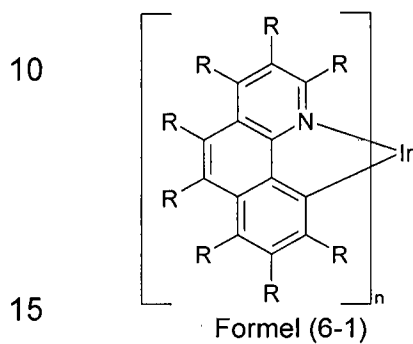
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen im Liganden L insgesamt 0, 1 oder 2 der Symbole Y und, falls vorhanden, X für N.  
 30 Besonders bevorzugt stehen im Liganden L insgesamt 0 oder 1 der Symbole Y und, falls vorhanden, X für N. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X und Y für CR.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe Y, die in ortho-Position zur Koordination an das Iridium vorliegt, für CR. Dabei

- 11 -

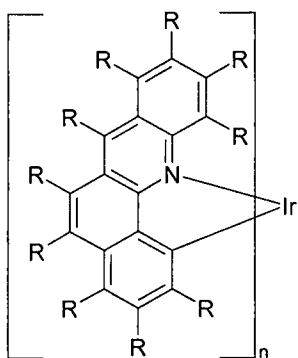
ist in dieser Rest R, der in ortho-Position zur Koordination an das Iridium gebunden ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN und Methyl.

5 Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (6) bis (12) sind die Strukturen der folgenden Formeln (6-1) bis (6-7), (7-1) bis (7-6), (8-1) bis (8-5), (9-1) bis (9-5), (10-1) bis (10-5), (11-1) bis (11-6), (12-1) bis (12-4), (13-1) bis (13-3), (14-1) bis (14-4) und (15-1) bis (15-3),

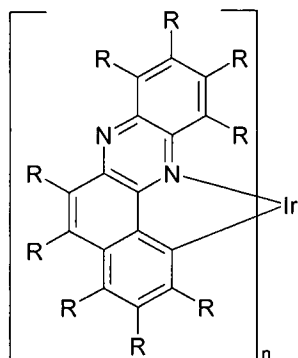


35

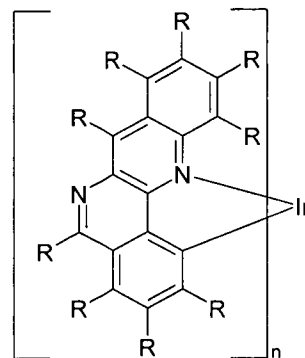
5



Formel (7-1)

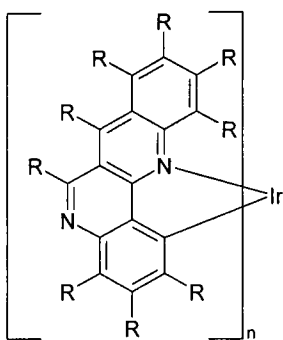


Formel (7-2)

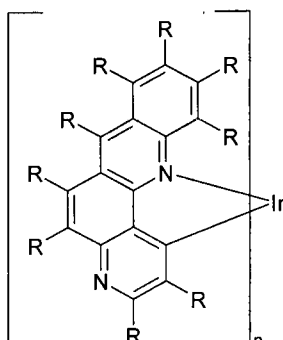


Formel (7-3)

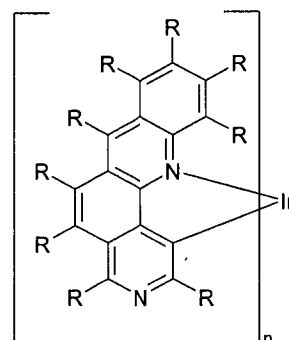
10



Formel (7-4)



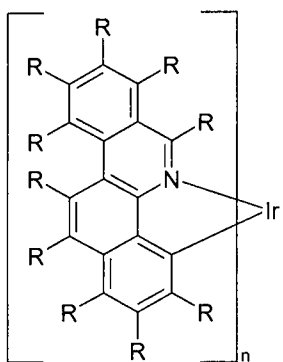
Formel (7-5)



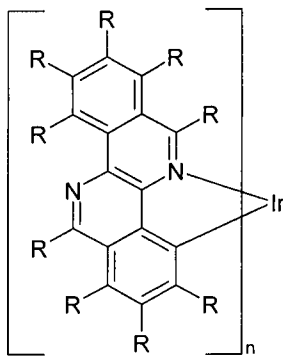
Formel (7-6)

15

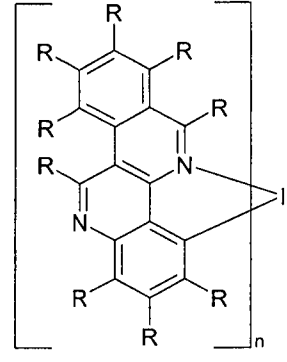
20



Formel (8-1)



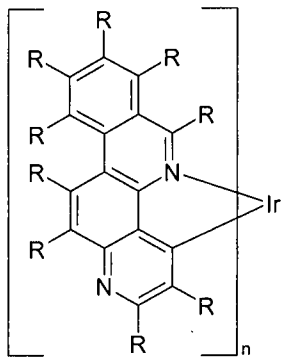
Formel (8-2)



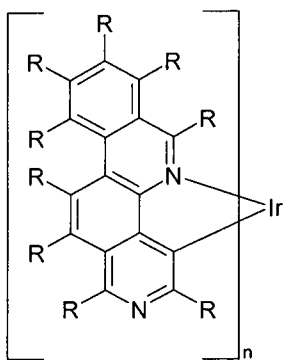
Formel (8-3)

25

30



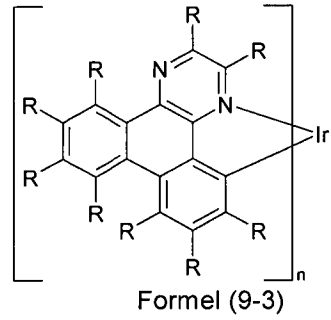
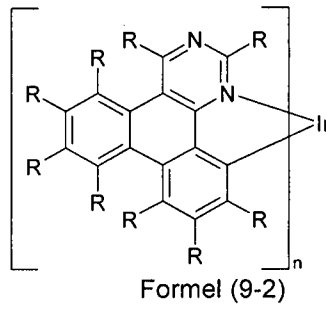
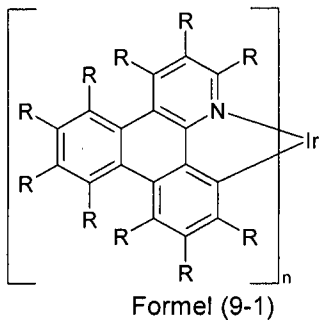
Formel (8-4)



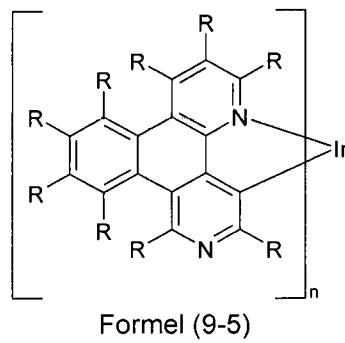
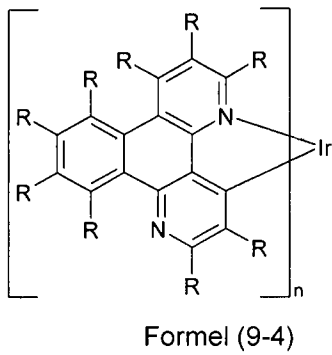
Formel (8-5)

35

5

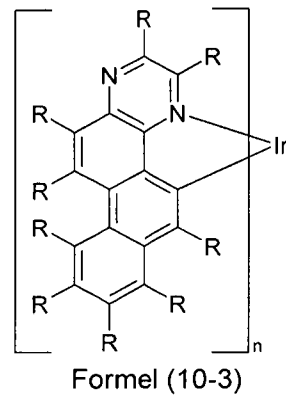
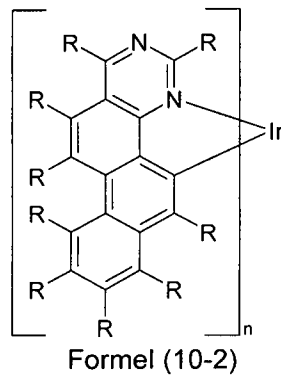
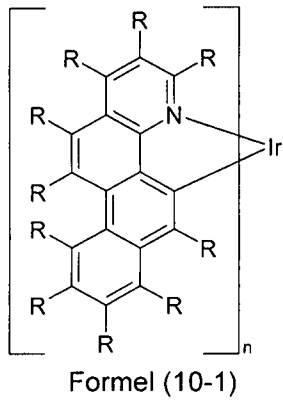


10



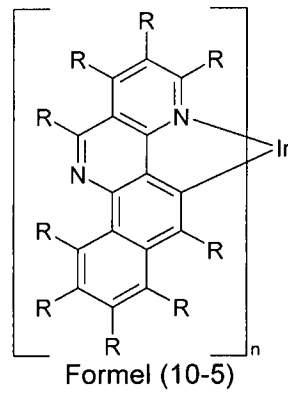
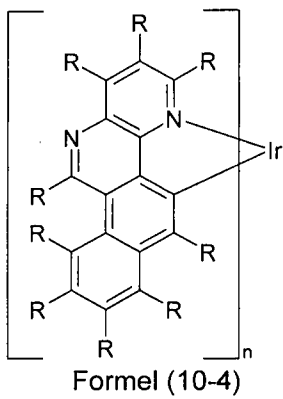
15

20

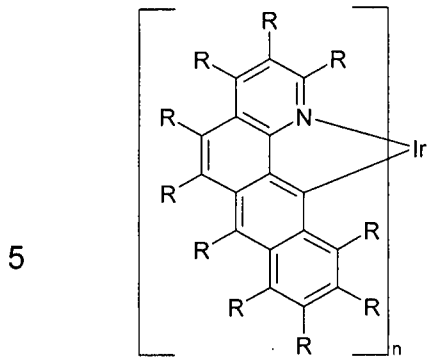


25

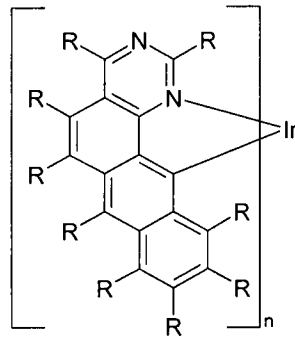
30



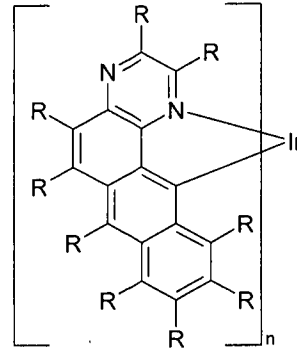
35



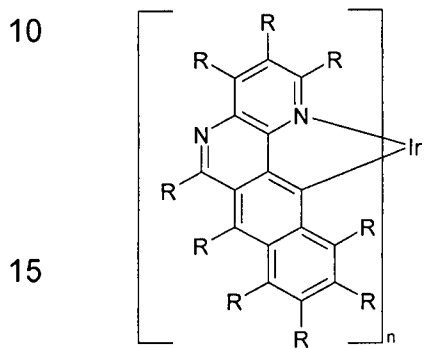
Formel (11-1)



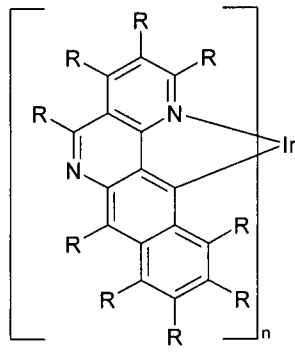
Formel (11-2)



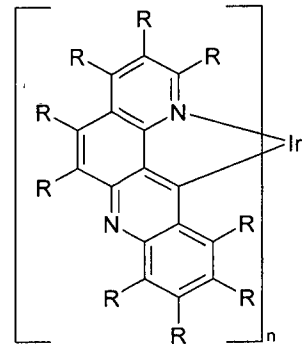
Formel (11-3)



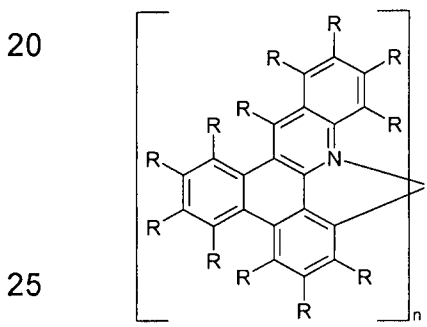
Formel (11-4)



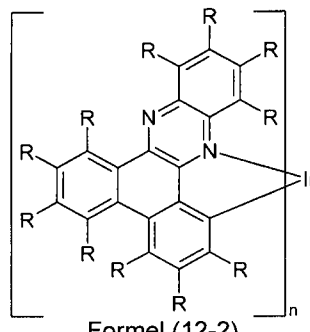
Formel (11-5)



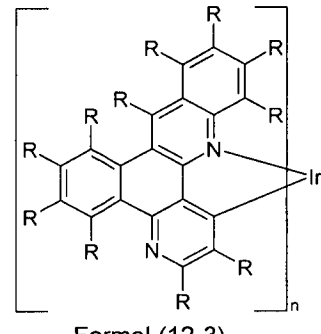
Formel (11-6)



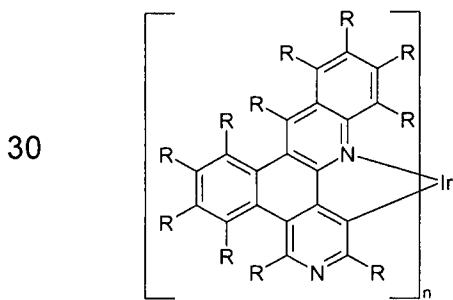
Formel (12-1)



Formel (12-2)

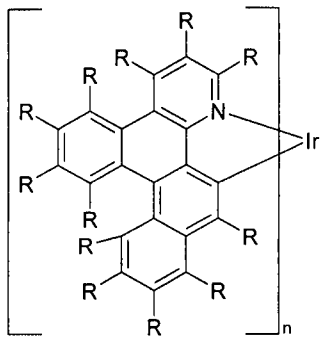


Formel (12-3)

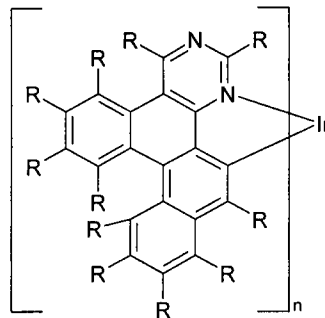


Formel (12-4)

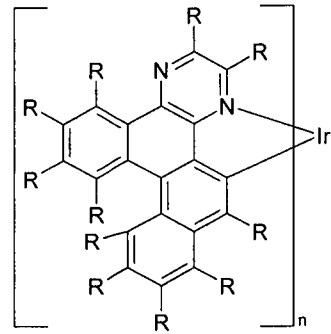
5



Formel (13-1)

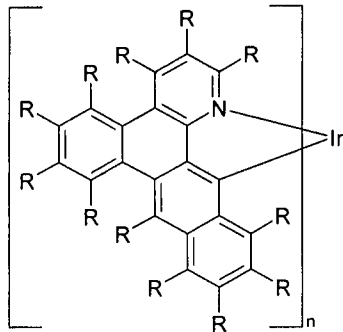


Formel (13-2)

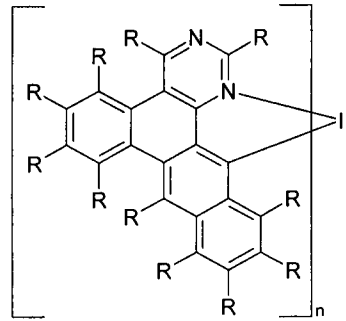


Formel (13-3)

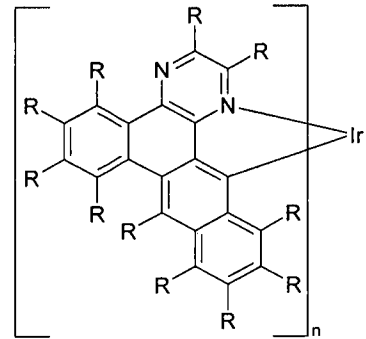
10



Formel (14-1)



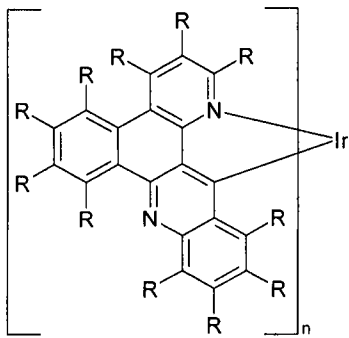
Formel (14-2)



Formel (14-3)

15

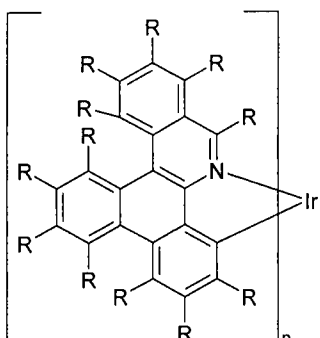
20



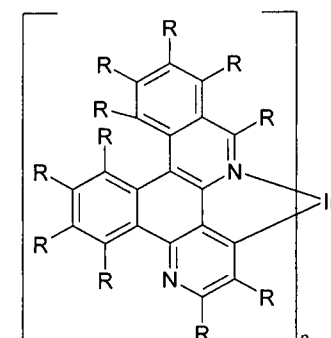
Formel (14-4)

25

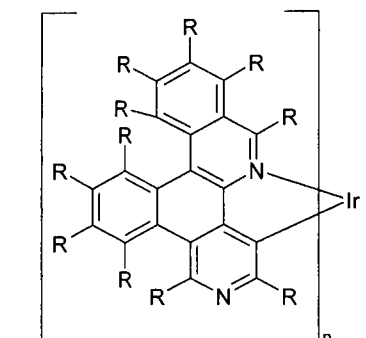
30



Formel (15-1)



Formel (15-2)



Formel (15-3)

35

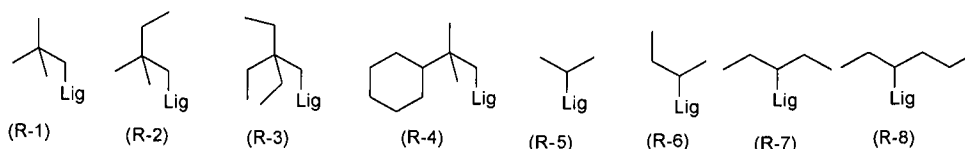
- 16 -

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

In einer Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls eines der Atome Y oder, wenn vorhanden, X für N steht, wenn benachbart zu diesem Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist.

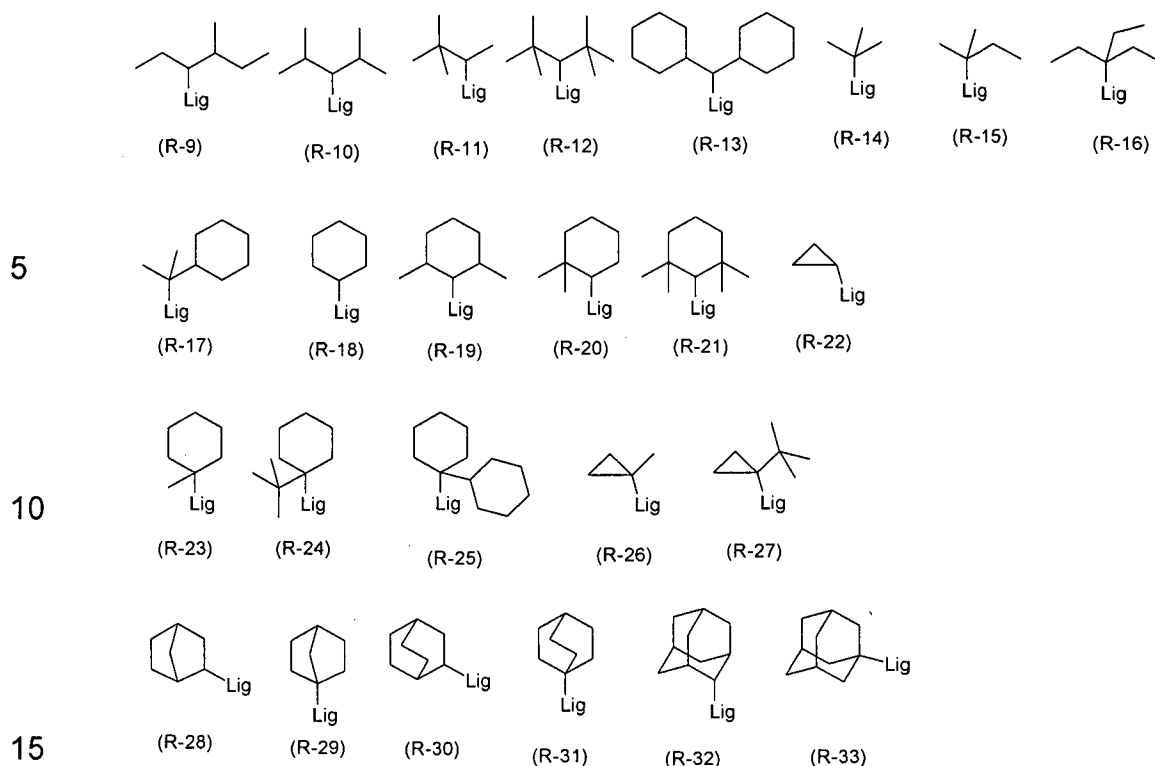
Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ , Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen, die durch einen oder mehrere Substituenten  $\text{R}^1$  substituiert sein können, oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen, die durch einen oder mehrere Substituenten  $\text{R}^1$  substituiert sein können. 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. Dabei handelt es sich dann bevorzugt um Strukturen der Formel (4) oder (5), wie sie erfindungsgemäß in den Verbindungen der vorliegenden Erfindung vorliegen.

Wenn der Rest R, der einem Stickstoffatom benachbart ist, für eine Alkylgruppe steht, dann weist diese Alkylgruppe bevorzugt 3 bis 10 C-Atome auf. Bevorzugt handelt es sich weiterhin um eine sekundäre oder tertiäre Alkylgruppe, bei der das sekundäre oder tertiäre C-Atom entweder direkt an den Liganden gebunden ist oder über eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe an den Liganden gebunden ist. Besonders bevorzugt ist diese Alkylgruppe ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-1) bis (R-33), wobei jeweils auch die Anknüpfung dieser Gruppen an den Liganden mit ein-gezeichnet ist:



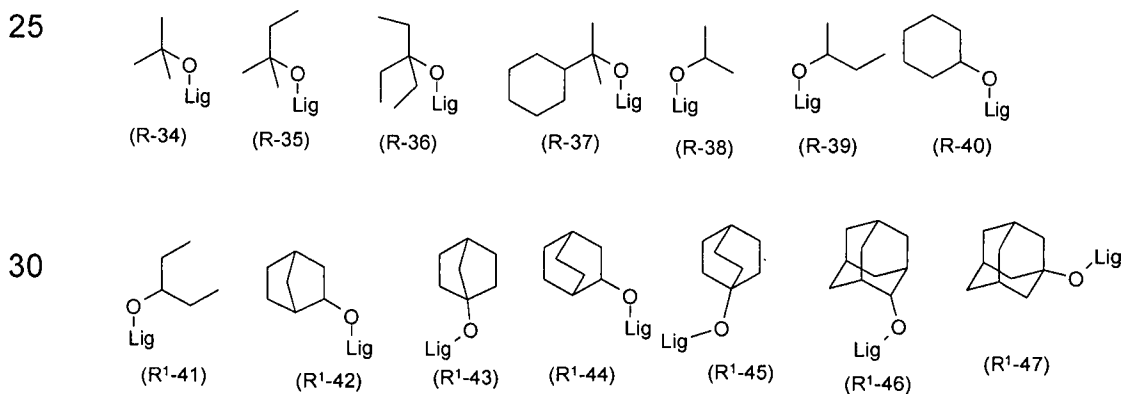
35

- 17 -



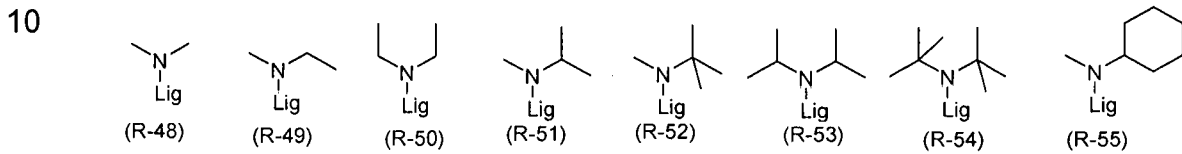
wobei Lig die Anknüpfung der Alkylgruppe an den Liganden kennzeichnet.

20 Wenn der Rest R, der einem Stickstoffatom benachbart ist, für eine Alkoxygruppe steht, dann weist diese Alkoxygruppe bevorzugt 3 bis 10 C-Atome auf. Bevorzugt ist diese Alkoxygruppe ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-34) bis (R-47), wobei jeweils auch die Anknüpfung dieser Gruppen an den Liganden mit eingezeichnet ist:



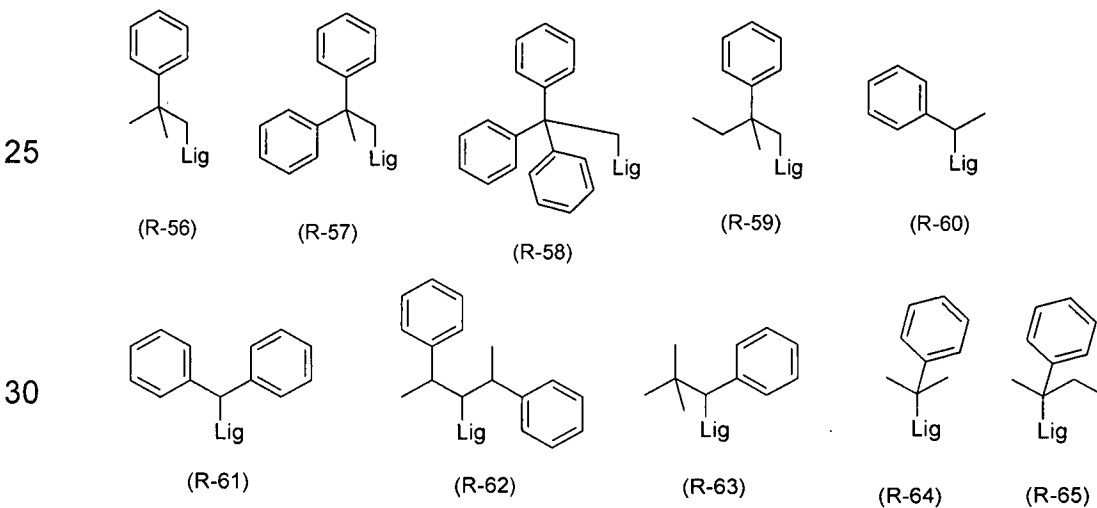
wobei Lig die Anknüpfung der Alkoxygruppe an den Liganden kennzeichnet.

Wenn der Rest R, der einem Stickstoffatom benachbart ist, für eine Di-alkylaminogruppe steht, dann weist jede dieser Alkylgruppen bevorzugt 1 bis 8 C-Atome auf, besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Beispiele für geeignete Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl oder die oben als Gruppen (R-1) bis (R-33) aufgeführten Strukturen. Besonders bevorzugt ist die Dialkylaminogruppe ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-48) bis (R-55), wobei jeweils auch die Anknüpfung dieser Gruppen an den Liganden mit eingezeichnet ist:

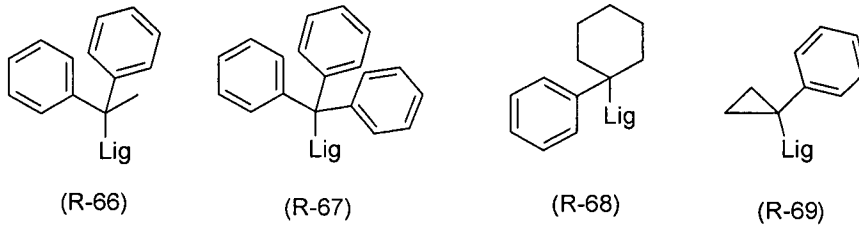


15 wobei Lig die Anknüpfung der Dialkylaminogruppe an den Liganden kennzeichnet.

Wenn der Rest R, der einem Stickstoffatom benachbart ist, für eine Aralkylgruppe steht, dann ist diese Aralkylgruppe bevorzugt ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-56) bis (R-69), wobei jeweils auch die Anknüpfung dieser Gruppen an den Liganden eingezeichnet ist:



35



5

wobei Lig die Anknüpfung der Aralkylgruppe an den Liganden kennzeichnet und die Phenylgruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können.

10

Wenn der Rest R, der einem Stickstoffatom benachbart ist, für ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem steht, dann weist dieses aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem bevorzugt 5 bis 30 aromatische Ringatome auf, besonders bevorzugt 5 bis 24 aromatische Ringatome. Weiterhin enthält dieses aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem bevorzugt keine Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, in denen mehr

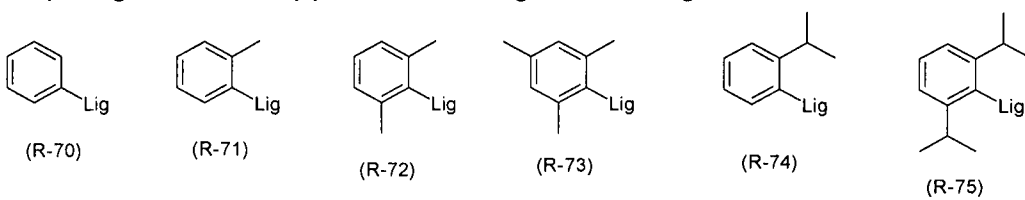
15

als zwei aromatische Sechsringe direkt aneinander kondensiert sind. Besonders bevorzugt enthält das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem überhaupt keine kondensierten Aryl- bzw. Heteroarylgruppen, und ganz besonders bevorzugt enthält es nur Phenylgruppen. Dabei ist

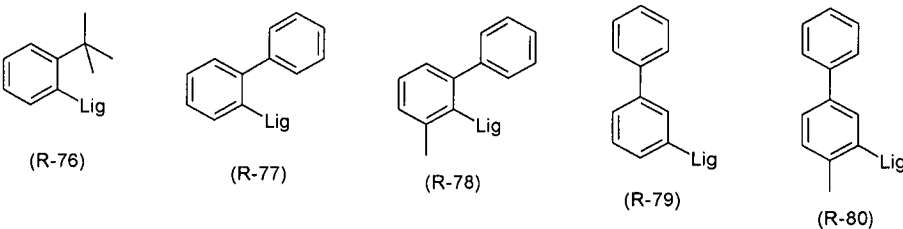
20

das aromatische Ringsystem bevorzugt ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-70) bis (R-84), wobei jeweils auch die Anknüpfung dieser Gruppen an den Liganden eingezeichnet ist:

25

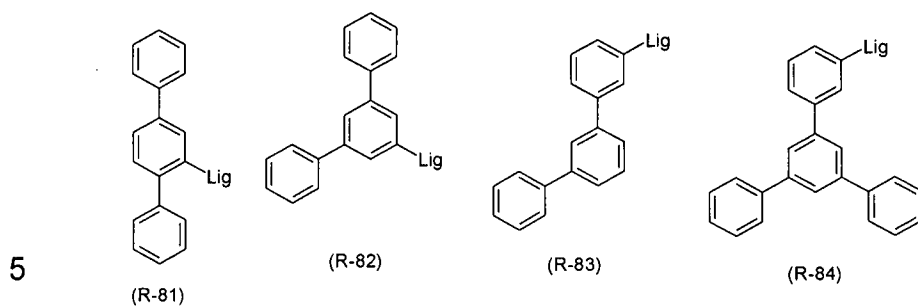


30



35

- 20 -

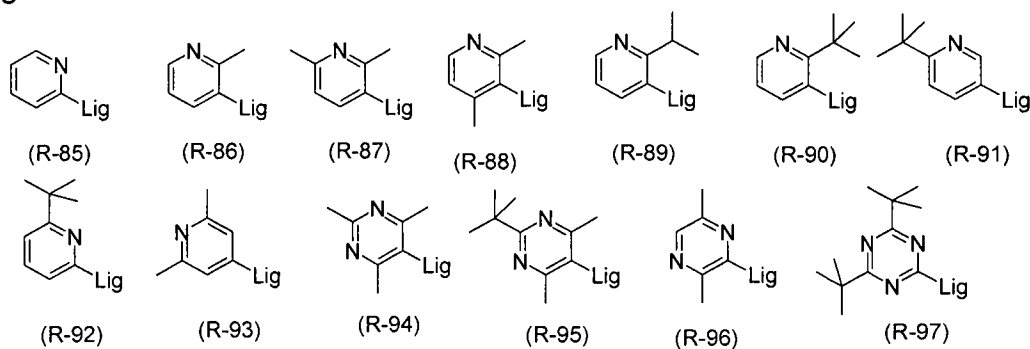


wobei Lig die Anknüpfung des aromatischen Ringsystems an den Liganden kennzeichnet und die Phenylgruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein können.

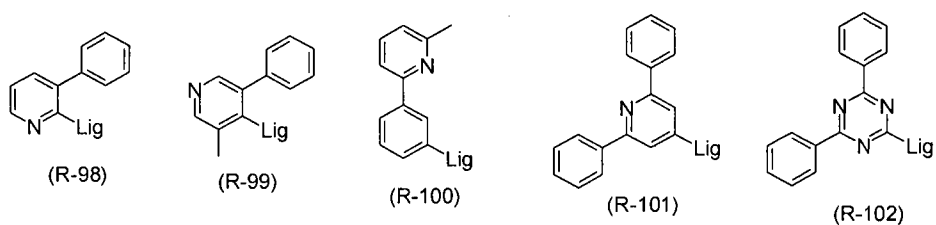
10

Weiterhin ist das heteroaromatische Ringsystem bevorzugt ausgewählt aus den Strukturen der folgenden Formeln (R-85) bis (R-123), wobei jeweils auch die Anknüpfung dieser Gruppen an den Liganden eingezeichnet ist:

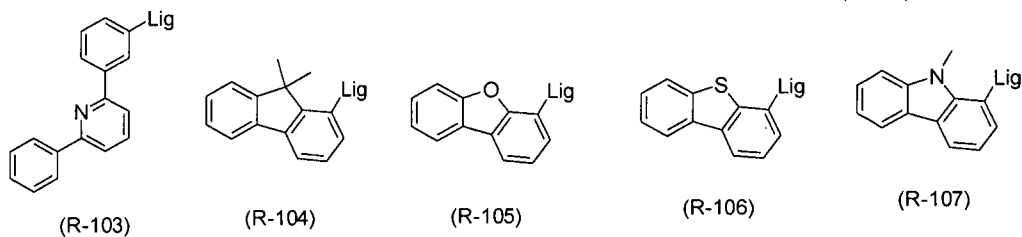
15



20



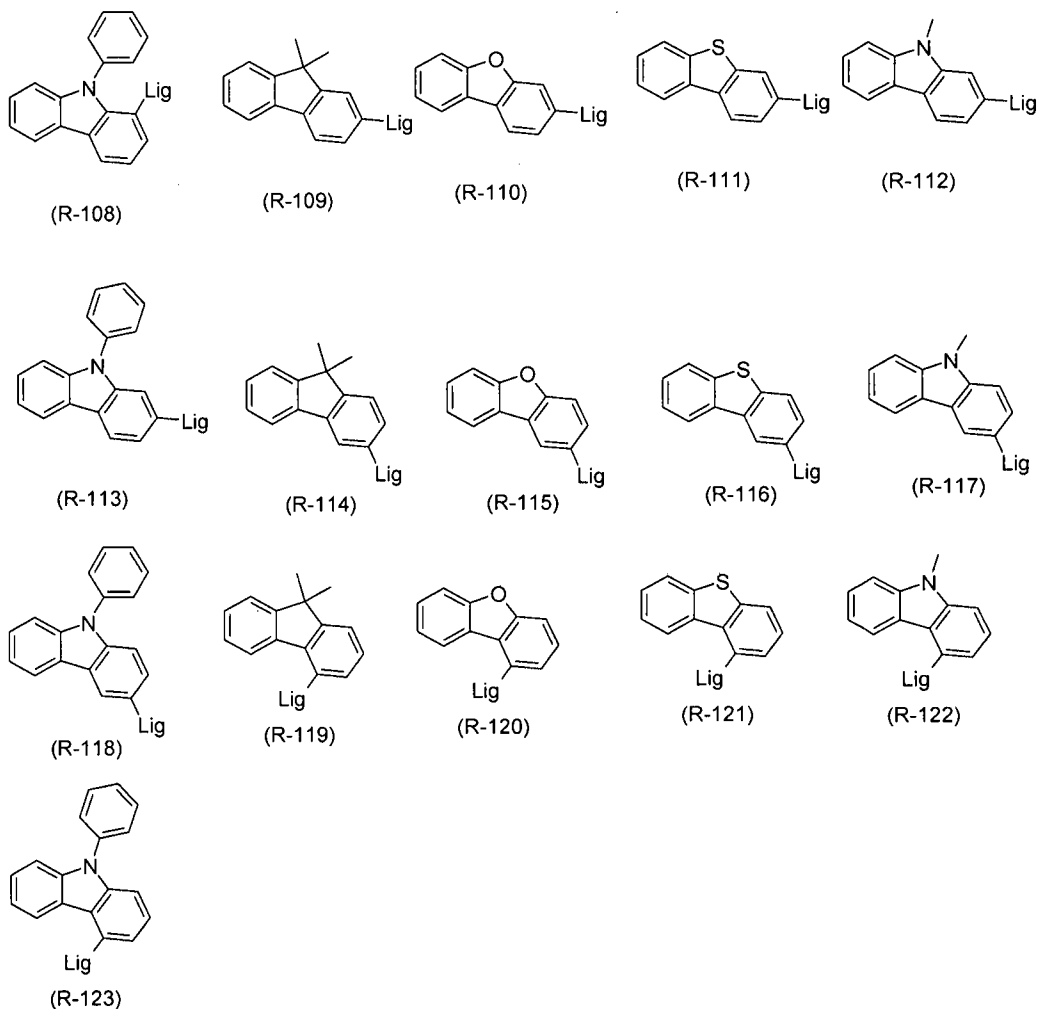
25



30

35

- 21 -

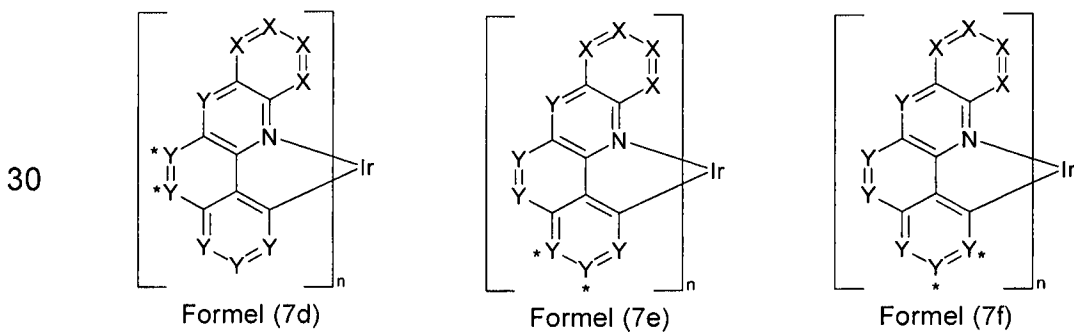
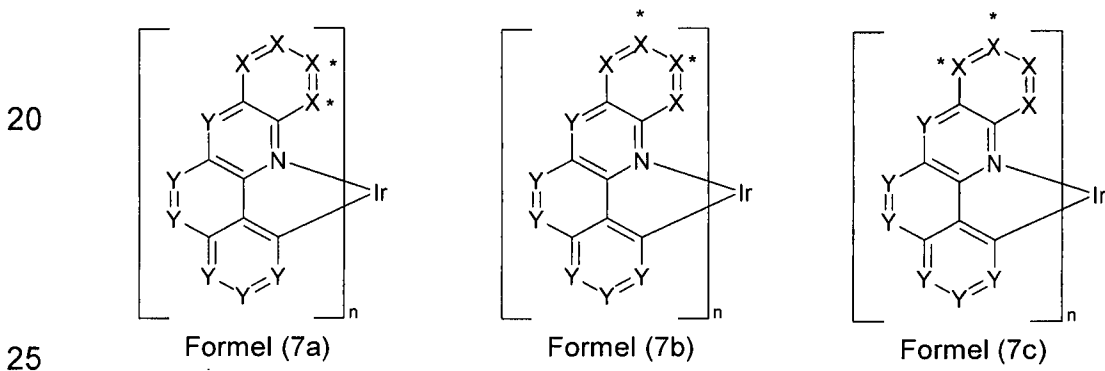
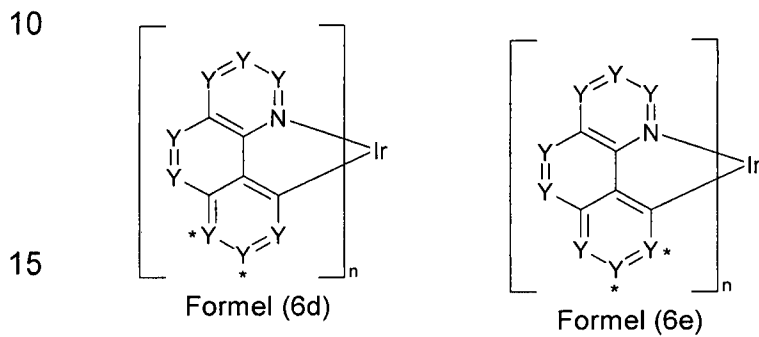
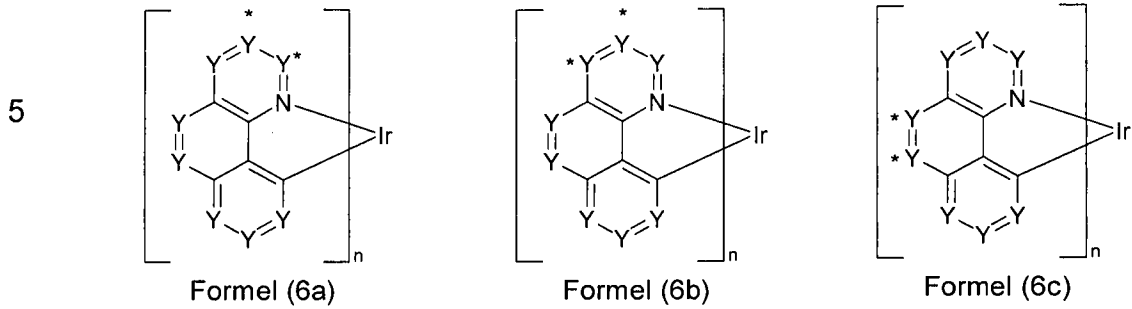


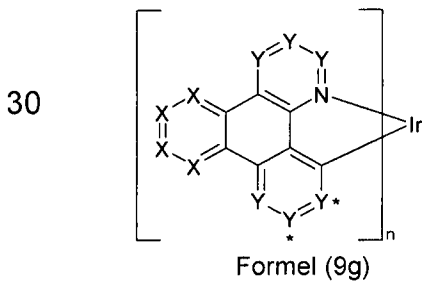
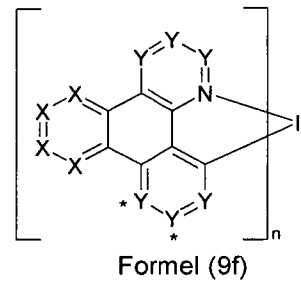
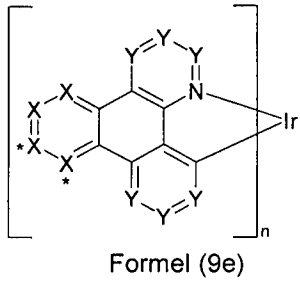
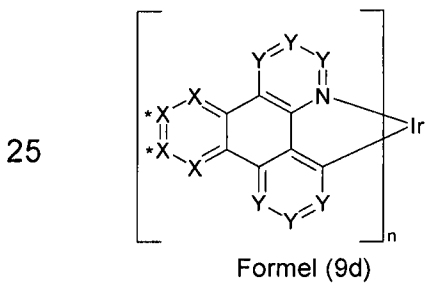
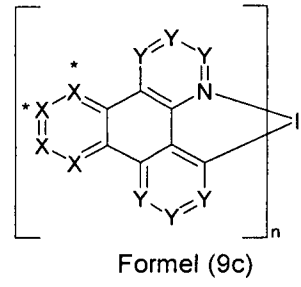
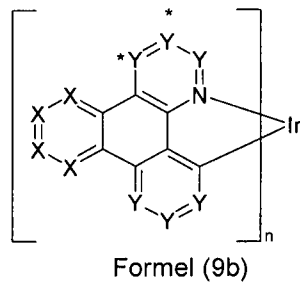
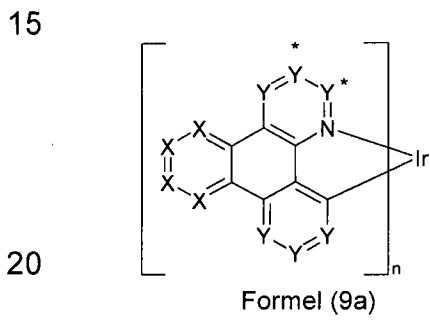
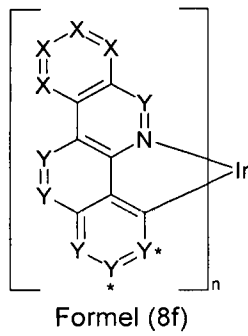
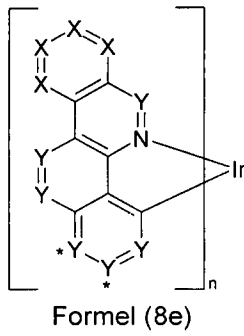
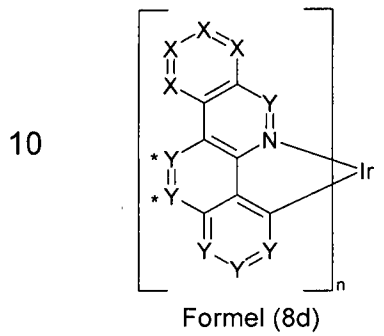
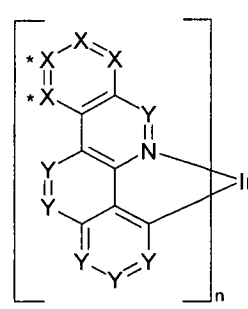
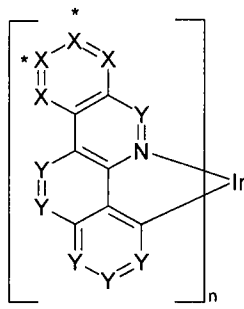
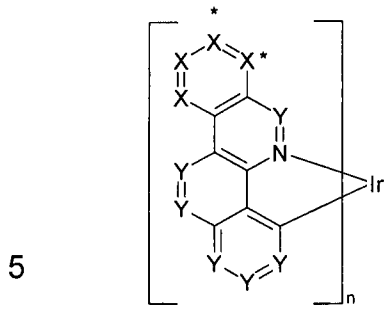
wobei Lig die Anknüpfung des heteroaromatischen Ringsystems an den Liganden kennzeichnet und die aromatischen und heteroaromatischen Gruppen jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können.

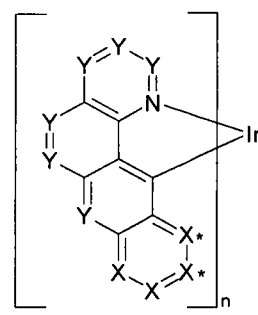
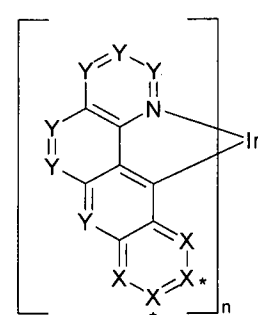
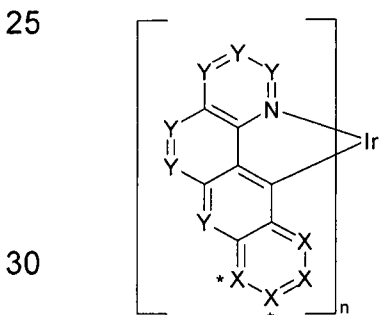
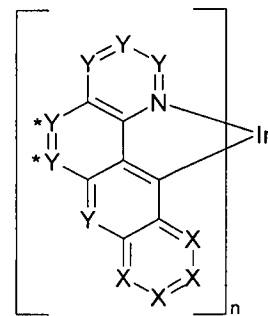
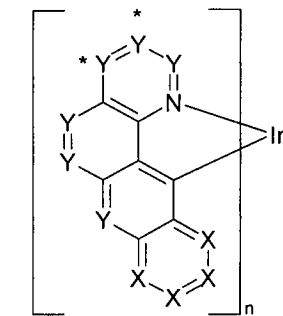
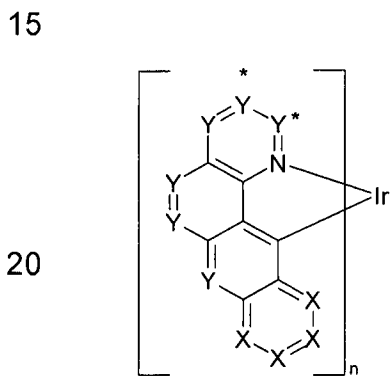
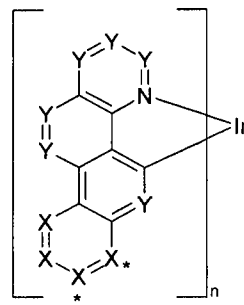
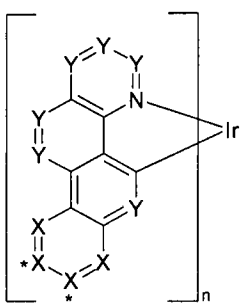
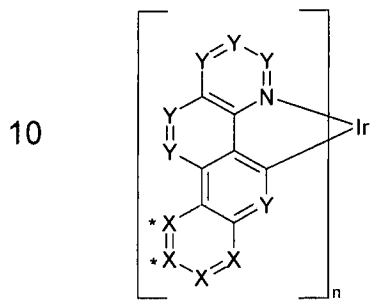
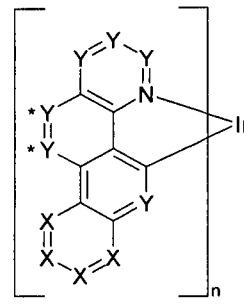
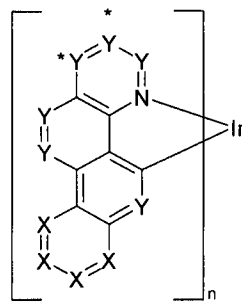
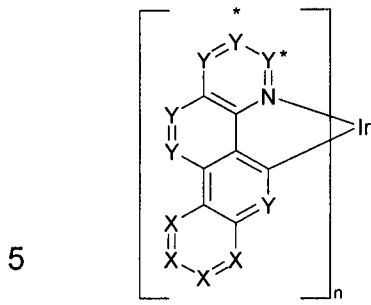
Das charakterisierende Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, wie oben beschrieben, dass in der Teilstruktur der Formel (2) zwei benachbarte Gruppen Y und/oder, falls vorhanden, zwei benachbarte Gruppen X für CR stehen und die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der Formel (4) oder Formel (5) aufspannen.

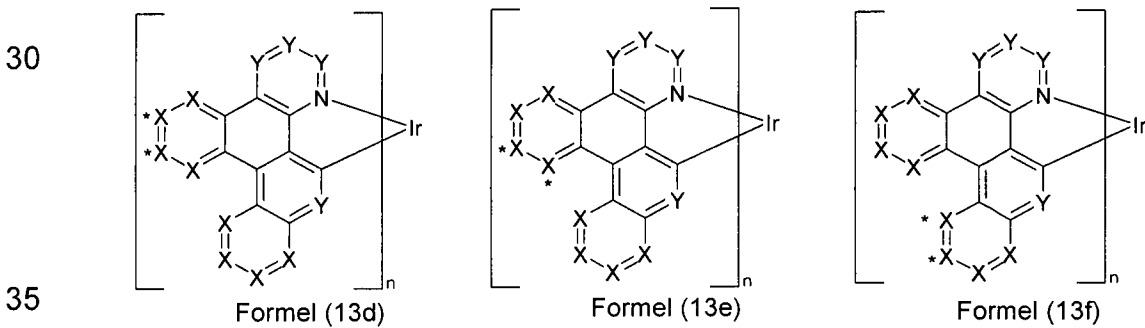
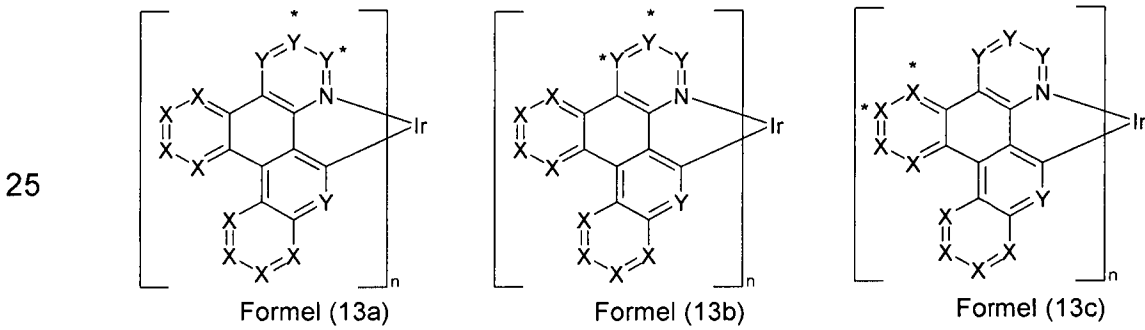
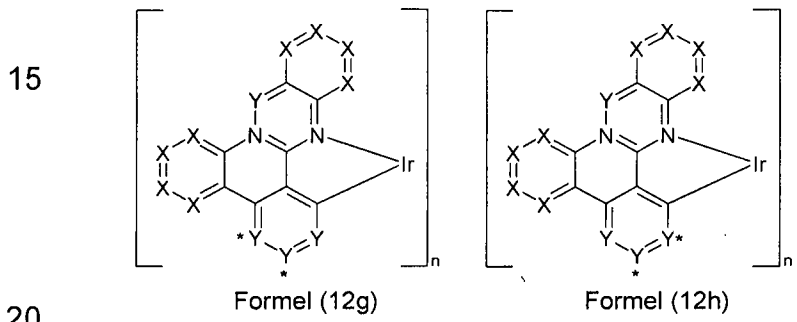
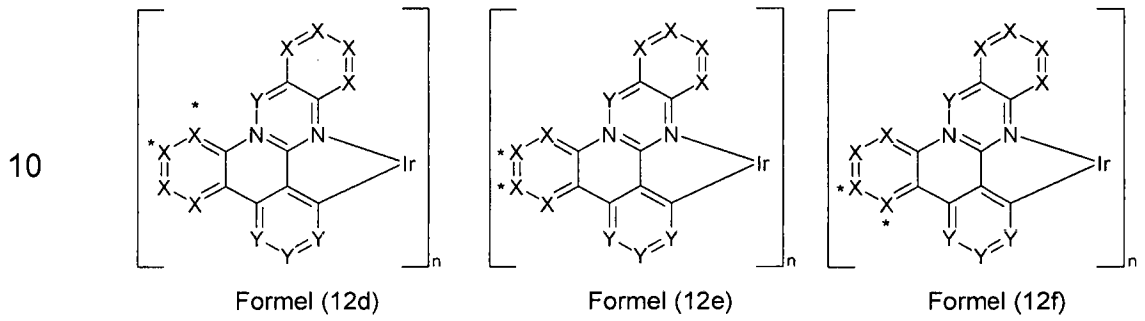
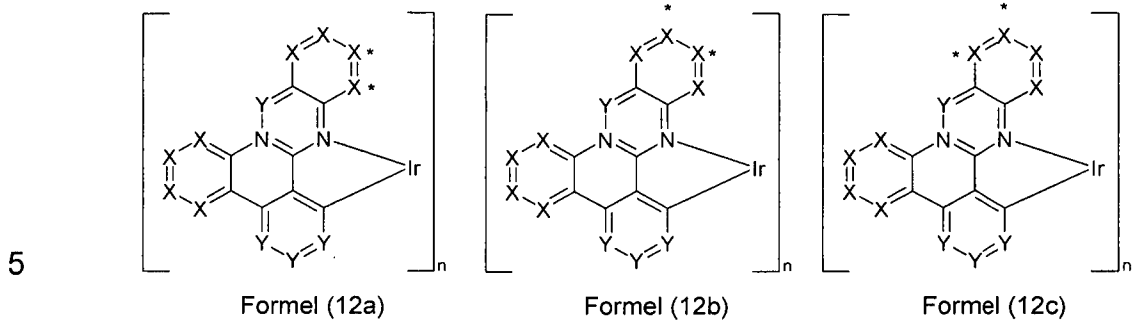
Die Gruppen der Formel (4) bzw. (5) können in jeder Position der Teilstruktur der Formel (2) vorliegen, in der zwei Gruppen Y bzw., falls vorhanden, zwei Gruppen X direkt aneinander gebunden sind. Bevorzugte

Positionen, in denen eine Gruppe der Formel (4) bzw. (5) vorliegt, sind die Teilstrukturen der folgenden Formeln (6a) bis (15h),



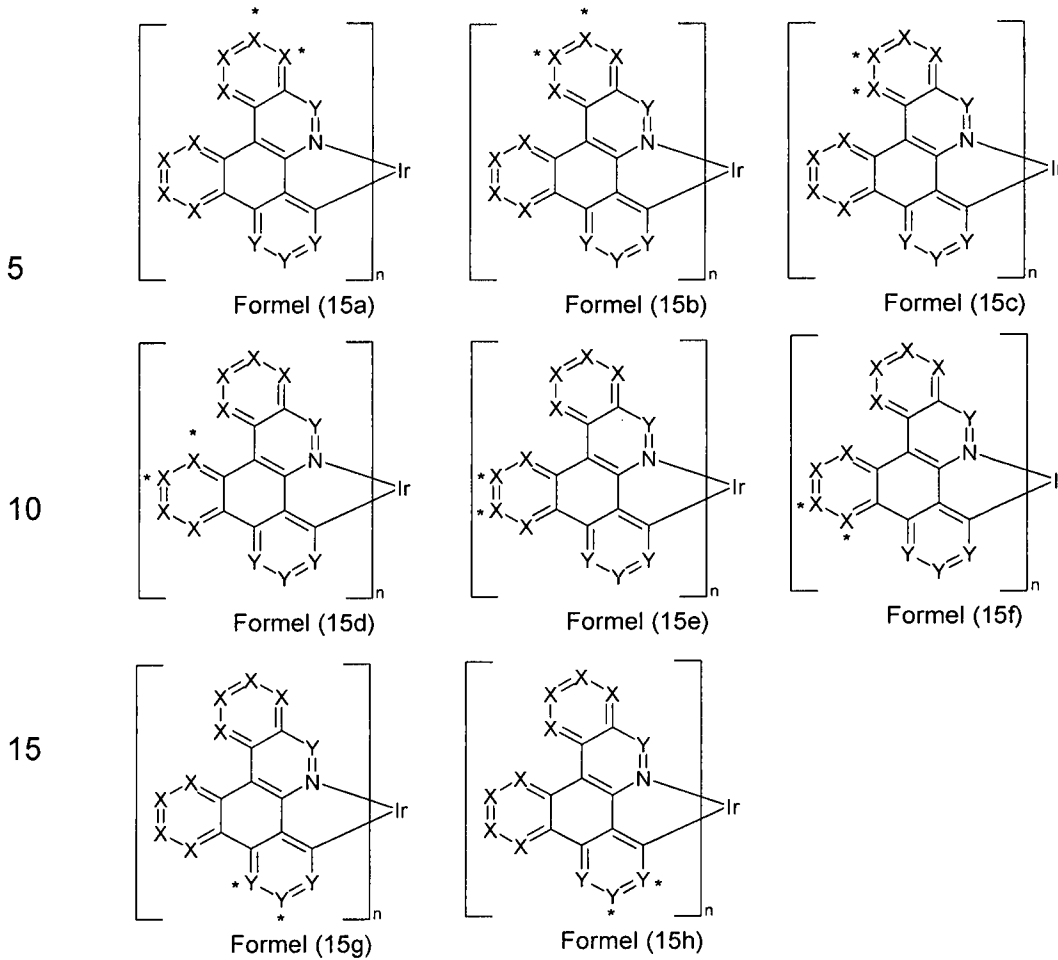








- 27 -



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen und \* jeweils die Position anzeigt, an der die beiden benachbarten Gruppen Y bzw. X für CR stehen und die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der Formel (4) oder Formel (5) aufspannen.

25

In den oben abgebildeten Strukturen der Formeln (4) und (5) 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, da diese beiden Kohlenstoffatome in ein aromatisches oder heteroaromatisches 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 auszu-

30

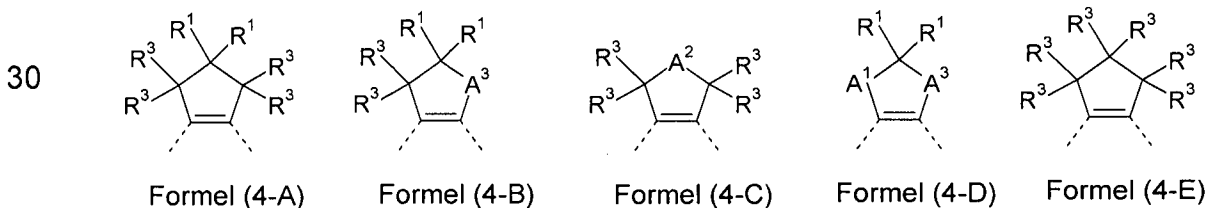
35

- 28 -

legen, sondern es ist für den Fachmann offensichtlich, dass es sich hier um eine aromatische Bindung handelt.

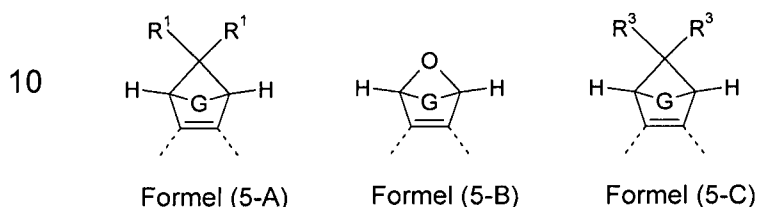
Wesentlich bei den Gruppen der Formeln (4) und (5) ist, dass diese keine aziden benzylichen Protonen aufweisen. Unter benzylichen Protonen werden Protonen verstanden, die an ein Kohlenstoffatom binden, welches direkt an den Liganden gebunden sind. Die Abwesenheit von aziden benzylichen Protonen wird in Formel (4) 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. Die Abwesenheit von aziden benzylichen Protonen ist in Formel (5) dadurch erreicht, dass es sich dabei um eine bicyclische Struktur handelt. Aufgrund der starren räumlichen Anordnung ist  $R^1$ , wenn es für H steht, deutlich weniger azide als benzyliche Protonen, da das korrespondierende Anion der bicyclischen Struktur nicht mesomeriestabilisiert ist. Auch wenn  $R^1$  in Formel (5) für H steht, handelt es sich dabei daher um ein nicht-azides Proton im Sinne der vorliegenden Anmeldung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (4) steht maximal eine der Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  für ein Heteroatom, insbesondere für O oder  $NR^3$ , und die anderen beiden 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  $C(R^3)_2$ . Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (4) sind somit die Strukturen der Formel (4-A), (4-B), (4-C) und (4-D), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (4-A) ist die Struktur der Formel (4-E),



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

In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (5) 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 (5) sind somit eine Strukturen der Formel (5-A) und (5-B), und eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Formel (5-A) ist eine Struktur der Formel (5-C),



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Weiterhin bevorzugt steht die Gruppe G in den Formeln (5), (5-A), (5-B) und (5-C) 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 (4) und (5) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$  ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere

- 30 -

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.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht  $R^3$  in den Gruppen der Formeln (4) und (5) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für  $F$ , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 12

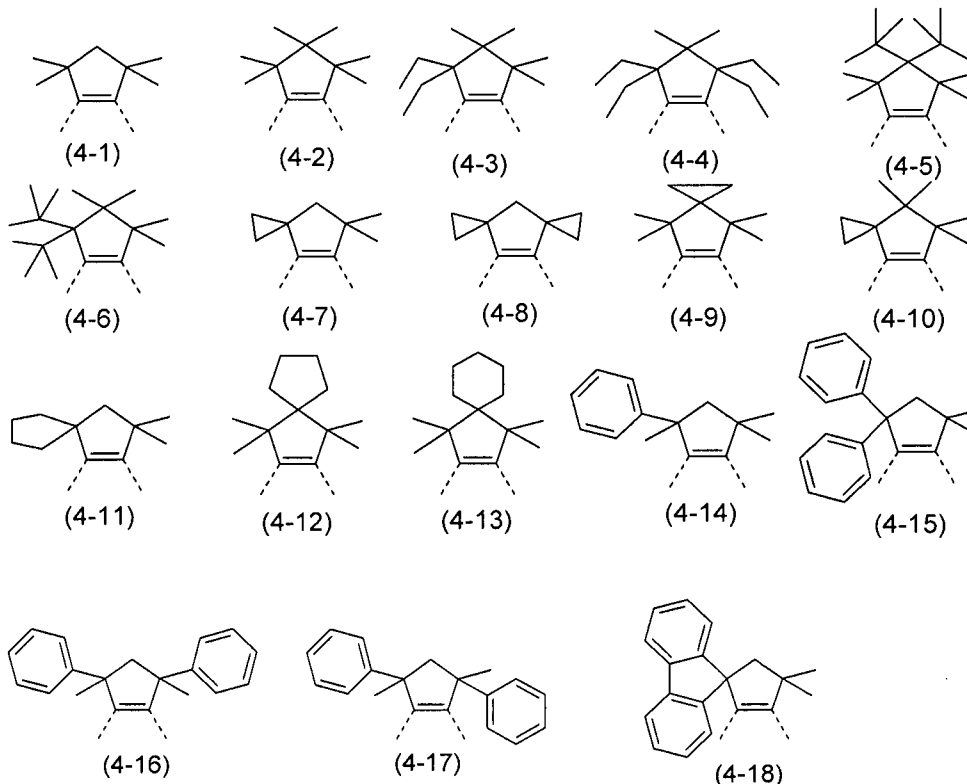
aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist; dabei können zwei Reste  $R^3$ , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem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

10

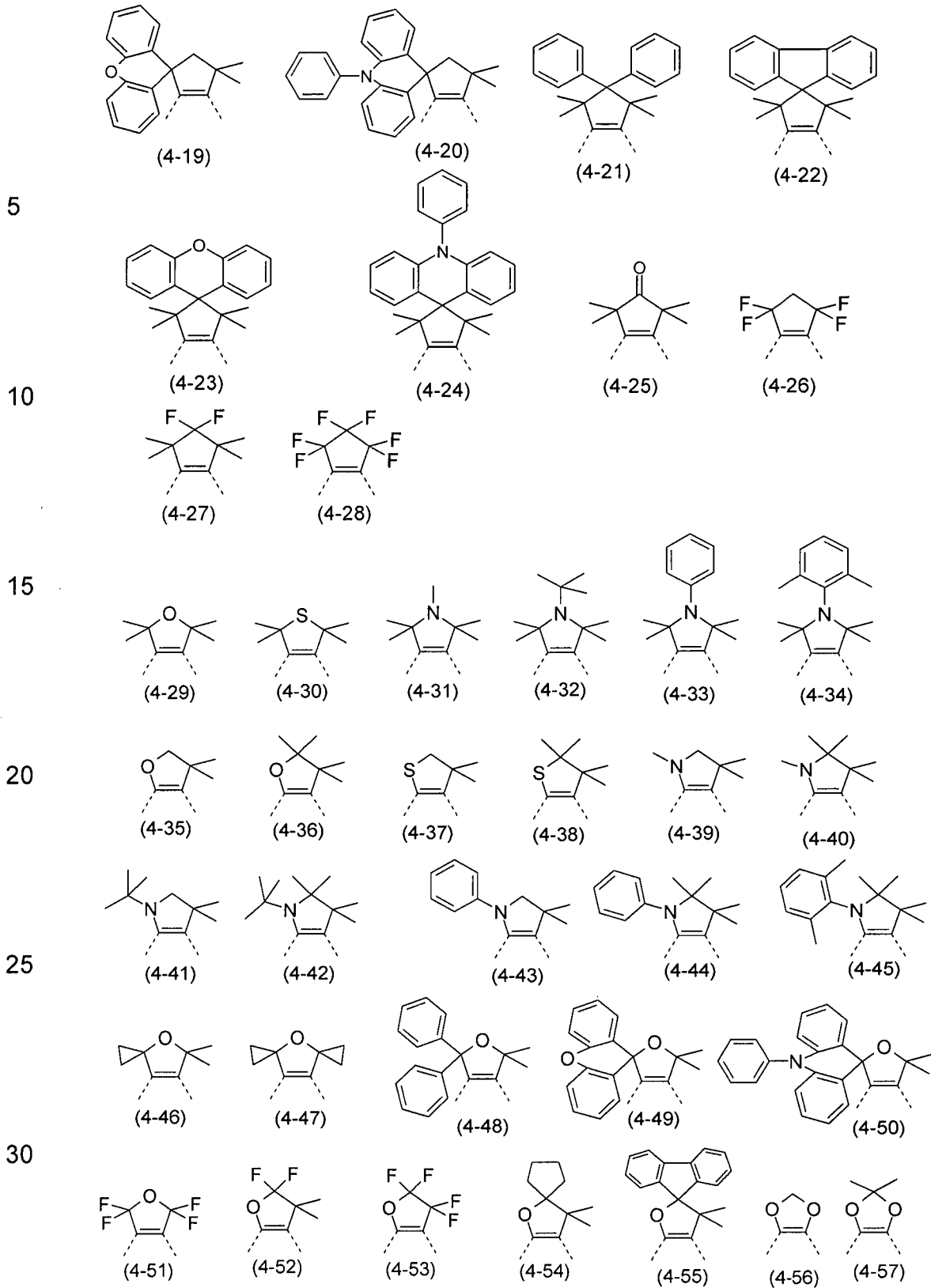
15

Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (4) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (4-1) bis (4-69):

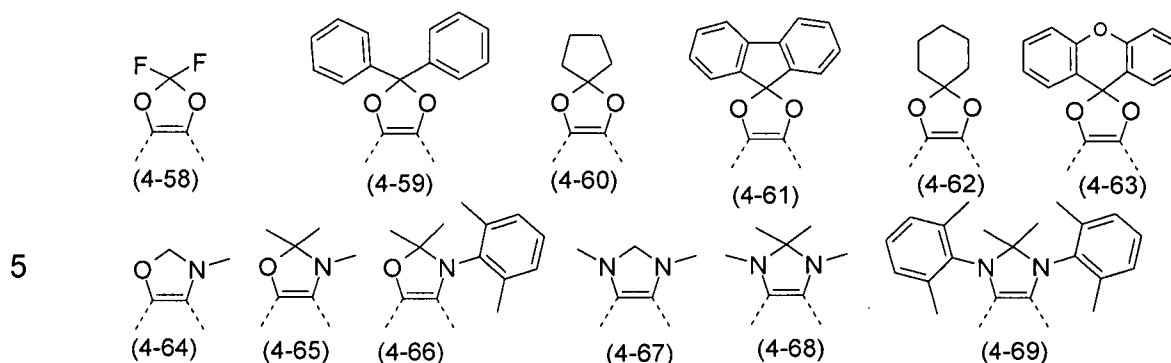
20



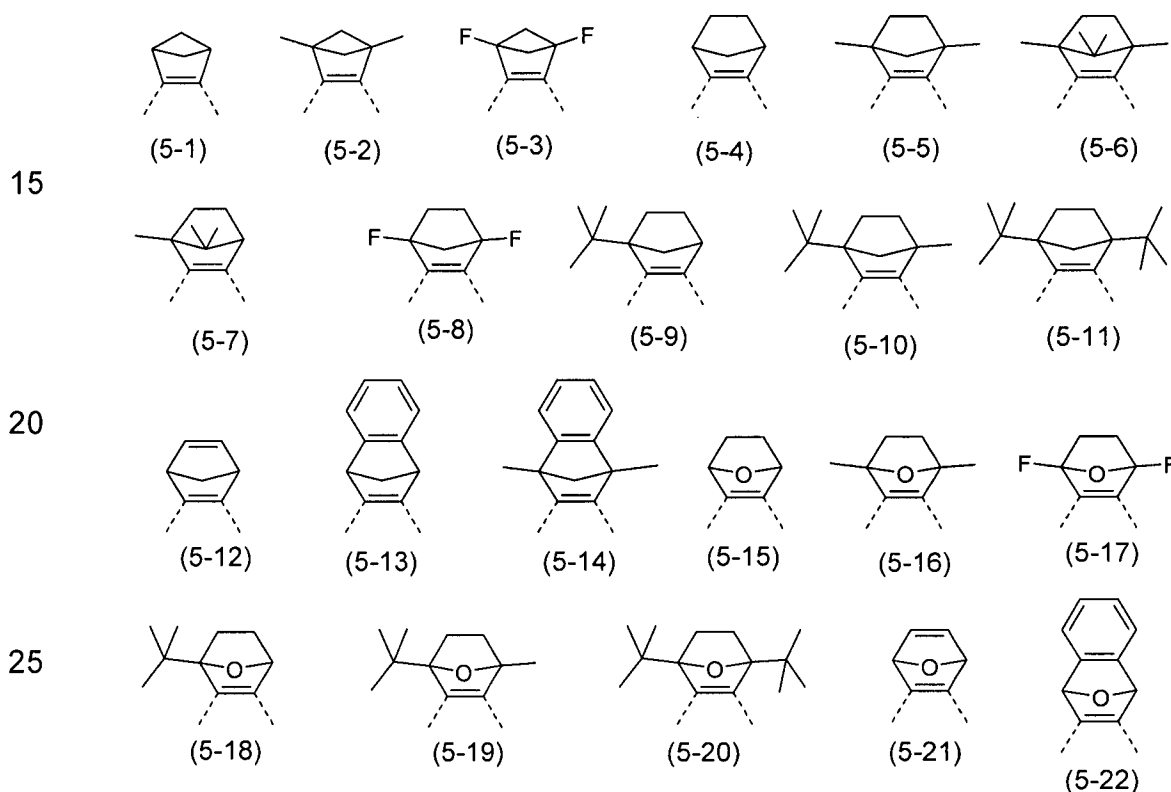
35



- 32 -



10 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (5) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (5-1) bis (5-22):



30 Wenn in der Teilstruktur der Formel (2) noch weitere bzw. andere 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, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, CN, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, C(=O)R<sup>1</sup>, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die

35 jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei

ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R oder R mit  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugt sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, 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 F ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei benachbarte Reste R oder R mit  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden. Wenn es sich um ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem handelt, ist es bevorzugt, wenn dieses nicht mehr als zwei direkt aneinander ankondensierte aromatische 6-Ringe aufweist, insbesondere überhaupt keine direkt aneinander ankondensierten aromatischen 6-Ringe.

Im Folgenden werden bevorzugte Liganden  $L'$  beschrieben, wie sie Verbindungen der Formel (1) vorkommen können. Die Liganden  $L'$  sind definitionsgemäß mono- oder bidentate Liganden. Die Liganden  $L'$  sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden. Bevorzugt sind bidentate Liganden  $L'$ .

Bevorzugte neutrale, monodentate Liganden  $L'$  sind ausgewählt aus Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyaniden, wie z. B. Methylisonitril, Arylisocyaniden, wie z. B. Benzoisonitril, Aminen, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, insbesondere Halogenphosphine, Trialkylphosphine, Triarylphosphine oder Alkylarylphosphine, wie z. B. Trifluorphosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethyl-

phosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluorarasin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibinen, wie z. B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbenen, insbesondere Arduengo-Carbenen.

Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden L' sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, den Halogeniden F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup>, Alkylacetyliden, wie z. B. Methyl-C≡C<sup>-</sup>, *tert*-Butyl-C≡C<sup>-</sup>, Arylacetyliden, wie z. B. Phenyl-C≡C<sup>-</sup>, Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amiden, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie oben definiert.

Bevorzugte di- bzw. trianionische Liganden sind O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, Carbide, welche zu einer Koordination der Form R-C≡M führen, und Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, und N<sup>3-</sup>.

Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Liganden L' sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylen-diamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2-[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(Methylimino)ethyl]pyridin,

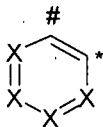
2-[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2-[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenylphosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoylmethan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Liganden L' um bidentate monoanionische Liganden, welche mit dem Iridium einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit mindestens einer Iridium-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein im Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin, etc.,

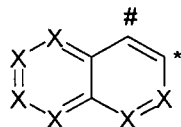
- 36 -

welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen ist eine Vielzahl derartiger Liganden bekannt, und er kann ohne erfinderisches Zutun weitere derartige Liganden als Ligand L' für Verbindungen gemäß Formel (1) auswählen. Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen, wie sie durch die folgenden Formeln (16) bis (43) dargestellt sind, wobei eine Gruppe über ein neutrales Atom und die andere Gruppe über ein negativ geladenes Atom bindet. Dabei ist das neutrale Atom insbesondere ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carben-Kohlenstoffatom und das negativ geladene Atom insbesondere ein negativ geladenes Kohlenstoffatom, ein negativ geladenes Stickstoffatom oder ein negativ geladenes Sauerstoffatom. Der Ligand L' kann dann aus den Gruppen der Formeln (16) bis (43) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden. Die Position, an der die Gruppen an das Metall koordinieren, sind durch \* gekennzeichnet. Weiterhin können hier auch zwei benachbarte Reste R, die jeweils an den beiden Gruppen der Formeln (16) bis (43) gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

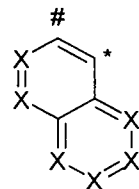
20



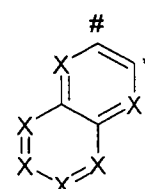
Formel (16)



Formel (17)

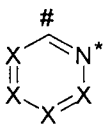


Formel (18)

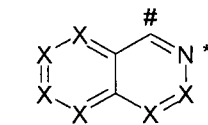


Formel (19)

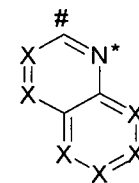
25



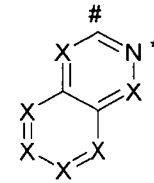
Formel (20)



Formel (21)

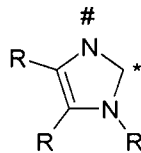


Formel (22)

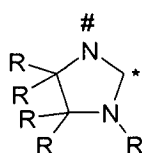


Formel (23)

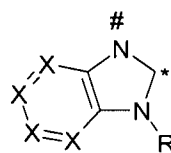
30



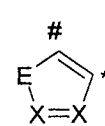
Formel (24)



Formel (25)



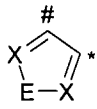
Formel (26)



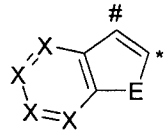
Formel (27)

35

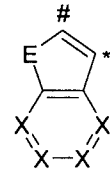
- 37 -



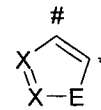
Formel (28)



Formel (29)

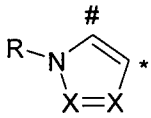


Formel (30)

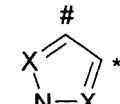


Formel (31)

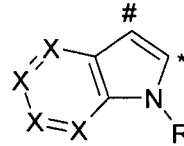
5



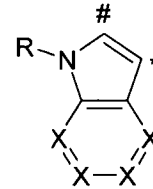
Formel (32)



Formel (33)

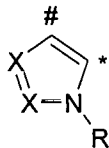


Formel (34)

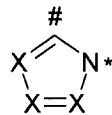


Formel (35)

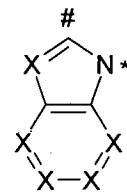
10



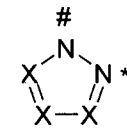
Formel (36)



Formel (37)

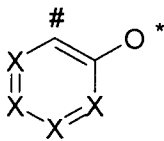


Formel (38)

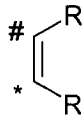


Formel (39)

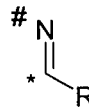
15



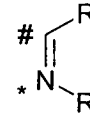
Formel (40)



Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)

20

Dabei haben die verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung wie oben beschrieben, E steht für O, S oder CR<sub>2</sub>, und bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N. Ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR.

25

30

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Liganden L' um einen monoanionischen Liganden, der aus zwei der Gruppen der Formel (16) bis (43) gebildet wird, wobei eine dieser Gruppen über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und die andere dieser Gruppen über ein neutrales Stickstoffatom an das Iridium koordiniert.

35

- 38 -

Ebenfalls kann es bevorzugt sein, wenn zwei benachbarte Symbole X in diesen Liganden für eine Gruppe der oben genannten Formel (4) oder (5) stehen.

5 Die weiteren bevorzugten Reste R in den oben aufgeführten Strukturen sind definiert wie die Reste R des Liganden L.

10 Die Liganden L und L' können je nach Struktur auch chiral sein. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sie eine bicyclische Gruppe der Formel (5) enthalten oder wenn sie Substituenten enthalten, beispielsweise Alkyl-, Alkoxy, Dialkylamino- oder Aralkylgruppen, welche ein oder mehrere Stereozentren aufweisen. Da es sich bei der Grundstruktur des Komplexes auch um eine chirale Struktur handeln kann, ist die Bildung von Diastereomeren und mehreren Enantiomerenpaaren möglich. Die erfindungsgemäßen Komplexe umfassen dann sowohl die Mischungen der verschiedenen Diastereomere bzw. die entsprechenden Racemate wie auch  
15 die einzelnen isolierten Diastereomere bzw. Enantiomere.

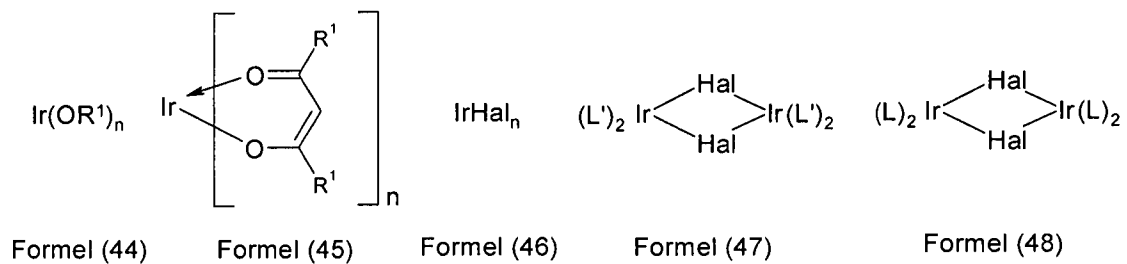
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen,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

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

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

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) durch Umsetzung der entsprechenden freien Liganden mit Iridiumalkoholaten der Formel (44), mit Iridiumketoketonaten der Formel (45), mit Iridiumhalogeniden der Formel (46) oder mit dimeren Iridium-

5



wobei die Symbole und Indizes L', m, n und R<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

15

Die Synthese kann auch durch Umsetzung der Liganden L mit Iridiumkomplexen der Formel [Ir(L')<sub>2</sub>(HOME)<sub>2</sub>]A oder [Ir(L')<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>]A oder durch Umsetzung der Liganden L' mit Iridiumkomplexen der Formel [Ir(L)<sub>2</sub>(HOME)<sub>2</sub>]A oder [Ir(L)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>]A, wobei A jeweils ein nicht koordinierendes Anion, wie z. B. Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, etc. darstellt, in dipolar-protischen Lösungsmitteln, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, etc., durchgeführt werden.

25

Es können ebenfalls Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart. Besonders geeignet ist [IrCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, beispielsweise Na[IrCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]. Weitere besonders geeignete Iridium-

30

edukte sind Iridium(III)-tris(acetylacetonat) und Iridium(III)-tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat).

35

- 40 -

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

Die Reaktionen können prinzipiell auch ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden  
10 Liganden durchgeführt werden. Gegebenenfalls können Lösemittel oder Schmelzhilfen zugesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind protische oder aprotische Lösemittel, wie aliphatische und/oder aromatische Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc., Oligo- und Polyalkohole, wie z. B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder Glycerin, Alkohol-  
15 ether, wie z. B. Ethoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglycol, Polyethylenglykol, etc., Ether, wie z. B. Di- und Tri-ethylenglykoldimethylether, Diphenylether, etc., aromatische, heteroaromatische und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Pyridin, Lutidin, Chinolin, iso-Chinolin, Tridecan, Hexadecan, etc., Amide,  
20 wie z. B. DMF, DMAC, etc., Lactame, wie z. B. NMP, Sulfoxide, wie z. B. DMSO, Sulfone, wie z. B. 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  
25 geeignet sind Biphenyl, m-Terphenyl, Triphenylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bisphenoxybenzol, Triphenylphosphinoxid, 18-Krone-6, Phenol, 1-Naphthol, Hydrochinon, etc..

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger  
30 Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte  
35 Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methyl-

benzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, 5 Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethyleneglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, 10 Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße 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 20 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.

25 Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in einer elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung nach Formel (1) bzw. nach einer der bevorzugten Ausführungsformen in einer elektronischen Vorrichtung. Weiterhin können die 30 erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff, in der Photokatalyse oder in Sauerstoffsensoren eingesetzt werden.

35 Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) bzw. nach einer der bevorzugten Ausführungsformen.

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

5 Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-

10 Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs) oder organischen Laser-

15 dioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens eine Verbindung gemäß der oben aufgeführten Formel (1). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise

20 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

25 Elektrolumineszenzvorrichtungen.

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

30 mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayers

35 eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende

Funktion aufweisen und/oder die Ladungsbalance in der Elektrolumineszenzvorrichtung steuern. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

5 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 10 Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (siehe z. B. WO 2005/011013) bzw. Systeme, welche mehr als drei emittierende Schichten aufweisen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Zweischichtsysteme, wobei die beiden Schichten entweder blaue 15 und gelbe oder blaugrüne und orange Emission zeigen. Zweischichtsysteme sind insbesondere für Beleuchtungsanwendungen von Interesse. Solche Ausführungsformen sind mit den erfindungsgemäßen Verbindungen besonders geeignet, da diese häufig gelbe bzw. orange Emission zeigen. Die weiß emittierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen können für Beleuchtungsanwendungen oder als Backlight für Displays oder mit Farbfiler als Display eingesetzt werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten.

30 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1) als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere 35 zwischen 5 und 15 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bezogen auf

die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bzw. der Matrixmaterialien bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

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

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

Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung einzusetzen. Hierfür eignen sich insbesondere Mischungen aus mindestens einem elektronentransportierenden Matrixmaterial und mindestens einem Lochtransportierenden Matrixmaterial oder Mischungen aus

mindestens zwei elektronentransportierenden Matrixmaterialien oder Mischungen aus mindestens einem loch- oder elektronentransportierenden Matrixmaterial und mindestens einem weiteren Material mit einer großen Bandlücke, welches somit weitgehend elektrisch inert ist und nicht oder nicht in wesentlichem Umfang am Ladungstransport teilnimmt, wie  
5 z. B. in WO 2010/108579 beschrieben. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons oder eines Triazinderivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für den erfindungsgemäßen Metallkomplex.

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

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metallegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie  
20 beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lathanoide (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 mehr-  
lagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen  
25 weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise 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  
30 beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

35

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<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. 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.

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 erfindarisches Zutun jedes dieser Materialien in einer elektronischen Vorrichtung mit den erfindungsgemäßen Materialien kombinieren.

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

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

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer

Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

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

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 eine Verbindung gemäß Formel (1) und ein Matrix-material aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen.

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.

Die erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtungen, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf. Insbesondere weisen sie eine bessere

Lebensdauer auf als Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche analoge Verbindungen enthalten, die keinen ankondensierten aliphatischen Fünfring der Formel (4) oder (5) enthalten.

- 5
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Effizienz auf. Insbesondere weisen sie eine bessere Effizienz auf als Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche analoge Verbindungen enthalten, die keinen ankondensierten aliphatischen Fünfring der Formel (4) oder (5) enthalten.
- 10
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) als emittierende Materialien weisen eine sehr niedrige Betriebsspannung auf.

- 15
- 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 Verbindungen synthetisieren und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden und kann somit die Erfindung im gesamten offenbaren Bereich ausführen.

20

25

**Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Metallkomplexe werden zusätzlich unter Ausschluss von Licht bzw. unter Gelblicht gehandhabt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von VWR, Sigma-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden.

30

Die Nummern bei den literaturbekannten Verbindungen, die teilweise auch in eckigen Klammern angegeben sind, sind die CAS-Nummern der Verbindungen.

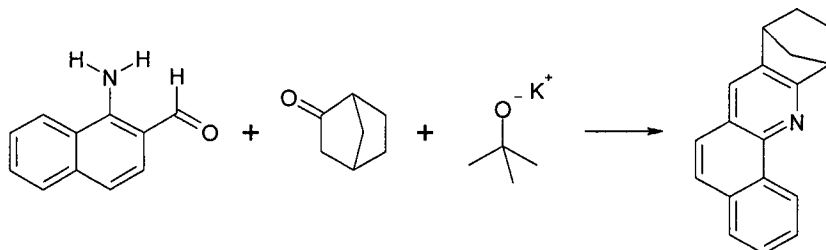
35

### 2,3-substituierte Benzo[h]chinoline - Synthese-Vorschriften

#### Allgemeine Vorschrift:

Ein aromatischer *o*-Aminocarbaldehyd (400 mmol) wird in 1.1 L trockenem 1,4-Dioxan bei 60 °C gelöst und die gesamte Apparatur sorgfältig mit Inertgas gespült. Ein (bi)-cyclisches  $\alpha$ -Methylenketon (600 mmol, 1.5 Eq) und Kalium-*tert*-butylat (400 mmol, 1 Eq) werden zugegeben und die Reaktionsmischung auf 90 °C erhitzt, bis das Edukt vollständig abreagiert hat. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser und gesättigter NaCl-Lsg gewaschen und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird in 1 L Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Zur weiteren Abtrennung von Nebenkomponenten wird aus Methanol umkristallisiert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat/Heptan aufgereinigt.

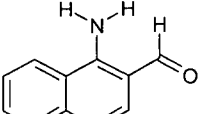
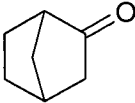
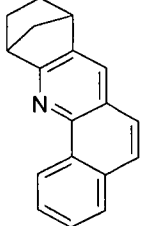
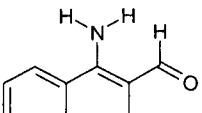
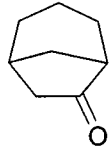
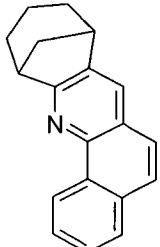
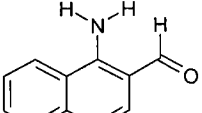
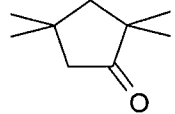
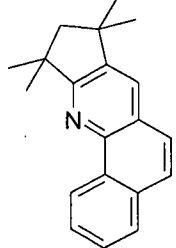
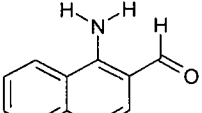
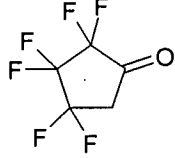
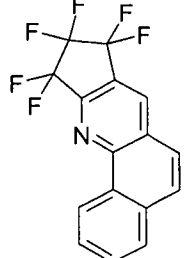
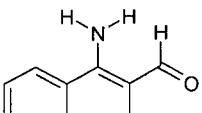
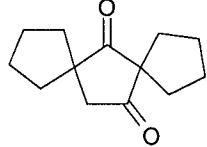
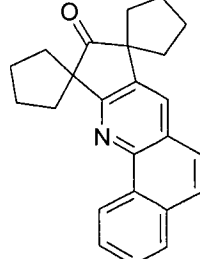
#### Beispiel Ligand 1 (L1)



Es werden 1-Aminonaphthalin-2-carbaldehyd (407 mmol, 69.7 g), Norcampher (611 mmol, 67.3 g, 1.5 Eq) und als Base Kalium-*tert*-butylat (407 mmol, 45.7 g) nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Zur Abtrennung von Nebenkomponenten wird aus Methanol umkristallisiert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat/Heptan (1:5) aufgereinigt. Es werden 63.7 g (259 mmol, 64%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Als Edukte können die in den folgenden Tabellen angegebenen *o*-Aminocarbaldehyde und (bi)-cyclische  $\alpha$ -Methylenketone nach der allgemeinen Vorschrift miteinander umgesetzt werden.

- 50 -

<b>Bsp.</b>	<b><u>o-Amino-carb- aldehyd</u></b>	<b><u>(bi)-cyclisches <math>\alpha</math>- Methylenketon</u></b>	<b><u>Ligand</u></b>	<b><u>Aus- beute</u></b>
5 L1	 176853-41-1	 497-38-1		64%
10 L2		 38857-63-5		53%
15 L3		 4694-11-5		33%
20 L4		 180690-80-6		40%
25 L5		 31934-44-8		11%

35

5

10

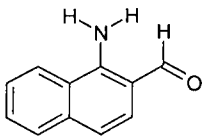
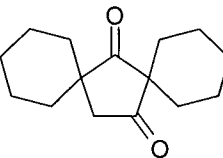
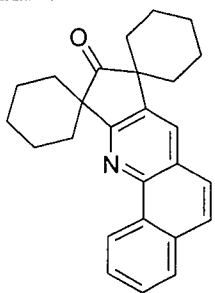
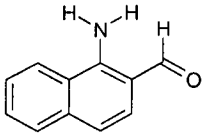
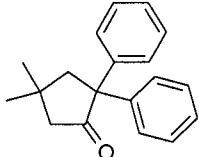
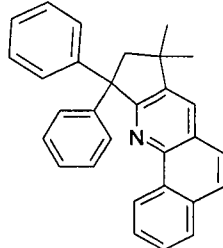
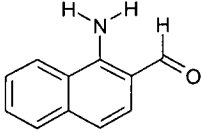
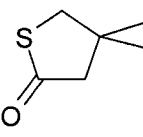
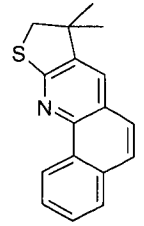
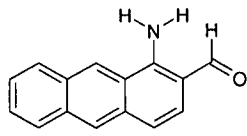
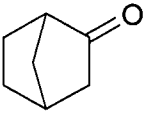
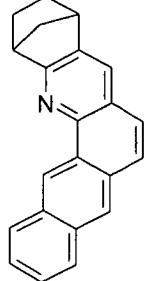
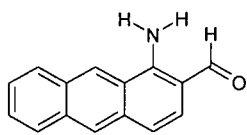
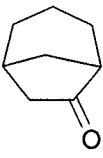
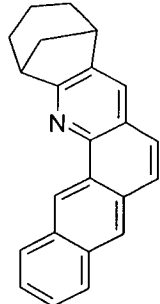
15

20

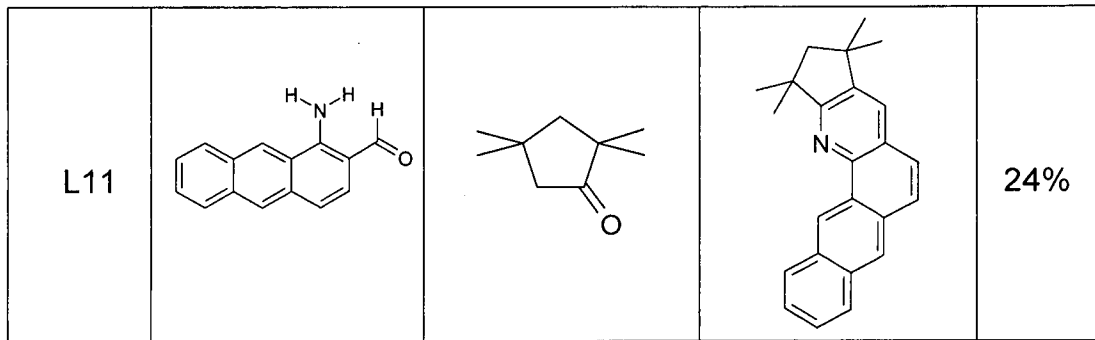
25

30

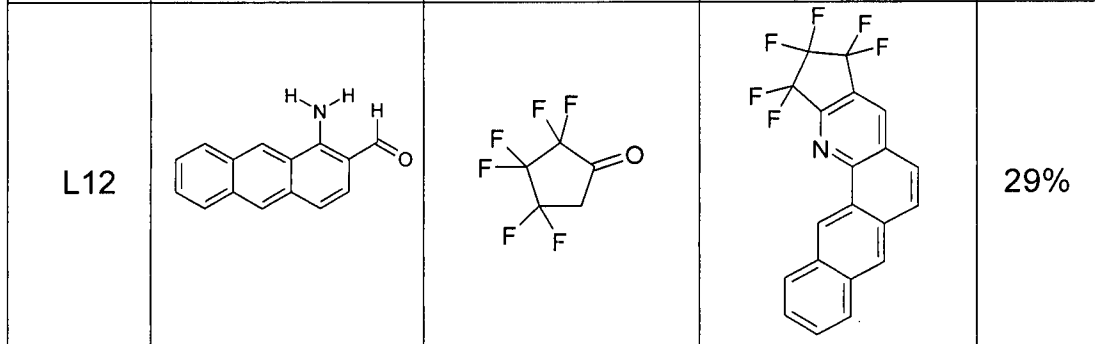
35

L6		 31934-45-9		9%
L7		 202203-04-1		43%
L8		 144303-84-4		53%
L9	 681462-55-5			30%
L10				36%

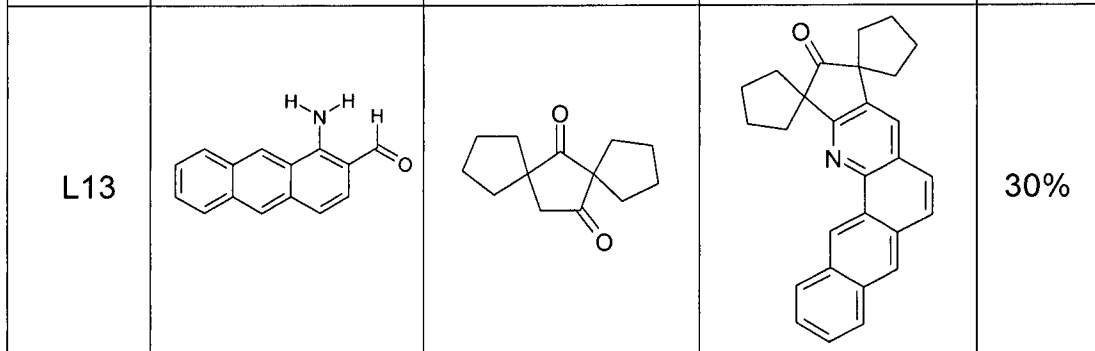
5



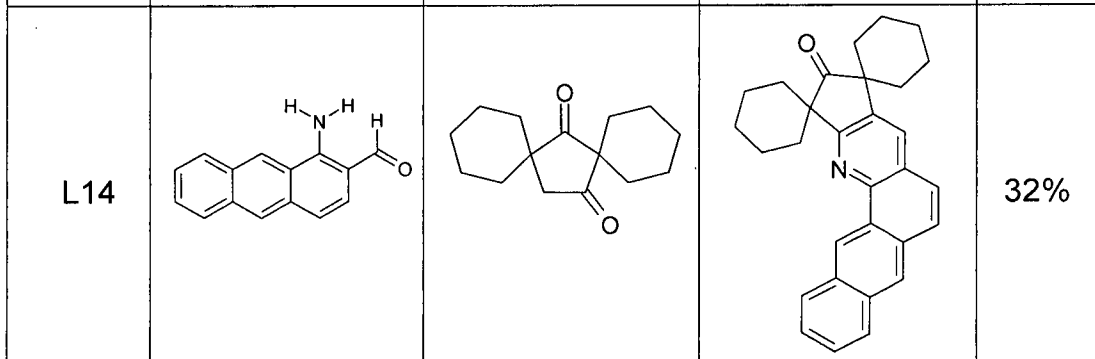
10



15

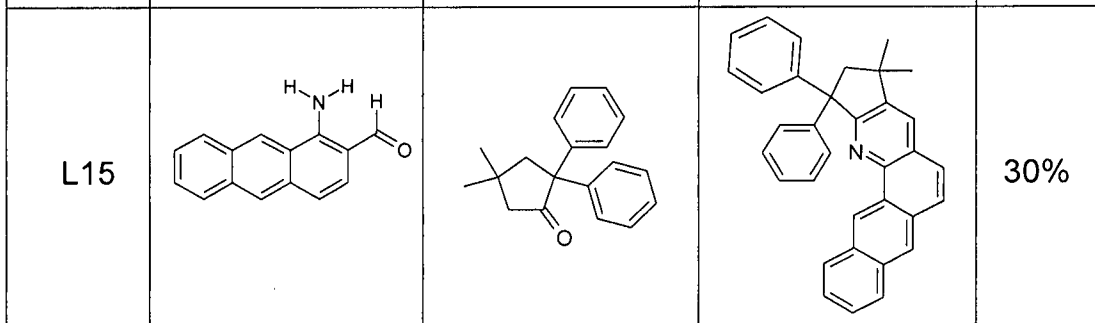


20



25

30



35

5

10

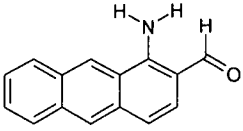
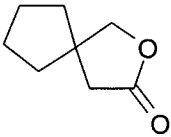
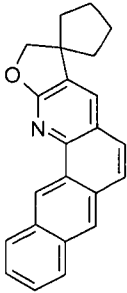
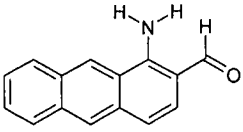
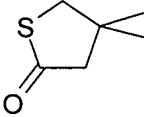
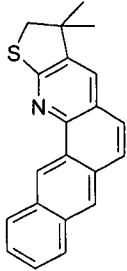
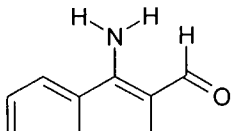
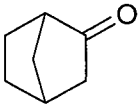
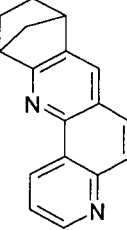
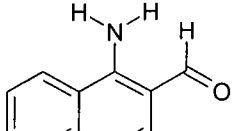
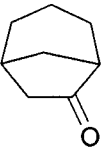
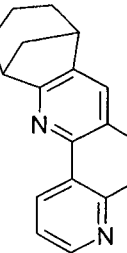
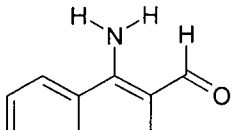
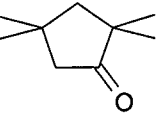
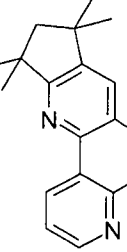
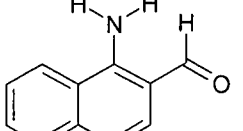
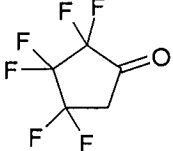
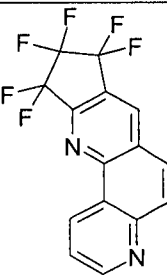
15

20

25

30

35

L16				26%
L17				39%
L18	 427375-46-0			36%
L19				23%
L20				38%
L21				31%

5

10

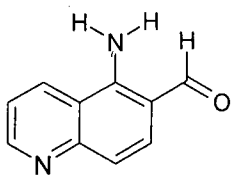
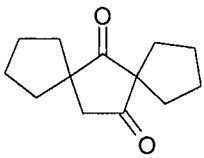
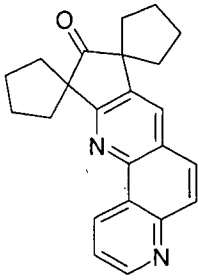
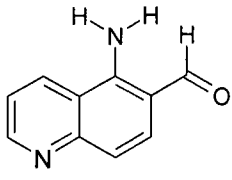
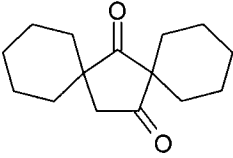
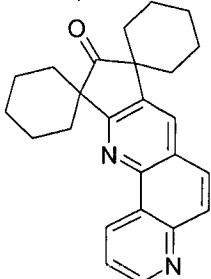
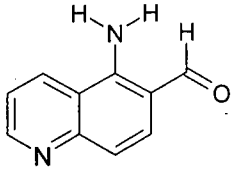
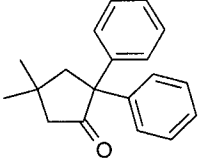
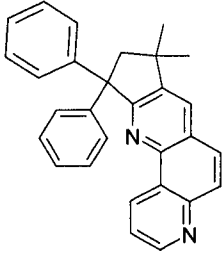
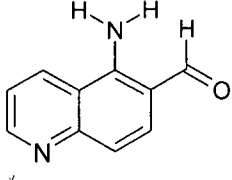
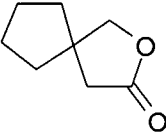
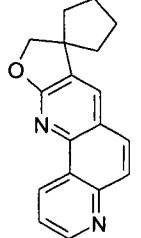
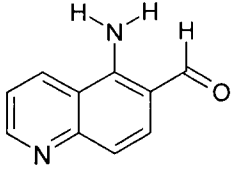
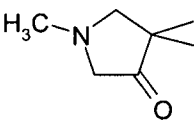
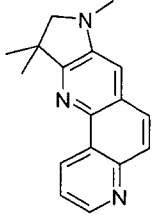
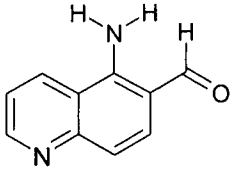
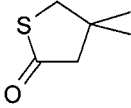
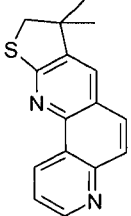
15

20

25

30

35

L22				22%
L23				24%
L24				27%
L25				32%
L26				37%
L27				29%

5

10

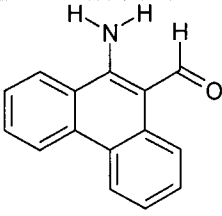
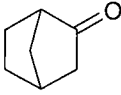
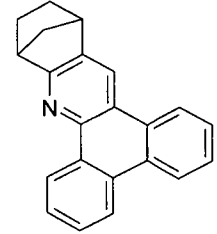
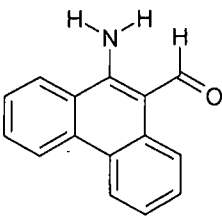
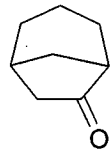
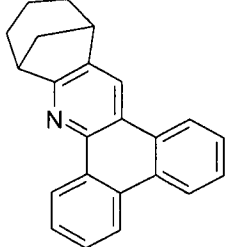
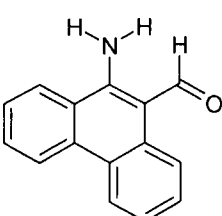
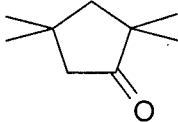
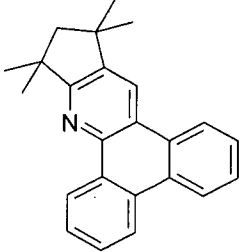
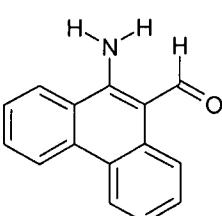
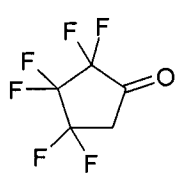
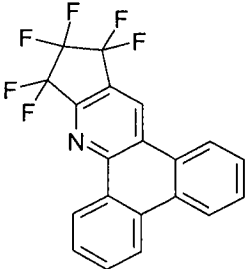
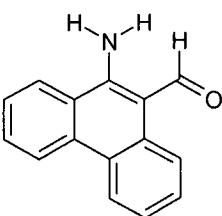
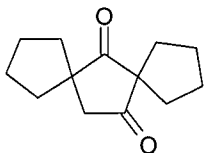
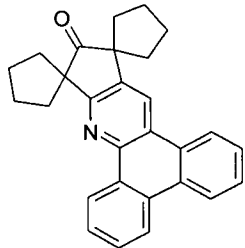
15

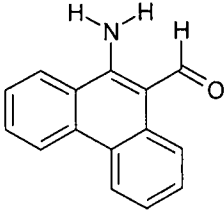
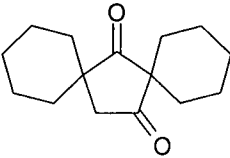
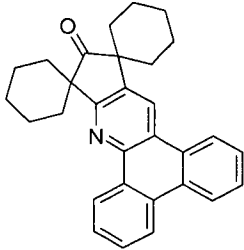
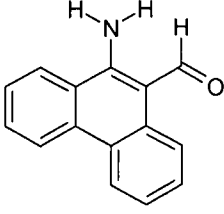
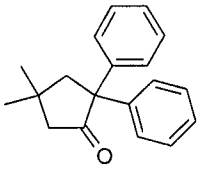
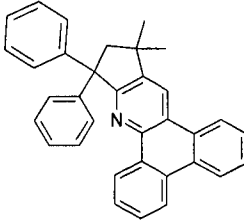
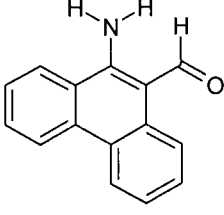
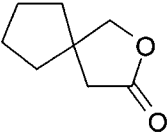
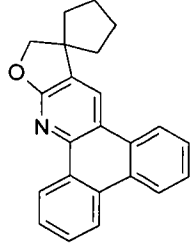
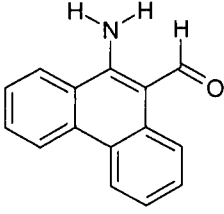
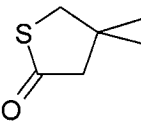
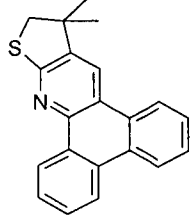
20

25

30

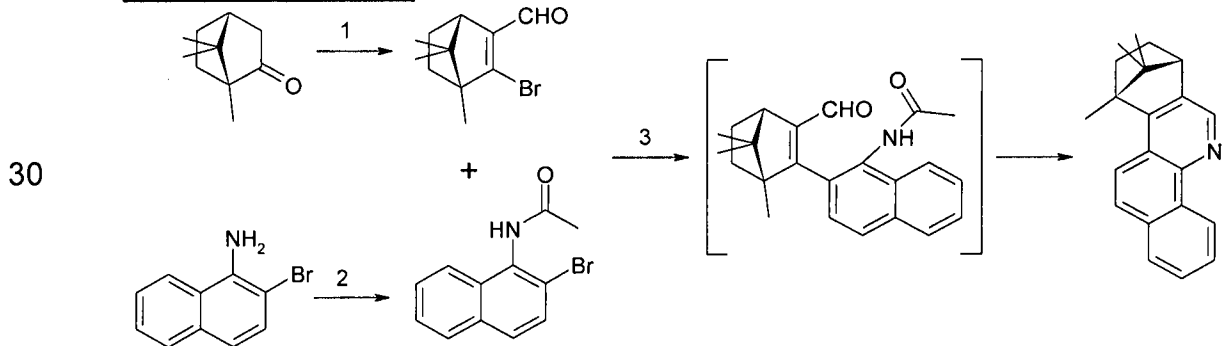
35

L28	 <p>1224954-00-0</p>			58%
L29				48%
L30				37%
L31				32%
L32				34%

5	L33				35%
10	L34				36%
15	L35				31%
20	L36				71%

25 **3,4-substituierte Benzo[h]chinoline**

Reaktionsschema:

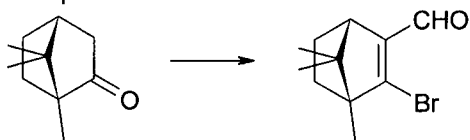


35

**Synthese-Vorschriften****Allgemeine Vorschrift für Schritt 1: Umsetzung eines  $\alpha$ -Methylenketons zu einem Bromalkencarbaldehyd**

Eine Mischung aus DMF (25 ml) und Chloroform (80 ml) wird auf 0 °C abgekühlt und inertisiert. Es werden langsam 5.8 ml (60 mmol)  $\text{PBr}_3$  in 10 ml Chloroform getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhitzt die Suspension auf Rückfluss und tropft das Keton (50 mmol) in 15 ml Chloroform langsam zu. Die Reaktion wird weitere 12 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und langsam in eine 1M NaOH-Lösung gegeben. Man extrahiert mehrfach mit Diethylether, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösemittel im Vakuum.

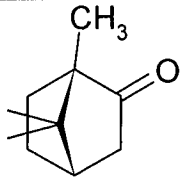
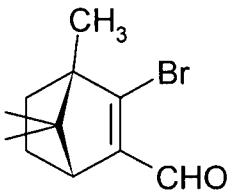
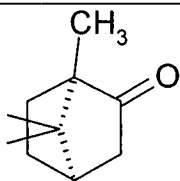
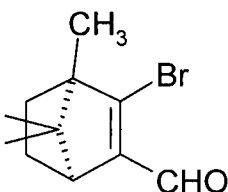
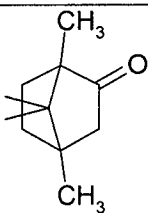
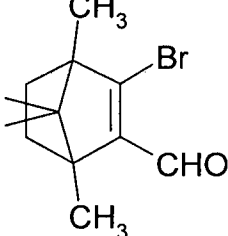
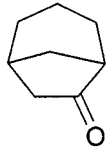
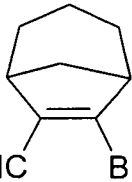
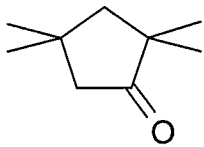
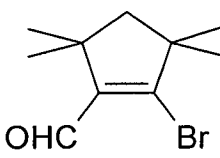
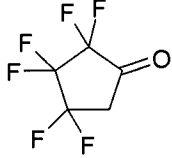
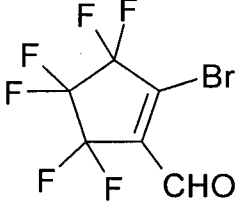
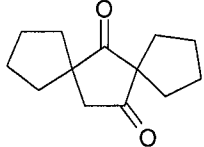
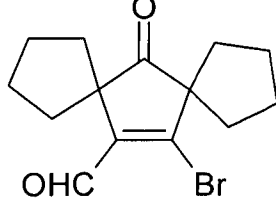
Beispiel für S2:

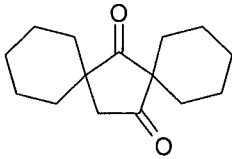
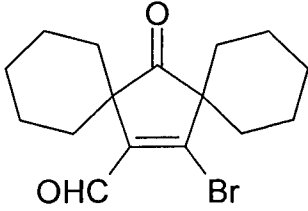
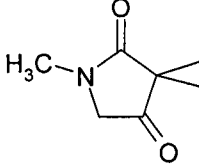
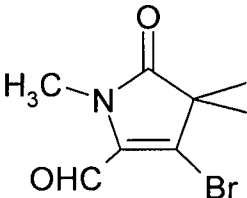
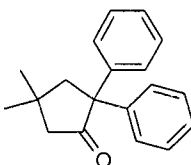
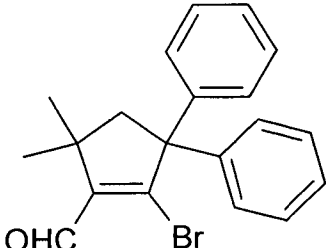
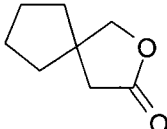
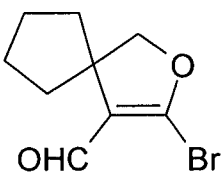
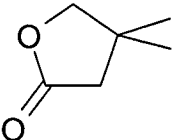
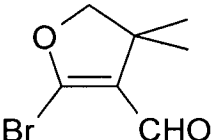
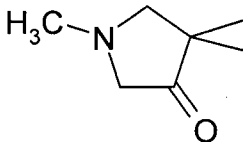
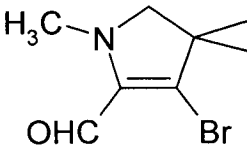
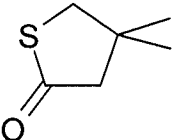
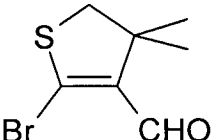


Eine Mischung aus DMF (25 ml) und Chloroform (80 ml) wird auf 0 °C abgekühlt und inertisiert. Es werden langsam 5.8 ml (60 mmol)  $\text{PBr}_3$  in 10 ml Chloroform getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhitzt die Suspension auf Rückfluss und tropft den (+)-Campher (50 mmol, 7.6 g) in 15ml Chloroform langsam dazu. Die Mischung wird weitere 12 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und langsam in eine 1M NaOH-Lösung gegeben. Man extrahiert mehrfach mit Diethylether, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Das erhaltene Öl wird über eine Vakuumdestillation weiter aufgereinigt. Man erhält ein hellgelbes Öl in einer Ausbeute von 24 % (2.92 g, 12 mmol).

Folgende (bi)-cyclische  $\alpha$ -Methylenketone können nach der allgemeinen Vorschrift in der angegebenen Ausbeute zu Bromalkencarbaldehyden umgesetzt werden:

<b>Bsp.</b>	<b>Methylenketon</b>	<b>Bromalkencarbaldehyd</b>	<b>Ausbeute</b>
S1	 497-38-1		27%

<p>5</p> <p>S2</p>	 <p>464-49-3</p>		<p>24%</p>
<p>10</p> <p>S3</p>	 <p>464-48-2</p>		<p>15%</p>
<p>15</p> <p>S4</p>	 <p>10309-50-9</p>		<p>8%</p>
<p>20</p> <p>S5</p>	 <p>38857-63-5</p>		<p>21%</p>
<p>25</p> <p>S6</p>	 <p>4694-11-5</p>		<p>14%</p>
<p>30</p> <p>S7</p>	 <p>180690-80-6</p>		<p>44%</p>
<p>35</p> <p>S8</p>	 <p>31934-44-8</p>		<p>13%</p>

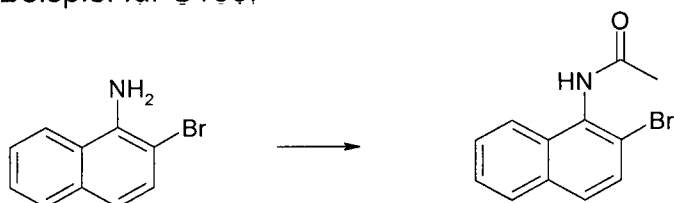
S9	 31934-45-9	 OHC Br	10%
5 S10	 H <sub>3</sub> C 1628-18-8	 H <sub>3</sub> C OHC Br	22%
10 S11	 202203-04-1	 OHC Br	15%
15 S12	 5724-62-9	 OHC Br	12%
20 S13	 13861-97-7	 Br CHO	16%
25 S14	 H <sub>3</sub> C 16348-93-9	 H <sub>3</sub> C OHC Br	15%
30 S15	 144303-84-4	 Br CHO	17%

- 60 -

Allgemeine Vorschrift zu Schritt 2: N-Acetylierung eines o-Amino-brom-naphthalins

Ein 1-Amino-2-bromaromat (100 mmol) wird portionsweise und unter gutem Rühren in eine auf 0 °C gekühlte Vorlage mit Essigsäureanhydrid (2.1 ml, 20 mmol) gegeben. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionsmischung wird für 30 Minuten auf Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid unter Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan oder Ethylacetat gelöst und über eine Kieselgelsäule filtriert, so dass man den 1-(N-acetylamino)-2-bromaromaten in 80-95% Ausbeute erhält.

Beispiel für S100:

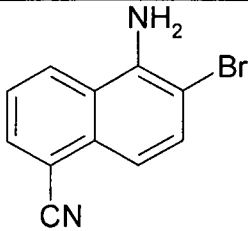
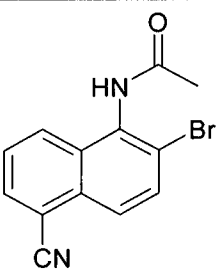
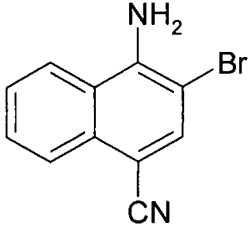
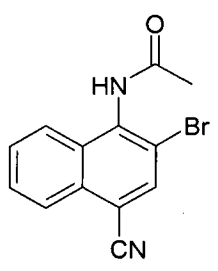
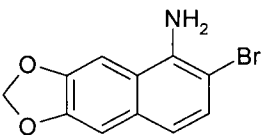
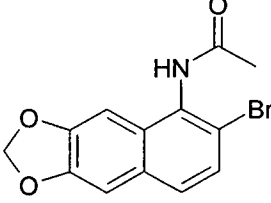
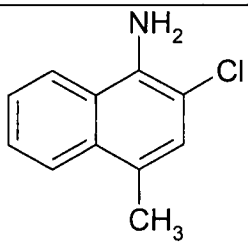
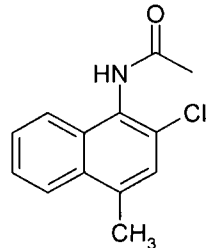
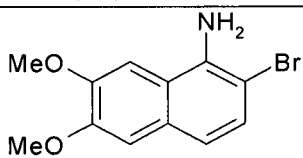
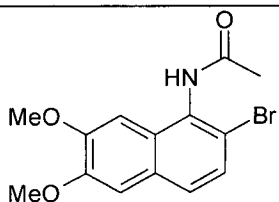


8.5 ml Essigsäureanhydrid (90 mmol, 2 Eq) werden vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. In kleinen Portionen werden 10 g (45 mmol) 2-Brom-amino-naphthalin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen, danach für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird abgekühlt und die Essigsäure bzw. das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Ethylacetat gelöst und über eine Kieselgelsäule filtriert. Es werden 10.5 g (88%, 39.8 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

Folgende N-Acetyl-bromaromaten können nach der allgemeinen Vorschrift in der angegebenen Ausbeute erhalten werden:

<u>Bsp.</u>	<u>Amino-2-bromaromat</u>	<u>N-Acetyl-amino-2-bromaromat</u>	<u>Ausbeute</u>
S100	 771-14-2		88%

- 61 -

5	S101	 1240642-73-2		85%
10	S102	 664364-38-9		92%
15	S103	 180411-17-0		89%
20	S104	 51670-76-9		95%
25	S105	 180411-16-9		80%

Allgemeine Vorschrift zu Schritt 3: Kupplung des Bromalkencarbaldehyds mit 1-(N-acetylamino)-2-bromnaphthalin und anschließender Cyclisierung

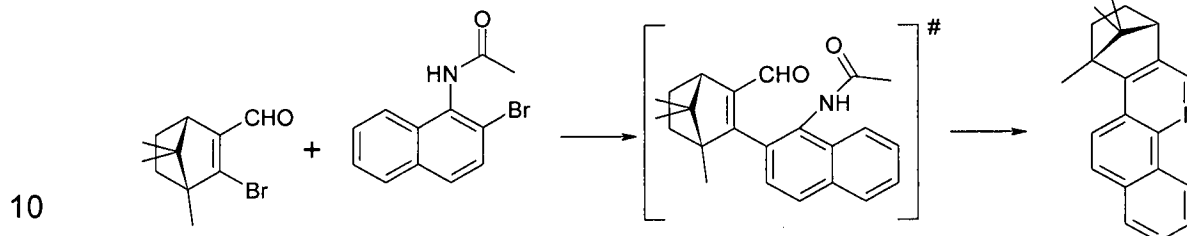
30 Eine Mischung aus Bromalkencarbaldehyd (5 mmol), dem 1-(N-acetylamino)-2-bromaromaten (5 mmol) aus Schritt 2, Kupferpulver (2.6 g, 41 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (577 mg, 0.5 mmol) wird in 15 ml trockenem DMSO gelöst und sorgfältig inertisiert. Die Reaktionsmischung wird für 12 h auf 85 °C erhitzt, dann wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben und weitere 6 h erhitzt.

35 Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und mit 100 ml Ethylacetat ver-

- 62 -

dünnt. Die Mischung wird filtriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösemittel unter Vakuum befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt und ein farbloses Pulver wird in 35-65% Ausbeute erhalten.

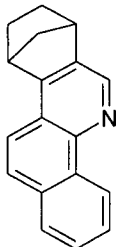
## 5 Beispiel für L501



15 Eine Mischung aus Bromalkencarbaldehyd (S2, 1.22 g, 5 mmol), dem 1-(N-acetylamino)-2-bromnaphthalin (S100, 1.32 g, 5 mmol), Kupferpulver (2.6 g, 41 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (577 mg, 0.5 mmol) wird in 15 ml trockenem DMSO gelöst und sorgfältig inertisiert. Die Reaktionsmischung wird für 12 h auf 85 °C erhitzt, dann wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben und weitere 6 h erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und mit 100 ml Ethylacetat verdünnt. Die Mischung wird filtriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösemittel unter

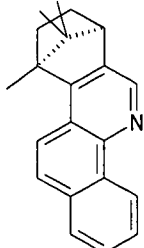
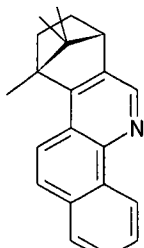
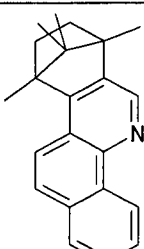
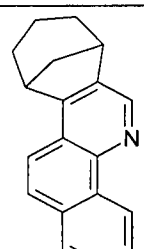
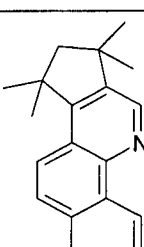
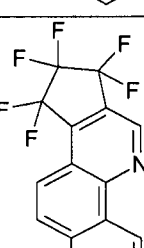
20 Vakuum befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Eluent Heptan/EE 3:1), und ein farbloses Pulver wird in 65% Ausbeute (1.13 g, 3.2 mmol) erhalten.

25 Aus den Synthonen S1 – S15 können nach der allgemeinen Vorschrift die folgenden Liganden hergestellt werden:

<u>Bsp.</u>	<u>Methylenketon</u>	<u>Edukt 2</u>	<u>Ligand</u>	<u>Ausbeute</u>
L500	S1	S100		59%

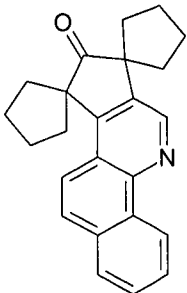
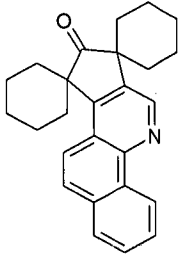
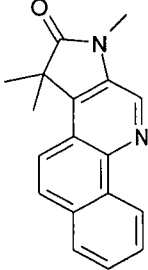
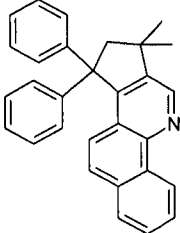
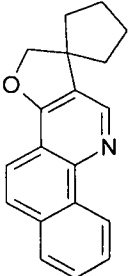
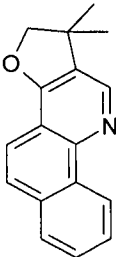
35

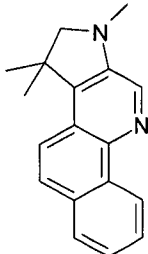
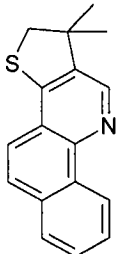
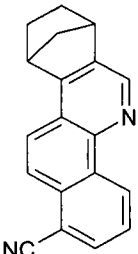
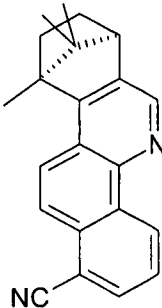
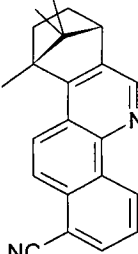
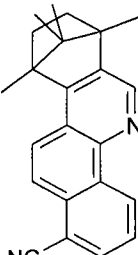
- 63 -

5	L501	S2	S100		65%
10	L502	S3	S100		66%
15	L503	S4	S100		49%
20	L504	S5	S100		68%
25	L505	S6	S100		68%
30	L506	S7	S100		62%

35

- 64 -

5	L507	S8	S100		60%
10	L508	S9	S100		37%
15	L509	S10	S100		62%
20	L510	S11	S100		61%
25	L511	S12	S100		37%
30	L512	S13	S100		38%
35					

5	L513	S14	S100		43%
10	L514	S15	S100		47%
15	L515	S1	S101		52%
20	L516	S2	S101		58%
25	L517	S3	S101		37%
30	L518	S4	S101		48%
35					

5

10

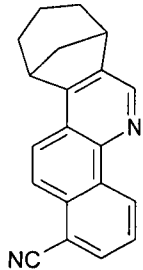
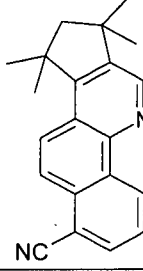
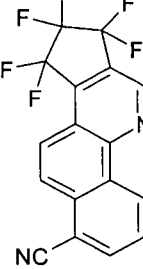
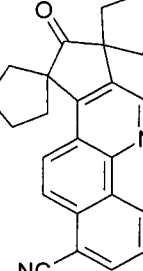
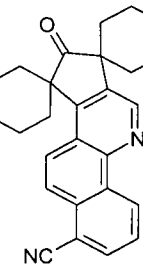
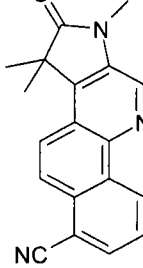
15

20

25

30

35

L519	S5	S101		71%
L520	S6	S101		54%
L521	S7	S101		67%
L522	S8	S101		51%
L523	S9	S101		53%
L524	S10	S101		41%

5

10

15

20

25

30

35

L525	S11	S101		51%
L526	S12	S101		56%
L527	S13	S101		61%
L528	S14	S101		41%
L529	S15	S101		59%
L530	S1	S102		65%

5

10

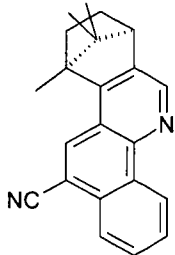
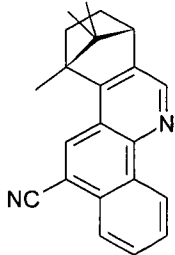
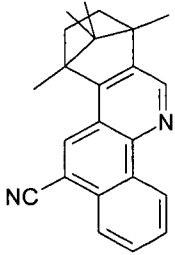
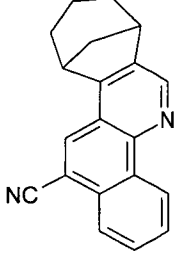
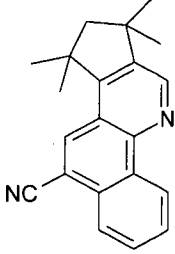
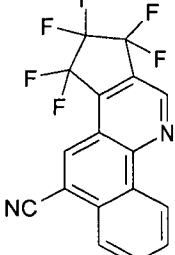
15

20

25

30

35

L531	S2	S102		45%
L532	S3	S102		47%
L533	S4	S102		56%
L534	S5	S102		68%
L535	S6	S102		72%
L536	S7	S102		55%

5

10

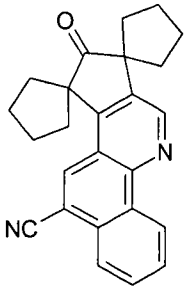
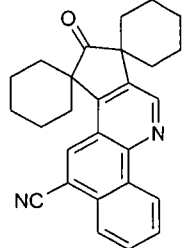
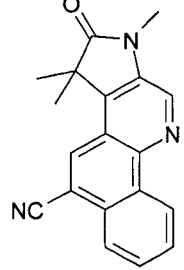
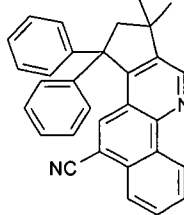
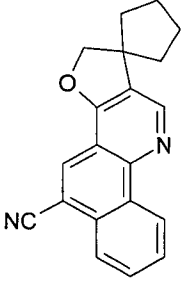
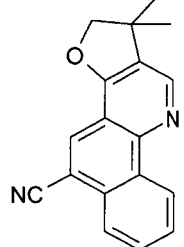
15

20

25

30

35

L537	S8	S102		56%
L538	S9	S102		57%
L539	S10	S102		44%
L540	S11	S102		36%
L541	S12	S102		42%
L542	S13	S102		53%

5

10

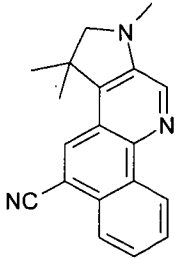
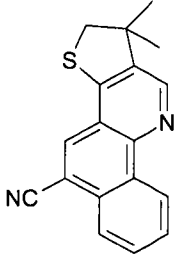
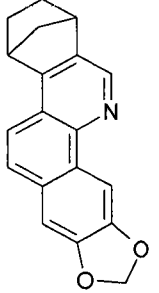
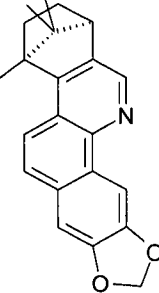
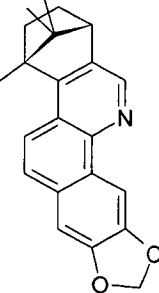
15

20

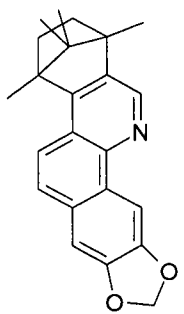
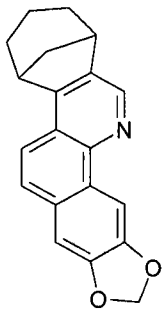
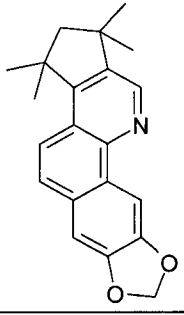
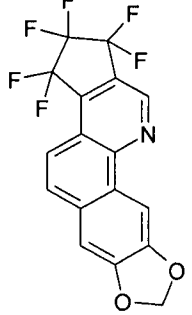
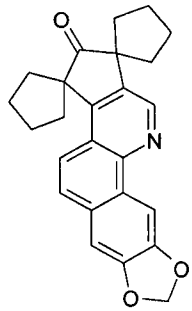
25

30

35

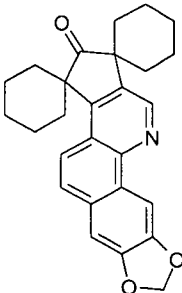
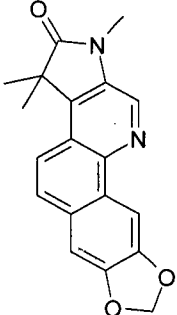
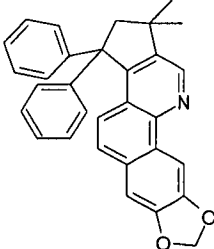
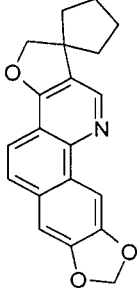
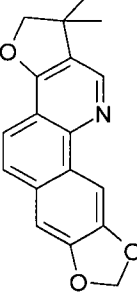
L543	S14	S102		67%
L544	S15	S102		67%
L545	S1	S103		35%
L546	S2	S103		63%
L547	S3	S103		68%

- 71 -

5	L548	S4	S103		64%
10	L549	S5	S103		38%
15	L550	S6	S103		36%
20	L551	S7	S103		56%
25	L552	S8	S103		43%

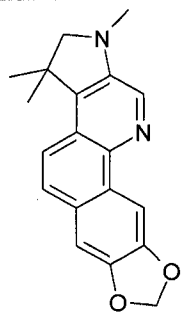
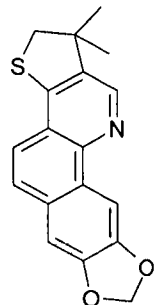
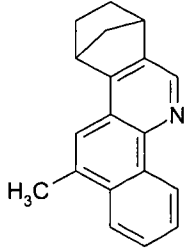
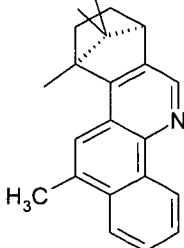
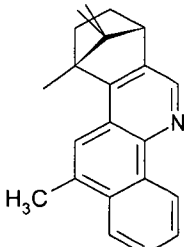
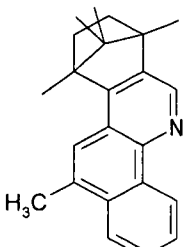
35

- 72 -

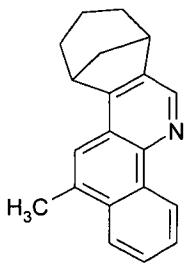
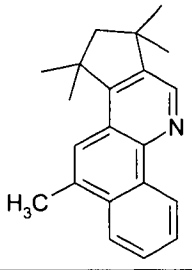
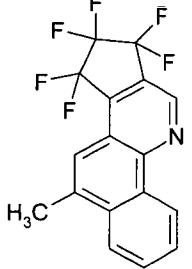
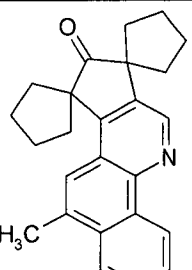
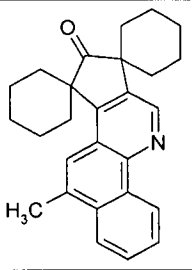
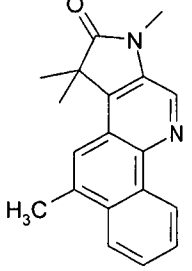
5	L553	S9	S103		60%
10	L554	S10	S103		41%
15	L555	S11	S103		58%
20	L556	S12	S103		65%
25	L557	S13	S103		35%

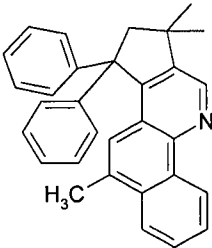
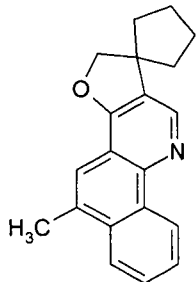
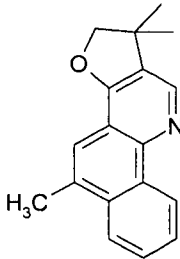
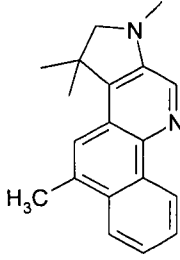
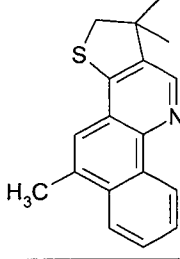
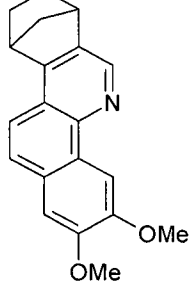
35

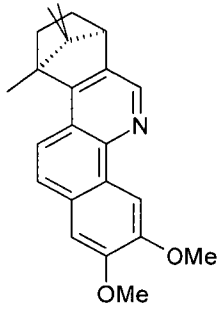
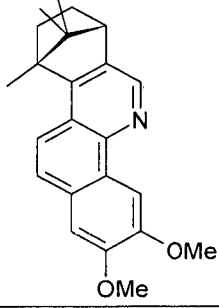
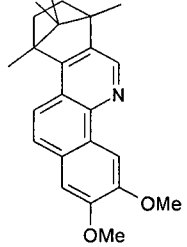
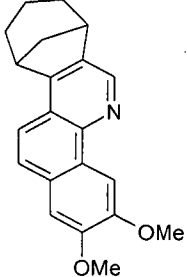
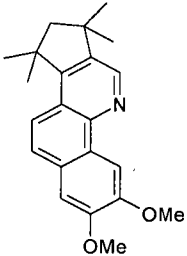
- 73 -

5	L558	S14	S103		38%
10	L559	S15	S103		53%
15	L560	S1	S104		56%
20	L561	S2	S104		36%
25	L562	S3	S104		63%
30	L563	S4	S104		36%
35					

- 74 -

5	L564	S5	S104		64%
10	L565	S6	S104		65%
15	L566	S7	S104		66%
20	L567	S8	S104		58%
25	L568	S9	S104		51%
30	L569	S10	S104		60%
35					

5	L570	S11	S104		65%
10	L571	S12	S104		55%
15	L572	S13	S104		44%
20	L573	S14	S104		40%
25	L574	S15	S104		58%
30	L575	S1	S105		38%
35					

5	L576	S2	S105		56%
10	L577	S3	S105		70%
15	L578	S4	S105		62%
20	L579	S5	S105		34%
25	L580	S6	S105		35%

5

10

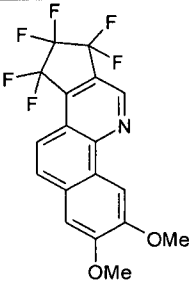
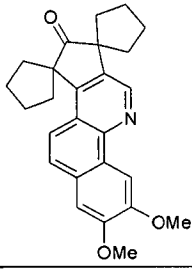
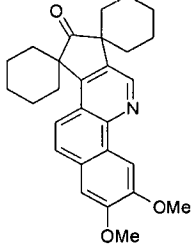
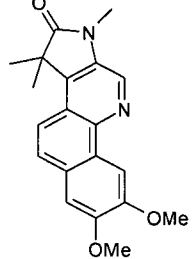
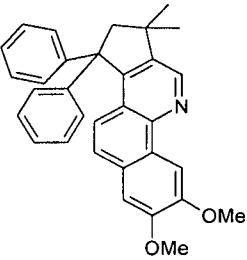
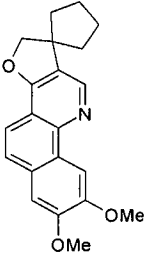
15

20

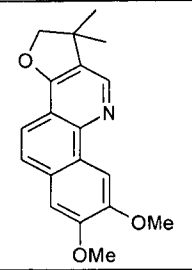
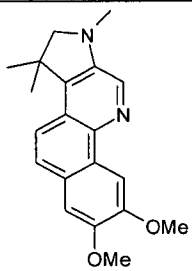
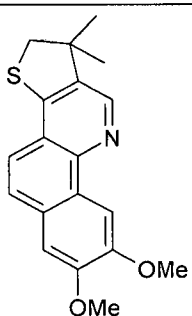
25

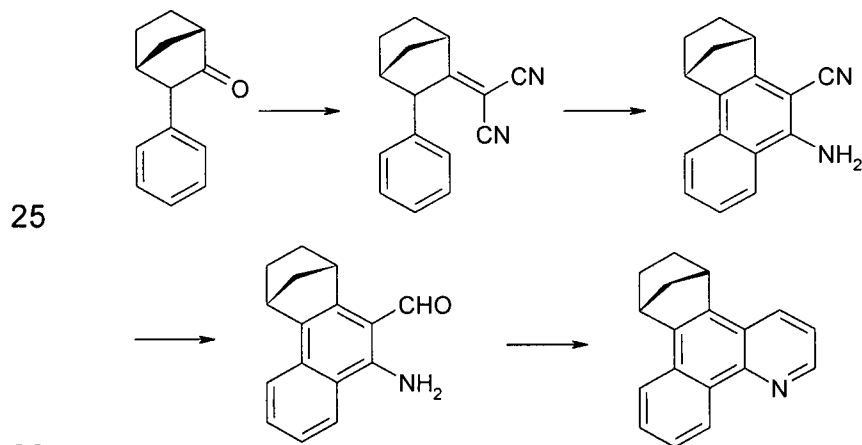
30

35

L581	S7	S105		69%
L582	S8	S105		66%
L583	S9	S105		50%
L584	S10	S105		42%
L585	S11	S105		60%
L586	S12	S105		39%

- 78 -

5	L587	S13	S105		48%
10	L588	S14	S105		64%
15	L589	S15	S105		49%

**5,6-substituierte Benzo[h]chinoline****Reaktionsschema:****Allgemeine Vorschriften:****Schritt 1: Kupplung eines aliphatischen Ketons mit Malodinitril**

35 Das Keton (50 mmol), Malodinitril (50 mmol, 1 eq), Ammoniumacetat (0.75 g, 10 mmol, 0.2 eq) und Essigsäure (2.3 ml, 40 mmol, 0.8 eq) werden vor-

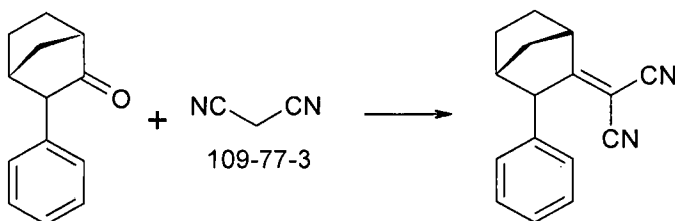
- 79 -

gelegt und 45 ml wasserfreies Benzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird am Wasserabscheider unter Rückfluss gekocht, bis keine Edukte mehr nachweisbar sind. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Wasser und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Benzol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert.

5

Beispiel: Kupplung des Phenylketons mit Malodinitril

10



7485-53-2

15

(1S,4R)-3-Phenyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (9.3 g, 50 mmol), Malodinitril (3.3 g, 50 mmol), Ammoniumacetat (0.75 g, 10 mmol) und Essigsäure (2.3 ml, 40 mmol) werden vorgelegt und 45 ml wasserfreies Benzol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 h am Wasserabscheider Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Wasser und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Benzol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand wird aus Heptan umkristallisiert. Man erhält 5.8 g (40 mmol, 81%) eines farblosen Feststoffs.

20

Schritt 2: Cyclisierung

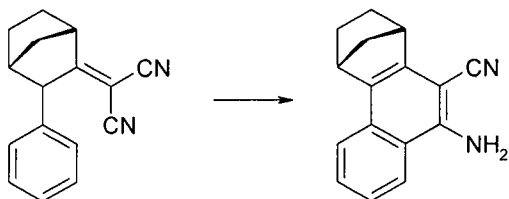
25

Das Edukt (35 mmol) wird langsam in 5 °C kalter konzentrierter Schwefelsäure (25 ml) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird mehrfach aus Methanol umkristallisiert.

30

Beispiel: Cyclisierung

35



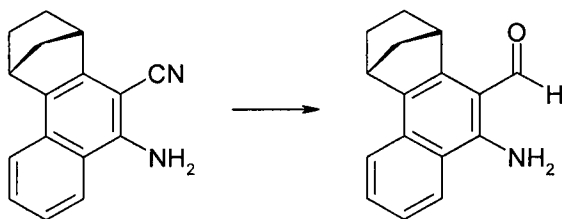
- 80 -

Das Edukt (5 g, 35 mmol) wird langsam in 5 °C kalter konzentrierter Schwefelsäure (25 ml) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Es werden 3.5 g (14 mmol, 40%) des Produkts erhalten.

### Schritt 3: Reduktion des o-Aminonitrils zu o-Aminocarbaldehyd

Das ortho-Aminonitril (10 mmol) wird in 25 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es wird langsam eine 1M Lösung DIBAL-H in Toluol (15 mmol, 1.5 eq) zugetropft und die Lösung bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit wasserfreiem Diethylether verdünnt und auf 0 °C abgekühlt. Es wird langsam 0.6 ml Wasser, dann 0.6 ml einer 15%igen wässrigen NaOH-Lösung, dann erneut 1.5 ml Wasser vorsichtig zugetropft und die Lösung für 15 Minuten gerührt. Wasserfreies Magnesiumsulfat wird zugegeben, für weitere 15 Minuten gerührt und filtriert. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie mit einer Mischung aus Dichlormethan/Heptan gereinigt.

### Beispiel: Hydrolyse



Das ortho-Aminonitril (2.34 g, 10 mmol) wird in 25 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es wird langsam eine 1M Lösung DIBAL-H in Toluol (15 ml, 15 mmol, 1.5 eq) zugetropft und die Lösung bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit wasserfreiem Diethylether verdünnt und auf 0 °C abgekühlt. Es wird langsam 0.6 ml Wasser, dann 0.6 ml einer 15%igen wässrigen NaOH-Lösung, dann erneut 1.5 ml Wasser vorsichtig zugetropft und die Lösung für 15 Minuten gerührt. Wasserfreies Magnesiumsulfat wird zugegeben, für weitere 15 Minuten gerührt und abfiltriert. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie mit

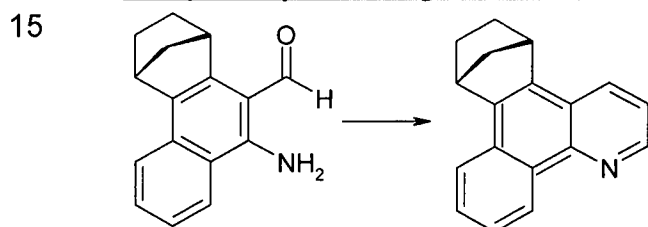
- 81 -

einer Mischung aus Dichlormethan/Heptan (1:1) gereinigt. Man erhält einen farblosen Feststoff in 67% Ausbeute (1.69 g, 6.7 mmol).

Schritt 4: Überführung des ortho-Aminocarbaldehyds in das 5,6-substituierte Benzo[h]chinolin

5 Der o-Aminocarbaldehyd (4 mmol) und Acetaldehyd (4 mmol, 1 eq) werden vorgelegt und mit 15 ml trockenem Ethanol versetzt. Es wird langsam pulveriges Kaliumhydroxid (4.8 mmol, 1.2 Eq) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 24 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird die Lösung abgekühlt, mit Dichlormethan versetzt und über  
10 Celite filtriert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel im Vakuum befreit. Das Produkt wird per Säulenchromatographie gereinigt.

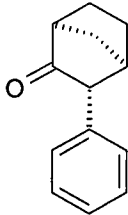
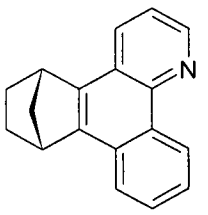
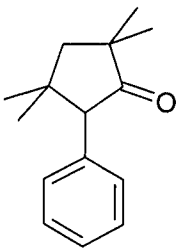
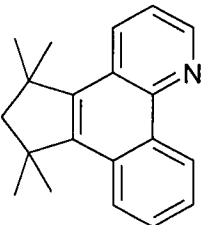
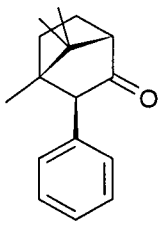
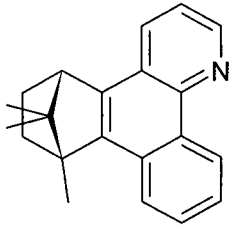
Beispiel: Cyclisierung zu L1000



20 Der o-Aminocarbaldehyd (1 g, 4 mmol) und Acetaldehyd (177 mg, 0.225 ml, 4 mmol) werden vorgelegt und mit 15 ml trockenem Ethanol versetzt. Es wird langsam pulveriges Kaliumhydroxid (0.27 g, 4.8 mmol, 1.2 Eq) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 24 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird die Lösung abgekühlt und mit Dichlor-  
25 methan versetzt und über Celite filtriert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel im Vakuum befreit. Das Produkt wird per Säulenchromatographie gereinigt und ergibt 0.71 g (2.9 mmol, 74%) eines farblosen Feststoffs.

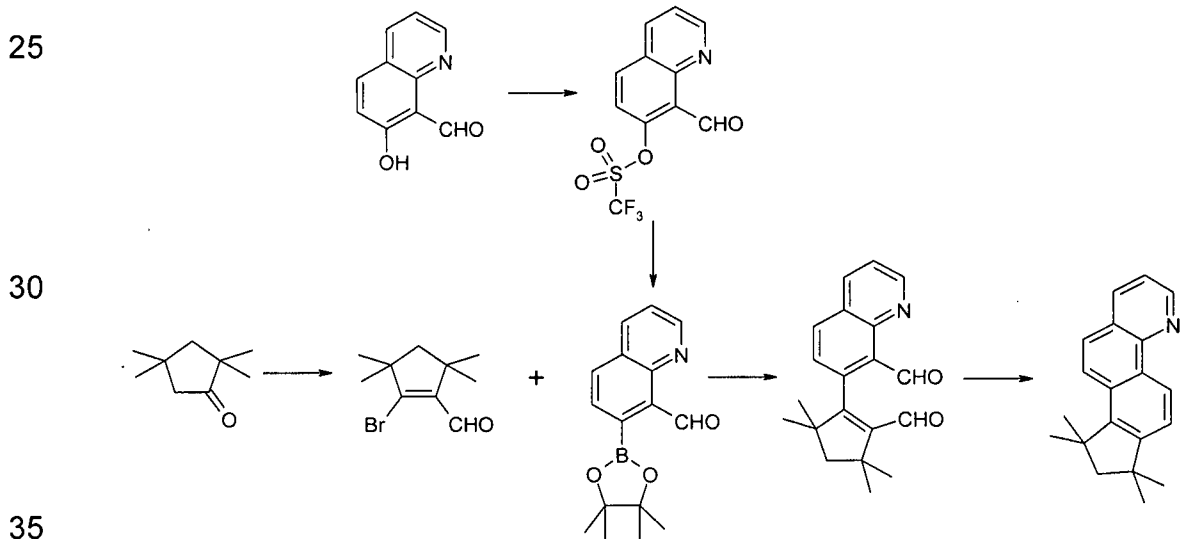
30 Unter Durchführung der allgemeinen Vorschriften können folgende Liganden hergestellt werden:

35

<u>Bsp.</u>	<u>Keton</u>	<u>Ligand</u>	<u>Ausbeute über 4 Stufen</u>
5 L1000	 10472-46-5		8,4%
10 L1001	 68146-12-3		9,3%
15 L1002	 30557-98-3		7,9%

**7,8-substituierte Benzo[h]chinoline**

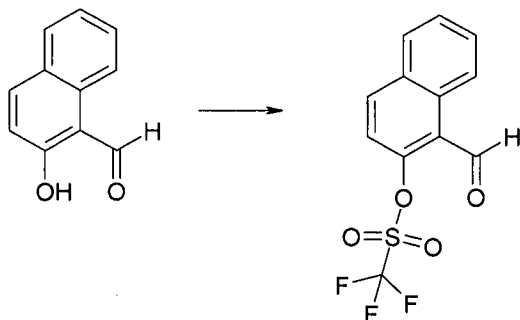
**Reaktionsschema:**



- 83 -

**Synthese-Vorschriften:**Allgemeine Vorschrift: Überführung eines o-Phenol-Carbaldehyds in einen o-Trifluormethansulfonsäure-Carbaldehyd

Der Hydroxychinolincarbaldehyd (50 mmol) wird in 25 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine auf 0 °C gekühlte Lösung aus Pyridin (12.6 ml, 75 mmol, 1.5 eq) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (8.1 ml, 100 mmol, 2 eq) wird langsam innerhalb von 15 Minuten zugetropft und die Reaktionsmischung für 12-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 60 ml Wasser abgebrochen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie aufgereinigt.

Beispiel:

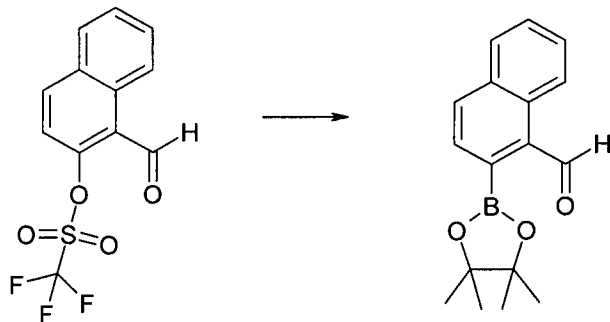
Der 2-Hydroxynaphthalincarbaldehyd (8.61 g, 50 mmol) wird in 25 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine auf 0 °C gekühlte Lösung aus Pyridin (12.6 ml, 75 mmol, 1.5 eq) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (8.1 ml, 100 mmol, 2 eq) wird langsam innerhalb von 15 Minuten zugetropft und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 60 ml Wasser abgebrochen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand per Säulenchromatographie aufgereinigt. Man erhält (75%, 11.4 g, 37.5 mmol) eines farbloses Öls.

35

### Schritt 2: Überführung des o-Trifluormethansulfonsäurecarbaldehyd in ein Pinacolborancarbaldehyd

Eine Mischung aus  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$  (220 mg, 0.3 mmol, 0.03 eq), dem Trifluormethansulfonsäurecarbaldehyd (10 mmol), Triethylamin (4.2 ml, 30 mmol) und Pinacolboran (2.2 ml, 15 mmol) wird sorgfältig inertisiert und in 40 ml Dioxan gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 3-12 h auf 80 °C erhitzt, abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel im Vakuum befreit. Der Rückstand wird per Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### Beispiel:



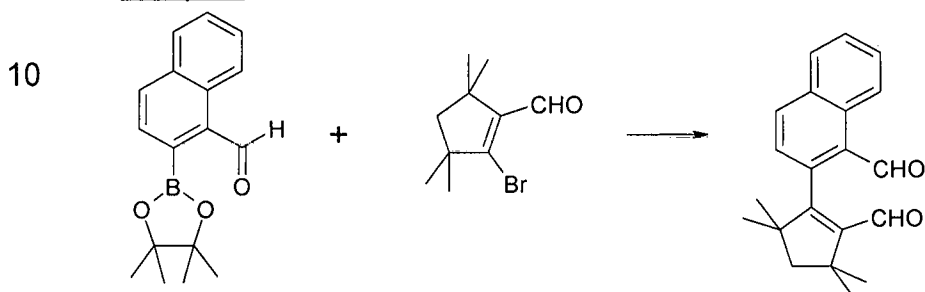
Eine Mischung aus  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$  (220 mg, 0.3 mmol, 0.03 eq), 2-Trifluormethansulfonyl-naphthalincarbaldehyd (2.48 g, 10 mmol), Triethylamin (4.2 ml, 30 mmol) und Pinacolboran (2.2 ml, 15 mmol) wird sorgfältig inertisiert und in 40 ml Dioxan gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 12 h auf 80 °C erhitzt, abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel im Vakuum befreit. Der Rückstand wird per Säulenchromatographie (EE/Heptan 1:10) aufgereinigt, und man erhält (65%, 1.84 g, 6.5 mmol) eines farblosen Öls.

### Schritt 3: Kupplung des Pinacolborancarbaldehyds mit dem Bromalkencarbaldehyd

5.5 mmol des Bromalkencarbaldehyd, 5.5 mmol (1 Eq) Pinacolborancarbaldehyd und 10.5 mmol (1.9 Eq) Kaliumphosphat werden vorgelegt, in 25 ml Toluol, 25 ml Dioxan und 25 ml Wasser suspendiert und inertisiert. Zu

- 85 -

dieser Suspension werden 45 mg Tri-o-tolylphosphin (0.15 mmol) und anschließend 6 mg Palladium(II)acetat (0.025 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit Toluol verdünnt, die organischen Phasen abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Kieselgel filtriert und über  
 5 Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt.

Beispiel:

1.27 g (5.5 mmol) des Bromalkencarbaldehyds S6, 1.55 g (5.5 mmol, 1 eq) Pinacolborancarbaldehyd und 2.23 g (10.5 mmol, 1.9 eq) Kaliumphosphat werden vorgelegt, in 25 ml Toluol, 25 ml Dioxan und 25 ml Wasser suspendiert und inertisiert. Zu dieser Suspension werden 45 mg (0.15 mmol) Tri-o-tolylphosphin und anschließend 6 mg (0.025 mmol) Palladium(II)-acetat gegeben und die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit Toluol verdünnt, die organischen Phasen abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Kieselgel filtriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Toluol wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch getrennt (Ethylacetat/Heptan 1:9), und man erhält 1.52 g (4.95 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffs.

20

25

Schritt 4: McMurry-Kupplung des Biscarbaldehyds

Zu einer auf 0 °C abgekühlten und inertisierten Suspension aus aktiviertem Zinkstaub (3.2 g, 49 mmol) in 60 ml THF werden langsam 3 ml (27.4 mmol) TiCl<sub>4</sub> zugetropft. Die Suspension wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 0 °C gekühlt und eine Lösung des Biscarbaldehyds (5.3 mmol) in 20 ml THF innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, dann für zwei h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung in eine auf 0 °C gekühlte  
 30

35

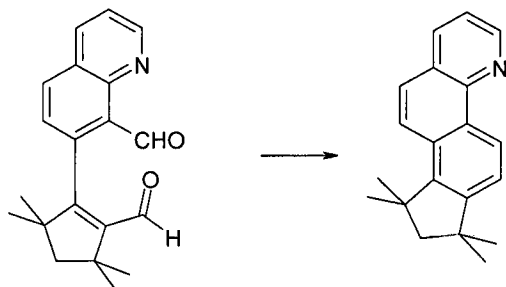
- 86 -

gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösemittel im Vakuum und reinigt per Säulenchromatographie auf.

5

Beispiel L1500:

10



15

Zu einer auf 0 °C abgekühlten und inertisierten Suspension aus aktiviertem Zinkstaub (3.2 g, 49 mmol) in 60 ml THF werden langsam 3 ml (27.4 mmol) TiCl<sub>4</sub> zugetropft. Die Suspension wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 0 °C gekühlt und eine Lösung des Bisaldehyds (1.63 g, 5.3 mmol) in 20 ml THF innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, dann für zwei h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung in eine auf 0 °C gekühlte gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösemittel im Vakuum, reinigt per Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat/Heptan 1:5) auf und erhält 1.13 g (4.09 mmol, 73%) eines farblosen Feststoffs.

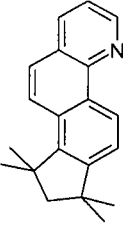
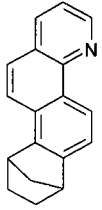
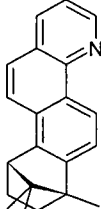
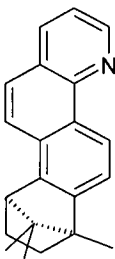
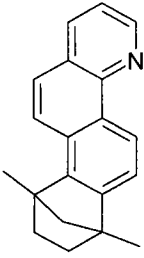
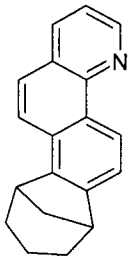
20

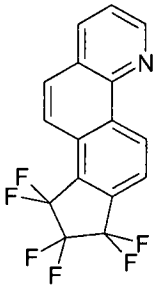
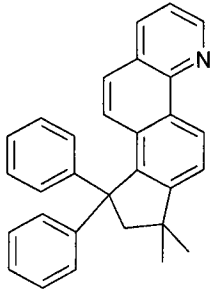
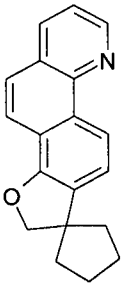
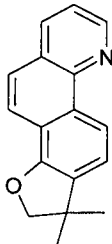
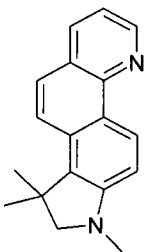
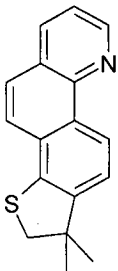
25

30

Durch Kupplung der Synthese S1 – S15 mit 7-(4,4,5,5,-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2yl)-chinolin-8-carbaldehyd können folgende Liganden erhalten werden:

35

	<u>Bsp.</u>	<u>Bromalken-</u> <u>carbaldehyd</u>	<u>Ligand</u>	<u>Aus-</u> <u>beute</u> <u>über 4</u> <u>Stufen</u>
5	L1500	S6		55%
10	L1501	S1		47%
15	L1502	S2		48%
20	L1503	S3		40%
25	L1504	S4		54%
30	L1505	S5		40%
35				

5	L1506	S7		55%
10	L1507	S11		50%
15	L1508	S12		57%
20	L1509	S13		40%
25	L1510	S14		51%
30	L1511	S15		45%
35				

## Synthese der Metallkomplexe

### 1) Homoleptische tris-faciale Iridium-Komplexe:

#### Variante A: Trisacetylacetonato-iridium(III) als Iridium-Edukt

Ein Gemisch aus 10 mmol Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7],  
5 40-60 mmol des Liganden L, gegebenenfalls 1 g eines inerten hochsiedenden Zusatzes als Schmelzhilfe bzw. Lösungsmittel, z. B. Hexadecan, m-Terphenyl, Triphenylen, Diphenylether, 3-Phenoxytoluol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Bisphenoxybenzol, Triphenylphosphinoxid, Sulfolan, 18-Krone-6, Triethylenglykol, Glycerin, Polyethylenglykole, Phenol, 1-Naphthol, etc.,  
10 und ein glasummantelter Magnetrührkern werden unter Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) in eine dickwandige 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Um eine Sublimation der Liganden an kältere Stellen der Ampulle zu vermeiden, muss die gesamte Ampulle die angegebene  
15 Temperatur besitzen. Alternativ kann die Synthese in einem Rührautoklaven mit Glaseinsatz erfolgen. Nach Erkalten (ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck!) wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml eines Suspensionsmittels (das Suspensionsmittel wird so gewählt, dass der Ligand gut, der Metallkomplex jedoch schlecht darin löslich ist, typische Suspensionsmittel sind Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Aceton, THF, Ethylacetat, Toluol, etc.) 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man  
20 dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff ab, wäscht mit 50 ml des Suspensionsmittels nach, und trocknet diesen im Vakuum. Der trockene Feststoff wird in einem kontinuierlichen Heißeextraktor auf einem 3-5 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch Aktivitätsstufe 1) platziert und dann mit einem Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml, das Extraktionsmittel wird so gewählt, dass der Komplex darin in  
30 der Hitze gut und in der Kälte schlecht löslich ist; besonders geeignete Extraktionsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Naphthalin, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, 1,2-Dichlor-ethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf  
35 ca. 100 ml eingengt. Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu

- 90 -

gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspension wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metallkomplexes mittels NMR und/oder HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 % wird der Heiß-extraktionsschritt wiederholt, wobei ab der 2. Extraktion das Alox-Bett weggelassen wird. Ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum ( $p$  ca.  $10^{-6}$  mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum ( $p$  ca.  $10^{-6}$  mbar) im Temperaturbereich von ca. 230 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird. Gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe können alternativ auch an Kieselgel chromatographiert werden.

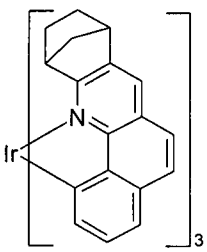
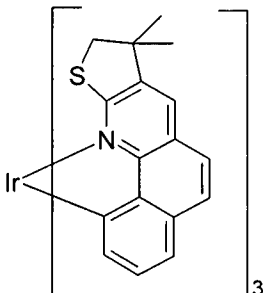
Werden Liganden der Punktgruppe C1 racemisch eingesetzt, fallen die abgeleiteten fac-Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an. Das Enantiomerenpaar der Punktgruppe C3 weist in der Regel eine deutlich geringere Löslichkeit im Extraktionsmittel auf als das der Punktgruppe C1, das sich folglich in der Mutterlauge anreichert. Eine Trennung der Diastereomeren auf diesem Wege ist häufig möglich. Daneben können die Diastereomeren auch chromatographisch getrennt werden. Werden Liganden der Punktgruppe C1 enantiomerenrein eingesetzt, entsteht das  $\Delta$ -,  $\Lambda$ -Diastereomerenpaar der Punktgruppe C3.

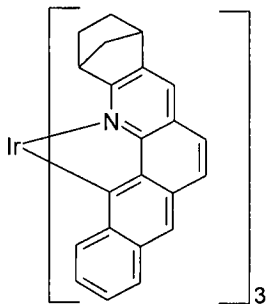
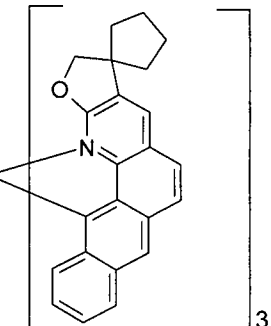
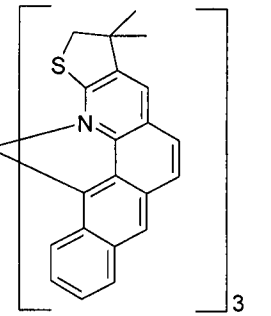
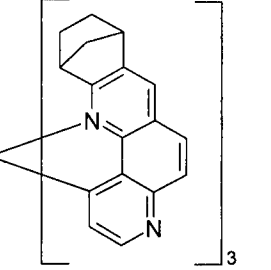
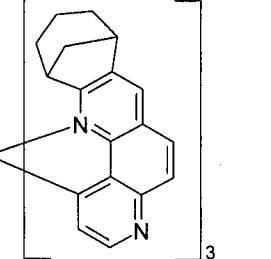
**Variante B: Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)iridium(III) als Iridium-Edukt**

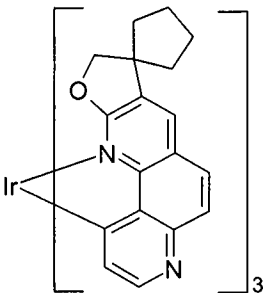
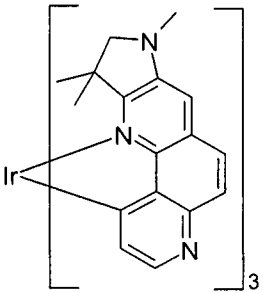
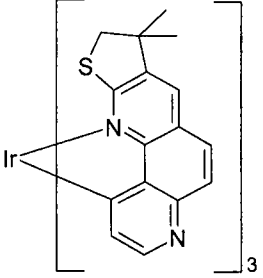
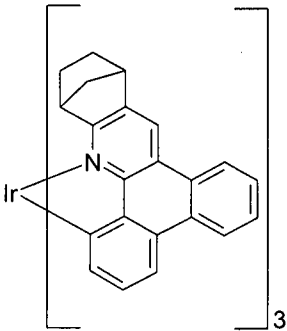
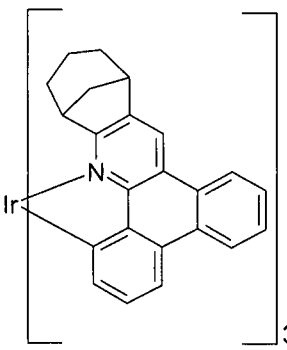
Durchführung analog zu Variante A, wobei anstelle von 10 mmol Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] 10 mmol Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)iridium [99581-86-9] eingesetzt werden. Die Verwendung dieses Edukts ist vorteilhaft, da die Reinheit der erhaltenen Rohprodukte häufig besser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

**Variante C: Natrium[cis-,trans-dichloro-(bisacetylacetonato)]iridat(III)  
als Iridium-Edukt**

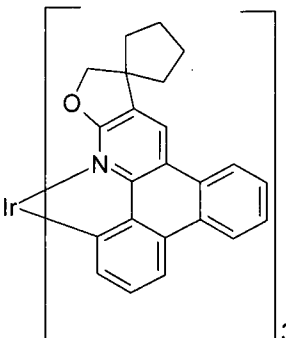
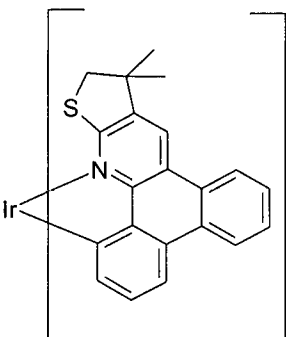
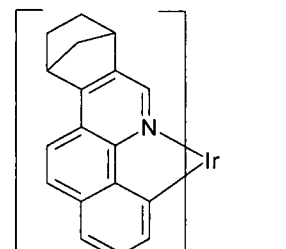
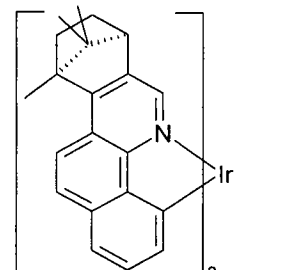
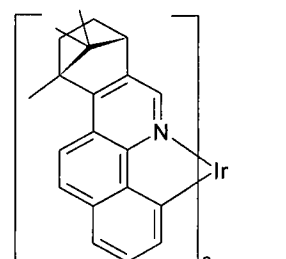
Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium[cis-,trans-dichloro-(bisacetyl-  
acetonato)]iridat(III) [876296-21-8] und 60 mmol das Liganden in 50 ml  
Ethylen-, Propylen- oder Diethylenglykol wird unter einem leichten Argon-  
strom für die angegebene Zeit unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach  
Erkalten auf 60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

Bsp.	Ligand	Ir-Komplex Diastereomer	Variante Reaktions- medium Reaktions- temperatur Reaktions- zeit Susp.mittel Extraktions- mittel	Ausbeute %
Ir(L1) <sub>3</sub>	L1		A --- 270°C 48 h Aceton o-Xylol	35
Ir(L2) <sub>3</sub>	L2	Ir(L2) <sub>3</sub>	wie Ir(L1) <sub>3</sub>	12
Ir(L8) <sub>3</sub>	L8		A --- 260°C 48 h Ethanol o-Xylol	34

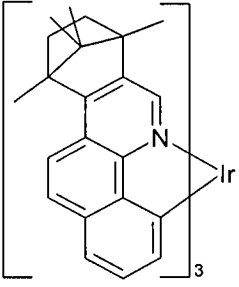
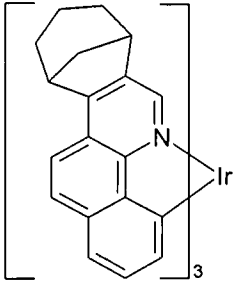
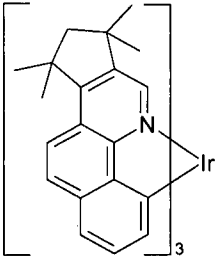
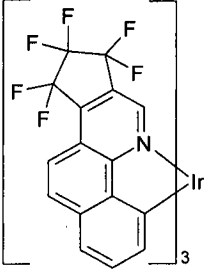
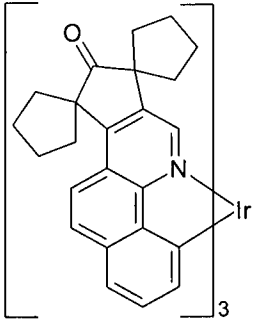
5	$\text{Ir}(\text{L9})_3$	L9		A --- 290°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	14
	$\text{Ir}(\text{L10})_3$	L10	$\text{Ir}(\text{L10})_3$	wie $\text{Ir}(\text{L9})_3$	32
10	$\text{Ir}(\text{L16})_3$	L16		C --- 320°C 48 h Ethanol o-Xylol	27
15					
20	$\text{Ir}(\text{L17})_3$	L17		A --- 300°C 36 h Ethanol o-Xylol	33
25	$\text{Ir}(\text{L18})_3$	L18		A --- 280°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	24
30					
35	$\text{Ir}(\text{L19})_3$	L19		A --- 290°C 60 h Ethylacetat o-Xylol	27

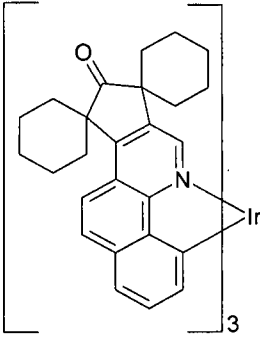
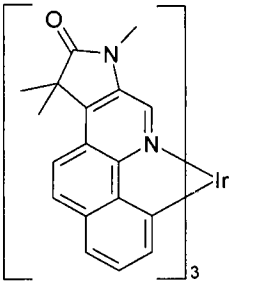
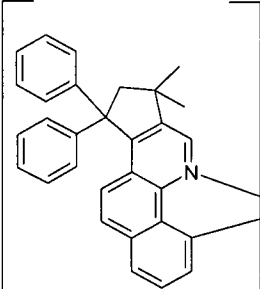
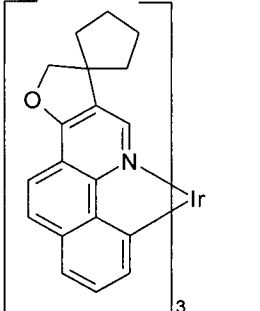
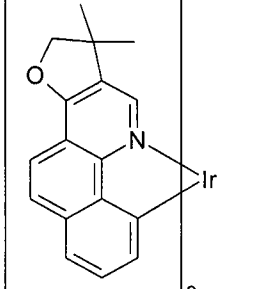
5	$\text{Ir}(\text{L25})_3$	L25		A --- 260°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	32
10	$\text{Ir}(\text{L26})_3$	L26		A --- 290°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	27
15	$\text{Ir}(\text{L27})_3$	L27		A --- 290°C 24 h Methanol o-Xylol	25
20	$\text{Ir}(\text{L28})_3$	L28		A --- 260°C 60 h Ethanol o-Xylol	27
30	$\text{Ir}(\text{L29})_3$	L29		C --- 280°C 60 h Ethanol o-Xylol	34
35					

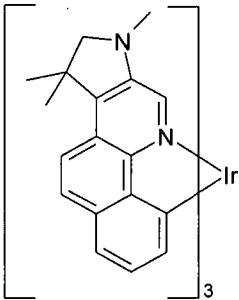
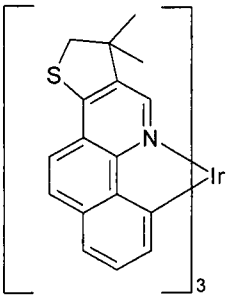
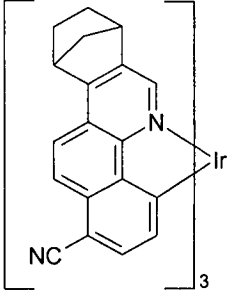
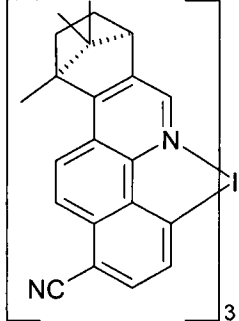
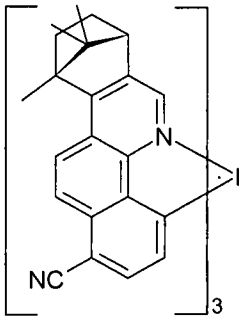
5

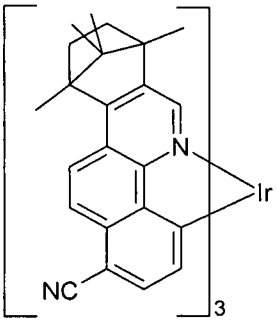
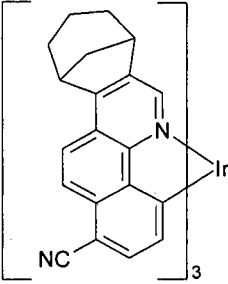
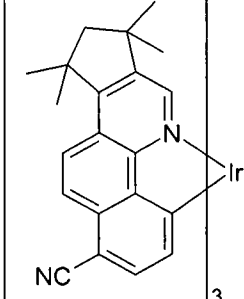
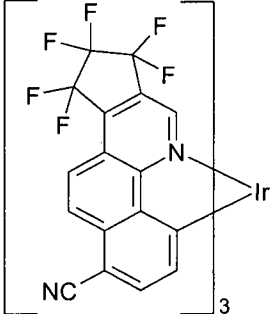
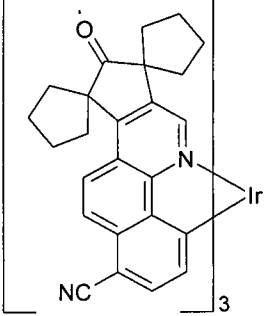
<p>Ir(L35)<sub>3</sub></p>	<p>L35</p>		<p>C --- 260°C 48 h Ethanol o-Xylol</p>	<p>20</p>
<p>Ir(L36)<sub>3</sub></p>	<p>L36</p>		<p>C --- 260°C 48 h Ethanol o-Xylol</p>	<p>23</p>
<p>Ir(L500)<sub>3</sub></p>	<p>L500</p>		<p>A --- 260°C 24 h Ethylacetat o-Xylol</p>	<p>24</p>
<p>Ir(L501)<sub>3</sub></p>	<p>L501</p>		<p>A --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol</p>	<p>33</p>
<p>Ir(L502)<sub>3</sub></p>	<p>L502</p>		<p>A --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol</p>	<p>22</p>

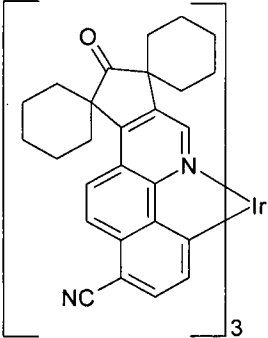
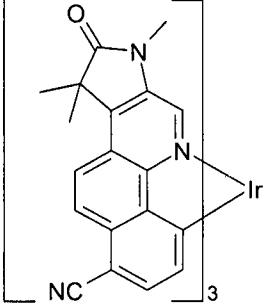
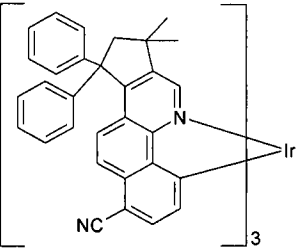
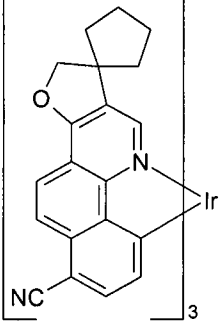
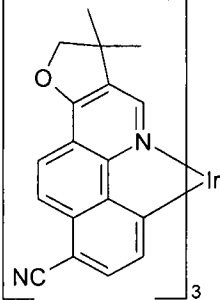
35

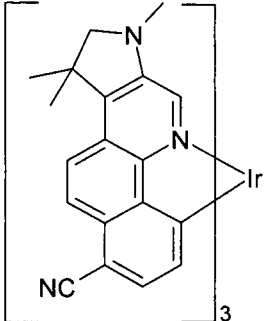
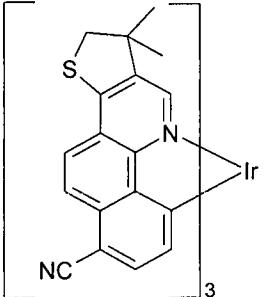
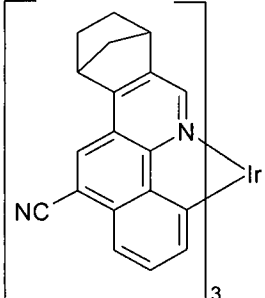
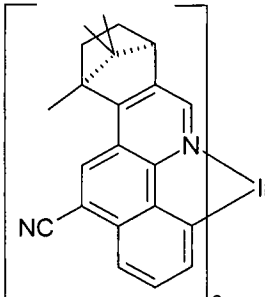
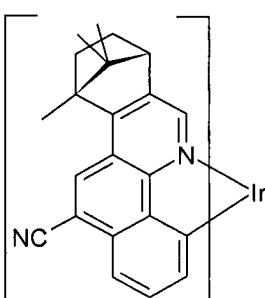
5	$\text{Ir}(\text{L503})_3$	L503		A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	27
10	$\text{Ir}(\text{L504})_3$	L504		A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	28
15	$\text{Ir}(\text{L505})_3$	L505		A --- 260°C 24 h Ethanol o-Xylol	28
20	$\text{Ir}(\text{L506})_3$	L506		A --- 300°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	12
25	$\text{Ir}(\text{L507})_3$	L507		B --- 300°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	9

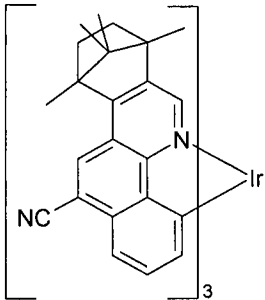
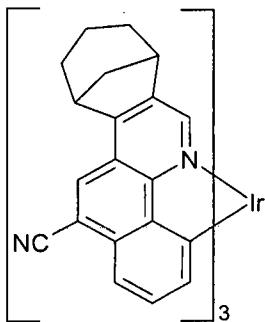
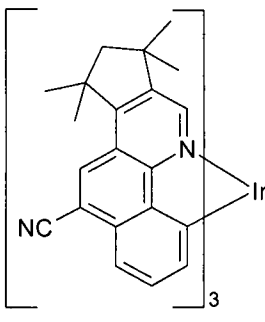
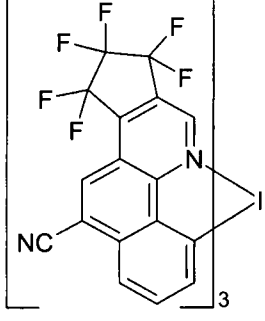
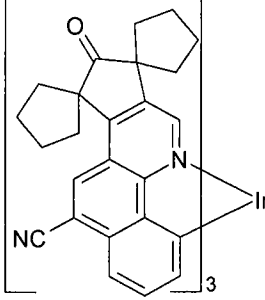
5	$\text{Ir}(\text{L508})_3$	L508		B --- 300°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	10
10	$\text{Ir}(\text{L509})_3$	L509		A --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	37
15	$\text{Ir}(\text{L510})_3$	L510		B --- 300°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	10
20	$\text{Ir}(\text{L511})_3$	L511		A --- 260°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	22
25	$\text{Ir}(\text{L512})_3$	L512		A --- 260°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	27
30					
35					

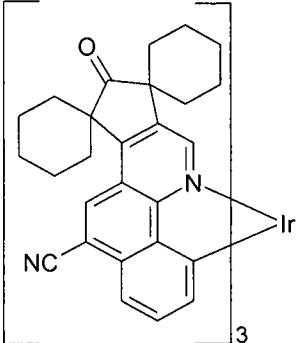
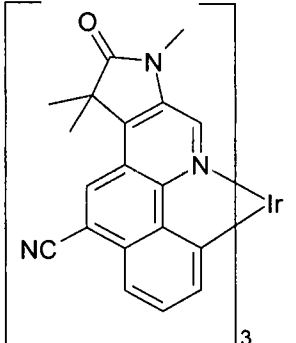
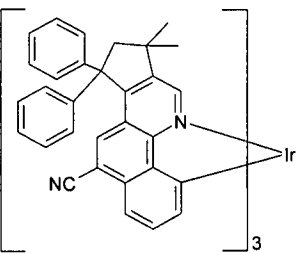
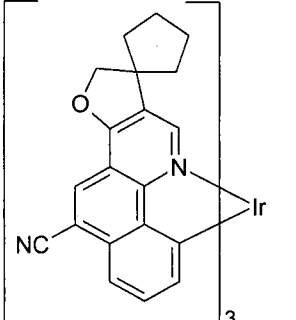
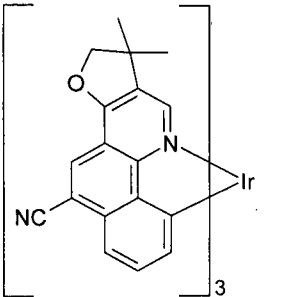
5	$\text{Ir}(\text{L513})_3$ L513		A --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	25
10	$\text{Ir}(\text{L514})_3$ L514		A --- 260°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	25
15	$\text{Ir}(\text{L515})_3$ L515		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	31
20	$\text{Ir}(\text{L516})_3$ L516		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	29
30	$\text{Ir}(\text{L517})_3$ L517		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	30
35				

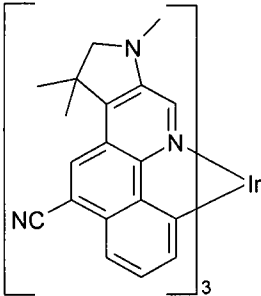
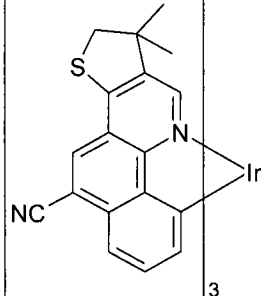
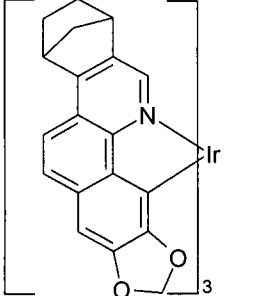
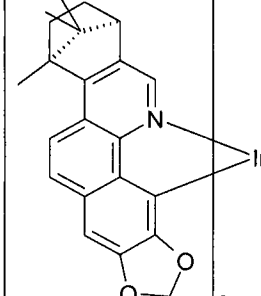
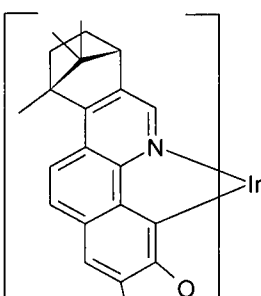
5	Ir(L518) <sub>3</sub>	L518		<p>C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol</p>	24
10	Ir(L519) <sub>3</sub>	L519		<p>C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol</p>	27
15	Ir(L520) <sub>3</sub>	L520		<p>C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol</p>	26
25	Ir(L521) <sub>3</sub>	L521		<p>C --- 280°C 36 h Ethylacetat o-Xylol</p>	12
30	Ir(L522) <sub>3</sub>	L522		<p>C --- 300°C 36 h Ethylacetat o-Xylol</p>	11
35					

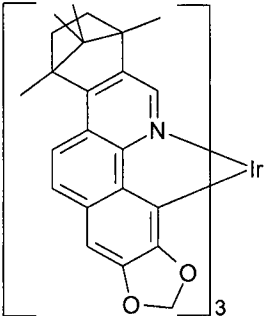
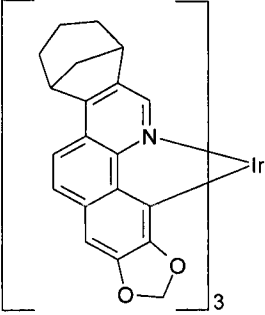
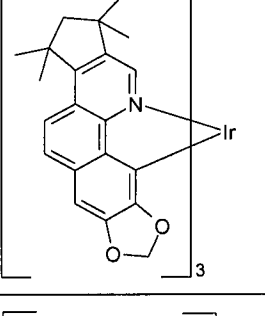
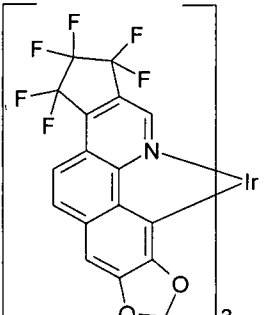
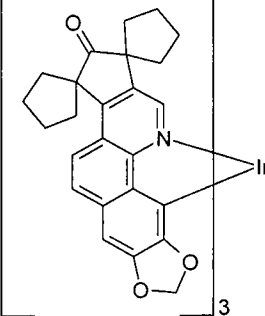
5	$\text{Ir}(\text{L523})_3$ L523		C --- 320°C 36 h Ethylacetat o-Xylol	8
10	$\text{Ir}(\text{L524})_3$ L524		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	23
15	$\text{Ir}(\text{L525})_3$ L525		C --- 300°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	11
20	$\text{Ir}(\text{L526})_3$ L526		C --- 300°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	22
30	$\text{Ir}(\text{L527})_3$ L527		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	27
35				

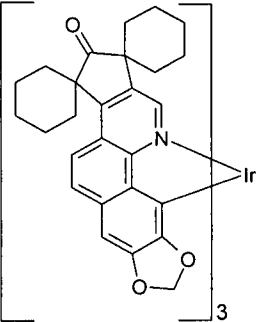
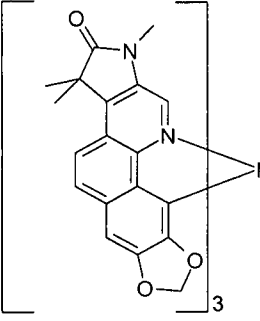
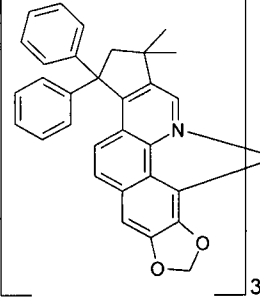
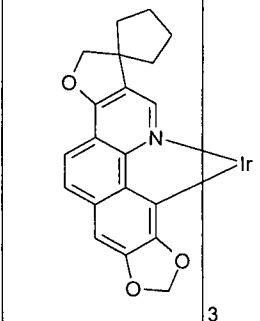
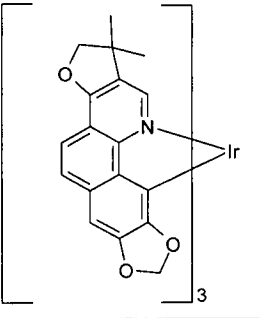
5	<p><math>\text{Ir}(\text{L528})_3</math></p> <p>L528</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>30</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L529})_3</math></p> <p>L529</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>26</p>
15	<p><math>\text{Ir}(\text{L530})_3</math></p> <p>L530</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>22</p>
20	<p><math>\text{Ir}(\text{L531})_3</math></p> <p>L531</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>27</p>
30	<p><math>\text{Ir}(\text{L532})_3</math></p> <p>L532</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>29</p>
35				

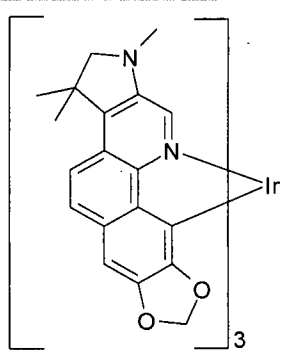
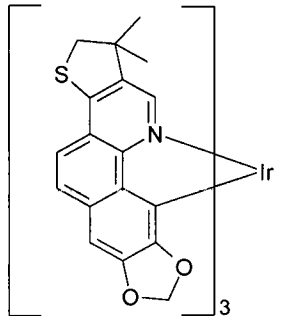
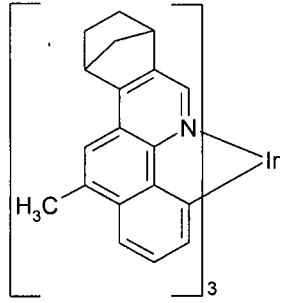
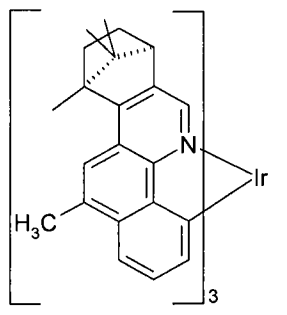
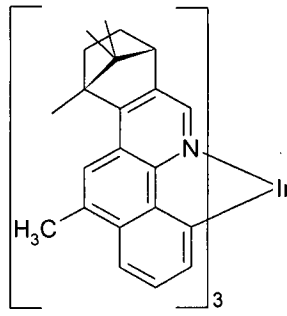
5	$\text{Ir}(\text{L533})_3$ L533		A --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	32
10	$\text{Ir}(\text{L534})_3$ L534		A --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	30
15	$\text{Ir}(\text{L535})_3$ L535		A --- 260°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	27
20	$\text{Ir}(\text{L536})_3$ L536		C --- 300°C 36 h Ethylacetat o-Xylol	15
30	$\text{Ir}(\text{L537})_3$ L537		B --- 300°C 36 h Ethylacetat o-Xylol	12
35				

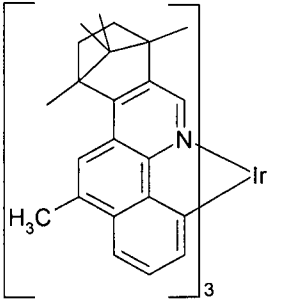
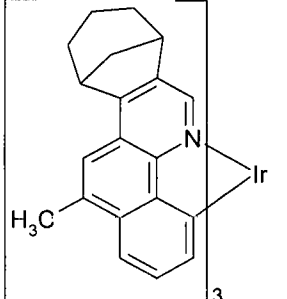
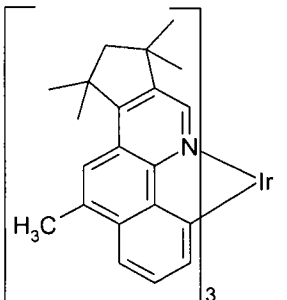
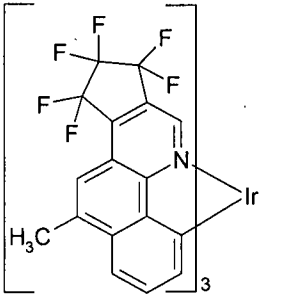
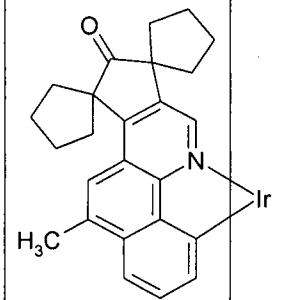
5	<p><math>\text{Ir}(\text{L538})_3</math></p> <p>L538</p>		<p>B</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>14</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L539})_3</math></p> <p>L539</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>27</p>
15	<p><math>\text{Ir}(\text{L540})_3</math></p> <p>L540</p>		<p>B</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>14</p>
20	<p><math>\text{Ir}(\text{L541})_3</math></p> <p>L541</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>22</p>
25	<p><math>\text{Ir}(\text{L542})_3</math></p> <p>L542</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>29</p>
30	35			

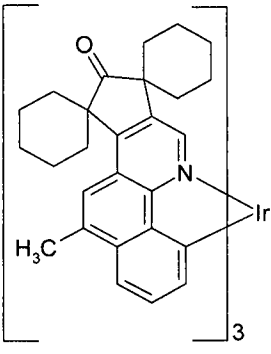
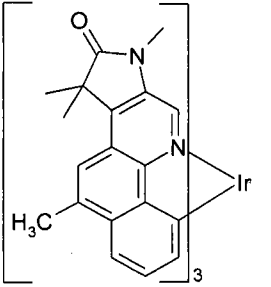
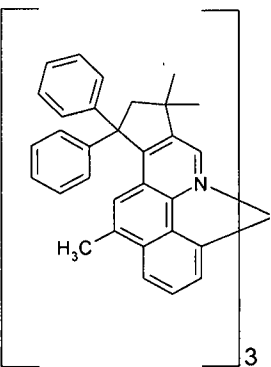
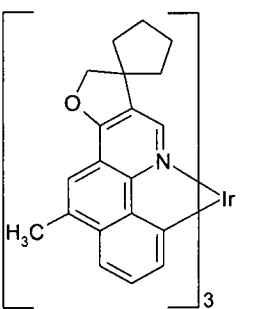
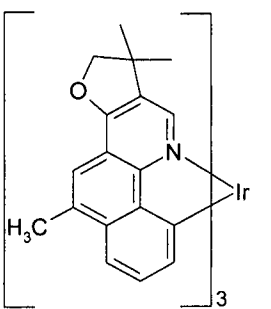
5	$\text{Ir}(\text{L543})_3$ L543		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	32
10	$\text{Ir}(\text{L544})_3$ L544		C --- 280°C 24 h Ethylacetat o-Xylol	34
15	$\text{Ir}(\text{L545})_3$ L545		A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	28
20	$\text{Ir}(\text{L546})_3$ L546		A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	26
30	$\text{Ir}(\text{L547})_3$ L547		A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	27
35				

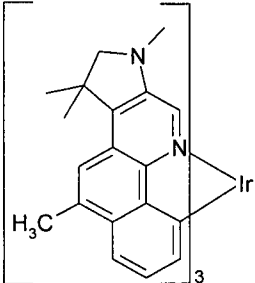
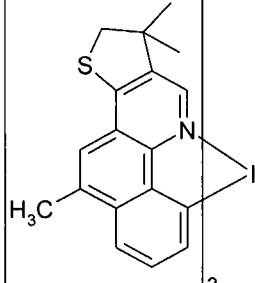
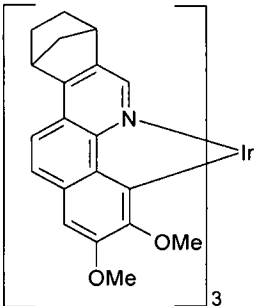
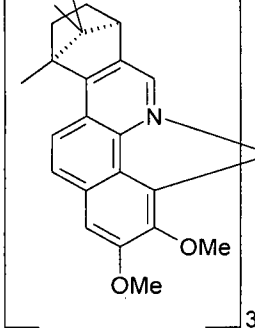
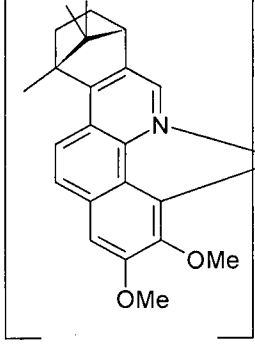
5	<p><math>\text{Ir}(\text{L548})_3</math></p> <p>L548</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>24</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L549})_3</math></p> <p>L549</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>26</p>
15	<p><math>\text{Ir}(\text{L550})_3</math></p> <p>L550</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>26</p>
20	<p><math>\text{Ir}(\text{L551})_3</math></p> <p>L551</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>12</p>
30	<p><math>\text{Ir}(\text{L552})_3</math></p> <p>L552</p>		<p>B</p> <p>---</p> <p>320°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>13</p>
35				

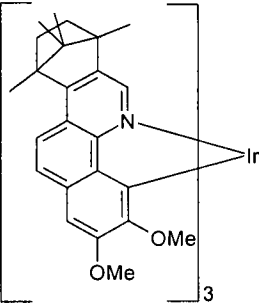
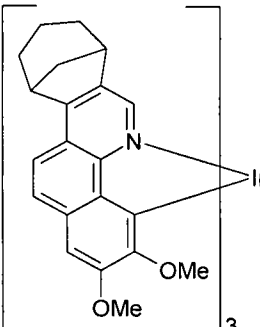
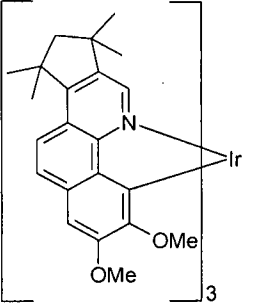
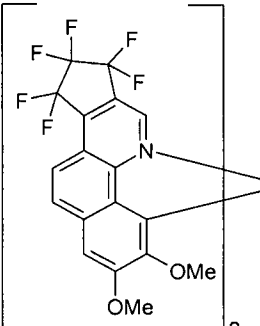
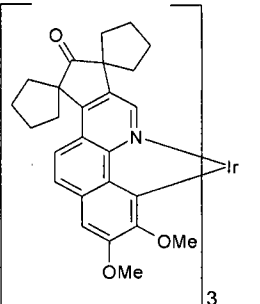
5	<p><math>\text{Ir}(\text{L553})_3</math></p> <p>L553</p>		<p>B</p> <p>---</p> <p>320°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>15</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L554})_3</math></p> <p>L554</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>18</p>
15	<p><math>\text{Ir}(\text{L555})_3</math></p> <p>L555</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>14</p>
25	<p><math>\text{Ir}(\text{L556})_3</math></p> <p>L556</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>18</p>
30	<p><math>\text{Ir}(\text{L557})_3</math></p> <p>L557</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>12</p>
35				

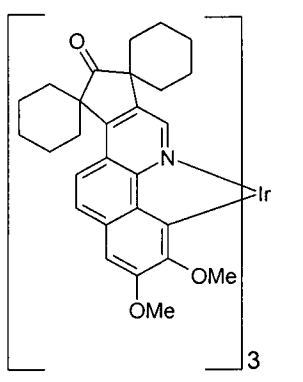
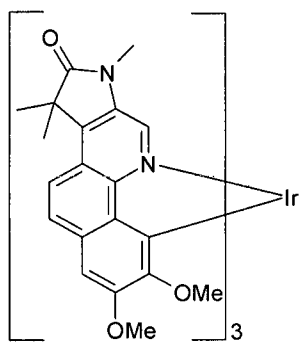
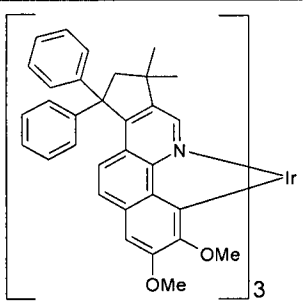
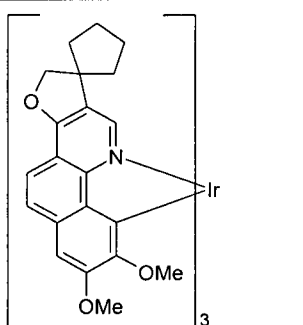
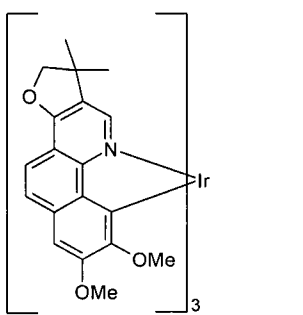
5	Ir(L558) <sub>3</sub>	L558		<p>A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	12
10	Ir(L559) <sub>3</sub>	L559		<p>A --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	11
15	Ir(L560) <sub>3</sub>	L560		<p>B --- 300°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	33
25	Ir(L561) <sub>3</sub>	L561		<p>B --- 300°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	30
30	Ir(L562) <sub>3</sub>	L562		<p>B --- 300°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	32
35					

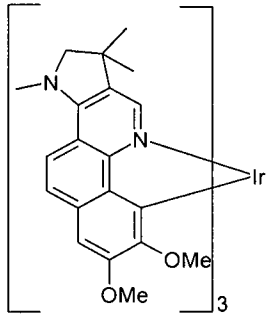
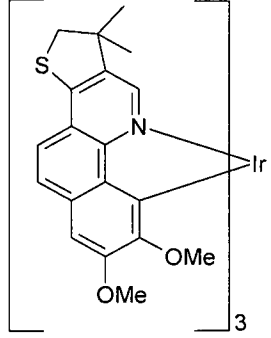
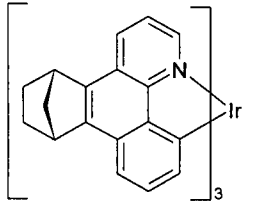
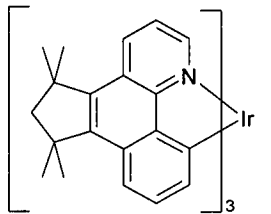
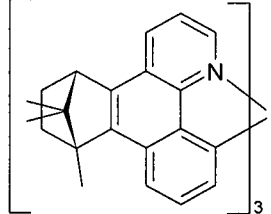
5	<p><math>\text{Ir}(\text{L563})_3</math></p> <p>L563</p>		<p>B</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>29</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L564})_3</math></p> <p>L564</p>		<p>B</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>34</p>
15	<p><math>\text{Ir}(\text{L565})_3</math></p> <p>L565</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>37</p>
20	<p><math>\text{Ir}(\text{L566})_3</math></p> <p>L566</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>300°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>18</p>
30	<p><math>\text{Ir}(\text{L567})_3</math></p> <p>L567</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>320°C</p> <p>48 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>15</p>
35				

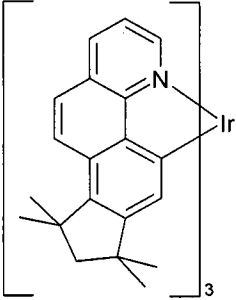
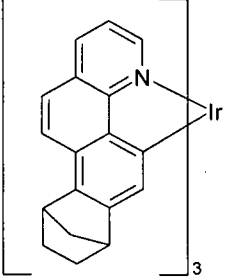
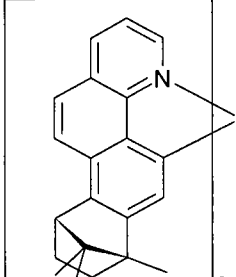
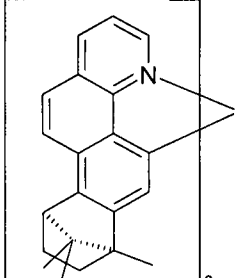
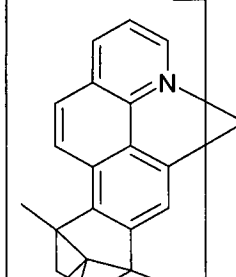
5	$\text{Ir}(\text{L568})_3$	L568		<p>C</p> <p>---</p> <p>320°C</p> <p>48 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	12
10	$\text{Ir}(\text{L569})_3$	L569		<p>A</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	19
15	$\text{Ir}(\text{L570})_3$	L570		<p>C</p> <p>---</p> <p>340°C</p> <p>36 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	14
20	$\text{Ir}(\text{L571})_3$	L571		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>48 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	33
25	$\text{Ir}(\text{L572})_3$	L572		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	35

5	<p><math>\text{Ir}(\text{L573})_3</math></p> <p>L573</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>38</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L574})_3</math></p> <p>L574</p>		<p>A</p> <p>---</p> <p>260°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethylacetat</p> <p>o-Xylol</p>	<p>36</p>
15	<p><math>\text{Ir}(\text{L575})_3</math></p> <p>L575</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>19</p>
20	<p><math>\text{Ir}(\text{L576})_3</math></p> <p>L576</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>21</p>
30	<p><math>\text{Ir}(\text{L577})_3</math></p> <p>L577</p>		<p>C</p> <p>---</p> <p>280°C</p> <p>24 h</p> <p>Ethanol</p> <p>o-Xylol</p>	<p>20</p>
35				

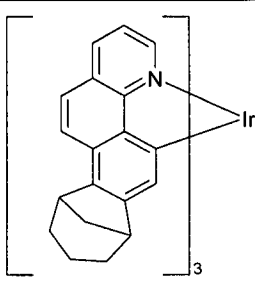
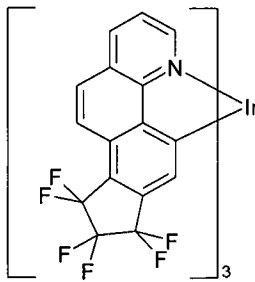
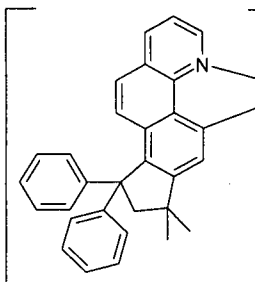
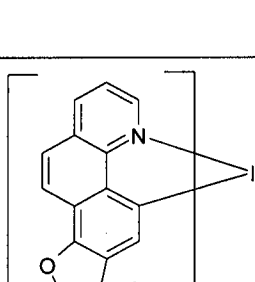
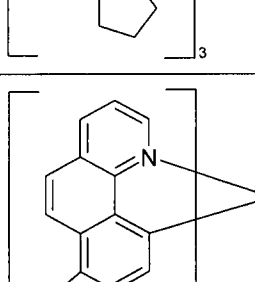
5	$\text{Ir}(\text{L578})_3$ L578		C --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	21
10	$\text{Ir}(\text{L579})_3$ L579		C --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	16
15	$\text{Ir}(\text{L580})_3$ L580		B --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol	21
20	$\text{Ir}(\text{L581})_3$ L581		B --- 300°C 48 h Ethylacetat o-Xylol	8
30	$\text{Ir}(\text{L582})_3$ L582		C --- 320°C 48 h Ethanol o-Xylol	6
35				

5	Ir(L583) <sub>3</sub>	L583		<p>C --- 320°C 48 h Ethanol o-Xylol</p>	5
10	Ir(L584) <sub>3</sub>	L584		<p>C --- 280°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	9
15	Ir(L585) <sub>3</sub>	L585		<p>C --- 320°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	11
20	Ir(L586) <sub>3</sub>	L586		<p>A --- 260°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	9
25	Ir(L587) <sub>3</sub>	L587		<p>A --- 260°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	12
30					
35					

5	Ir(L588) <sub>3</sub>	L588		<p>A --- 260°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	11
10	Ir(L589) <sub>3</sub>	L589		<p>A --- 260°C 24 h Ethanol o-Xylol</p>	12
15	Ir(L1000) <sub>3</sub>	L1000		<p>C --- 280°C 24 h Aceton o-Xylol</p>	27
20	Ir(L1001) <sub>3</sub>	L1001		<p>C --- 280°C 24 h Aceton o-Xylol</p>	25
25	Ir(L1002) <sub>3</sub>	L1002		<p>C --- 280°C 24 h Aceton o-Xylol</p>	29

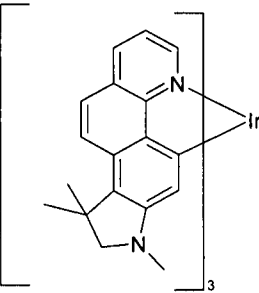
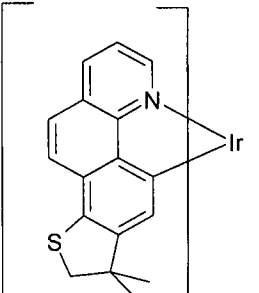
5	$\text{Ir}(\text{L1500})_3$ L1500		A - 260°C 24h Ethylacetat Mesitylen	38
10	$\text{Ir}(\text{L1501})_3$ L1501		A - 280°C 24h Ethylacetat Mesitylen	35
15	$\text{Ir}(\text{L1502})_3$ L1502		A - 280°C 24h Ethylacetat Mesitylen	36
20	$\text{Ir}(\text{L1503})_3$ L1503		A - 280°C 24 h Ethylacetat Mesitylen	32
30	$\text{Ir}(\text{L1504})_3$ L1504		A - 280°C 24 h Ethylacetat Mesitylen	34

- 114 -

5	$\text{Ir}(\text{L1505})_3$	L1505		A - 280°C 24 h Ethylacetat Mesitylen	31
10	$\text{Ir}(\text{L1506})_3$	L1506		A - 300°C 48 h Ethylacetat Mesitylen	17
15	$\text{Ir}(\text{L1507})_3$	L1507		A - 320°C 36 h Ethylacetat Mesitylen	12
20	$\text{Ir}(\text{L1508})_3$	L1508		A - 260°C 24 h Ethanol Mesitylen	29
25	$\text{Ir}(\text{L1509})_3$	L1509		A - 260°C 24 h Ethanol Mesitylen	33

35

- 115 -

5 Ir(L1510) <sub>3</sub>	L1510		A - 260°C 24 h Ethanol Mesitylen	31
10 Ir(L1512) <sub>3</sub>	L1511		A - 260°C 24 h Ethanol Mesitylen	36

## 2) Heteroleptische Iridium-Komplexe:

### Variante A:

#### Schritt 1:

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

35

**Schritt 2:**

Das so erhaltene rohe Chloro-Dimer der Formel  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$  wird in einem Gemisch aus 75 ml 2-Ethoxyethanol und 25 ml Wasser suspendiert, mit 13 mmol des Coliganden CL bzw. der Coliganden-Verbindung CL und 15 mmol Natriumcarbonat versetzt. Nach 20 h unter Rückfluss gibt man weitere 75 ml Wasser tropfenweise zu, saugt nach Erkalten vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 50 ml Wasser und dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet diesen im Vakuum. Der trockene Feststoff wird in einem kontinuierlichen Heißextraktor auf einem 3-5 cm hohen Alox-Bett (Alox, basisch Aktivitätsstufe 1) platziert und dann mit dem angegebenen Extraktionsmittel (Vorlagemenge ca. 500 ml, das Extraktionsmittel wird so gewählt, dass der Komplex darin in der Hitze gut und in der Kälte schlecht löslich ist; geeignete Extraktionsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole, Mesitylen, Naphthalin, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird das Extraktionsmittel im Vakuum auf ca. 100 ml eingeeengt. Metallkomplexe, die im Extraktionsmittel eine zu gute Löslichkeit aufweisen, werden durch Zutropfen von 200 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Der Feststoff der so erhaltenen Suspensionen wird abgesaugt, einmal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wird die Reinheit des Metallkomplexes mittels NMR und/oder HPLC bestimmt. Liegt die Reinheit unter 99.5 % wird der Heißextraktionsschritt wiederholt. Ist eine Reinheit von 99.5 - 99.9 % erreicht, wird der Metallkomplex getempert oder sublimiert. Neben dem Heißextraktionsverfahren zur Reinigung kann die Reinigung auch chromatographisch an Kieselgel oder Alox erfolgen. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum ( $p$  ca.  $10^{-6}$  mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum ( $p$  ca.  $10^{-6}$  mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

5

10

15

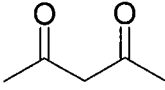
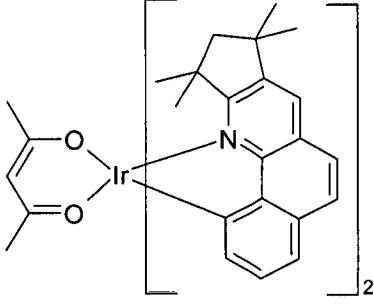
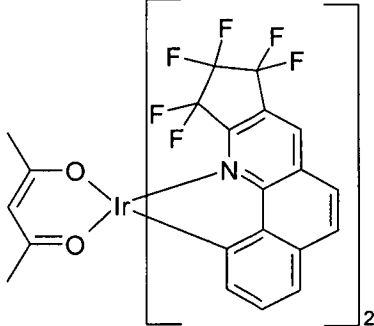
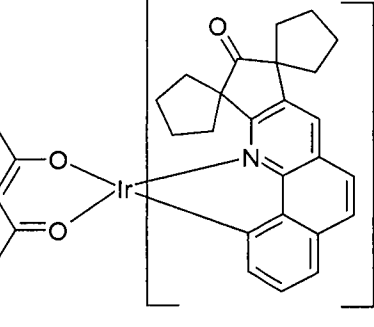
20

25

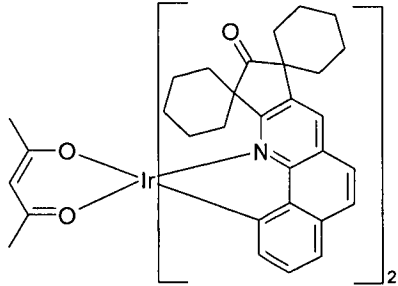
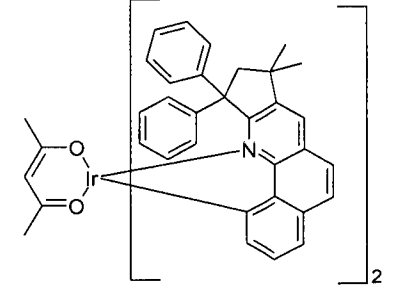
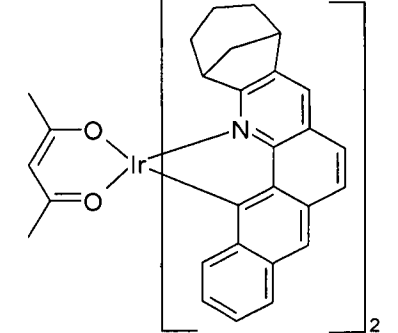
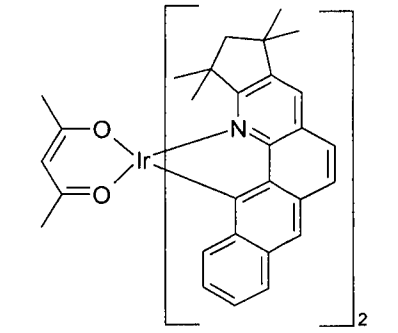
30

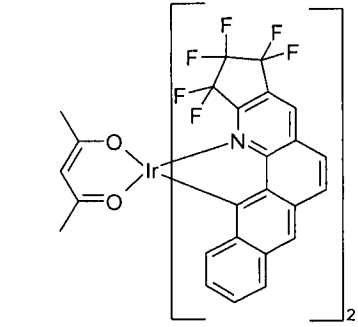
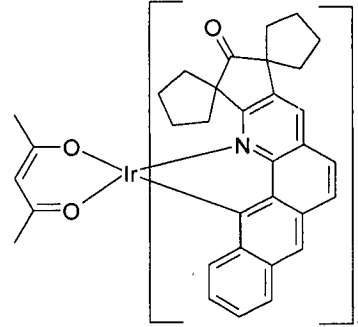
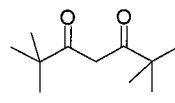
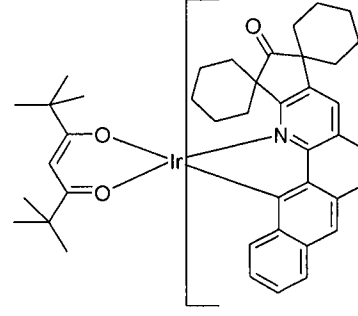
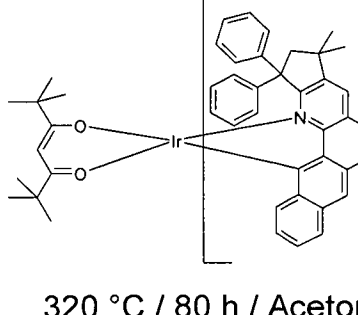
35

- 117 -

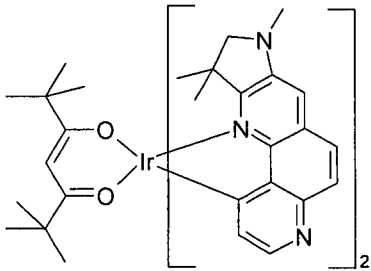
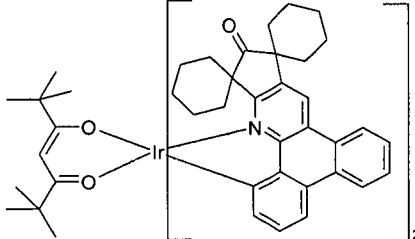
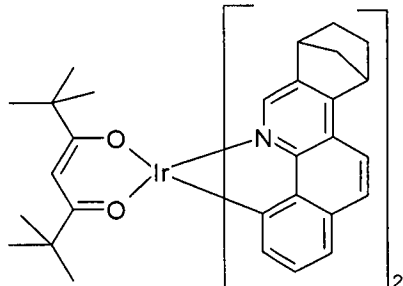
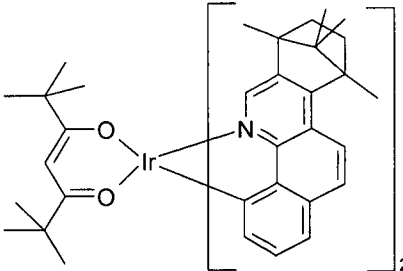
Bsp.	Li- gand L	Co- Ligand CL	Ir-Komplex Schritt 1: Reaktionstemp. / Reaktionszeit / Suspensionsmittel Schritt 2: Extraktionsmittel	Aus- beute
5  10  Ir(L3) <sub>2</sub> (CL1)	L3	 123-54-6 CL1	 260 °C / 60 h / Aceton Xylol	28 %
15  20  Ir(L4) <sub>2</sub> (CL1)	L4	CL1	 280 °C / 80 h / Aceton Xylol	25 %
25  30  Ir(L5) <sub>2</sub> (CL1)	L5	CL1	 280 °C / 60 h / Ethylacetat Xylol	16 %

35

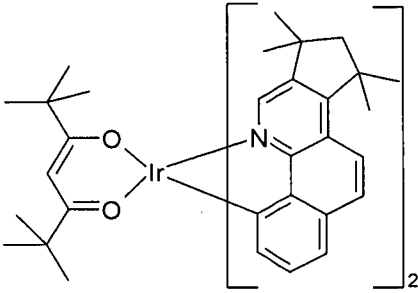
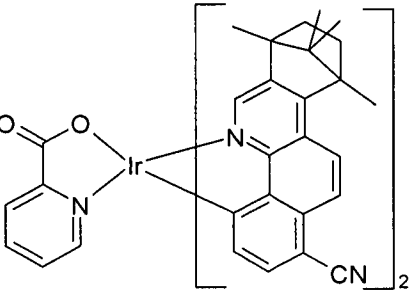
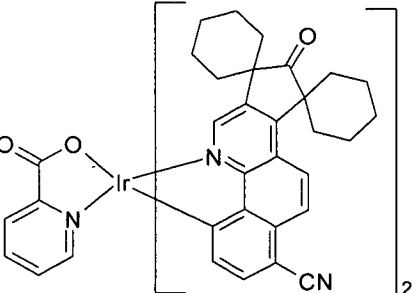
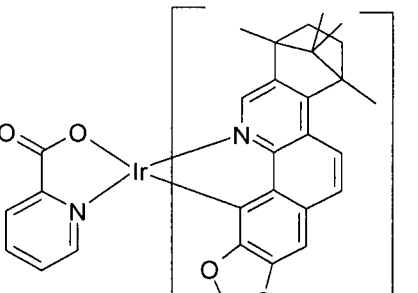
5	$\text{Ir}(\text{L6})_2(\text{CL1})$	L6	CL1	 <p>260 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	15 %
10	$\text{Ir}(\text{L7})_2(\text{CL1})$	L7	CL1	 <p>300 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	16 %
20	$\text{Ir}(\text{L10})_2(\text{CL1})$	L10	CL1	 <p>280 °C / 80 h / Ethylacetat Xylol</p>	15 %
30	$\text{Ir}(\text{L11})_2(\text{CL1})$	L11	CL1	 <p>260 °C / 80 h / Ethylacetat Xylol</p>	16 %
35					

5	Ir(L12) <sub>2</sub> (CL1)	L12	CL1	 <p>280 °C / 60 h / Aceton Xylol</p>	25 %
10 15	Ir(L13) <sub>2</sub> (CL1)	L13	CL1	 <p>0 °C / 90 h / Aceton Xylol</p>	16 %
20 25	Ir(L14) <sub>2</sub> (CL2)	L14	 <p>1118-71-4 CL2</p>	 <p>300 °C / 90 h / Ethylacetat Xylol</p>	19 %
30 35	Ir(L15) <sub>2</sub> (CL2)	L15	CL2	 <p>320 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	14 %

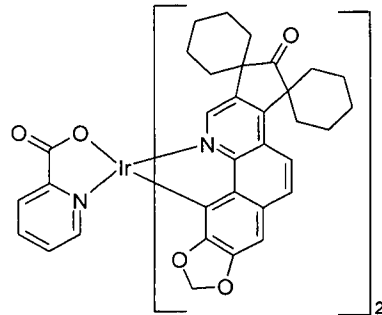
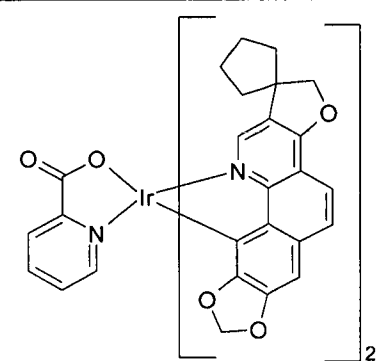
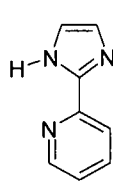
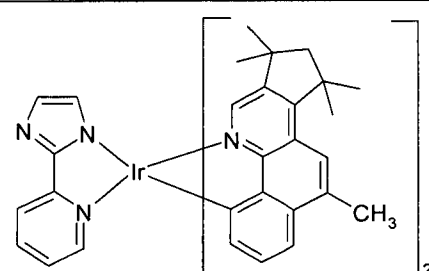
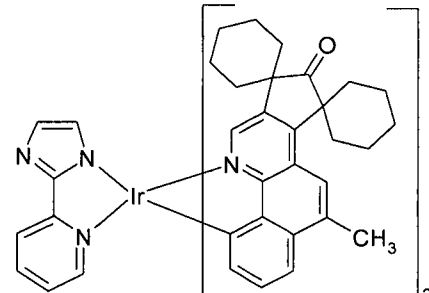
5

<p><math>\text{Ir}(\text{L26})_2(\text{CL2})</math></p>	<p>L26</p>	<p>CL2</p>	 <p>280 °C / 60 h / Aceton Xylol</p>	<p>30 %</p>
<p><math>\text{Ir}(\text{L33})_2(\text{CL2})</math></p>	<p>L33</p>	<p>CL2</p>	 <p>280 °C / 60 h / Aceton Xylol</p>	<p>14 %</p>
<p><math>\text{Ir}(\text{L500})_2(\text{CL2})</math></p>	<p>L500</p>	<p>CL2</p>	 <p>280 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	<p>60 %</p>
<p><math>\text{Ir}(\text{L503})_2(\text{CL2})</math></p>	<p>L503</p>	<p>CL2</p>	 <p>280 °C / 60 h / Aceton Xylol</p>	<p>54 %</p>

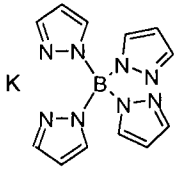
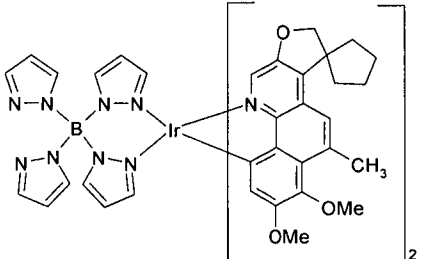
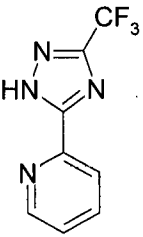
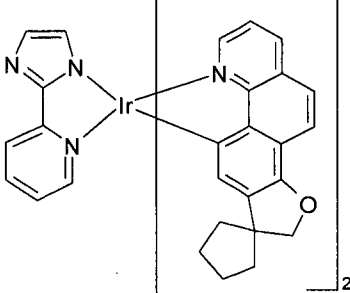
35

5	<p><math>\text{Ir}(\text{L505})_2(\text{CL2})</math></p> <p>L505</p> <p>CL2</p>		<p>280 °C / 60 h / Aceton Xylol</p>	<p>60 %</p>
10	<p><math>\text{Ir}(\text{L518})_2(\text{CL3})</math></p> <p>L518</p> <p>98-98-6 CL3</p>		<p>280 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	<p>27 %</p>
20	<p><math>\text{Ir}(\text{L523})_2(\text{CL3})</math></p> <p>L523</p> <p>CL3</p>		<p>280 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	<p>22 %</p>
30	<p><math>\text{Ir}(\text{L548})_2(\text{CL3})</math></p> <p>L548</p> <p>CL3</p>		<p>280 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	<p>27 %</p>
35				

- 122 -

5	$\text{Ir}(\text{L553})_2(\text{CL3})$	L553	CL3	 <p>280 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	24 %
10	$\text{Ir}(\text{L556})_2(\text{CL3})$	L556	CL3	 <p>280 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	29 %
20	$\text{Ir}(\text{L565})_2(\text{CL4})$	L565	 18653-75- 3 CL4	 <p>260 °C / 60 h / Aceton Xylol</p>	44 %
25	$\text{Ir}(\text{L568})_2(\text{CL4})$	L568	CL4	 <p>260 °C / 80 h / Aceton Xylol</p>	44 %
30					
35					

- 123 -

5	$\text{Ir}(\text{L586})_2(\text{CL5})$	L586  14782-58-2 CL5	  260 °C / 80 h / Aceton Xylol	50 %
10	$\text{Ir}(\text{L1508})_2(\text{CL7})$	L1508  219508-27-7 CL6	  280 °C / 80 h / Aceton Xylol	47 %

**Variante B:****Schritt 1:**

20 Siehe Variante A, Schritt 1.

**Schritt 2:**

Das rohe Chloro-Dimer der Formel  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$  wird in 200 ml THF suspendiert, die Suspension wird mit 20 mmol des Coliganden CL, 20 mmol Silber(I)trifluoracetat und 30 mmol Kaliumcarbonat versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml eines Gemischs aus Ethanol und konz. Ammoniak-Lösung (1:1, vv) aufgenommen. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 50 ml eines Gemischs aus Ethanol und konz. Ammoniak-Lösung (1:1, vv) und zweimal mit je 50 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Heißextraktion und Sublimation wie in Variante A.

25

30

35

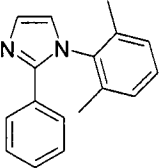
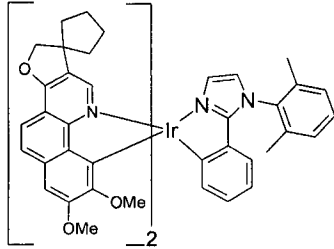
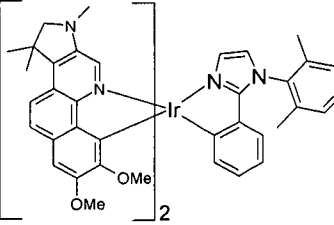


**Variante C:****Schritt 1:**

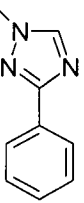
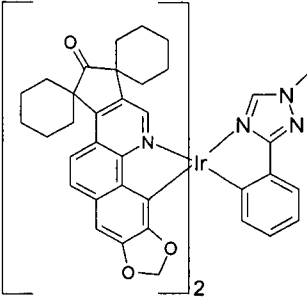
Siehe Variante A, Schritt 1.

**Schritt 2:**

5 Das rohe Chloro-Dimer der Formel  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$  wird in 1000 ml Dichlor-  
methan und 150 ml Ethanol suspendiert, die Suspension wird mit 20 mmol  
Silber(I)-trifluormethansulfonat versetzt und 24 h bei Raumtemperatur ge-  
rührt. Man saugt vom ausgefallen Feststoff (AgCl) über eine kurzes Celite-  
Bett ab und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Der so erhaltene  
10 Feststoff wird in 100 ml Ethylenglykol aufgenommen, mit 20 mmol des Co-  
liganden CL versetzt und dann 30 h bei 130 °C gerührt. Nach Erkalten  
saugt man vom Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 50 ml Ethanol  
und trocknet im Vakuum. Heißextraktion und Sublimation wie in Variante  
A.

Bsp.	Li- gand L	Co- Ligand CL	Ir-Komplex Schritt 1: Reaktionstemp. / Reaktionszeit / Suspensionsmittel Schritt 2: Extraktionsmittel	Aus- beute
Ir(L586) <sub>2</sub> (CL1 1)	L586	 914306- 48-2 CL11	 290 °C / 80 h / Aceton Xylol	46 %
Ir(L588) <sub>2</sub> (CL1 1)	L588	CL11	 290 °C / 80 h / Aceton Xylol	39 %

- 126 -

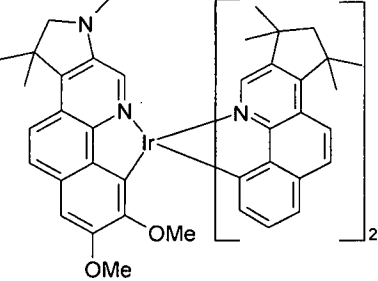
5 $\text{Ir}(\text{L553})_2(\text{CL1 2})$	L553	 39696-58-7 CL12	 300 °C / 80 h / Aceton Xylol	44 %
---	------	---	---	------

10

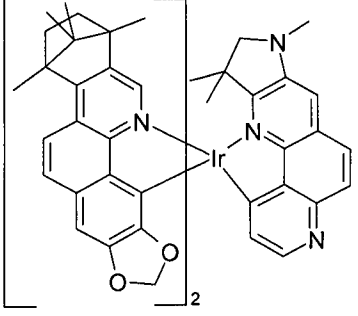
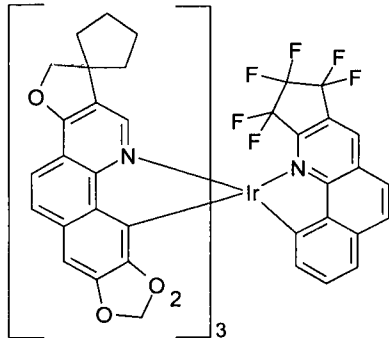
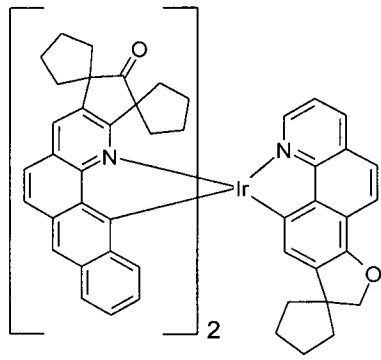
**Variante E:**

Ein Gemisch aus 10 mmol des Ir-Komplexes  $\text{Ir}(\text{L})_2(\text{CL1}$  oder  $\text{CL2})$ , 20 mmol des Liganden  $\text{L}'$  und ein glasummantelter Magnetrührkern werden unter Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) in eine 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Weitere Aufarbeitung, Reinigung und Sublimation wie unter 1) Homoleptische tris-faciale Iridium-Komplexe beschrieben.

15

20 Bsp.	Ir-Komplex $\text{Ir}(\text{L})_2(\text{CL})$	Li- gand $\text{L}'$	<b>Ir-Komplex</b> <b>Schritt 1:</b> <b>Reaktionstemp. /</b> <b>Reaktionszeit /</b> <b>Suspensionsmittel</b> <b>Schritt 2:</b> <b>Extraktionsmittel</b>	Aus- beute
25 30 35 $\text{Ir}(\text{L505})_2(\text{L588})$	$\text{Ir}(\text{L505})_2(\text{CL 2})$	L588	 280 °C / 80 h / DCM Mesitylen	39 %

- 127 -

5	$\text{Ir}(\text{L548})_2(\text{L26})$	$\text{Ir}(\text{L548})_2(\text{CL}3)$	L26	 <p>300 °C / 70 h / DCM Mesitylen</p>	43 %
10	$\text{Ir}(\text{L556})_2(\text{L4})$	$\text{Ir}(\text{L556})_2(\text{CL}3)$	L4	 <p>300 °C / 70 h / DCM Mesitylen</p>	44 %
20	$\text{Ir}(\text{L13})_2(\text{L1508})$	$\text{Ir}(\text{L13})_2(\text{CL1})$	L1508	 <p>305 °C / 70 h / DCM Mesitylen</p>	36 %

30

**E: Derivatisierung der Metallkomplexe****1) Halogenierung der Iridium-Komplexe:**

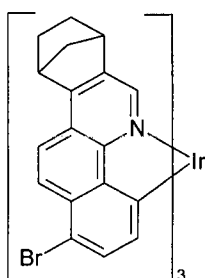
Eine Lösung bzw. Suspension von 10 mmol eines Komplexes, der in para-Position zum Iridium  $A \times$  C-H-Gruppen (mit  $A = 1, 2$  oder  $3$ ) trägt, in 3000 ml Dichlormethan wird unter Licht- und Luftausschluss bei 30 °C mit

35

- 128 -

A x 11 mmol N-Halogensuccinimid (Halogen: Cl, Br, I) versetzt und 20 h gerührt. In DCM schlecht lösliche Komplexe können auch in anderen Lösungsmitteln (TCE, THF, DMF, etc.) und bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml MeOH ausgekocht, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

### Synthese von Ir(L500-Br)<sub>3</sub>:



Eine bei 30 °C gerührte Suspension von 11.3 g (10 mmol) Ir(L500)<sub>3</sub> in 3000 ml DCM wird auf ein Mal mit 5.9 g (33 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und 20 h gerührt. Nach Entfernen von ca. 2900 ml des DCMs im Vakuum wird die gelbe Suspension mit 100 ml Methanol versetzt, der Feststoff abgesaugt, dreimal mit ca. 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 13.8 g (9.5 mmol) 95 %; Reinheit: ca. 99.6 %ig nach NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Komplex	Bromierter Komplex	Ausbeute
Ir(L8-Br) <sub>3</sub>	 Ir(L8) <sub>3</sub>	 Ir(L8-Br) <sub>3</sub>	93 %



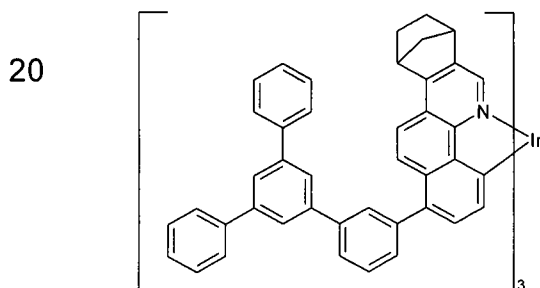
- 130 -

ca. 300 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktio-  
nierten Sublimation durchgeführt wird.

### Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

5 Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 40 – 80 mmol  
der Boronsäure bzw. des Boronsäureesters und 60 - 100 mmol der Base  
(Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.  
jeweils wasserfrei) und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml -  
10 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen,  
Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolyl-  
phosphin und mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 1 - 24 h unter  
Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-tert-butyl-  
phosphin, Di-tert-butylphosphin, S-Phos, Xanthphos, etc. eingesetzt  
werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Verhältnis Phosphin  
: Palladium 2:1 bis 1.2 : 1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im  
15 Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol,  
Dichlormethan, Ethylacetat, etc. ) auf und reinigt wie unter A beschrieben.

### Synthese von Ir(L2000)<sub>3</sub>:

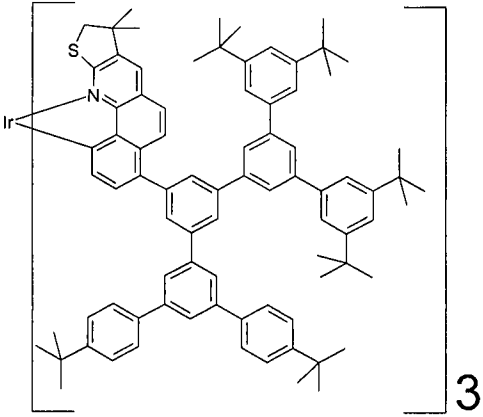
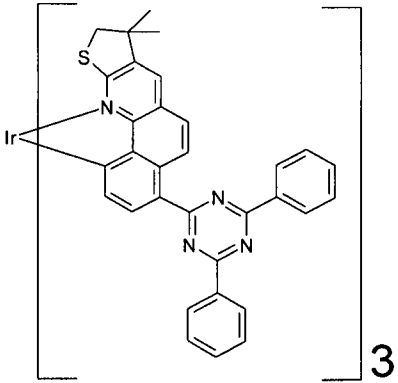
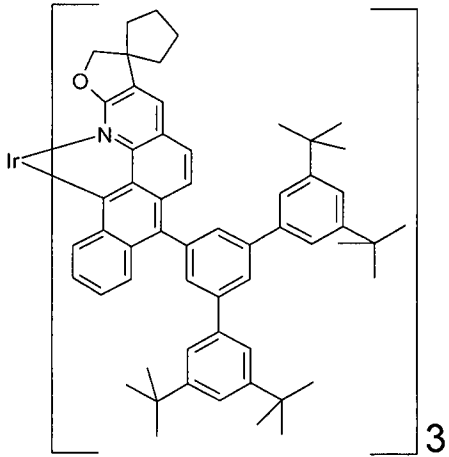


### Variante B:

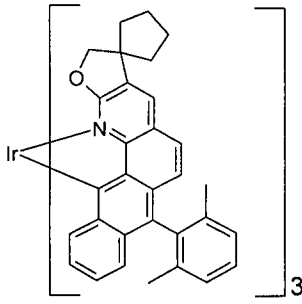
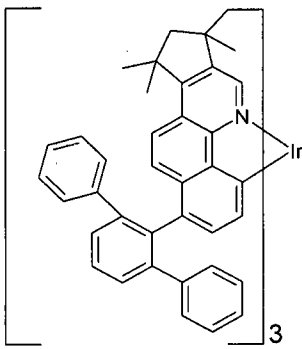
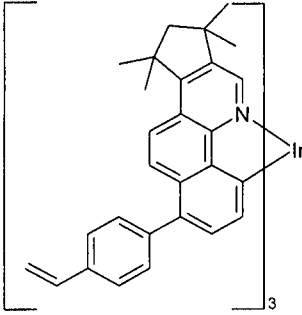
Einsatz von 11.6 g (10 mmol) Ir(L500-Br)<sub>3</sub> und 14.0 g (40 mmol) Quater-  
phenylboronsäure [1233200-59-3], Caesiumcarbonat, Tri-ortho-tolyl-  
phosphin, NMP, 180 °C, 2 h . Ausbeute: 12.7 g (6.9 mmol) 69 %; Reinheit:  
30 ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

35

Bsp.	Produkt Variante	Ausbeute
<p>5</p> <p>Ir(L2001)<sub>3</sub></p> <p>10</p>	 <p>Ir(L8-Br)<sub>3</sub> + [952583-08-3] B, wie Ir(L2000)<sub>3</sub></p>	<p>57 %</p>
<p>15</p> <p>Ir(L2002)<sub>3</sub></p> <p>20</p>	 <p>Ir(L8-Br)<sub>3</sub> + [1251825-65-6] A</p>	<p>55 %</p>
<p>25</p> <p>Ir(L2003)<sub>3</sub></p> <p>30</p> <p>35</p>	 <p>Ir(16-Br)<sub>3</sub> + [1071924-15-6] B, wie Ir(L2000)<sub>3</sub></p>	<p>46 %</p>

- 132 -

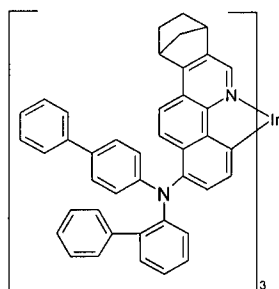
5	 <p>Ir(L2004)<sub>3</sub></p> <p>Ir(L16-Br)<sub>3</sub> + [100379-00-8] B, wie Ir(L2000)<sub>3</sub>, Dioxan statt NMP</p>	52 %
10 15	 <p>Ir(L2005)<sub>3</sub></p> <p>Ir(L505-Br)<sub>3</sub> + [1065663-52-6] B, wie Ir(L2000)<sub>3</sub></p>	23 %
20 25	 <p>Ir(L2006)<sub>3</sub></p> <p>Ir(L505-Br)<sub>3</sub> + [2156-04-9] B, wie Ir(L2000)<sub>3</sub>, DMAC statt NMP</p>	25 %

### 3) Buchwald-Kupplung an den Iridium-Komplexen:

Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexe, 40 mmol des Diaryl-amins oder Carbazols, 45 mmol Natrium-tert-butylat bei den Aminen bzw. 80 mmol Trikaliumphosphat (wasserfrei) bei Carbazolen, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 - 500 ml o-Xylol oder Mesitylen wird mit 0.4 mmol Tri-tert-butylphosphin und dann mit 0.3 mmol Palladium(II)acetat versetzt und unter gutem Rühren 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die wässrige Phase ab, wäscht zweimal mit 200 ml

- 133 -

Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit o-Xylol oder Mesitylen nach, entfernt das Lösungsmittel fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 100 ml EtOH und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird mit Toluol zweimal an Kieselgel gesäult. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum ( $p$  ca.  $10^{-6}$  mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 - 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum ( $p$  ca.  $10^{-6}$  mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 - 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

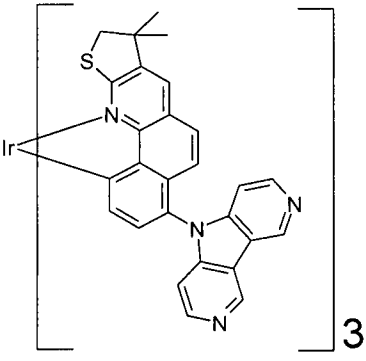
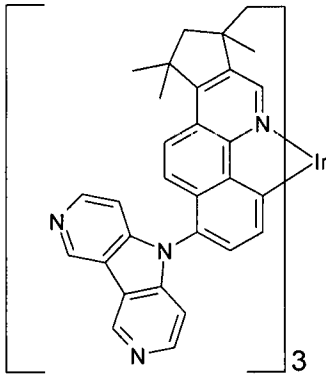
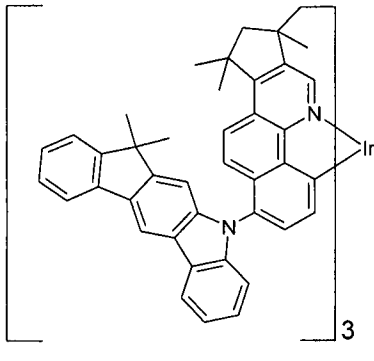
**Synthese von Ir(L2500)<sub>3</sub>:**

Einsatz von 11.6 g (10 mmol) Ir(L500-Br)<sub>3</sub> und 12.9 g (40 mmol) p-Bi-phenyl-o-biphenyl-amin [1372775-52-4], Mesitylen. Ausbeute: 11.1 g (5.3 mmol) 53 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt	Ausbeute
Ir(L2501) <sub>3</sub>	 Ir(L500-Br) <sub>3</sub> + [1257220-47-5]	49 %

- 134 -

5	$\text{Ir}(\text{L2502})_3$	 $\text{Ir}(\text{L8-Br})_3 + [244-78-0]$	53 %
10	$\text{Ir}(\text{L2503})_3$	 $\text{Ir}(\text{L505-Br})_3 + [244-78-0]$	53 %
20	$\text{Ir}(\text{L2504})_3$	 $\text{Ir}(\text{L505-Br})_3 + [1257220-47-5]$	47 %

### Herstellung der OLEDs

#### 1) Vakuum-prozessierte Devices:

30 Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, verwendete Materialien) angepasst wird. In den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorge-

35 stellt. Glasplättchen, mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) bilden die

Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht 1 (HTL1) bestehend aus HTM dotiert mit 3 % NDP-9 (kommerziell erhältlich von der Fa. Novaled), 20 nm / Lochtransportschicht 2 (HTL2) / optionale Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Zunächst werden vakuumprozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M2:M1:Ir(L1)<sub>3</sub> (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M2 in einem Volumenanteil von 55%, M1 in einem Anteil von 35% und Ir(L1)<sub>3</sub> in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt. Analog kann auch die Elektronentransportschicht aus einer Mischung zweier Materialien bestehen. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 6 gezeigt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die Spannung (gemessen bei 1000 cd/m<sup>2</sup> in V) bestimmt aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien). Für ausgewählte Versuche wird die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf 50 % der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z. B. 1000 cd/m<sup>2</sup> auf 500 cd/m<sup>2</sup>. Je nach Emissionsfarbe wurden unterschiedliche Starthelligkeiten gewählt. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die

Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup> eine übliche Angabe.

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

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs einsetzen. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik wird die Verbindung Ir(Ref1)<sub>3</sub> verwendet. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

10

Tabelle 1: Aufbau der OLED

15

Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
<b>Gelbe OLEDs</b>					
D-Ref.	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(Ref1) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L1) <sub>3</sub>	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L1) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
D-Ir(L9) <sub>3</sub>	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L9) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm

35

- 137 -

	D-Ir(L505) <sub>3</sub>	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L505) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
5	D-Ir(L527) <sub>3</sub>	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L527) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
10	D-Ir(L1001) <sub>3</sub>	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L1001) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
15	D-Ir(L1500) <sub>3</sub>	HTM 220 nm	---	M2:M1:Ir(L1500) <sub>3</sub> (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
20	D-Ir(L3) <sub>2</sub> (CL1)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L3) <sub>2</sub> (CL1) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
25	D- Ir(L500) <sub>2</sub> (CL2)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L500) <sub>2</sub> (CL2) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
30	D- Ir(L565) <sub>2</sub> (CL4)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L565) <sub>2</sub> (CL4) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm

35

- 138 -

D- Ir(L503) <sub>2</sub> (CL8)	HTM 220 nm	---	M2:M1: Ir(L503) <sub>2</sub> (CL8) (75%:15%:10%) 20 nm	HBM 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 40 nm
-----------------------------------	---------------	-----	---	--------------	---------------------------------

5

Tabelle 2: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m <sup>2</sup>	Spannung (V) 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD50 (h) 1000 cd/m <sup>2</sup>
<b>Gelbe OLEDs</b>				
D-Ref.	19.7	3.1	0.44/0.55	210000
D-Ir(L1) <sub>3</sub>	22.7	3.2	0.50/0.48	330000
D-Ir(L9) <sub>3</sub>	13.1	3.0	0.30/0.69	---
D-Ir(L505) <sub>3</sub>	23.0	3.2	0.48/0.50	320000
D-Ir(L527) <sub>3</sub>	19.8	3.6	0.61/0.38	---
D-Ir(L1001) <sub>3</sub>	22.3	3.1	0.46/0.53	340000
D-Ir(L1500) <sub>3</sub>	21.9	3.4	0.54/0.44	390000
D-Ir(L3) <sub>2</sub> (CL1)	23.3	3.2	0.47/0.51	230000
D-Ir(L500) <sub>2</sub> (CL2)	22.7	3.3	0.48/0.51	250000
D-Ir(L565) <sub>2</sub> (CL4)	19.5	3.2	0.60/0.38	---
D-Ir(L503) <sub>2</sub> (CL8)	21.8	3.4	0.51/0.48	---

35

## 2) Lösungs-prozessierte Devices

### A: Aus löslichen Funktionsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs mit  
5 dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / PEDOT (80 nm) / Interlayer (80 nm) /  
10 Emissionsschicht (80 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als  
15 Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der  
20 Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient der Lochinjektion, in diesem Fall wird HIL-012 von Merck verwendet. Die Interlayer kann alternativ auch durch eine oder mehrere Schichten ersetzt werden, die lediglich die Bedingung erfüllen müssen, durch den nachgelagerten Prozessierungsschritt der EML-Abscheidung aus Lösung nicht wieder abgelöst zu werden. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von  
30 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices enthalten eine Emissionsschicht aus (Polystyrol):M4:M5:Ir(L)<sub>3</sub> (25%:25%:40%:10%). Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 30 min bei 130 °C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium (5 nm) und dann  
35 Aluminium (100 nm) (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium

99.99 % (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck  $5 \times 10^{-6}$  mbar) aufgedampft. Optional kann zunächst eine Lockblockierschicht und dann eine Eletronentransportschicht und dann erst die Kathode (z. B. Al oder LiF/Al) im Vakuum aufgedampft werden. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 3 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 3: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Ir(L) <sub>3</sub>	EQE (%) 1000 cd/m <sup>2</sup>	Spannung (V) 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 1000 cd/m <sup>2</sup>
<b>Gelbe OLEDs</b>				
S-Ir(L25) <sub>3</sub>	Ir(L25) <sub>3</sub>	17.8	5.6	0.59/0.40
S-Ir(L28) <sub>3</sub>	Ir(L28) <sub>3</sub>	19.0	5.3	0.48/0.48
S-Ir(L510) <sub>3</sub>	Ir(L510) <sub>3</sub>	19.5	5.4	0.48/0.50
S-Ir(L520) <sub>3</sub>	Ir(L520) <sub>3</sub>	18.4	5.5	0.60/0.38
S-Ir(L550) <sub>3</sub>	Ir(L550) <sub>3</sub>	17.8	5.2	0.47/0.52
S-Ir(L562) <sub>3</sub>	Ir(L562) <sub>3</sub>	20.4	5.5	0.48/0.50
S-Ir(L1000) <sub>3</sub>	Ir(L1000) <sub>3</sub>	19.7	5.3	0.46/0.53
S-Ir(L1507) <sub>3</sub>	Ir(L1507) <sub>3</sub>	18.0	5.5	0.54/0.44
S-Ir(L7) <sub>2</sub> (CL1)	Ir(L7) <sub>2</sub> (CL1)	19.8	5.4	0.45/0.53

5	S-Ir(L505) <sub>2</sub> (CL2)	Ir(L505) <sub>2</sub> (CL2)	19.4	5.3	0.46/0.52
	S-Ir(L565) <sub>2</sub> (CL8)	Ir(L565) <sub>2</sub> (CL8)	16.5	5.4	0.60/0.38
	S-Ir(L556) <sub>2</sub> (L4)	Ir(L556) <sub>2</sub> (L4)	17.6	5.5	0.48/0.49
	S-Ir(L2000) <sub>3</sub>	Ir(L2000) <sub>3</sub>	18.9	5.4	0.49/0.50
10	S-Ir(L2504) <sub>3</sub>	Ir(L2504) <sub>3</sub>	14.3	5.2	0.53/0.46

**3) Weiß emittierende OLEDs**

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

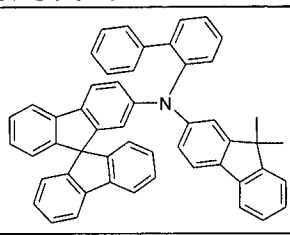
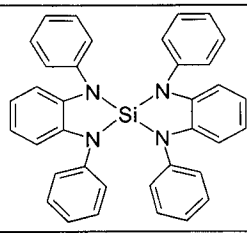
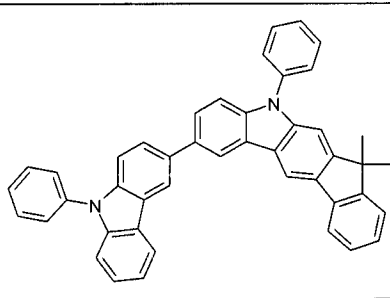
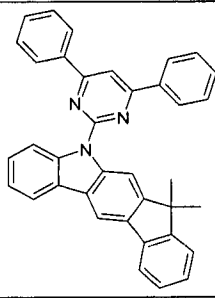
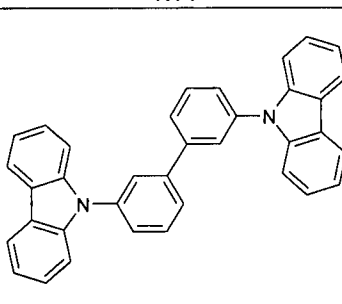
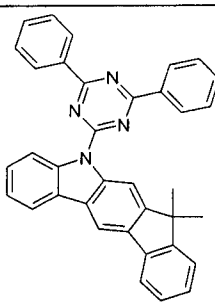
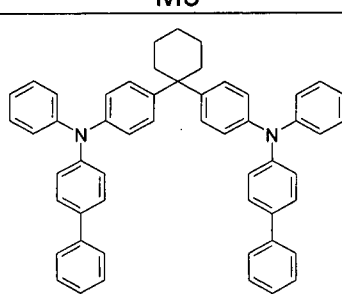
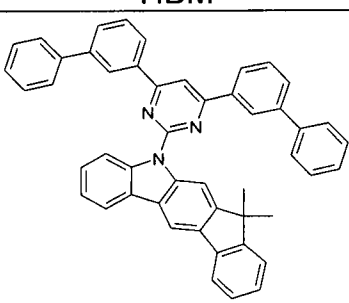
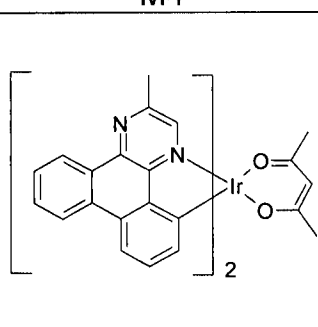
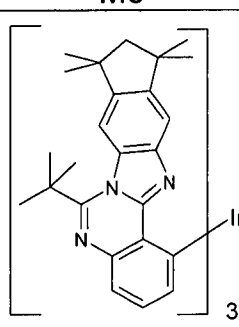
Tabelle 4: Aufbau der weißen OLEDs

Bsp.	HTL2 Dicke	EML Rot Dicke	EML Blau Dicke	EML Grün Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
D-W1	HTM 230 nm	EBM:Ir-R (97%:3%) 9 nm	M3:M2:Ir-B (40%:50%:10%) 8 nm	M2:Ir(L527) ) <sub>3</sub> (90%:10%) 7 nm	HBM 10 nm	ETM1:ET M2 (50%:50%) 30 nm

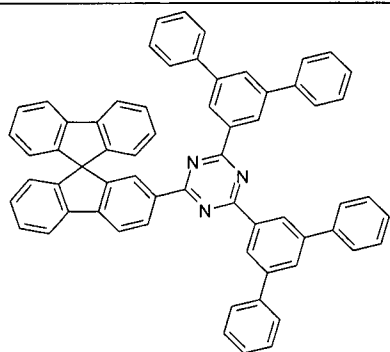
Tabelle 5: Deviceergebnisse

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m <sup>2</sup>	Spannung (V) 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 1000 cd/m <sup>2</sup> CRI	LD50 (h) 1000 cd/m <sup>2</sup>
D-W1	20.3	6.5	0.43/0.43 77	3000

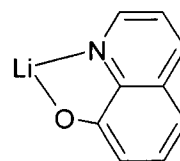
Tabelle 6: Strukturformeln der verwendeten Materialien

5		
	<b>HTM</b>	<b>EBM</b>
10		
	<b>M1</b>	<b>M2</b>
15		
	<b>M3</b>	<b>M4</b>
20		
	<b>M5</b>	<b>HBM</b>
25		
	<b>Ir-R</b>	<b>Ir-B</b>
30		
35		

5

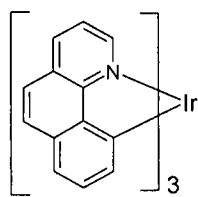


ETM1



ETM2

10



[337526-98-4]

Ir(Ref1)<sub>3</sub>

15

20

25

30

35

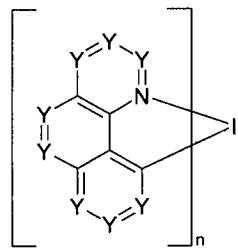
### Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1),



5

wobei die Verbindung der allgemeinen Formel (1) eine Teilstruktur  $\text{Ir}(\text{L})_n$  der Formel (2) enthält:



Formel (2)

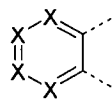
10

15

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal ein Symbol Y pro Cyclus für N steht, oder zwei benachbarte Symbole Y stehen zusammen für eine Gruppe der folgenden Formel (3),

20



Formel (3)

25

wobei die gestrichelten Bindungen die Verknüpfung dieser Gruppe im Liganden symbolisieren;

30

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

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  $\text{N}(\text{R}^1)_2$ , CN,  $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ ,  $\text{B}(\text{OR}^1)_2$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine

35

geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen  
oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-,  
Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils  
mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein kann, wobei  
eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  
5  $R^1C=CR^1$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^1$ , O, S oder  $CONR^1$  ersetzt sein  
können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F oder CN  
ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaroma-  
tisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das  
jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann,  
10 oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aroma-  
tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^1$   
substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroaryl-  
aminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40  
aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere  
15 Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere  
benachbarte Reste R auch miteinander ein mono- oder poly-  
cyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzo-  
annelliertes Ringsystem bilden;

20  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,  
 $N(R^2)_2$ , CN,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ , eine geradkettige Alkyl-,  
Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine  
geradkettige Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen  
oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-,  
25 Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils  
mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei  
eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  
 $R^2C=CR^2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein  
können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F oder CN  
30 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaroma-  
tisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das  
jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann,  
oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aroma-  
tischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  sub-  
35 stituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroaryl-

- 146 -

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

5

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

10

$L'$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein mono- oder bidentater Ligand;

15

$n$  ist 1, 2 oder 3;

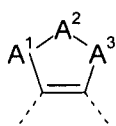
$m$  ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

20

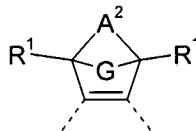
dadurch gekennzeichnet, dass in der Teilstruktur der Formel (2) zwei benachbarte Gruppen Y für CR stehen und die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der folgenden Formel (4) oder Formel (5) aufspannen und/oder dass zwei benachbarte Gruppen Y für eine Gruppe der Formel (3) stehen und in dieser Gruppe der Formel (3) zwei benachbarte Gruppen X für CR stehen und die die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der folgenden Formel (4) oder Formel (5) aufspannen,

25

30



Formel (4)



Formel (5)

35

- 147 -

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:

5  $A^1, A^3$  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  $C(=O)$ ;

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

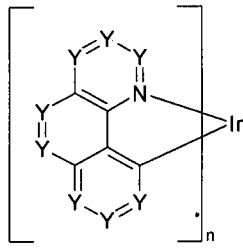
15  $R^3$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -  
20 Gruppen durch  $R^2C=CR^2$ ,  $C\equiv C$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5  
25 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können  
30 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;

35

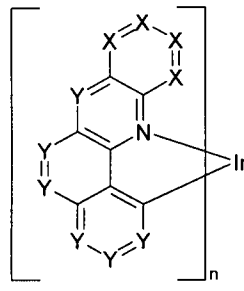
- 148 -

mit der Maßgabe, dass in  $A^1-A^2-A^3$  nicht zwei Heteroatome direkt aneinander gebunden sind und nicht zwei Gruppen  $C=O$  direkt aneinander gebunden sind.

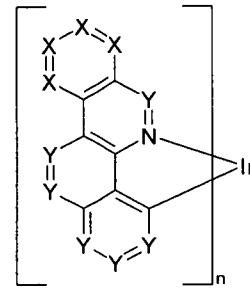
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $n = 3$  und  $m = 0$  ist oder dass  $n = 2$  und  $m = 1$  ist, wobei  $L'$  ein bidentater Ligand ist, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom, ein Kohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom, zwei Sauerstoffatome, zwei Stickstoffatome oder ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom an das Iridium koordiniert, oder dass  $n = 1$  und  $m = 2$  ist, wobei  $L'$  ein ortho-metallierter Ligand ist, der über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom an das Iridium koordiniert.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstruktur  $Ir(L)_n$  ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (6) bis (15),



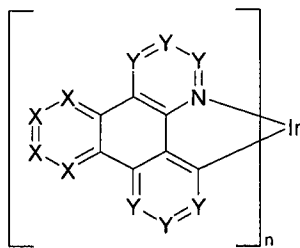
Formel (6)



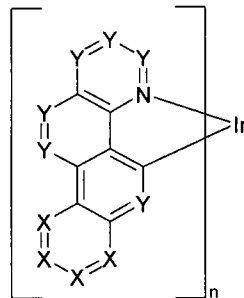
Formel (7)



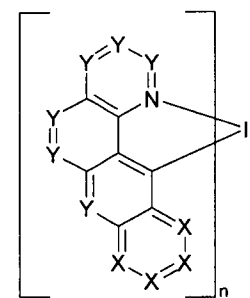
Formel (8)



Formel (9)

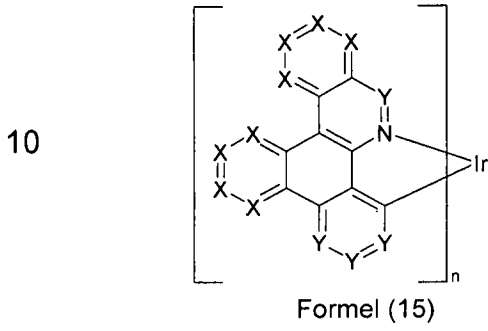
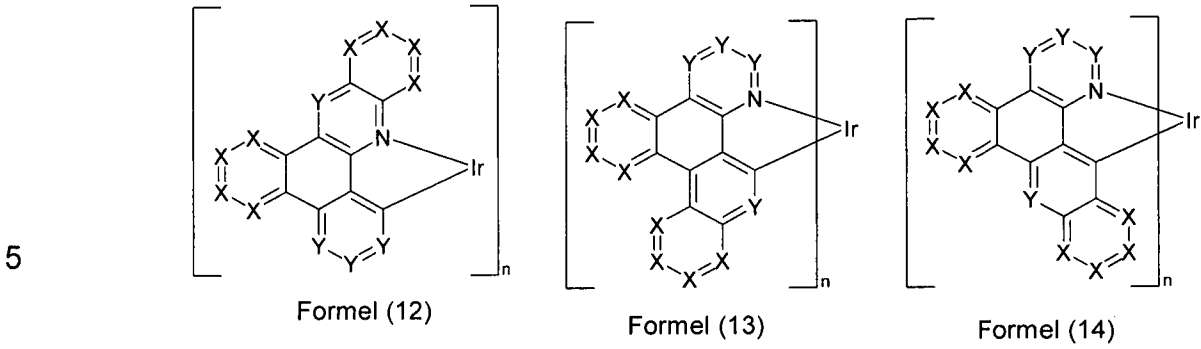


Formel (10)



Formel (11)

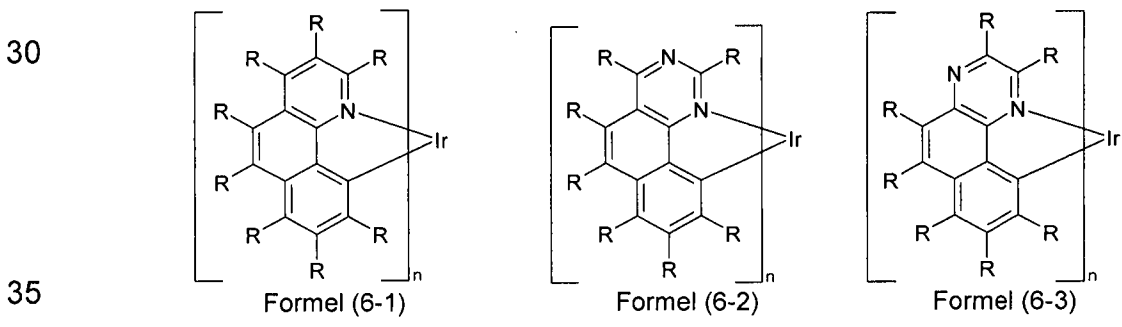
35



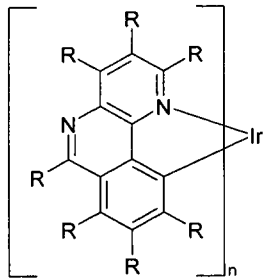
15 wobei Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht und die weiteren Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

20 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Liganden L insgesamt 0, 1 oder 2 der Symbole Y und, falls vorhanden, X für N stehen.

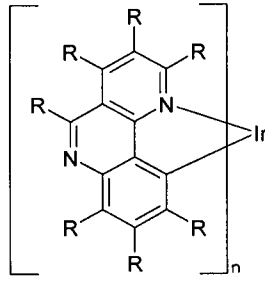
25 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstruktur  $Ir(L)_n$  ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (6-1) bis (6-7), (7-1) bis (7-6), (8-1) bis (8-5), (9-1) bis (9-5), (10-1) bis (10-5), (11-1) bis (11-6), (12-1) bis (12-4), (13-1) bis (13-3), (14-1) bis (14-4) und (15-1) bis (15-3),



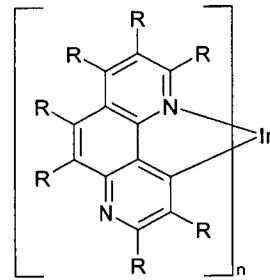
5



Formel (6-4)

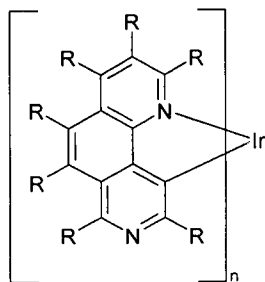


Formel (6-5)



Formel (6-6)

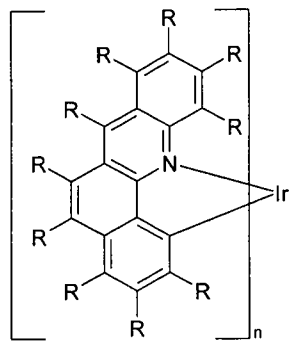
10



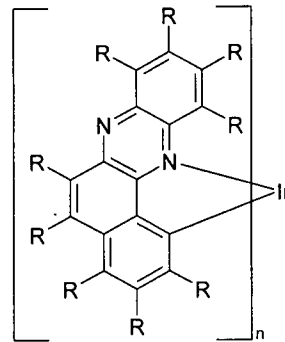
Formel (6-7)

15

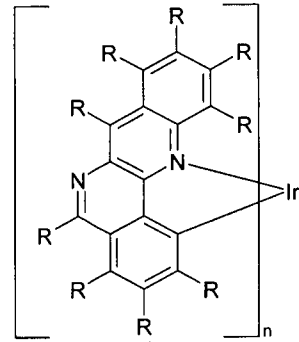
20



Formel (7-1)

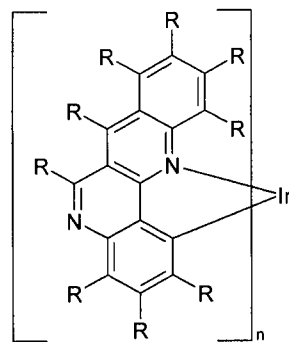


Formel (7-2)

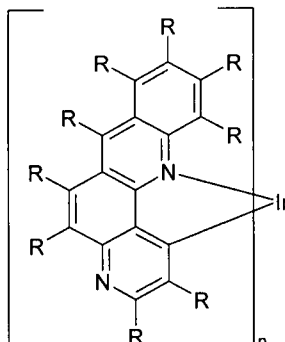


Formel (7-3)

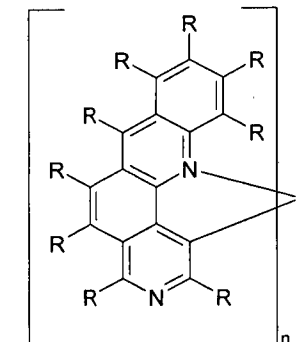
25



Formel (7-4)



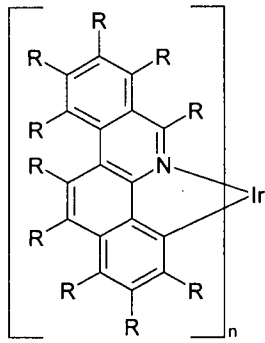
Formel (7-5)



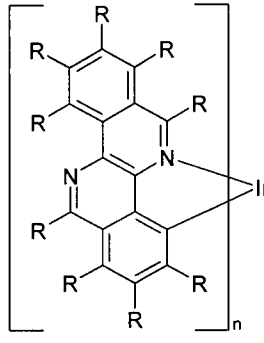
Formel (7-6)

35

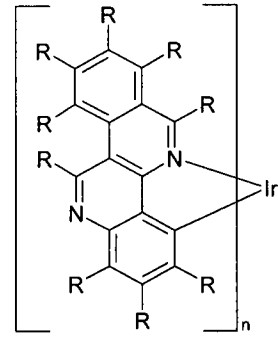
5



Formel (8-1)

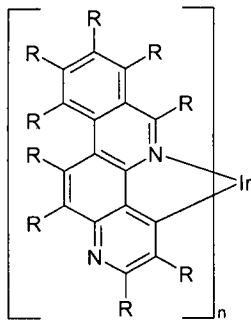


Formel (8-2)

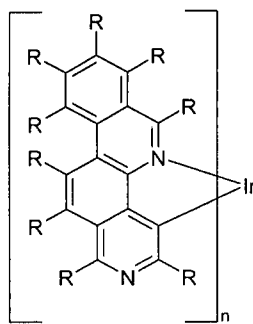


Formel (8-3)

10



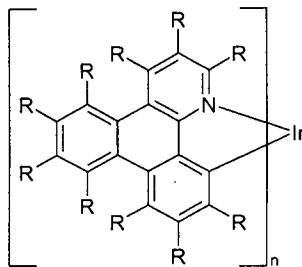
Formel (8-4)



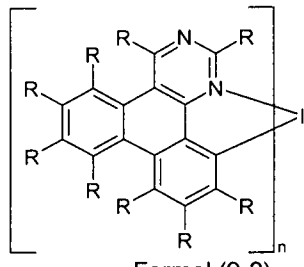
Formel (8-5)

15

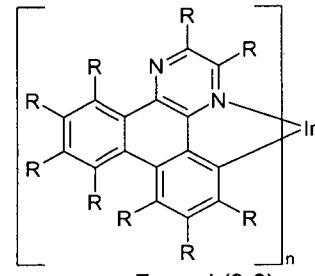
20



Formel (9-1)

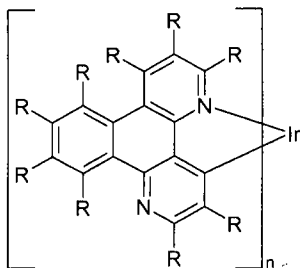


Formel (9-2)

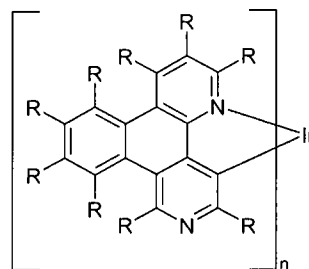


Formel (9-3)

25



Formel (9-4)

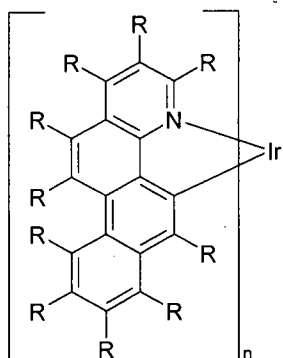


Formel (9-5)

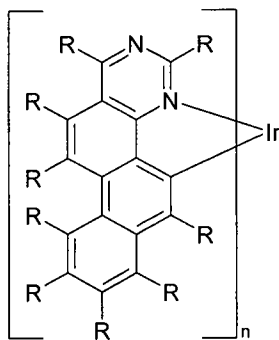
30

35

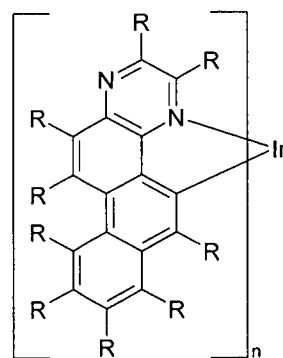
5



Formel (10-1)

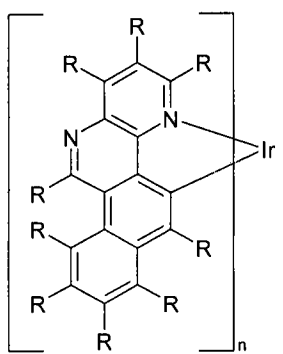


Formel (10-2)

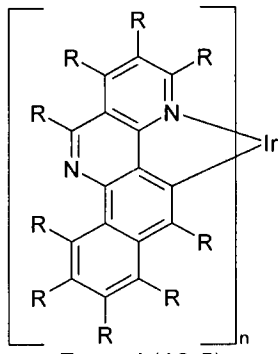


Formel (10-3)

10



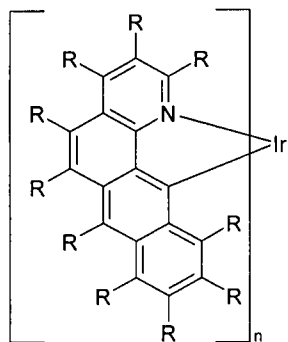
Formel (10-4)



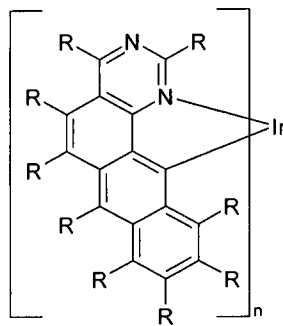
Formel (10-5)

15

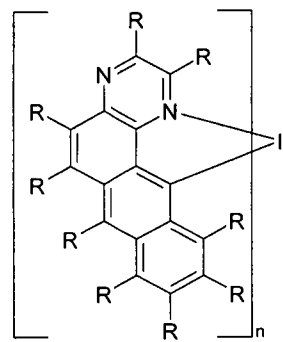
20



Formel (11-1)



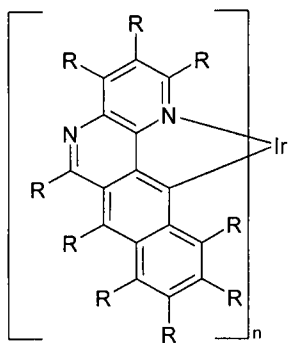
Formel (11-2)



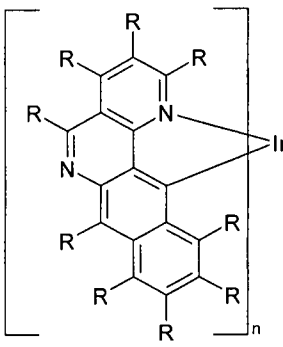
Formel (11-3)

25

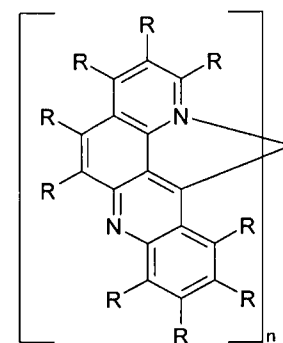
30



Formel (11-4)



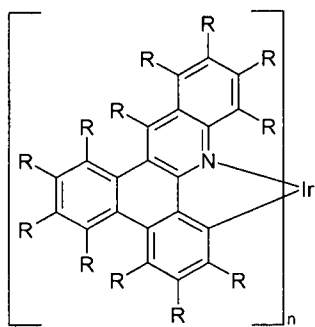
Formel (11-5)



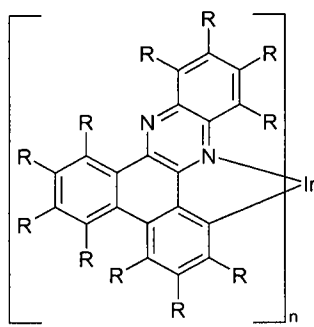
Formel (11-6)

35

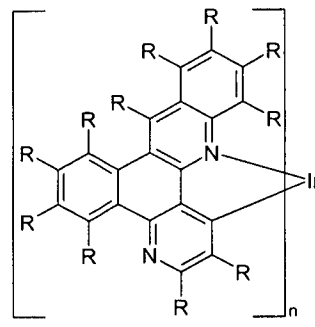
5



Formel (12-1)

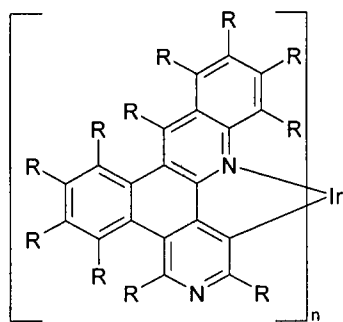


Formel (12-2)



Formel (12-3)

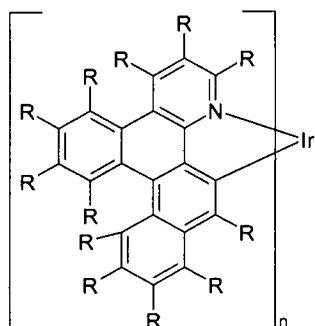
10



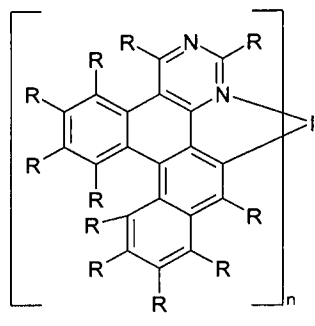
Formel (12-4)

15

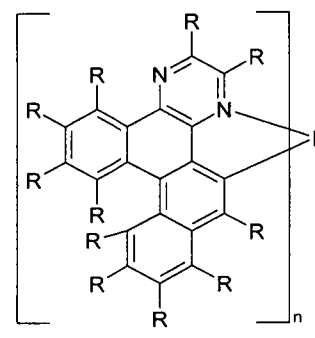
20



Formel (13-1)



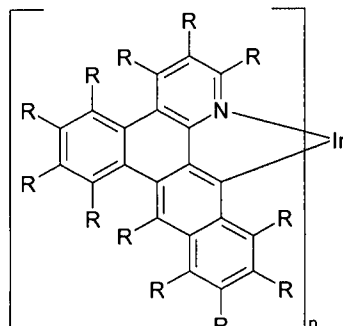
Formel (13-2)



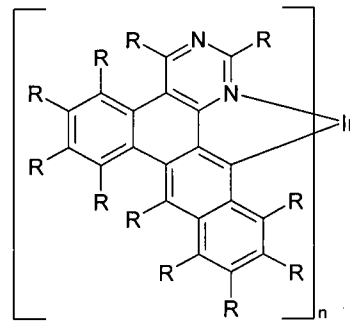
Formel (13-3)

25

30



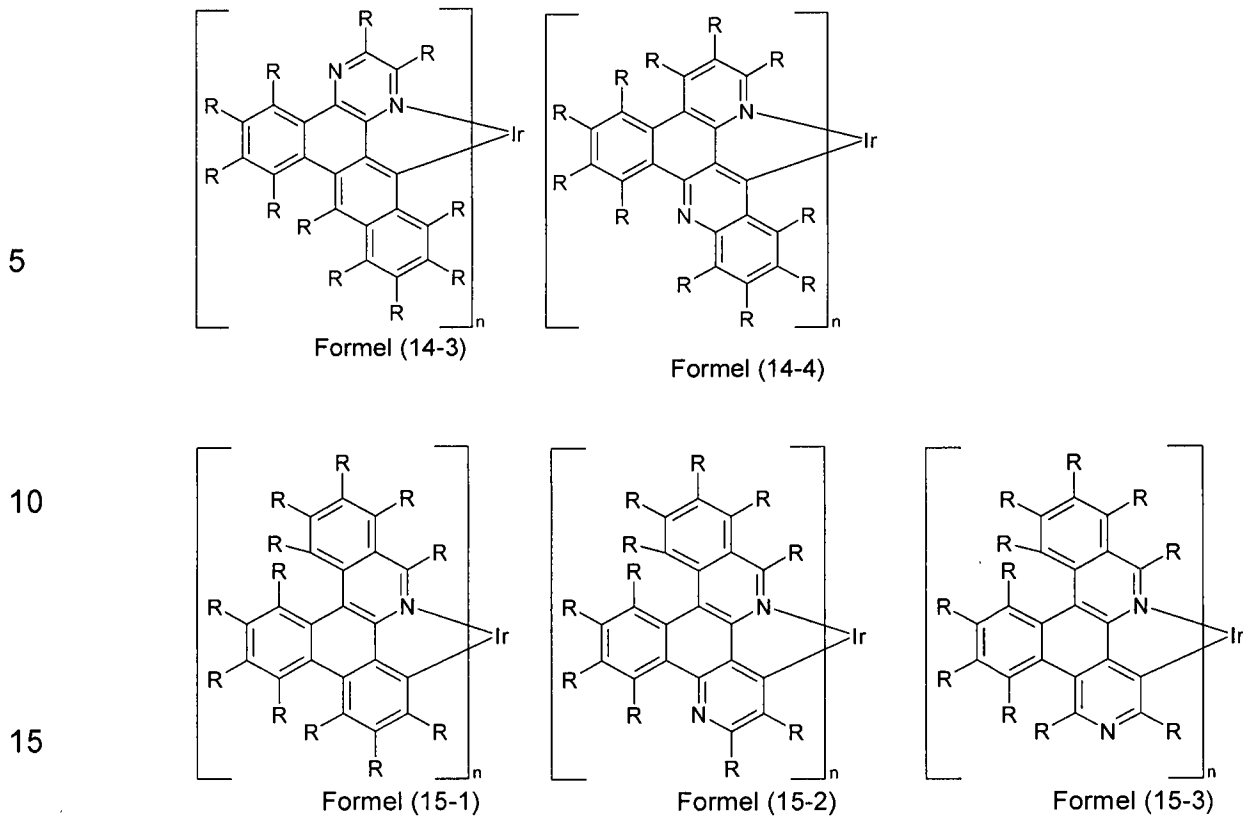
Formel (14-1)



Formel (14-2)

35

- 154 -

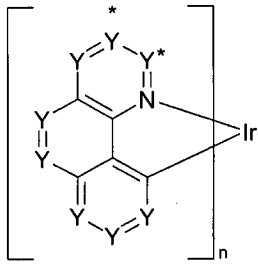


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

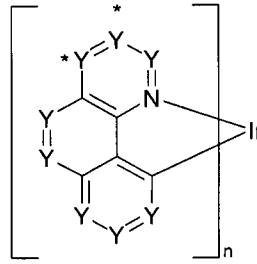
20

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere der Atome Y und/oder X für N stehen und benachbart zu diesem Stickstoffatom ein Substituent R gebunden ist, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen, die durch einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> substituiert sein können, oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen, die durch einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> substituiert sein können, oder dass dieser Rest R in einer Struktur der Formel (4) oder (5) eingebunden ist.
- 25
- 30
7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilstruktur Ir(L)<sub>n</sub> ausgewählt ist aus den Teilstrukturen der Formeln (6a) bis (15h),
- 35

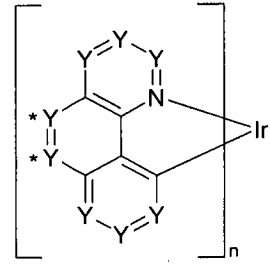
5



Formel (6a)

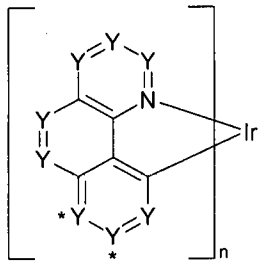


Formel (6b)

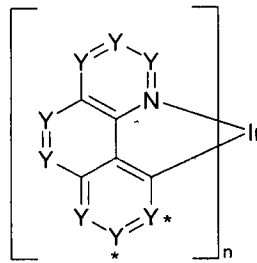


Formel (6c)

10

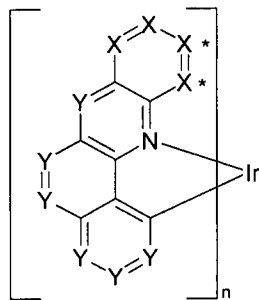


Formel (6d)

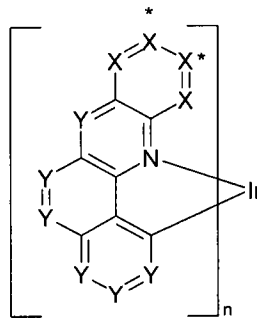


Formel (6e)

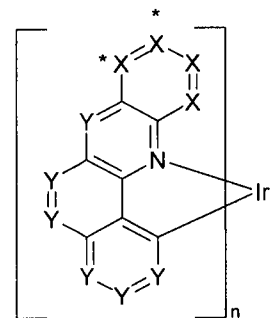
15



Formel (7a)

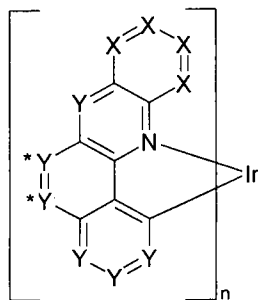


Formel (7b)

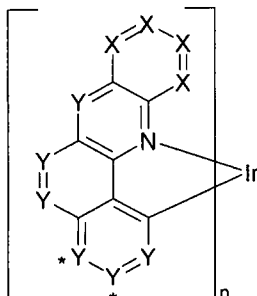


Formel (7c)

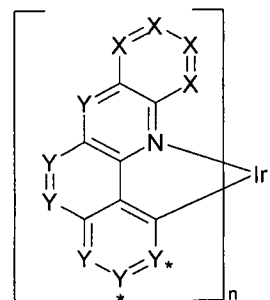
25



Formel (7d)



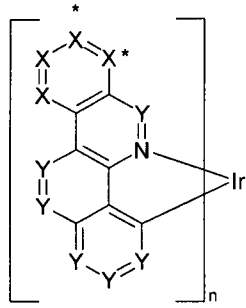
Formel (7e)



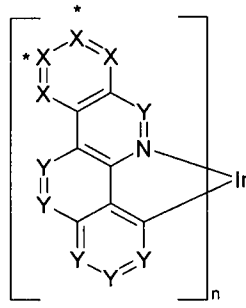
Formel (7f)

35

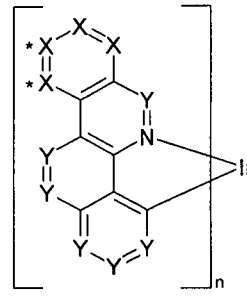
5



Formel (8a)

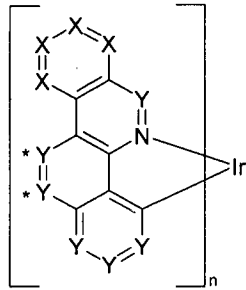


Formel (8b)

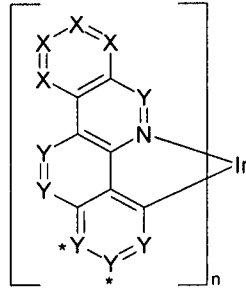


Formel (8c)

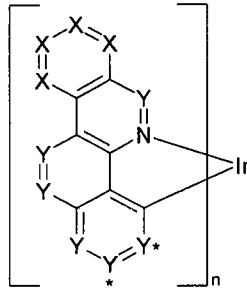
10



Formel (8d)

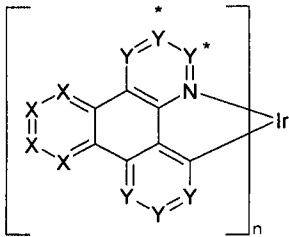


Formel (8e)

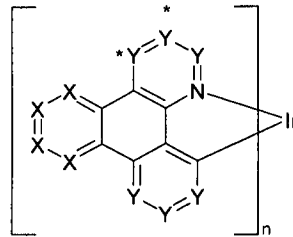


Formel (8f)

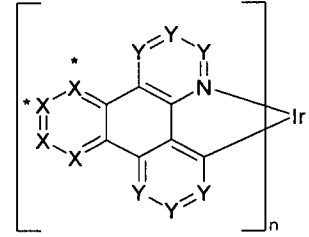
15



Formel (9a)

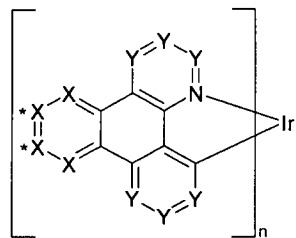


Formel (9b)

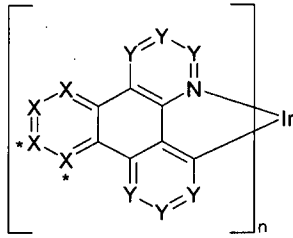


Formel (9c)

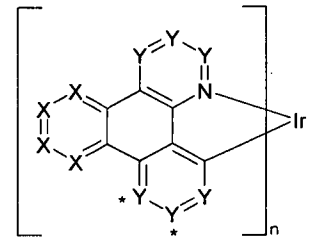
20



Formel (9d)

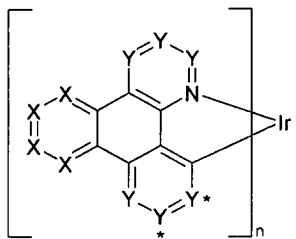


Formel (9e)



Formel (9f)

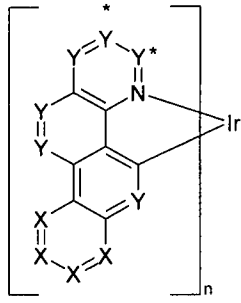
25



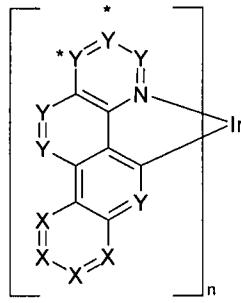
Formel (9g)

35

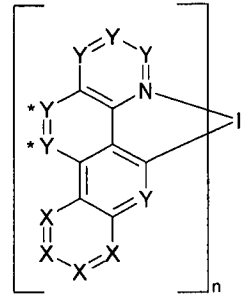
5



Formel (10a)

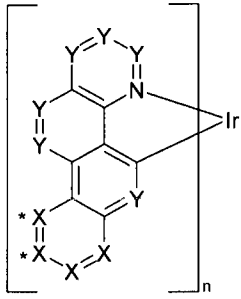


Formel (10b)

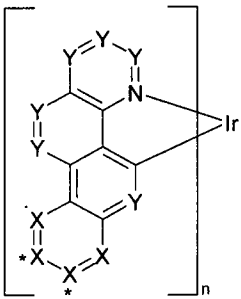


Formel (10c)

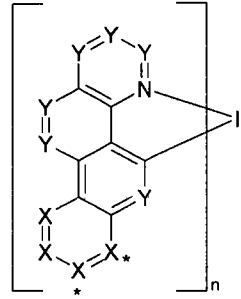
10



Formel (10d)

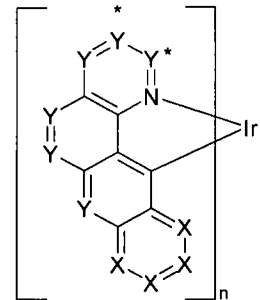


Formel (10e)

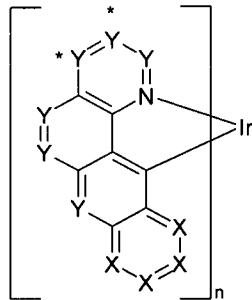


Formel (10f)

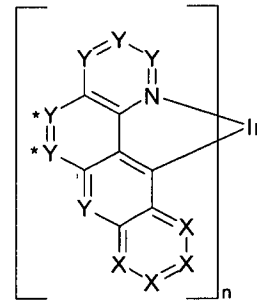
15



Formel (11a)

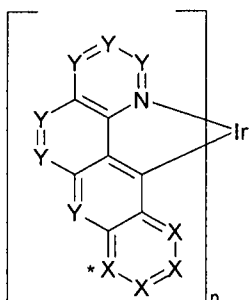


Formel (11b)

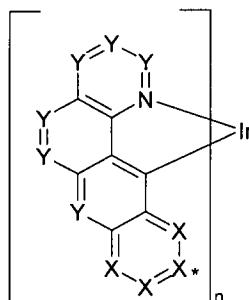


Formel (11c)

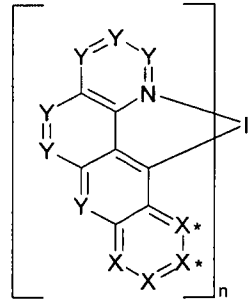
20



Formel (11d)



Formel (11e)

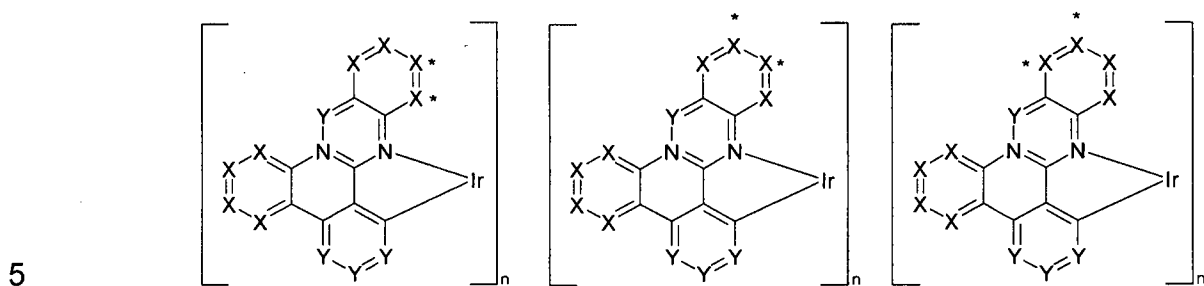


Formel (11f)

25

30

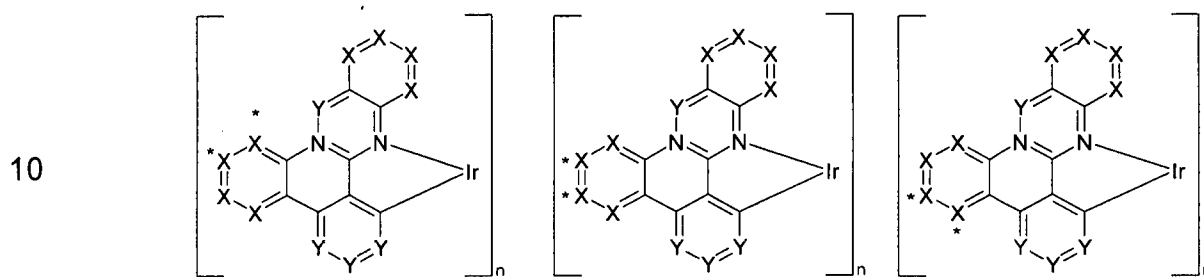
35



Formel (12a)

Formel (12b)

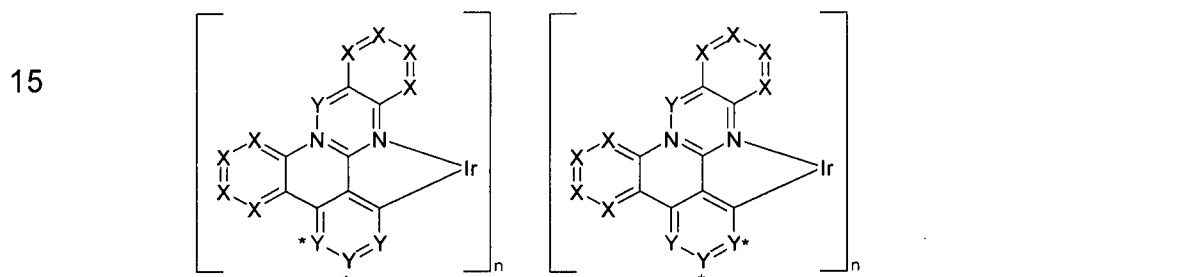
Formel (12c)



Formel (12d)

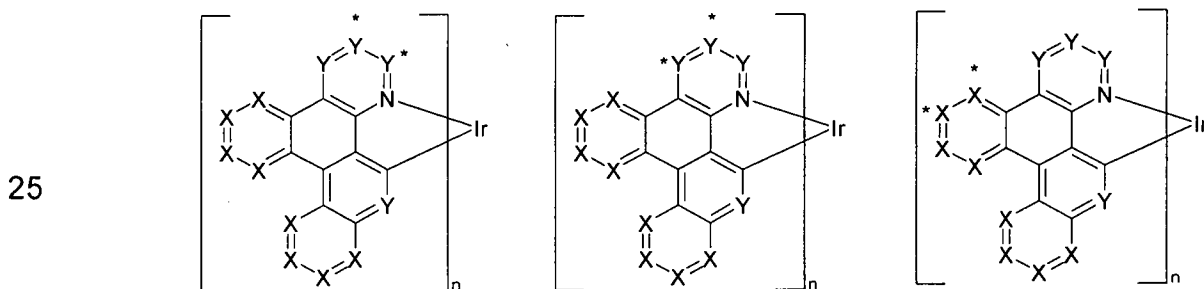
Formel (12e)

Formel (12f)



Formel (12g)

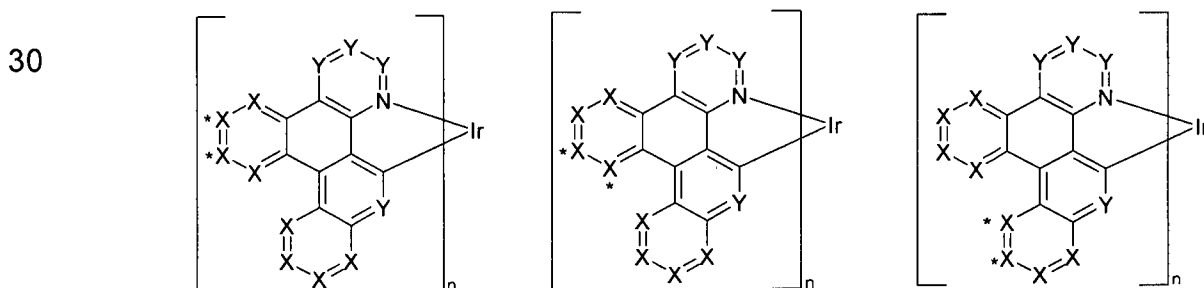
Formel (12h)



Formel (13a)

Formel (13b)

Formel (13c)



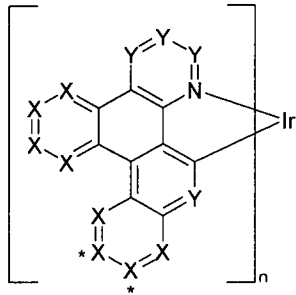
Formel (13d)

Formel (13e)

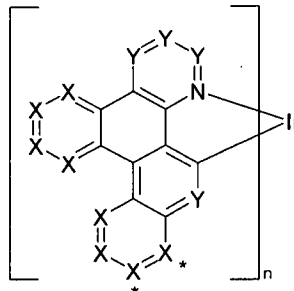
Formel (13f)

35

5

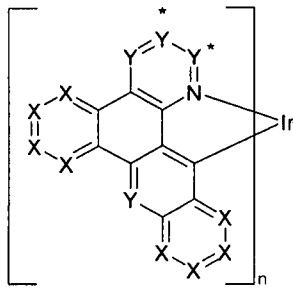


Formel (13g)

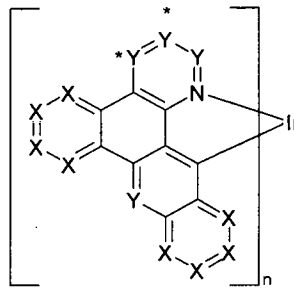


Formel (13h)

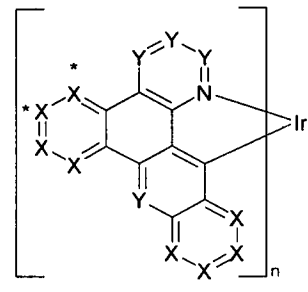
10



Formel (14a)

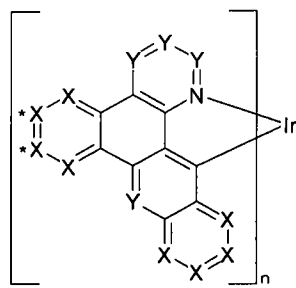


Formel (14b)

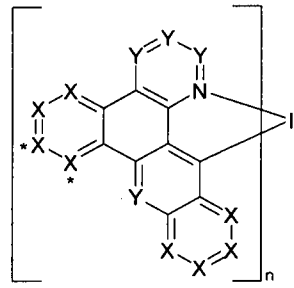


Formel (14c)

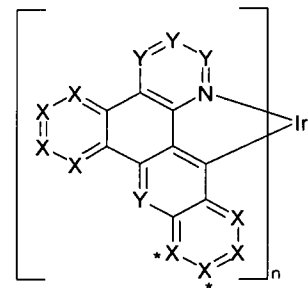
15



Formel (14d)

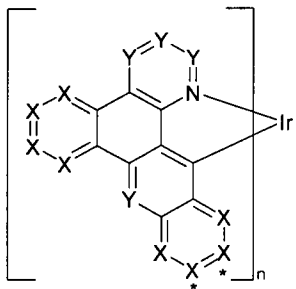


Formel (14e)

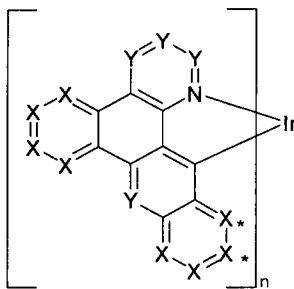


Formel (14f)

20



Formel (14g)

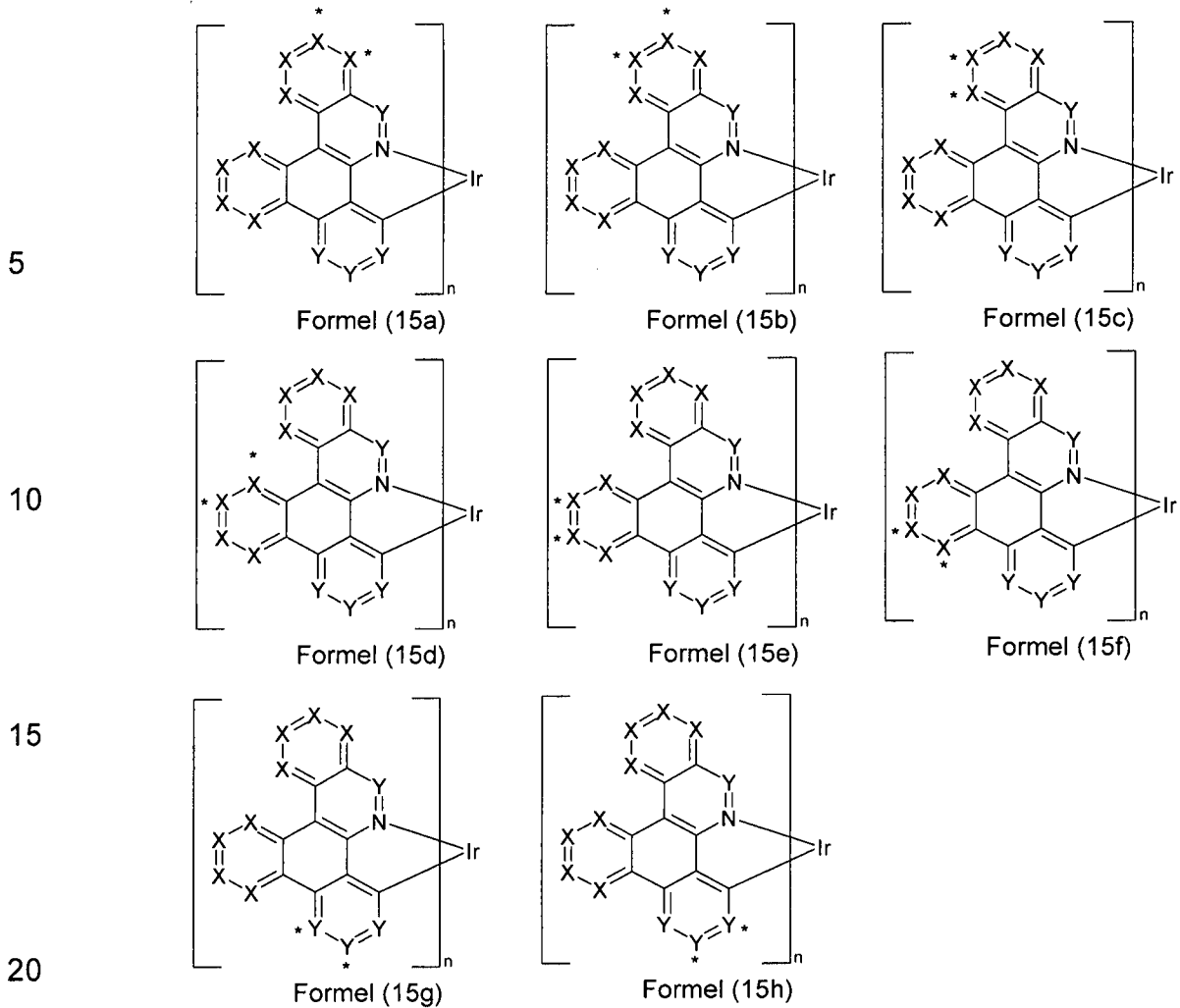


Formel (14h)

30

35

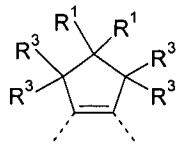
- 160 -



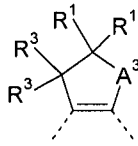
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und \* jeweils die Position anzeigt, an der die beiden benachbarten Gruppen Y bzw. X für CR stehen und die jeweiligen Reste R zusammen mit den C-Atomen einen Ring der Formel (4) oder Formel (5) aufspannen.

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur gemäß Formel (4) ausgewählt ist aus den Formeln (4-A), (4-B), (4-C), (4-D) und (4-E),

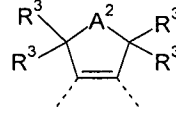
35



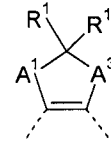
Formel (4-A)



Formel (4-B)

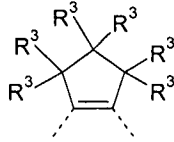


Formel (4-C)



Formel (4-D)

5



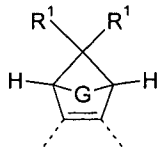
Formel (4-E)

10

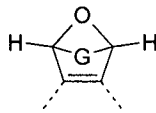
wobei  $R^1$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder  $NR^3$  steht,

15

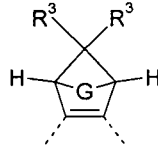
und dass die Struktur gemäß Formel (5) ausgewählt ist aus den Formeln (5-A), (5-B) und (5-C),



Formel (5-A)



Formel (5-B)



Formel (5-C)

20

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

25

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$  ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, steht; dabei können zwei Reste  $R^3$ , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder

30

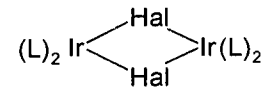
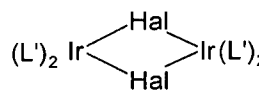
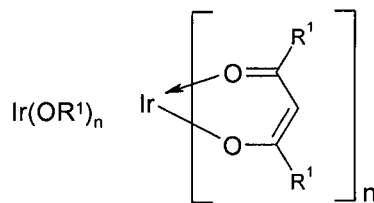
35

- 162 -

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

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 durch Umsetzung der Liganden mit Iridiumalkoholaten der Formel (44), mit Iridiumketoketonaten der Formel (45), mit Iridiumhalogeniden der Formel (46) oder mit dimeren Iridiumkomplexen der Formel (47) oder (48),

5



15

Formel (44)

Formel (45)

Formel (46)

Formel (47)

Formel (48)

wobei die Symbole und Indizes  $L'$ ,  $m$ ,  $n$  und  $R^1$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Hal = F, Cl, Br oder I ist, oder durch Umsetzung der Liganden L mit Iridiumkomplexen der Formel  $[\text{Ir}(L')_2(\text{HOMe})_2]A$  oder  $[\text{Ir}(L')_2(\text{NCMe})_2]A$  oder durch Umsetzung der Liganden  $L'$  mit Iridiumkomplexen der Formel  $[\text{Ir}(L)_2(\text{HOMe})_2]A$  oder  $[\text{Ir}(L)_2(\text{NCMe})_2]A$ , wobei A jeweils ein nicht koordinierendes Anion darstellt, oder unter Verwendung von Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, als Edukte.

25

11. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens eine weitere Verbindung, insbesondere ein Lösemittel.

30

12. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in einer elektronischen Vorrichtung oder zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff, in der Photokatalyse oder in Sauerstoffsensoren.

35

- 5 13. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden.
- 10 14. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten eingesetzt wird.
- 15 15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrixmaterial für die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Triarylamine, Carbazole, Indolocarbazole, Indenocarbazole, Azacarbazole, bipolare Matrixmaterialien, Azaborole, Boronester, Diazasilole, Diazaphosphole, Triazine, Zinkkomplexe, Berylliumkomplexe, Dibenzofurane und/oder verbrückte Carbazolderivate eingesetzt werden.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/002209

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

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09K H05B  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, 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 2010/108579 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KAISER JOACHIM [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESSE) 30 September 2010 (2010-09-30) page 31 - page 33; claims; examples -----	1-15
X	DE 10 2009 048791 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 14 April 2011 (2011-04-14) page 33 - pages 36,41; claims; examples ----- -/--	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  13 October 2014	Date of mailing of the international search report  05/11/2014
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  Doslik, Natasa

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/002209

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>K.K.LO ET AL: "Synthesis, photophysical and electrochemical properties, and biological labelling studies of luminescent cyclometallated iridium(III)bipyridine-aldehyde complexes", INORGANICA CHIMICA ACTA, vol. 357, 2004, pages 3109-3118, XP55145959, page 3109 - page 3115; figures -----</p>	<p>1-7, 10-13</p>
X	<p>LAMANSKY S ET AL: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes", INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 40, no. 7, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 1704-1711, XP002196399, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/IC0008969 page 14 - page 22; claims; examples -----</p>	<p>1-15</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/002209
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010108579 A1	30-09-2010	CN 102362367 A	22-02-2012
		DE 102009014513 A1	30-09-2010
		DE 112010001236 A5	14-06-2012
		JP 2012521643 A	13-09-2012
		KR 20110135974 A	20-12-2011
		TW 201105769 A	16-02-2011
		US 2012056169 A1	08-03-2012
		WO 2010108579 A1	30-09-2010
-----			
DE 102009048791 A1	14-04-2011	CA 2776884 A1	14-04-2011
		CN 102574848 A	11-07-2012
		DE 102009048791 A1	14-04-2011
		EP 2486036 A2	15-08-2012
		JP 2013507330 A	04-03-2013
		KR 20120087935 A	07-08-2012
		TW 201129567 A	01-09-2011
		US 2012202997 A1	09-08-2012
		WO 2011042107 A2	14-04-2011
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C09K11/06 H05B33/10  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C09K H05B

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, 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 2010/108579 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; KAISER JOACHIM [DE]; HEIL HOLGER [DE]; STOESSE) 30. September 2010 (2010-09-30) Seite 31 - Seite 33; Ansprüche; Beispiele -----	1-15
X	DE 10 2009 048791 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 14. April 2011 (2011-04-14) Seite 33 - Seiten 36,41; Ansprüche; Beispiele ----- -/--	1-15



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

13. Oktober 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2014

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

Doslik, Natasa

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>K.K.LO ET AL: "Synthesis, photophysical and electrochemical properties, and biological labelling studies of luminescent cyclometallated iridium(III)bipyridine-aldehyde complexes",            INORGANICA CHIMICA ACTA,            Bd. 357, 2004, Seiten 3109-3118,            XP55145959,            Seite 3109 - Seite 3115; Abbildungen            -----</p>	<p>1-7,            10-13</p>
X	<p>LAMANSKY S ET AL: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes",            INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US,            Bd. 40, Nr. 7, 1. Januar 2001 (2001-01-01)            , Seiten 1704-1711, XP002196399,            ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/IC0008969            Seite 14 - Seite 22; Ansprüche; Beispiele            -----</p>	<p>1-15</p>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/002209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010108579 A1	30-09-2010	CN 102362367 A	22-02-2012
		DE 102009014513 A1	30-09-2010
		DE 112010001236 A5	14-06-2012
		JP 2012521643 A	13-09-2012
		KR 20110135974 A	20-12-2011
		TW 201105769 A	16-02-2011
		US 2012056169 A1	08-03-2012
		WO 2010108579 A1	30-09-2010
-----			
DE 102009048791 A1	14-04-2011	CA 2776884 A1	14-04-2011
		CN 102574848 A	11-07-2012
		DE 102009048791 A1	14-04-2011
		EP 2486036 A2	15-08-2012
		JP 2013507330 A	04-03-2013
		KR 20120087935 A	07-08-2012
		TW 201129567 A	01-09-2011
		US 2012202997 A1	09-08-2012
		WO 2011042107 A2	14-04-2011
-----			