

(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

11. August 2016 (11.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/124304 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 51/50 (2006.01) C07F 15/02 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/000010

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Januar 2016 (07.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

15000307.7 3. Februar 2015 (03.02.2015) EP

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

(72) Erfinder: STOESSEL, Philipp; Guentherburgallee 93,
60389 Frankfurt am Main (DE). KOENEN, Nils;
Bessunger Strasse 68, 64347 Griesheim (DE).
HARBACH, Philipp; Unterer Schachenmuehlenweg 34,
64367 Muehlthal (DE). EHRENREICH, Christian;
Schwanenstrasse 78, 64297 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

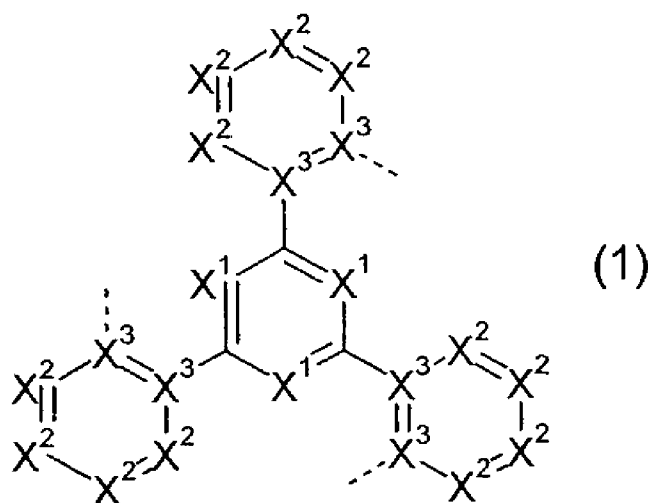
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung : METALLKOMPLEXE



(57) Abstract: The invention relates to single metal complexes containing a hexadentate ligand in which three partial ligands coordinate to a metal. Said partial ligands can be the same or different and be linked to each other via a bridge of formula (1), and to electronic electroluminescent devices that contain said metal complexes, in particular as emitters.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft monometallische Komplexe, enthaltend einen hexadentaten Liganden, in dem drei Teilliganden an ein Metall koordinieren, die gleich oder verschieden sein können und über eine Brücke der Formel (1) miteinander verknüpft sind, sowie elektronische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend solche Metallkomplexe, insbesondere als Emitter,



WO 2016/124304 A1

Metallkomplexe

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

5

Gemäß dem Stand der Technik werden in phosphoreszierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs) als Triplettmitter vor allem Iridiumkomplexe eingesetzt, insbesondere bis- und tris-orthometallierte Komplexe mit aromatischen Liganden, wobei die Liganden über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Stickstoffatom oder über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom und ein neutrales Carben-Kohlenstoffatom an das Metall binden. Beispiele für solche Komplexe sind Tris(phenylpyridyl)iridium(III) und Derivate davon (z. B. gemäß US 2002/0034656 oder WO 2010/027583). Aus der Literatur ist eine Vielzahl verwandter Liganden und Iridiumkomplexe bekannt, wie beispielsweise Komplexe mit 1- oder 3-Phenylisochinolinliganden (z. B. gemäß EP 1348711 oder WO 2011/028473), mit 2-Phenyl-chinolinen (z. B. gemäß WO 2002/064700 oder WO 2006/095943) oder mit Phenyl-carbenen (z. B. gemäß WO 2005/019373).

20

Eine Verbesserung der Stabilität der Komplexe konnte durch die Verwendung polypodaler Liganden erreicht werden, wie beispielsweise in WO 2004/081017, WO 2006/008069 oder US 7,332,232 beschrieben. Auch wenn diese Komplexe mit polypodalen Liganden Vorteile gegenüber den Komplexen zeigen, die ansonsten die gleiche Ligandenstruktur aufweisen, deren einzelne Liganden jedoch nicht polypodal verbrückt sind, gibt es jedoch auch noch Verbesserungsbedarf. Dieser liegt insbesondere in der aufwändigeren Synthese der Verbindungen, so dass beispielsweise die Komplexierungsreaktion sehr lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperaturen erfordert. Weiterhin sind auch bei den Komplexen mit polypodalen Liganden noch Verbesserungen in Bezug auf die Eigenschaften bei Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere in Bezug auf Effizienz, Spannung und/oder Lebensdauer, wünschenswert.

35

- 2 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Metallkomplexe, welche sich als Emittter für die Verwendung in OLEDs eignen. Insbesondere ist die Aufgabe, Emittter bereitzustellen, welche verbesserte Eigenschaften in Bezug auf Effizienz, Betriebsspannung und/oder Lebensdauer zeigen. Weiterhin ist es die Aufgabe der vor-

5 liegenden Erfindung, Metallkomplexe bereitzustellen, deren Synthese bei mildereren Synthesebedingungen, insbesondere in Bezug auf Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur, durchgeführt werden kann, jeweils verglichen mit Komplexen, die strukturell vergleichbare Liganden aufweisen. Weiterhin ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Metallkomplexe

10 bereitzustellen, die keine facial-meridional-Isomerisierung zeigen, was bei Komplexen gemäß dem Stand der Technik ein Problem darstellen kann.

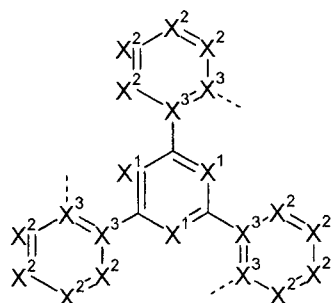
Überraschend wurde gefunden, dass Metallkomplexe mit einem hexadentaten tripodalen Liganden, wobei die Brücke des Liganden, die die

15 einzelnen Teilliganden verknüpft, die nachfolgend beschriebene Struktur aufweist, diese Aufgabe lösen und sich sehr gut für die Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eignen. Diese Metallkomplexe und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche diese Komplexe enthalten, sind daher der Gegenstand der vorliegenden

20 Erfindung.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein monometallischer Metallkomplex enthaltend einen hexadentaten tripodalen Liganden, in dem drei bidentate Teilliganden an ein Metall koordinieren und die drei bidentaten Teil-

25 liganden, die gleich oder verschieden sein können, über eine Brücke der folgenden Formel (1) verknüpft sind:



Formel (1)

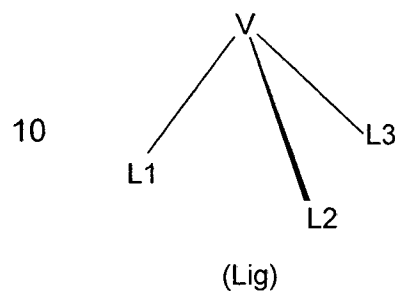
wobei die gestrichelte Bindung die Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt und für die verwendeten Symbole gilt:

- 5 X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, welches auch substituiert sein kann, oder N;
- 10 X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, welches auch substituiert sein kann, oder N oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für N, welches auch substituiert sein kann, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht; oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für C, welches auch substituiert sein kann, oder N, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht, so dass ein Fünfring entsteht; mit der Maßgabe, dass maximal zwei benachbarte Gruppen X^2 in jedem Ring für N stehen; dabei können gegebenenfalls vorhandene Substituenten auch miteinander oder mit Substituenten, die an X^1 gebunden sind, ein Ringsystem bilden;
- 15 X^3 ist bei jedem Auftreten in einem Cyclus C oder eine Gruppe X^3 steht für N und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus steht für C; dabei können die Gruppen X^3 in den drei Cyclen unabhängig voneinander gewählt werden; mit der Maßgabe, dass zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für C, welches auch substituiert sein kann, oder N stehen, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht;
- 20
- 25 dabei können die drei bidentaten Liganden außer durch die Brücke der Formel (1) auch noch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein.
- 30 Wenn X^1 oder X^2 für C steht, dann trägt dieses C-Atom entweder ein Wasserstoffatom, oder es ist substituiert mit einem Substituenten ungleich Wasserstoff. Wenn zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für N stehen und die Gruppen X^3 in demselben Cyclus beide für C stehen, dann trägt dieses N-Atom entweder ein Wasserstoffatom oder es ist substituiert mit einem Substituenten ungleich Wasserstoff. Bevorzugt ist das N-Atom substituiert mit einem Substituenten ungleich Wasserstoff. Wenn zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für N stehen und eine der Gruppen X^3 in
- 35

- 4 -

demselben Cyclus für N steht, dann ist das N-Atom, das für zwei benachbarte Gruppen X^2 steht, unsubstituiert.

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



15 wobei V die Brücke gemäß Formel (1) darstellt und L1, L2 und L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten jeweils bidentate Teilliganden darstellen. Dabei bedeutet bidentat, dass der jeweilige Teilligand im Komplex über zwei Koordinationsstellen an das Metall koordiniert bzw. bindet.

20 Tripodal bedeutet, dass der Ligand drei Teilliganden aufweist, die an die Brücke V bzw. die Brücke der Formel (1) gebunden sind. Da der Ligand drei bidentate Teilliganden aufweist, ergibt sich insgesamt ein hexadentater Ligand, also ein Ligand, der über sechs Koordinationsstellen an das Metall koordiniert bzw. bindet. Der Begriff „bidentater Teilligand“ bedeutet im Sinne dieser Anmeldung, dass es sich bei dieser Einheit um einen bidentaten Liganden handeln würde, wenn die Brücke der Formel (1) nicht vorhanden wäre. Durch die formale Abstraktion eines Wasserstoffatoms von diesem bidentaten Liganden und die Anknüpfung an die Brücke der Formel (1) ist dieser jedoch kein separater Ligand mehr, sondern ein Teil des so entstehenden hexadentaten Liganden, so dass hierfür der Begriff

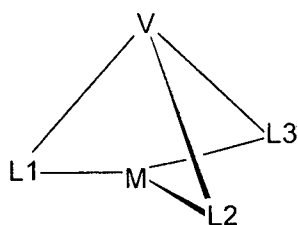
25

30 „Teilligand“ verwendet wird.

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

35

- 5 -



5

M-(Lig)

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

10

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

15

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

25

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladungen der drei bidentaten Teilliganden so gewählt werden, dass sie die Ladung des komplexierten Metallatoms kompensieren.

30

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Brücke der Formel (1) ausgeführt.

35

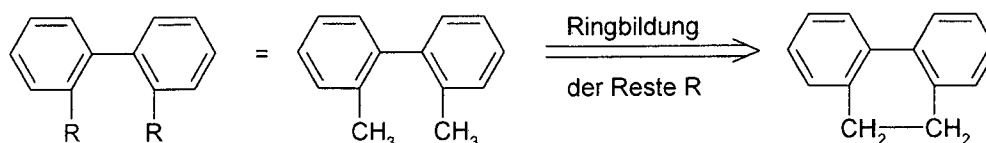
Wenn X^1 bzw. X^2 für ein substituiertes Kohlenstoffatom stehen bzw. wenn zwei benachbarte Gruppen X^2 für ein substituiertes Stickstoffatom bzw. ein substituiertes Kohlenstoffatom stehen, dann ist der Substituent bevorzugt ausgewählt aus den folgenden Substituenten R:

- 5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO₂, OH, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder
10 eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt
15 sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein
20 kann; dabei können zwei Reste R auch miteinander ein Ringsystem bilden;
- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO₂, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit
25 einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere
30 Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryl-
- 35

- 7 -

oxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

- 5 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer organischer Rest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest, mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.
- 10 Wenn zwei Reste R bzw. R^1 miteinander ein Ringsystem bilden, so kann dieses mono- oder polycyclisch, aliphatisch, heteroaliphatisch, aromatisch oder heteroaromatisch sein. Dabei können diese Reste, die miteinander ein Ringsystem bilden, benachbart sein, d.h. dass diese Reste an dasselbe Kohlenstoffatom oder an Kohlenstoffatome, die direkt aneinander gebunden sind, gebunden sind, oder sie können weiter voneinander entfernt sein. So ist beispielsweise auch die Ringbildung eines Restes R, der an der Gruppe X^2 gebunden ist, mit einem Rest R, der an der Gruppe X^1 gebunden ist, möglich. Wenn eine solche Ringbildung zwischen einem Rest R, der an der Gruppe X^2 gebunden ist, mit einem Rest R, der an der Gruppe X^1 gebunden ist, erfolgt, so erfolgt diese Ringbildung bevorzugt durch eine Gruppe mit drei Brückenatomen, bevorzugt mit drei Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt durch eine Gruppe $-(CR_2)_3-$. Wie eine solche Ringbildung erfolgen kann, kann beispielsweise den Synthesebeispielen entnommen werden.
- 25 Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Beschreibung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung unter formaler Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen verknüpft sind. Dies wird durch das folgende Schema verdeutlicht.
- 30

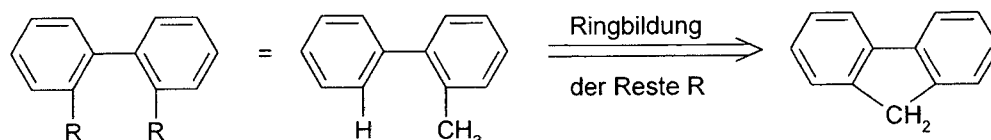


35

- 8 -

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

5



10

Wie oben beschrieben, kann diese Ringbildung an Resten erfolgen, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome gebunden sind, oder an Resten, die an weiter entfernt liegende Kohlenstoffatome gebunden sind. Bevorzugt ist eine solche Ringbildung aber bei Resten, die an direkt aneinander gebundene Kohlenstoffatome gebunden sind.

15

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

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroaryl-

35

gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom oder eine Carbonylgruppe, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen zwei oder mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen direkt aneinander gebunden sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl oder Bipyridin, ebenfalls als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, beispielsweise die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Cyclobutyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, t-Pentyl, 2-Pentyl, neo-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, t-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclopentyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1,1-Dimethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Dimethyl-n-octadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hex-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hept-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-oct-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-dodec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-tetradec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-hexadec-1-yl-, 1,1-Diethyl-n-octadec-1-yl-, 1-(n-Propyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Butyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Hexyl)-cyclohex-1-yl-, 1-(n-Octyl)-cyclohex-1-yl- und 1-

- 10 -

(n-Decyl)-cyclohex-1-yl- verstanden. Unter einer Alkenylgruppe werden beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe werden beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder
5 Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden beispielsweise Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

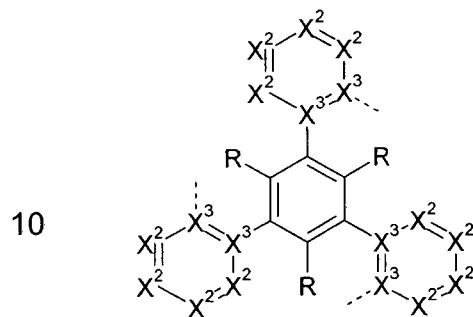
Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40
10 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden beispielsweise Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzophenanthren, Pyren,
15 Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Benzfluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen,
20 Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
25 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,
30 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Aza-carbazol, 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,
35

- 11 -

1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzo-thiadiazol.

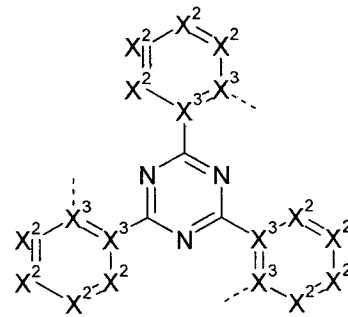
Geeignete Ausführungsformen der Gruppe der Formel (1) sind die Strukturen der folgenden Formeln (2) bis (5),

5

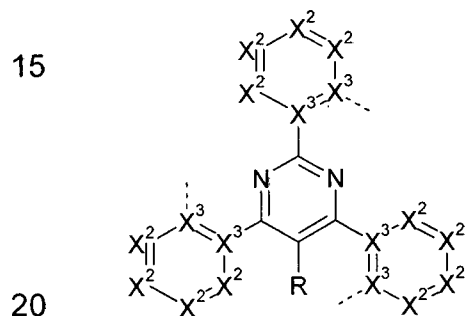


10

Formel (2)



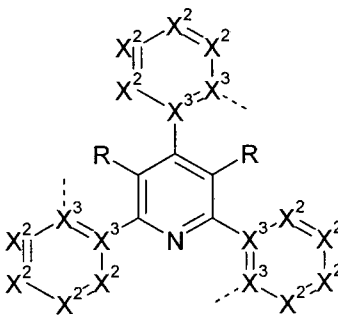
Formel (3)



15

20

Formel (4)



Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen entweder alle Gruppen X^1 in der Gruppe der Formel (1) für ein gegebenenfalls substituiertes Kohlenstoffatom, wobei der Substituent bevorzugt ausgewählt ist aus den oben genannten Gruppen R, so dass der zentrale trivalente Cyclus der Formel (1) ein Benzol darstellt. Besonders bevorzugt stehen alle Gruppen X^1 in den Formeln (2), (4) und (5) für CH. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen alle Gruppen X^1 für ein Stickstoffatom, so dass der zentrale trivalente Cyclus der Formel (1) ein Triazin darstellt. Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (1) sind somit die Strukturen der Formeln (2) und (3).

30

35

Für bevorzugte Reste R am trivalenten zentralen Benzolring der Formel (2) gilt:

5 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaroma-
10 tisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann; dabei kann der Rest R auch mit einem Rest R an X² ein Ringsystem bilden;

15 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaroma-
20 tisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden;

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

30 Für besonders bevorzugte Reste R am trivalenten zentralen Benzolring der Formel (2) gilt:

35 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit

- 13 -

einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 12 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann; dabei kann der Rest R auch mit einem Rest R an X^2 ein Ringsystem bilden;

5

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

10

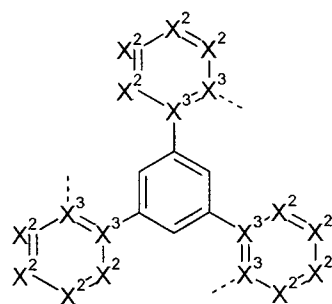
15

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

20

Besonders bevorzugt ist die Struktur der Formel (2) eine Struktur der folgenden Formel (2'),

25



30

Formel (2')

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

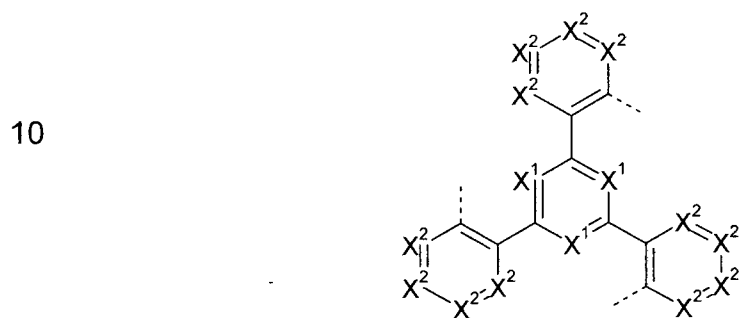
35

Im Folgenden werden bevorzugte bivalente Arylen- bzw. Heteroaryleneinheiten beschrieben, wie sie in den Strukturen der Formeln (1) bis (5)

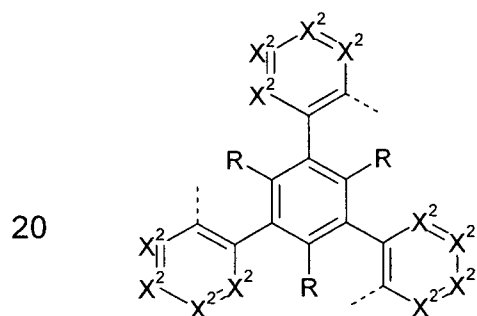
- 14 -

vorkommen. Wie aus den Strukturen der Formeln (1) bis (5) ersichtlich, enthalten diese Strukturen drei ortho-verknüpfte bivalente Arylen- bzw. Heteroaryleneinheiten.

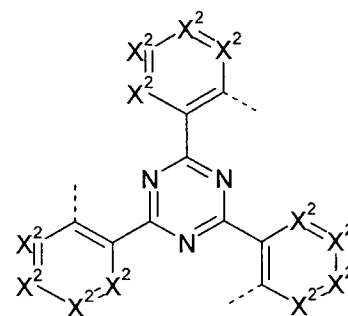
5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol X^3 für C, so dass die Gruppen der Formeln (1) bis (5) durch die folgenden Formeln (1a) bis (5a) dargestellt werden können:



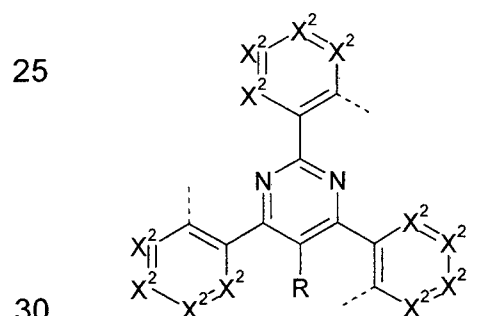
Formel (1a)



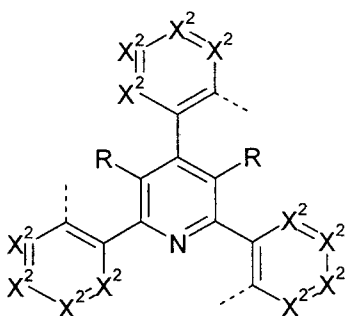
Formel (2a)



Formel (3a)



Formel (4a)



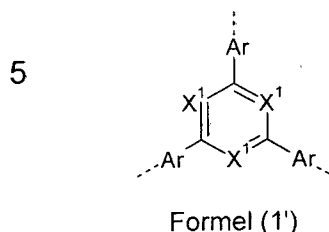
Formel (5a)

wobei die Symbole die oben aufgeführten Bedeutungen aufweisen.

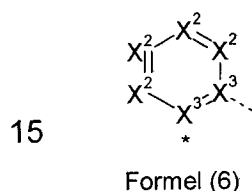
35

- 15 -

Die Einheit der Formel (1) kann formal durch die folgende Formel (1') dargestellt werden, wobei die Formeln (1) und (1') dieselben Strukturen umfassen:



10 wobei Ar jeweils gleich oder verschieden für eine Gruppe der folgenden Formel (6) steht:



wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Bindung der bidentaten Teilliganden an diese Struktur darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit der Formel (6) mit der zentralen trivalenten Aryl- bzw. Heteroarylgruppe darstellt und X² die oben genannten Bedeutungen aufweist. Dabei sind bevorzugte Substituenten an der Gruppe der Formel (6) ausgewählt aus den oben beschriebenen Substituenten R.

25 Die Gruppe der Formel (6) kann erfindungsgemäß einen heteroaromatischen Fünfring oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Sechsring darstellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe der Formel (6) maximal zwei Heteroatome in der Aryl- bzw. Heteroarylgruppe, besonders bevorzugt maximal ein Heteroatom. Dies

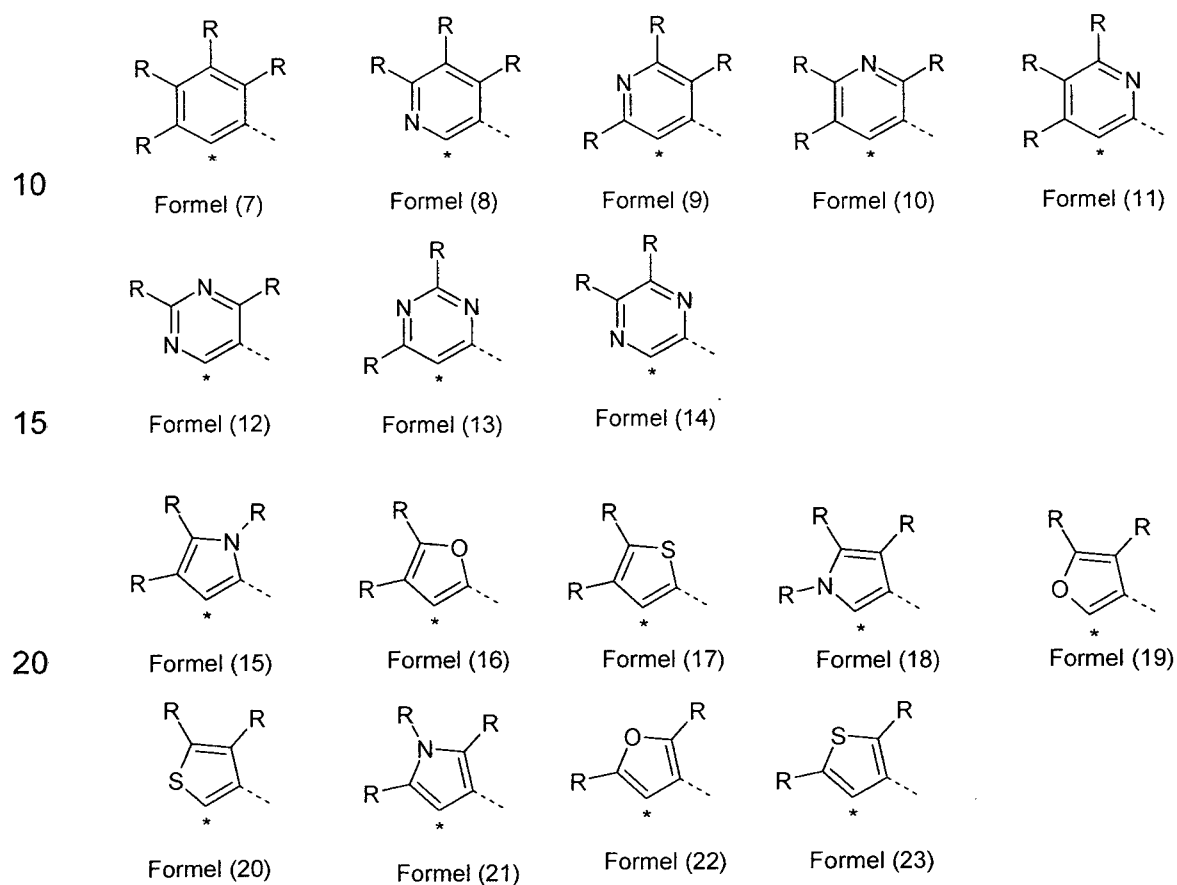
30 schließt nicht aus, dass Substituenten, die gegebenenfalls an dieser Gruppe gebunden sind, auch Heteroatome enthalten können. Weiterhin schließt diese Definition nicht aus, dass durch die Ringbildung von Substituenten kondensierte aromatische oder heteroaromatische Strukturen entstehen, wie beispielsweise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

35 Formel (6) ist somit bevorzugt ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrimidin,

- 16 -

Pyrazin, Pyridazin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Imidazol, Oxazol und Thiazol.

Wenn beide Gruppen X^3 in einem Cyclus für Kohlenstoffatome stehen, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (6) die Strukturen der folgenden Formeln (7) bis (23),

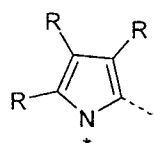


wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

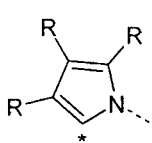
Wenn eine Gruppe X^3 in einem Cyclus für ein Kohlenstoffatom und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus für ein Stickstoffatom steht, sind bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe der Formel (6) die Strukturen der folgenden Formeln (24) bis (31),

35

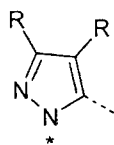
- 17 -



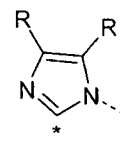
Formel (24)



Formel (25)

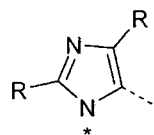


Formel (26)

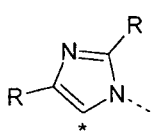


Formel (27)

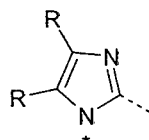
5



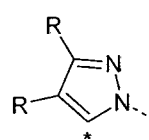
Formel (28)



Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)

10

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

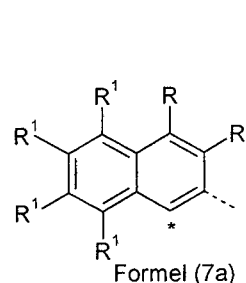
15

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

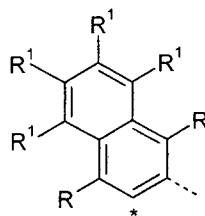
20

Dabei können, wie auch oben bei der Beschreibung des Substituenten beschrieben, auch benachbarte Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden, so dass kondensierte Strukturen, auch kondensierte Aryl- und Heteroarylgruppen, wie beispielsweise Naphthalin, Chinolin, Benzimidazol, Carbazol, Dibenzofuran oder Dibenzothiophen, entstehen können. Eine solche Ringbildung ist im Folgenden schematisch an Gruppen der oben genannten Formel (7) aufgeführt, was zu Gruppen der folgenden Formeln (7a) bis (7j) führt:

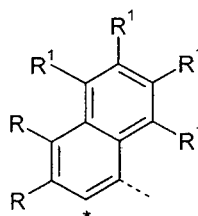
25



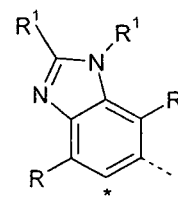
Formel (7a)



Formel (7b)



Formel (7c)

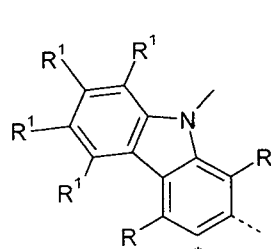


Formel (7d)

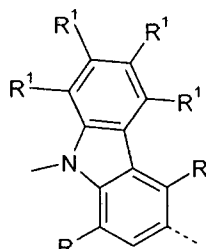
30

35

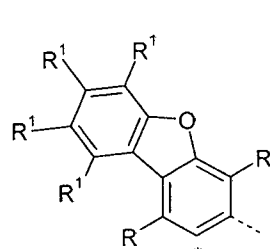
- 18 -



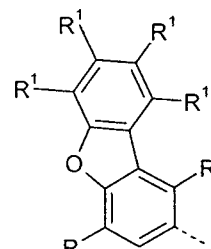
Formel (7e)



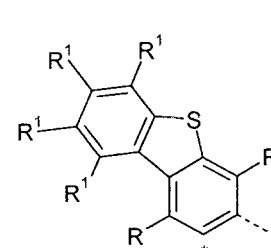
Formel (7f)



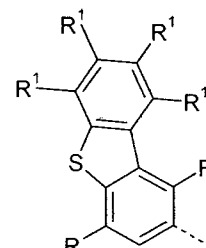
Formel (7g)



Formel (7h)



Formel (7i)



Formel (7j)

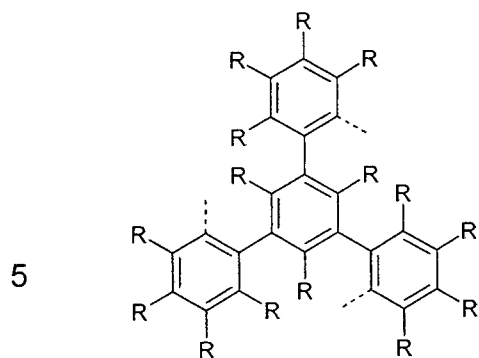
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Generell können die ankondensierten Gruppen an jeder Position der Einheit gemäß Formel (6) ankondensiert sein, wie durch die ankondensierte Benzogruppe in den Formeln (7a) bis (7c) dargestellt. Die Gruppen, wie sie in den Formeln (7d) bis (7j) an die Einheit der Formel (6) ankondensiert sind, können daher auch an andere Positionen der Einheit der Formel (6) ankondensiert werden.

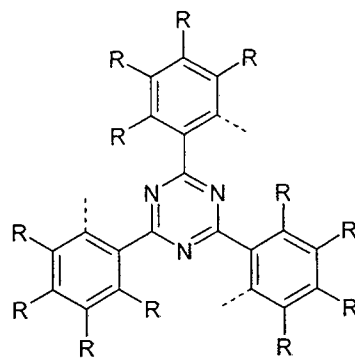
Dabei können die drei Gruppen der Formel (6), die in der Einheit der Formeln (1) bis (5) bzw. Formel (1') vorhanden sind, gleich oder verschieden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle drei Gruppen der Formel (6) in der Einheit der Formeln (1) bis (5) bzw. Formel (1') gleich und sind auch gleich substituiert.

Besonders bevorzugt sind die Gruppen der Formel (2) bis (5) ausgewählt aus den Gruppen der folgenden Formeln (2b) bis (5b),

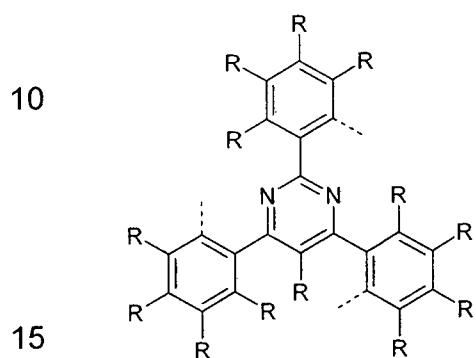
- 19 -



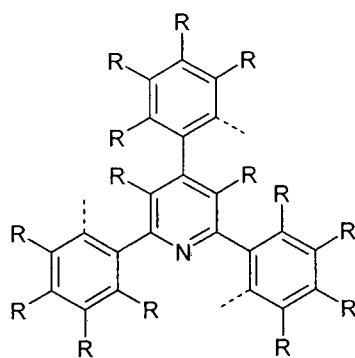
Formel (2b)



Formel (3b)



Formel (4b)

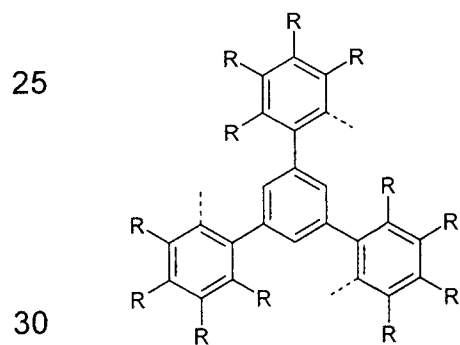


Formel (5b)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

20

Eine bevorzugte Ausführungsform der Formel (2b) ist die Gruppe der folgenden Formel (2b'),



Formel (2b')

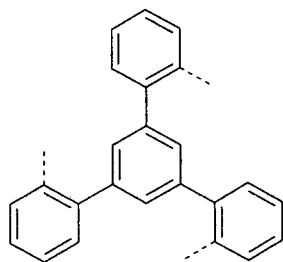
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

- 20 -

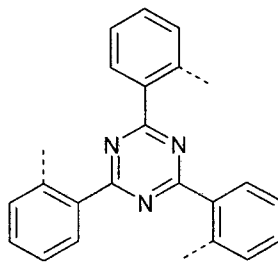
Besonders bevorzugt sind die Gruppen R in den Formeln (1) bis (5) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Ganz besonders bevorzugt ist R = H. Ganz besonders bevorzugt sind also die Strukturen der folgenden Formeln (2c) bzw. (3c),

5



10

Formel (2c)



Formel (3c)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

15

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

35

sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III) und Ir(III). Ganz besonders bevorzugt ist Ir(III).

Es ist besonders bevorzugt, wenn die bevorzugten Ausführungsformen des Liganden und der Brücke der Formel (1) mit den bevorzugten Ausführungsformen des Metalls kombiniert werden. Besonders bevorzugt sind also Metallkomplexe, bei denen das Metall Ir(III) ist und in denen der Ligand eine Brücke der Formel (2) bis (5) bzw. (2a) bis (5a) bzw. (2b) bis (5b) bzw. (2c) bzw. (3c) aufweist und die als bivalente Arylen- bzw. Heteroarylengruppe in der Gruppe der Formel (2) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Gruppe der Formeln (7) bis (31), insbesondere eine Gruppe der Formel (7), aufweisen.

Im Folgenden werden die bidentaten Teilliganden beschrieben, die mit der Brücke der Formel (1) bzw. den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen verknüpft sind.

Die bevorzugten Ausführungsformen der bidentaten Teilliganden hängen insbesondere von dem jeweiligen verwendeten Metall ab. Die drei bidentaten Teilliganden können gleich sein, oder sie können unterschiedlich sein. Wenn alle drei bidentaten Teilliganden gleich gewählt sind, entstehen dadurch, C_3 -symmetrische Metallkomplexe, wenn auch die Einheit der Formel (1) C_3 -symmetrisch ist, was vorteilhaft bezüglich der Synthese der Liganden sein kann. Es kann aber auch vorteilhaft sein, die drei bidentaten Teilliganden unterschiedlich zu wählen bzw. zwei Teilliganden gleich und den dritten Teilliganden davon verschieden zu wählen, so dass C_1 -symmetrische Metallkomplexe entstehen, weil dies größere Variationsmöglichkeiten der Liganden zulässt, so dass sich die gewünschten Eigenschaften des Komplexes, wie beispielsweise die Lage von HOMO und LUMO bzw. die Emissionsfarbe, leichter variieren lassen. Außerdem lässt sich so auch die Löslichkeit der Komplexe verbessern, ohne lange aliphatische oder aromatische, löslichkeitsvermittelnde Gruppen anbringen zu müssen. Weiterhin weisen unsymmetrische Komplexe häufig eine geringere Sublimationstemperatur auf als ähnliche symmetrische Komplexe.

- 22 -

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die drei bidentaten Teilliganden entweder gleich gewählt oder zwei der bidentaten Teilliganden sind gleich gewählt und der dritte bidentate Teilligand ist unterschiedlich von den ersten beiden bidentaten Teilliganden.

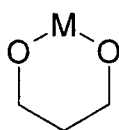
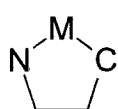
- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jeder der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden entweder monoanionisch oder neutral. Besonders bevorzugt ist jeder der bidentaten Teilliganden monoanionisch.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die koordinierenden Atome der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus C, N, P, O, S, wobei die bevorzugten koordinierenden Atome vom verwendeten Metall abhängig sind.
- 15 Wenn das Metall ausgewählt ist aus den Hauptgruppenmetallen, dann sind die koordinierenden Atome der bidentaten Teilliganden bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus N, O und/oder S. Besonders bevorzugt weisen die bidentaten Teilliganden zwei Stickstoffatome oder zwei Sauerstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom pro Teilligand auf. Dabei können die koordinierenden Atome von
20 jedem der drei Teilliganden gleich sein, oder sie können unterschiedlich sein.
- 25 Wenn das Metall ausgewählt ist aus den Übergangsmetallen, dann sind die koordinierenden Atome der bidentaten Teilliganden bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus C, N, O und/oder S, besonders bevorzugt C, N und/oder O und ganz besonders bevorzugt C und/oder N. Dabei weisen die bidentaten Teilliganden bevorzugt ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome oder
30 zwei Stickstoffatome oder zwei Sauerstoffatome oder ein Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome auf. Dabei können die koordinierenden Atome von jedem der drei Teilliganden gleich sein, oder sie können unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt weist mindestens einer der bidentaten Teilliganden ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome auf, insbeson-
35

- 23 -

dere ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Ganz besonders bevorzugt weisen mindestens zwei der bidentaten Teilliganden ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome als koordinierende Atome auf, insbesondere ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Dies gilt insbesondere, wenn das Metall Ir(III) ist. Wenn das Metall Ru, Co, Fe, Os, Cu oder Ag ist, sind als koordinierende Atome der bidentaten Teilliganden auch zwei Stickstoffatome besonders bevorzugt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall Ir(III) und zwei der bidentaten Teilliganden koordinieren an das Iridium über jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom und der dritte der bidentaten Teilliganden koordiniert an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Stickstoffatome oder über ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom oder über zwei Sauerstoffatome, insbesondere über ein ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom. Besonders bevorzugt handelt es sich somit um einen Iridiumkomplex, in dem alle drei bidentaten Teilliganden ortho-metalliert sind, d. h. mit dem Iridium einen Metallacyclus bilden, in dem eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt.

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



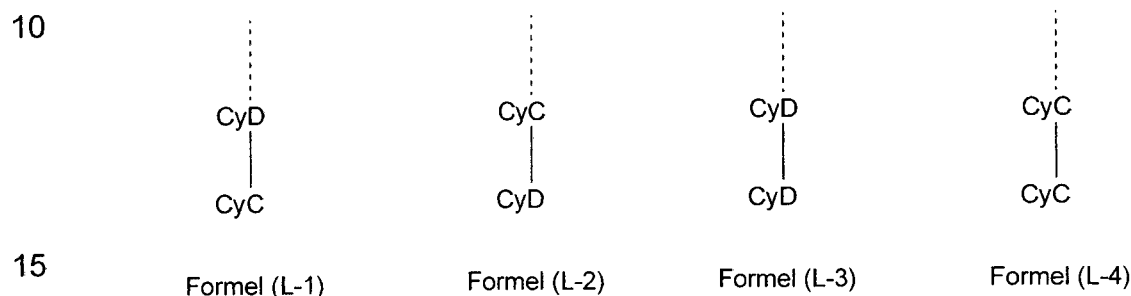
Fünfring

Sechsring

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

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

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens einer der bidentaten Teilliganden, besonders bevorzugt mindestens zwei der bidentaten Teilliganden, ganz besonders bevorzugt alle drei der bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Struktur gemäß den folgenden Formeln (L-1), (L-2), (L-3) oder (L-4),



wobei die gestrichelte Bindung die Bindung des Teilliganden an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

20

CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche in (L-1) und (L-2) über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist und in (L-4) über eine kovalente Bindung mit einer weiteren Gruppe CyC verbunden ist;

25

CyD ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche in (L-1) und (L-2) über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist und in (L-3) über eine kovalente Bindung mit einer weiteren Gruppe CyD verbunden ist;

35

- 25 -

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

5 Dabei koordiniert CyD in den Teilliganden der Formeln (L-1) und (L-2) bevorzugt über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom. Weiterhin bevorzugt koordiniert eine der beiden Gruppen CyD in dem Liganden der Formel (L-3) über ein neutrales Stickstoffatom und und die andere der beiden Gruppen CyD über ein anionisches Stickstoffatom. Weiterhin bevorzugt koordiniert CyC in den Teilliganden der Formeln (L-1),
10 (L-2) und (L-4) über anionische Kohlenstoffatome.

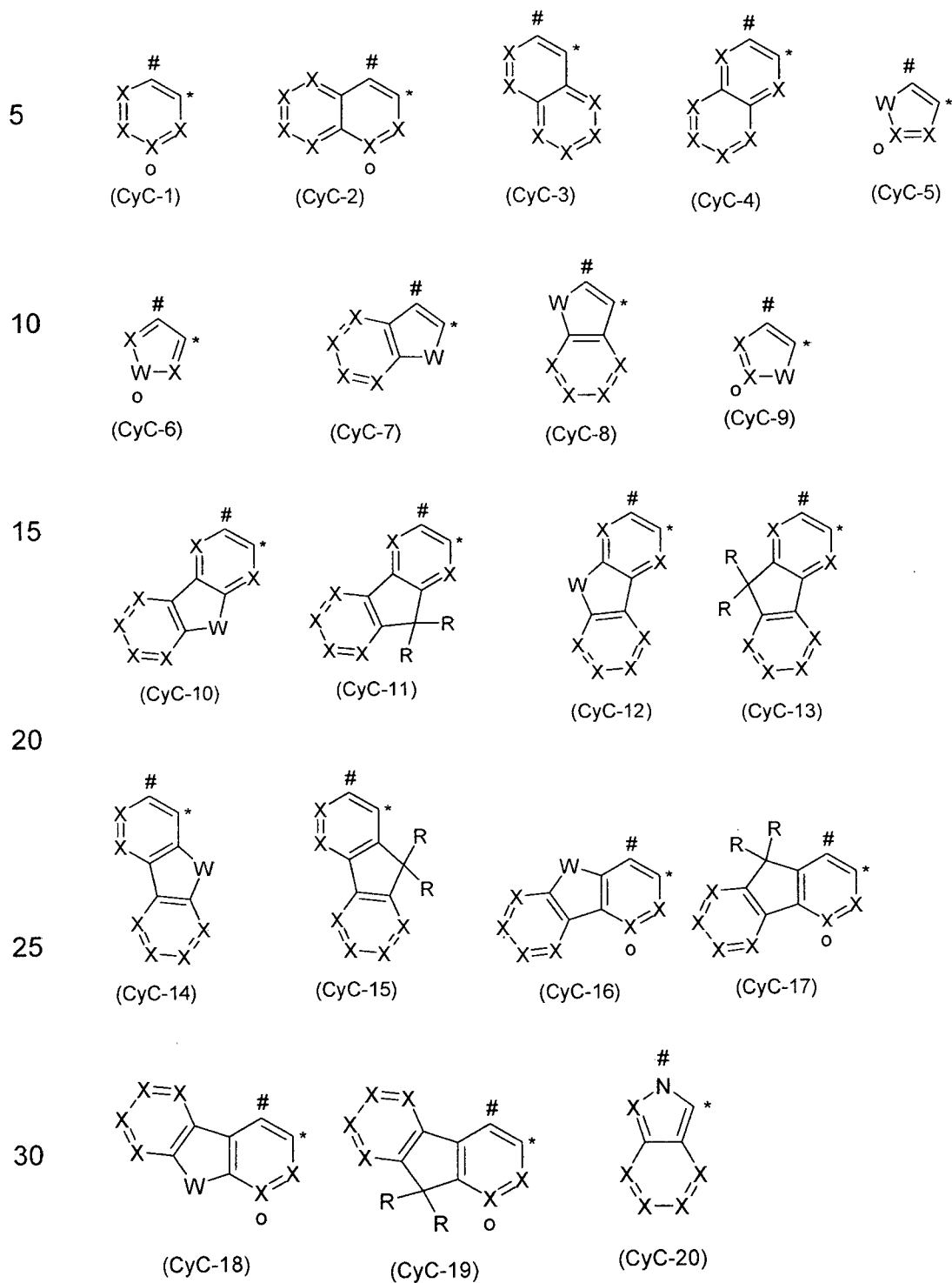
Wenn mehrere der Substituenten, insbesondere mehrere Reste R, miteinander ein Ringsystem bilden, so ist die Bildung eines Ringsystems aus Substituenten, die an direkt benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden
15 sind, möglich. Weiterhin ist es auch möglich, dass die Substituenten an CyC und CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) bzw. die Substituenten an den beiden Gruppen CyD in Formel (L-3) bzw. die Substituenten an den beiden Gruppen CyC in Formel (L-4) miteinander einen Ring bilden, wodurch CyC und CyD bzw. die beiden Gruppen CyD bzw. die beiden
20 Gruppen CyC auch zusammen eine einzige kondensierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe als bidentaten Liganden bilden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist CyC eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 6 bis 13 aromatischen Ringatomen,
25 besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, ganz besonders bevorzugt mit 6 aromatischen Ringatomen, welche über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert, welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche in (L-1) und (L-2) über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist und in (L-4) über eine kovalente
30 Bindung mit einer weiteren Gruppe CyC verbunden ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyC sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyD in (L-1) und (L-2) bzw. an
35

- 26 -

CyC in (L-4) bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,



- 27 -

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

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

5

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

10

mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt das mit „o“ markierte Symbol X für C steht. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

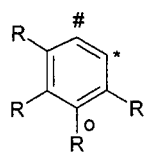
20

Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyC für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyC für N, ganz besonders bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

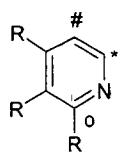
25

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

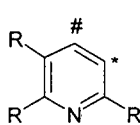
30



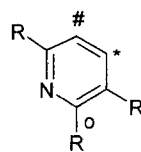
(CyC-1a)



(CyC-1b)

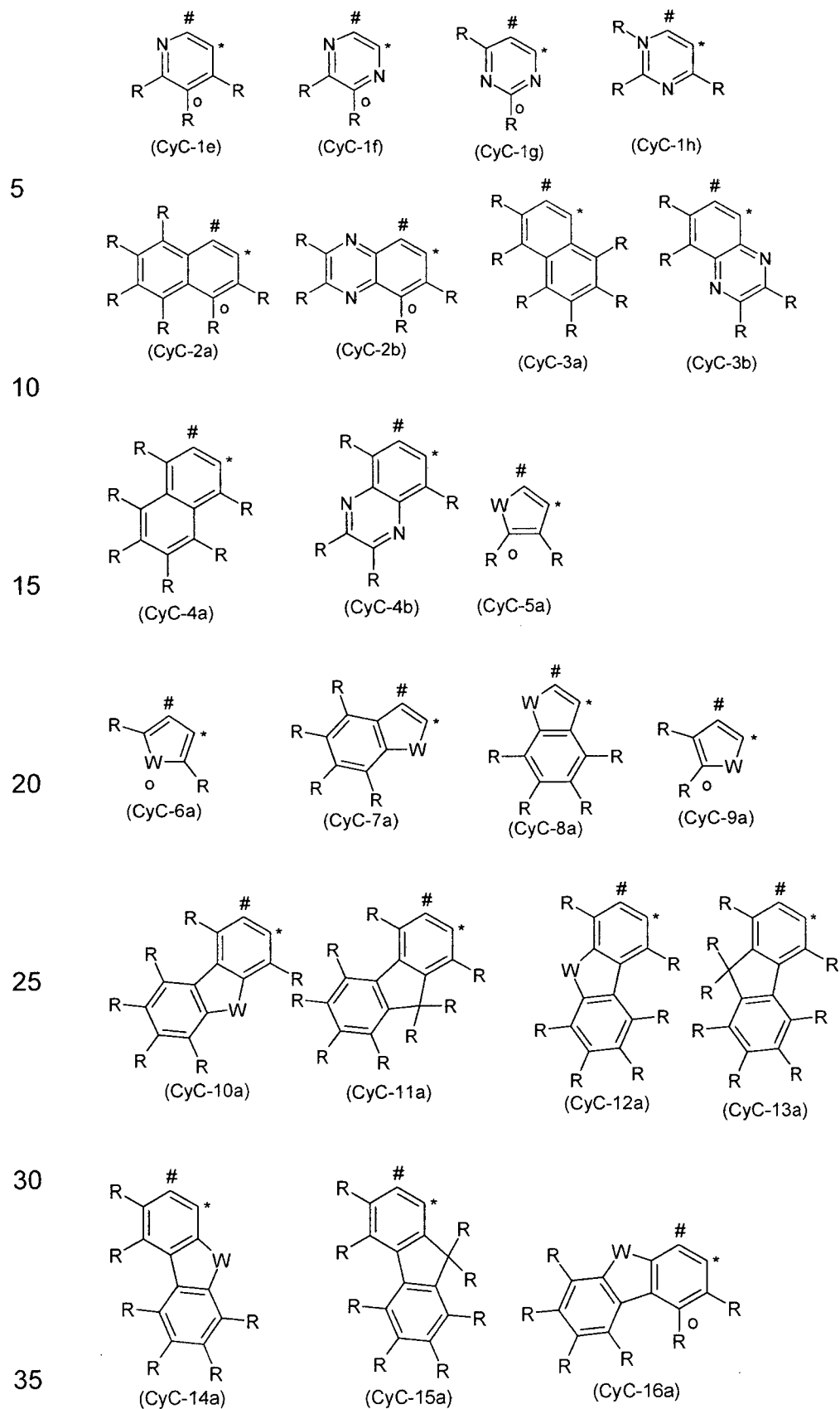


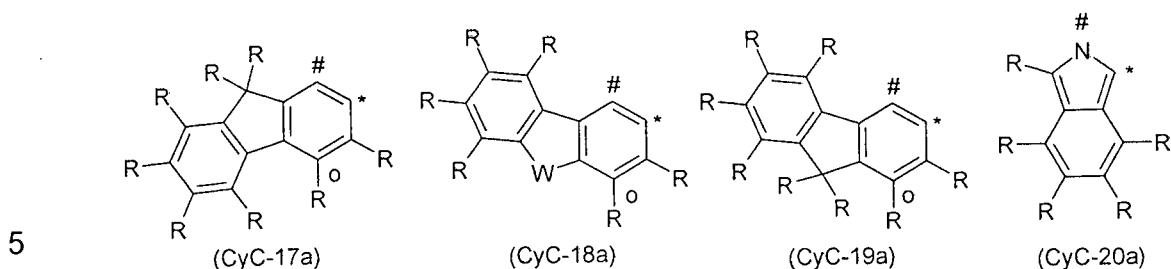
(CyC-1c)



(CyC-1d)

35





wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyC gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyC an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt in dieser Position der Rest R nicht vorhanden ist. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Kohlenstoffatom enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden.

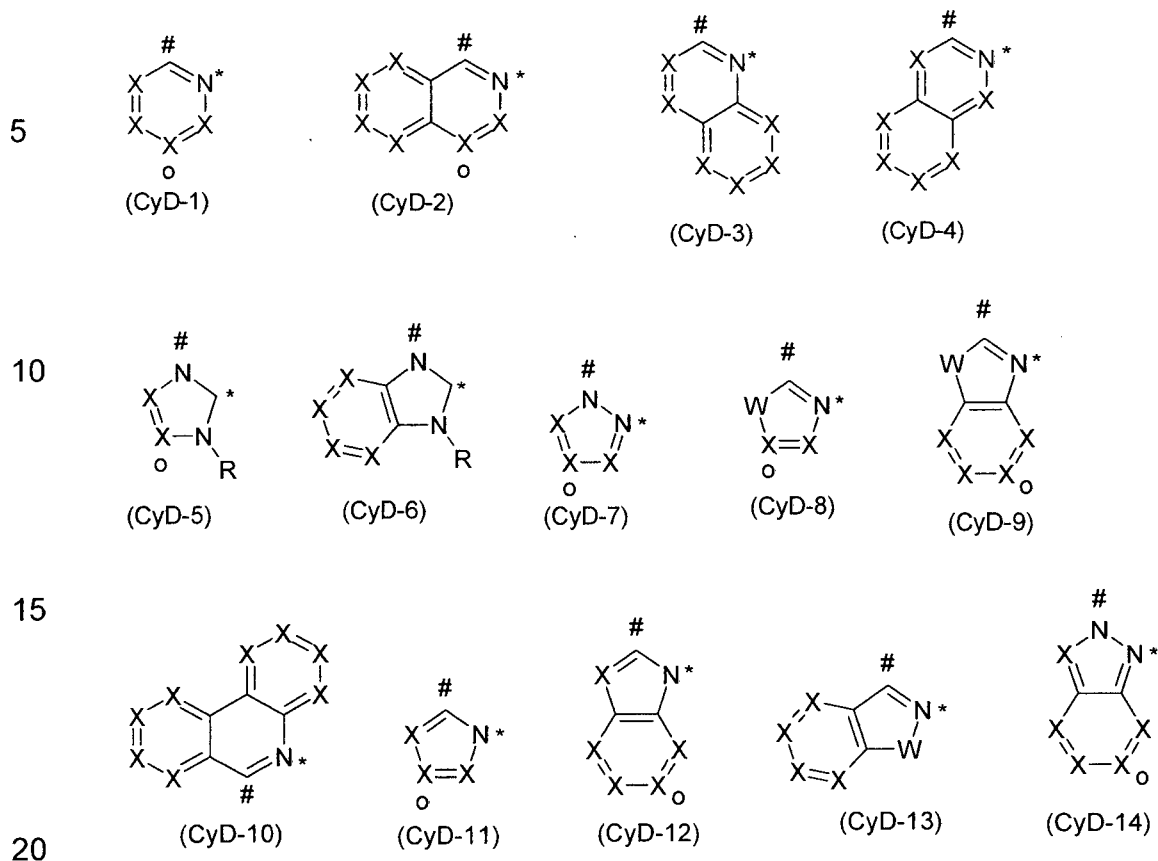
Bevorzugte Gruppen unter den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-19) sind die Gruppen (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) und (CyC-16), und besonders bevorzugt sind die Gruppen (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) und (CyC-16a).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist CyD eine Heteroarylgruppe mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen, welche über ein neutrales Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und welche über eine kovalente Bindung mit CyC in (L-1) und (L-2) bzw. mit CyD in (L-3) verbunden ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Gruppe CyD sind die Strukturen der folgenden Formeln (CyD-1) bis (CyD-14), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC in (L-1) und (L-2) bzw. an

- 30 -

CyD in (L-3) bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,



wobei X, W und R die oben genannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt das mit „o“ markierte Symbol X für C steht. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Symbol X enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden, da eine solche Bindung an die Brücke aus sterischen Gründen nicht vorteilhaft ist.

35

- 31 -

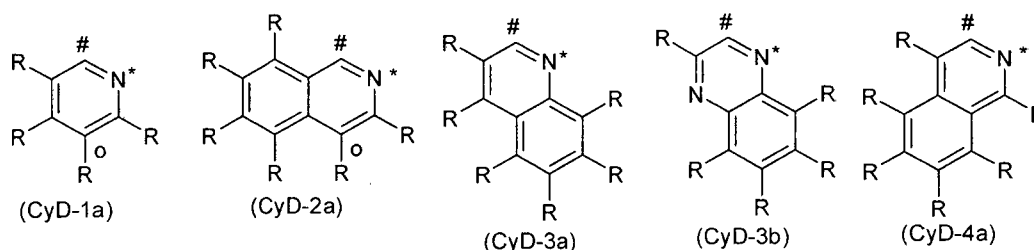
Dabei koordinieren die Gruppen (CyD-1) bis (CyD-4), (CyD-7) bis (CyD-10), (CyD-13) und (CyD-14) über ein neutrales Stickstoffatom, (CyD-5) und (CyD-6) über ein Carben-Kohlenstoffatom und (CyD-11) und (CyD-12) über ein anionisches Stickstoffatom an das Metall.

- 5 Bevorzugt stehen insgesamt maximal zwei Symbole X in CyD für N, besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in CyD für N, insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CR, mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die
- 10 Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist.

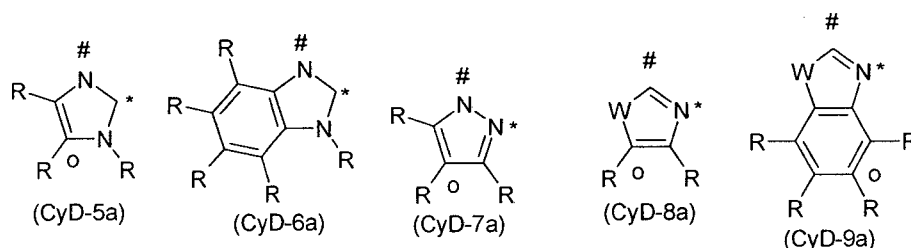
Besonders bevorzugte Gruppen CyD sind die Gruppen der folgenden Formeln (CyD-1a) bis (CyD-14b),

15

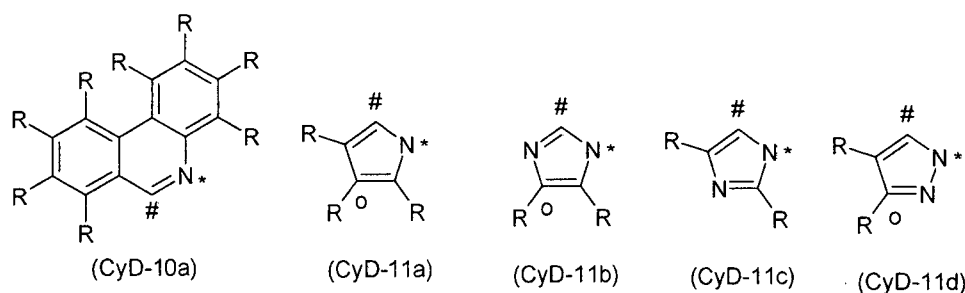
20



25

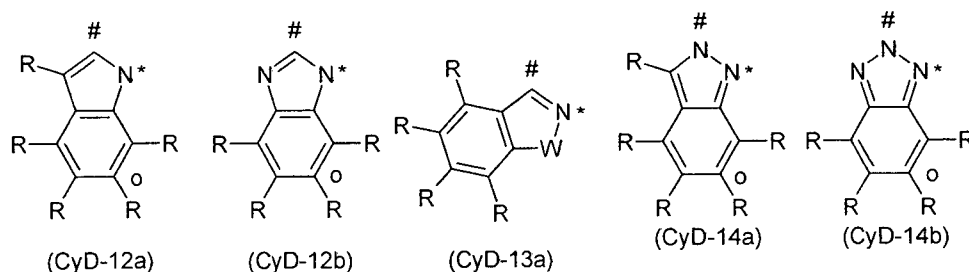


30



35

- 32 -



5

10

15

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und, wenn die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an CyD gebunden ist, ein Rest R nicht vorhanden ist und die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Wenn die Gruppe CyD an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden ist, so erfolgt die Bindung bevorzugt über die mit „o“ markierte Position der oben abgebildeten Formeln, so dass dann bevorzugt in dieser Position der Rest R nicht vorhanden ist. Die oben abgebildeten Strukturen, die kein mit „o“ markiertes Kohlenstoffatom enthalten, sind bevorzugt nicht direkt an die Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen gebunden.

20

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

25

30

35

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

- 33 -

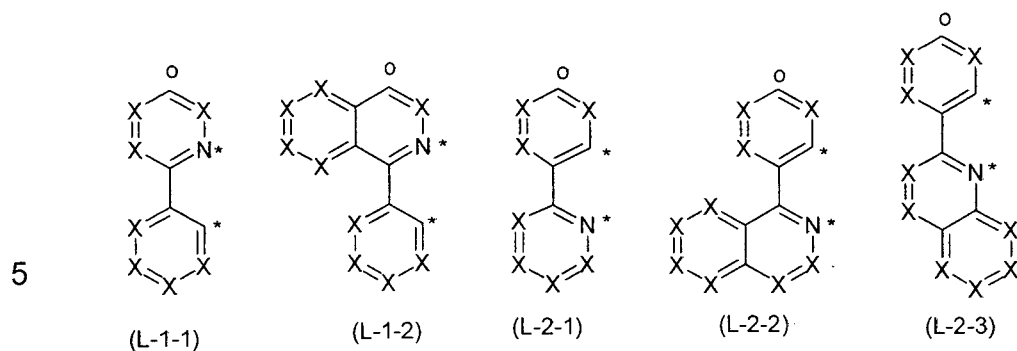
Die oben genannten bevorzugten Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) und (CyD-1) bis (CyD-14) können in den Teilliganden der Formeln (L-1) und (L-2) beliebig miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die oben als besonders bevorzugt genannten Gruppen CyC und CyD, also die Gruppen der Formeln (CyC-1a) bis (CyC-20a) und die Gruppen der Formeln (CyD1-a) bis (CyD-14b) miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyC bzw. CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind. Kombinationen, in denen weder CyC noch CyD eine solche geeignete Anknüpfungsstelle für die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, sind daher nicht bevorzugt.

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

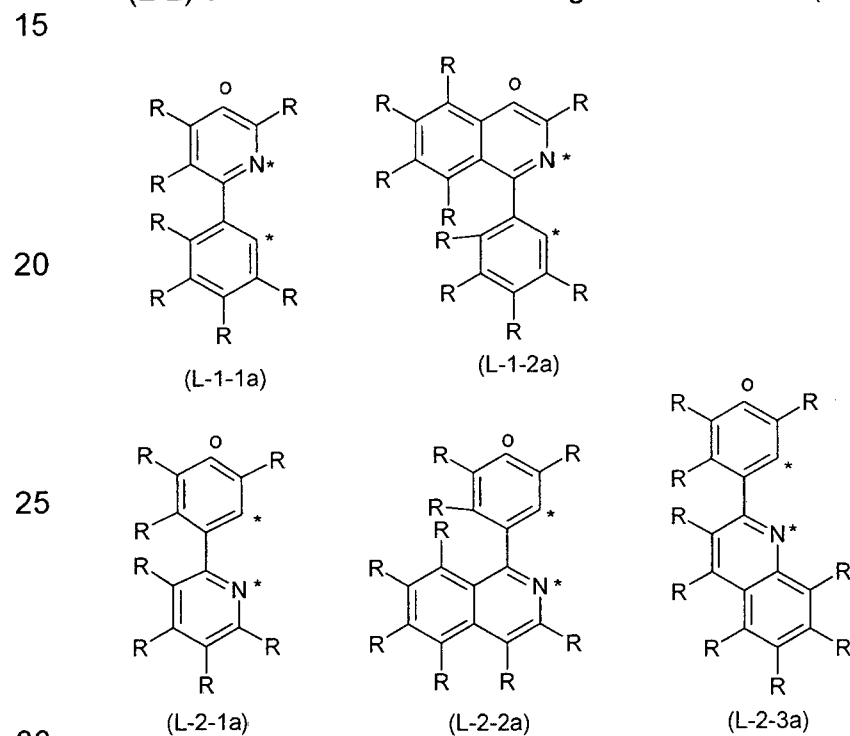
Bevorzugte Teilliganden (L-1) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-1-1) und (L-1-2), und bevorzugte Teilliganden (L-2) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-2-1) bis (L-2-3),

- 34 -



10 wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt.

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



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen darstellt.

35

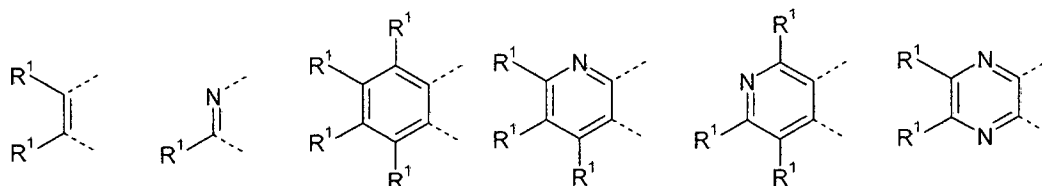
- 35 -

Ebenso können die oben genannten bevorzugten Gruppen CyD in den Teilliganden der Formel (L-3) beliebig miteinander kombiniert werden, wobei es bevorzugt ist, eine neutrale Gruppe CyD, also eine Gruppe (CyD-1) bis (CyD-10), (CyD-13) oder (CyD-14), mit einer anionischen Gruppe CyD, also einer Gruppe (CyD-11) oder CyD-12), zu kombinieren, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyD eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

Ebenso können die oben genannten bevorzugten Gruppen CyC in den Teilliganden der Formel (L-4) beliebig miteinander kombiniert werden, sofern mindestens eine der bevorzugten Gruppen CyC eine geeignete Anknüpfungsstelle an die Brücke der Formel (1) bis (5) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen aufweist, wobei geeignete Anknüpfungsstellen in den oben genannten Formeln mit „o“ gekennzeichnet sind.

Wenn zwei Reste R, von denen einer an CyC und der andere an CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) gebunden sind bzw. von denen einer an die eine Gruppe CyD und der andere an die andere Gruppe CyD in Formel (L-3) gebunden sind bzw. von denen einer an die eine Gruppe CyC und der andere an die andere Gruppe CyC in Formel (L-4) gebunden sind, miteinander ein aromatisches Ringsystem bilden, können sich überbrückte Teilliganden und beispielsweise auch Teilliganden ergeben, die insgesamt eine einzige größere Heteroarylgruppe darstellen, wie beispielsweise Benzo[h]chinolin, etc.. Die Ringbildung zwischen den Substituenten an CyC und CyD in den Formeln (L-1) und (L-2) bzw. zwischen den Substituenten an den beiden Gruppen CyD in Formel (L-3) bzw. zwischen den Substituenten an den beiden Gruppen (CyC) in Formel (L-4) erfolgt dabei bevorzugt durch eine Gruppe gemäß einer der folgenden Formeln (32) bis (41),

- 36 -



Formel (32)

Formel (33)

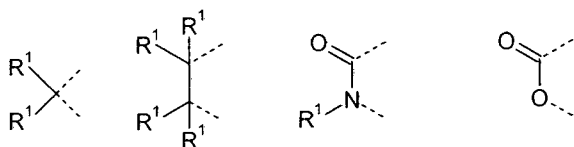
Formel (34)

Formel (35)

Formel (36)

Formel (37)

5



Formel (38)

Formel (39)

Formel (40)

Formel (41)

10

wobei R^1 die oben genannten Bedeutungen aufweist und die gestrichelten Bindungen die Bindungen an CyC bzw. CyD andeuten. Dabei können die unsymmetrischen der oben genannten Gruppen in jeder der beiden Möglichkeiten eingebaut werden, beispielsweise kann bei der Gruppe der Formel (41) das Sauerstoffatom an die Gruppe CyC und die Carbonylgruppe an die Gruppe CyD binden, oder das Sauerstoffatom kann an die Gruppe CyD und die Carbonylgruppe an die Gruppe CyC binden.

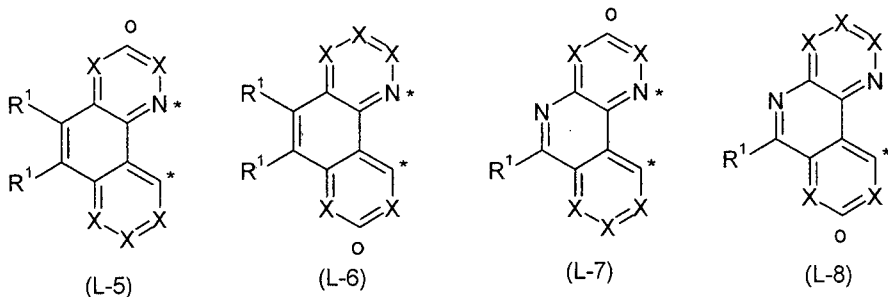
15

20

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

25

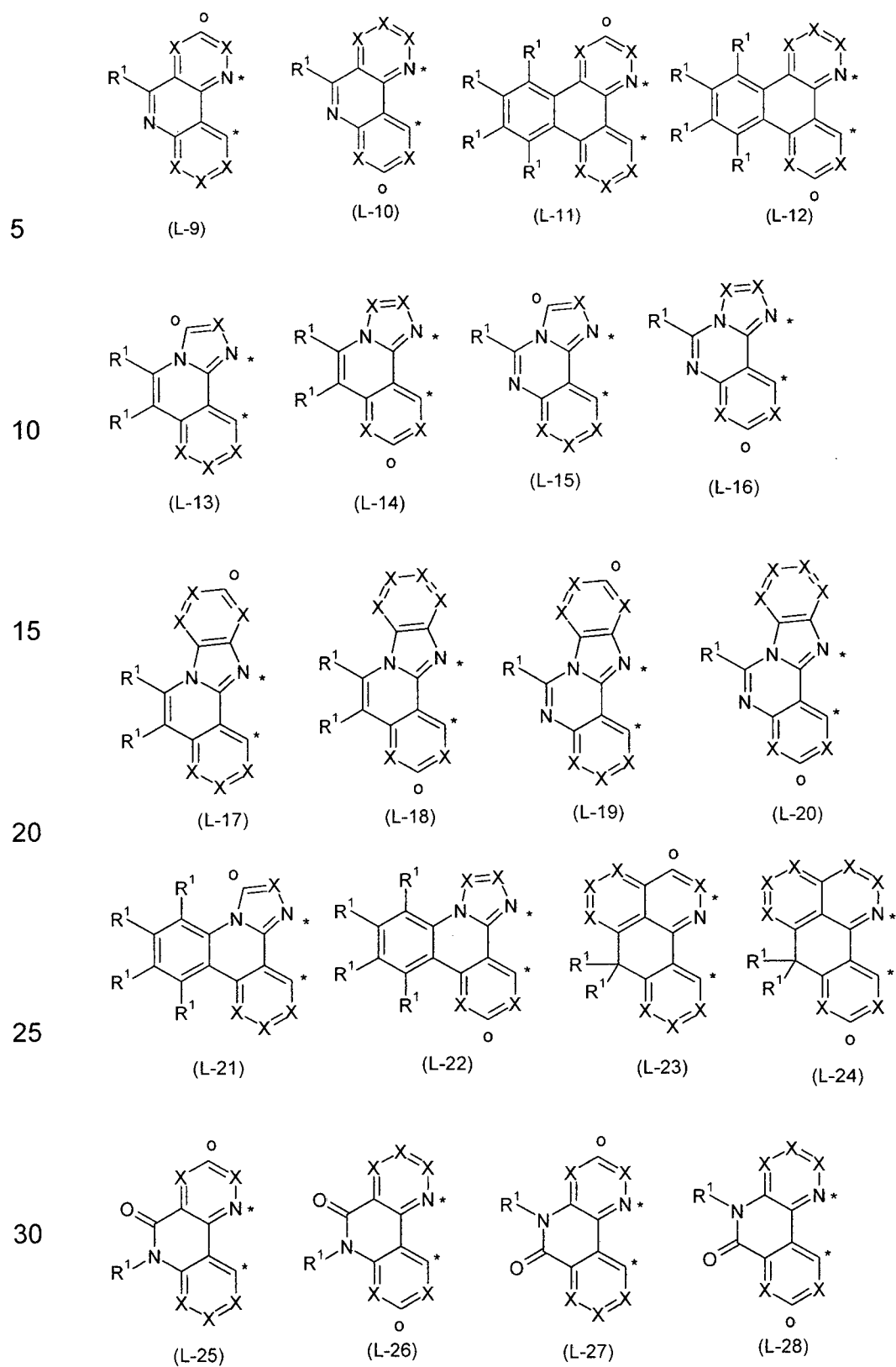
Bevorzugte Liganden, die durch Ringbildung zweier Reste R an den unterschiedlichen Cyclen entstehen, sind die im Folgenden aufgeführten Strukturen der Formeln (L-5) bis (L-32),



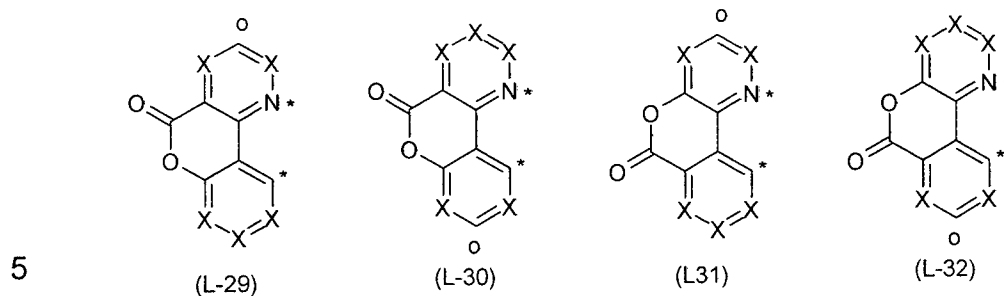
30

35

- 37 -



- 38 -



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist.

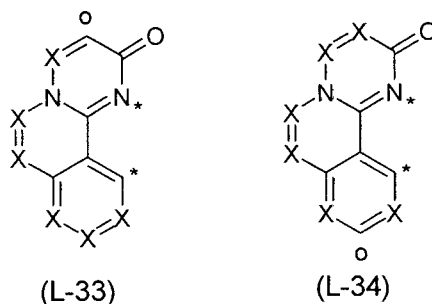
In einer bevorzugten Ausführungsform der Teilliganden der Formeln (L-5) bis (L-32) steht insgesamt ein Symbol X für N und die anderen Symbole X stehen für CR, oder alle Symbole X stehen für CR.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, falls in den Gruppen (CyC-1) bis (CyC-20) oder (CyD-1) bis (CyD-14) oder in den Teilliganden (L-5) bis (L-3) eines der Atome X für N steht, wenn benachbart zu diesem Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist. Dies gilt analog für die bevorzugten Strukturen (CyC-1a) bis (CyC-20a) oder (CyD-1a) bis (CyD-14b), in denen bevorzugt benachbart zu einem nicht koordinierenden Stickstoffatom eine Gruppe R als Substituent gebunden ist, welche ungleich Wasserstoff oder Deuterium ist

Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF_3 , 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 oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um sterisch anspruchsvolle Gruppen. Weiterhin bevorzugt kann dieser Rest R auch mit einem benachbarten Rest R einen Cyclus bilden.

- 39 -

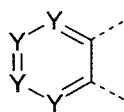
Ein weiterer geeigneter bidentater Teilligand für Metallkomplexe, in denen das Metall ein Übergangsmetall ist, ist ein Teilligand der folgenden Formel (L-33) oder (L-34),



wobei R die oben genannten Bedeutungen aufweist, * die Position der Koordination an das Metall darstellt, „o“ die Position der Verknüpfung des Teilliganden mit der Gruppe der Formeln (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

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

Wenn zwei Reste R, die in den Teilliganden (L-33) bzw. (L-34) an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, miteinander einen aromatischen Cyclus bilden, so ist dieser zusammen mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen bevorzugt eine Struktur der folgenden Formel (42),

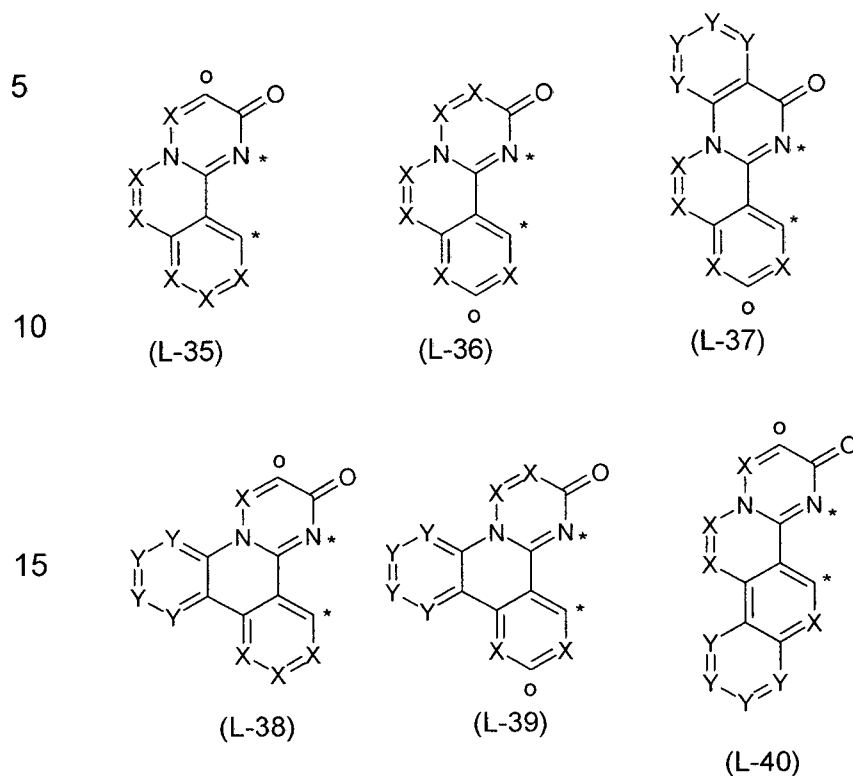


Formel (42)

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

- 40 -

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



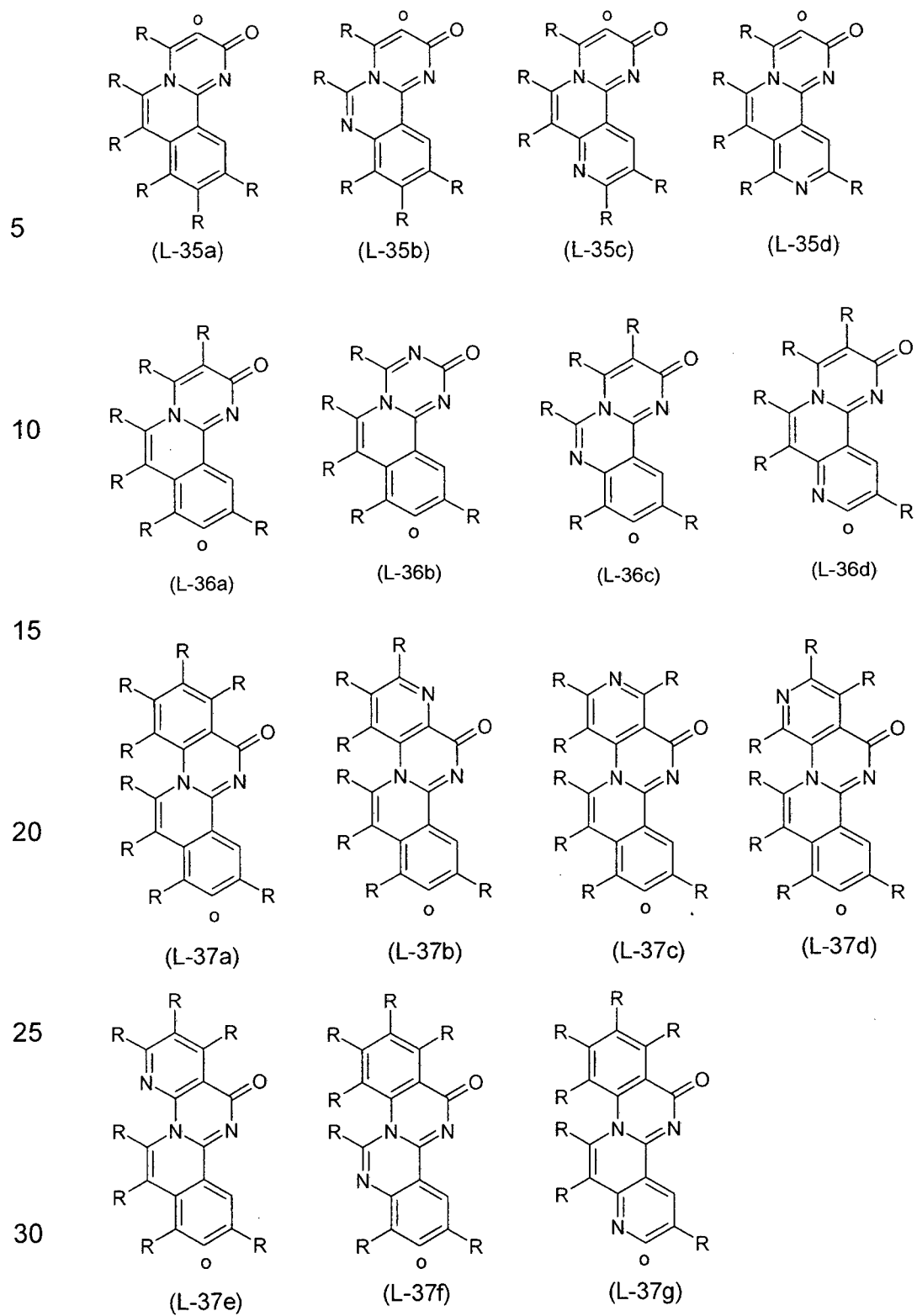
wobei X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht, jedoch die Reste R nicht miteinander ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden und die weiteren Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

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

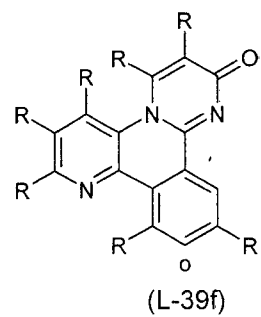
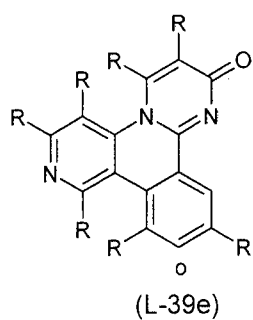
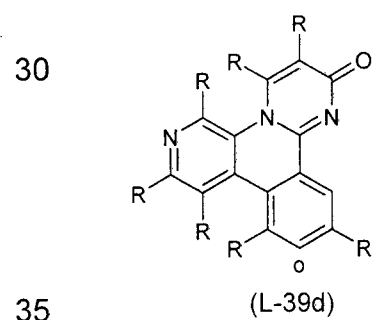
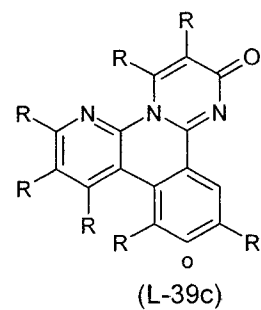
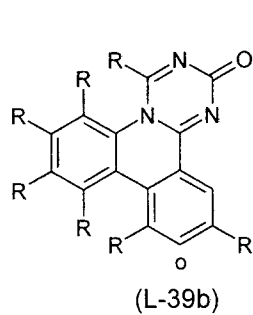
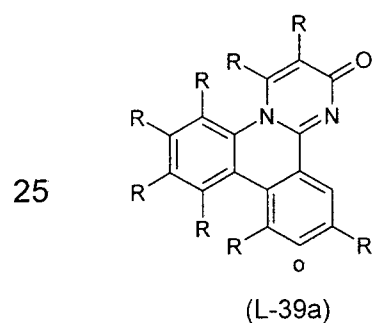
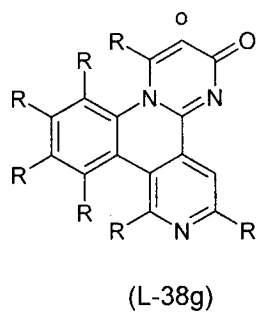
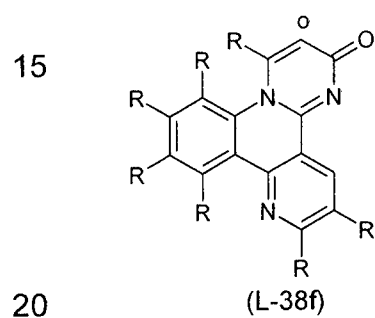
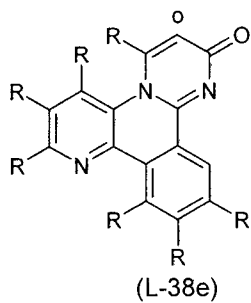
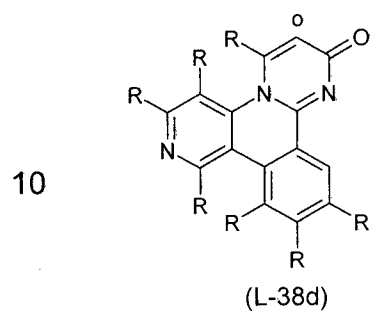
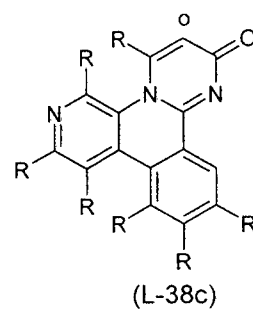
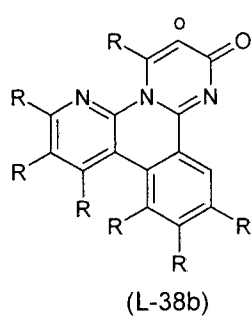
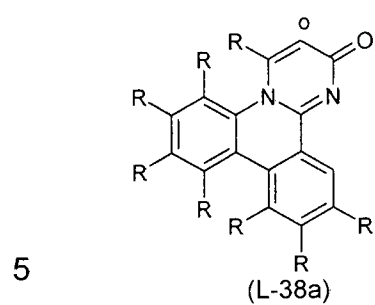
Bevorzugte Ausführungsformen der Formeln (L-35) bis (L-40) sind die Strukturen der folgenden Formeln (L-35a) bis (L-40f),

35

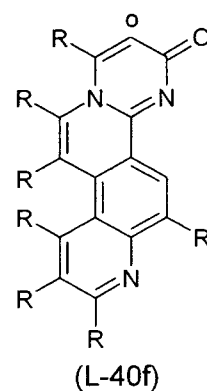
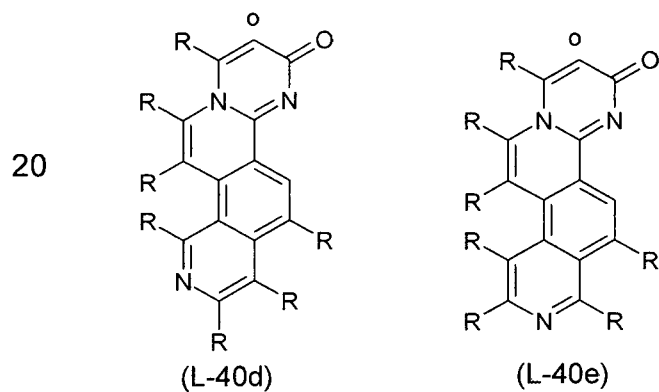
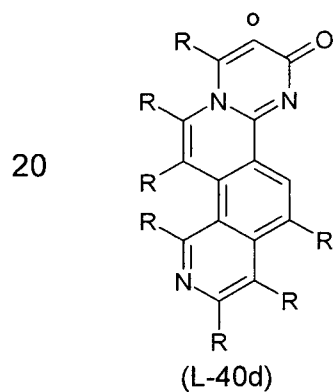
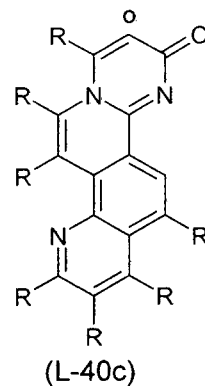
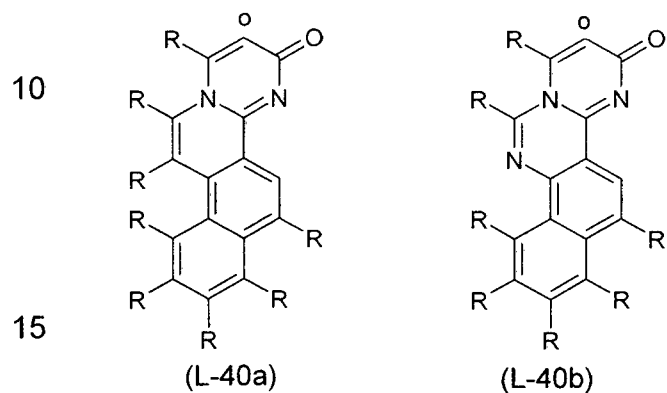
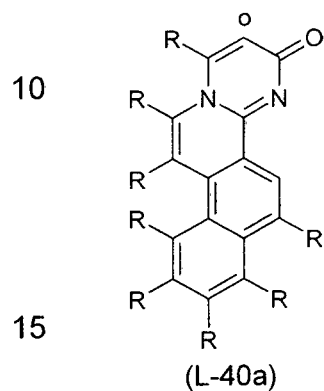
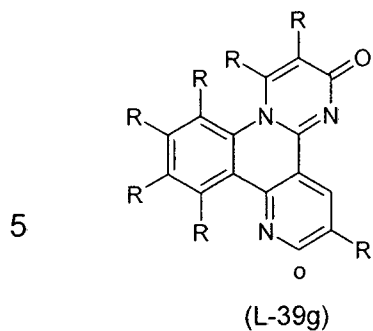
- 41 -



- 42 -



35



wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Verknüpfung mit der Gruppe der Formeln (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen anzeigt.

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

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

5

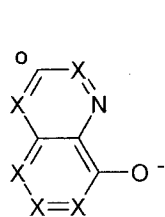
Dabei ist dieser Substituent R bevorzugt eine Gruppe, ausgewählt aus CF_3 , OCF_3 , Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 10 C-Atomen, einer Dialkylaminogruppe mit 2 bis 10 C-Atomen, aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystemen oder Aralkyl- bzw. Heteroaralkylgruppen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um sterisch anspruchsvolle Gruppen. Weiterhin bevorzugt kann dieser Rest R auch mit einem benachbarten Rest R einen Cyclus bilden.

10

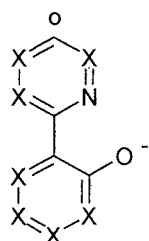
Wenn das Metall des erfindungsgemäßen Komplexes für ein Hauptgruppenmetall, insbesondere für Al, steht, so ist bevorzugt mindestens einer der bidentaten Teilliganden bei jedem Auftreten, bevorzugt mindestens zwei der bidentaten Teilliganden, besonders bevorzugt alle drei bidentaten Teilliganden, gleich oder verschieden ausgewählt aus den Teilliganden der folgenden Formeln (L-41) bis (L-44),

20

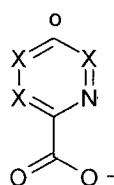
25



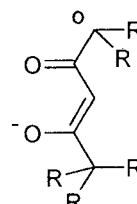
(L-41)



(L-42)



(L-43)



(L-44)

30

wobei die Teilliganden (L-41) bis (L-43) jeweils über das explizit eingezeichnete Stickstoffatom und das negativ geladene Sauerstoffatom und der Teilligand (L-44) über die beiden Sauerstoffatome an das Metall koordinieren, X die oben genannten Bedeutungen aufweist und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist.

35

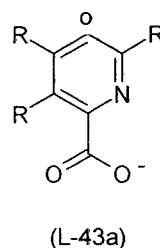
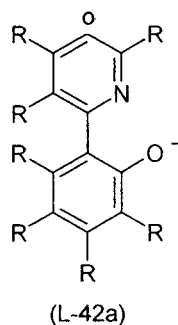
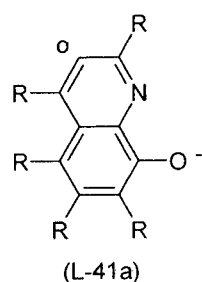
- 45 -

Die oben ausgeführten bevorzugten Ausführungsformen für X sind auch bevorzugt für die Teilliganden der Formeln (L-41) bis (L-43).

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

5

10



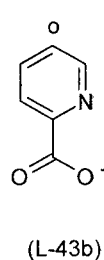
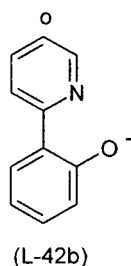
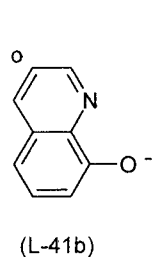
15

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist.

20

Besonders bevorzugt steht in diesen Formeln R für Wasserstoff, wobei „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen verknüpft ist, so dass es sich um die Strukturen der folgenden Formeln (L-41b) bis (L-43b) handelt,

25



30

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

Die Gruppen der Formel (L-41) bzw. (L-41a) bzw. (L-41b) und (L-44) sind weiterhin auch bevorzugt als einer der Teilliganden, wenn das Metall ein Übergangsmetall ist, bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Teilliganden, die über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom an das

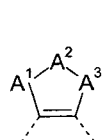
- 46 -

Metall binden, insbesondere wie sie durch die vorne aufgeführten Teilliganden der Formeln (L-1) bis (L-40) beschrieben sind.

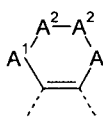
Im Folgenden werden bevorzugte Substituenten beschrieben, wie sie an den oben beschriebenen Teilliganden, aber auch an der bivalenten Arylen- oder Heteroarylengruppe in der Struktur der Formeln (1) bis (5), also in der Struktur der Formel (6), vorliegen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße Metallkomplex zwei Substituenten R oder zwei Substituenten R^1 , die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen aliphatischen Ring gemäß einer der nachfolgend beschriebenen Formeln bilden. Dabei können die beiden Substituenten R, die diesen aliphatischen Ring bilden, an der Brücke der Formeln (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen vorliegen und/oder an einem oder mehreren der bidentaten Teilliganden vorliegen. Der aliphatische Ring, der durch die Ringbildung von zwei Substituenten R miteinander oder von zwei Substituenten R^1 miteinander gebildet wird, wird bevorzugt durch eine der folgenden Formeln (43) bis (49) beschrieben,

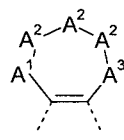
20



Formel (43)

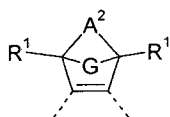


Formel (44)

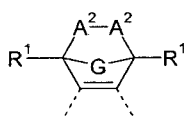


Formel (45)

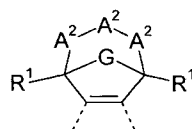
25



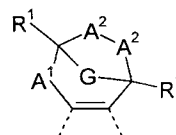
Formel (46)



Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)

30

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:

35

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

- 47 -

A² ist C(R¹)₂, O, S, NR³ oder C(=O);

5 G ist eine Alkylengruppe mit 1, 2 oder 3 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, -CR²=CR²- oder eine ortho-verknüpfte Arylen- oder Heteroarylengruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann;

10 R³ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl- oder Alkoxygruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, C=O, NR², O, S oder CONR² ersetzt sein können, oder ein

15 aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann; dabei können zwei

20 Reste R³, welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R³ mit einem benachbarten Rest R oder R¹ ein aliphatisches Ringsystem bilden;

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

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

35 beiden Kohlenstoffatomen formal zwischen dem Bindungsgrad einer Ein-

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

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

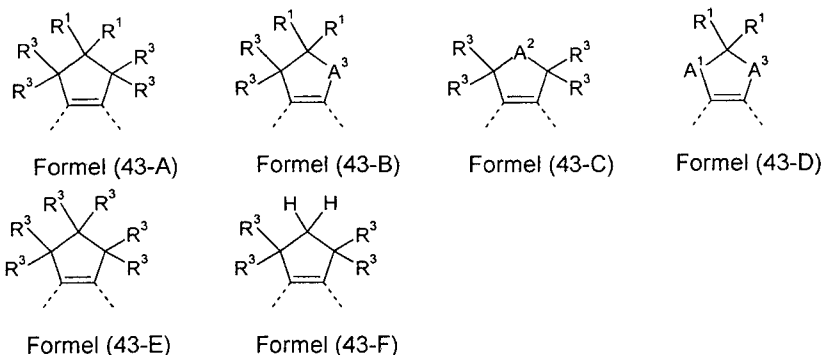
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R^3 ungleich H.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform der Struktur gemäß Formel (43) bis (49) steht maximal eine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 für ein Heteroatom, ins-

- 49 -

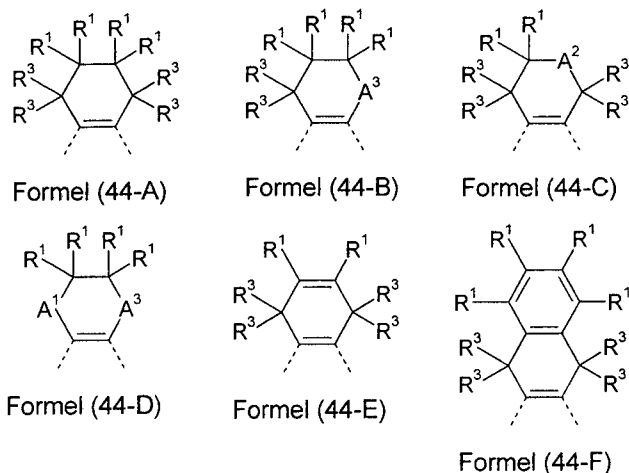
besondere für O oder NR^3 , und die anderen Gruppen stehen für $\text{C}(\text{R}^3)_2$ bzw. $\text{C}(\text{R}^1)_2$ oder A^1 und A^3 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für O oder NR^3 und A^2 steht für $\text{C}(\text{R}^1)_2$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen A^1 und A^3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $\text{C}(\text{R}^3)_2$ und A^2 steht für $\text{C}(\text{R}^1)_2$ und besonders bevorzugt für $\text{C}(\text{R}^3)_2$ oder CH_2 .

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



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

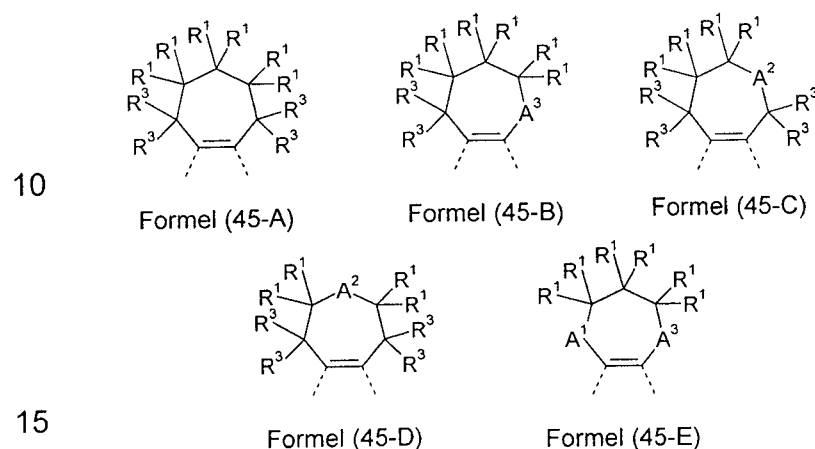
Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (44) sind die Strukturen der folgenden Formeln (44-A) bis (44-F),



- 50 -

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.

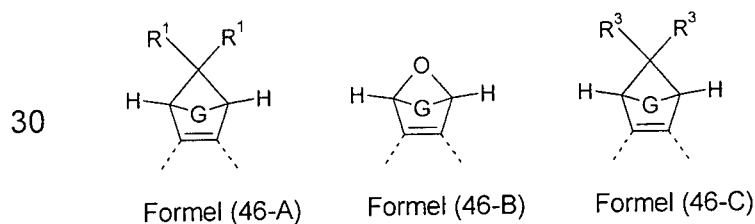
5 Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (45) sind die Strukturen der folgenden Formeln (45-A) bis (45-E),



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

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

25



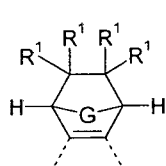
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

35

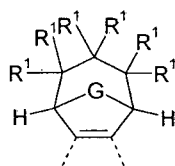
- 51 -

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

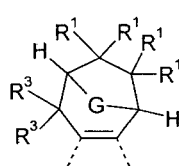
5 Strukturen der Formeln (47-A), (48-A) und (49-A),



Formel (47-A)



Formel (48-A)



Formel (49-A)

wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

Weiterhin bevorzugt steht die Gruppe G in den Formeln (46), (46-A), (46-B), (46-C), (47), (47-A), (48), (48-A), (49) und (49-A) für eine 1,2-Ethylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei R^2 bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht, oder eine ortho-Arylengruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist, insbesondere eine ortho-Phenylengruppe, welche mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, bevorzugt aber unsubstituiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht R^3 in den Gruppen der Formel (43) bis (49) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$ ersetzt sein können und ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere

- 52 -

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 (43) bis (49) und in den bevorzugten Ausführungsformen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für F , eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder
 10 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
 15 Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden.

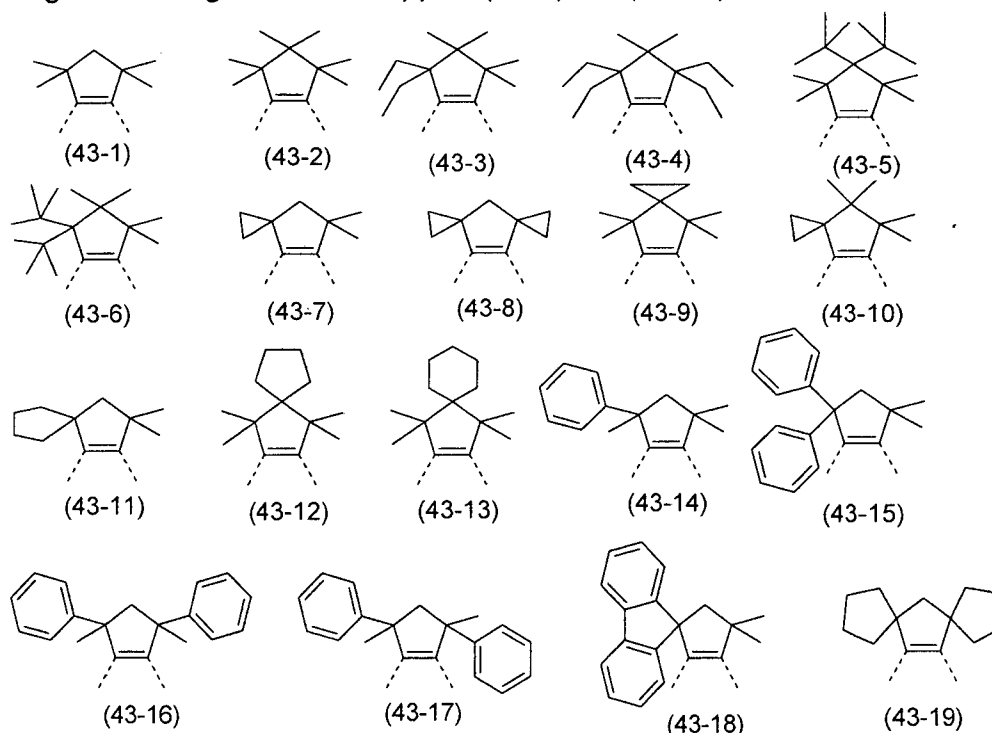
Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (43) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (43-1) bis (43-71):

20

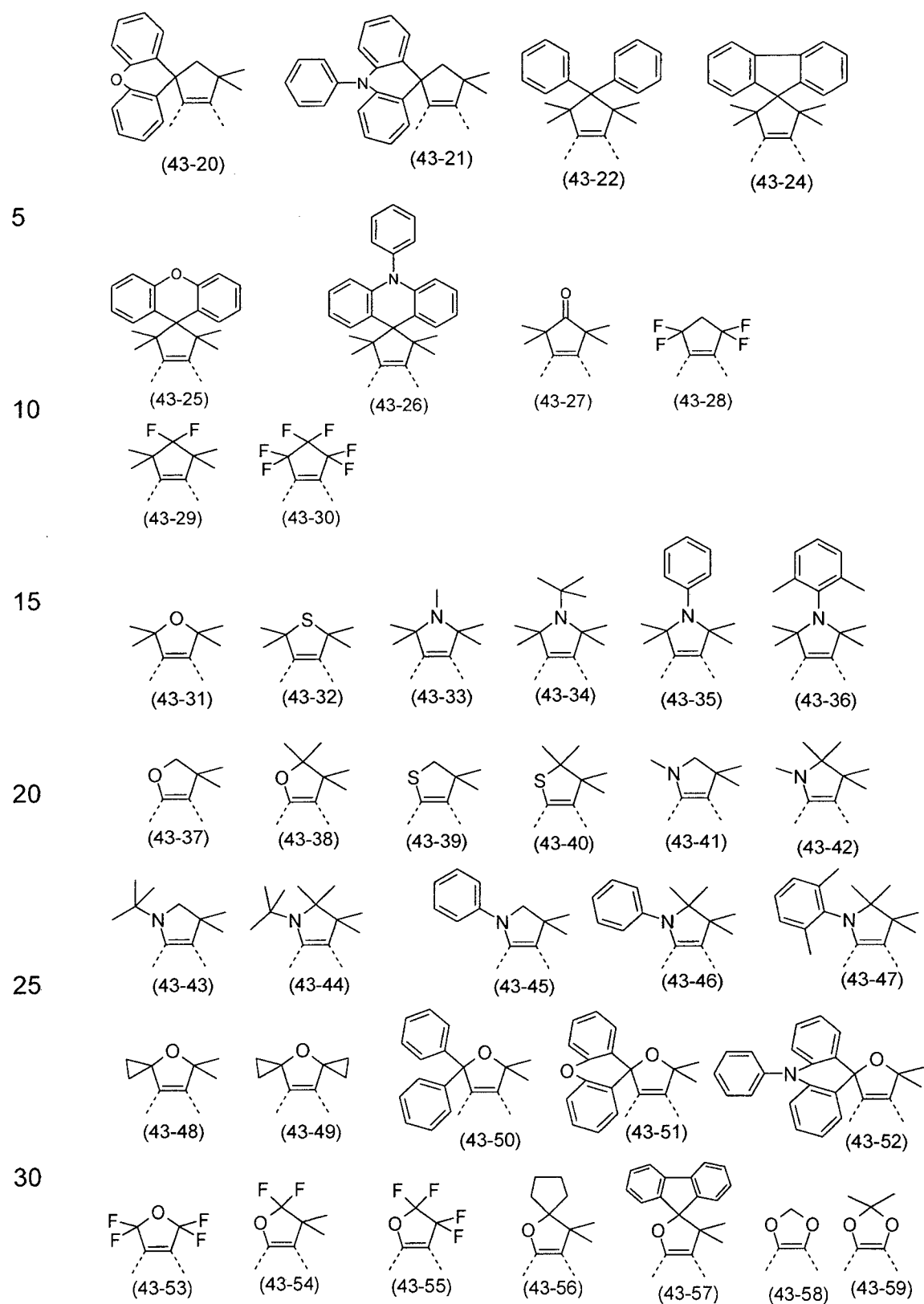
25

30

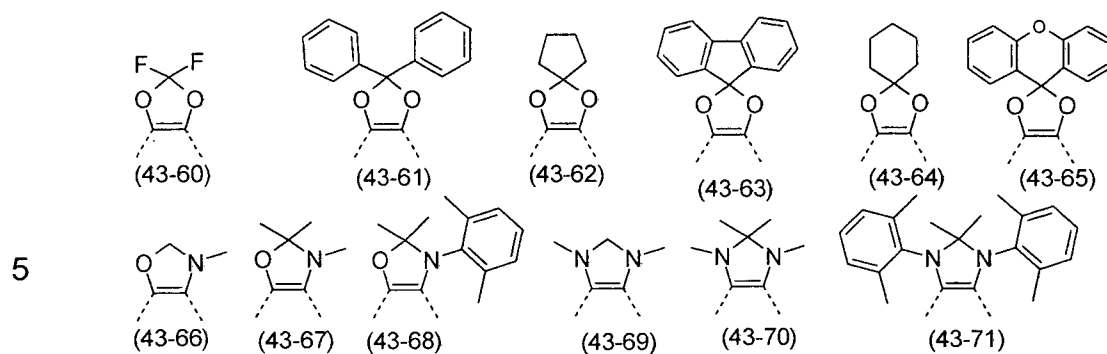
35



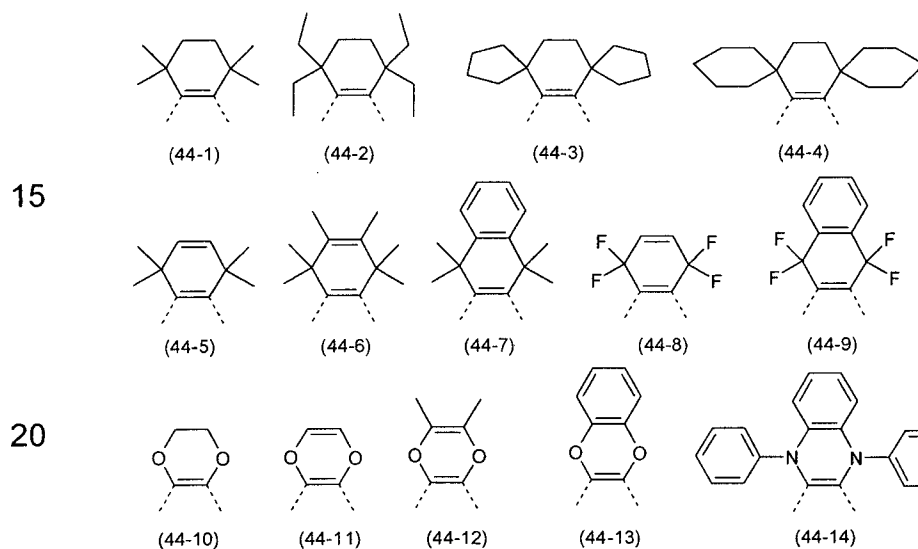
- 53 -



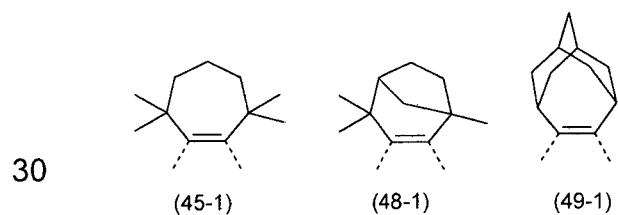
- 54 -



10 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (44) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (44-1) bis (44-14):



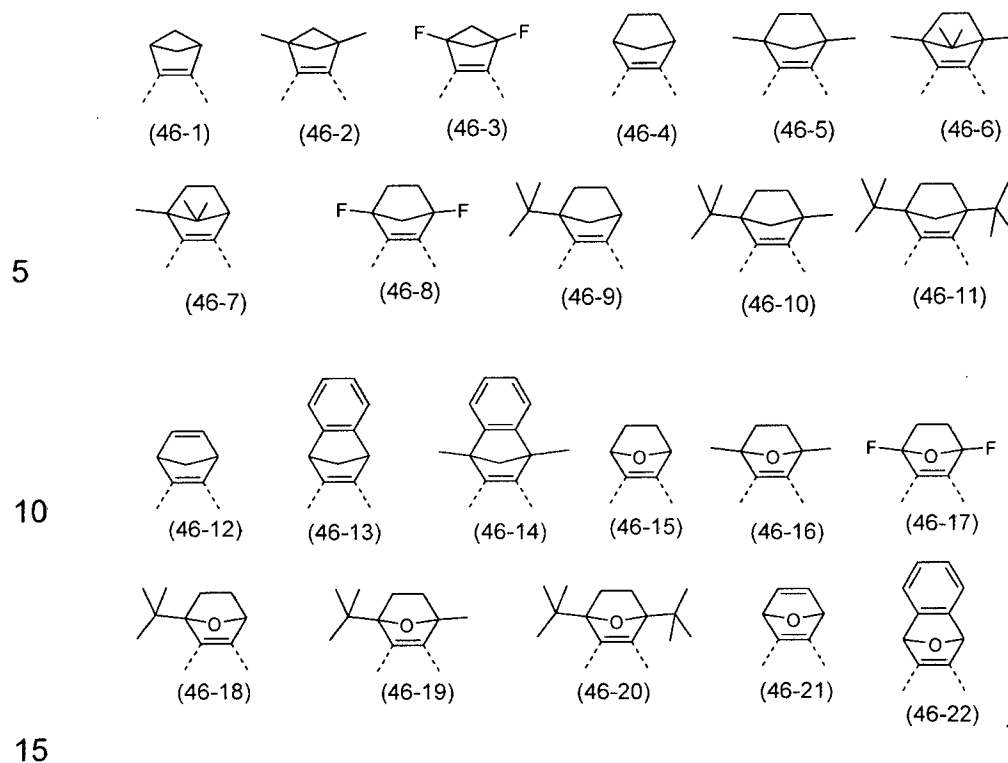
25 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (45), (48) und (49) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (45-1), (48-1) und (49-1):



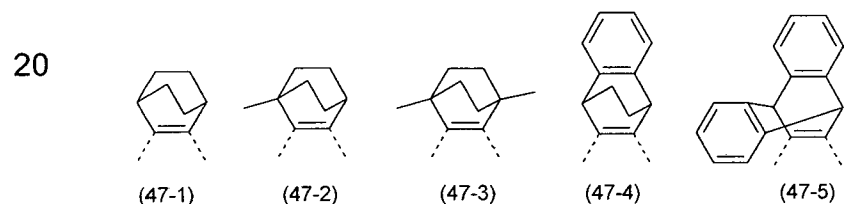
35 Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (46) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (46-1) bis (46-22):

35

- 55 -



Beispiele für besonders geeignete Gruppen der Formel (47) sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen (47-1) bis (47-5):



25 Wenn in den bidentaten Teilliganden bzw. in den bivalenten Arylen- bzw. Heteroarylengruppen der Formel (6), welche in den Formeln (1) bis (5) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen gebunden sind, Reste R gebunden sind, so sind diese Reste R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Br, I, N(R¹)₂, CN, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder einer Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkyl oder Alkenylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen,

30

35

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, $N(R^1)_2$, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch D oder F ersetzt sein können, oder 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.

Bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei die Alkylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 , die an R gebunden sind, sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 5 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 13 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

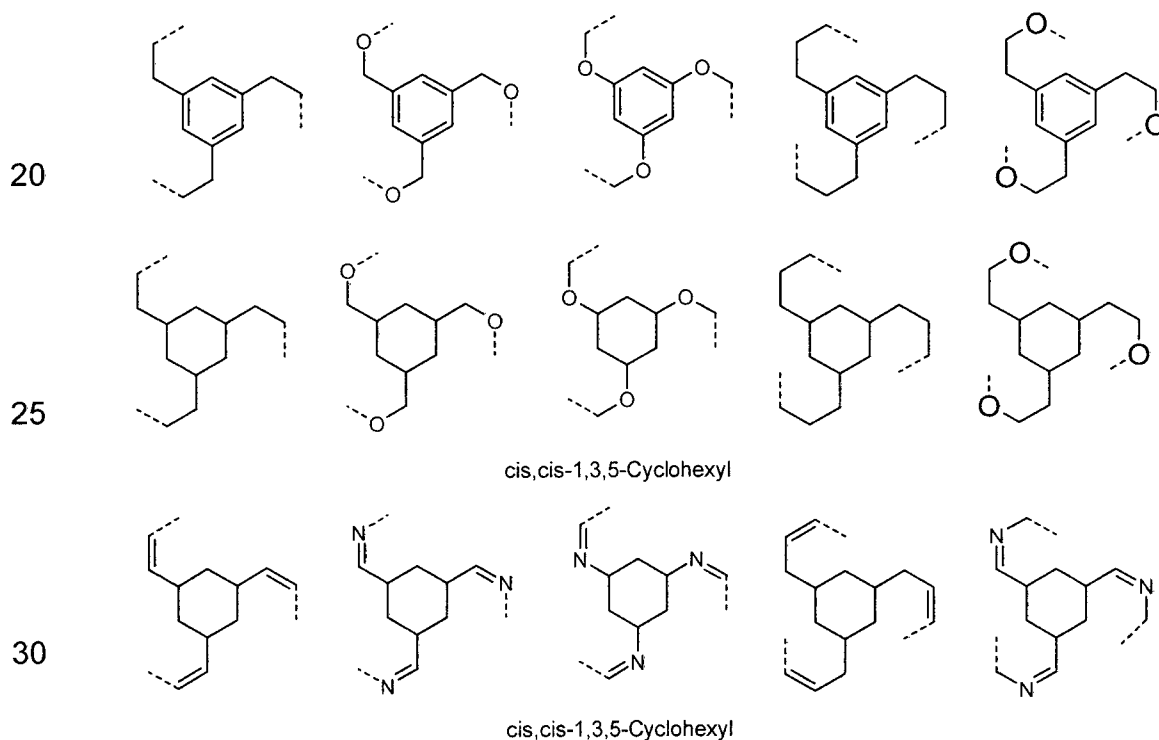
Bevorzugte Reste R^2 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 12 C-Atomen; dabei

- 57 -

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

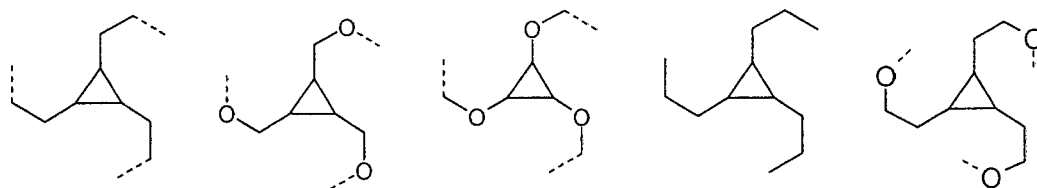
Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen sind beliebig miteinander kombinierbar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gelten die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen gleichzeitig.

Wie oben beschrieben, können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe auch durch eine weitere Brücke zu einem Kryptat geschlossen sein. Beispiele für geeignete Kryptate sind hinten bei den Beispielen aufgeführt. Eine besonders geeignete Brücke, die zur Bildung von Kryptaten verwendet werden kann, ist eine Brücke der oben genannten Formel (1) bzw. den bevorzugten Ausführungsformen. Weitere Beispiele für geeignete Brücken, die zur Bildung von Kryptaten verwendet werden können, sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen:



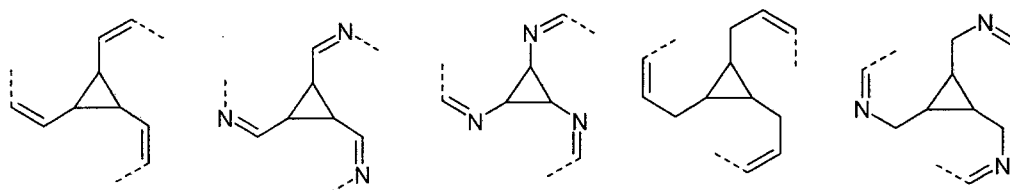
35

- 58 -



cis,cis-1,2,3-Cyclopropyl

5



cis,cis-1,2,3-Cyclopropyl

10

Dabei sind diese Brücken für die Bildung von Kryptaten bevorzugt jeweils am Liganden in der meta-Position zur Koordination an das Metall gebunden. Wenn also die Teilliganden die Strukturen (CyC-1) bis (CyC-20) bzw. (CyD-1) bis (CyD-20) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen dieser Gruppen enthalten, dann sind die oben genannten Brücken zur Bildung von Kryptaten bevorzugt jeweils in den mit „o“ gekennzeichneten Positionen gebunden.

15

20

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

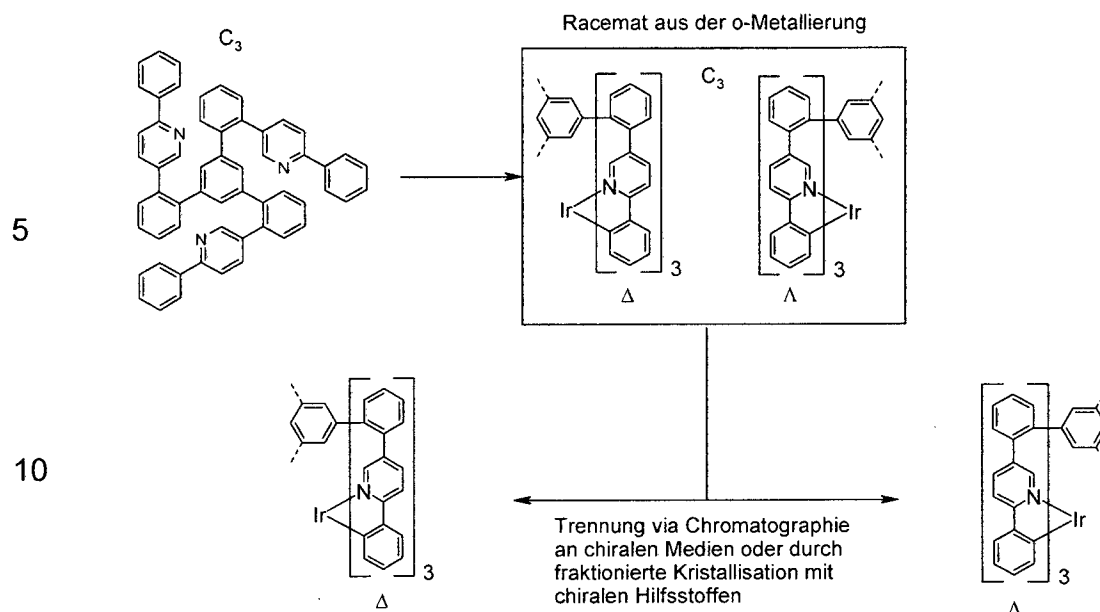
25

30

Werden in der ortho-Metallierung C_3 - bzw. C_{3v} -symmetrische Liganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein racemisches Gemisch der C_3 -symmetrischen Komplexe, also des Δ - und des Λ -Enantiomers, an. Diese können durch gängige Methoden (Chromatographie an chiralen Materialien / Säulen oder Racemattrennung durch Kristallisation) getrennt werden. Dies ist im folgenden Schema am Beispiel eines C_3 -symmetrischen Liganden, der drei Phenylpyridin-Teilliganden trägt, gezeigt und gilt in analoger Form auch für alle anderen C_3 - bzw. C_{3v} -symmetrischen Liganden.

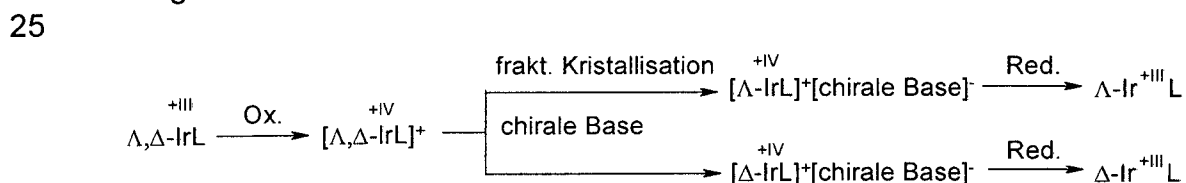
35

- 59 -



15 Die Racemattrennung via fraktionierter Kristallisation von diastereomeren Salzpaaren kann nach üblichen Methoden erfolgen. Hierzu bietet es sich an, die neutralen Ir(III)-Komplexe zu oxidieren (z. B. mit Peroxiden, H_2O_2 oder elektrochemisch), die so erzeugten kationischen Ir(IV)-Komplexe mit dem Salz einer enantiomerenreinen, monoanionischen Base (chirale Base)

20 zu versetzen, die so erzeugten diastereomeren Salze durch fraktionierte Kristallisation zu trennen und diese dann mit Hilfe eines Reduktionsmittels (z. B. Zink, Hydrazinhydrat, Ascorbinsäure, etc.) zu den enantiomerenreinen neutralen Komplex zu reduzieren, wie im Folgenden schematisch dargestellt.



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

35 Analoge Verfahren können auch mit Komplexen C1- bzw. C_s -symmetrischer Liganden durchgeführt werden.

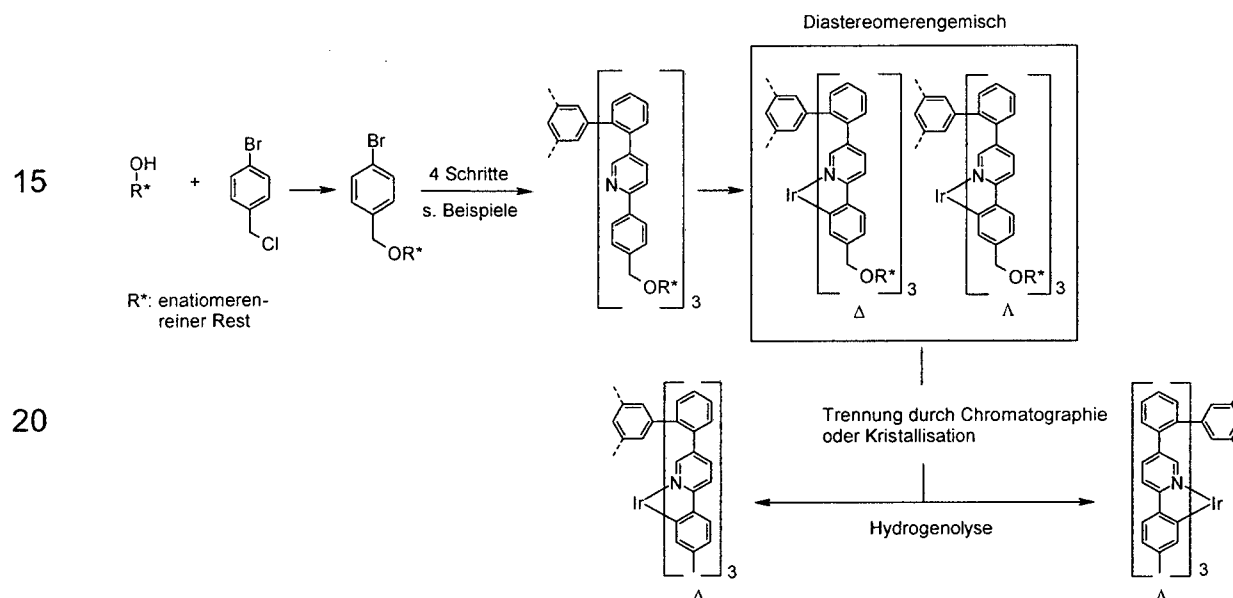
- 60 -

Werden in der Komplexbildung C_1 -symmetrische Liganden eingesetzt, fällt üblicherweise ein Diastereomerengemisch der Komplexe an, das durch gängige Methoden (Chromatographie, Kristallisation) getrennt werden kann.

5

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

10



20

25

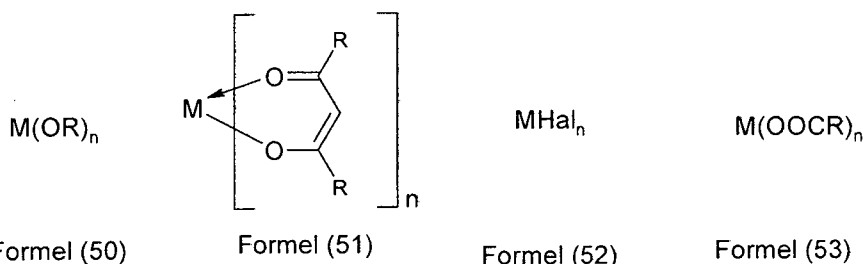
Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar. Generell wird hierzu ein Metallsalz mit dem entsprechenden freien Liganden umgesetzt.

30

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

35

- 61 -



5

10

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

15

20

Es können ebenfalls Metallverbindungen, insbesondere Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, sind in WO 2004/085449 offenbart. Besonders geeignet sind $[IrCl_2(acac)_2]^-$, beispielsweise $Na[IrCl_2(acac)_2]$, Metallkomplexe mit Acetylacetonat-Derivaten als Ligand, beispielsweise $Ir(acac)_3$ oder Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionato)iridium, und $IrCl_3 \cdot xH_2O$, wobei x üblicherweise für eine Zahl zwischen 2 und 4 steht.

25

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

30

35

Die Reaktionen können ohne Zusatz von Lösemitteln oder Schmelzhilfen in einer Schmelze der entsprechenden zu o-metallisierenden Liganden durchgeführt werden. Gegebenenfalls können auch Lösemittel oder Schmelzhilfen zugesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind protische oder aprotische Lösemittel, wie aliphatische und / oder aromatische Alkohole (Methanol, Ethanol, iso-Propanol, t-Butanol, etc.), Oligo- und Polyalkohole

- 62 -

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

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

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe können auch durch geeignete Substitution, beispielsweise durch längere Alkylgruppen (ca. 4 bis 20 C-Atome), insbesondere verzweigte Alkylgruppen, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen, beispielsweise Xylyl-, Mesityl- oder verzweigte Terphenyl- oder Quaterphenylgruppen, löslich gemacht werden. Insbesondere auch die Verwendung von ankondensierten aliphatischen Gruppen, wie sie beispielsweise durch die oben offenbarten Formeln (43) bis (49) dargestellt werden, führt zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit der Metallkomplexe. Solche Verbindungen sind dann in gängigen organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur in ausreichender Konzentration löslich, um die Komplexe aus Lösung verarbeiten zu können. Diese löslichen Verbindungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung aus Lösung, beispielsweise durch Druckverfahren.

35

- 63 -

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

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der oben aufgeführten erfindungsgemäßen Metallkomplexe, wobei statt eines oder mehrerer Wasserstoffatome und/oder Substituenten ein oder mehrere Bindungen des erfindungsgemäßen Metallkomplexes zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind. Je nach Verknüpfung des erfindungsgemäßen Metallkomplexes bildet diese daher eine Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder ist in der Hauptkette verknüpft. Die Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. Für die Wiederholeinheiten der erfindungsgemäßen Metallkomplexe in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen, wie oben beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungsgemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Bevorzugt sind Copolymere, wobei die erfindungsgemäßen Metallkomplexe zu 0.01 bis 99.9 mol%, bevorzugt 5 bis 90 mol%, besonders bevorzugt 5 bis 50 mol% vorhanden sind. Geeignete und bevorzugte Comonomere, welche das Polymergrundgerüst bilden, sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 2000/022026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO

- 64 -

2006/061181), Para-phenylenen (z. B. gemäß WO 92/18552), Carbazolen (z. B. gemäß WO 2004/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere können noch weitere Einheiten enthalten, beispielsweise Lochtransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen, und/oder Elektronentransporteinheiten.

10

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Metallkomplexe erforderlich. Diese Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropyleneglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropylnaphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-dimethylphenyl)ethan, Hexamethylindan oder Mischungen dieser Lösemittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, enthaltend mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex bzw. mindestens ein erfindungsgemäßes Oligomer, Polymer oder Dendri-

35

mer und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein Lösemittel sein, insbesondere eines der oben genannten Lösemittel oder eine Mischung dieser Lösemittel. Die weitere Verbindung kann aber auch eine weitere organische oder anorganische Verbindung sein, die ebenfalls in der elektronischen Vorrichtung eingesetzt wird, beispielsweise ein Matrixmaterial. Diese weitere Verbindung kann auch polymer sein.

Der oben beschriebene erfindungsgemäße Metallkomplex bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen können in der elektronischen Vorrichtung als aktive Komponente, bevorzugt als Emitter in der emissiven Schicht oder als Loch- oder Elektronentransportmaterial in einer Loch- bzw. elektronentransportierenden Schicht, oder als Sauerstoff-Sensibilisatoren oder als Photoinitiator oder Photokatalysator verwendet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photoinitiator oder Photokatalysator. Enantiomerenreine erfindungsgemäße Metallkomplexe eignen sich als Photokatalysatoren für chirale photoinduzierte Synthesen.

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

Unter einer elektronischen Vorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine Schicht enthält, wobei diese Schicht mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Die erfindungsgemäße elektronische Vorrichtung enthält also Anode, Kathode und mindestens eine Schicht, welche mindestens einen erfindungsgemäßen Metallkomplex enthält. Dabei sind bevorzugte elektronische Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen licht-emittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), wobei hierunter sowohl rein organische Solarzellen wie auch farbstoff-

- 66 -

sensibilisierte Solarzellen verstanden werden, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), Sauerstoff-Sensoren oder organischen Laserdioden (O-Laser), enthaltend in mindestens einer Schicht mindestens einen erfindungsgemäßen Metall-

5 komplex. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Dies gilt insbesondere, wenn das Metall Iridium oder Aluminium ist. Aktive Komponenten sind generell die organischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder

10 Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen besonders gute Eigenschaften als Emissionsmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektrolumineszenzvorrichtungen. Weiterhin

15 können die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff oder in der Photokatalyse eingesetzt werden. Insbesondere wenn das Metall Ruthenium ist, ist der Einsatz als Photosensibilisator in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle („Grätzel-Zelle“) bevorzugt.

20 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten,

25 Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Dabei ist es möglich, dass eine oder mehrere Lochtransportschichten p-dotiert sind, beispielsweise mit Metalloxiden, wie MoO_3 oder WO_3 , oder mit (per)fluorierten elektronenarmen Aromaten oder mit

30 elektronenarmen Cyano-substituieren Heteroaromaten (z. B. gemäß JP 4747558, JP 2006-135145, US 2006/0289882, WO 2012/095143), oder mit chinoiden Systemen (z. B. gemäß EP1336208) oder mit Lewis-Säuren, oder mit Boranen (z. B. gemäß US 2003/0006411, WO 2002/051850, WO 2015/049030) oder mit Carboxylaten der Elemente der 3. , 4. oder 5.

35

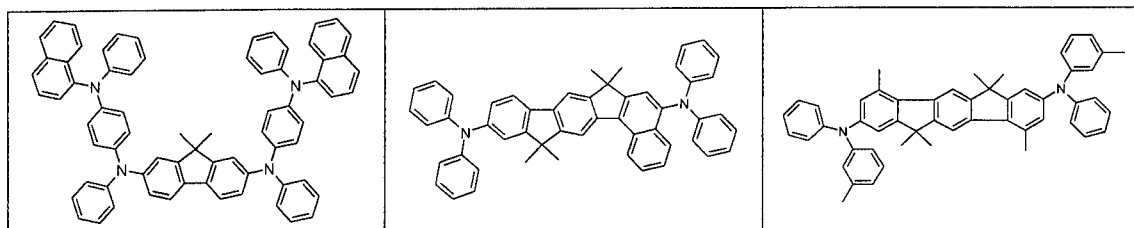
- 67 -

Hauptgruppe (WO 2015/018539) und/oder dass eine oder mehrere Elektronentransportschichten n-dotiert sind.

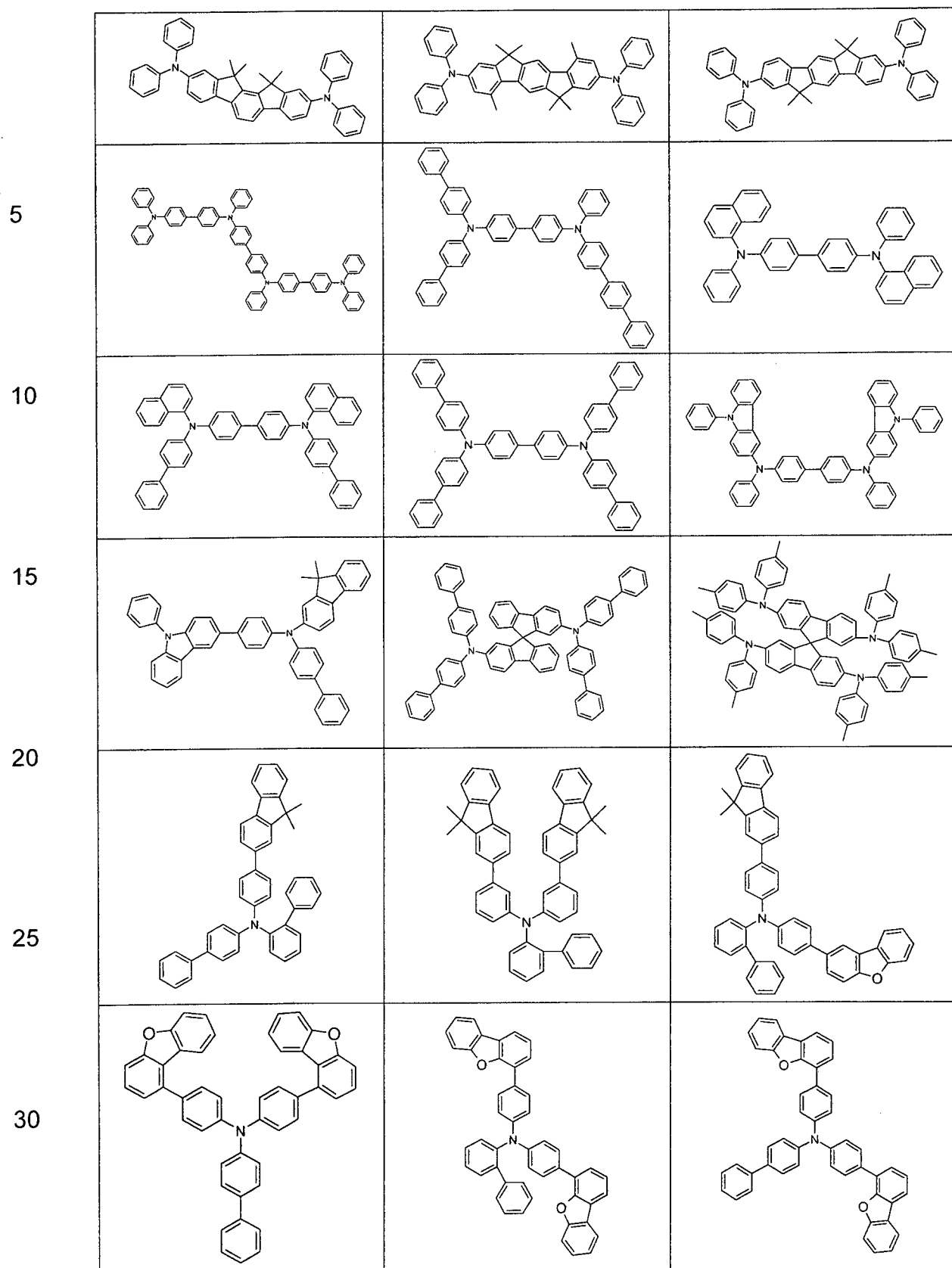
Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

Bevorzugt sind als Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627, WO2014/056565), Fluoren-Amine (z. B. gemäß EP 2875092, EP 2875699 und EP 2875004), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. EP 2780325) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

Beispiele für geeignete Lochinjektions- und -transportmaterialien bzw. Elektronenblockiermaterialien sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen.

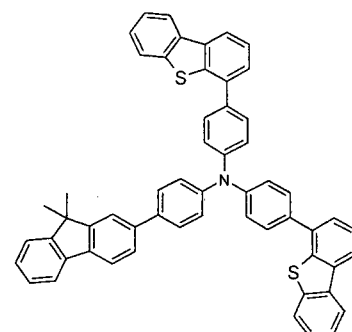
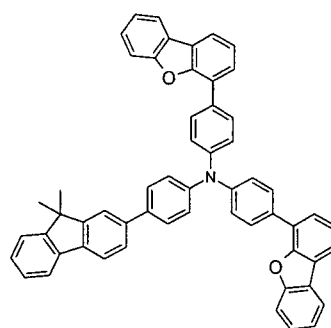
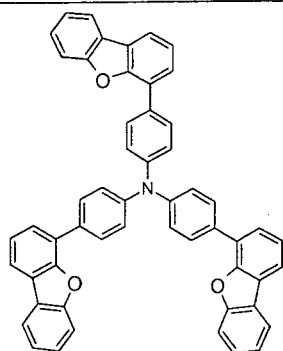


- 68 -

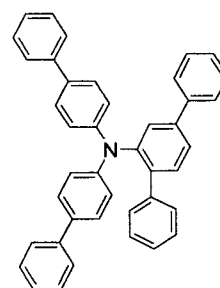
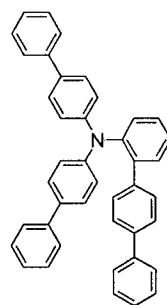
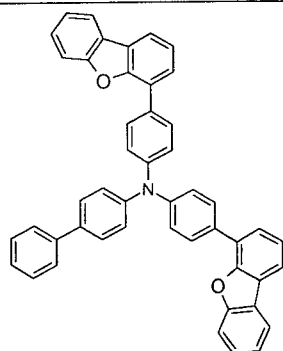


35

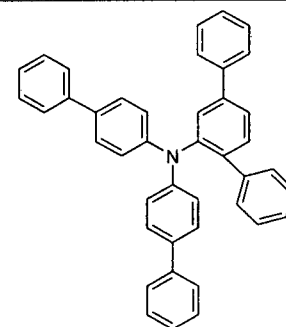
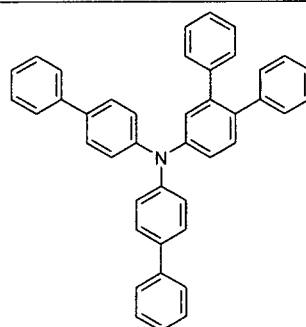
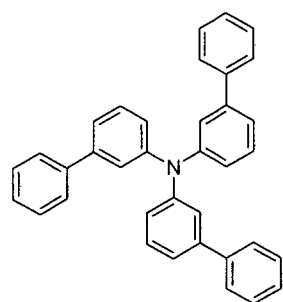
5



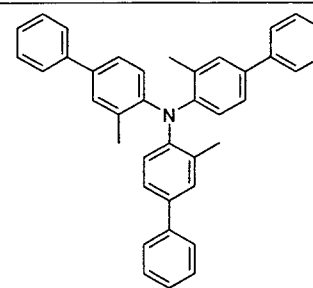
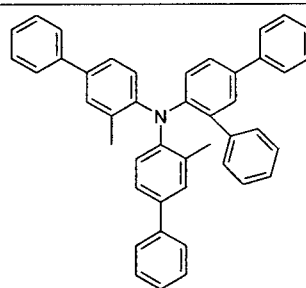
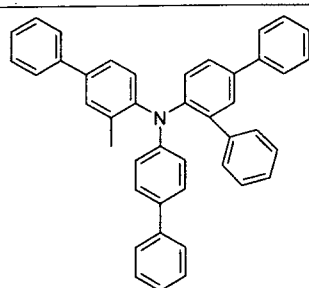
10



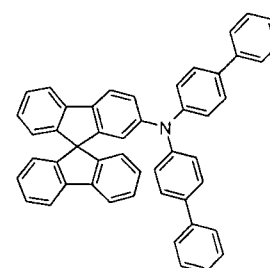
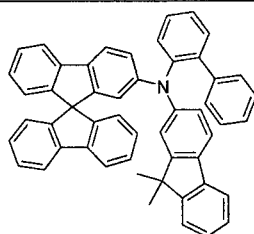
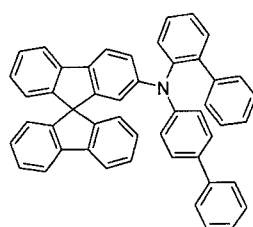
15



20



25



30

35

- 70 -

5

10

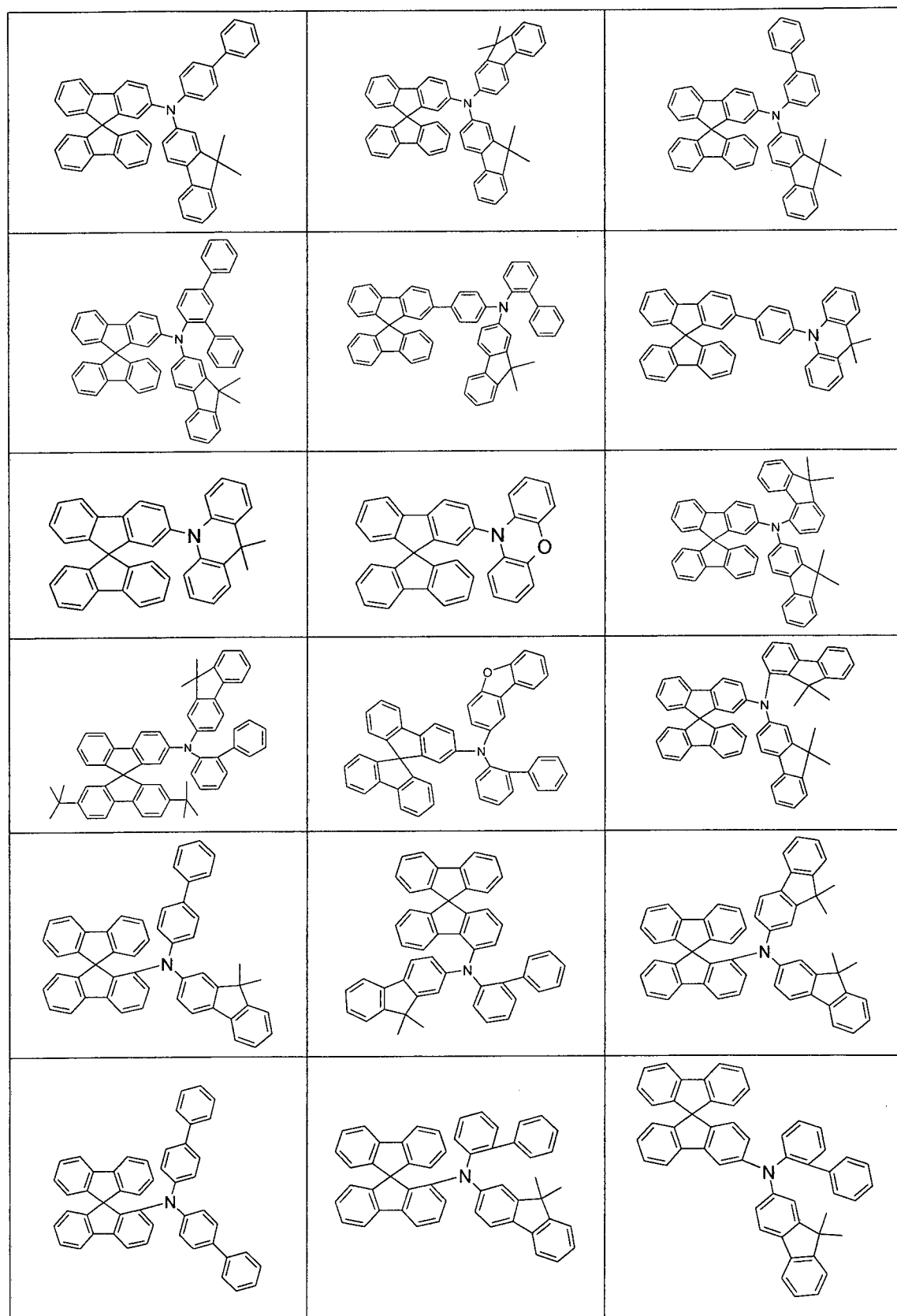
15

20

25

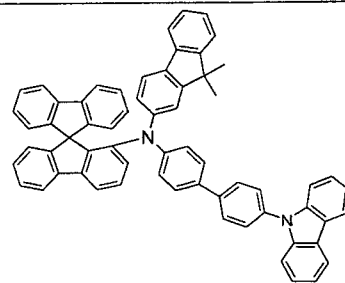
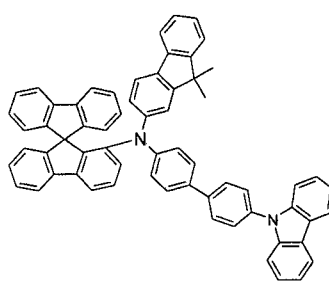
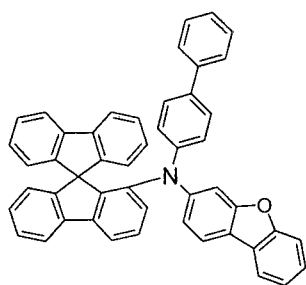
30

35

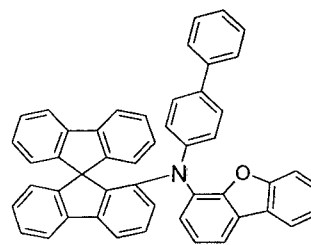
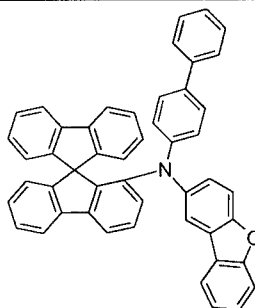
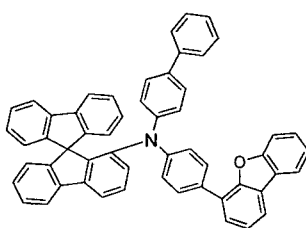


- 71 -

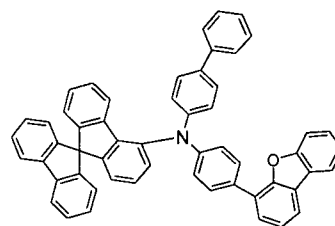
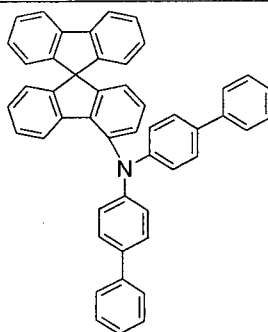
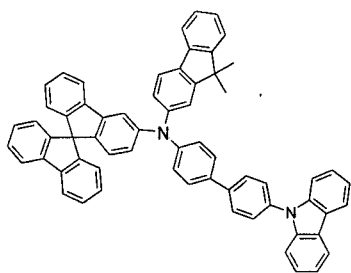
5



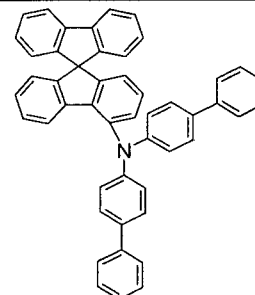
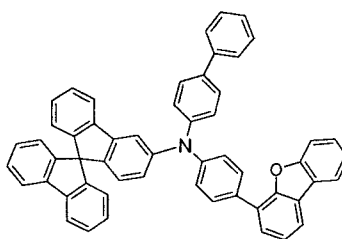
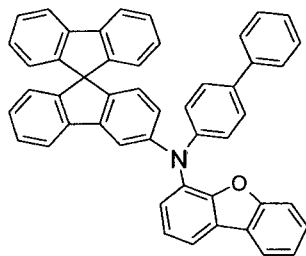
10



15

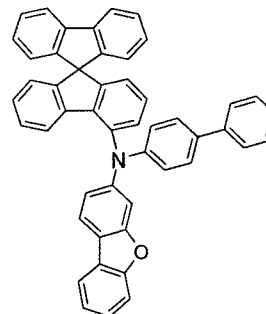
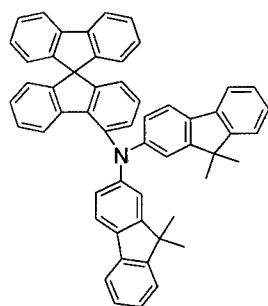
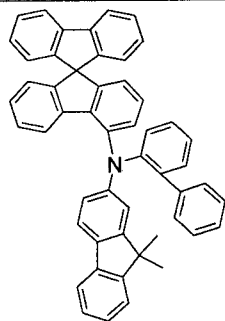


20



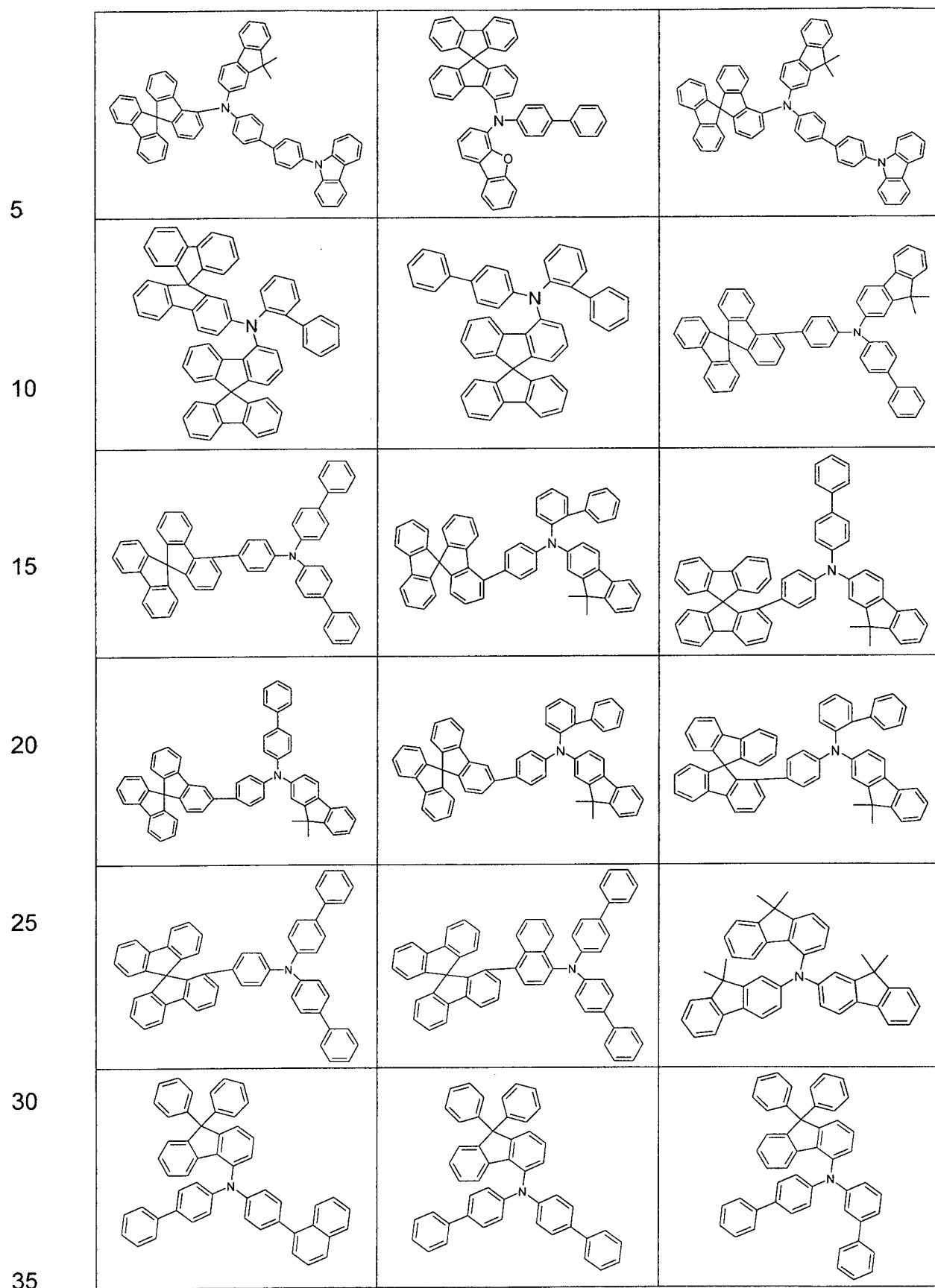
25

30

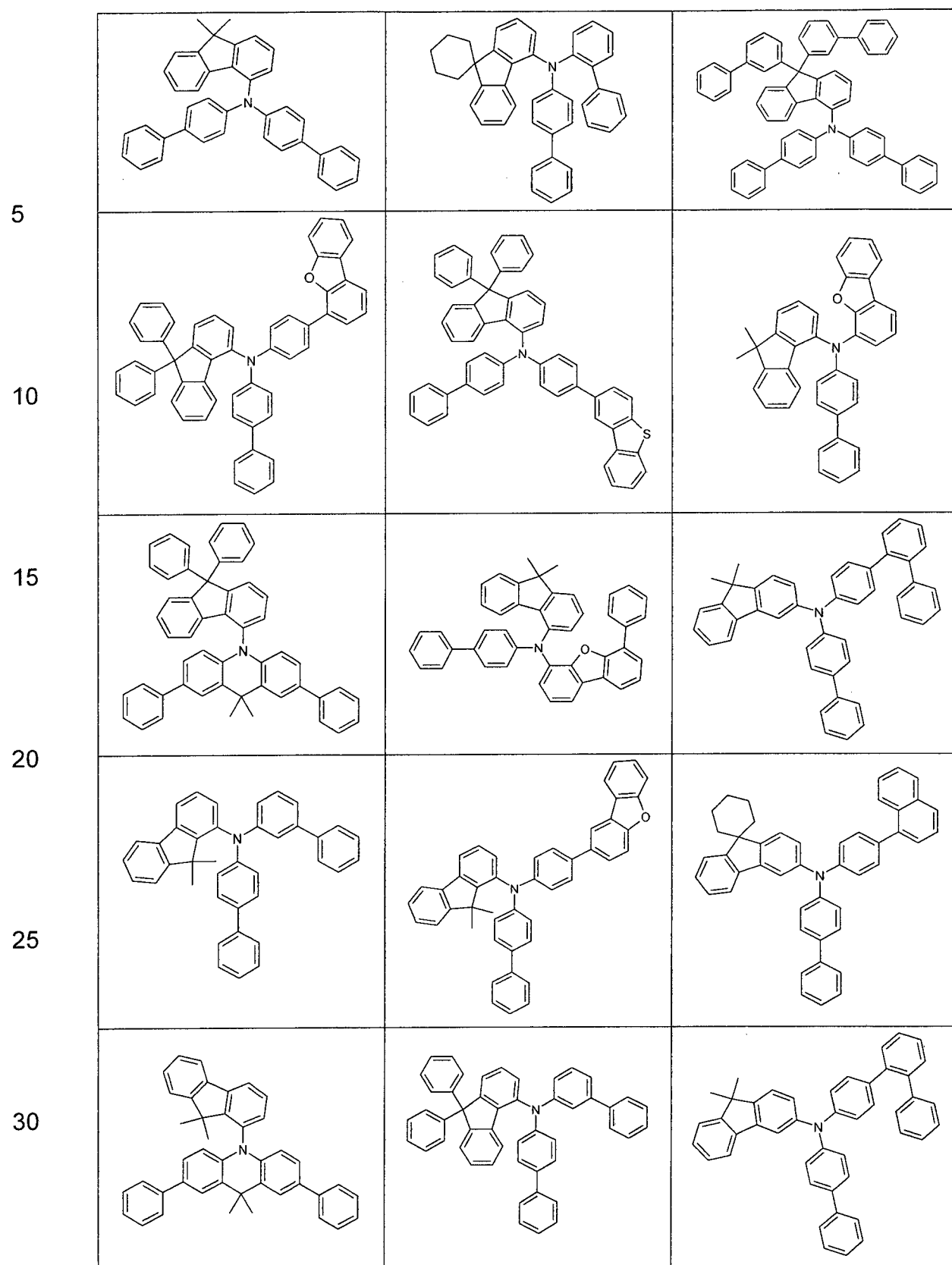


35

- 72 -

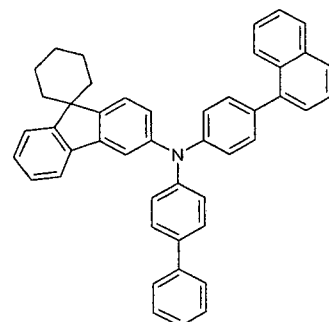
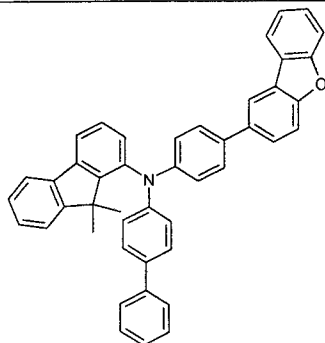
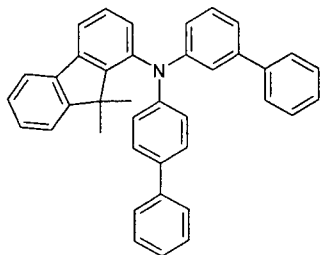


- 73 -

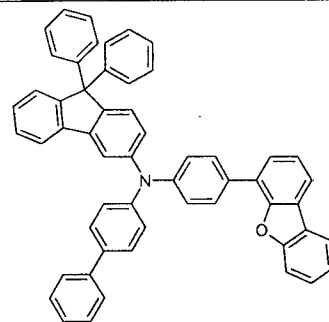
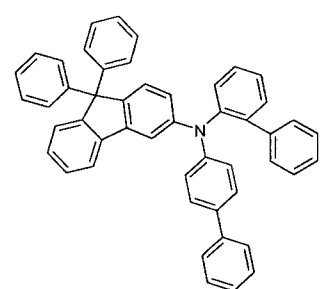
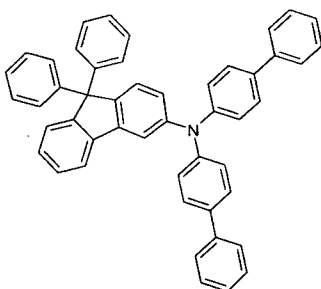


35

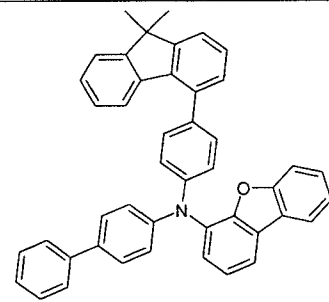
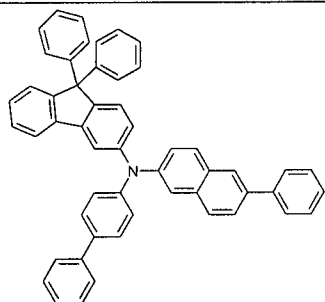
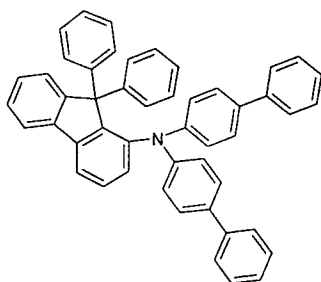
5



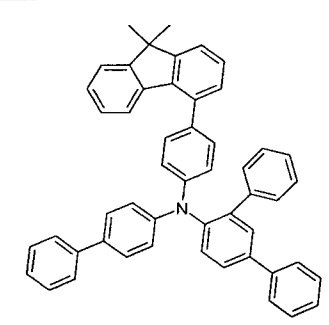
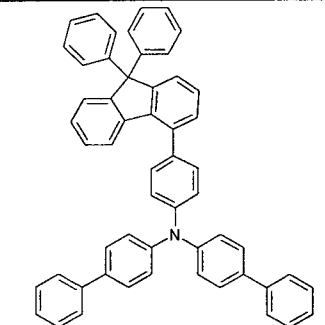
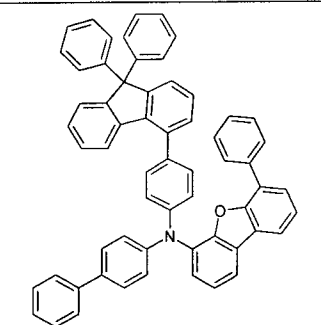
10



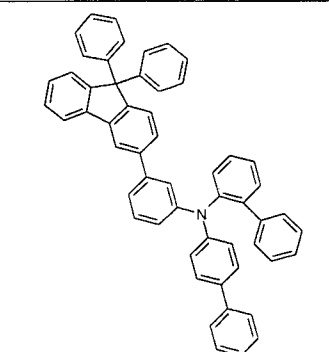
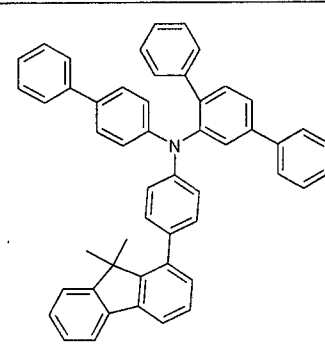
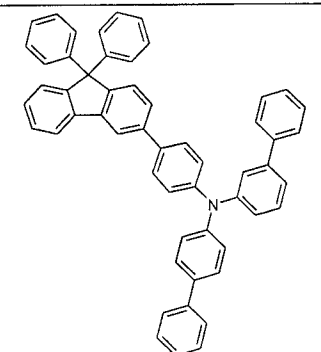
15



20



25

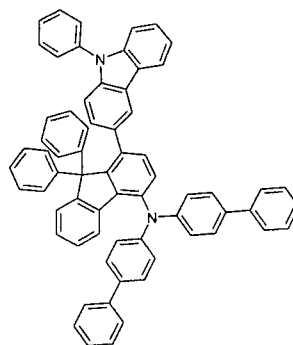
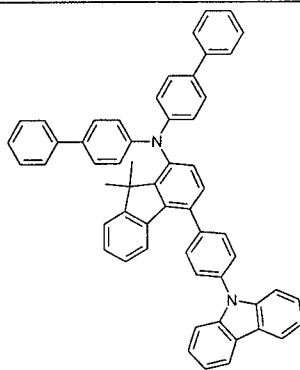
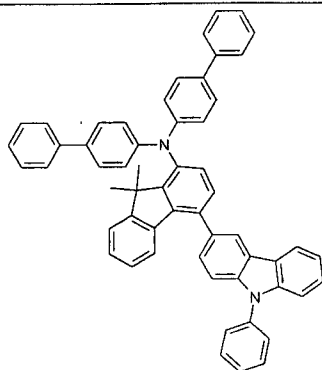


30

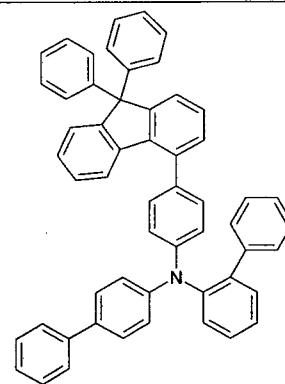
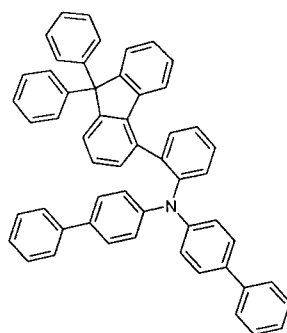
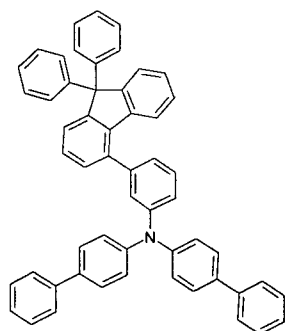
35

- 75 -

5

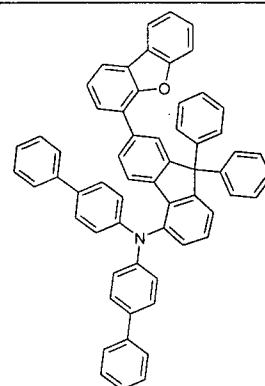
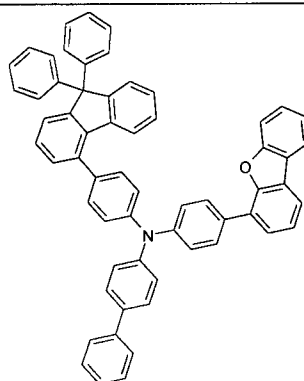
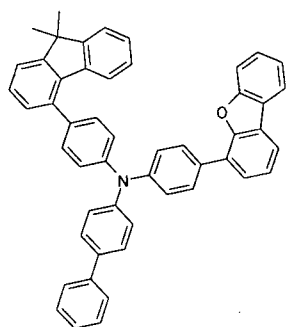


10



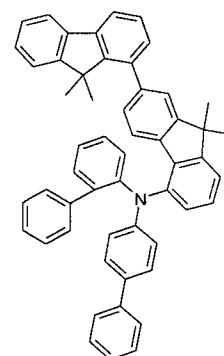
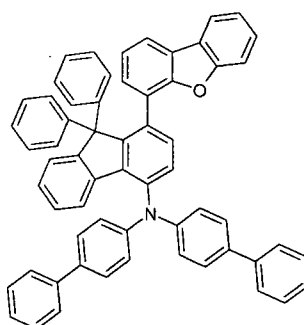
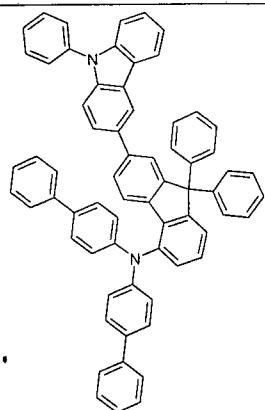
15

20



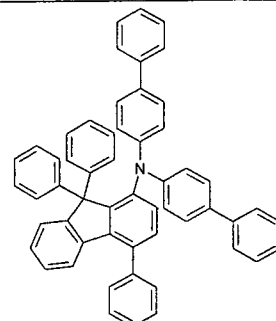
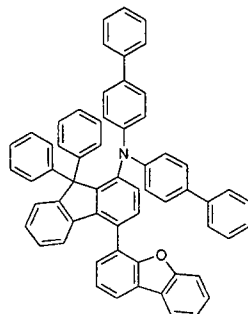
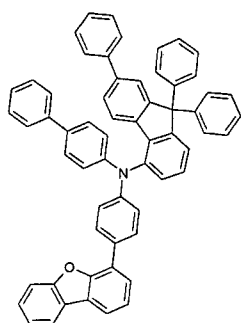
25

30

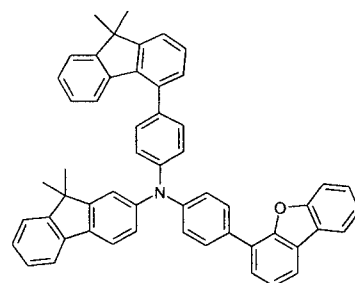
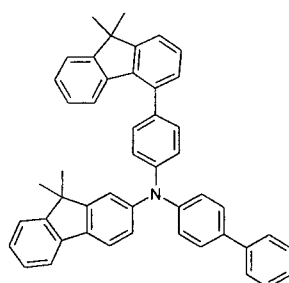
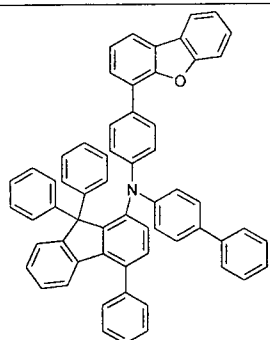


35

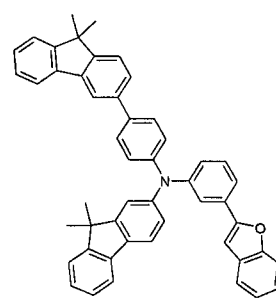
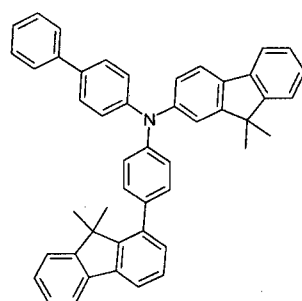
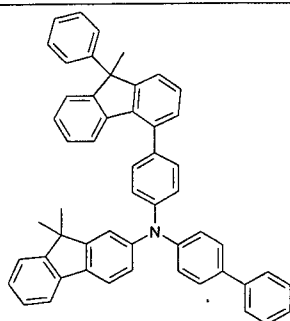
5



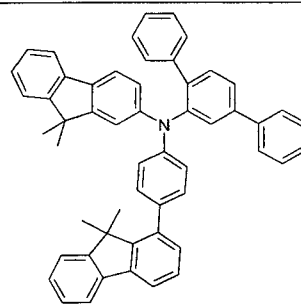
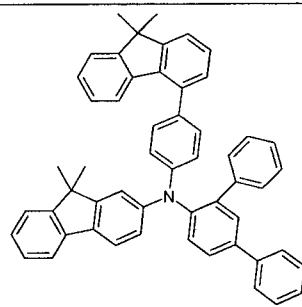
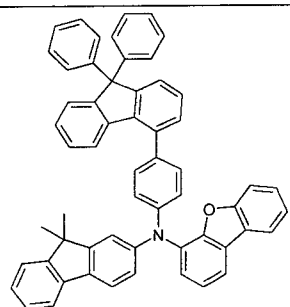
10



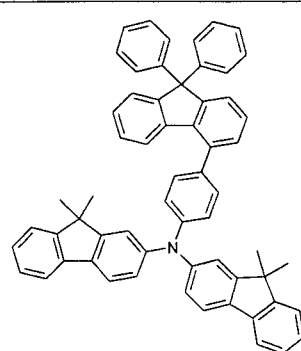
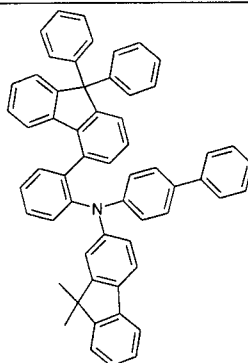
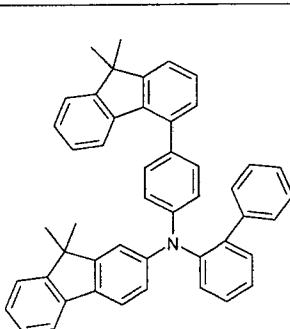
15



20



25

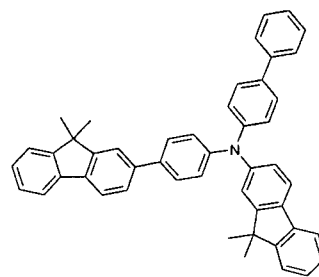
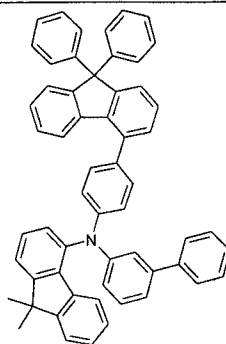
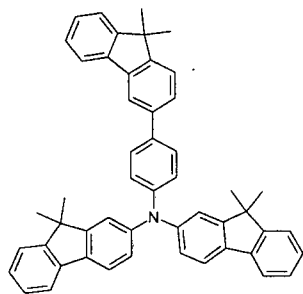


30

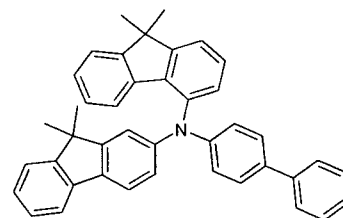
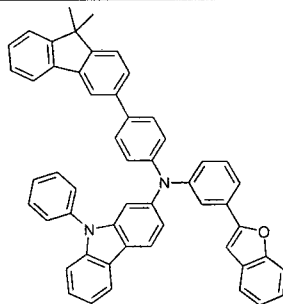
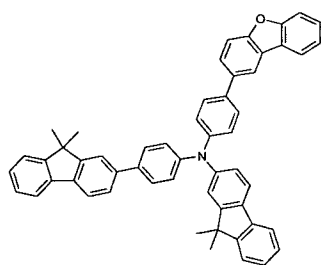
35

- 77 -

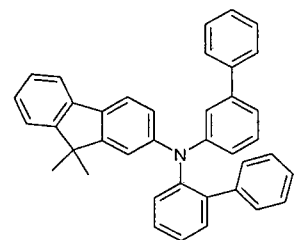
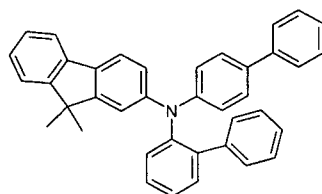
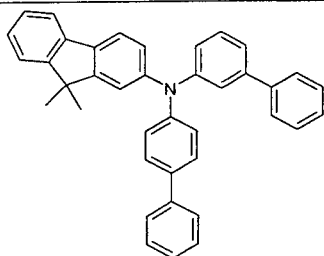
5



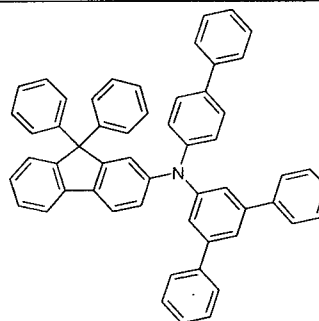
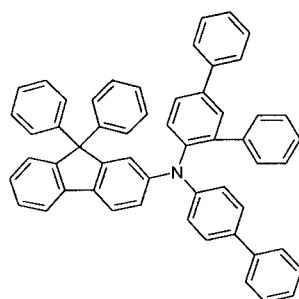
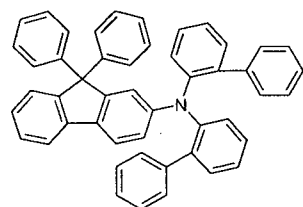
10



15

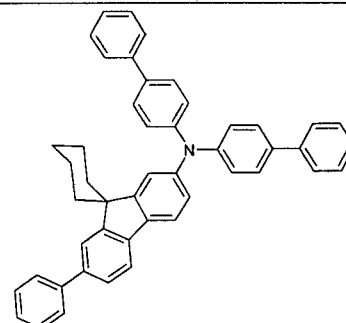
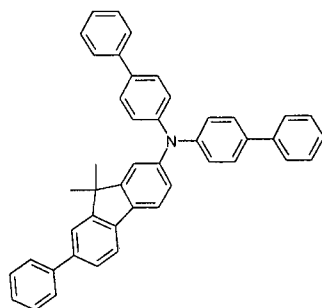
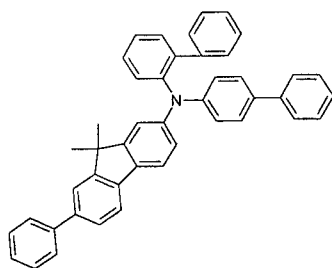


20

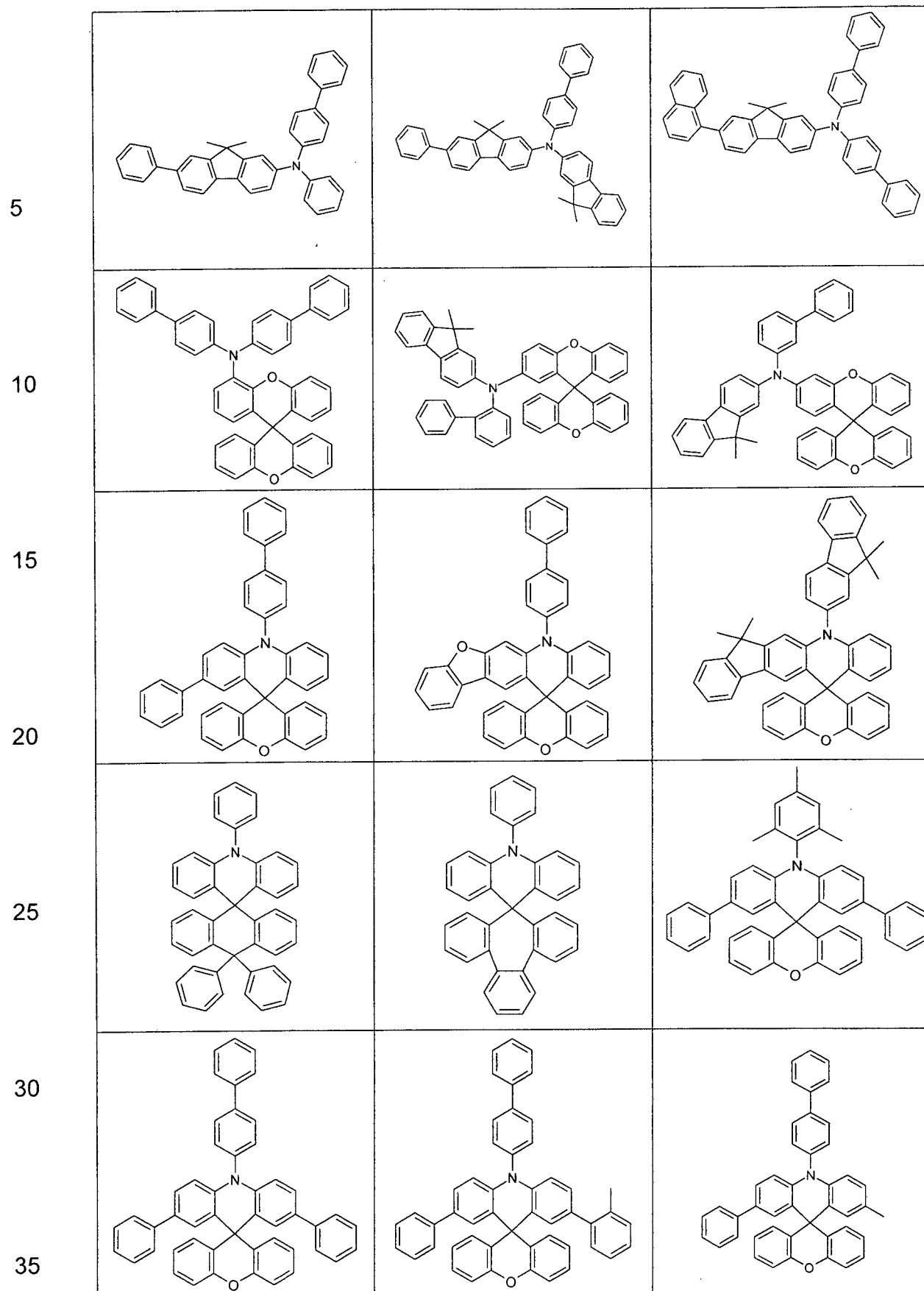


25

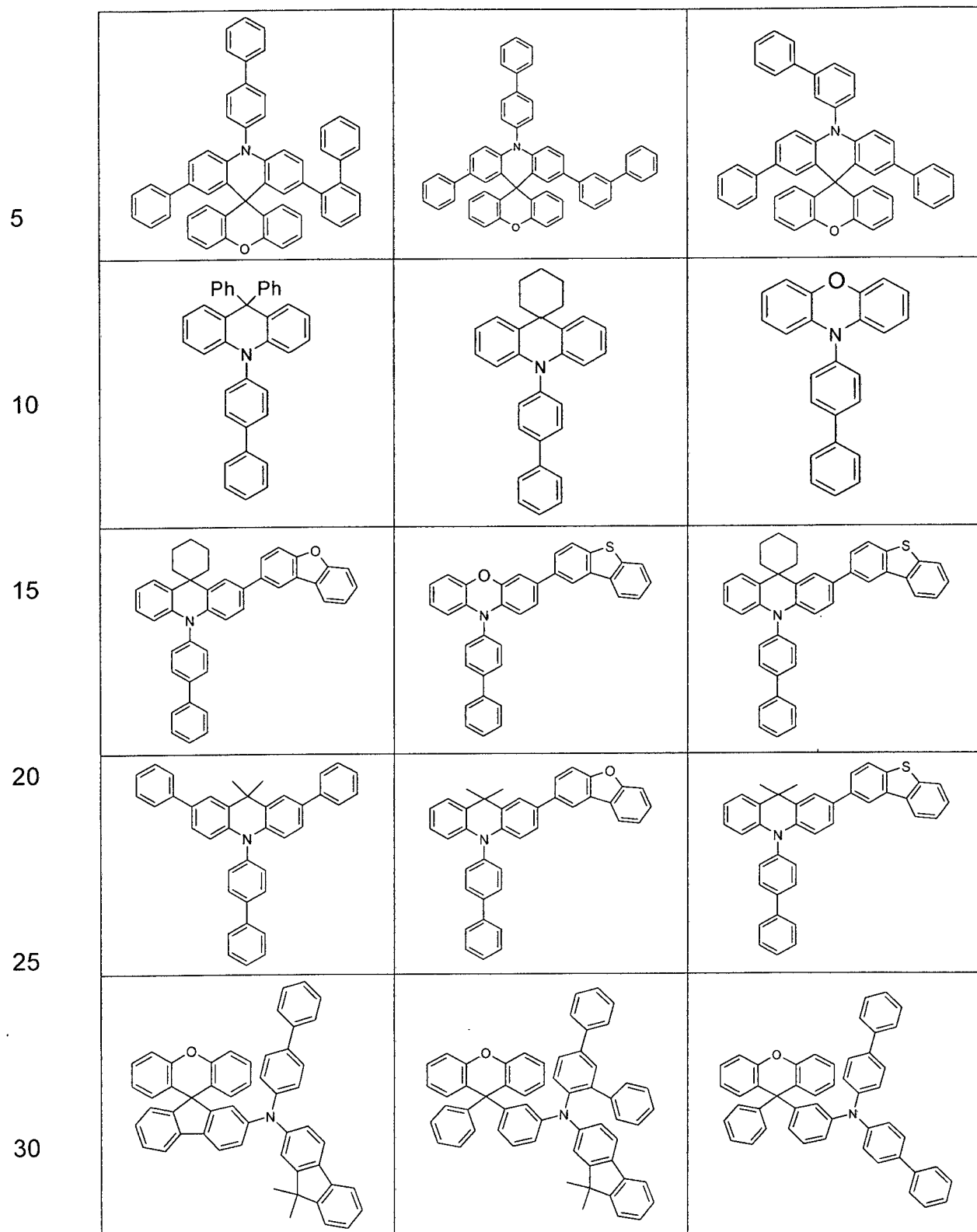
30



35

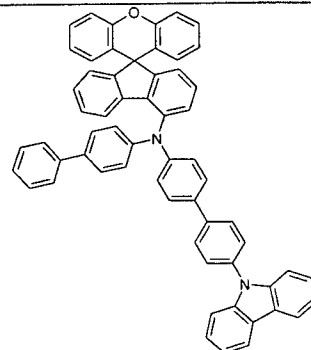
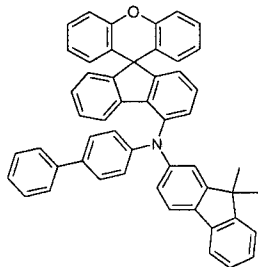
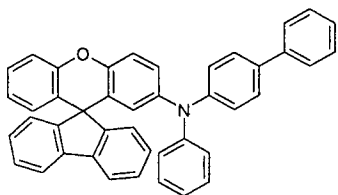


- 79 -

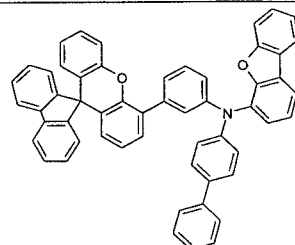
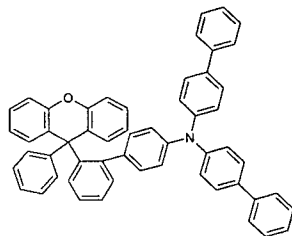
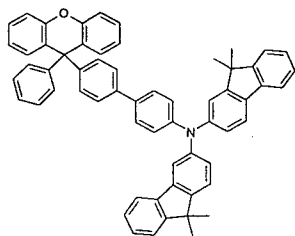


35

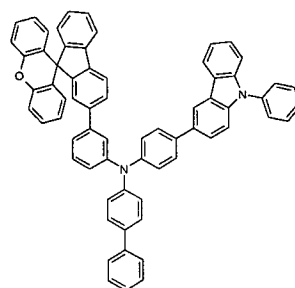
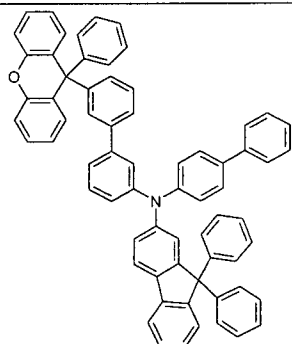
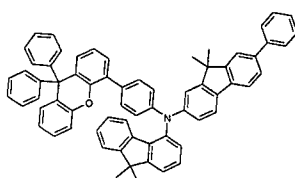
5



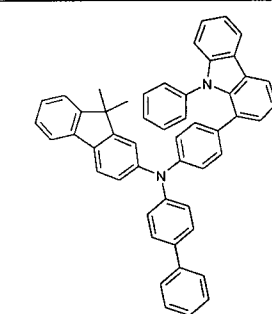
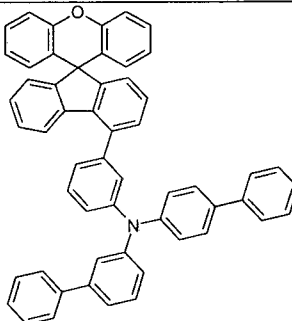
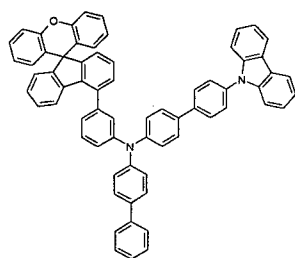
10



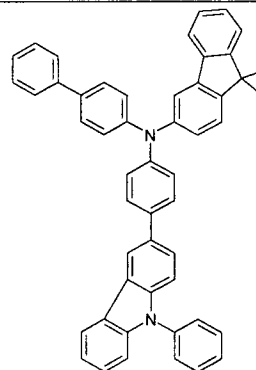
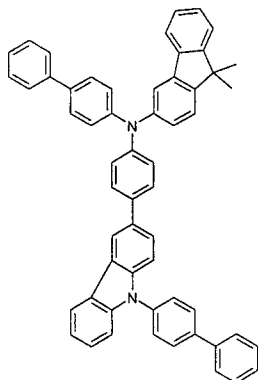
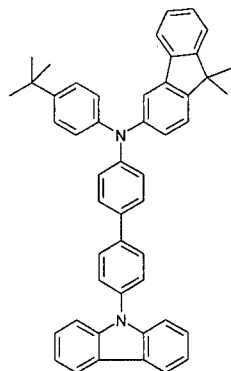
15



20



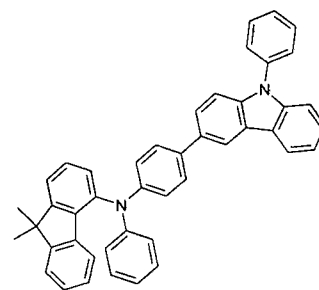
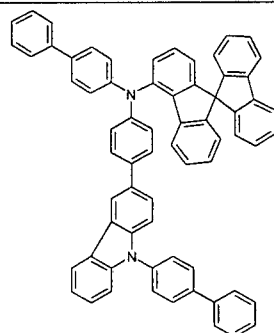
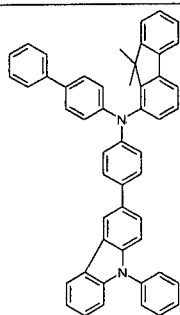
25



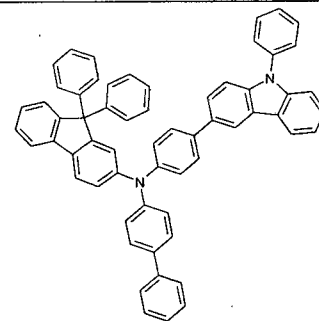
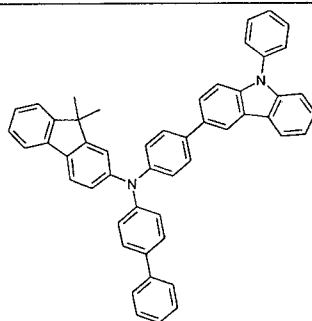
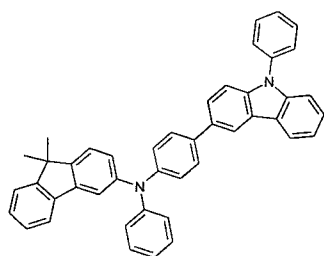
30

35

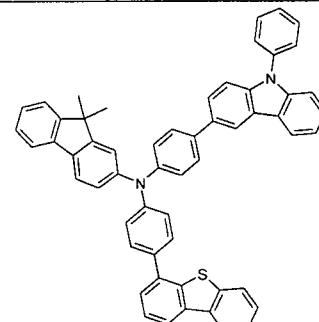
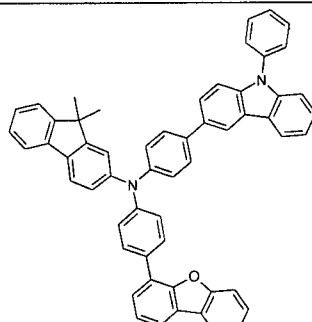
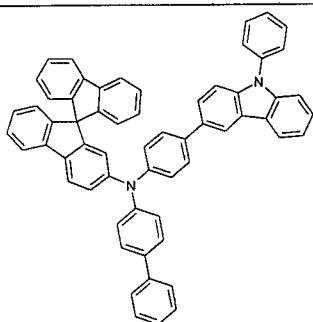
5



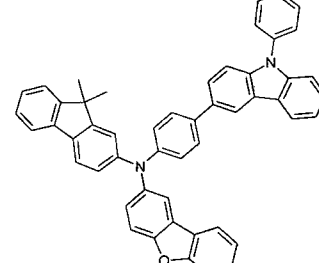
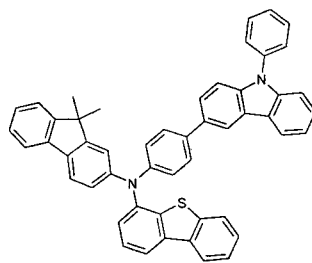
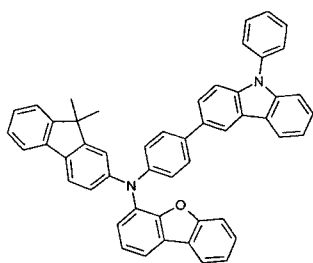
10



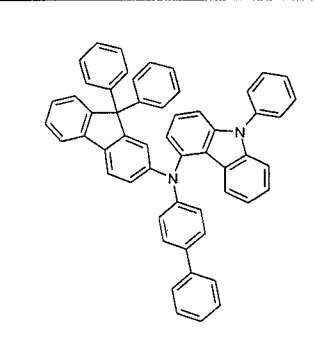
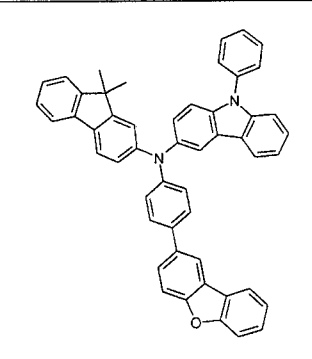
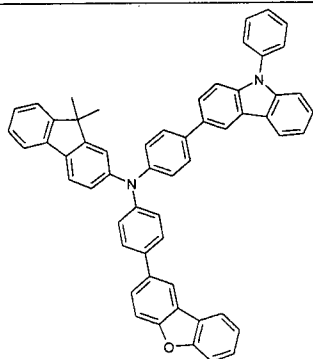
15



20



25

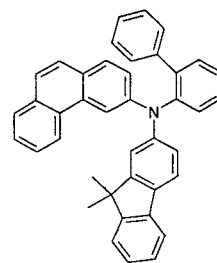
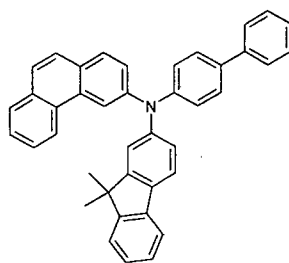
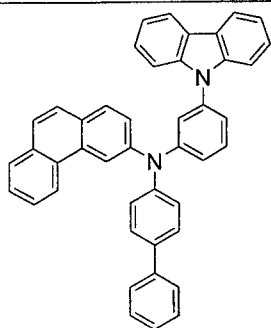


30

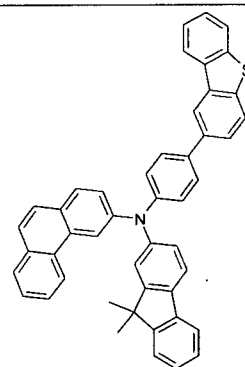
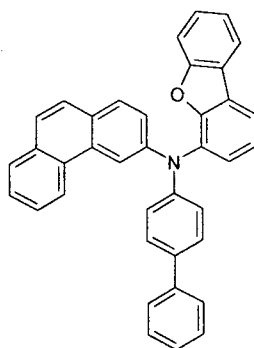
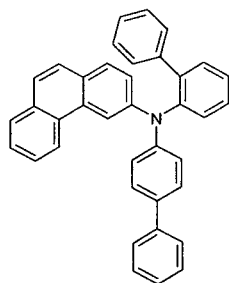
35

- 82 -

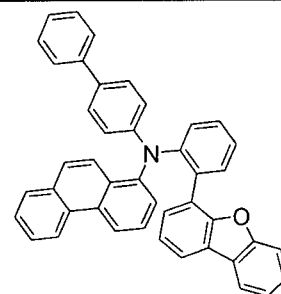
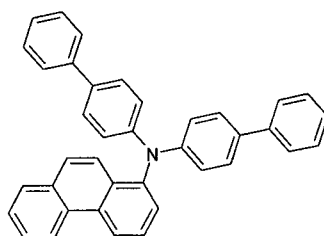
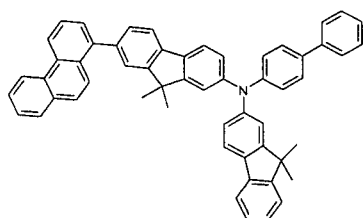
5



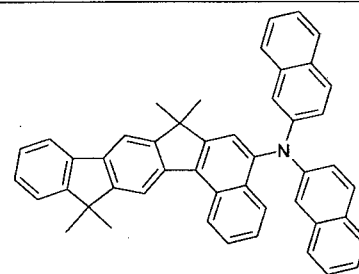
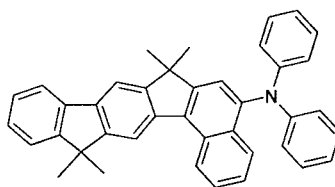
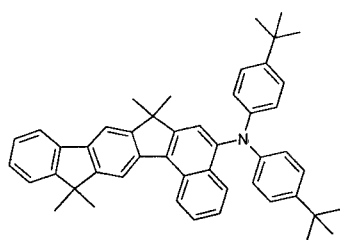
10



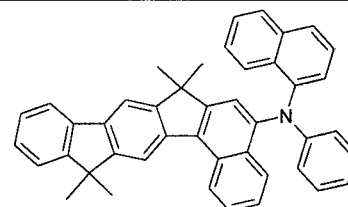
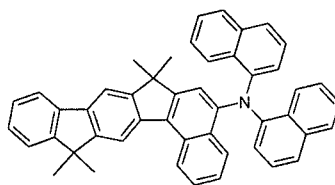
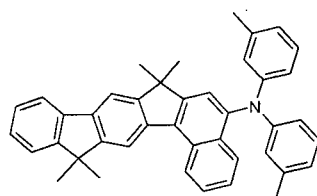
15



20



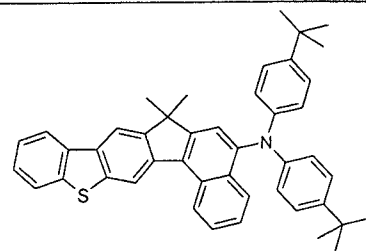
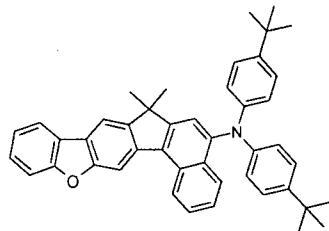
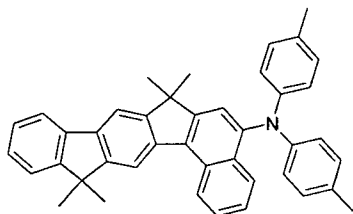
25



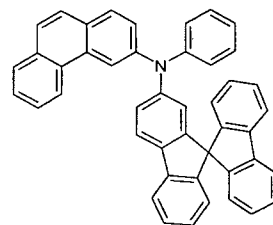
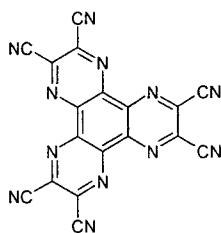
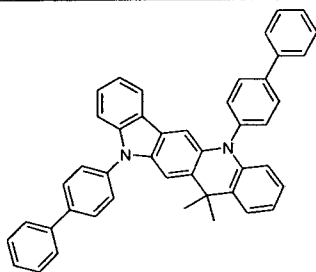
30

35

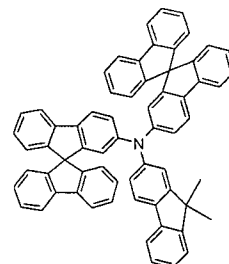
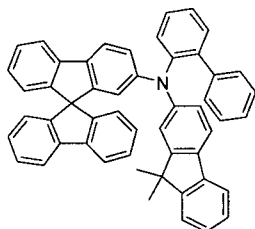
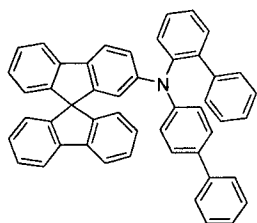
5



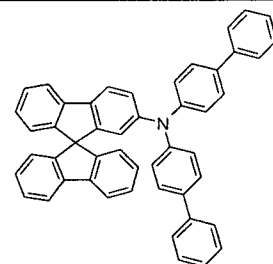
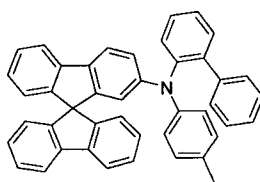
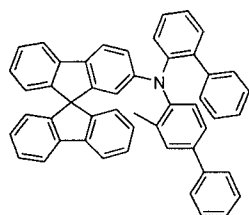
10



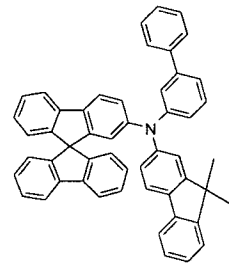
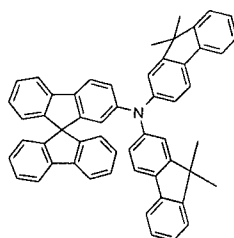
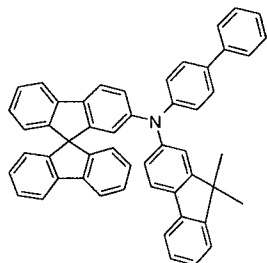
15



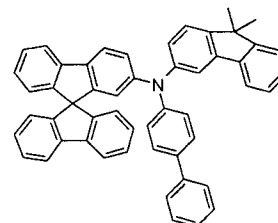
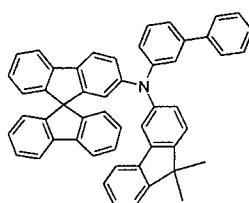
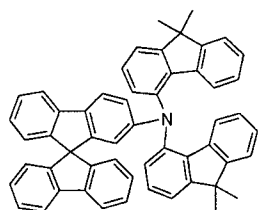
20



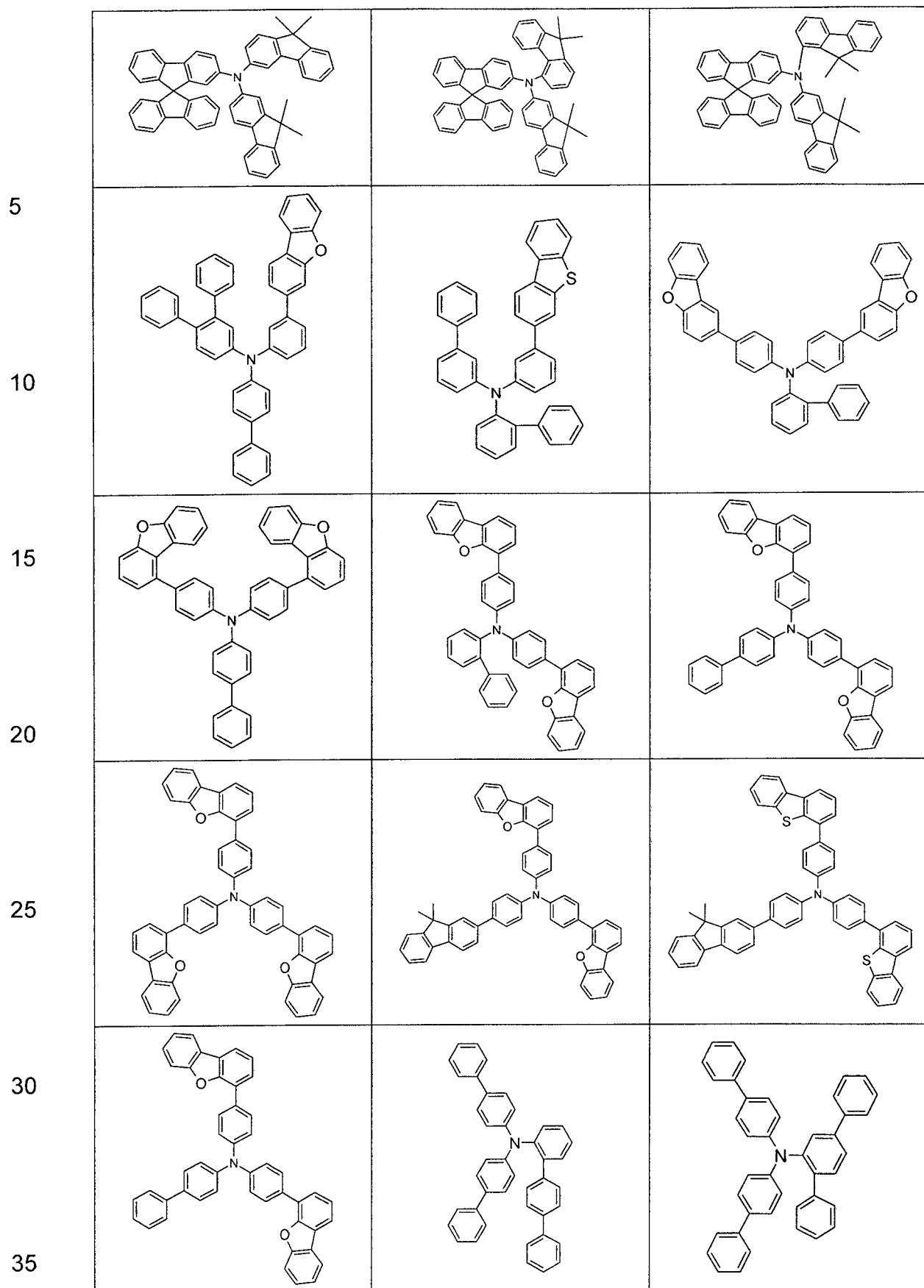
25



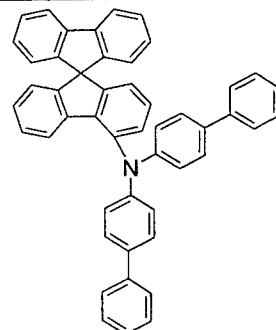
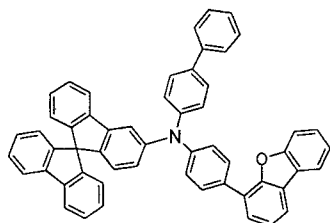
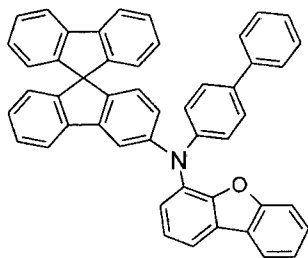
30



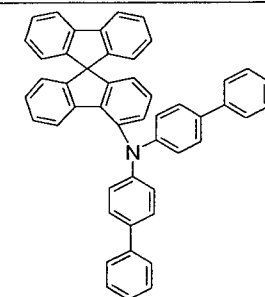
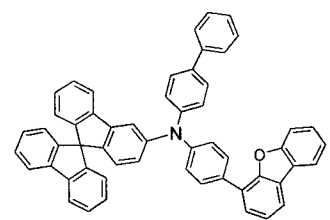
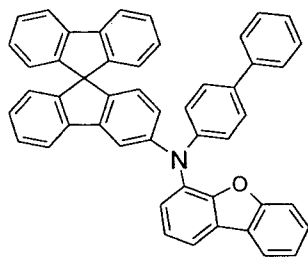
35



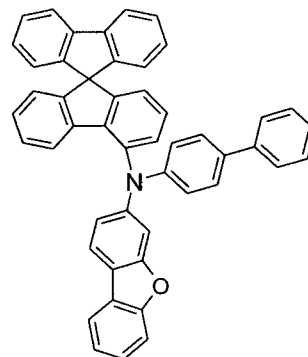
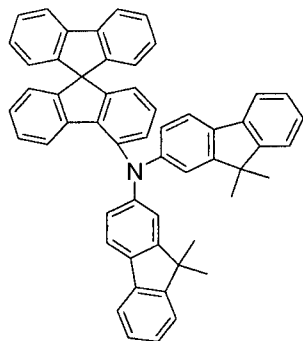
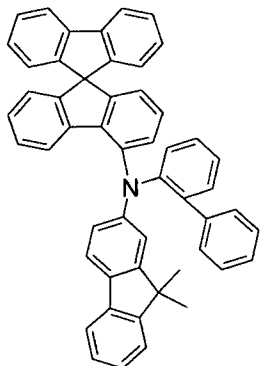
5



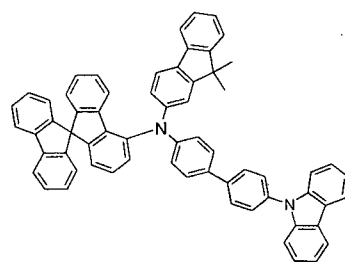
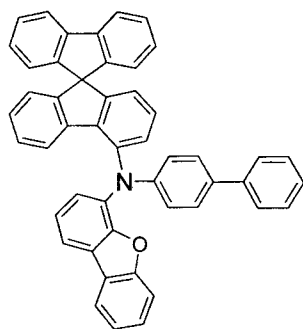
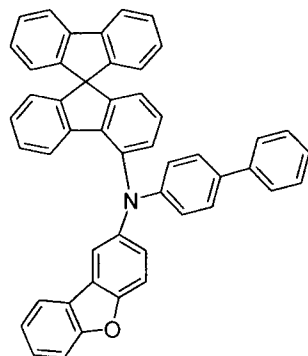
10



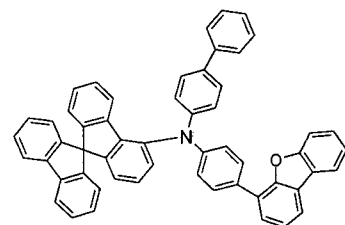
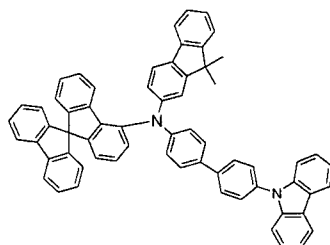
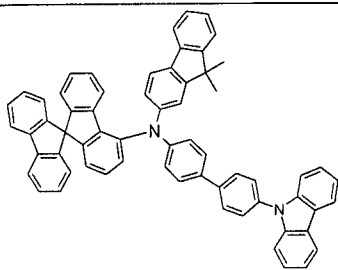
15



20



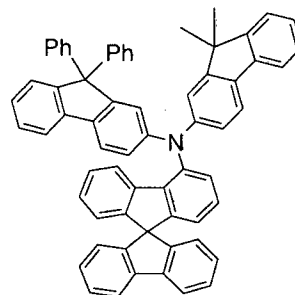
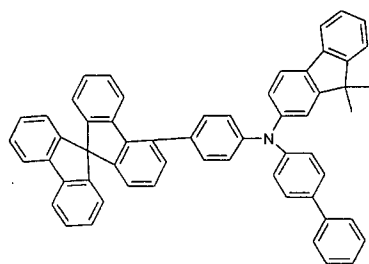
25



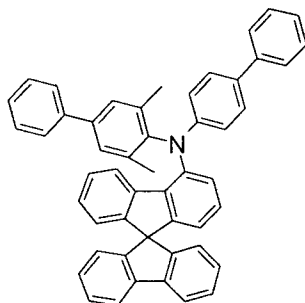
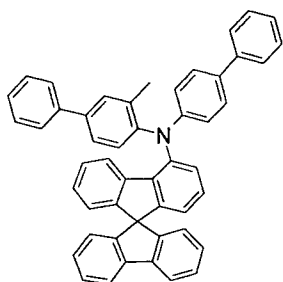
30

35

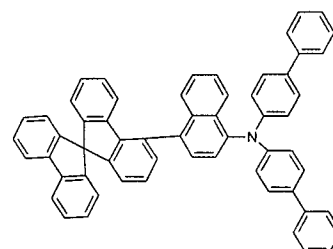
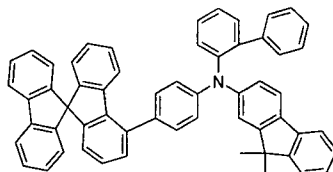
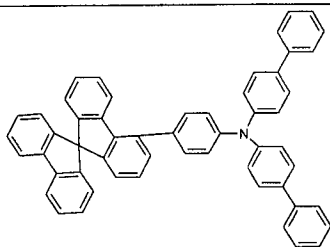
5



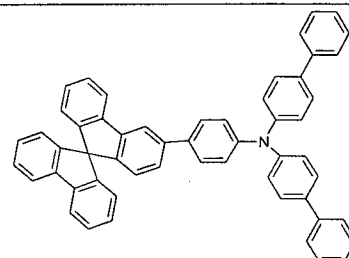
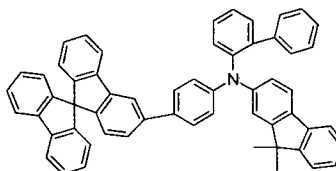
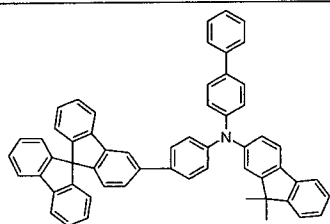
10



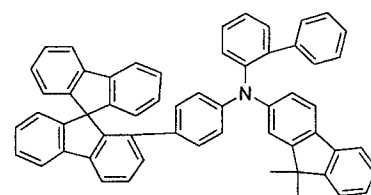
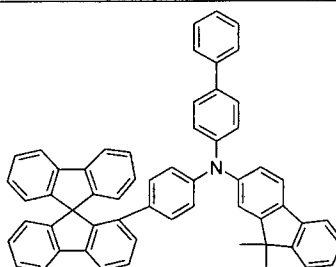
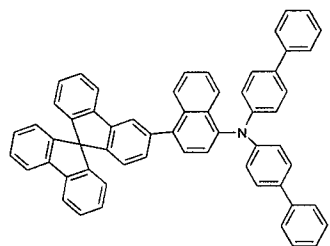
15



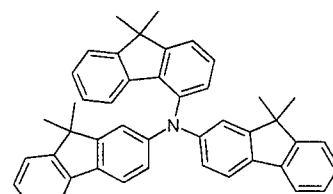
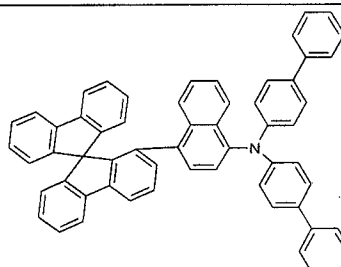
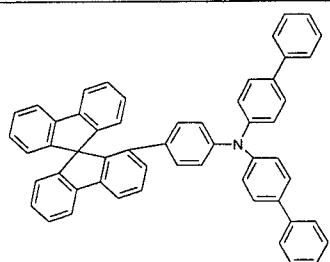
20



25

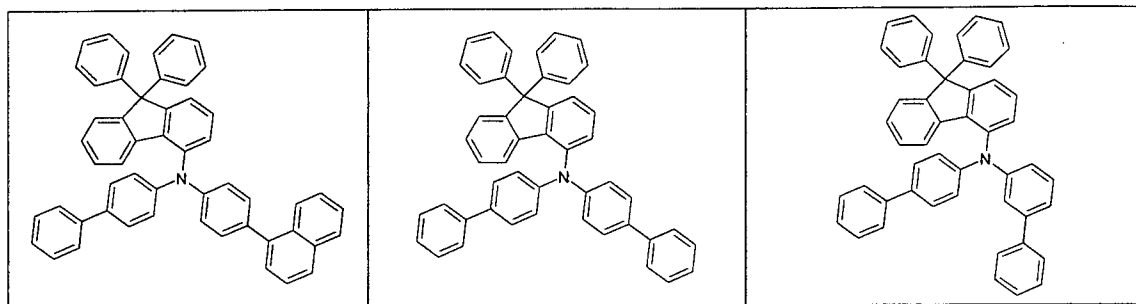


30



35

5



10

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

15

20

25

30

35

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

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

Wenn der erfindungsgemäße Metallkomplex als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird er bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus dem erfindungsgemäßen Metallkomplex und dem Matrixmaterial enthält zwischen 0.1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des erfindungsgemäßen Metallkomplexes bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99.9 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 99 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

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

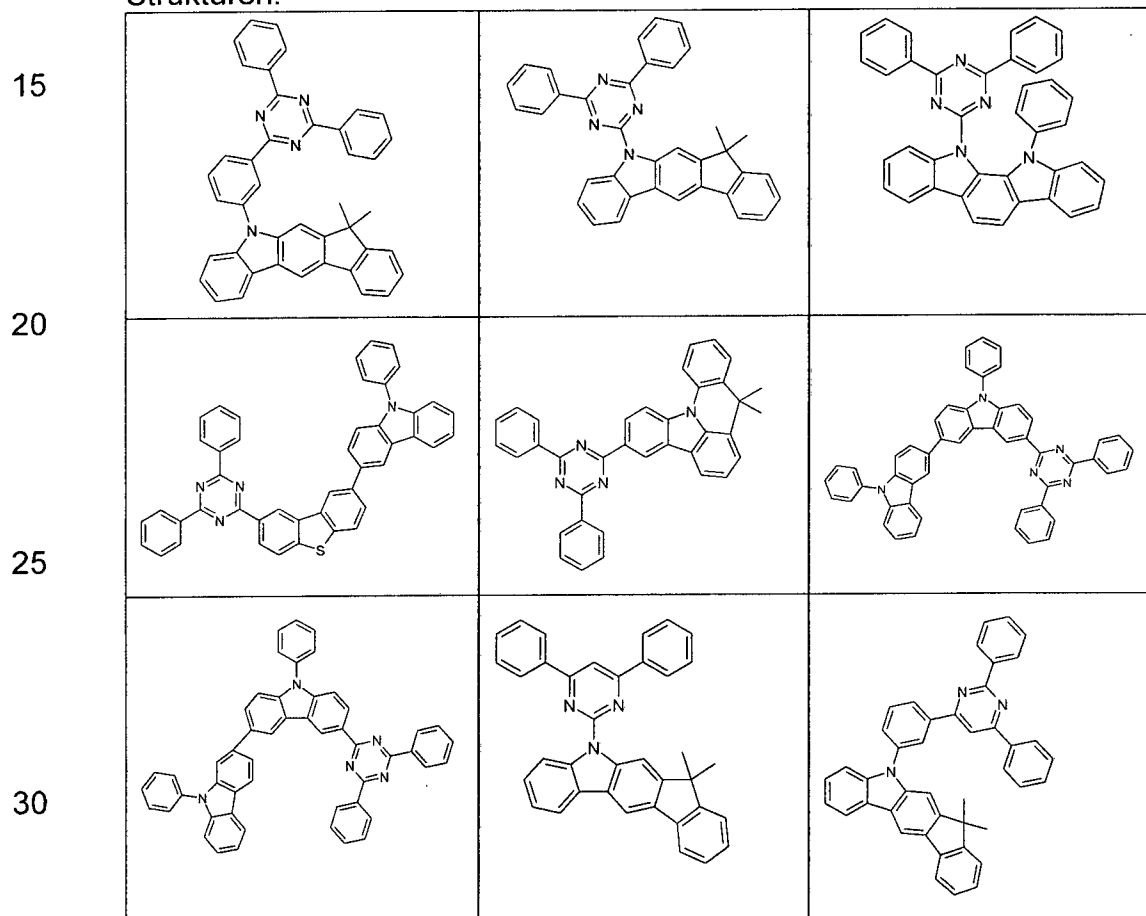
Geeignete Matrixmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Kombinationen aus Triazinen und Carbazolen, z. B. gemäß WO 2011/057706 oder WO 2014/015931, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109, WO 2011/000455, WO 2013/041176 oder WO 2013/056776, Spiroindenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2014/094963 oder WO 2015/124255, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865, WO 2011/137951, WO 2013/064206 oder WO 2014/056567, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052 oder WO 2013/091762, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate,

- 89 -

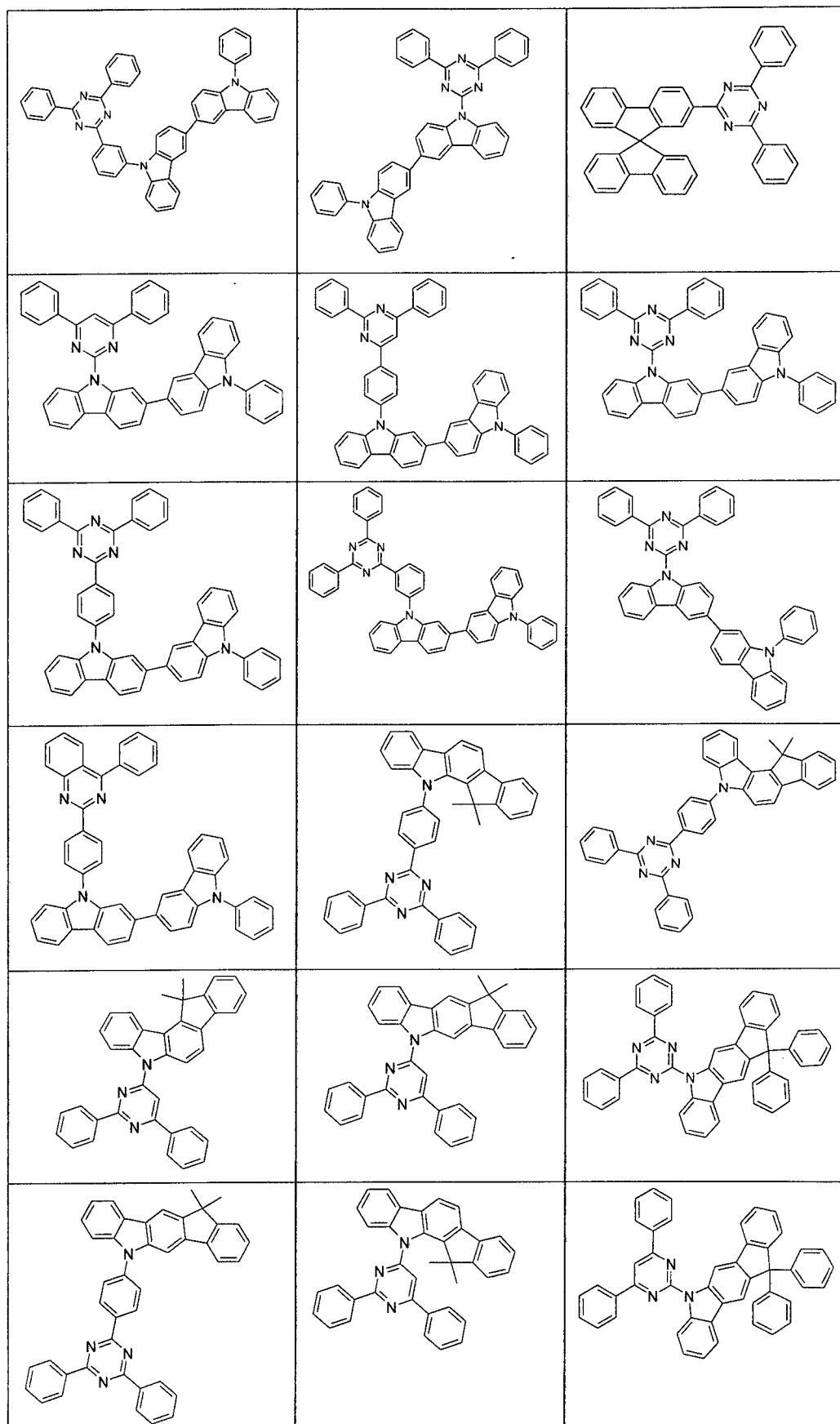
z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754, WO 2008/056746 oder WO 2014/023388, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzo-
 furanderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015 oder den nicht offen gelegten
 Anmeldungen EP 14001573.6, EP 14002642.8 oder EP 14002819.2,
 5 verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877, oder Triphenylen-
 derivate, z. B. gemäß WO 2012/048781.

Beispiele für geeignete Triplett-Matrixmaterialien sind in den folgenden
 10 Tabellen aufgeführt.

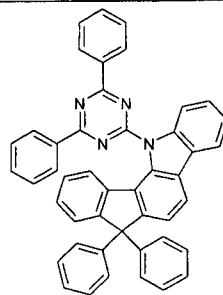
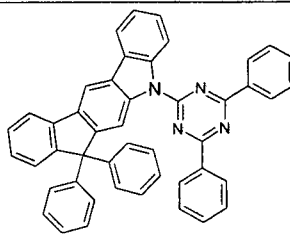
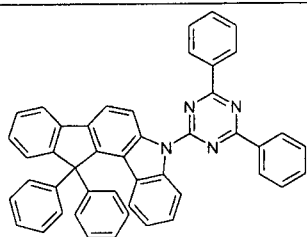
Beispiele für geeignete Triazin- und Pyrimidinderivate sind die folgenden
 Strukturen:



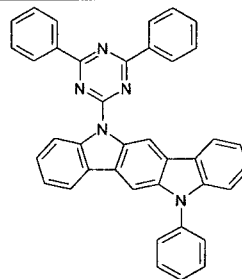
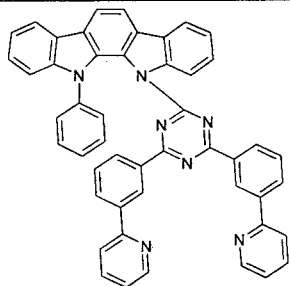
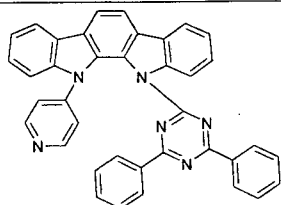
35



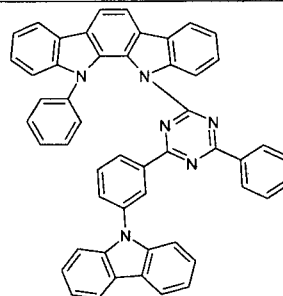
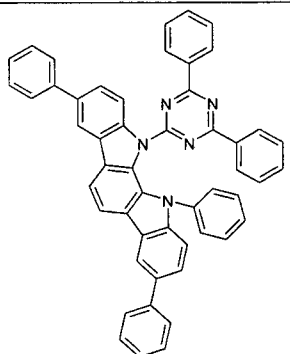
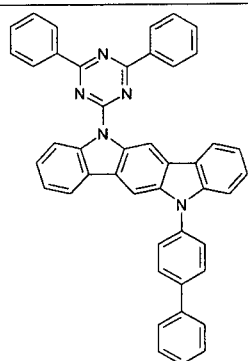
5



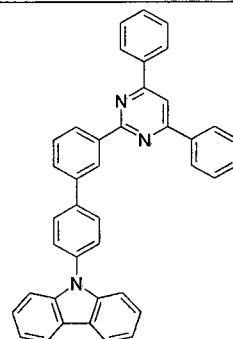
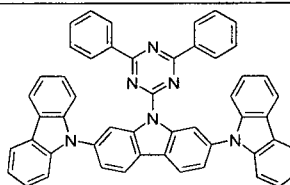
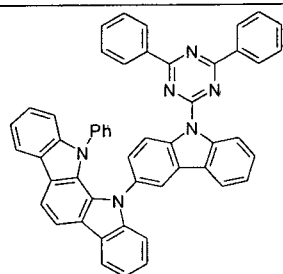
10



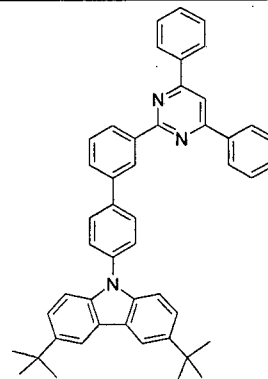
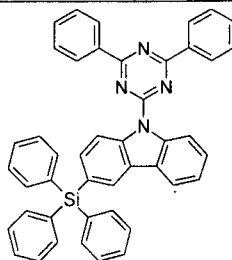
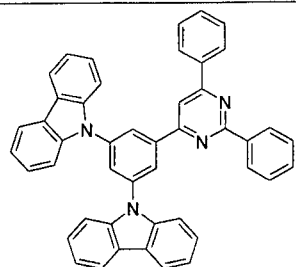
15



20



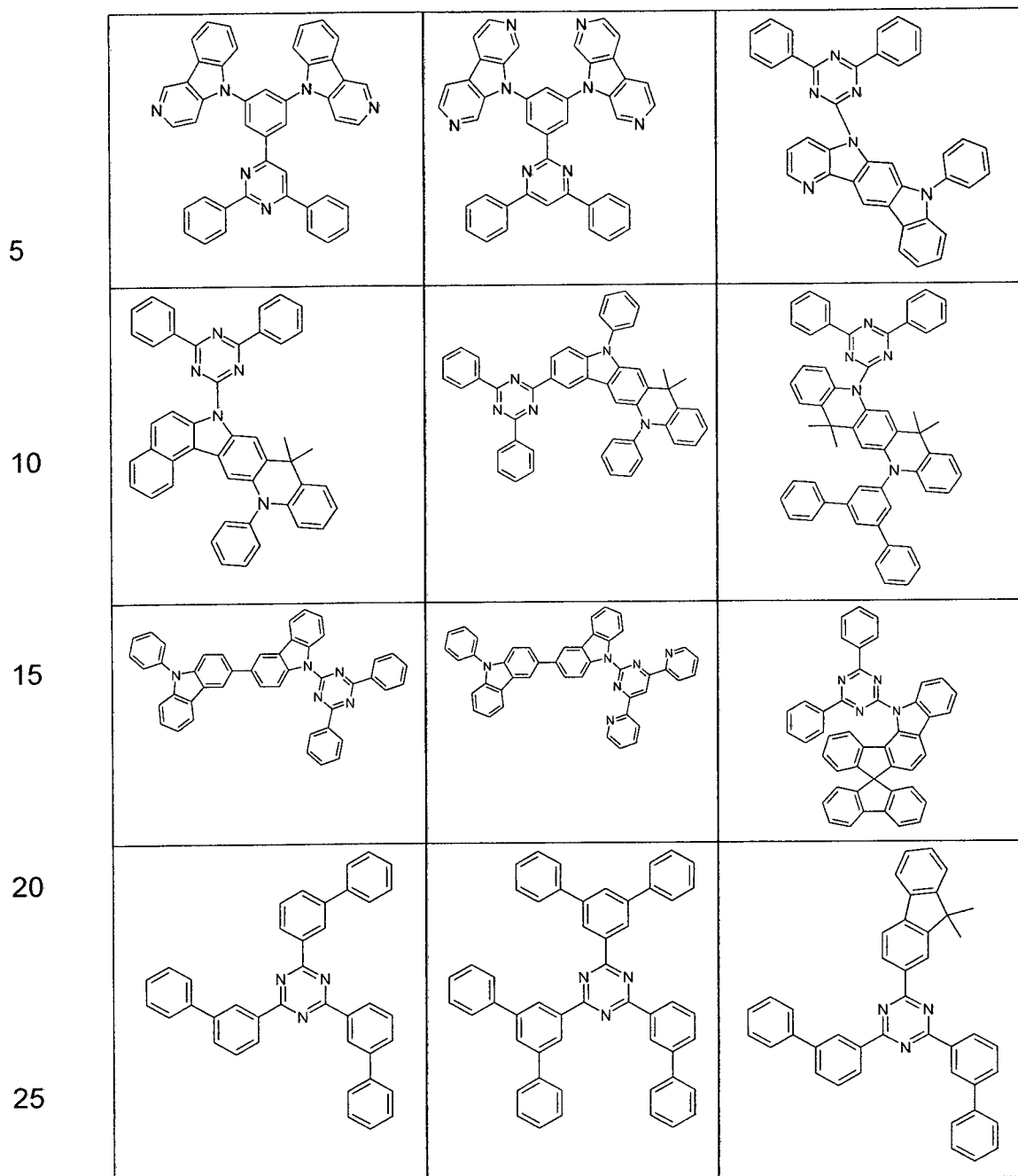
25



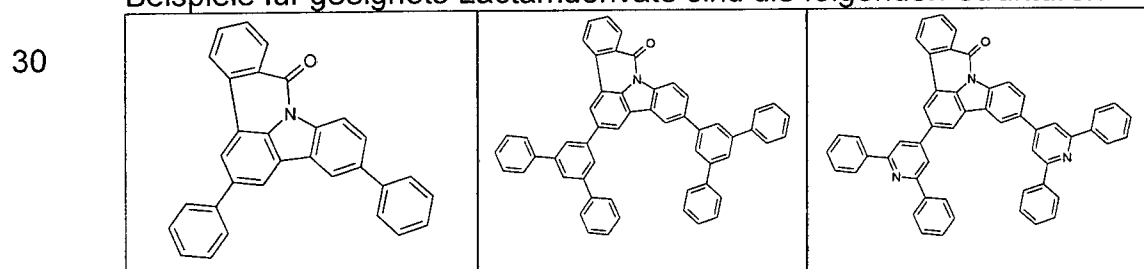
30

35

- 92 -

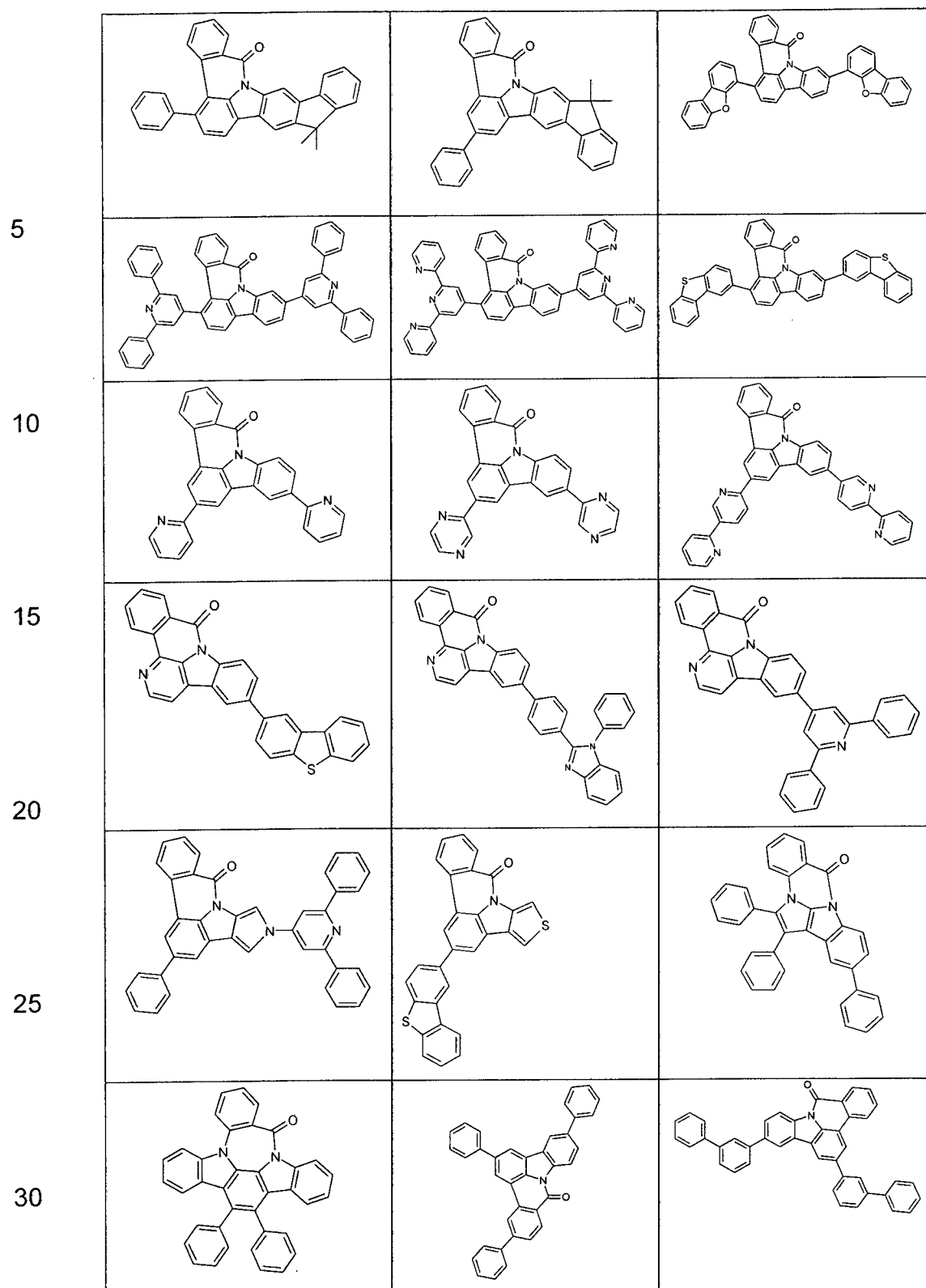


Beispiele für geeignete Lactamderivate sind die folgenden Strukturen:



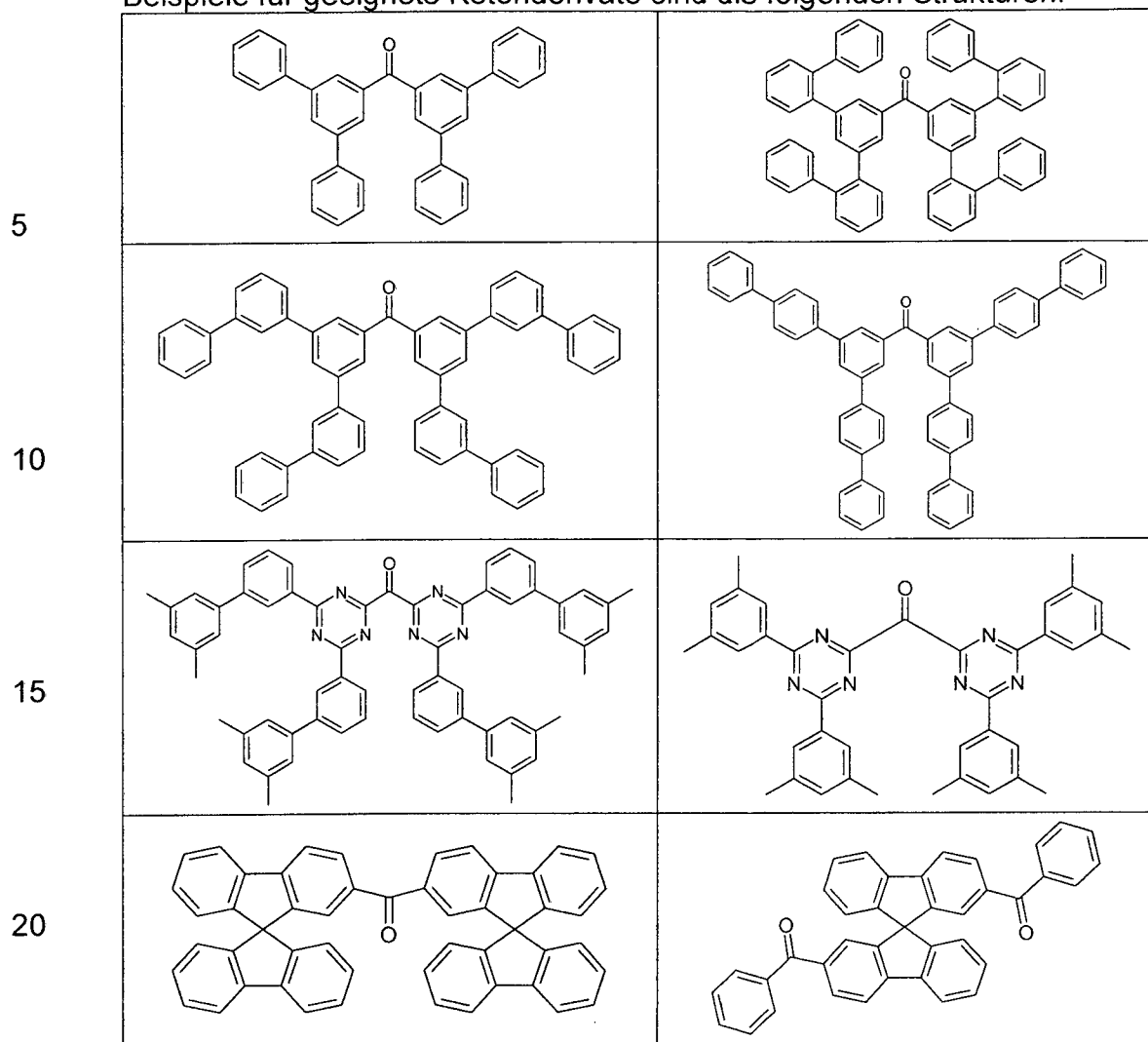
35

- 93 -

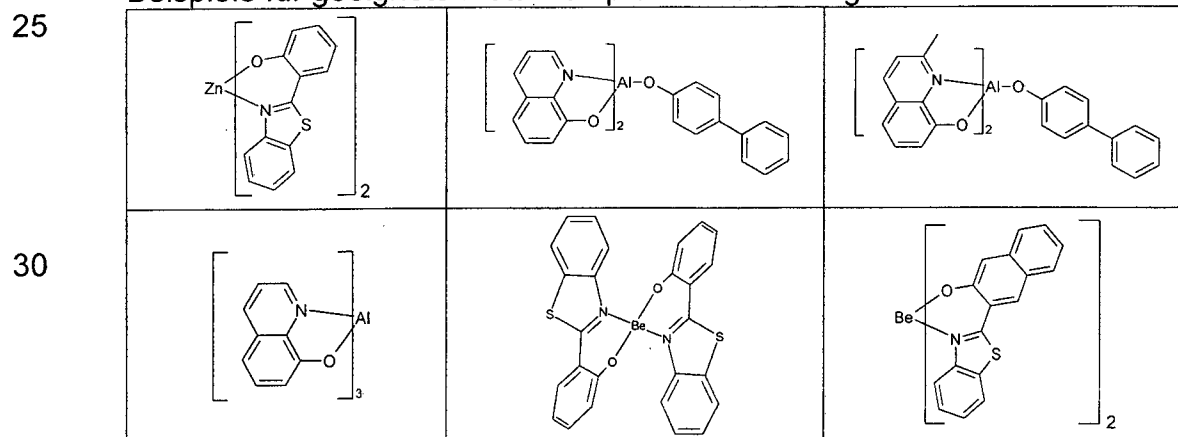


35

Beispiele für geeignete Ketonderivate sind die folgenden Strukturen:

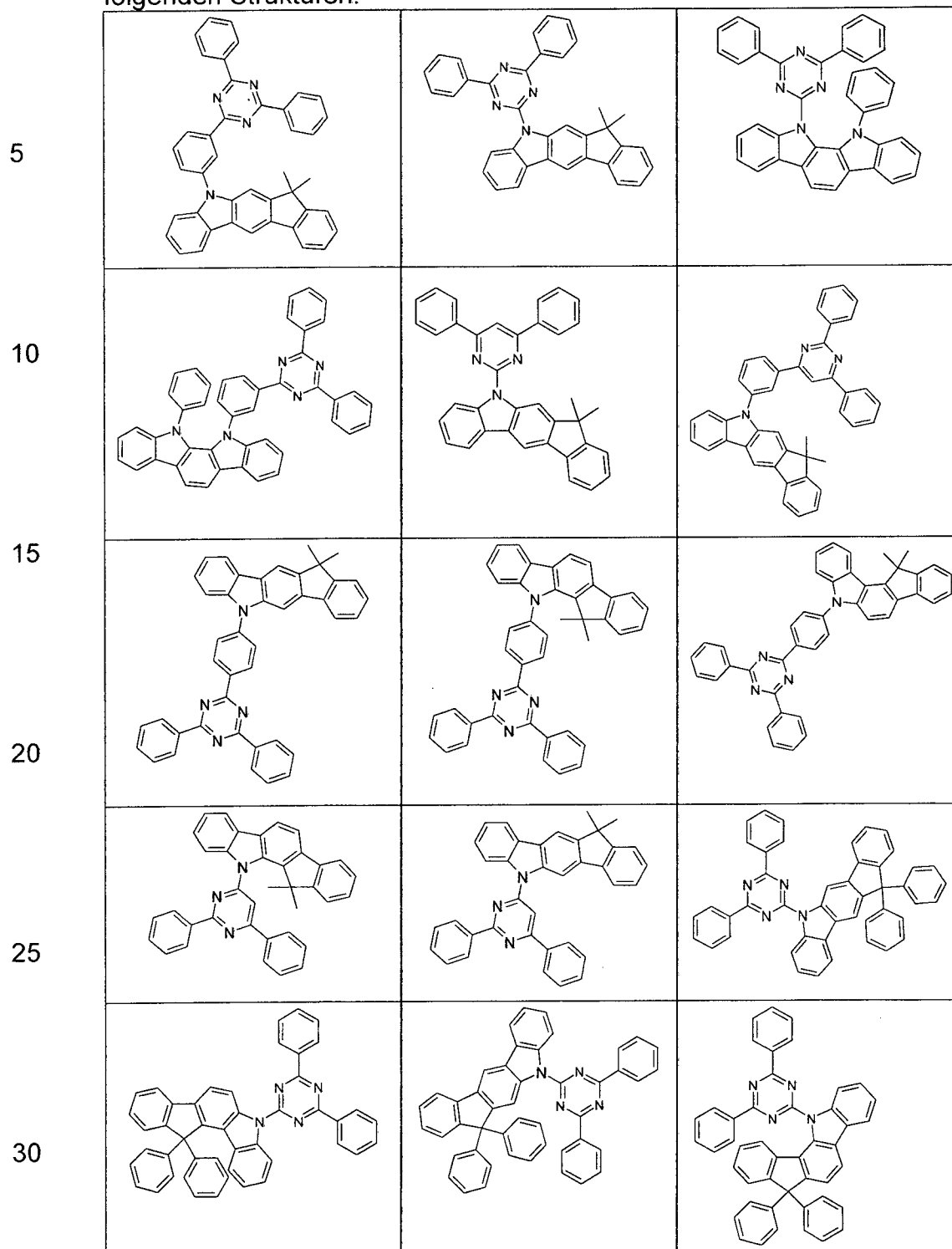


Beispiele für geeignete Metallkomplexe sind die folgenden Strukturen:



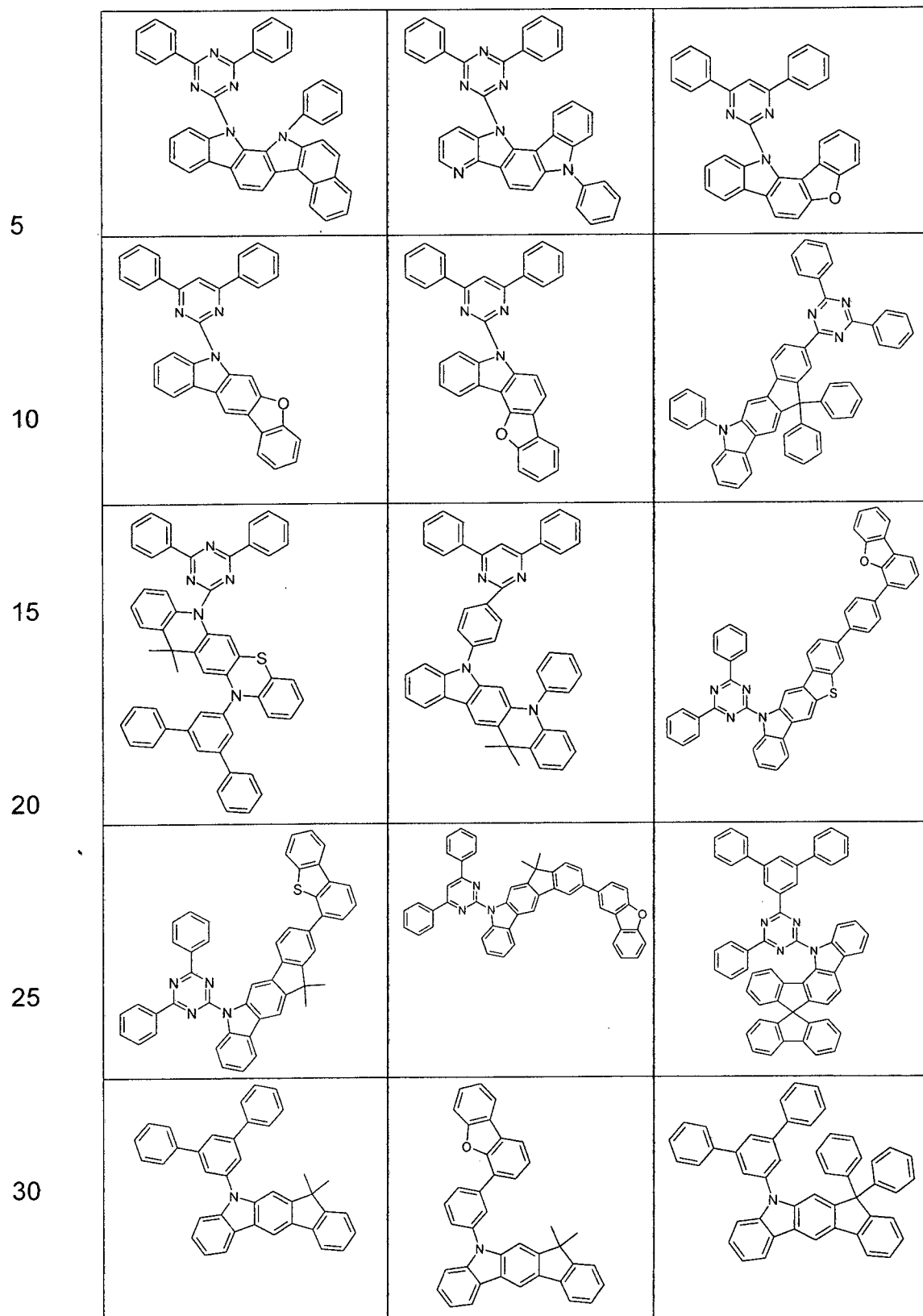
- 95 -

Beispiele für geeignete Indeno- und Indolocarbazolderivate sind die folgenden Strukturen:

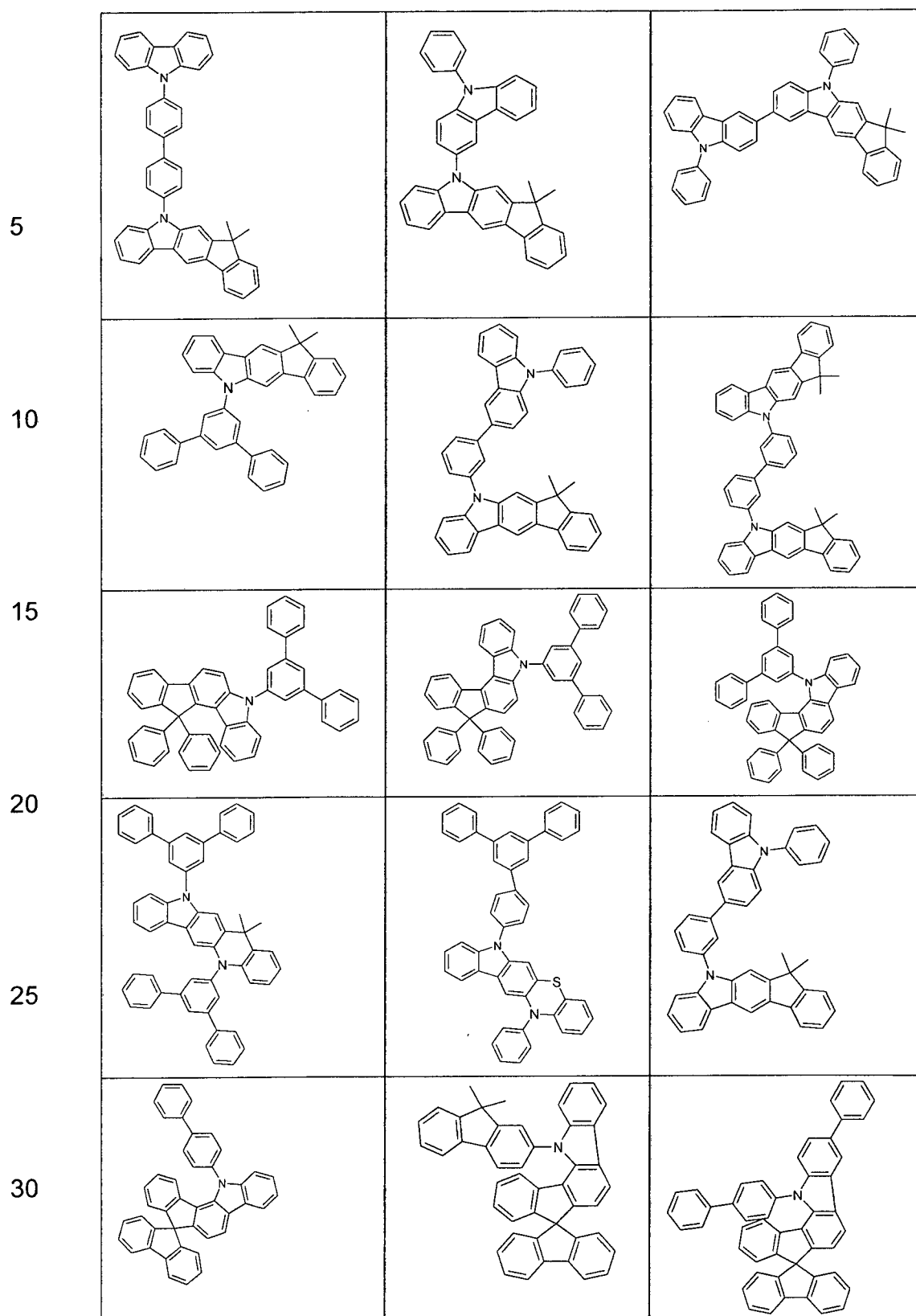


35

- 96 -

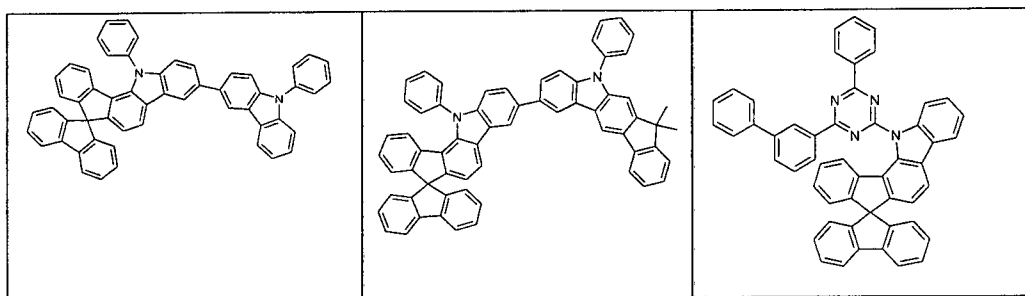


35



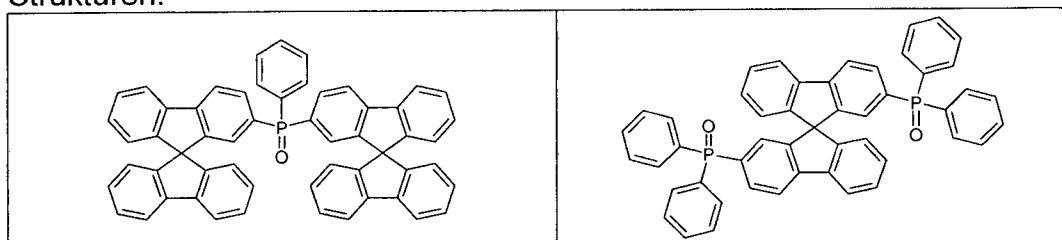
- 98 -

5

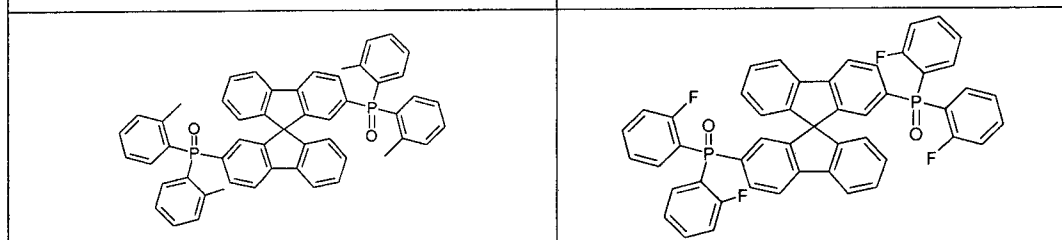


Beispiele für geeignete Phosphinoxidderivate sind die folgenden Strukturen:

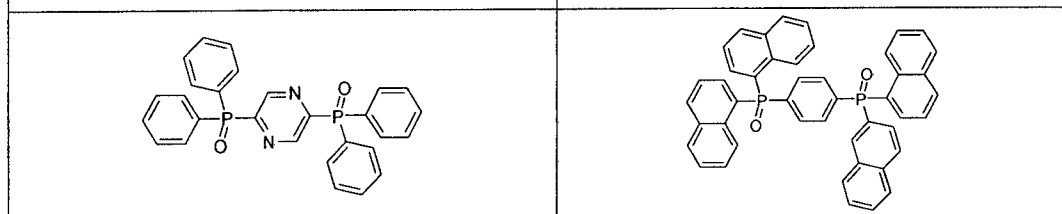
10



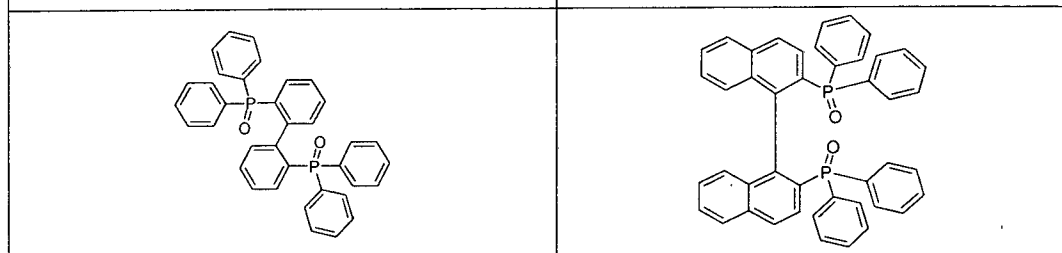
15



20



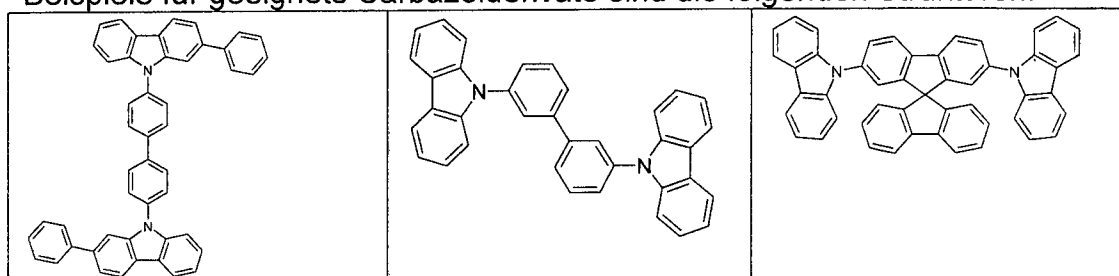
25



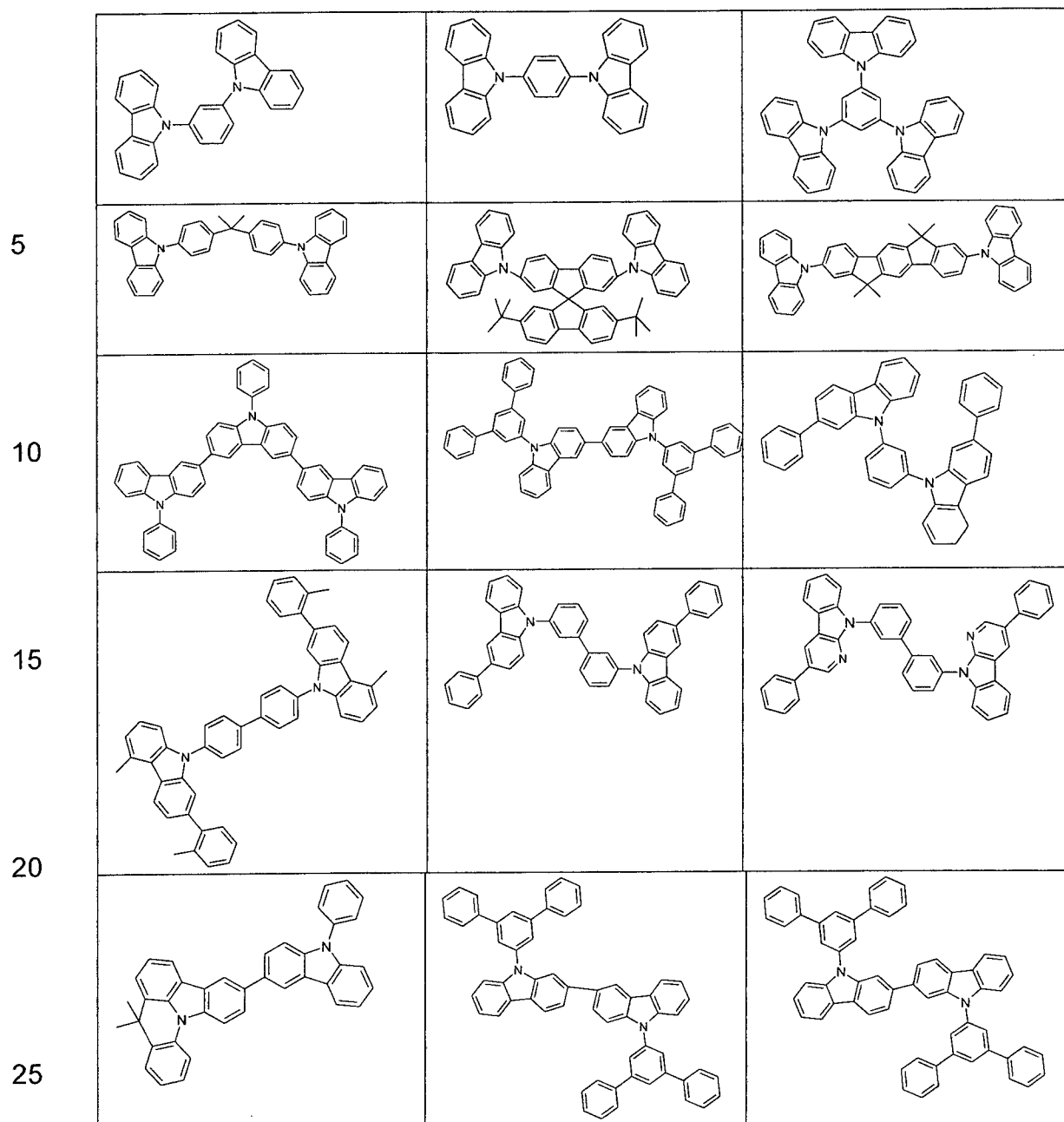
30

Beispiele für geeignete Carbazolderivate sind die folgenden Strukturen:

35



- 99 -



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

Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von zwei elektronentransportierenden Matrixmaterialien, beispielsweise Triazinderivaten und Lactamderivaten, wie z. B. in WO 2014/094964 beschrieben.

Weiterhin bevorzugt ist es, eine Mischung aus zwei oder mehr Triplett-Emittern zusammen mit einer Matrix einzusetzen. Dabei dient der Triplett-Emitter mit dem kürzerwelligen Emissionsspektrum als Co-Matrix für den Triplett-Emitter mit dem längerwelligen Emissionsspektrum. So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Co-Matrix für längerwellig emittierende Triplettmitter, beispielsweise für grün oder rot emittierende Triplettmitter, eingesetzt werden. Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn sowohl der kürzerwellig wie auch der längerwellig emittierende Metallkomplex eine erfindungsgemäße Verbindung ist.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich auch in anderen Funktionen in der elektronischen Vorrichtung einsetzen, beispielsweise als Lochtransportmaterial in einer Lochinjektions- oder -transportschicht, als Ladungserzeugungsmaterial, als Elektronenblockiermaterial, als Lochblockiermaterial oder als Elektronentransportmaterial, beispielsweise in einer Elektronentransportschicht, je nach Wahl des Metalls und genauer Struktur des Liganden. Wenn es sich bei dem erfindungsgemäßen Metallkomplex um einen Aluminiumkomplex handelt, so wird dieser bevorzugt in einer Elektronentransportschicht eingesetzt. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Matrixmaterial für andere phosphoreszierende Metallkomplexe in einer emittierenden Schicht einsetzen.

Als Kathode sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere

Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Mg/Ag, Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Ebenso kommen hierfür organische Alkalimetallkomplexe in Frage, z. B. Liq (Lithiumchinolinat). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

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

In den weiteren Schichten können generell alle Materialien verwendet werden, wie sie gemäß dem Stand der Technik für die Schichten verwendet werden, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun

- 102 -

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

5 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.

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

15 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).

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

35

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

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

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

1. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe lassen sich in sehr hoher
20 Ausbeute und sehr hoher Reinheit bei außergewöhnlich kurzen
Reaktionszeiten und vergleichsweise geringen Reaktionstemperaturen
synthetisieren.
2. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen eine hervorragende
25 thermische Stabilität auf, was sich auch bei der Sublimation der
Komplexe zeigt.
3. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe zeigen weder thermisch noch
photochemisch fac/mer- bzw. mer/fac-Isomerisierung, was zu Vorteilen
30 in der Anwendung dieser Komplexe führt.
4. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe weisen teilweise ein sehr
schmales Emissionsspektrum auf, was zu einer hohen Farbreinheit der
Emission führt, wie sie insbesondere für Displayanwendungen
35 wünschenswert ist.

5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine sehr gute Lebensdauer auf. Dies gilt insbesondere auch in einfachen OLEDs in denen der erfindungsgemäße Metallkomplex in eine SingleMatrix – also ein Matrix- bzw. Host-Material - eingebracht ist.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Metallkomplexe als emittierende Materialien weisen eine hervorragende Effizienz auf.

7. Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe zeichnen sich durch sehr gute Oxidations- und Reduktionssabilität aus, weshalb sie auch als Loch- bzw. Elektronentransportmaterialien eingesetzt werden können.

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

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

25

30

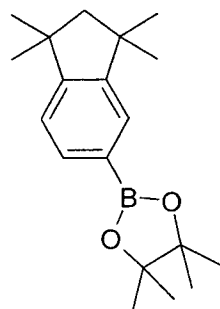
35

Beispiele:

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

A: Synthese der Synthone S – Teil 1:

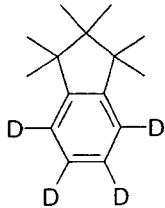
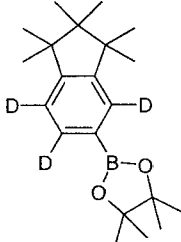
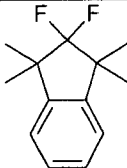
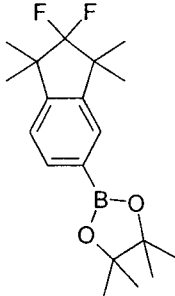
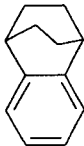
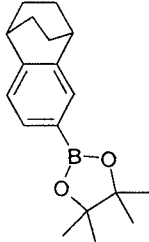
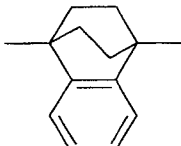
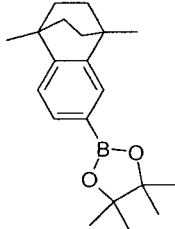
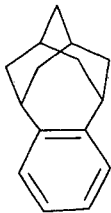
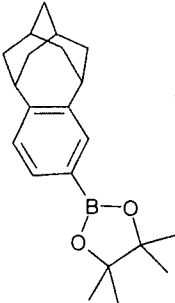
Beispiel S1: 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-indan-5-yl)-[1,3,2]dioxaborolan, [1312464-73-5]



800 ml n-Heptan werden mit 3.3 g (5 mmol) Bis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]di- μ -methoxydi-iridium(I) [12148-71-9], dann mit 2.7 g (10 mmol) 4,4'-Di-tert-butyl-[2,2']bipyridinyl [72914-19-3] und dann mit 5.1 g (10 mmol) Bis-(pinacolato)diboran versetzt und 15 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man 127.0 g (500 mmol) Bis-(pinacolato)diboran [73183-34-3] und dann 87.2 g (500 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-indan [4834-33-7] zu und erwärmt für 12 h auf 80 °C (DC-Kontrolle-Heptan:Ethylacetat 5:1). Nach Erkalten versetzt man die Reaktionsmischung mit 300 ml Ethylacetat, filtriert über ein Kieselgel-Bett ab und engt das Filtrat im Vakuum komplett ein. Das Rohprodukt wird zweimal aus Aceton (ca. 800 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 136.6 g (455 mmol), 91%; Reinheit: ca. 99%ig nach ^1H -NMR.

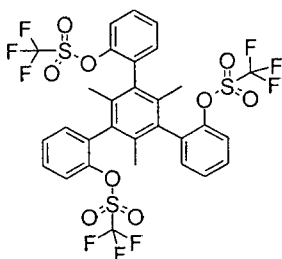
- 106 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt Boronsäureester	Aus- beute
S2	 142076-41-3		87%
S3	 59508-28-0		78%
S4	 4175-52-4		93%
S5	 2716-23-6		90%
S6	 60749-53-3		94%

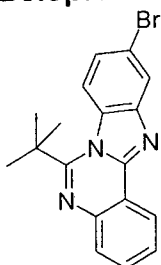
- 107 -

Beispiel S7: syn,anti-Tris-1,3,5-(2-hydroxyphenyl)-tris-2,4,6-methyl-benzol-tristrifluormethansulfonsäureester



Eine Lösung von 11.9 g (30 mmol) Tris-1,3,5-(2-hydroxyphenyl)-tris-2,4,6-methyl-benzol (syn- [1421368-51-5] und anti- [1421368-52-6] Mischung) in 500 ml Dichlormethan wird bei -5 °C mit 12.1 ml (150 mmol) Pyridin versetzt. Dann tropft man während 1 h ein Gemisch aus 25.2 ml (150 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 200 ml Dichlormethan zu, rührt 1 h bei 0 °C nach und lässt über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Man wäscht die Reaktionsmischung sorgfältig zweimal mit je 500 ml 1N HCl, einmal mit 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Dichlormethans erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute: 22.1 g (28 mmol), 93 %. Reinheit: ca. 95 % nach ¹H-NMR, syn- / anti-Gemisch.

Beispiel S8: 10-Brom-6-tert-butyl-benzo[4,5]imidazo[1,2-c]chinazolin

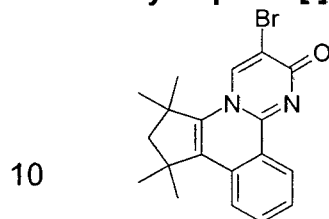


Ein Gemisch aus 28.8 g (100 mmol) 2-[5-Brom-1H-benzimidazol-2-yl]-phenyl-amin [1178172-85-4], 42.2 g (350 mmol) Pivalinsäurechlorid und 30.6 g (300 mmol) Pivalinsäure wird 50 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf ca. 60 °C erkalten, gibt 100 ml Ethanol zu, rührt die so erhaltene Mischung in ein Gemisch aus 500 g Eis und 500 ml konz. Ammoniak ein, rührt 15 min. nach, saugt dann vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 100 ml Wasser und saugt diesen trocken. Man nimmt das Rohprodukt in 200 ml Dichlormethan auf, filtriert dieses über eine kurze Kieselgel-Säule, wäscht mit

- 108 -

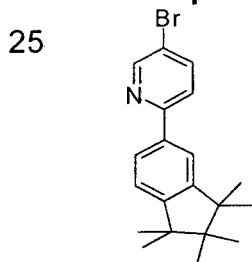
200 ml Dichlormethan nach und entfernt das Dichlormethan im Vakuum. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit n-Heptan:Ethylacetat (2:1) chromatographiert. Ausbeute: 12.0 g (34 mmol), 34 %. Reinheit: ca. 97 % nach $^1\text{H-NMR}$.

5 **Beispiel S9: 5-Brom-1,1,3,3-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-3b,7-diaza-cyclopenta[*l*]phenanthren-6-on**



Eine Suspension von 2.9 g (10 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2,3-dihydro-1H-3b,7-diaza-cyclopenta[*l*]phenanthren-6-on [1616465-59-8] in 50 ml Eisessig wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 615 μL (12 mmol) Brom in 10 ml Eisessig versetzt. Nach beendeter Zugabe erwärmt man noch 5 h auf 60 °C, entfernt dann den Eisessig weitgehend im Vakuum. Der Rückstand wird in 200 ml Ethylacetat aufgenommen, mit einmal mit 50 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung, zweimal mit je 50 ml Wasser und einmal mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit n-Heptan:Ethylacetat (2:1) chromatographiert. Ausbeute: 2.4 g (6.5 mmol), 65 %. Reinheit: ca. 97 % nach $^1\text{H-NMR}$.

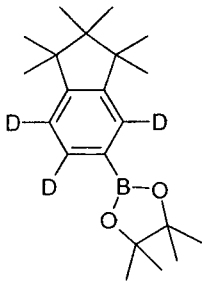
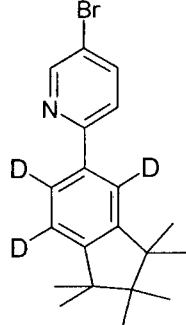
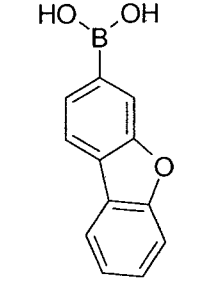
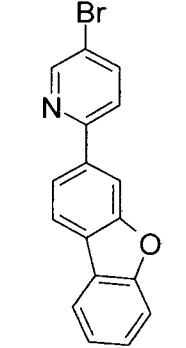
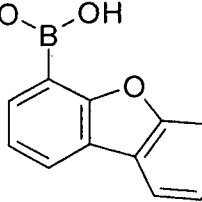
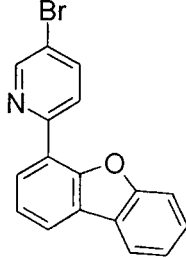
25 **Beispiel S10: 5-Brom-2-[1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan-5-yl]-pyridin**

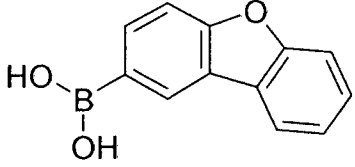
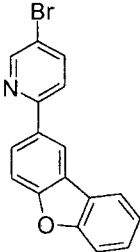
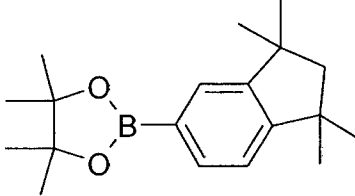
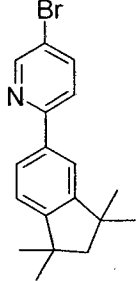
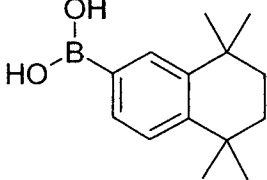
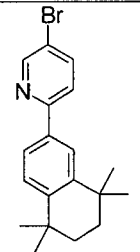
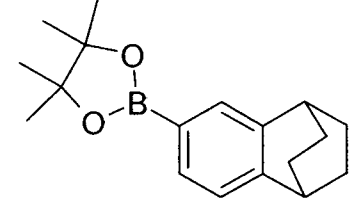
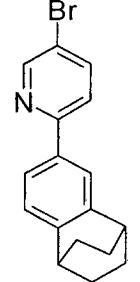
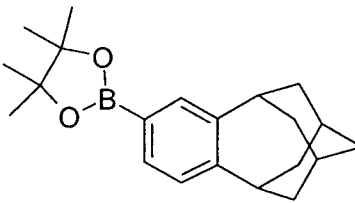
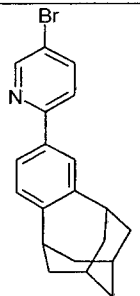
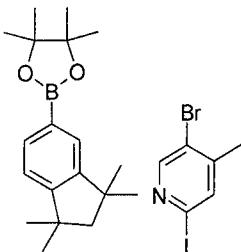
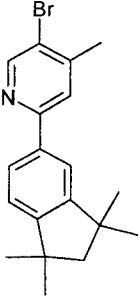


Ein Gemisch aus 164.2 g (500 mmol) 2-(1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan [152418-16-9] (analog können Boronsäuren eingesetzt werden), 142.0 g (500 mmol) 5-Brom-2-iod-pyridin [223463-13-6], 159.0 g (1.5 mol) Natriumcarbonat, 5.8 g (5 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0),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

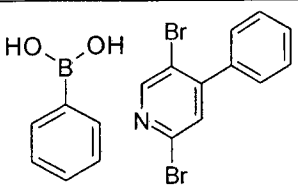
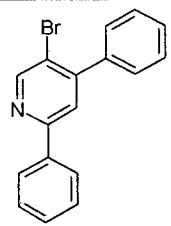
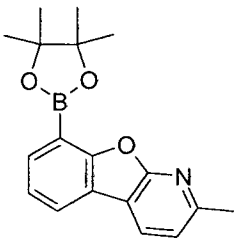
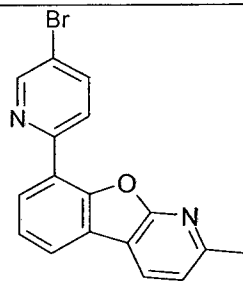
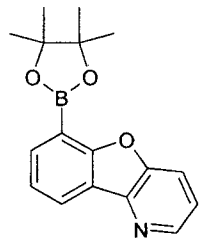
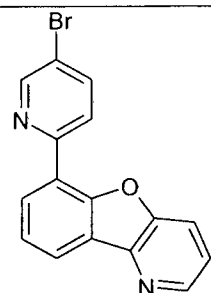
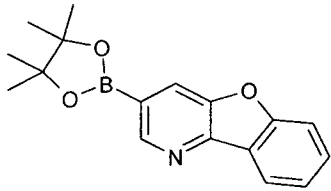
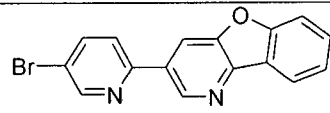
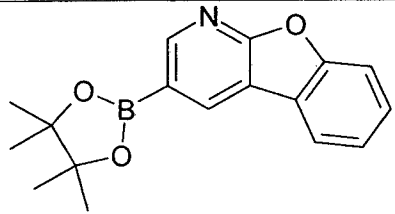
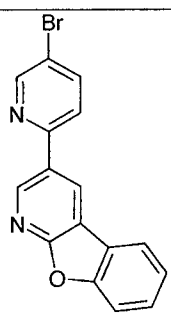
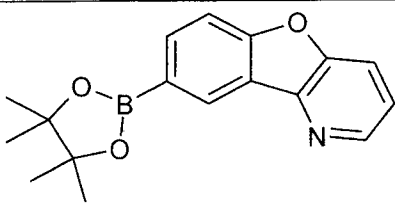
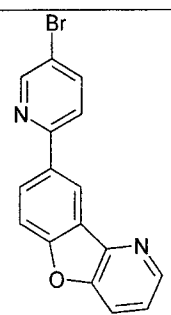
dem Abkühlen werden 1000 ml Toluol zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird mit 300 ml Toluol nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernen des Lösemittels im Vakuum kristallisiert man das Rohprodukt zweimal aus ca. 300 ml EtOH um. Ausbeute: 130.8 g (365 mmol), 73 %. Reinheit: ca. 95 % n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden, dabei wird als Pyridinderivat im Allgemeinen 5-Brom-2-iod-pyridin ([223463-13-6]) eingesetzt, welches in der folgenden Tabelle nicht separat aufgeführt ist, lediglich davon abweichende Pyridinderivate sind in der Tabelle explizit aufgeführt:

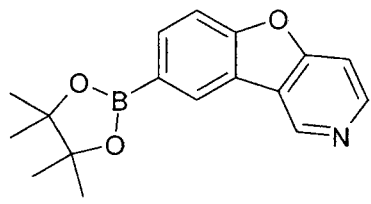
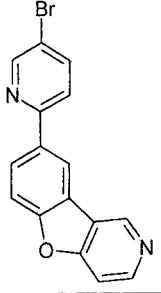
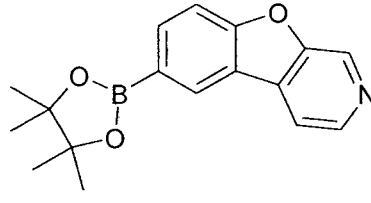
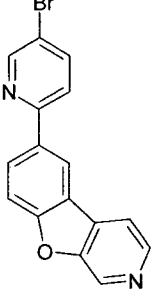
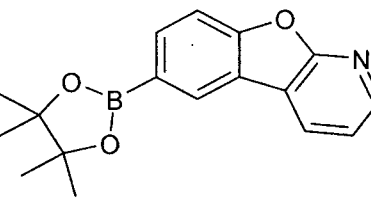
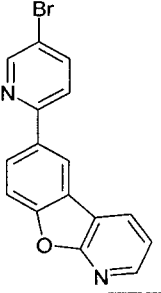
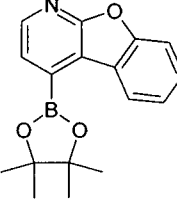
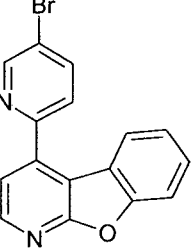
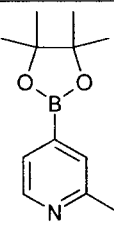
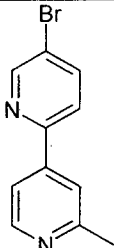
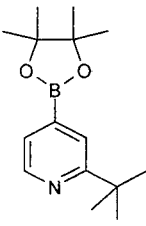
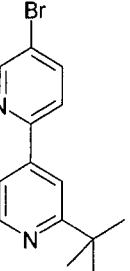
Bsp.	Boronsäure/-ester Pyridin	Produkt	Aus- beute
S11	 S2		76 %
S12	 395087-89-5		75 %
S13	 100124-06-9		69 %

5	S14	 402936-15-6		71 %
10	S15	 1312464-73-5		80 %
15	S16	 169126-63-0		78 %
20	S17	 S4		78 %
25	S18	 S6		81 %
30	S19	 1312464-73-5 / 941294-57-1		77 %
35				

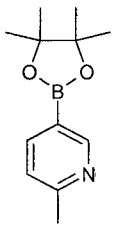
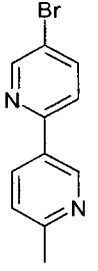
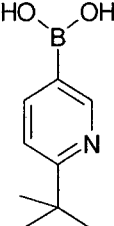
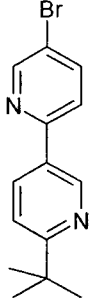
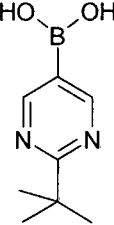
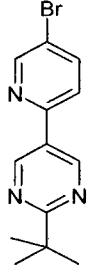
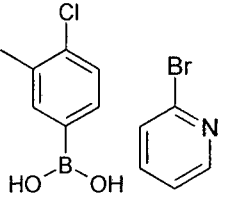
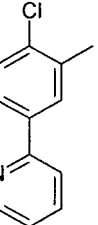
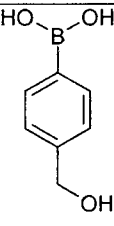
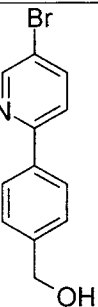
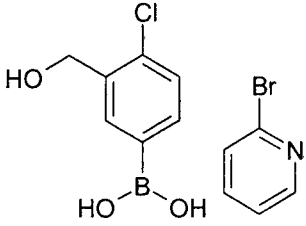
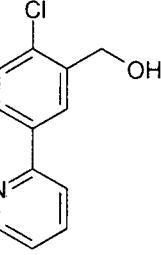
- 111 -

	S20	 98-80-6 / 1381937-40-1		73 %
5	S59	 1609374-04-0		68 %
10	S71	 S63		70 %
15	S72	 S64		65 %
20	S73	 S65		60 %
25	S74	 S66		71 %
30				
35				

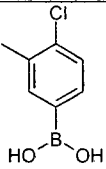
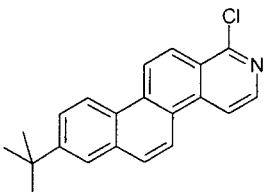
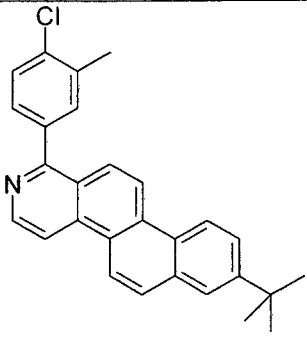
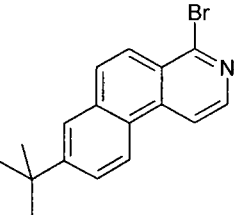
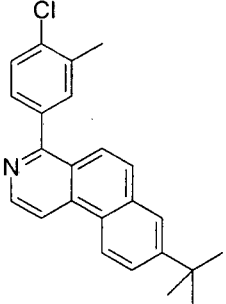
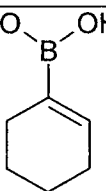
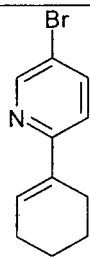
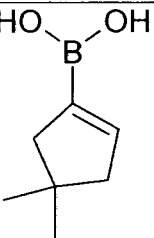
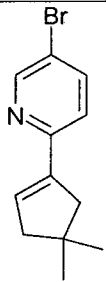
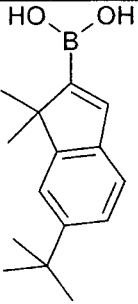
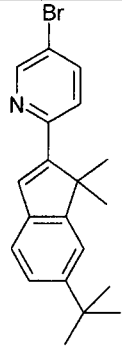
- 112 -

5	S75	 S67		69 %
10	S76	 S68		67 %
15	S77	 S69		62 %
20	S78	 S70		48 %
25	S79	 660867-80-1		67 %
30	S80	 1627722-65-9		60 %
35				

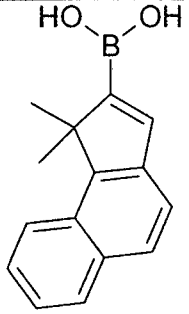
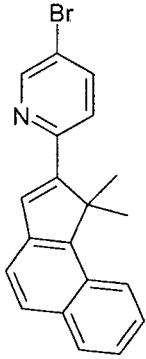
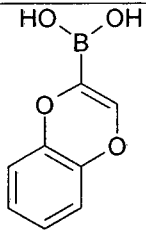
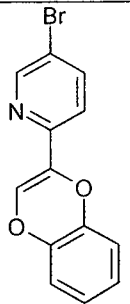
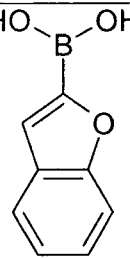
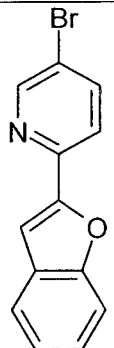
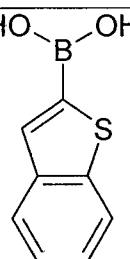
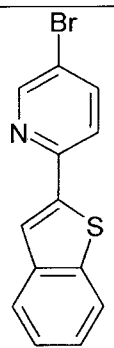
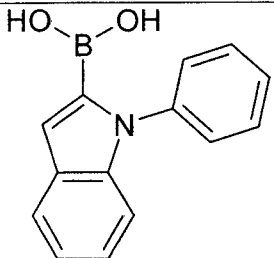
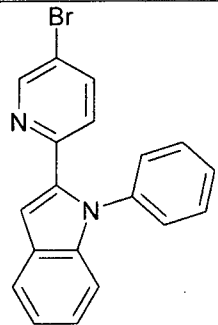
- 113 -

5	S81	 610768-32-6		65 %
10	S82	 1174312-53-8		63 %
15	S94	 1352570-51-4		43 %
20	S108	 161950-10-3 / 109-04-6		76 %
25	S125	 59016-93-2		61 %
30	S126	 1430237-54-9 / 109-04-6		58 %
35				

- 114 -

5	S140	 161950-10-3  1620789-34-5		53 %
10	S141	161950-10-3  1616510-96-3		58 %
15	S144	 89490-05-1		48 %
20	S145	 1146616-04-7		39 %
25	S146	 1599428-90-6		65 %
30				
35				

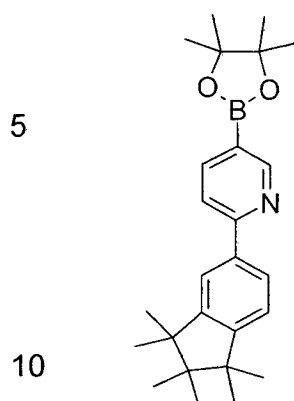
- 115 -

5	S147	 1603843-09-9		57 %
10	S148	 1107064-32-3		81 %
15	S149	 98437-24-2		78 %
20	S150	 98437-23-1		68 %
25	S151	 98437-23-1		24 %
30				
35				

- 116 -

Beispiel S21: 2-[1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl]-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin

Variante A:



Ein Gemisch aus 35.8 g (100 mmol) S10, 25.4 g (100 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 49.1 g (500 mmol) Kaliumacetat, 1.5 g (2 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocendichlorpalladium(II)-Komplex mit DCM [95464-05-4], 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 700 ml 1,4-Dioxan und 700 ml Toluol werden 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Suspension über ein Celite-Bett filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der schwarze Rückstand wird mit 1000 ml heißem n-Heptan, Cyclohexan oder Toluol digeriert, es wird noch heiß über ein Celite-Bett abfiltriert, dann auf ca. 200 ml eingeeengt wobei das Produkt zu kristallisieren beginnt. Alternativ kann mit Ethylacetat Heißextrahiert werden. Die Kristallisation wird über Nacht im Kühlschrank vervollständigt, die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig n-Heptan gewaschen. Aus der Mutterlauge kann eine zweite Produktfraktion gewonnen werden.

25 Ausbeute: 31.6 g (78 mmol) 78 %. Reinheit: ca. 95 % ig n. ¹H-NMR.

Variante B: Umsetzung von Arylchloriden

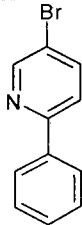
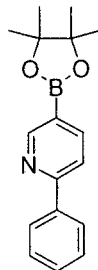
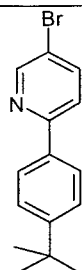
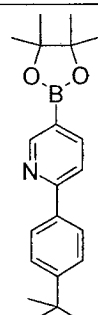
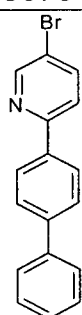
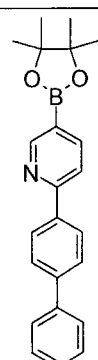
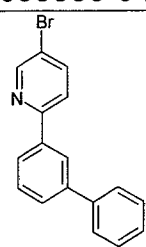
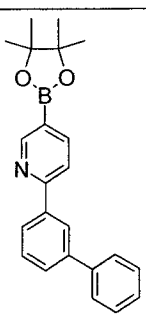
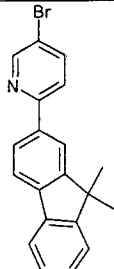
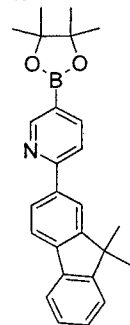
Wie Variante A, jedoch wird an Stelle von 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocendichlorpalladium(II)-Komplex mit DCM 2 mmol SPhos [657408-07-6] und 1 mmol Palladium(II)acetat eingesetzt.

30

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

35

- 117 -

Bsp.	Bromid – Variante A Chlorid – Variante B	Produkt	Aus- beute
5 S22	 27012-25-5		85 %
10 S23	 1215073-34-9		80 %
15 S24	 1035556-84-3		83 %
20 S25	 875462-73-0		74 %
25 S26	 1486482-87-4		77 %
30 35			

5

10

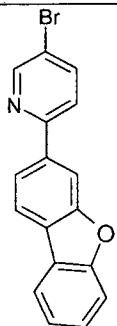
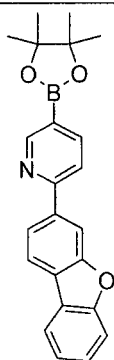
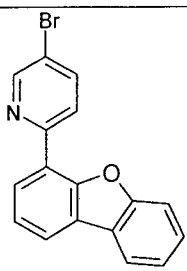
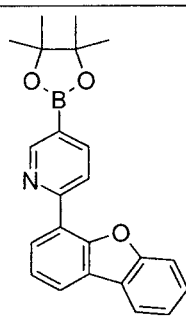
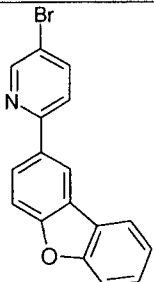
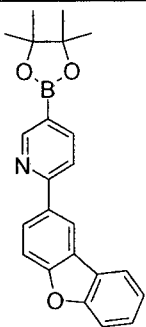
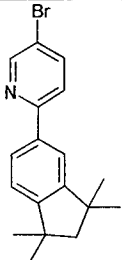
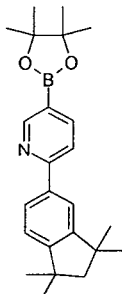
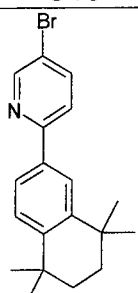
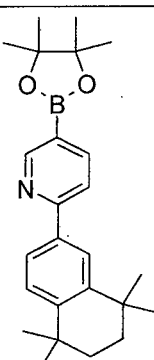
15

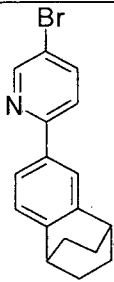
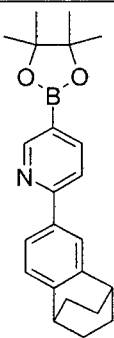
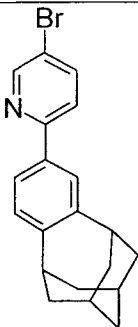
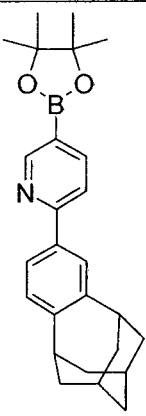
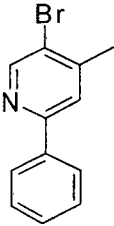
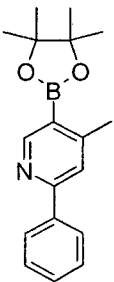
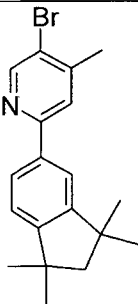
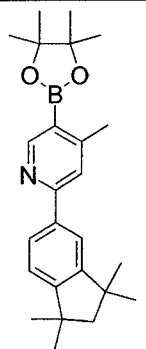
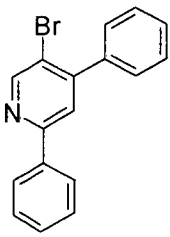
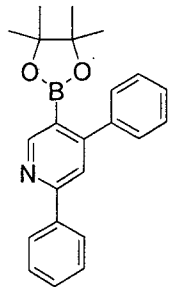
20

25

30

35

S27	 S12		79 %
S28	 S13		67 %
S29	 S14		70 %
S30	 S15		82 %
S31	 S16		80 %

5	S32	 S17		80 %
10	S33	 S18		78 %
15	S34	 31686-64-3		74 %
20	S35	 S19		76 %
25	S36	 S20		70 %
30				
35				

5

10

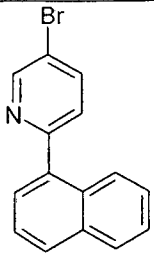
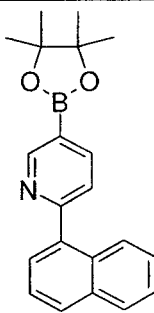
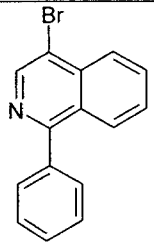
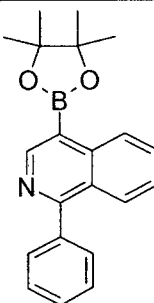
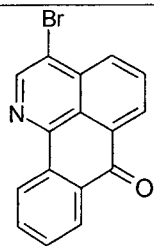
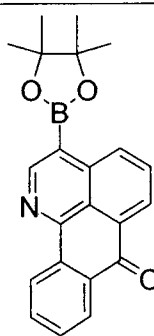
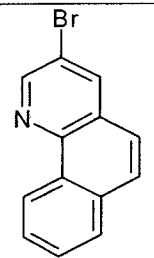
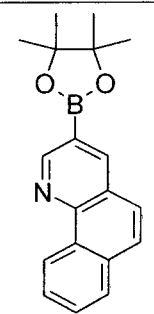
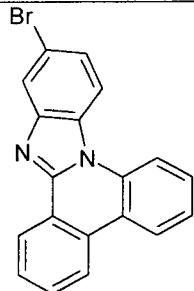
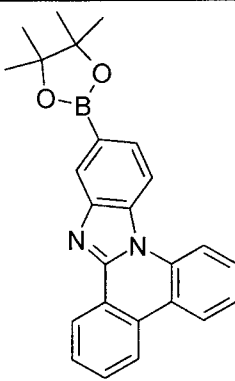
15

20

25

30

35

S37	 88345-95-3		68 %
S38	 22960-25-4		76 %
S39	 57669-37-1		83 %
S40	 68473-51-8		85 %
S41	 1623150-49-1		80 %

- 121 -

5

10

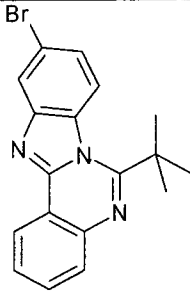
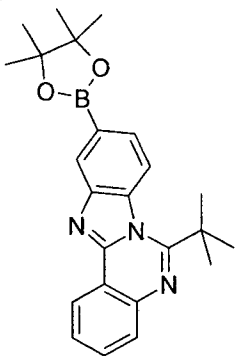
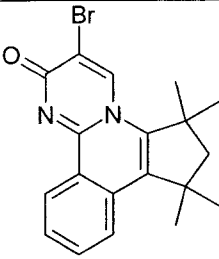
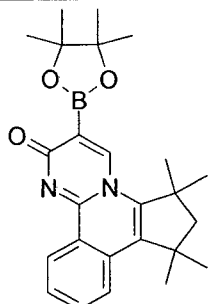
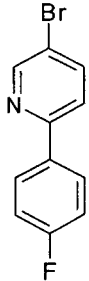
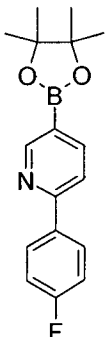
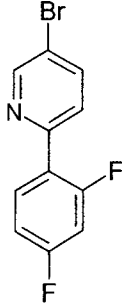
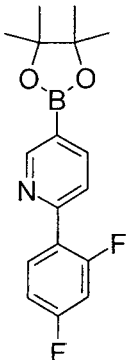
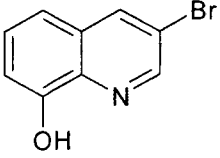
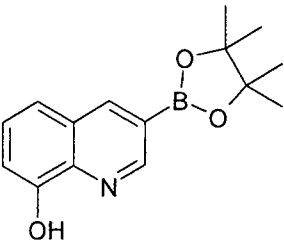
15

20

25

30

35

S42	 S8		78 %
S43	 S9		76 %
S54	 463336-07-4		72 %
S55	 453530-70-6		69 %
S56	 139399-62-5		54 %

- 122 -

5

10

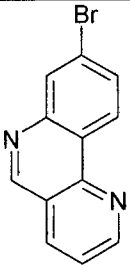
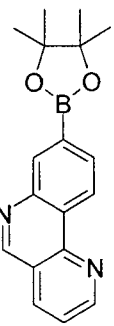
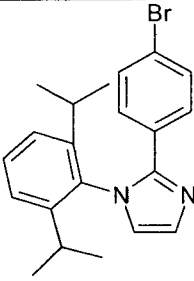
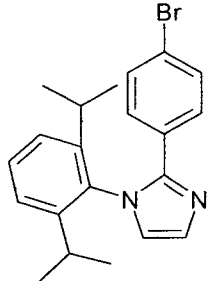
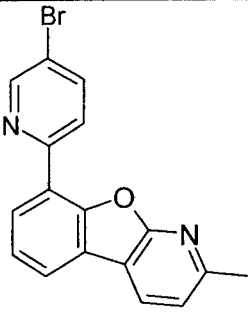
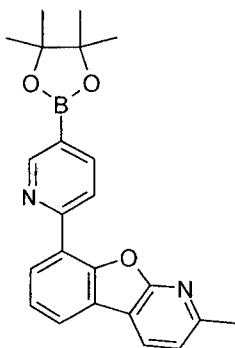
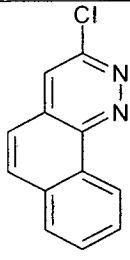
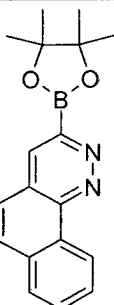
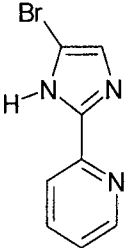
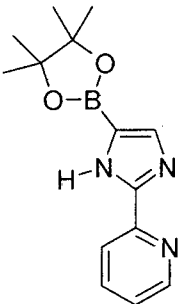
15

20

25

30

35

S57	 1039080-00-6		41 %
S58	 1492036-006		58 %
S60	 S59		60 %
S61	 361979-42-2		66 %
S62	 71048-48-1		33 %

5

10

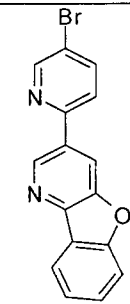
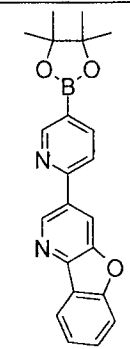
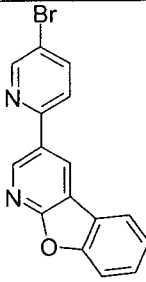
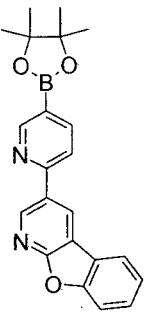
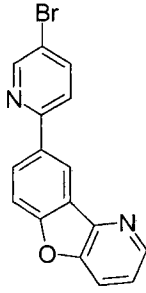
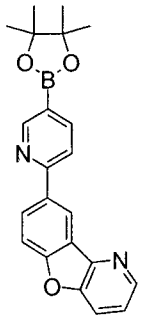
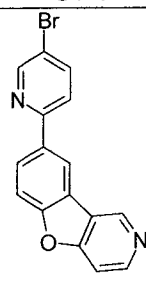
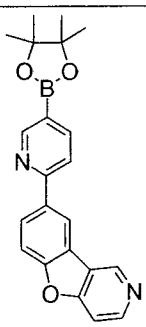
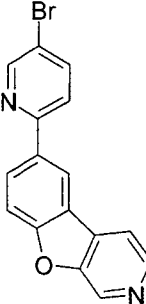
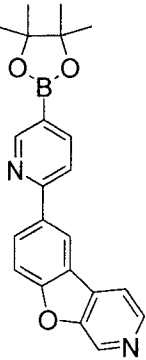
15

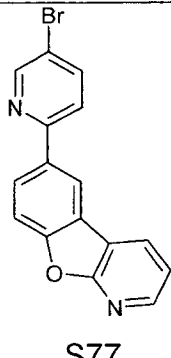
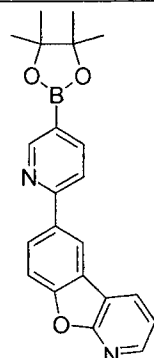
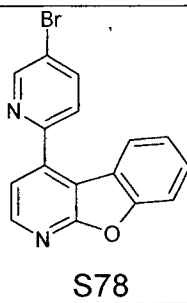
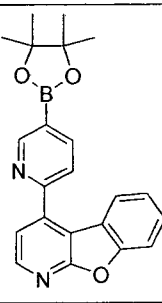
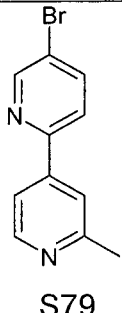
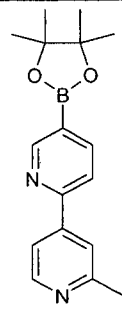
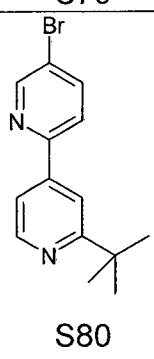
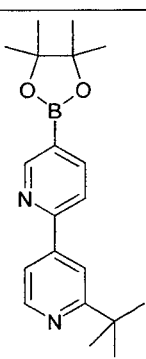
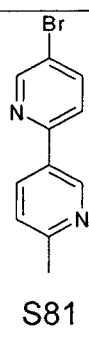
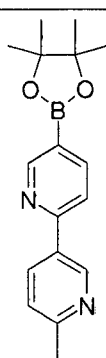
20

25

30

35

S83	 S72		81 %
S84	 S73		77 %
S85	 S74		75 %
S86	 S75		78 %
S87	 S76		70 %

5	S88	 S77		74 %
10	S89	 S78		69 %
15	S90	 S79		73 %
20	S91	 S80		69 %
25	S92	 S81		76 %
30				
35				

5

10

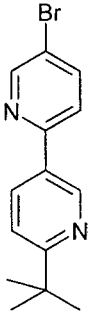
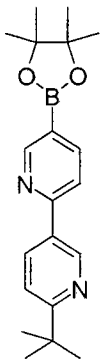
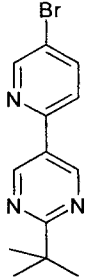
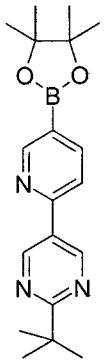
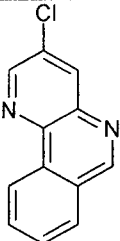
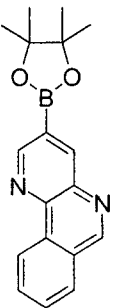
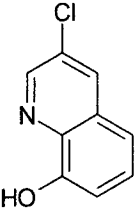
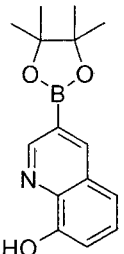
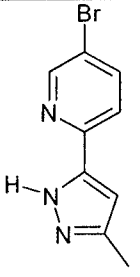
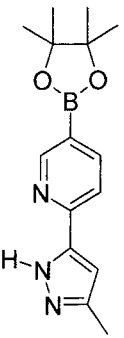
15

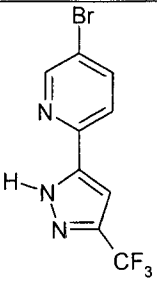
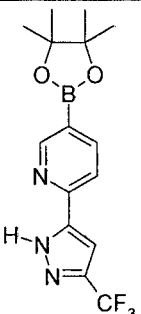
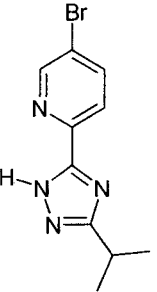
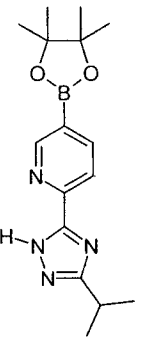
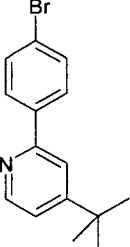
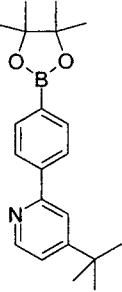
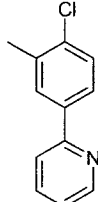
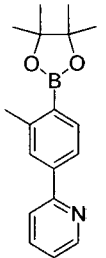
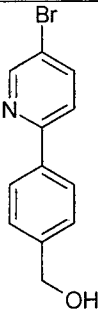
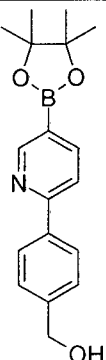
20

25

30

35

S93	 S82		75 %
S95	 S94		67 %
S96	 1421504-00-8		63 %
S97	 102878-83-1		48 %
S98	 1239480-83-1		46 %

5	S99	 188918-99-2	 51 %
10	S100	 1342192-56-6	 48 %
15	S103	 1246851-70-6	 88 %
20	S109	 S108	 90 %
25	S127	 S125	 87 %
30			 Heißextraktion mit Ethylacetat
35			

5

10

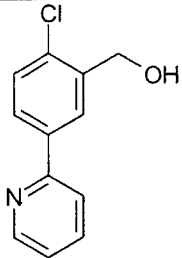
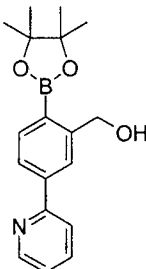
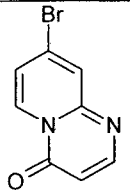
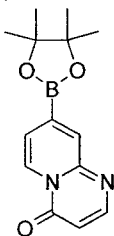
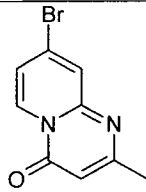
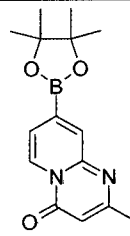
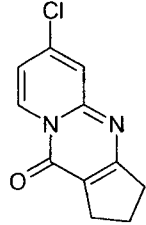
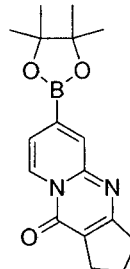
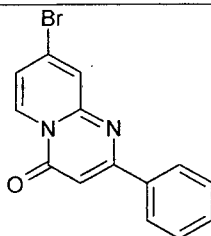
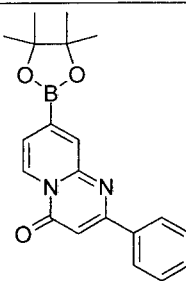
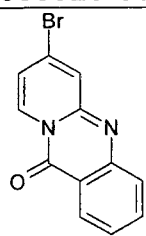
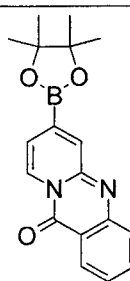
15

20

25

30

35

S128	 S126	 Heiextraktion mit Ethylacetat	66 %
S129	 1198413-10-3		72 %
S130	 1781699-85-1		75 %
S131	 60781-85-3		78 %
S132	 1338923-08-2		82 %
S133	 1446208-20-3		80 %

5

10

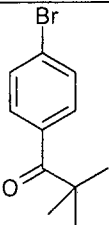
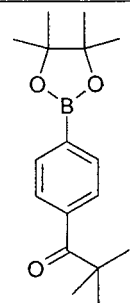
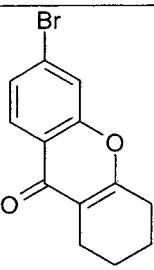
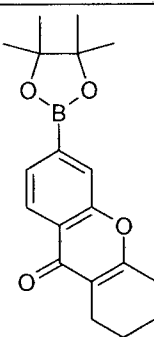
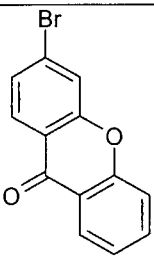
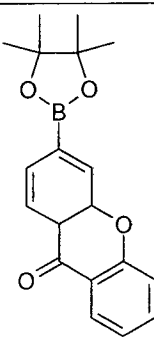
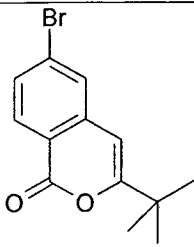
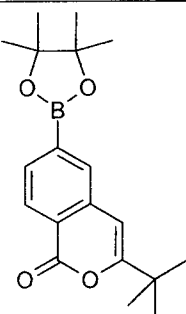
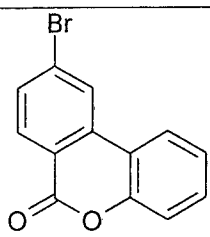
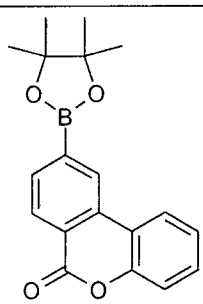
15

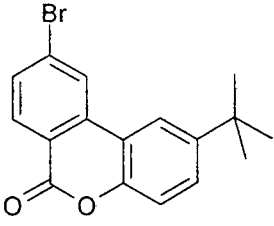
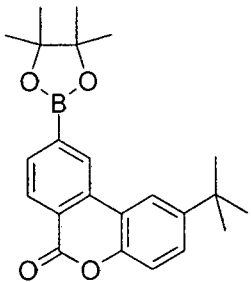
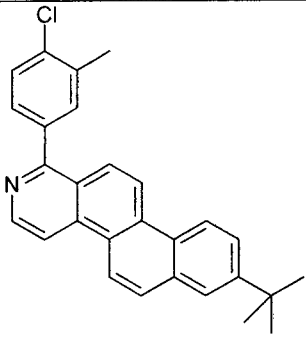
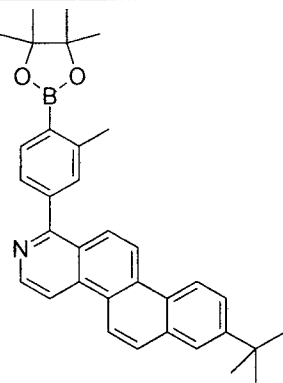
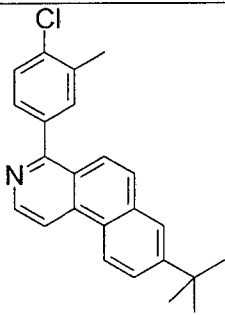
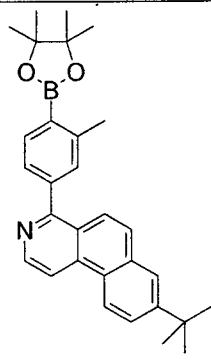
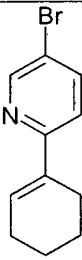
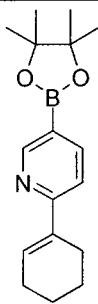
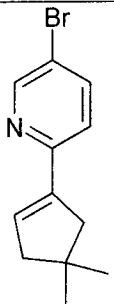
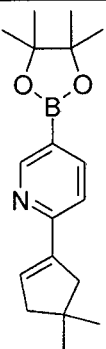
20

25

30

35

S134	 30314-45-5	 75 %
S135	 80268-54-8	 68 %
S136	 500286-36-2	 80 %
S137	 1257834-06-2	 79 %
S138	 1469912-47-7	 71 %

5	S139	 1469912-48-8		76 %
10	S142	 S140		81 %
15	S143	 S141		79 %
25	S152	 S144		76 %
30	S153	 S145		70 %
35				

5

10

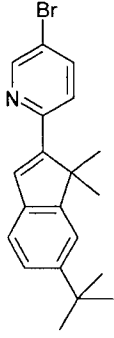
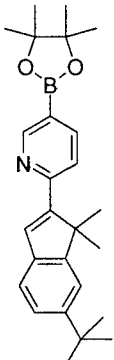
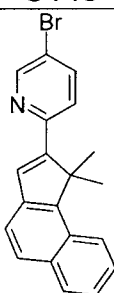
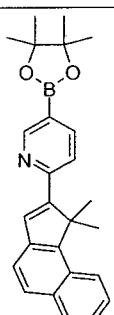
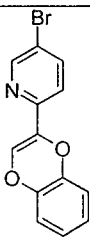
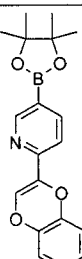
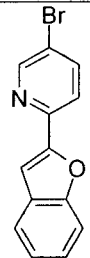
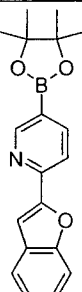
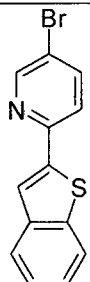
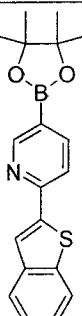
15

20

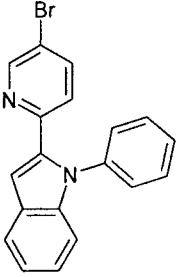
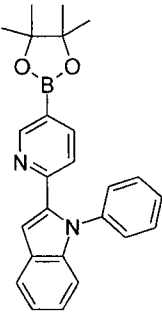
25

30

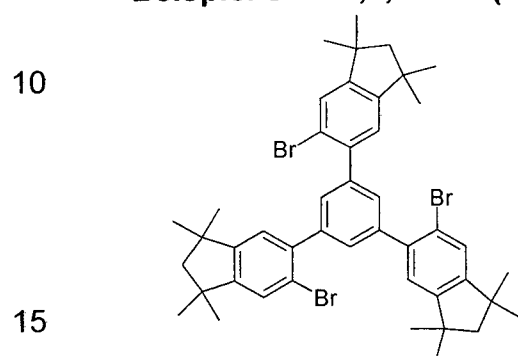
35

S154	 S146		81 %
S155	 S147		84 %
S156	 S148		91 %
S157	 S149		89 %
S158	 S150		90 %

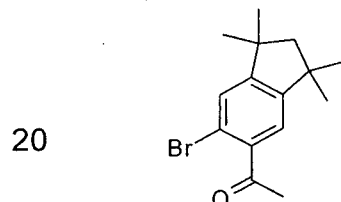
- 131 -

5 S159	 S151		66 %

Beispiel S44: 1,3,5-Tris-(6-brom-1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)benzol



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



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

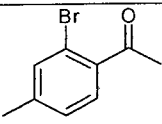
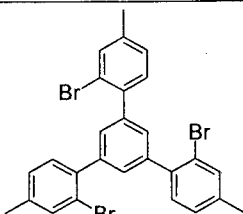
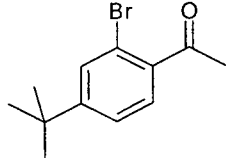
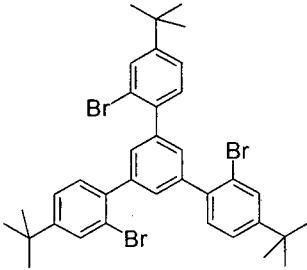
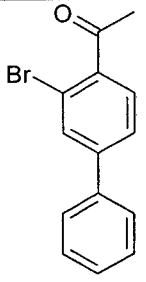
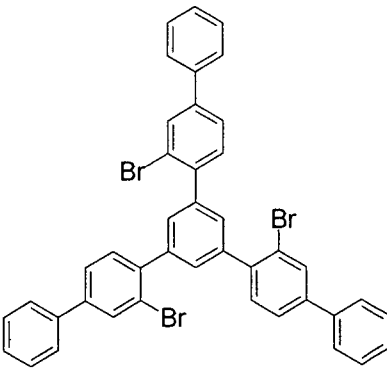
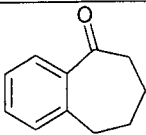
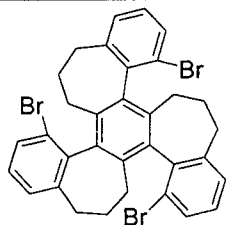
Ein Gemisch aus 21.6 g (100 mmol) 1-(1,1,3,3-Tetramethyl-indan-5-yl)-ethanon, [17610-14-9], 39.2 g (220 mmol) N-Bromsuccinimid, 1.6 g (2.5 mmol) [Cp*RhCl₂]₂ [12354-85-7], 3.4 g (10 mmol) Silber(I)hexafluoroantimonat [26042-64-8], 20.0 g (110 mmol) Kupfer(II)acetat [142-71-2] und 500 ml 1,2-Dichlorethan wird 20 h bei 120 °C gerührt. Nach Erkalten filtriert man von den Feststoffen über ein Kieselgelbett ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den Rückstand dreimal aus Acetonitril um. Ausbeute: 12.1 g (41 mmol), 41 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

b) 1,3,5-Tris-(6-brom-1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)benzol, S44

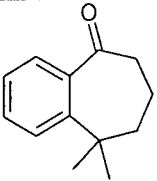
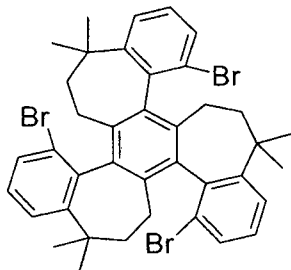
Ein Gemisch aus 12.1 g (41 mmol) 1-(6-Brom-1,1,3,3-tetramethyl-indan-5-yl)-ethanon und 951 mg (5 mmol) Toluolsulfonsäure-Monohydrat [6192-52-

5] (oder Trifluormethansulfonsäure, Variante B) wird 48 h bei 150 °C am Wasserabscheider gerührt. Nach Erkalten nimmt man den Rückstand in 300 ml Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit n-Heptan:Ethylacetat (5:1) chromatographiert. Ausbeute: 4.3 g (5 mmol), 38 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Keton bzw. Bromketon Variante	Produkt	Aus- beute
S45	 103286-27-7 B		52 %
S46	 147438-85-5		33%
S47	 628735-63-7 B		60 %
S48	 826-73-3 B		23 %

5

S49	 3345-09-3 B	 20 %

Folgende literaturbekannte Verbindungen können als Synthone eingesetzt werden:

10

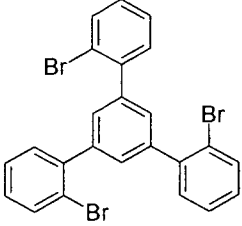
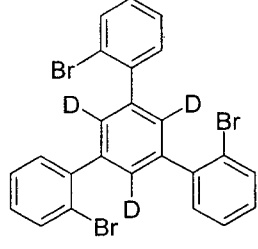
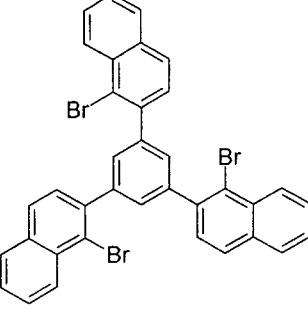
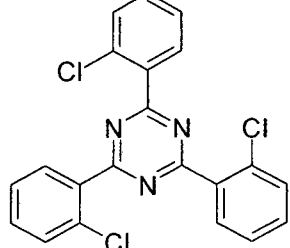
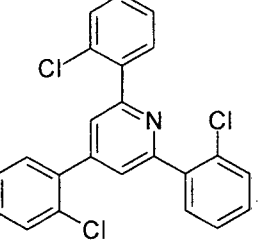
15

20

25

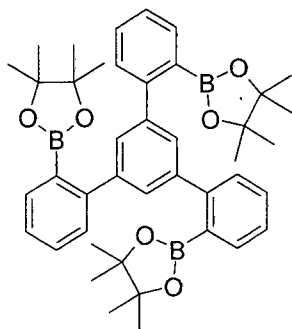
30

35

Synthon	
 380626-56-2 S50	 1272029-05-6 S51
 1422181-40-5 S52	 857972-74-8 S53
 857500-72-2 S101	

Beispiel S102:

5



10

15

20

Ein Gemisch aus 54.3 g (100 mmol) 1,3,5-Tris-(2-bromphenyl)benzol, S50, [380626-56-2], 80.0 g (315 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 30.9 g (315 mmol) Kaliumacetat, 701 mg (2.50 mmol) Tricyclohexylphosphin, 281 mg (1.25 mmol) Palladium(II)acetat, 1000 ml 1,4-Dioxan und 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Suspension über ein Celite-Bett filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1000 ml Ethylacetat aufgenommen, dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 56.8 g (83 mmol) 83 %. Reinheit: ca. 95 % ig n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog kann folgende Verbindung dargestellt werden:

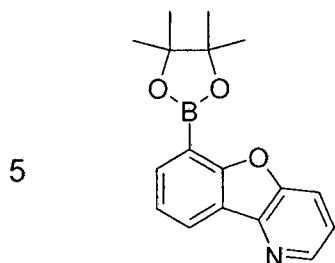
25

30

Bsp.	Arylhalogenid	Boronester	Ausbeute
S160	 1149597-92-1		86 %

35

Beispiel S63: 6-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-benzo[4,5]furo[3,2-b]pyridin



Durchführung analog Ishiyama, T. et al., Tetrahedron, 2001, 57(49), 9813.

Ein gut gerührtes Gemisch aus 20.4 g (100 mmol) 6-Brom-benzo[4,5]-furo[3,2-b]pyridin [1609623-76-8], 27.9 g (110 mmol) Bis(pinacolato)-diboran [73183-34-3] und 19.6 g (200 mmol) Kaliumacetat wasserfrei, 200 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 500 ml Dioxan wird konsekutiv mit 1.7 g (6 mmol) Tricyclohexylphosphan [2622-14-2] und dann mit 1.7 g (3 mmol) Pd(dba)₂ [32005-36-0] versetzt und 16 h bei 90 °C gerührt.

Alternativ kann als Katalysatorsystem auch 534 mg (1.3 mmol) SPhos [657408-07-6] und 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat eingesetzt werden. Nach Erkalten filtriert am vom Feststoff ab, wäscht diesen mit 200 ml Dioxan nach und entfernt dann das Dioxan weitgehend im Vakuum. Man nimmt den Rückstand in 500 ml Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Der nach Entfernen des Ethylacetats erhaltene Schaum wird aus Acetonitril/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 23.0 g (78 mmol), 78 %. Reinheit: ca. 95 %-ig n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Arylhalogenid	Boronester	Ausbeute
S64	 54168-14-8		56 %
S65	 1424369-37-8		64 %

5

10

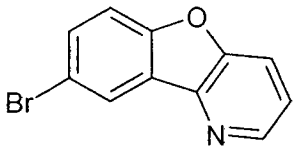
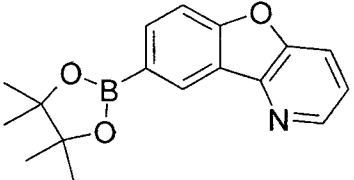
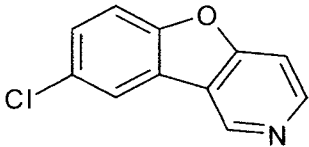
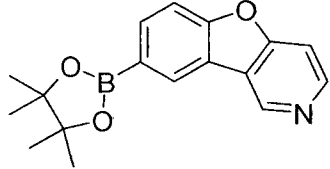
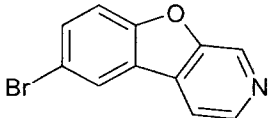
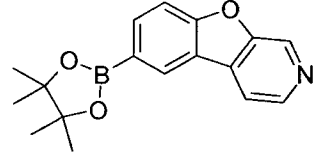
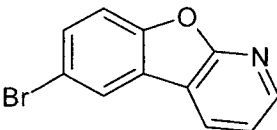
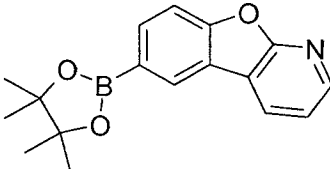
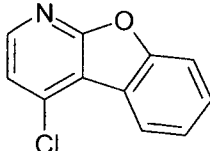
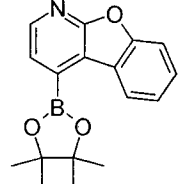
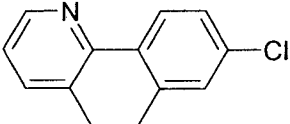
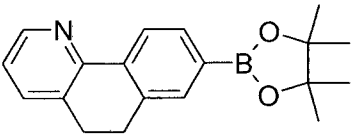
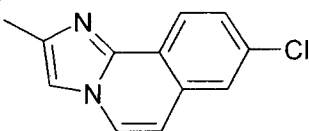
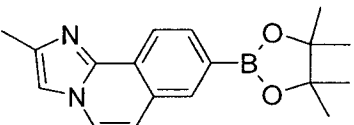
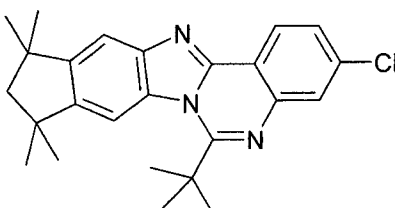
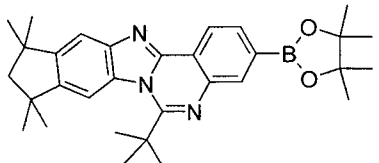
15

20

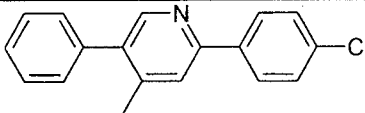
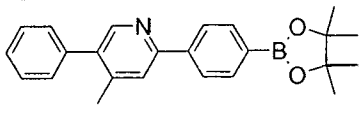
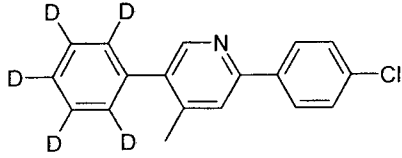
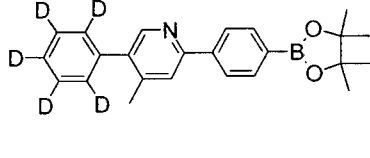
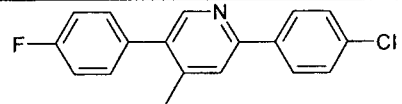
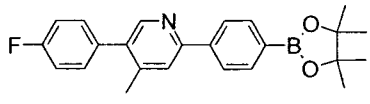
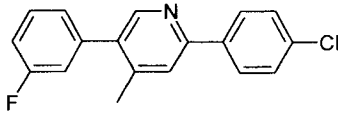
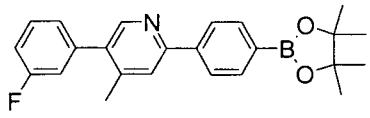
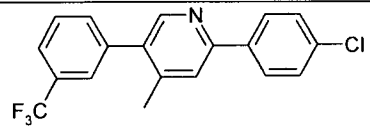
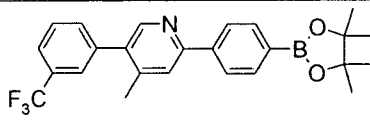
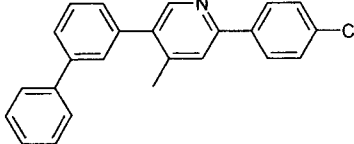
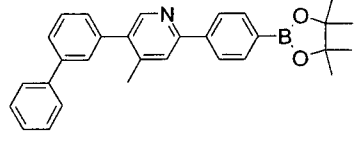
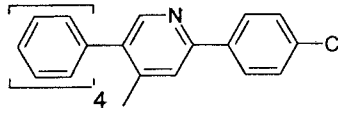
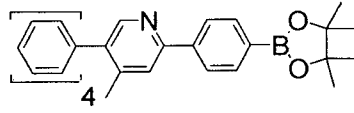
25

30

35

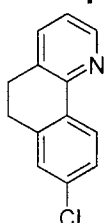
S66	 1384187-12-5	 76 %
S67	 1174752-58-9	 64 %
S68	 1585249-35-9	 73 %
S69	 1507349-39-4	 70 %
S70	 31874-94-9	 48 %
S105	 S104	 88 %
S106	 102200-03-3	 76 %
S107		 80 %

- 137 -

	S118	 S111		81 %
5	S119	 S112		78 %
10	S120	 S113		75 %
15	S121	 S114		77 %
20	S122	 S115		70 %
25	S123	 S116		80 %
30	S124	 S117 250 ml Dioxan / 250 ml o-Xylol		87 %

Beispiel S104:

30



35

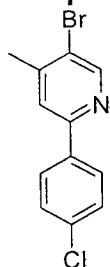
Ein Gemisch aus 18.1 g (100 mmol) 6-Chlor-tetralon [26673-31-4], 16,5 g (300 mmol) Propargylamin [2450-71-7], 796 mg [2 mmol] Natrium-tetra-

- 138 -

chloraurat(III) Dihydrat und 200 ml Ethanol wird 24 h im Autoklaven bei 120 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Ethanol im Vakuum, nimmt den Rückstand in 200 ml Ethylacetat auf, wäscht die Lösung dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 100 ml ges. Kochsalzlösung, trocknet über
 5 Kieselgelbett ab. Nach Entfernen des Ethylacetats im Vakuum wird der Rückstand an Kieselgel mit n-Heptan/Ethylacetat (1:2 vv) chromatographiert. Ausbeute: 9.7 g (45 mmol), 45 %. Reinheit: ca. 98 %-ig n. ¹H-NMR.

Beispiel S110:

10



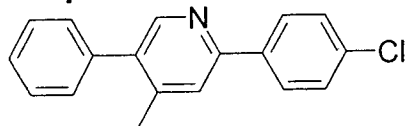
15

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

25

Beispiel S111:

30

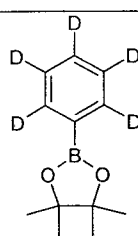
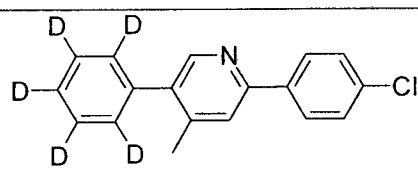
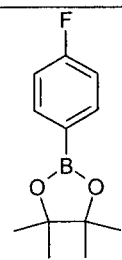
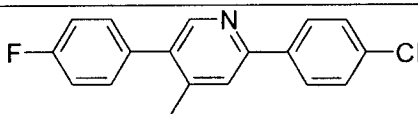
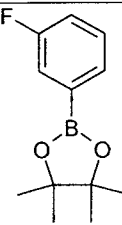
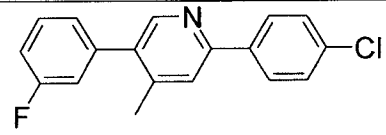
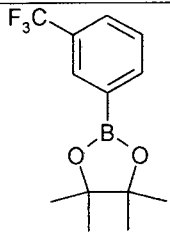
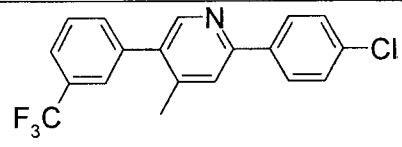


35

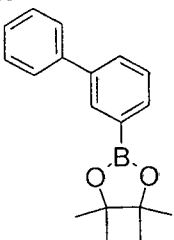
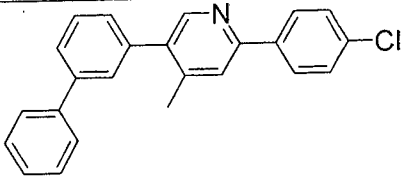
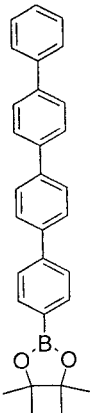
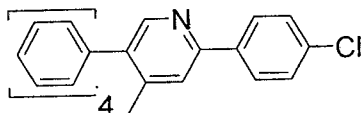
Ein Gemisch aus 28.3 g (100 mmol) S110, 12.8 g (105 mmol) Phenylboronsäure, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 787 mg (3 mmol) Triphenylphosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol,

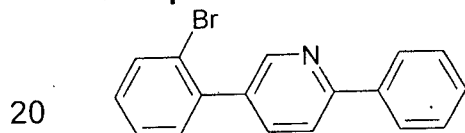
300 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 300 ml Toluol erweitert, die org. Phase wird abgetrennt, einmal mit 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 9:1 vv) chromatographiert.
 5 Ausbeute: 17.1 g (61 mmol), 61 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Boronester	Produkt	Aus- beute
10 S112	 245043-33-8		56 %
15 S113	 214360-58-4		61 %
20 S114	 936618-92-7		51 %
25 S115	 325142-82-3		55 %

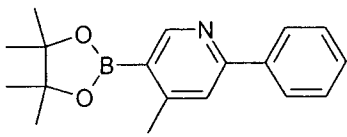
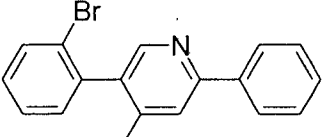
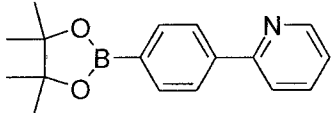
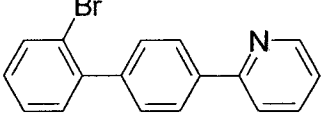
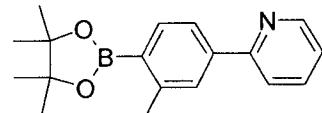
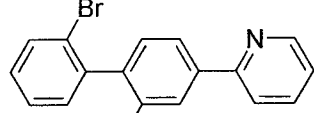
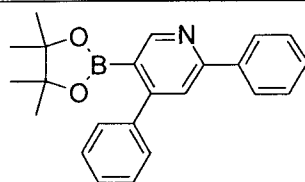
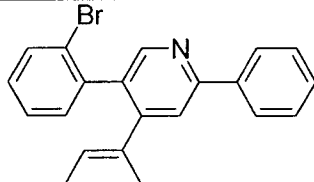
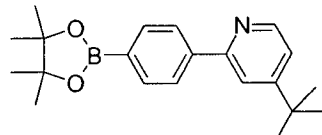
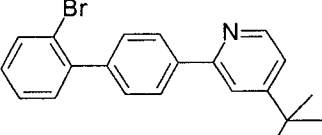
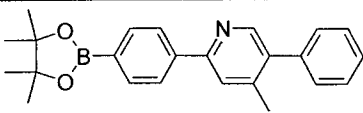
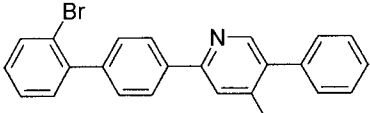
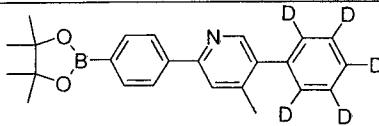
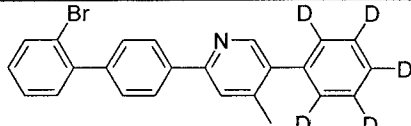
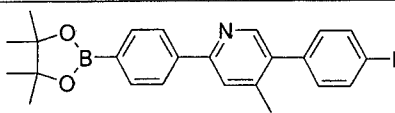
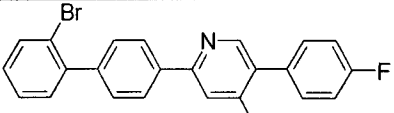
- 140 -

5	S116	 912844-88-3	 61 %
10	S117	 1802233-15-3	 76 %

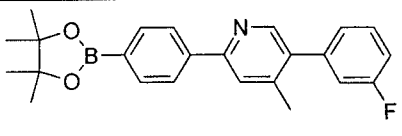
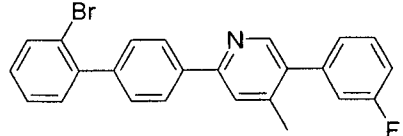
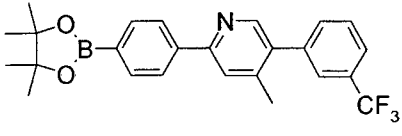
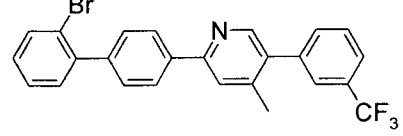
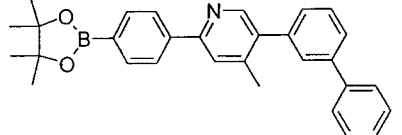
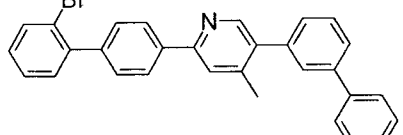
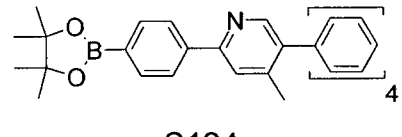
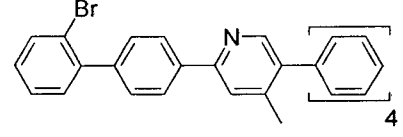
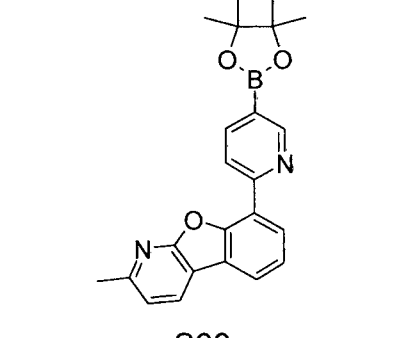
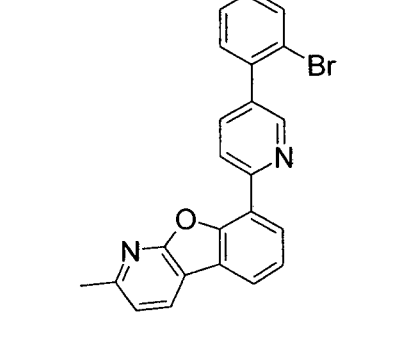
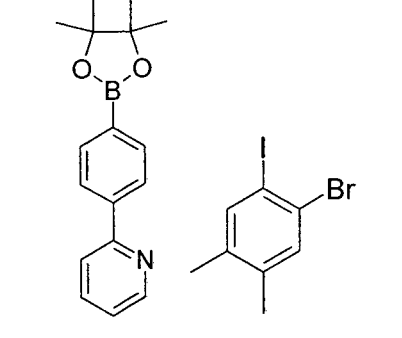
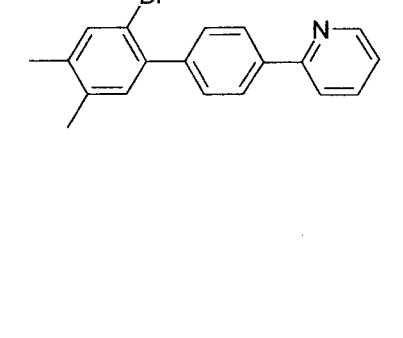
Beispiel S200:

Ein Gemisch aus 28.1 g (100 mmol) 2-Phenyl-5-[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl]pyridin [879291-27-7], 28.2 g (100 mmol) 1-Brom-2-iodbenzol [583-55-1], 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 787 mg (3 mmol) Triphenylphosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 150 ml Ethanol und 300 ml Wasser wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 500 ml Toluol erweitert, die org. Phase wird abgetrennt, einmal mit 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethylacetat/n-Heptan umkristallisiert oder an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 9:1 vv) chromatographiert. Ausbeute: 22.7 g (73 mmol), 73 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Boronester	Produkt	Aus- beute
S201	 S34		56 %
S202	 908350-80-1		72 %
S203	 S109		75 %
S204	 S36		71 %
S205	 S103		70 %
S206	 S118		69 %
S207	 S119		67 %
S208	 S120		63 %

- 142 -

5	S209	 S121		59 %
5	S210	 S122		48 %
10	S211	 S123		68 %
15	S212	 S124		79 %
20	S213	 S60		70 %
30	S214	 908350-80-1 / 96843-22-0		73 %

35

- 143 -

5

10

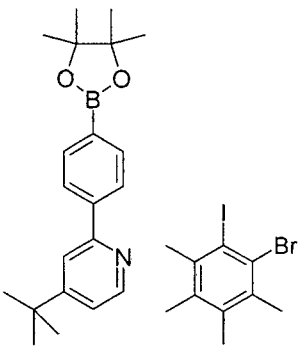
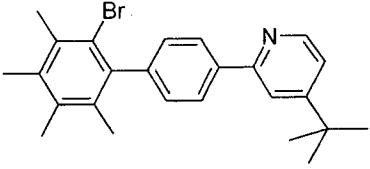
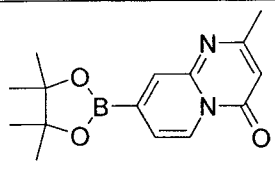
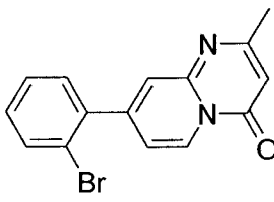
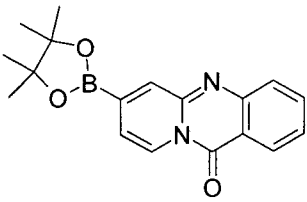
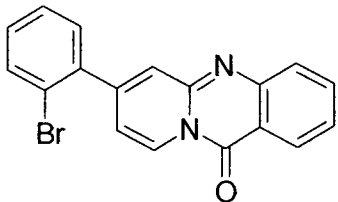
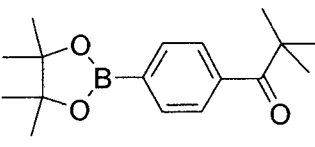
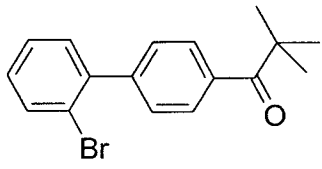
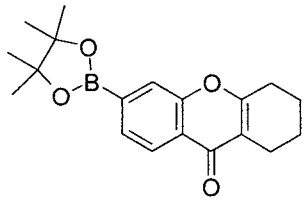
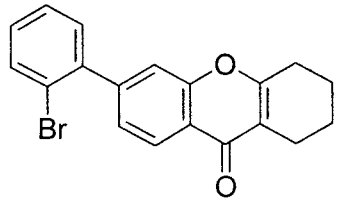
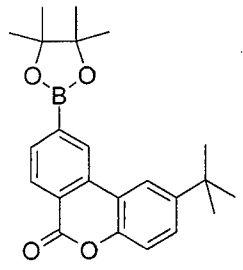
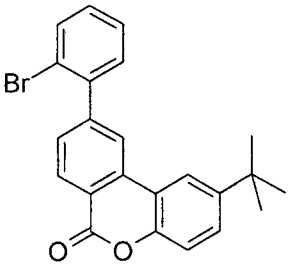
15

20

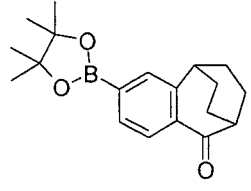
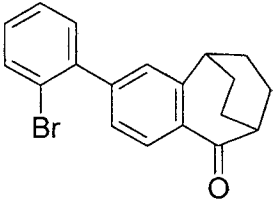
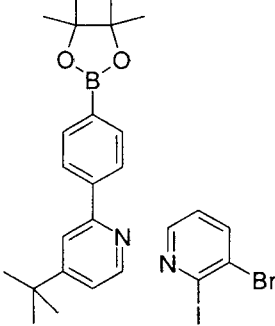
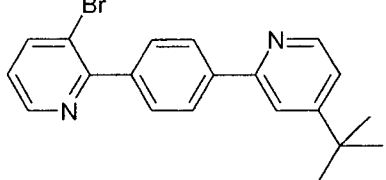
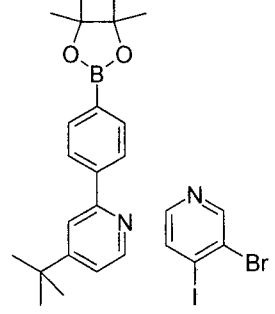
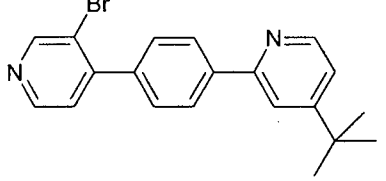
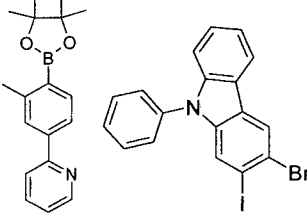
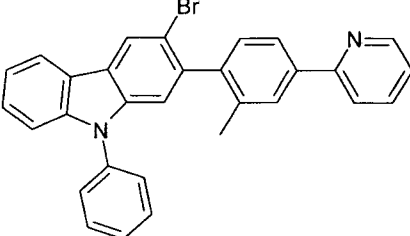
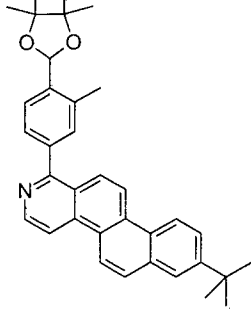
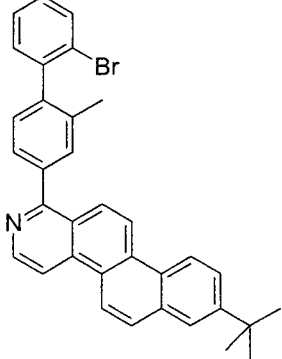
25

30

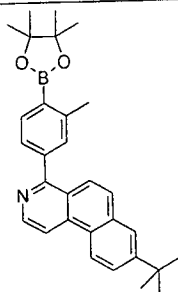
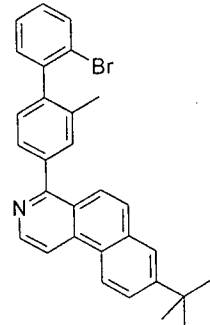
35

S215	 S103 / 41571-55-5		68 %
S216	 S130		65 %
S217	 S133		72 %
S218	 S134		70 %
S219	 S135		55 %
S220	 S139		70 %

- 144 -

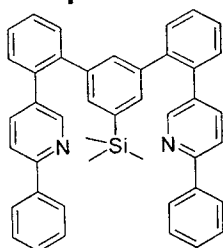
	S221	 S628		62 %
5	S222	 S103 / 408502-43-2		48 %
10	S223	 S103 / 89167-19-1		55 %
15	S224	 S109 / 1549979-37-4		60 %
20	S225	 S142		64 %
25				
30				
35				

5

S226			58 %
	S143		

Beispiel S300:

10



15

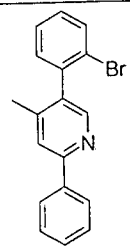
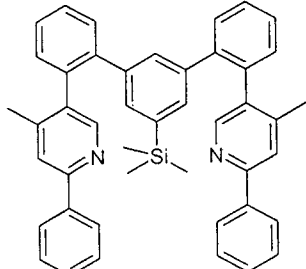
Ein Gemisch aus 40.2 g (100 mmol) 2,2'-5[5-(Trimethylsilyl)-1,3-phenylen-]bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan [383175-93-7], 65.2 g (210 mmol) S200, 42.4 g (400 mmol) Natriumcarbonat, 1.57 g (6 mmol) Triphenylphosphin, 500 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 500 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 500 ml Wasser wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird mit 500 ml Toluol erweitert, die org. Phase wird abgetrennt, einmal mit 500 ml Wasser, einmal mit 500 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (n-Heptan/Ethylacetat 2:1 vv) chromatographiert. Ausbeute: 41.4 g (68 mmol), 68 %. Reinheit: ca. 95 %-ig n. ¹H-NMR.

25

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

30

35

Bsp.	Bromid	Produkt	Ausbeute
S301			70 %
	S201		

- 146 -

5

10

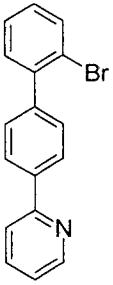
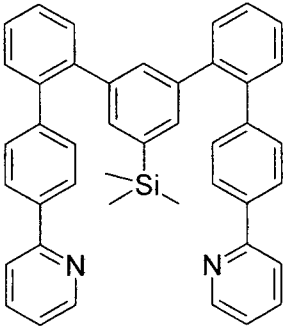
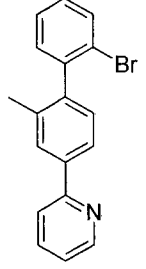
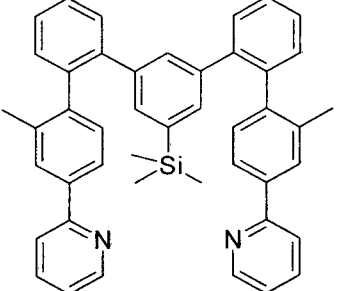
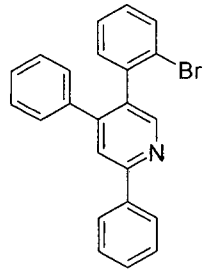
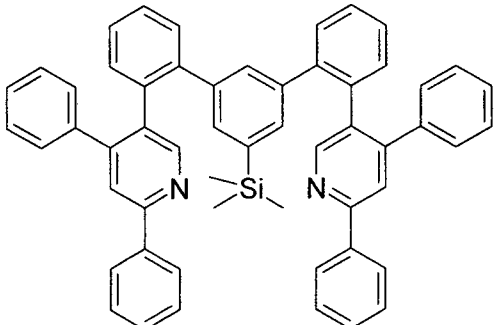
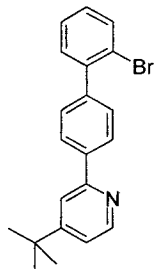
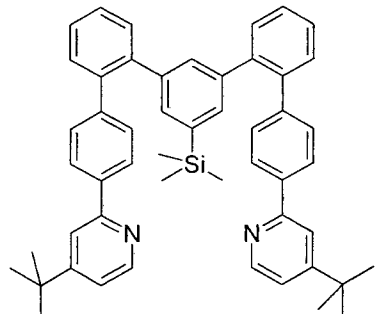
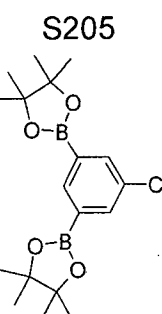
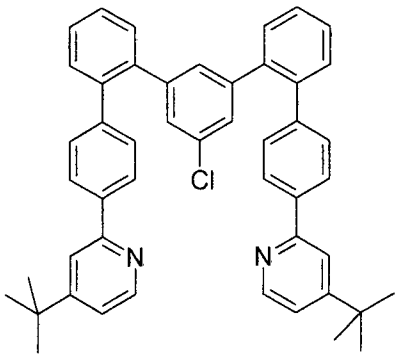
15

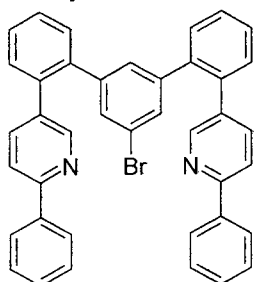
20

25

30

35

S302	 S202		83 %
S303	 S203		72 %
S304	 S204		68 %
S305	 S205		79 %
S306	 S205 1417036-49-7		80 %

Beispiel S400:

5

10

15

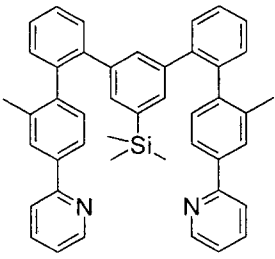
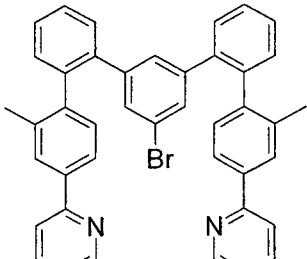
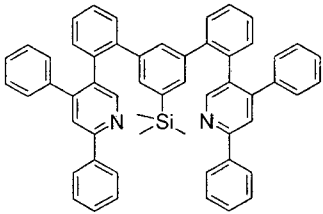
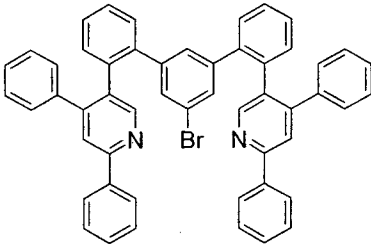
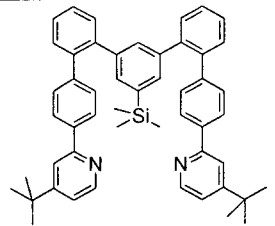
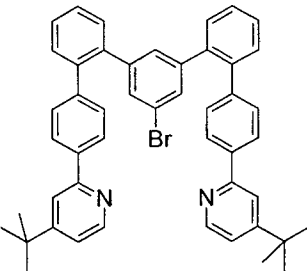
20

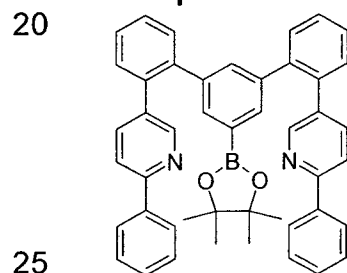
Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 60.9 g (100 mmol) S300 in 500 ml Dichlormethan wird tropfenweise unter Lichtausschluss mit einer Mischung von 8.2 ml (160 mmol) Brom und 100 ml Dichlormethan versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 16 h nach, Dann versetzt man mit 100 ml Wasser, 300 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann 150 ml wässriger 5 %-iger NaOH-Lösung. Man trennt die org. Phase ab, wäscht diese dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand aus Ethylacetat (ca. 1.5 ml/g) umkristallisiert. Ausbeute: ca. 20 g Rohprodukt 1. Die Mutterlauge wird chromatographiert (CombiFlash Torrent der Fa. A. Semrau). Ausbeute: ca. 20 g Rohprodukt 2. Die vereinigten Rohprodukte werden zusammen erneut aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 33.8 g (55 mmol), 55 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
25 S401	 S301		48 %
30 S402	 S302		50 %
35			

- 148 -

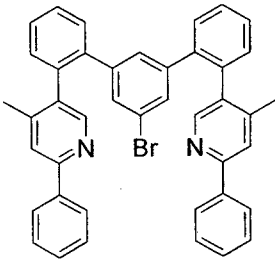
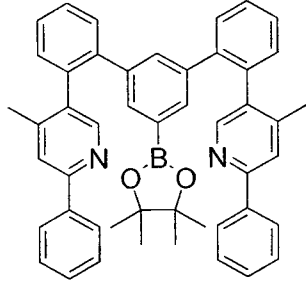
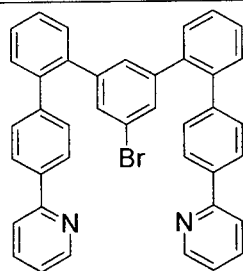
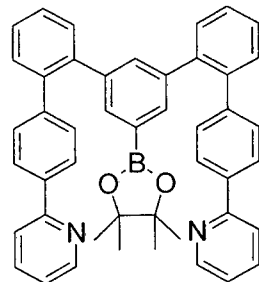
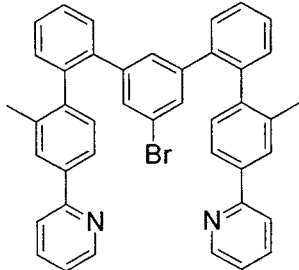
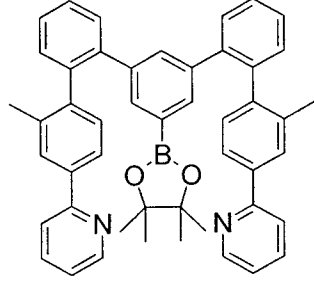
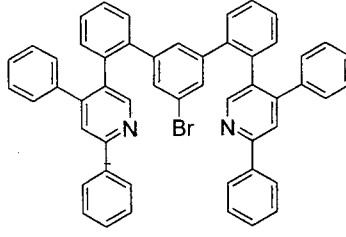
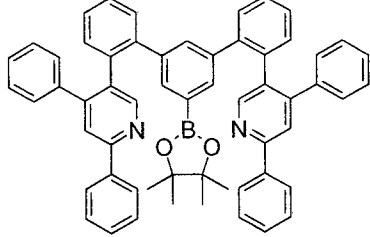
5	S403			54 %
10	S404			55 %
15	S405			61 %

Beispiel S500:

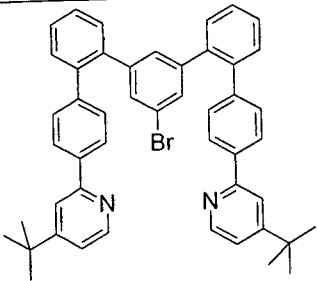
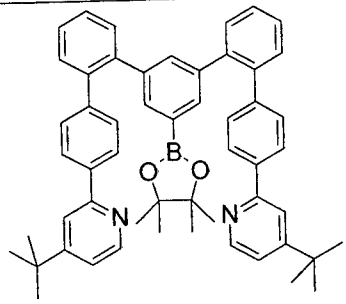
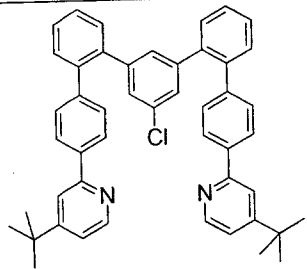
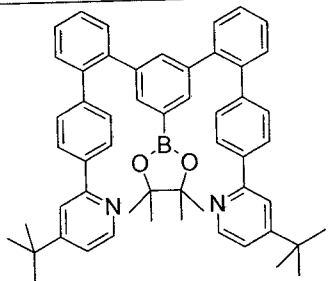
Ein Gemisch aus 61.6 g (100 mmol) S400, 27.9 g (110 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 29.4 g (300 mmol) Kaliumacetat, 561 mg (2 mmol) Tri-cyclohexylphosphin, 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser), 500 ml 1,4-Dioxan wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Suspension im Vakuum vom 1,4-Dioxan befreit, der Rückstand wird in 500 ml Ethylacetat aufgenommen, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über ein vorgeschlämmtes Celite-Bett filtriert, welches mit etwas Ethylacetat nachgewaschen wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und

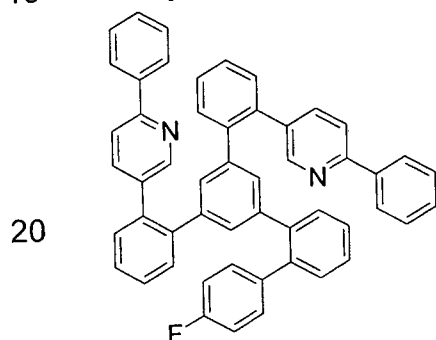
anschließend aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 55.0 g (83 mmol), 83 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
5 S501	 S401		78 %
10 S502	 S402		70 %
15 S503	 S403		64 %
20 S504	 S404		77 %

- 150 -

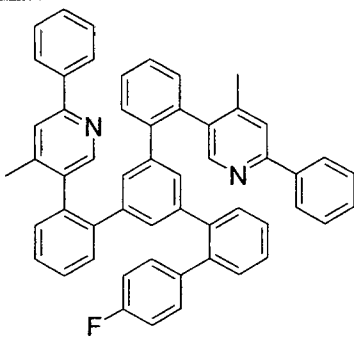
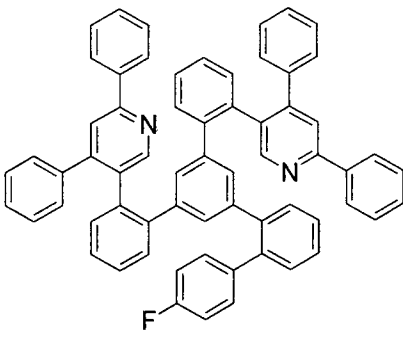
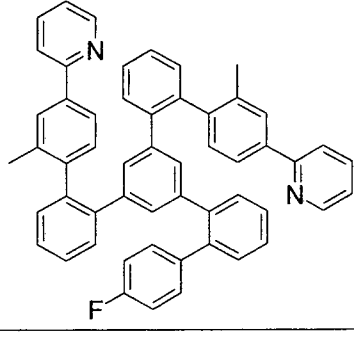
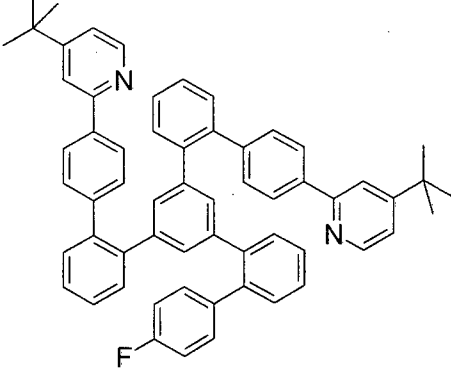
5	S505			73 %
10	S505			80 %
		S405		
		S306		

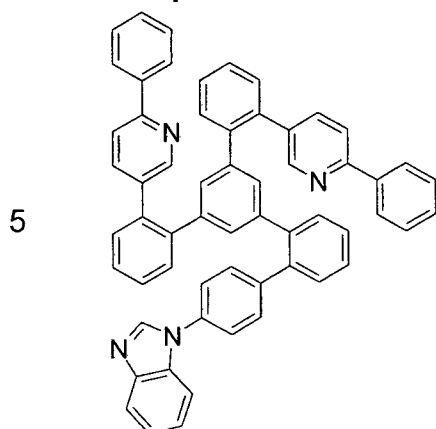
15 **Beispiel S600:**

Ein Gemisch aus 66.3 g (100 mmol) S500, 27.6 g (110 mmol) 2-Brom-4'-fluor-1,1'-biphenyl [89346-54-3], 63.7 g (300 mmol) Tri-kaliumphosphat, 1.64 g (4 mmol) SPhos [657408-07-6], 449 mg (2 mmol) Palladium(II)-acetat, 700 ml Toluol, 300 ml Dioxan und 500 ml Wasser wird 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die org. Phase abgetrennt, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über ein vorgeschlämmtes Celite-Bett filtriert, welches mit Toluol nachgewaschen wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und der so erhaltene Feststoff wird anschließend zweimal aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 49.5 g (70 mmol), 70 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

- 151 -

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
S601	S501		74 %
S602	S504		71 %
S603	S503		73 %
S604	S505		81 %

Beispiel S610:

10

Analog F. Diness et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 8012.

Ein Gemisch aus 35.3 g (50 mmol) S600, 11.8 g (100 mmol) Benzimidazol, 97.9 g (300 mmol) Cäsiumcarbonat in 500 ml N,N-Dimethylacetamid wird im Rührautoklaven 16 h auf 175 °C erhitzt. Nach Erkalten zieht man das Lösungsmittel weitgehend ab, mimmt den Rückstand in 500 ml Toluol auf, wäscht dreimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 300 ml ges. Natriumchlorid-

15

lösung, trocknet über Magnesiumsulfat und filtriert dann über ein vorgeschlammtes Celite-Bett ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 33.0 g (41 mmol), 82 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. ¹H-NMR.

20

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
25 S611	S600 233-32-4		74 %
30			

35

- 153 -

5

10

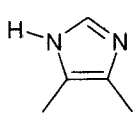
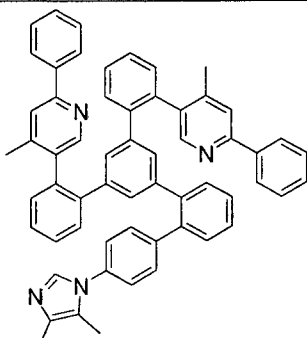
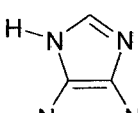
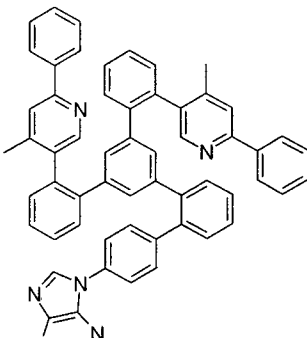
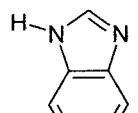
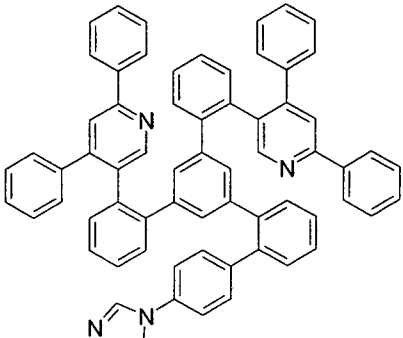
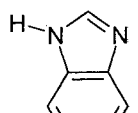
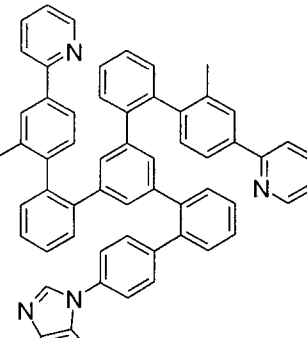
15

20

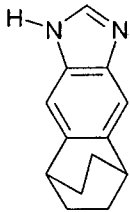
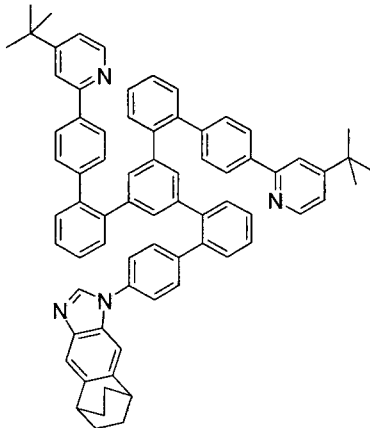
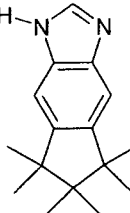
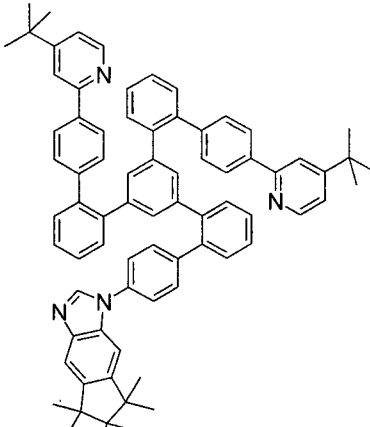
25

30

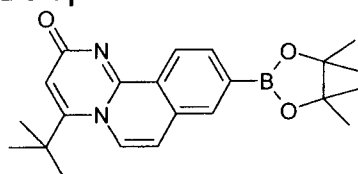
35

S612	S601  2302-39-8		64 %
S613	S601  273-94-9		78 %
S614	S602  83655-80-5		75 %
S615	S603  269-07-8		70 %

- 154 -

5	S616	S604  7271-60-5		64 %
10 15	S617	S604  1562420-66-9		68 %

20 **Beispiel S620:**

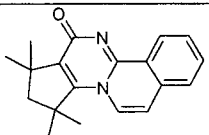
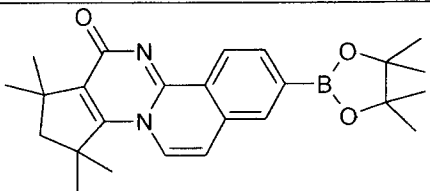
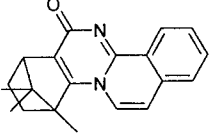
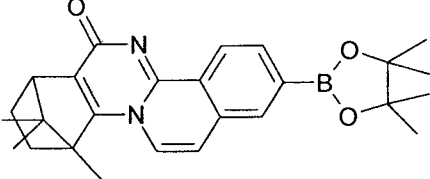
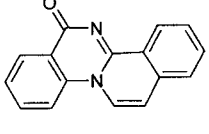
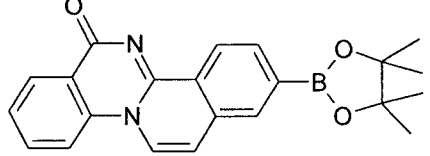
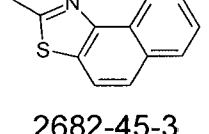
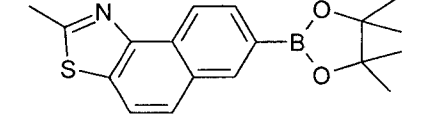
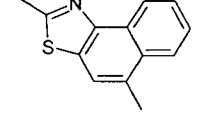
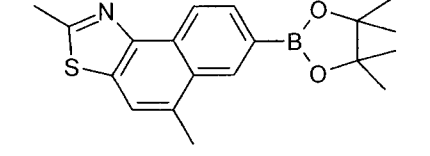
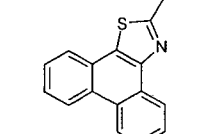
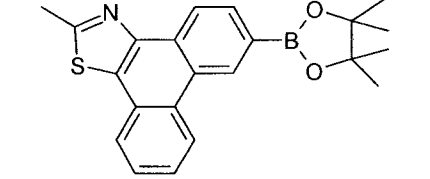
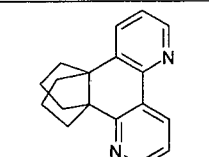
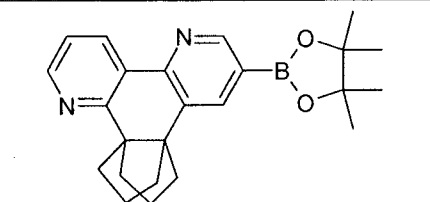
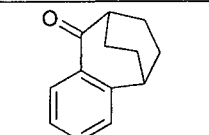
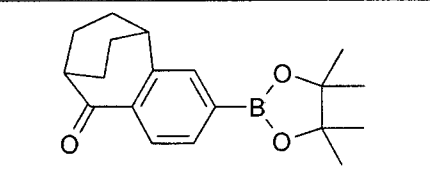


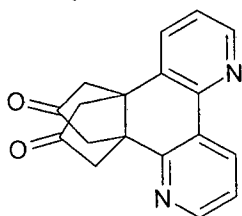
25 Ein Gemisch aus 12.6 g (50 mmol) 4-tert-Butyl-2H-pyrimido[2,1-a]isochinolin-2-on, 12.7g (50 mmol) Bis-(pinacolato)diborann [73183-34-3] und 200 ml Mesitylen wird mit 1.7 g (2.5 mmol) Bis[(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien]di-μ-methoxydi-iridium(I) [12148-71-9] und dann mit 1.4 g (5 mmol) 4,4'-Di-tert-butyl-[2,2']bipyridinyl [72914-19-3] versetzt und

30 anschließend 16 h bei 120 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, filtriert über ein vorgeschlammtes Celite-Bett ab, engt das Filtrat zur Trockene ein und chromatographiert dann mit Dichlormethan:Ethylacetat (9:1) an Kieselgel. Ausbeute: 8.0 g (21 mmol), 42 %; Reinheit: ca. 95 %ig

35 nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Produkt Boronsäureester	Aus- beute
5	 1616465-35-0	 31 %	31 %
10	 1616465-31-6	 37 %	37 %
15	 1615694-84-2	 17 %	17 %
20	 2682-45-3	 27 %	27 %
25	 109129-67-1	 51 %	51 %
30	 21639-90-7	 13 %	13 %
35	 S651	 23 %	23 %
35	 56129-78-3	 21 %	21 %

Beispiel S650:

5

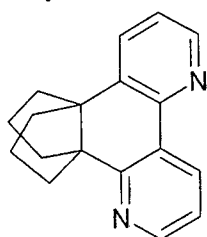
Man bereitet aus 11.5 g (500 mmol) Natrium und 1000 ml Methanol eine Natriummethanolat-Lösung. Zu dieser gibt man unter Rühren 43.6 g (250 mmol) 1,3-Acetondicarbonsäuredimethylester [1830-54-2] und rührt 10 min. nach. Dann fügt man 21.0 g (100 mmol) 1,7-Phenanthrolin-5,6-dion [82701-91-5] fest zu. Nach 16 h rühren unter Rückfluss entfernt man das Methanol im Vakuum. Man versetzt den Rückstand vorsichtig mit 1000 ml Eisessig (Achtung: Schäumen!) und fügt zur braunen Lösung 60 ml Wasser und 180 ml konz. Salzsäure zu. Man erhitzt die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluss, lässt dann erkalten, gießt auf 5 kg Eis und neutralisiert unter Kühlung durch Zugabe von fester Natronlauge. Man saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 300 ml Wasser nach und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird 1 h in 1000 ml Dichlormethan bei 40 °C gerührt und dann noch warm über ein Celite-Bett filtriert, um unlösliche Anteile zu entfernen. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der Rückstand in 100 ml Dioxan in der Siedehitze gelöst und dann ab 80 °C tropfenweise mit 500 ml Methanol versetzt. Nach Erkalten und 12 h Nachrühren bei Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt, mit etwas Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 18.3 g (63 mmol), 63%; Reinheit: ca. 90%ig nach ¹H-NMR. Das so erhaltene Produkt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

10

15

20

25

Beispiel S651:

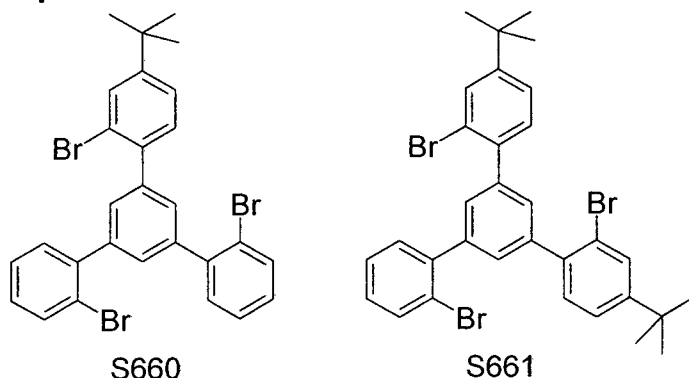
30

35

Ein Gemisch aus 21.0 g (100 mmol) S650, 50.1 g (1 mol) Hydrazinhydrat, 67.3 g (1.2 mol) Kaliumhydroxid und 400 ml Ethylenglykol wird 4 h unter

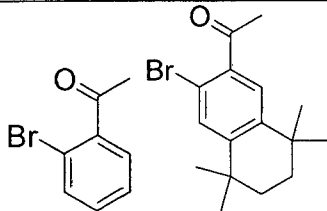
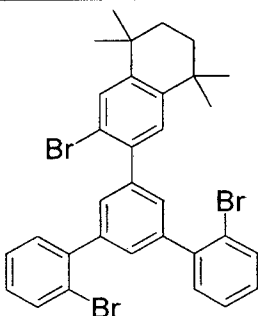
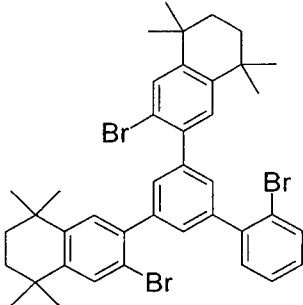
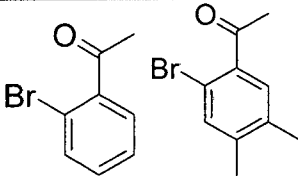
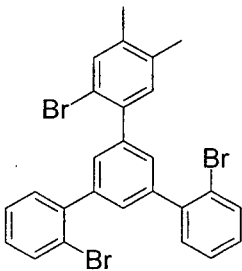
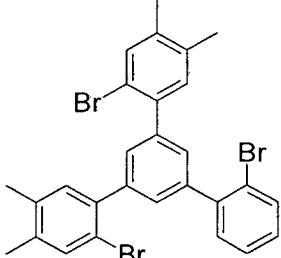
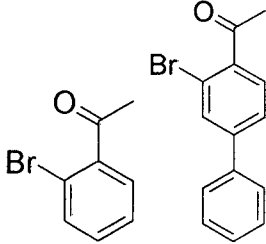
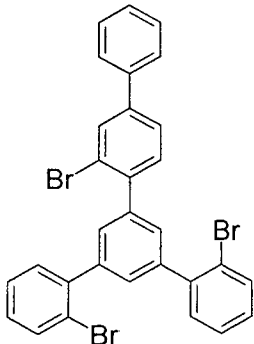
- 157 -

Rückfluss erhitzt. Dann steigert man die Temperatur langsam und destilliert das gebildete Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat am Wasserabscheider ab. Nach 16 h unter Rückfluss lässt man die Reaktionsmischung erkalten, gießt in 2 l Wasser ein und extrahiert dreimal mit je 500 ml Dichlormethan. Man wäscht die Dichlormethanphase fünfmal mit je 300 ml Wasser, und zweimal mit je 300 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Dichlormethans im Vakuum wird der ölige Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert (R_f ca. 0.5). Zur weiteren Reinigung kann das so erhaltene hellgelbe Öl Kugelrohr-destilliert oder aus Methanol umkristallisiert werden. Ausbeute: 15.5 g (59 mmol), 59 %; Reinheit: ca. 97%ig nach $^1\text{H-NMR}$.

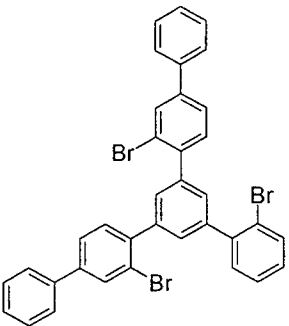
Beispiel S660 und S661:

Ein Gemisch aus 10.0 g (50 mmol) 2-Bromacetophenon [2142-69-0], 11.3 g (50 mmol) 2-Brom-4-tert-butylacetophenon [147438-85-5] und 1.5 g (10 mmol) Trifluormethansulfonsäure [1493-13-6] wird 18 h bei 140 °C am Wasserabscheider gerührt. Nach Erkalten nimmt man den Rückstand in 300 ml Ethylacetat auf, wäscht dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Das Rohprodukt wird chromatographiert, Torrent der Fa. Axel Semrau. Ausbeute bezogen auf Acetophenon-Gruppen: S660: 2.6 g (4.3 mmol), 12 %; S661: 2.5 g (3.8 mmol) 11 %. Reinheit jeweils: ca. 97 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

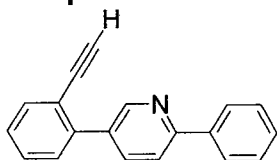
Bsp.	Edukte	Produkte	Aus- beute
5	 2142-69-0 / 27452-18-2		11 %
10	S663 wie S662		10 %
15			
20	 2142-69-0 / 15089-75-5		12 %
25	S665 wie S664		14 %
30	 2142-69-0 / 628735-63-7		16 %
35			

5

S667	wie S666		17 %

Beispiel S680:

10



15

20

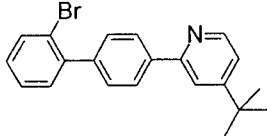
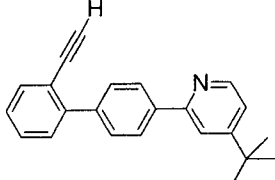
25

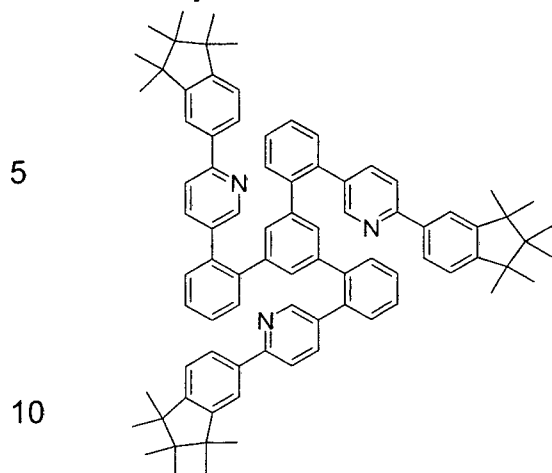
Ein Gemisch aus 29.7 g (100 mmol) S200, 11.0 g (110 mmol) Trimethylsilylacetylen [1066-54-2], 300 ml DMF und 20.8 ml (150 mmol) Triethylamin [121-44-8] wird mit 762 mg (4 mmol) Kupfer(I)iodid [7681-65-4] und dann mit 1.4 g (2 mmol) Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid [13965-03-2] versetzt und dann 6 h bei 80 °C gerührt. Nach Erkalten filtriert man vom ausgefallenen Triethylammoniumhydrochlorid ab, engt das Filtrat im Vakuum zu Trockene ein, nimmt den Rückstand in 300 ml DCM auf, filtriert über ein vorgeschlämmtes Celite-Bett ab, wäscht das Filtrat dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Magnesiumsulfat ab, engt das Filtrat im Vakuum ein, nimmt den öligen Rückstand in 300 ml Methanol auf, gibt 27.6 g (200 mmol) Kaliumcarbonat [584-08-7] und 50 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) zu und, rührt 12 h bei Raumtemperatur, filtriert vom Kaliumcarbonat und den Glaskugeln über ein vorgeschlämmtes Celite-Bett ab und engt das Filtrat im Vakuum komplett ein. Ausbeute: 22.7 g (89 mmol), 89 %; Reinheit: ca. 95%ig nach ¹H-NMR. Das so erhaltene Produkt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

30

Analog kann folgende Verbindung dargestellt werden.

35

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
S681	 S205		90 %

B: Synthese der Liganden und Ligandenvorstufen L – Teil1:**Beispiel L1:****Variante A:**

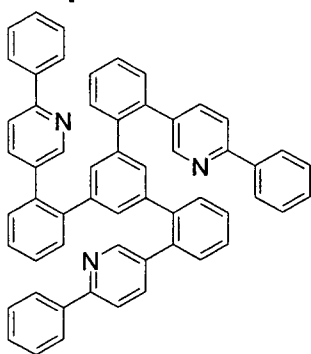
Ein Gemisch aus 54.1 g (100 mmol) 1,3,5-Tris(2-bromphenyl)benzol, S50, [380626-56-2], 141.9 g (350 mmol) 2-[1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl]-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin S21, 106.0 g (1 mol) Natriumcarbonat, 5.8 g (5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0), oder alternativ Triphenyl- oder Tri-o-tolylphosphin und Palladium(II)acetat im molaren Verhältnis von 3:1, 750 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 500 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 24 h fügt man 300 ml 5 Gew.-%ige wässrige Acetylcystein-Lösung zu, rührt weitere 16 h unter Rückfluss, lässt erkalten, trennt die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum in 300 ml Ethylacetat auf und filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen auf 200 ml wird die Lösung unter sehr gutem Rühren in 1000 ml Methanol eingetropft, wobei ein beiger Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Umfällprozess wird erneut wiederholt. Ausbeute: 54.7 g (48 mmol), 48 %. Reinheit: ca. 95 %ig nach ¹H-NMR.

Verbliebene Nebenkomponenten sind häufig das Disubstitutionsprodukt und/oder das debromierte Disubstitutionsprodukt. Eine Reinheit von ca. 90 % oder sogar weniger ist ausreichend, um in der o-Metallierungsreaktion eingesetzt zu werden. Die Liganden können bei Bedarf durch Chromatographie an Kieselgel (n-Heptan oder Cyclohexan oder Toluol in

- 161 -

Kombination mit Ethylacetat, Dichlormethan, Aceton, etc., gegebenenfalls unter Zusatz einer polar-protischen Komponente wie Methanol oder Essigsäure) weiter gereinigt werden. Alternativ können Liganden ohne sperrige Alkylgruppen aus Ethylacetat oder Acetonitril, gegebenenfalls unter Zusatz von MeOH oder EtOH, umkristallisiert werden. Liganden mit einer Molmasse kleiner ca. 1000-1200 g/mol können im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar) Kugelrohr-sublimiert werden.

Die NMR-Spektren der Liganden - insbesondere der von Liganden mit verbrückten Teilliganden - sind häufig komplex, da häufig Mischungen von syn- und anti-Rotameren in Lösung vorliegen.

Beispiel L2:**Variante B:**

Durchführung analog Beispiel L1, wobei S21 durch S22 ersetzt wird. Reinigung: Man nimmt den braunen Schaum nach Einengen der organischen Phase aus der Suzuki-Kupplung in 300 ml eines Gemischs aus Dichlormethan:Ethylacetat (8:1, vv) auf und filtriert über ein mit Dichlormethan:Ethylacetat (8:1, vv) vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen wird der verbliebene Schaum aus 800 ml Ethylacetat unter Zusatz von 400 ml Methanol in der Siedehitze und dann ein zweites Mal aus 1000 ml reinem Ethylacetat umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar, T 280 °C) Kugelrohr-sublimiert. Liganden mit einer Molmasse größer ca. 1000 - 1200 g/mol werden ohne Kugelrohr-Sublimation / -Destillation eingesetzt. Ausbeute: 50.6 g (66 mmol), 66 %. Reinheit: ca. 99.7 % ig n. ^1H -NMR.

- 162 -

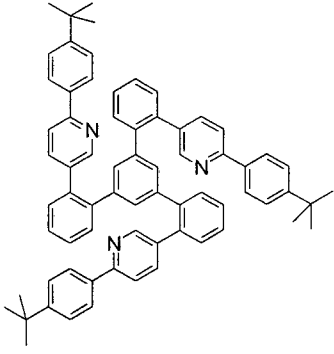
Variante C:

Durchführung analog Beispiel L1, wobei S21 durch S22, das Natrium-carbonat durch 127.4 g (600 mmol) Trikaliumphosphat [7778-53-2] und das Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) durch 1.6 g (4 mmol) SPhos [657408-07-6] und 674 mg (3 mmol) Palladium(II)acetat [3375-31-3] ersetzt wird. Reinigung: wie unter Variante B. Ausbeute: 40.6 g (53 mmol), 53%.
Reinheit: ca. 99.5 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Variante D:

Die wässrige Phase wird fünfmal mit 200 ml DCM ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 1000 ml DCM:Acetonitril:Methanol 1:1:0.1 aufgenommen, über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wird aus 300 ml Methanol heiß ausgerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Bromid Boron- säure / ester / tetrafluoro-borat	Produkt Variante	Aus- beute
L3	S50 S23	 B	63 %

- 163 -

5

10

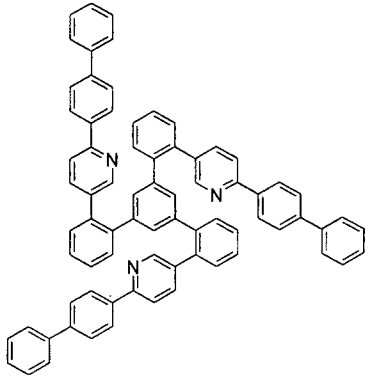
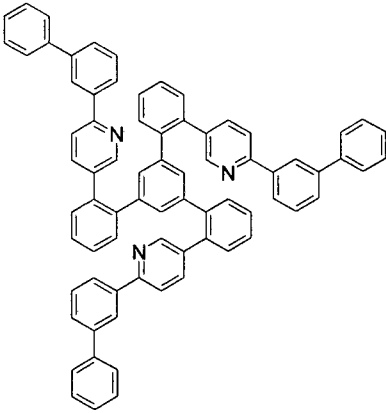
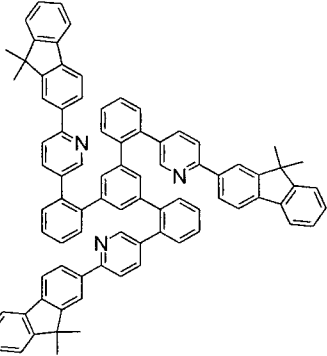
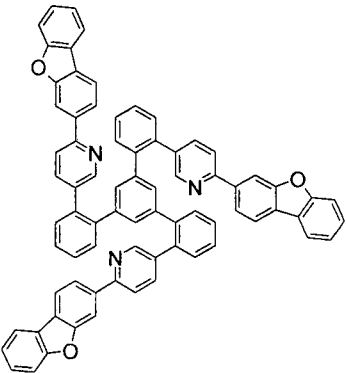
15

20

25

30

35

L4	S50 S24	 B	72 %
L5	S50 S25	 A	58 %
L6	S50 S26	 A	60 %
L7	S50 S27	 B	58 %

- 164 -

5

10

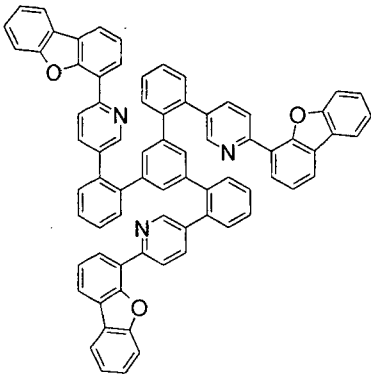
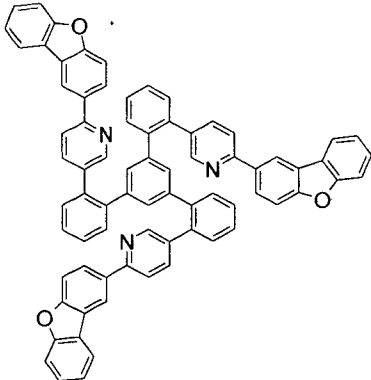
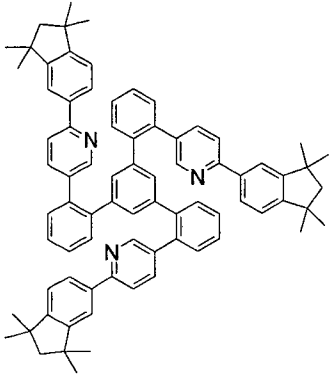
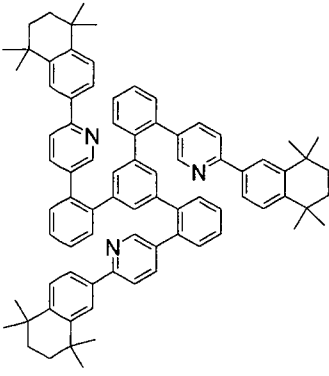
15

20

25

30

35

L8	S50 S28	 A	51 %
L9	S50 S29	 B	52 %
L10	S50 S30	 A	51 %
L11	S50 S31	 A	47 %

- 165 -

5

10

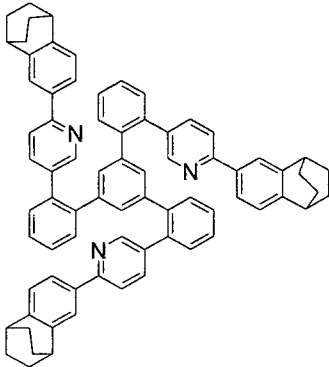
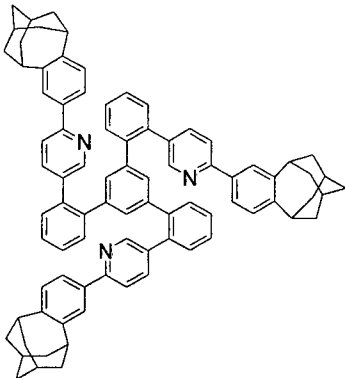
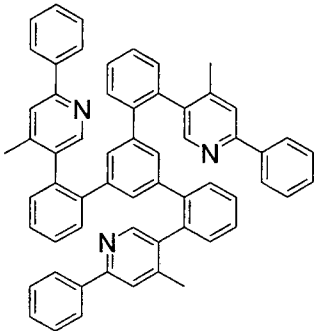
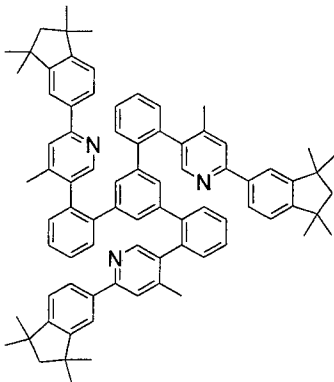
15

20

25

30

35

L12	S50 S32	 A	50 %
L13	S50 S33	 A	53 %
L14	S50 S34	 C	43 %
L15	S50 S35	 C	40 %

- 166 -

5

10

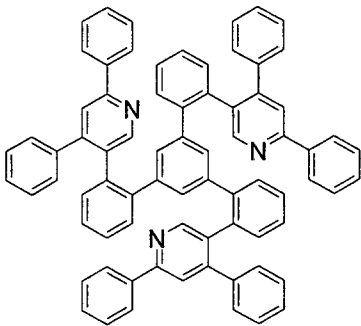
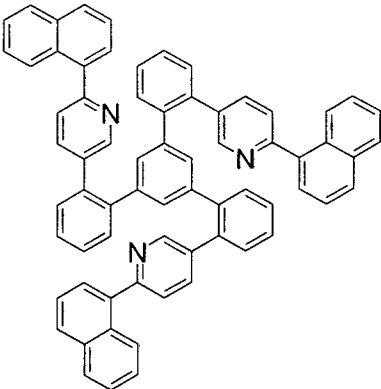
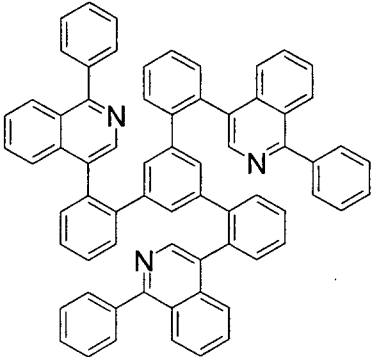
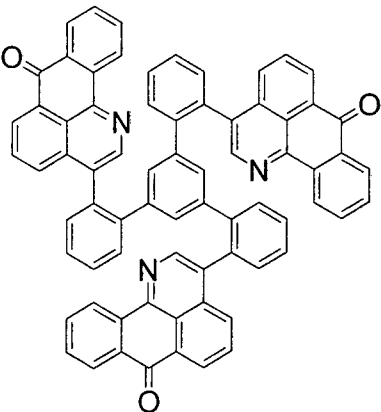
15

20

25

30

35

L16	S50 S36	 C	54 %
L17	S50 S37	 B	59 %
L18	S50 S38	 B	45 %
L19	S50 S39	 B	57 %

- 167 -

5

10

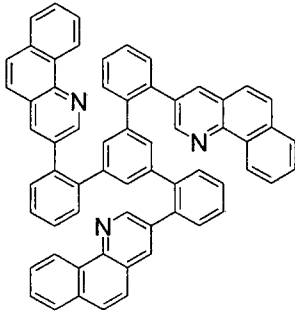
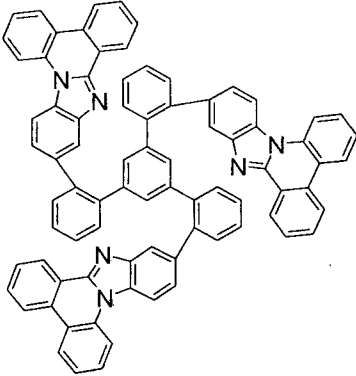
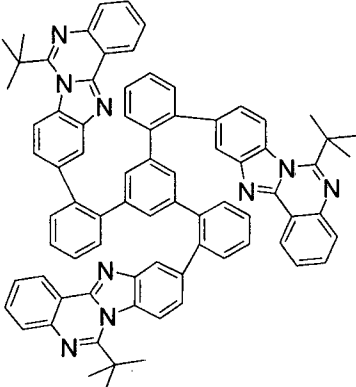
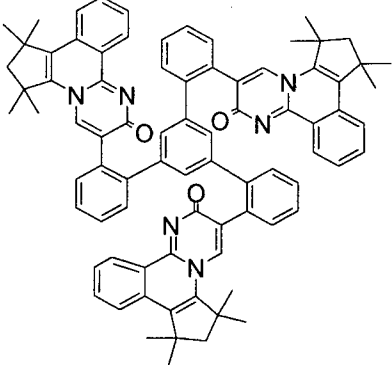
15

20

25

30

35

L20	S50 S40	 C	60 %
L21	S50 S41	 B	62 %
L22	S50 S42	 C	60 %
L23	S50 S43	 A	57 %

- 168 -

5

10

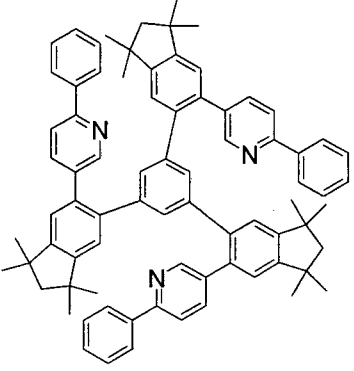
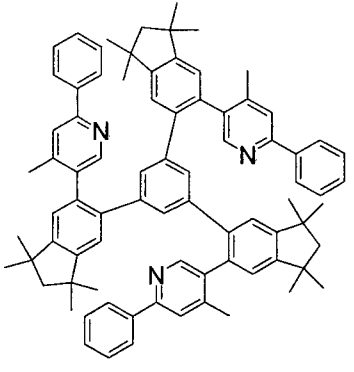
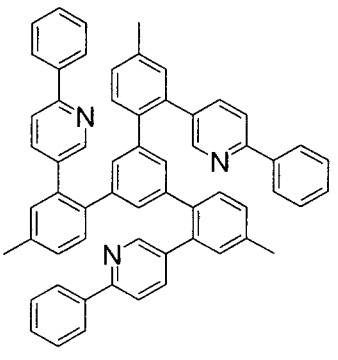
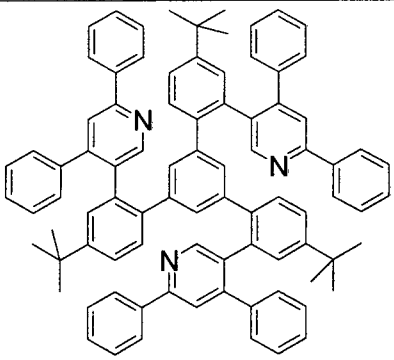
15

20

25

30

35

L24	S44 S22	 A	43 %
L25	S44 S34	 C	40 %
L26	S45 S22	 C	59 %
L27	S46 S36	 C	55 %

- 169 -

5

10

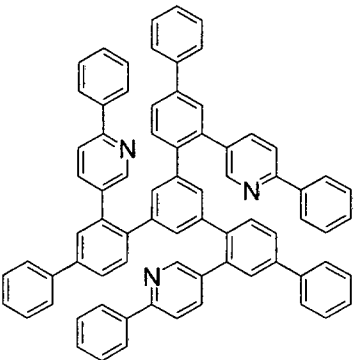
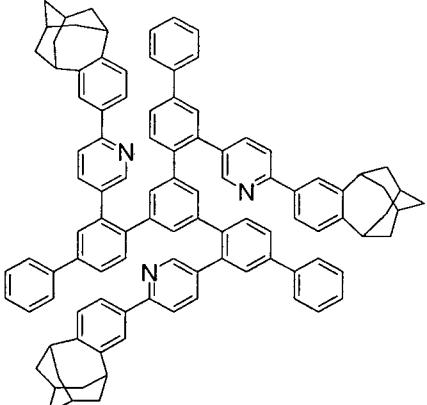
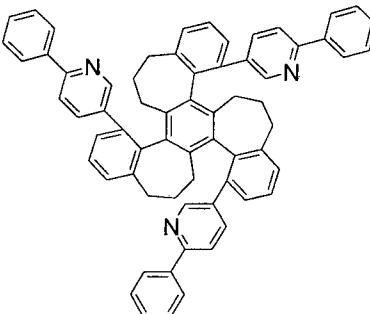
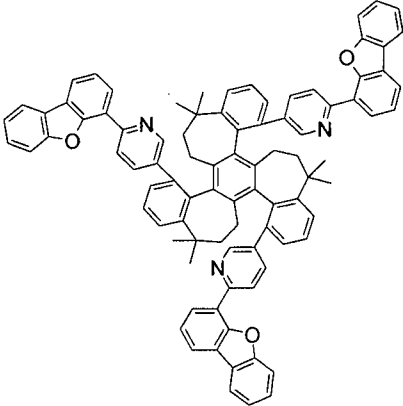
15

20

25

30

35

L28	S47 S22	 B	62 %
L29	S47 S33	 A	49 %
L30	S48 S22	 A	38 %
L31	S49 S28	 C	40 %

- 170 -

5

10

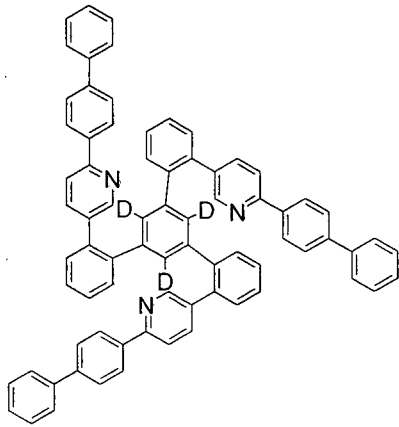
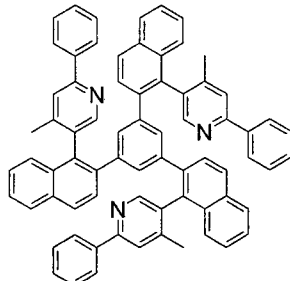
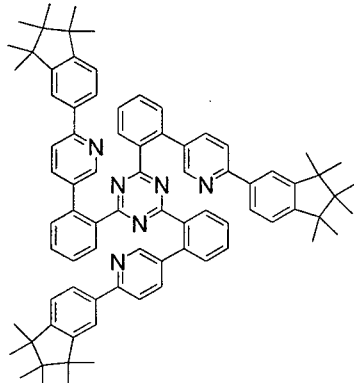
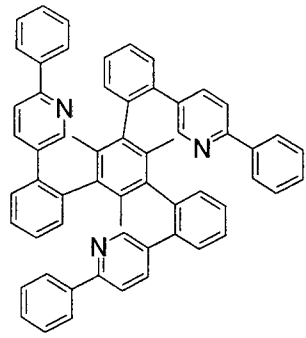
15

20

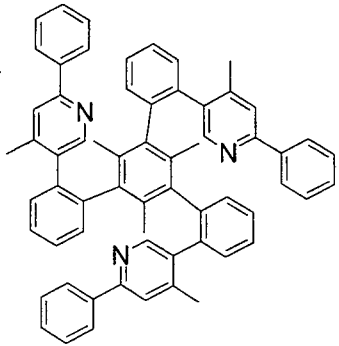
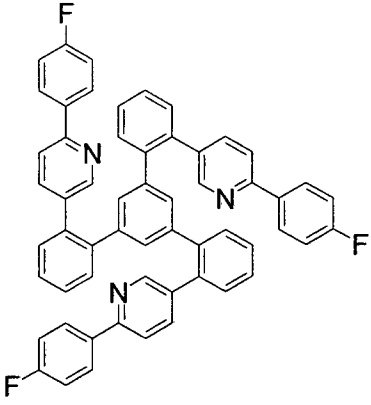
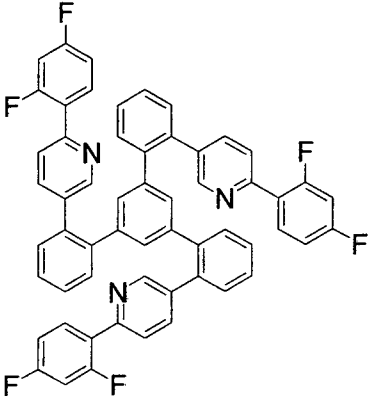
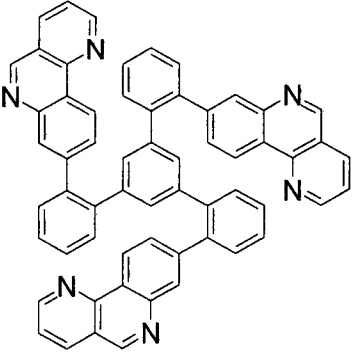
25

30

35

L32	S51 S24	 A	69 %
L33	S52 S34	 C	53 %
L34	S53 S21	 A	64 %
L35 syn + Anti	S7 S22	 A	46 %

- 171 -

5	L36 syn + anti	S7 S34	 C	39 %
10	L37	S50 S54	 B	71 %
15	L38	S50 S55	 B	62 %
20	L63	S50 S57	 B	57 %
25				
30				
35				

- 172 -

5

10

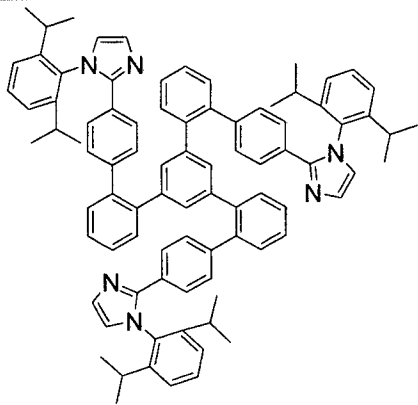
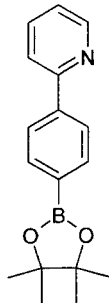
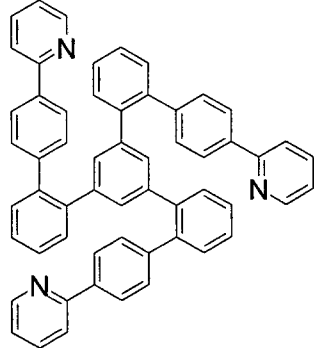
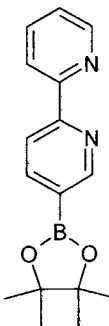
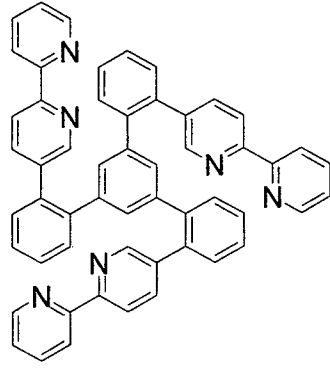
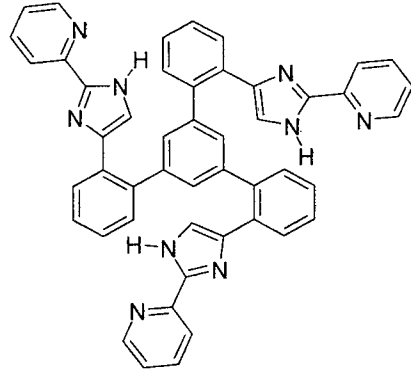
15

20

25

30

35

L64	S50 S58	 B	49 %
L72	S50  [908350-80-1]	 B	58 %
L74	S50  [562098-24-2]	 C	28 %
L76	S50 S62	 B	34 %

- 173 -

5

10

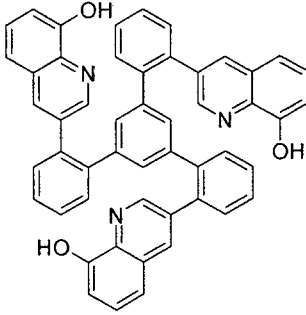
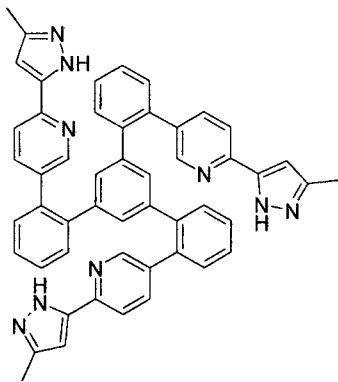
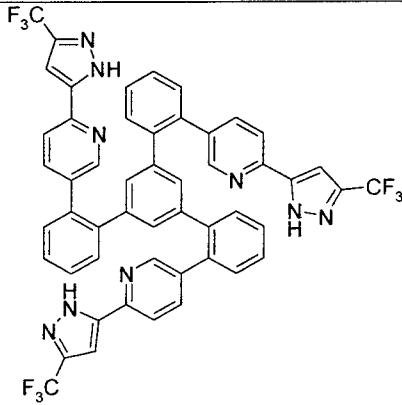
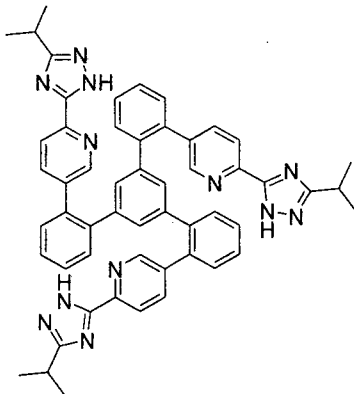
15

20

25

30

35

L91	S50 S97	 B	38 %
L92	S50 S98	 A	41 %
L93	S50 S99	 A	37 %
L94	S50 S100	 A	34 %

- 174 -

5

10

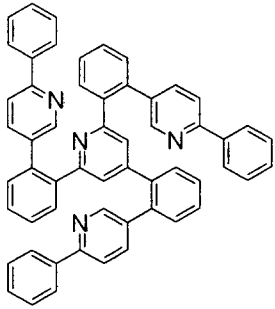
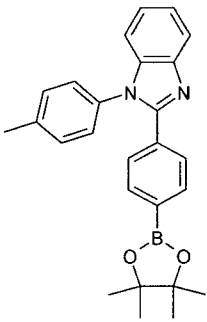
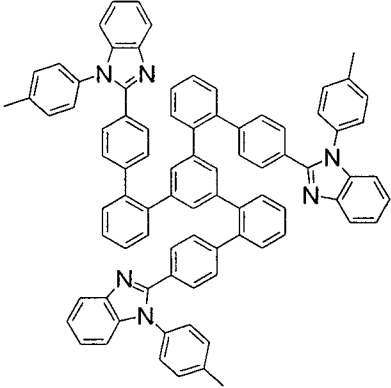
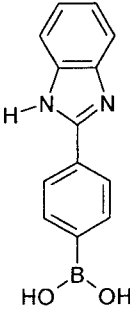
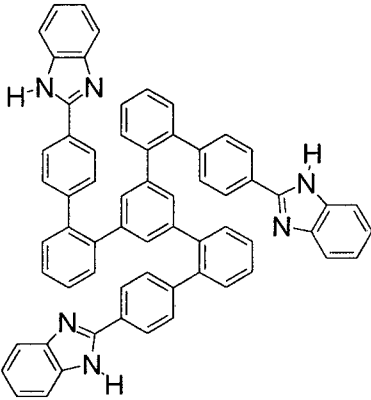
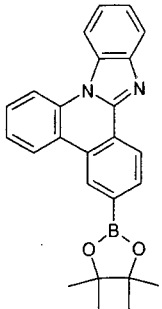
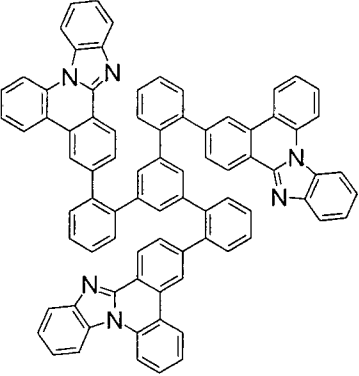
15

20

25

30

35

L95	S101 S22		50 %
L96	S50  [1397275-52-3]		56 %
L97	S50  [1191061-89-8]		48 %
L98	S50  [1228267-13-7]		66 %

B

B

A

B

- 175 -

5

10

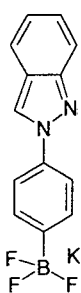
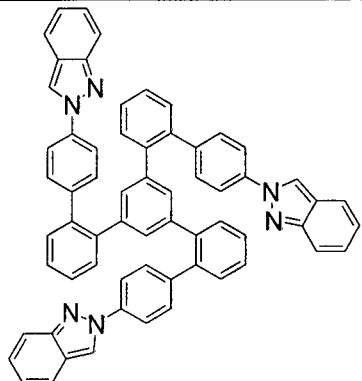
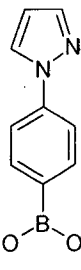
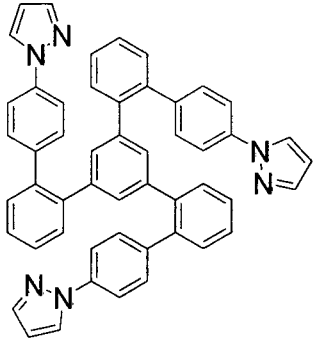
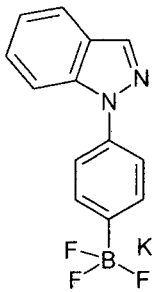
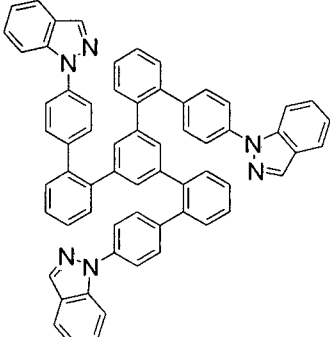
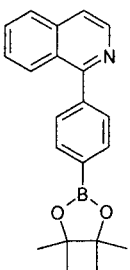
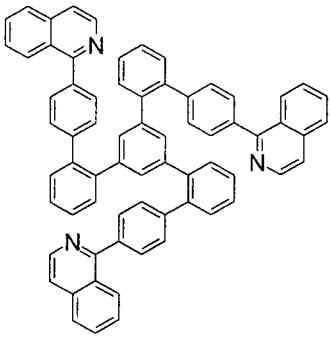
15

20

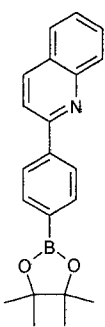
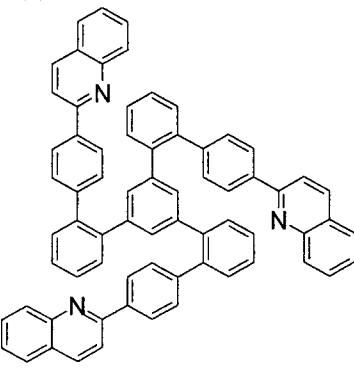
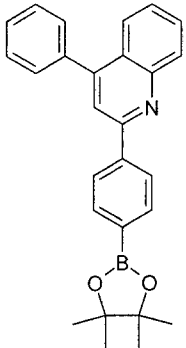
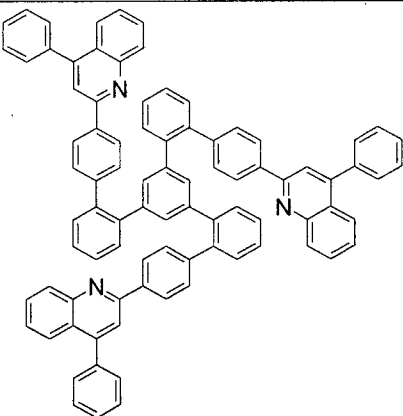
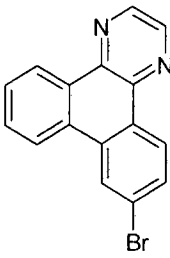
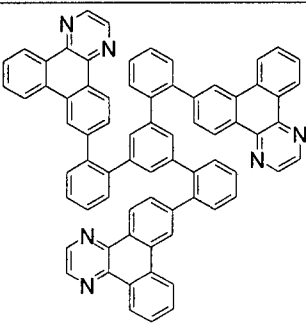
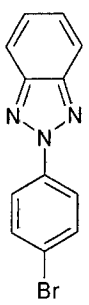
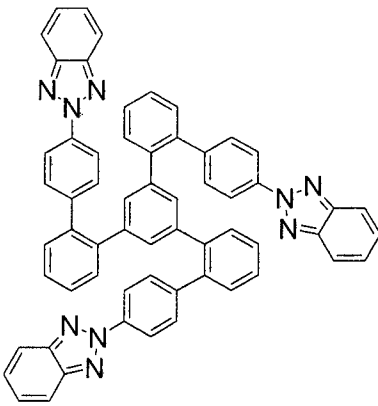
25

30

35

L99	S50  [1432475-28-9]	 B	34 %
L100	S50  [891270-35-2]	 B	37 %
L101	S50  [1432475-27-8]	 B	46 %
L102	S50  [1116082-29-1]	 A	54 %

- 176 -

5	L103	S50  [1383803-71-1]	 A	58 %
10	L104	S50  [1204238-11-8]	 A	50 %
15	L105	S102  [1182724-82-8]	 B	63 %
20	L106	S102  [3682-79-9]	 B	55 %
25				
30				
35				

5	L107	S102 [1402749-00-1]	A Verwendung von NaHCO_3 satt Na_2CO_3	3 l	30 %
10					
15	L108	S102 [1265899-48-6]	A Verwendung von NaHCO_3 satt Na_2CO_3 D	3 l	28 %
20					48 %
25	L109	S102 [1434057-17-6]	A Verwendung von NaHCO_3 satt Na_2CO_3	3 (BF_4)	34 %
30					
35					

- 178 -

5

10

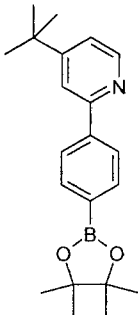
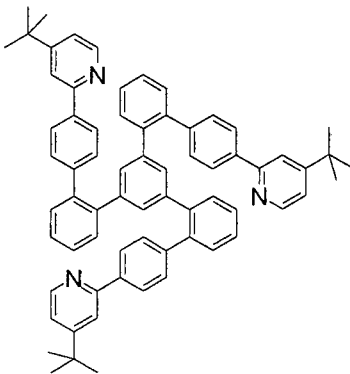
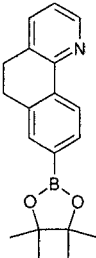
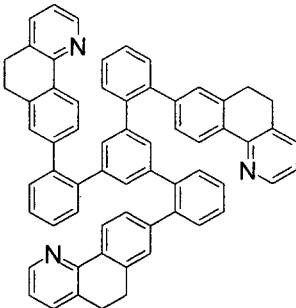
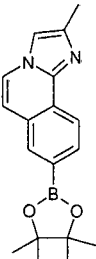
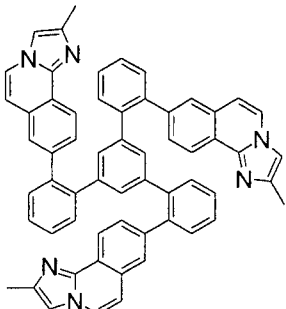
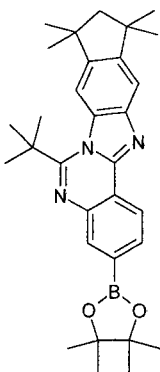
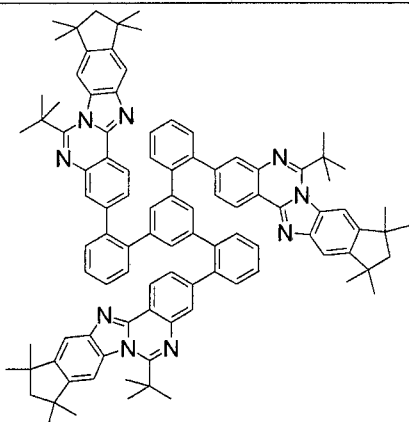
15

20

25

30

35

L111	S50  S103	 B	56 %
L112	S50  S105	 B	64 %
L113	S50  S106	 B	51 %
L114	S50  S107	 C	68 %

- 179 -

5

10

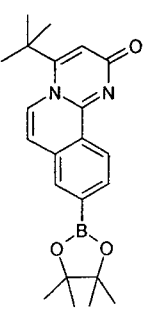
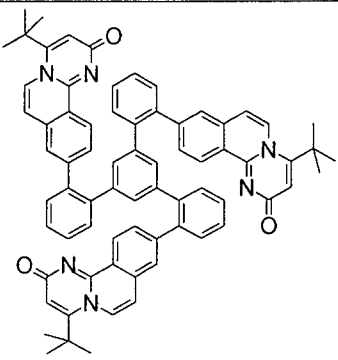
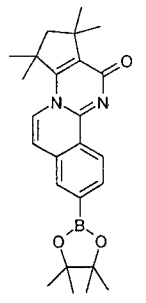
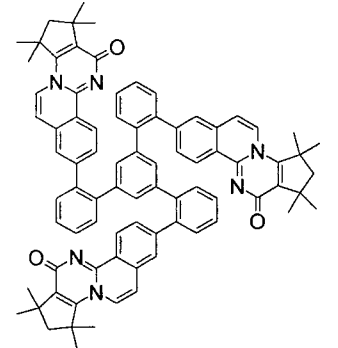
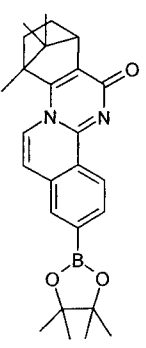
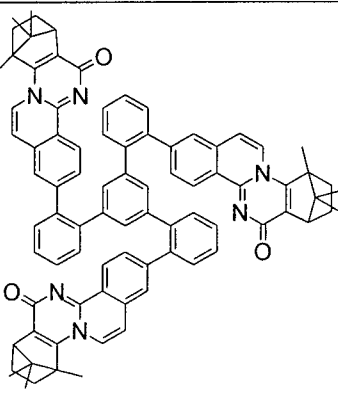
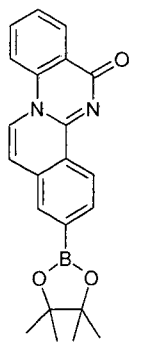
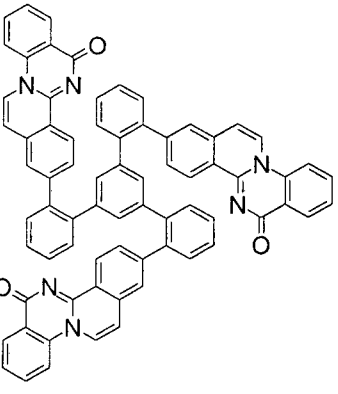
15

20

25

30

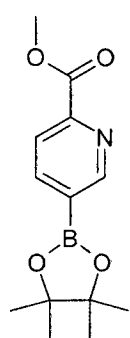
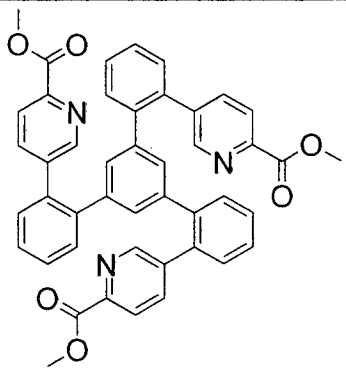
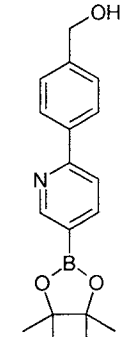
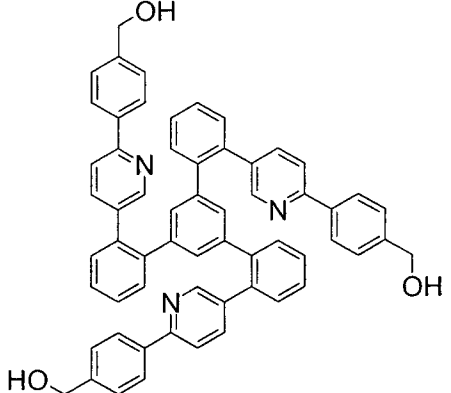
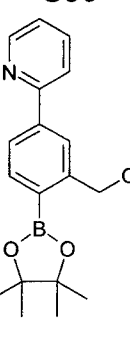
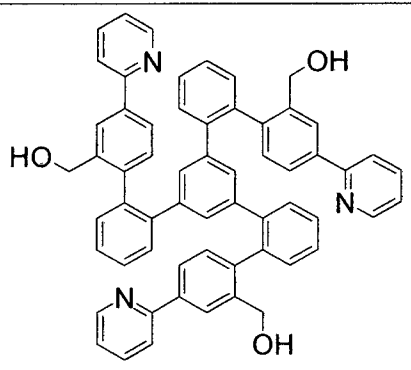
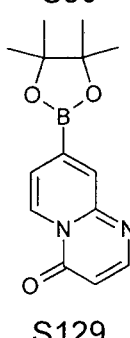
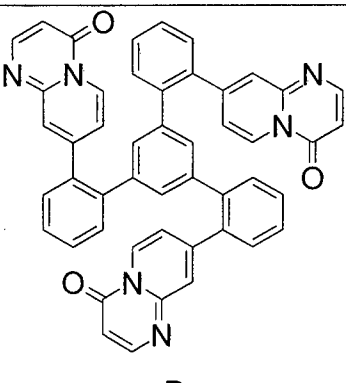
35

L116	S50  S620	 C	57 %
L117	S50  S621	 C	64 %
L118	S50  S622	 C	62 %
L119	S50  S623	 B	68 %

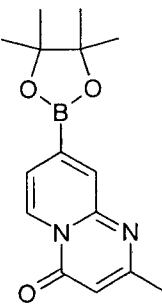
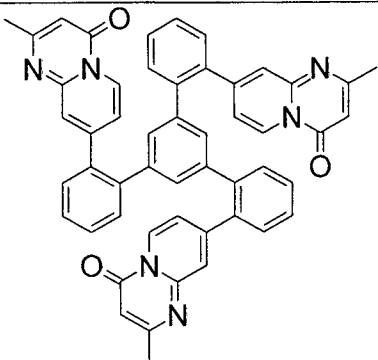
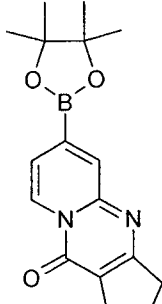
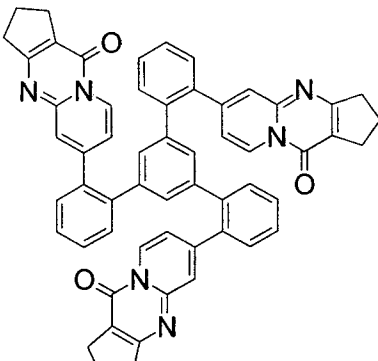
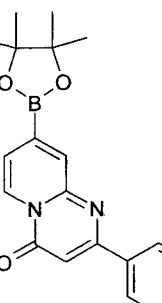
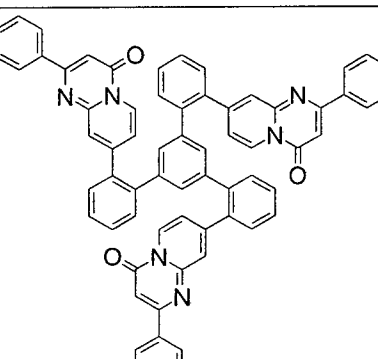
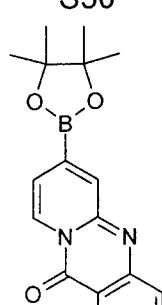
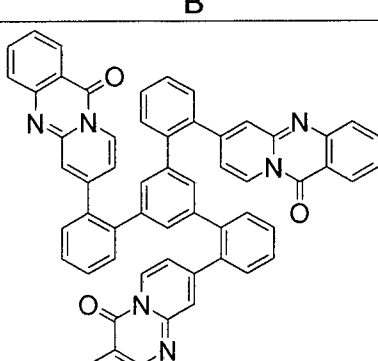
- 180 -

5	L120	S50 S624	B	70 %
10	L121	S50 S625	B	72 %
15	L122	S50 S626	B	84 %
20	L123	S50 S627	C	67 %
25				
30				
35				

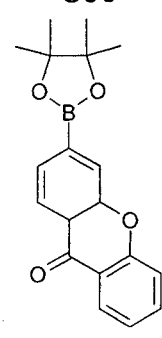
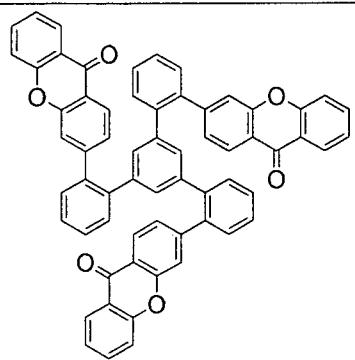
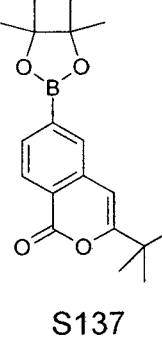
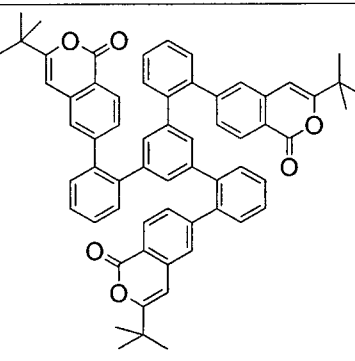
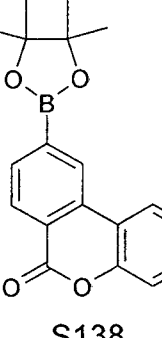
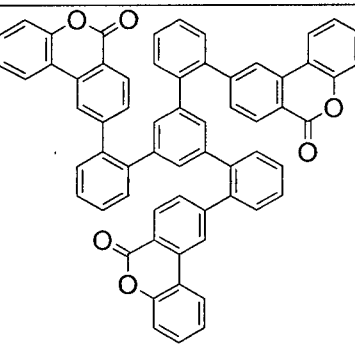
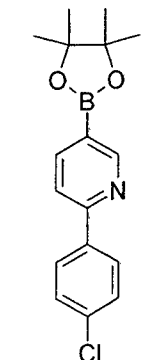
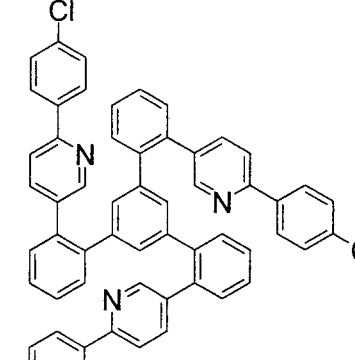
- 181 -

5	L124 S50  1072945-86-8	 Kat.: 2 mmol Pd(Ac)₂ / 6 mmol PPh₃ , Base: NaHCO₃	51 %
10	L125 S50  S127	 B	68 %
20	L126 S50  S128	 B	62 %
30	L127 S50  S129	 B	71 %

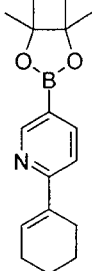
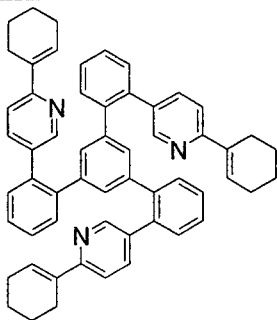
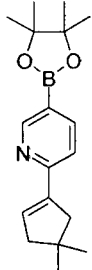
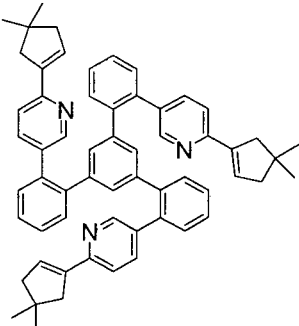
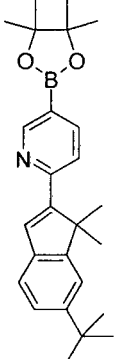
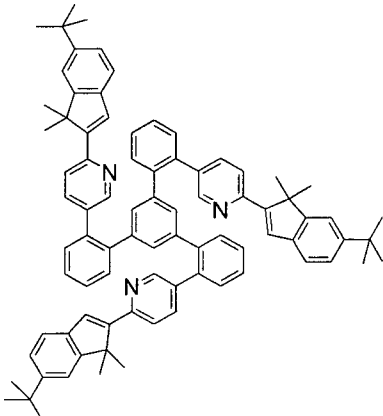
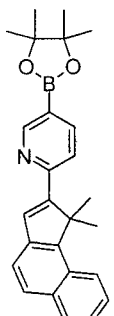
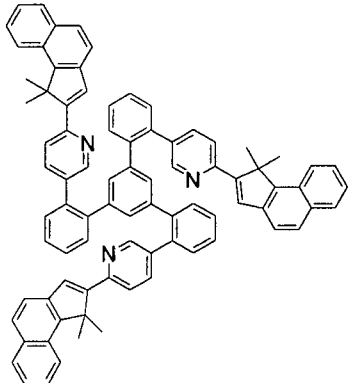
- 182 -

5	L128	S50  S130	 B	70 %
10	L129	S50  S131	 B	66 %
15	L130	S50  S132	 B	75 %
20	L131	S50  S133	 B	81 %
25				
30				
35				

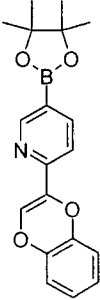
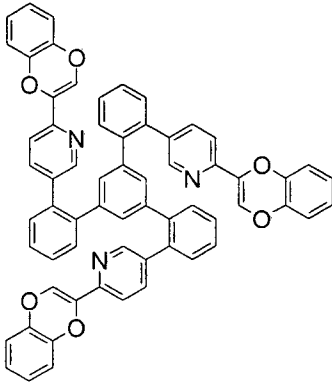
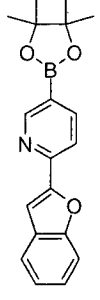
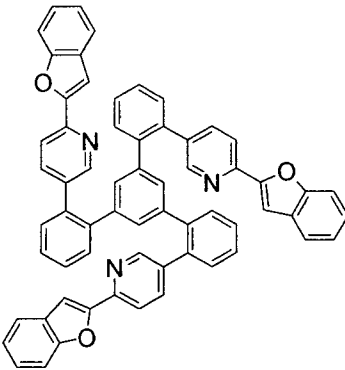
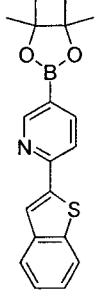
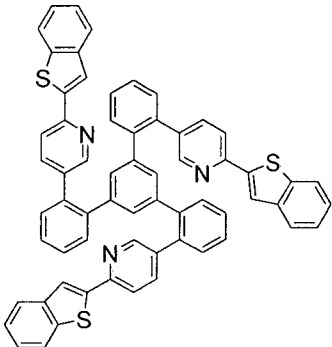
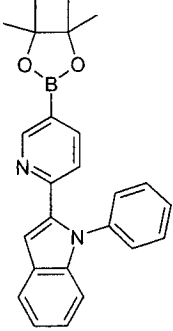
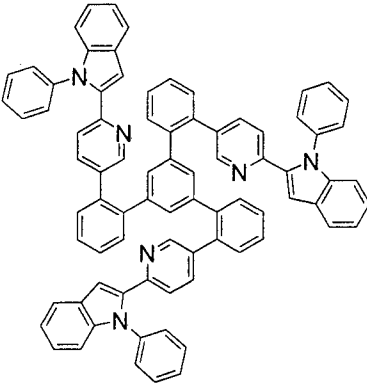
- 183 -

5	L132	S50  S136	 B	80 %
10	L133	S50  S137	 B	58 %
20	L134	S50  S138	 B	79 %
30	L135	S50  S1001	 B	68 %
35				

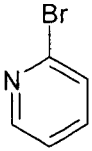
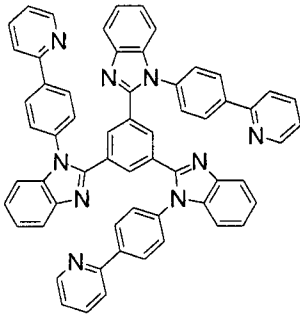
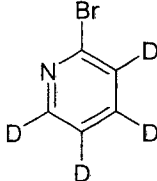
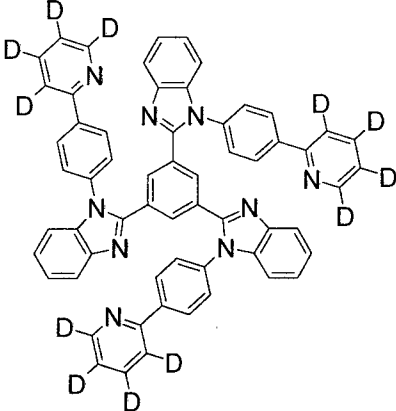
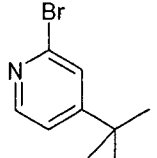
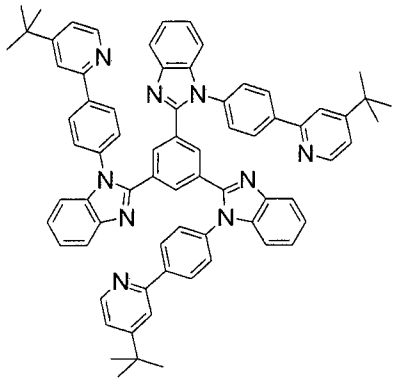
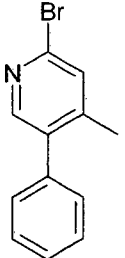
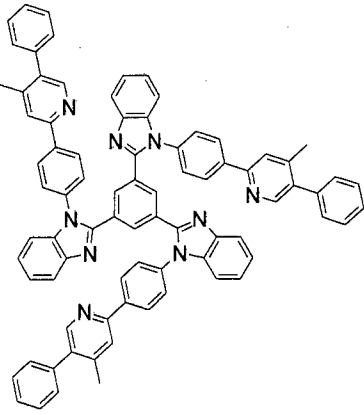
- 184 -

5	L136	S50  S144	 B	58 %
10	L137	S50  S145	 A	61 %
20	L138	S50  S146	 B	70 %
30	L139	S50  S147	 B	69 %
35				

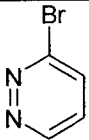
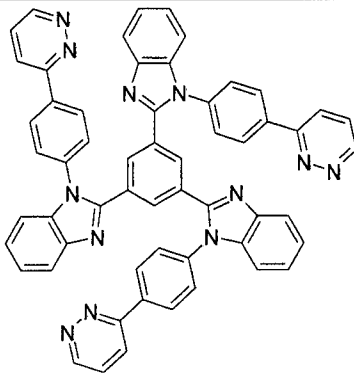
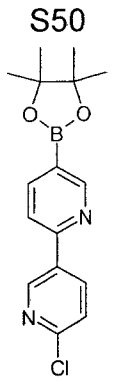
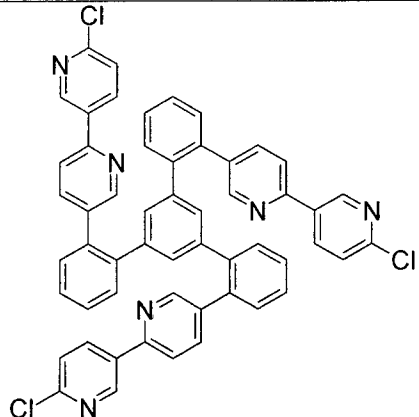
- 185 -

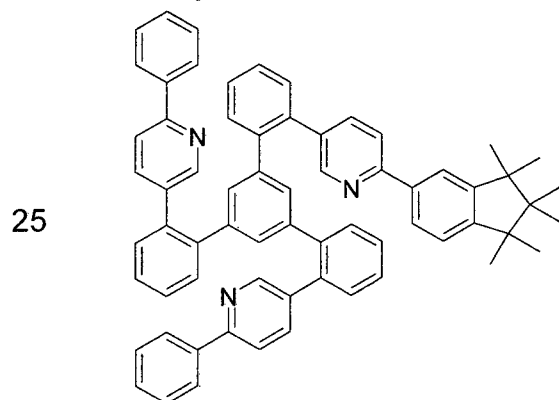
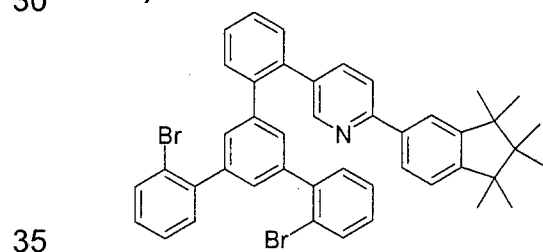
5	L140	S50  S148	 B	66 %
10	L141	S50  S149	 B	80 %
15	L142	S50  S150	 B	77 %
20	L143	S50  S151	 B	54 %
25				
30				
35				

- 186 -

5	L144	 109-04-6 S160	 B	61 %
10	L145	 70766-71-1 S160	 B	64 %
15	L146	 50488-34-1 S160	 B	67 %
20	L147	 1438809-78-9 S160	 B	70 %
25				
30				
35				

- 187 -

5	L148	 88491-61-6 S160	 B	
10	L149	 S50 1216756-37-4	 B	28 %

20 **Beispiel L39:**30 **a) L39-Zwischenstufe1**

- 188 -

Ein Gemisch aus 54.1 g (100 mmol) 1,3,5-Tris(2-bromphenyl)benzol, S50, [380626-56-2], 40.5 g (100 mmol) 2-[1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-indan-5-yl]-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin, S21, nachfolgend auch Boronester 1 genannt, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 1.2 g (1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0), 300 ml Toluol, 100 ml
5 Ethanol und 200 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum in 300 ml Ethylacetat auf und filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um
10 braune Anteile zu entfernen. Anschließend wird der Schaum zweimal an Kieselgel (n-Heptan:Ethylacetat 5:1) chromatographiert. Ausbeute: 25.2 g (34 mmol), 34 %. Reinheit: ca. 95 % ig n. ¹H-NMR.

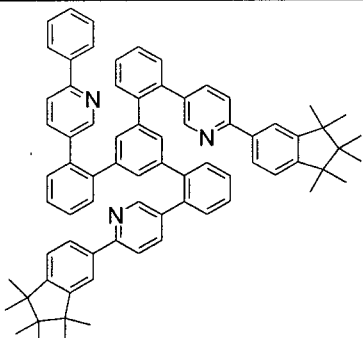
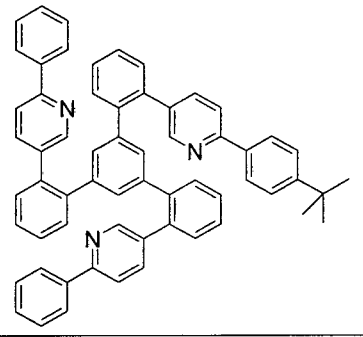
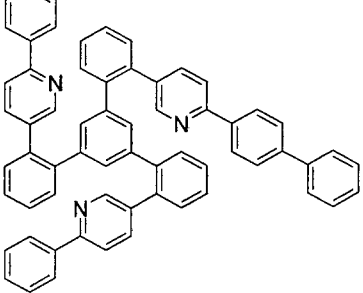
b) L39

15 Ein Gemisch aus 22.3 g (30 mmol) L39-Zwischenstufe1, 22.5 g (80 mmol) 2-Phenyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin, S22, nachfolgend auch Boronester 2 genannt, 63.6 g (600 mmol) Natriumcarbonat, 3.5 g (3 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0), 600 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 400 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren
20 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 24 h fügt man 200 ml 5 Gew.-%ige wässrige Acetylcystein-Lösung zu, rührt weitere 16 h unter Rückfluss, lässt erkalten, trennt die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum in 300 ml Ethylacetat auf und filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen auf 200 ml wird die Lösung unter sehr gutem Rühren in 1000 ml Methanol eingetroppt, wobei ein beiger Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet. Der Umfällprozess wird erneut wiederholt. Anschließend wird
25 der Schaum zweimal an Kieselgel (n-Heptan:Ethylacetat 3:1) chromatographiert. Ausbeute: 16.0 g (18 mmol), 60 %. Reinheit: ca. 99.0 % ig nach ¹H-NMR.

Verbliebene Nebenkomponenten sind häufig das Disubstitutionsprodukt und/oder das debromierte Disubstitutionsprodukt. Die Reinheit ist ausreichend, um den Liganden in der o-Metallierungsreaktion einsetzen zu
35

können. Die Liganden können bei Bedarf durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel (n-Heptan oder Cyclohexan oder Toluol in Kombination mit Ethylacetat) weiter gereinigt werden. Alternativ können die Liganden aus Ethylacetat gegebenfalls unter Zusatz von MeOH oder EtOH umkristallisiert werden. Liganden mit einer Molmasse kleiner ca. 1000-
 5 1200 g/mol können im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar) Kugellohr-sublimiert werden.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Bromid Boron- säure / ester 1 und 2	Produkt	Aus- beute
L40	S50 1 x S22 2 x S21		20 %
L41	S50 1 x S23 2 x S22		22 %
L42	S50 1 x S24 2 x S22		25 %

- 190 -

5

10

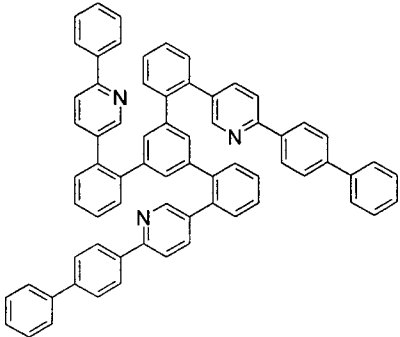
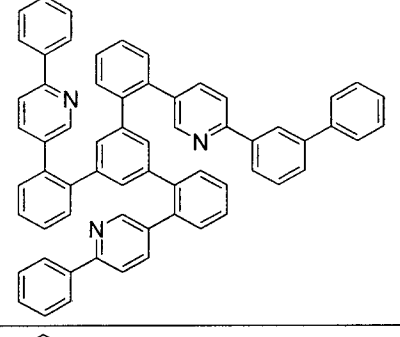
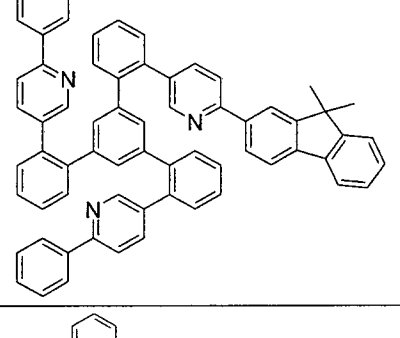
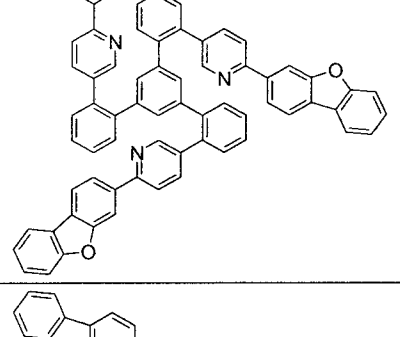
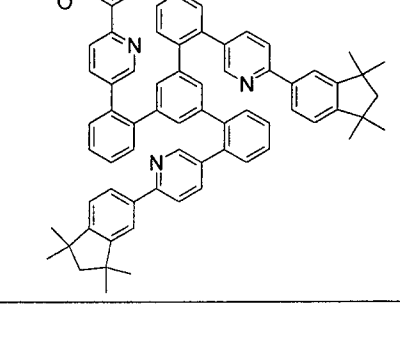
15

20

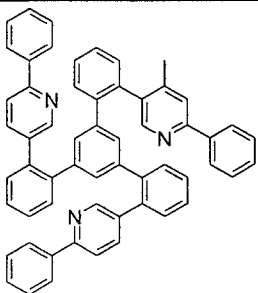
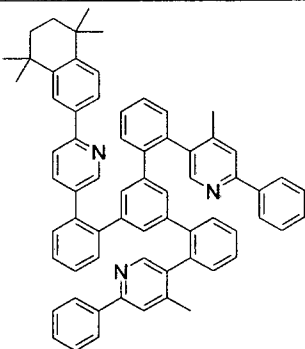
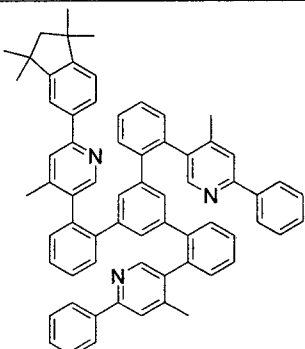
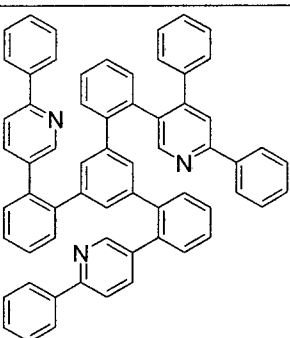
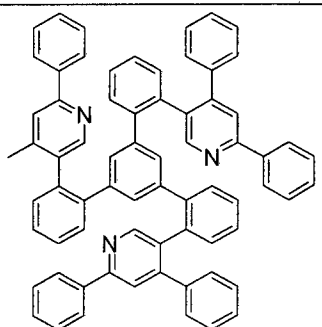
25

30

35

L43	S50 1 x S22 2 x S24		24 %
L44	S50 1 x S25 2 x S22		18 %
L45	S50 1 x S26 2 x S22		21 %
L46	S50 1 x S22 2 x S27		20 %
L47	S50 1 x S28 2 x S30		17 %

- 191 -

5	L48	S50 1 x S34 2 x S22		20 %
10	L49	S50 1 x S31 2 x S34		23 %
15	L50	S50 1 x S35 2 x S34		23 %
20	L51	S50 1 x S36 2 x S22		20 %
25	L52	S50 1 x S34 2 x S36		24 %
30				
35				

- 192 -

5

10

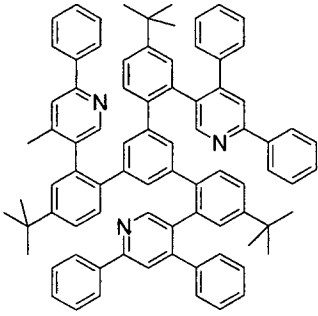
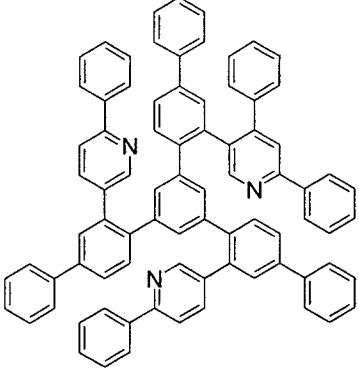
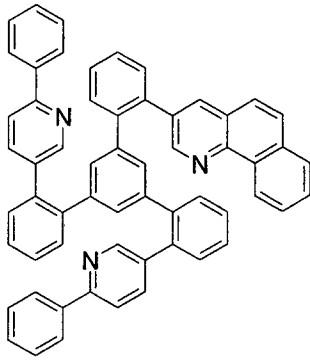
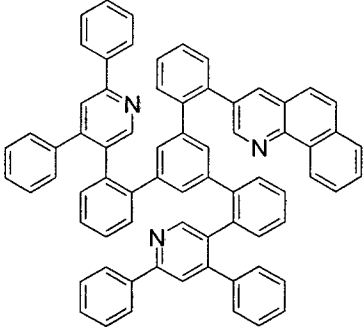
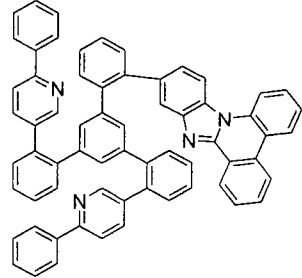
15

20

25

30

35

L53	S46 1 x S34 2 x S36		19 %
L54	S47 1 x S22 2 x S36		20 %
L55	S50 1 x S40 2 x S22		24 %
L56	S50 1 x S40 2 x S36		22 %
L57	S50 1 x S41 2 x S22		26 %

- 193 -

5

10

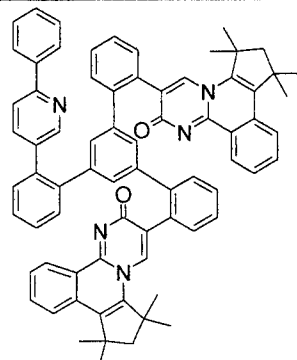
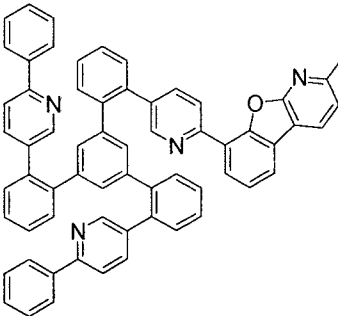
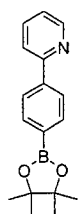
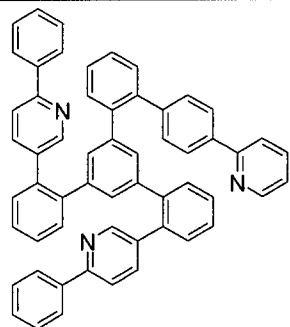
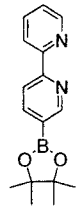
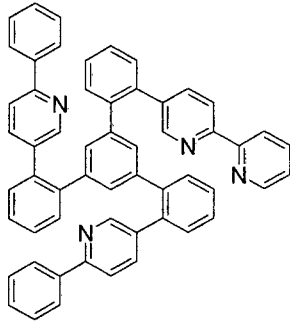
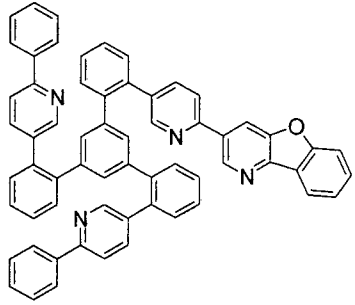
15

20

25

30

35

L58	S50 1 x S22 2 x S43		25 %
L71	S50 1 x S60 2 x S22		28 %
L73	S50  1 x [908350-80-1] 2 x S22		24 %
L75	S50  1 x [562098-24-2] 2 x S22		19 %
L77	S50 1 x S83 2 x S22		17 %

- 194 -

5

10

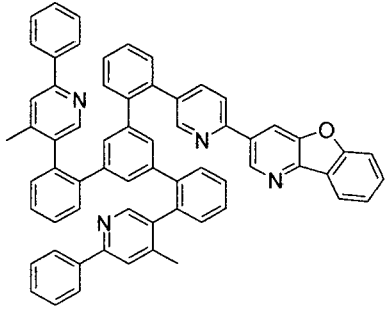
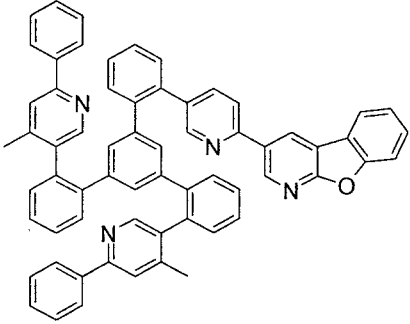
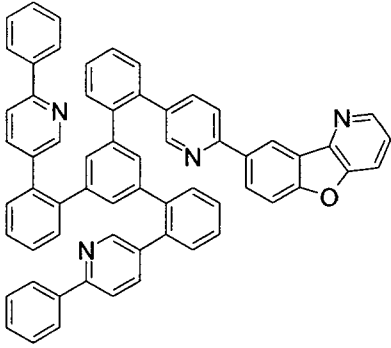
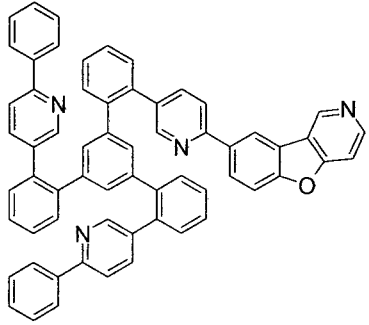
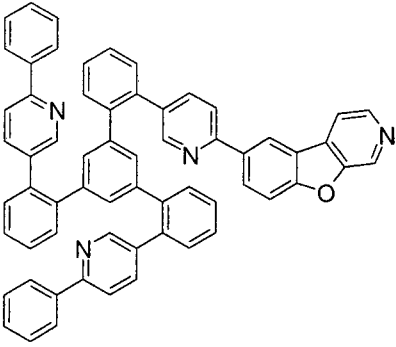
15

20

25

30

35

L78	S50 1 x S83 2 x S34		25 %
L79	S50 1 x S84 2 x S34		27 %
L80	S50 1 x S85 2 x S22		25 %
L81	S50 1 x S86 2 x S22		23 %
L82	S50 1 x S87 2 x S22		26 %

- 195 -

5

10

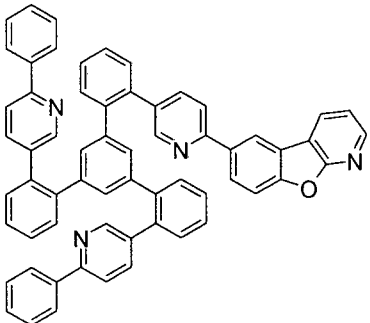
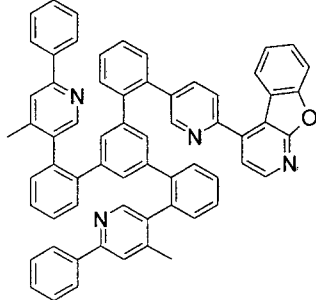
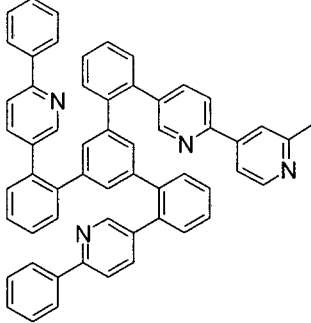
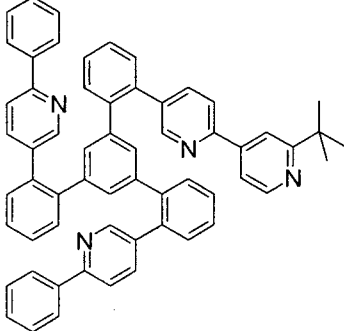
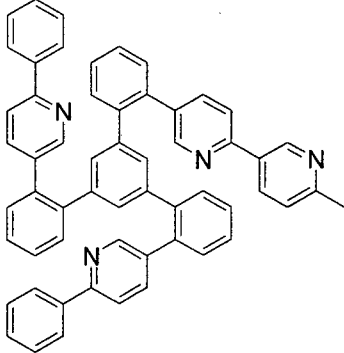
15

20

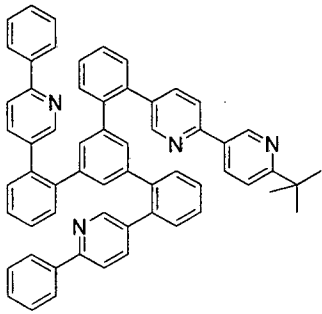
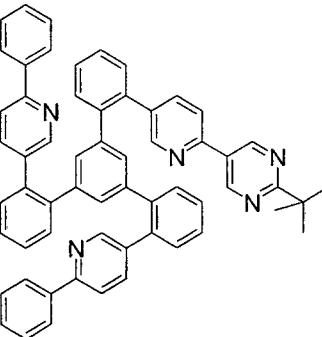
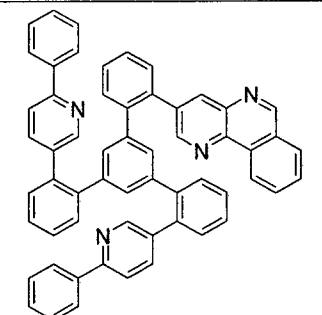
25

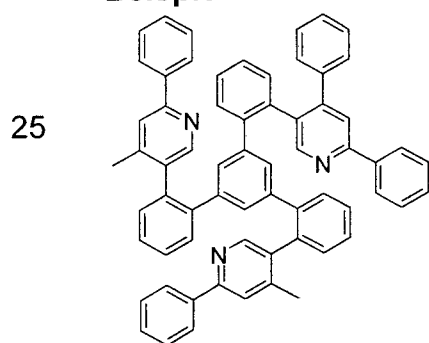
30

35

L83	S50 1 x S88 2 x S22		30 %
L84	S50 1 x S89 2 x S36		22 %
L85	S50 1 x S90 2 x S22		21 %
L86	S50 1 x S91 2 x S22		25 %
L87	S50 1 x S92 2 x S22		25 %

- 196 -

5	L88	S50 1 x S93 2 x S22		27 %
10	L89	S50 1 x S95 2 x S22		24 %
15	L90	S50 1 x S96 2 x S22		26 %
20				

Beispiel L200:

30 Ein Gemisch aus 69.1 g (100 mmol) S501, 42.5 g (110 mmol) S204, 63.7 g (300 mmol) Tri-kaliumphosphat, 1.64 g (4 mmol) SPhos [657408-07-6], 449 mg (2 mmol) Palladium(II)acetat, 700 ml Toluol, 300 ml Dioxan und 500 ml Wasser wird 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die

35 org. Phase abgetrennt, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und

dann über ein vorgeschlammtes Celite-Bett filtriert, welches mit Toluol nachgewaschen wird. Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand wird anschließend zweimal aus Ethylacetat/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 45.5 g (54 mmol), 54 %. Reinheit: ca. 97 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

5

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

10

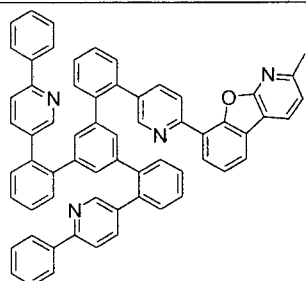
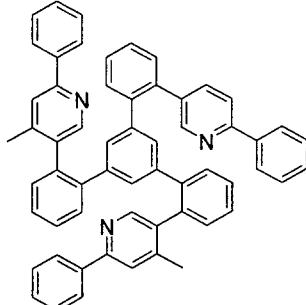
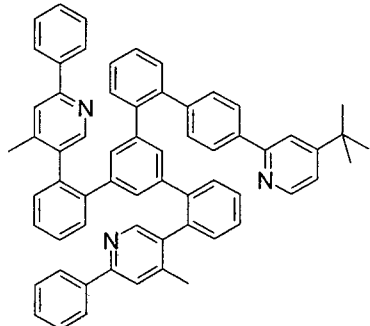
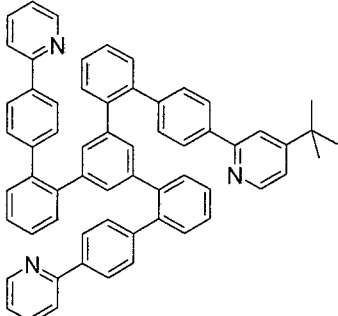
15

20

25

30

35

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
L71	S500 S213		76 %
L201	S501 S200		74 %
L202	S501 S205		70 %
L203	S502 S205		71 %

- 198 -

5

10

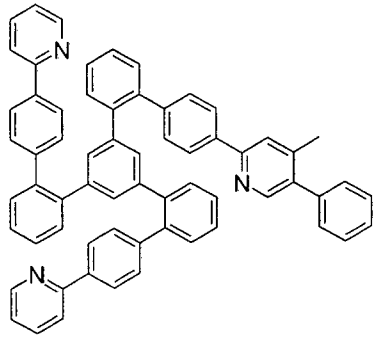
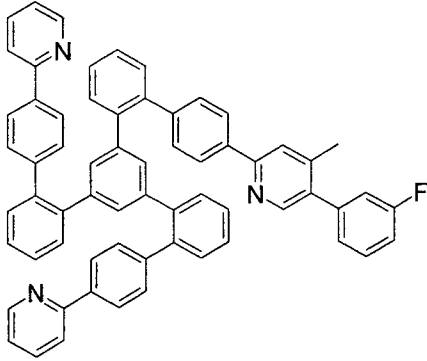
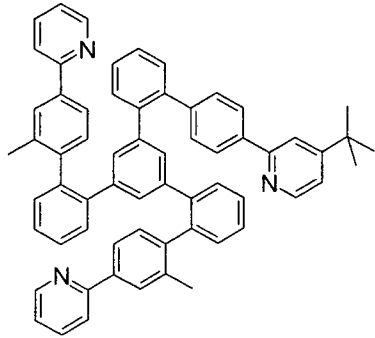
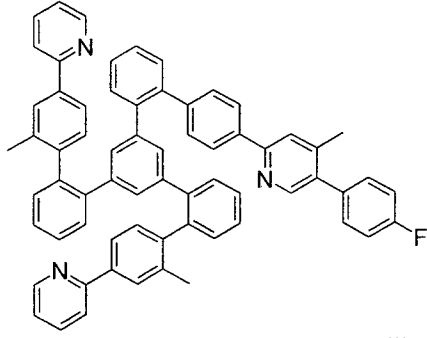
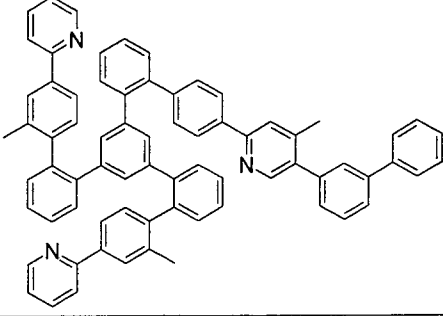
15

20

25

30

35

L204	S502 S206		76 %
L205	S502 S209		77 %
L206	S503 S205		81 %
L207	S503 S208		77 %
L208	S503 S211		68 %

- 199 -

5

10

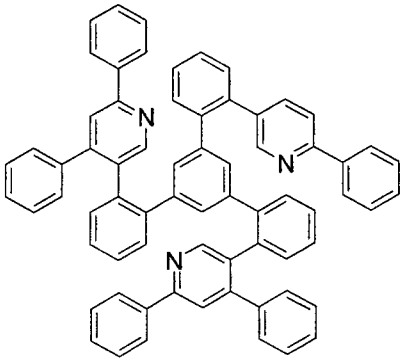
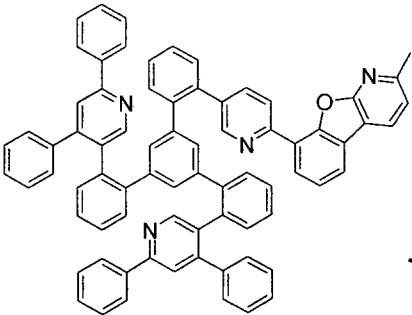
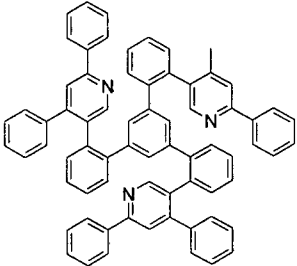
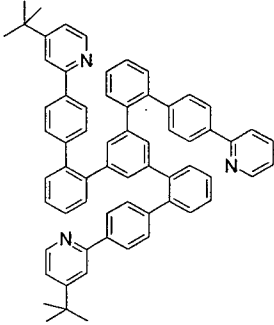
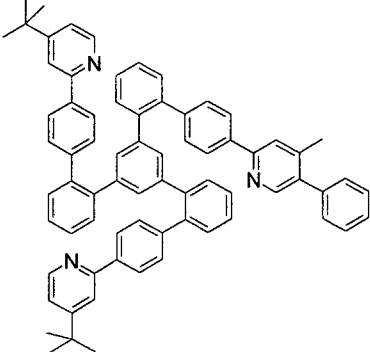
15

20

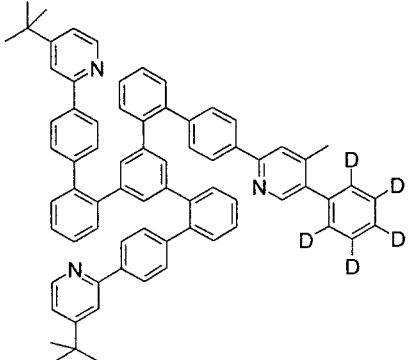
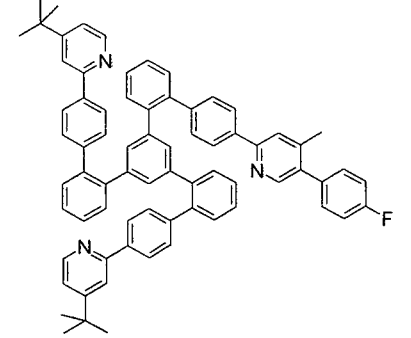
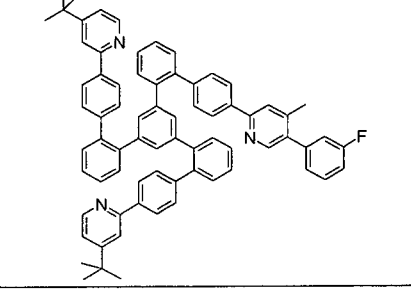
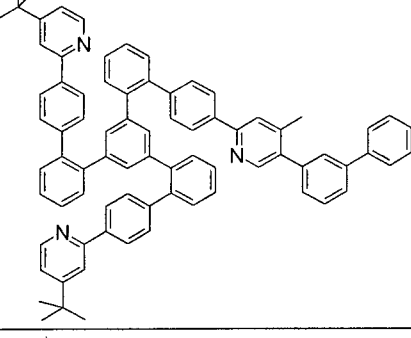
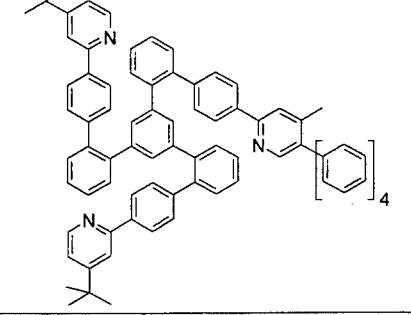
25

30

35

L209	S504 S200		75 %
L210	S504 S213		80 %
L211	S504 S201		69 %
L212	S505 S202		75 %
L213	S505 S206		76 %

- 200 -

5	L214	S505 S207		71 %
10	L215	S505 S208		70 %
15	L216	S505 S209		73 %
20	L217	S505 S211		69 %
25	L218	S505 S212		80 %
30				
35				

- 201 -

5

10

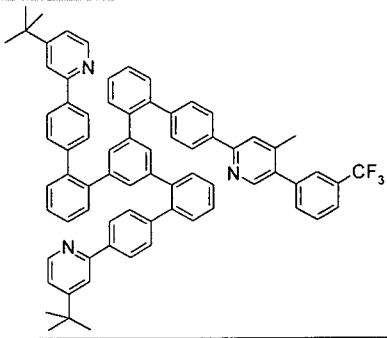
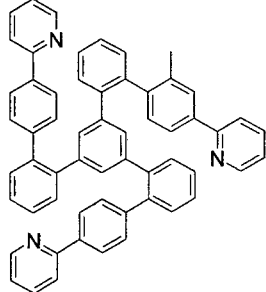
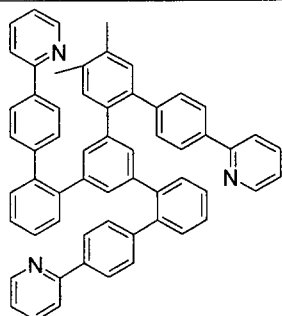
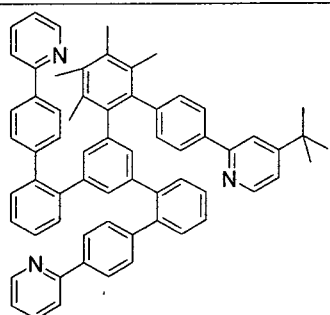
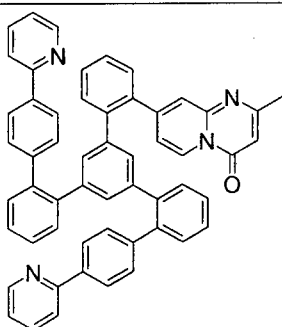
15

20

25

30

35

L219	S505 S210		68 %
L220	S502 S203		70 %
L221	S502 S214		67 %
L222	S502 S215		70 %
L223	S502 S216		63 %

- 202 -

5

10

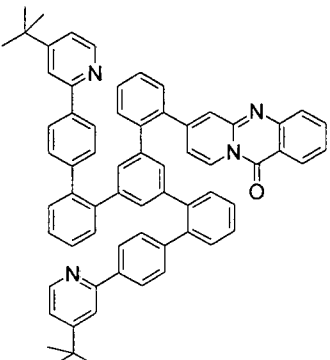
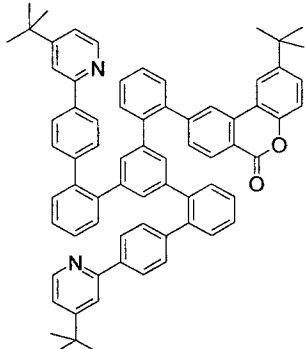
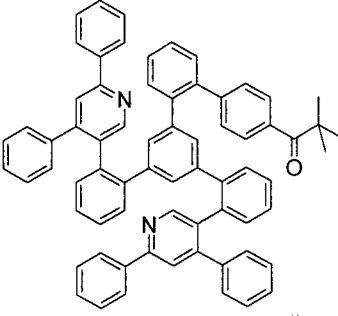
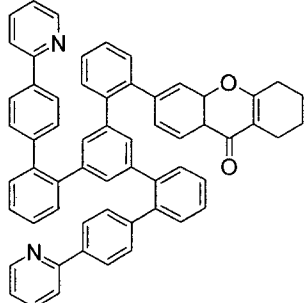
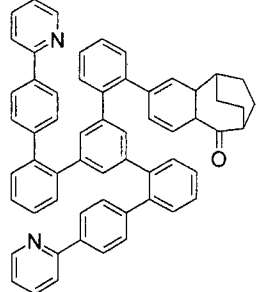
15

20

25

30

35

L224	S505 S217		70 %
L225	S505 S220		68 %
L226	S504 S218		75 %
L227	S502 S219		48 %
L228	S502 S221		66 %

- 203 -

5

10

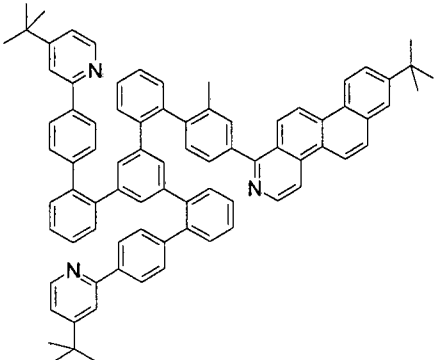
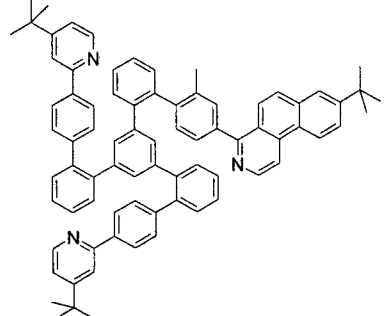
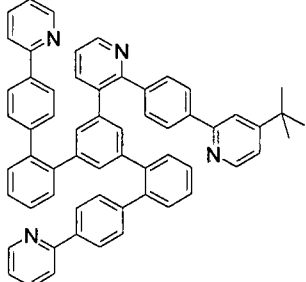
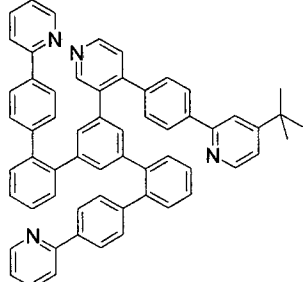
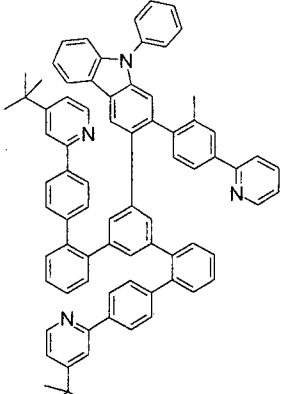
15

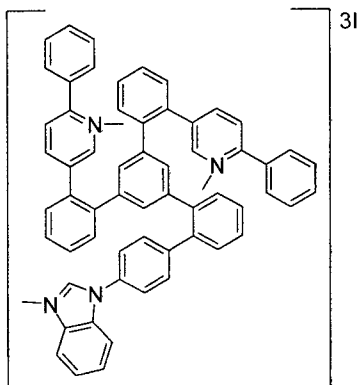
20

25

30

35

L229	S505 S225		57 %
L230	S505 S226		69 %
L231	S502 S222		64 %
L232	S502 S223		67 %
L233	S505 S224		61 %

Beispiel L250:

Eine Lösung von 40.3 g (50 mmol) S610 in 300 ml DCM wird tropfenweise mit 18.8 ml (300 mmol) Methyljodid [74-88-4] versetzt und 24 h im Rührautoklaven auf 60 °C erhitzt. Nach Erkalten zieht man das Lösungsmittel und überschüssiges Methyljodid im Vakuum ab. Die so erhaltene Ligandenvorstufe wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausbeute: 61.5 g (50 mmol), quantitativ. Reinheit: ca. 95 %-ig n. ¹H-NMR.

Analog können die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukte	Produkt	Ausbeute
L251	S611		quant.
L252	S612 15501-33-4	 Dioxan, 140 °C	quant.

- 205 -

5

10

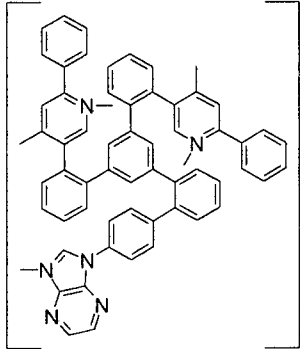
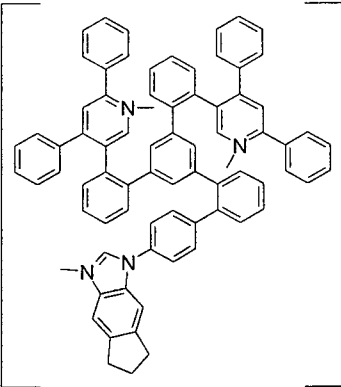
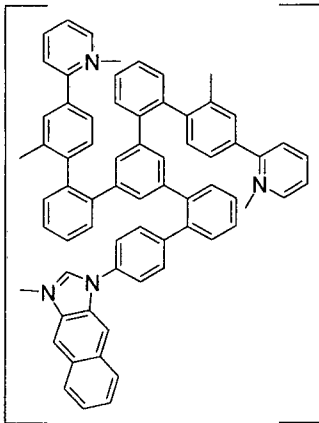
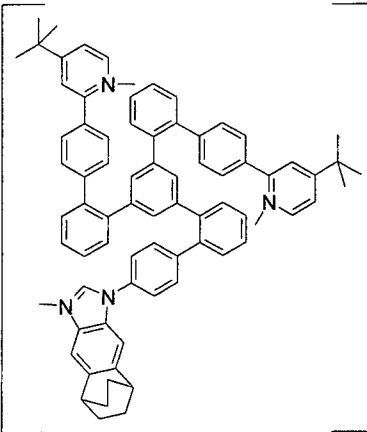
15

20

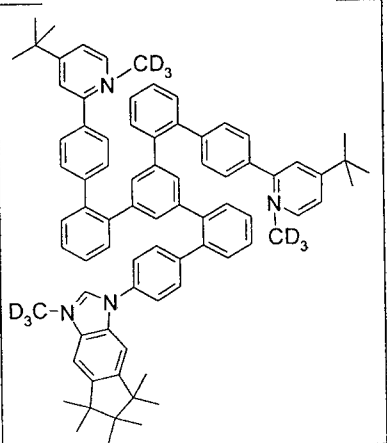
25

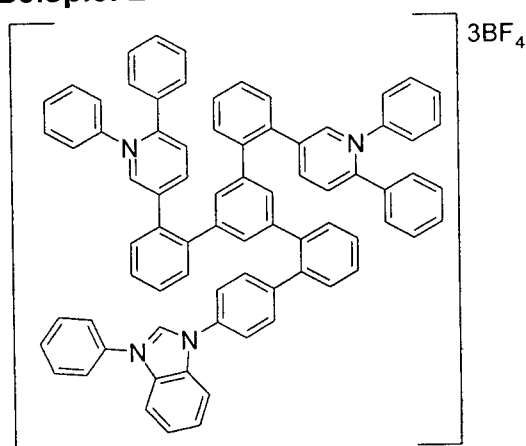
30

35

L253	S613		quant.
L254	S614		quant.
L255	S615		quant.
L256	S616		quant.

- 206 -

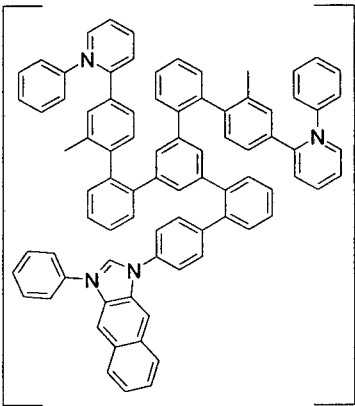
L257	S617 D_3C-I 865-50-9		quant.

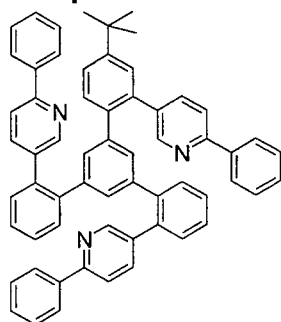
Beispiel L260:

Ein Gemisch von 16.1 g (20 mmol) S610, 23.9 g (65 mmol) Diphenyliodonium-tetrafluoroborat [313-39-3], 363 mg (2 mmol) Kupfer(II)acetat [142-71-2] in 200 ml DMF wird 8 h auf 100 °C erhitzt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel unter Vakuum, nimmt den Rückstand in einem Gemisch aus 100 ml Dichlormethan, 100 ml Aceton und 20 ml Methanol auf, filtriert über ein Kieselgel-Bett, schneidet die Kernfraktion heraus und engt diese zur Trockene ein. Die so erhaltene Liganden-Vorstufe wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausbeute: 22.1 g (17 mmol) 85 %. Reinheit: ca. 90 %-ig n. ^1H -NMR.

- 207 -

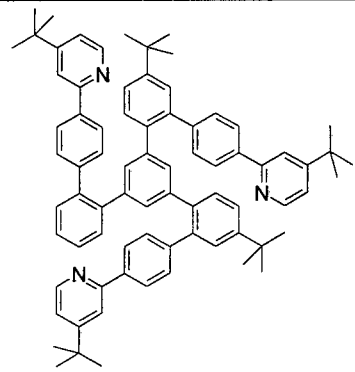
Analog kann die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
L261	S615		89 %

Beispiel L270:

Durchführung wie Bsp. L2. Einsatz von 12.0 g (20 mmol) S660 und 19.7 g (70 mmol) S22, die restlichen Komponenten werden proportional angepasst. Ausbeute: 10.7 g (13 mmol) 65 %. Reinheit: 98 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

Analog kann die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

Bsp.	Edukte	Produkt	Aus- beute
L271	S661 S103		69 %

- 208 -

5

10

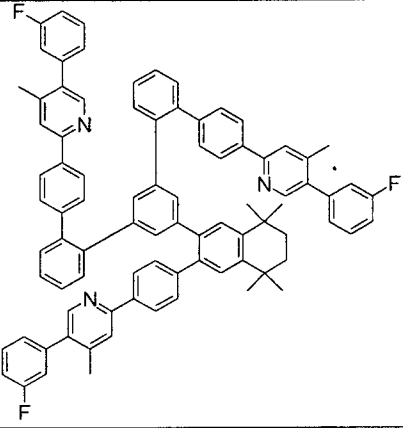
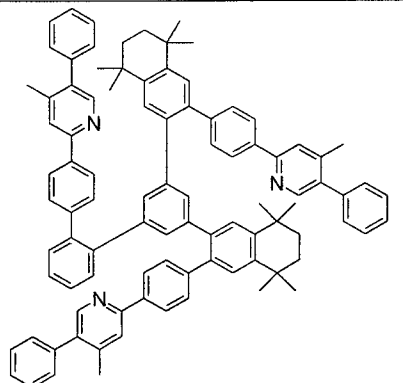
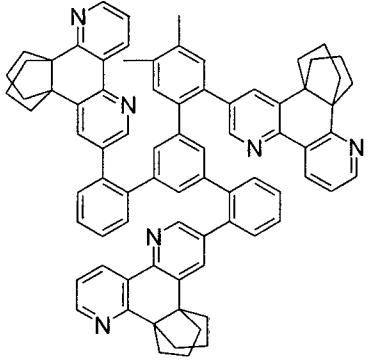
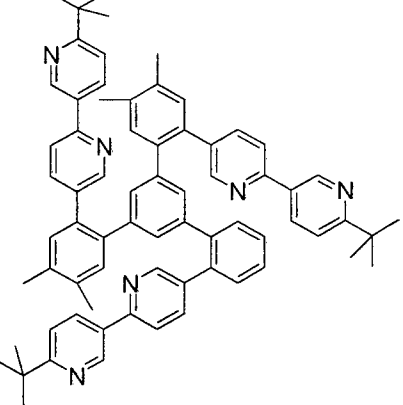
15

20

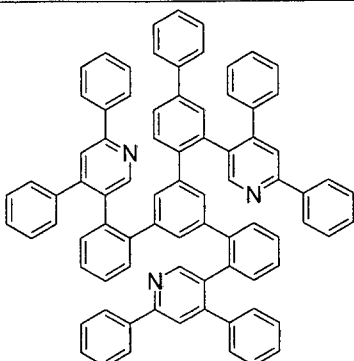
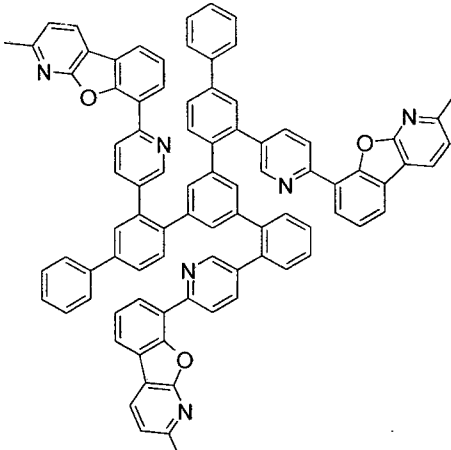
25

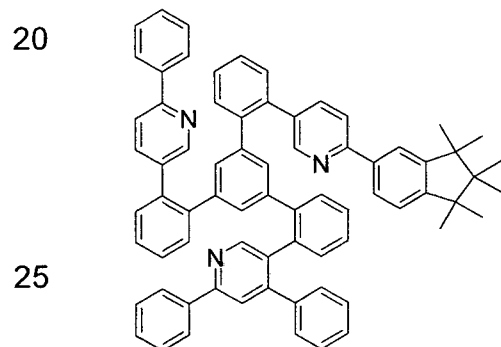
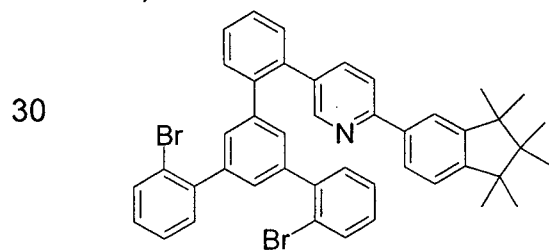
30

35

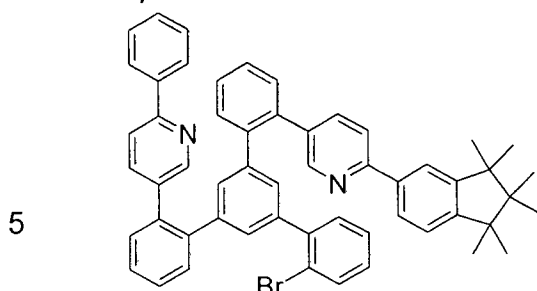
L272	S662 S121		60 %
L273	S663 S118		65 %
L274	S664 S627		70 %
L275	S665 S93		49 %

- 209 -

5	L276	S666 S36		64 %
10	L277	S667 S60		71 %
15				

Beispiel L59:**a) L59-Zwischenstufe1 = L39-Zwischenstufe1**

- 210 -

b) L59-Zwischenstufe2

Ein Gemisch aus 74.2 g (100 mmol) L59-Zwischenstufe1, 28.1 g (100 mmol) 2-Phenyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin, S22, nachfolgend auch Boronester 2 genannt, 31.8 g (300 mmol) Natriumcarbonat, 1.2 g (1 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0), 300 ml Toluol, 100 ml Ethanol und 200 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten trennt man die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum in 300 ml Ethylacetat auf und filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Anschließend wird der Schaum zweimal an Kieselgel (n-Heptan:Ethylacetat 5:1) chromatographiert. Ausbeute: 29.4 g (36 mmol), 36 %. Reinheit: ca. 95 %ig nach ¹H-NMR.

c) L59

Ein Gemisch aus 24.5 g (30 mmol) L59-Zwischenstufe2, 22.5 g (40 mmol) 2,4-Diphenyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridin, S36, nachfolgend auch Boronester 3 genannt, 10.6 g (100 mmol) Natriumcarbonat, 633 mg (0.6 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0), 100 ml Toluol, 70 ml Ethanol und 150 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 24 h fügt man 100 ml 5 Gew.-%ige wässrige Acetylcystein-Lösung zu, rührt weitere 16 h unter Rückfluss, lässt erkalten, trennt die wässrige Phase ab und engt die organische Phase zur Trockene ein. Man nimmt den braunen Schaum in 300 ml Ethylacetat auf und filtriert über ein mit Ethylacetat vorgeschlämmtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen auf 100 ml wird die Lösung unter sehr gutem Rühren in 500 ml Methanol eingetropft, wobei ein beiger Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen,

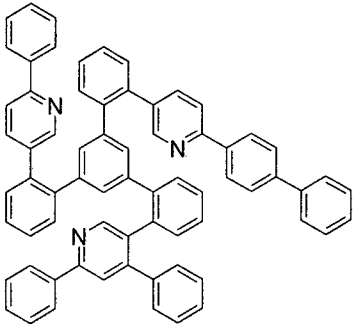
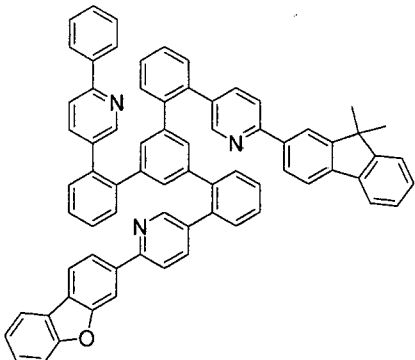
- 211 -

im Vakuum getrocknet. Der Umfällprozess wird erneut wiederholt. Anschließend wird der Schaum zweimal an Kieselgel (n-Heptan:Ethylacetat 3:1) chromatographiert. Ausbeute: 15.4 g (16 mmol), 53 %. Reinheit: ca. 99.0 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

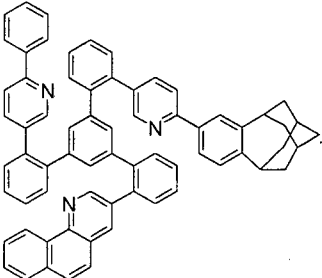
- 5 Verbliebene Nebenkomponenten sind häufig das Disubstitutionsprodukt und/oder das debromierte Disubstitutionsprodukt. Die Reinheit ist ausreichend, um die Liganden in der o-Metallierungsreaktion einzusetzen. Die Liganden können bei Bedarf durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel (n-Heptan oder Cyclohexan oder Toluol in Kombination mit
- 10 Ethylacetat) weiter gereinigt werden. Alternativ können die Liganden aus Ethylacetat gegebenfalls unter Zusatz von MeOH oder EtOH umkristallisiert werden. Liganden mit einer Molmasse kleiner ca. 1000-1200 g/mol können im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar) Kugelrohr-sublimiert werden.

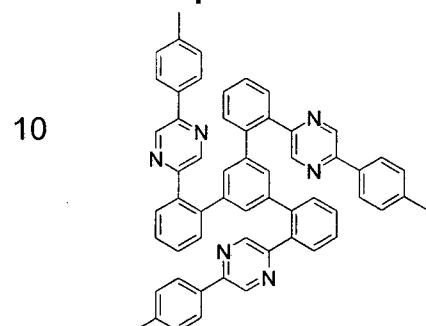
15

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Bromid Boronsäure / ester 1, 2 und 3	Produkt	Aus- beute
20 25 L60	S50 S22 S24 S36		11 %
30 35 L61	S50 S22 S26 S27		10 %

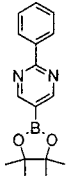
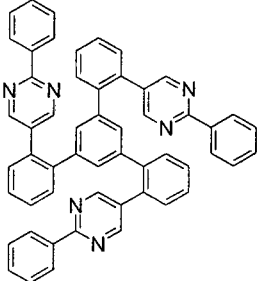
- 212 -

5	L62	S50 S22 S33 S40		13 %

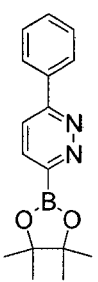
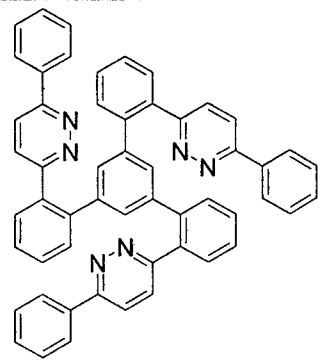
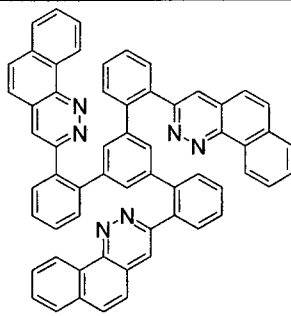
Beispiel L65:

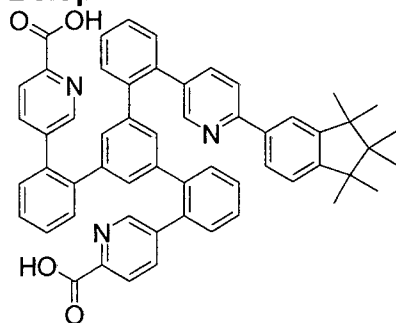
- 15
- 20
- 25
- Durchführung analog Beispiel L1, wobei S21 durch 103.7 g (350 mmol) 2-(4-Methylphenyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrazin [1402172-34-2] ersetzt wird. Reinigung: Man nimmt den braunen Schaum nach Einengen der organischen Phase aus der Suzuki-Kupplung in 300 ml eines Gemischs aus Dichlormethan:Ethylacetat (8:1, vv) auf und filtriert über ein mit Dichlormethan:Ethylacetat (8:1, vv) vorgeschlammtes Kieselgelbett (Durchmesser 15 cm, Länge 20 cm), um braune Anteile zu entfernen. Nach Einengen wird der verbliebene Schaum dreimal aus 600 ml Ethylacetat umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar, T = 290 °C) Kugelrohr-sublimiert. Ausbeute: 38.9 g (48 mmol), 48 %. Reinheit: ca. 99.5 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

30	Bsp.	Bromid / Boron- säure bzw. ester	Produkt	Aus- beute
35	L66	S50  [1264510-78-2]		53 %

- 213 -

L67	S50  [1258867-70-7]		46 %
L110	S50 S61		63 %

Beispiel L68:**a) L68 Zwischenstufe 1 = L39-Zwischenstufe1**

Darstellung siehe L39.

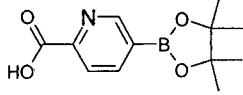
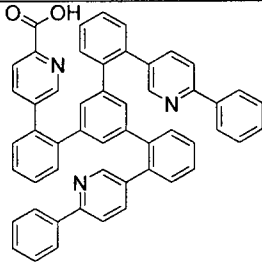
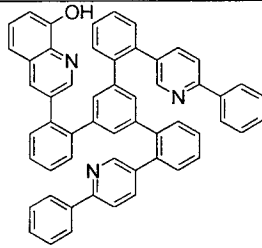
b) L68:

Ein Gemisch aus 22.3 g (30 mmol) L68-Zwischenstufe1, 22.5 g (80 mmol) 5-Borono-2-pyridincarbonsäure [913836-11-0], nachfolgend auch Boron-ester 2 genannt, 63.6 g (600 mmol) Natriumcarbonat, 3.5 g (3 mmol) Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0), 600 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 400 ml Wasser wird unter sehr gutem Rühren 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten stellt man vorsichtig durch Zugabe von 10 N Salzsäure neutral, trennt die wässrige Phase ab, reextrahiert diese mit 200 ml Ethylacetat, filtriert die vereinigten organischen Phasen über Celite ab und engt dann zur Trockene ein. Man kristallisiert den Rückstand dreimal aus

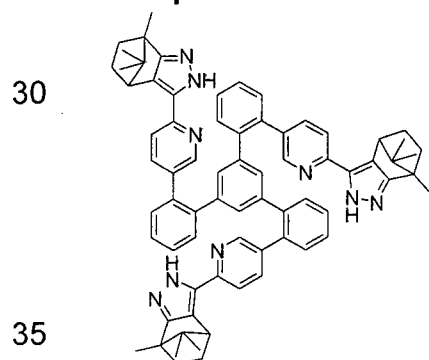
- 214 -

DMF unter Zusatz von Ethanol und dann zweimal aus Acetonitril um.
 Ausbeute: 10.7 g (13 mmol), 43 %. Reinheit: ca. 99.0 % ig n. $^1\text{H-NMR}$.
 Verbliebene Nebenkomponenten sind häufig das Disubstitutionsprodukt
 und/oder das debromierte Disubstitutionsprodukt. Die Reinheit ist aus-
 reichend, um die Liganden in der o-Metallierungsreaktion einzusetzen. Die
 5 Liganden können bei Bedarf durch wiederholte Chromatographie an
 Kieselgel (n-Heptan oder Cyclohexan oder Toluol in Kombination mit
 Ethylacetat) weiter gereinigt werden. Alternativ können die Liganden aus
 Ethylacetat gegebenenfalls unter Zusatz von MeOH oder EtOH umkristalli-
 siert werden. Liganden mit einer Molmasse kleiner ca. 1000-1200 g/mol
 10 können im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar) Kugelrohr-sublimiert werden.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Bromid Boronsäure / ester 1 und 2	Produkt	Aus- beute
15 L69	S50  1 x [913836-11-0] 2 x S22		26 %
20 L70	S50 1 x S56 2 x S22		21 %

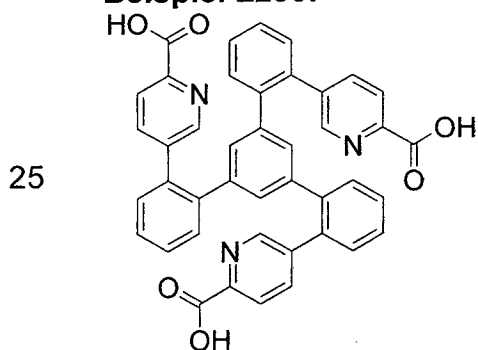
Beispiel L280:



- 215 -

Eine gut gerührte, auf 0 °C gekühlte Suspension von 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid in 200 ml THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 15.2 g (100 mmol) (1R)-(+)-Campfer [464-49-3] in 100 ml THF versetzt (Achtung: Wasserstoffentwicklung). Nach 15 min. nachrühren bei 0 °C und 30 min. bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 21.4 g (30 mmol) L124
5 versetzt und dann 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird durch vorsichtige Zugabe von 5 Gew.-%iger Salzsäure bis pH = 8 gequenscht. Man erweitert mit 300 ml Wasser und 300 ml Ethylacetat, trennt die org. Phase ab, extrahiert die wässrige dreimal mit je 200 ml Ethylacetat, vereinigt die org. Phasen, wäscht diese zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit
10 300 ml ges. Natriumchloridlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Das nach Entfernen des Ethylacetats erhaltene gelbe Öl wird in 200 ml Ethanol gelöst, tropfenweise unter Rühren mit 21.0 ml (150 mmol) Hydrazinhydrat versetzt und dann 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in
15 500 ml Ethylacetat gelöst, zweimal mit 300 ml Wasser und einmal mit 300 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird zweimal aus Acetonitril/Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 14.6 g (13.8 mmol), 46 %. Reinheit: ca. 97.0 %ig nach ¹H-NMR.

20

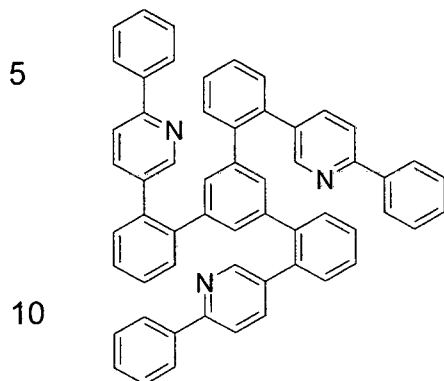
Beispiel L290:

Ein Gemisch aus 71.2 g (100 mmol) L124, 22.4 g (400 mmol) KOH, 400 ml Ethanol und 100 ml Wasser wird 8 h unter Rückfluss erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum, versetzt mit 300 ml Wasser und säuert mit Essigsäure auf pH 5-6 an. Man extrahiert fünfmal mit je 200 ml Dichlormethan und trocknet die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat.
35 Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird ohne

- 216 -

weitere Reinigung umgesetzt. Ausbeute: 63.6 g (95 mmol), 92 %. Reinheit: ca. 95.0 %ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Beispiel L2: Darstellung durch Cyclotrimerisierung von Alkinen



Eine Lösung von 25.5 g (100 mmol) S680 in 200 ml Dioxan wird mit 1.8 g (10 mmol) Dicarbonyl-cyclopentadienylcobalt [12078-25-0] versetzt und drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, und filtriert über ein vorgeschlammtes Kieselgel-Bett. Nach Einengen wird der verbliebene Schaum aus 200 mL Ethylacetat unter Zusatz von 100 mL Methanol in der Siedehitze und dann ein zweites Mal aus 400 mL reinem Ethylacetat umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum (p ca. 10^{-5} mbar, T 280 °C) Kugelrohr-sublimiert. Ausbeute: 20.7 g (27 mmol), 81 %. Reinheit: ca. 99.5 % ig n. $^1\text{H-NMR}$. Analog kann L111 aus S681 dargestellt werden, Ausbeute: 77 %.

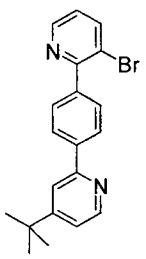
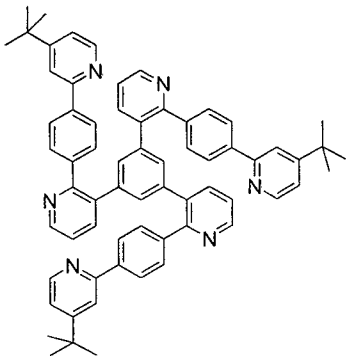
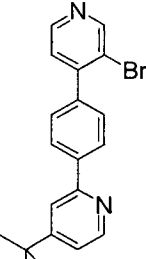
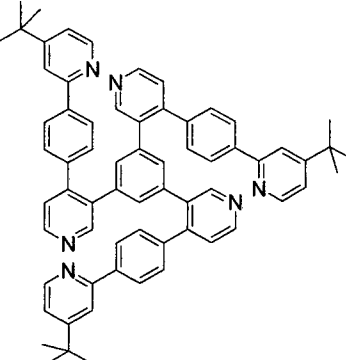
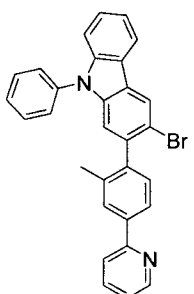
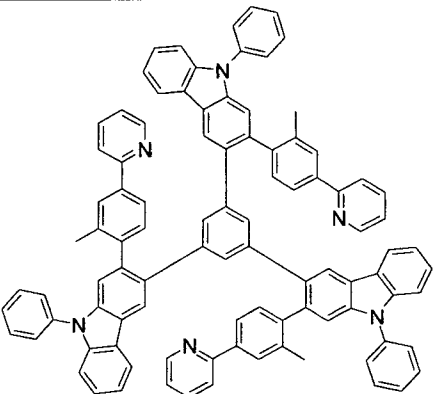
Beispiel L2: Darstellung aus 2,2',2''-(1,3,5-Benzenetriyl)tris [4,4,5,5-tetramethyl- 1,3,2-dioxaborolan

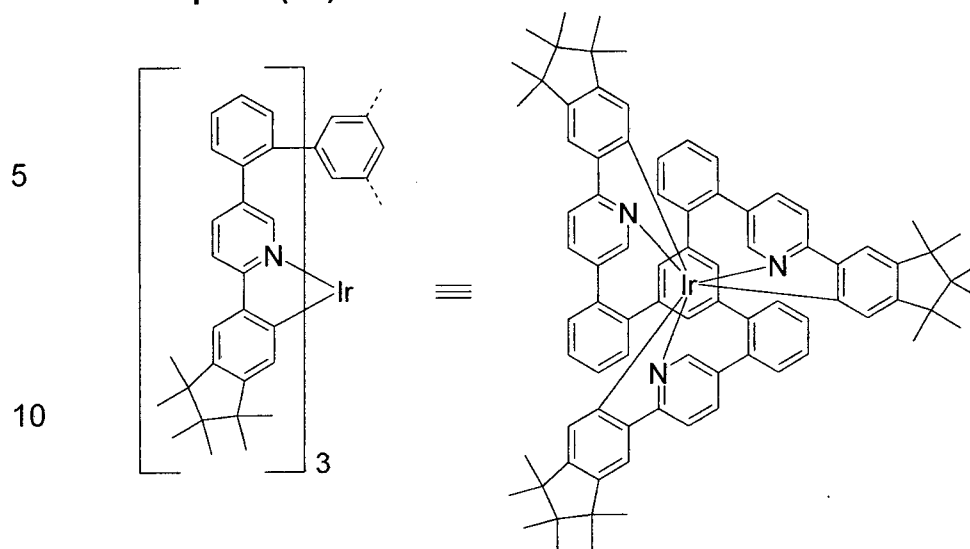
Durchführung wie Bsp. L2, Variante B. Einsatz von 45.6 g (100 mmol) 2,2', 2''-(1,3,5-Benzenetriyl)tris[4,4,5,5-tetramethyl- 1,3,2-dioxaborolan [365564-05-2] und 96.2 g (310 mmol) S200, die restlichen Komponenten werden proportional angepasst. Ausbeute: 52.1 g (68 mmol) 68 %. Reinheit: 98 %-ig n. $^1\text{H-NMR}$.

35

- 217 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

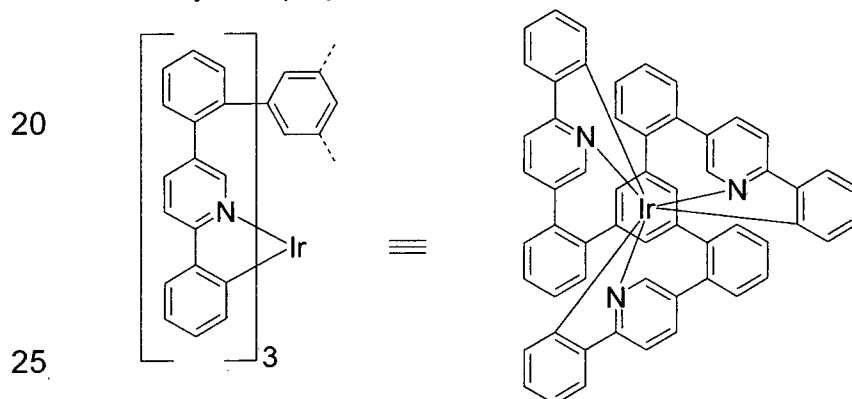
Bsp.	Boronester Bromid	Produkt	Aus- beute
L300	365564-05-2  S222		41 %
L301	365564-05-2  S223		62 %
L302	365564-05-2  S224		60 %

C: Synthese der Metallkomplexe – Teil1:**Beispiel Ir(L1):****Variante A:**

- 15 Ein Gemisch aus 11.39 g (10 mmol) des Liganden L1, 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 120 g Hydrochinon [123-31-9] werden in einem 500 mL Zweihalsrundkolben mit einem glasum-
- 20 mantelten Magnetkern vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider (für Medien geringerer Dichte als Wasser) und einem Luftkühler mit Argonüberlagerung versehen. Der Kolben wird in einer Metall-
- 25 heizschale platziert. Die Apparatur wird über die Argonüberlagerung von oben her 15 min. mit Argon gespült, wobei man das Argon aus dem Seitenhals des Zweihalskolbens ausströmen lässt. Über den Seitenhals des Zweihalskolbens führt man ein glasummanteltes Pt-100 Thermo-
- 30 element in den Kolben ein und platziert das Ende kurz oberhalb des Magnetrührkerns. Dann wird die Apparatur mit mehreren lockeren Wicklungen von Haushaltsaluminiumfolie thermisch isoliert, wobei die Isolation bis zur Mitte des Steigrohres des Wasserabscheiders geführt wird. Dann wird die Apparatur schnell mit einem Laborheizrührwerk auf
- 35 250 – 260 °C, gemessen am Pt-100 Thermofühler, der in die aufgeschmolzene, gerührte Reaktionsmischung eintaucht, erhitzt. Während der nächsten 1.5 h wird das Reaktionsgemisch bei 250 – 260 °C gehalten, wobei wenig Kondensat abdestilliert und sich im Wasserabscheider sammelt. Nach Erkalten wird der Schmelzkuchen mechanisch zerkleinert und mit 500 ml Methanol ausgekocht. Die so erhaltene beige Suspension

- 219 -

wird über eine Umkehrfritte filtriert, der beige Feststoff wird einmal mit 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: quantitativ. Der so erhaltene Feststoff wird in 200 ml Dichlormethan gelöst und über ca. 1 kg mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten, am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zugetropft wird. Nach Absaugen, Waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung des orangefarbenen Produkts durch fünfmalige kontinuierliche Heißextraktion mit Toluol/Acetonitril 3:1 (vv) und zweimalige Heißextraktion mit Ethylacetat (Vorlagemenge jeweils ca. 150 ml, Extraktionshülse: standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum bei 330 °C getempert. Ausbeute: 11.15 g (8.4 mmol), 84 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Beispiel Ir(L2):**Variante B:**

Durchführung analog Ir(L1). Rohausbeute: quantitativ. Der so erhaltene Feststoff wird in 1500 ml Dichlormethan gelöst und über ca. 1 kg mit Dichlormethan vorgeschlämmtes Kieselgel (Säulendurchmesser ca. 18 cm) unter Luft- und Lichtausschluss filtriert, wobei dunkle Anteile am Start liegen bleiben. Die Kernfraktion wird herausgeschnitten, am Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, wobei gleichzeitig kontinuierlich MeOH bis zur Kristallisation zugetropft wird. Nach Absaugen, waschen mit wenig MeOH und Trocknen im Vakuum erfolgt die weitere Reinigung

- 220 -

des gelben Produkts durch dreimalige kontinuierliche Heißextraktion mit Toluol:Acetonitril (3:1, vv) und fünfmalige Heißextraktion mit Toluol (Vorlagemenge jeweils ca. 150 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhlett-hlsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum bei p ca. 10⁻⁵ mbar und T ca. 380 °C zweimal fraktioniert sublimiert. Ausbeute: 7.74 g (8.1 mmol), 81 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Variante C:

Durchführung analog Ir(L2) Variante B, jedoch werden statt 120 g Hydrochinon 300 ml Diethylenglykol [111-46-6] verwendet und es wird 16 h bei 225 °C gerührt. Nach Erkalten auf 70 °C wird mit 300 ml Ethanol verdünnt, der Feststoff wird abgesaugt (P3), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante B beschrieben. Ausbeute: 7.35 g (7.7 mmol), 77 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Variante C*:

Durchführung analog Ir(L2) Variante B, jedoch werden statt 120 g Hydrochinon 300 ml Ethylenglykol [107-21-1] verwendet, und es wird 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten auf 70 °C wird mit 300 ml Ethanol verdünnt, der Feststoff wird abgesaugt (P3), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante B beschrieben. Ausbeute: 7.54 g (7.9 mmol), 79 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Variante D:

Durchführung analog Ir(L2) Variante B, jedoch werden statt 4.90 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] 3.53 g (10 mmol) Iridium(III)chlorid x n H₂O (n ca. 3) und statt 120 g Hydrochinon 300 ml Diethylenglykol [111-46-6] verwendet, und es wird 16 h bei 225 °C gerührt. Nach Erkalten auf 70 °C wird mit 300 ml Ethanol verdünnt, der Feststoff wird abgesaugt (P3), dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante B beschrieben. Ausbeute: 5.64 g (5.9 mmol), 59 %. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Variante E: Tris-Carben-Komplexe

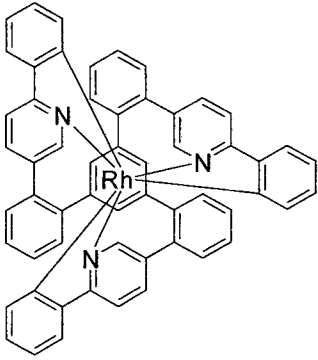
Eine Suspension von 20 mmol des Carben-Liganden und 60 mmol Ag_2O in 300 ml Dioxan wird 12 h bei 30 °C gerührt. Dann gibt man 10 mmol $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ [12112-67-3] zu und erhitzt 8 h unter Rückfluss. Man saugt noch heiß vom Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit je 50 ml heißem Dioxan, vereinigt die Filtrate und engt diese im Vakuum zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird an basischem Aluminiumoxid mit Ethylacetat / Cyclohexan bzw. Toluol zweimal chromatographiert. Die weitere Reinigung des Produkts erfolgt durch fünfmalige kontinuierliche Heißextraktion mit Acetonitril und zweimalige Heißextraktion mit Ethylacetat/Methanol (Vorlagemenge jeweils ca. 200 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum sublimiert bzw. getempert. Reinheit: > 99.8 % nach HPLC.

Variante F: Komplexe mit gemischtem Koordinationssatz Phenyl-Pyridine und Carbene

Durchführung analog Variante A, jedoch wird der Reaktionsmischung 2.5 g (20 mmol) 4-Dimethylaminopyridin [112258-3] und 2.3 g (10 mmol) Silber(I)oxid [20667-12-3] zugesetzt,

Die Metallkomplexe fallen üblicherweise als 1:1 Mischung der Λ - und Δ -Isomere / Enantiomere an. Im Folgenden aufgeführte Abbildungen von Komplexen zeigen üblicherweise nur ein Isomer. Werden Liganden mit drei verschiedenen Teilliganden eingesetzt, bzw. werden chirale Liganden als Racemat eingesetzt, fallen die abgeleiteten Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an. Diese können durch fraktionierte Kristallisation oder chromatographisch getrennt werden. Werden chirale Liganden enantiomerenrein eingesetzt, fallen die abgeleiteten Metallkomplexe als Diastereomerenmischung an, deren Trennung durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie zu reinen Enantiomeren führt.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

	Bsp.	Ligand Metall- Synthon*	Produkt	Variante Reaktionszeit* Reaktionstemperatur* Extraktionsmittel*	Ausbeute
5	Rh(L2)	L2 Rh(acac) ₃ 14284- 92-5	Rh(L2)	 B	56 %
10					
15	Ir(L3)	L3	Ir(L3)	A C	76 % 78 %
20	Ru(L3)	L3 RuCl ₃ * 3H ₂ O 13815- 94-6	Ru(L3)	B	48 %
25	Ir(L4)	L4	Ir(L4)	A C	72 % 69 %
	Ir(L5)	L5	Ir(L5)	A	64 %
	Ir(L6)	L6	Ir(L6)	A	71 %
	Ir(L7)	L7	Ir(L7)	A	70 %
	Ir(L8)	L8	Ir(L8)	A	63 %
	Ir(L9)	L9	Ir(L9)	A	69 %
	Ir(L10)	L10	Ir(L10)	A D	77 % 51 %
30	Ir(L11)	L11	Ir(L11)	A	74 %
	Ir(L12)	L12	Ir(L12)	A	69 %
	Ir(L13)	L13	Ir(L13)	A	75 %
	Ir(L14)	L14	Ir(L14)	B o-Xylol	80 %
35	Ir(L15)	L15	Ir(L15)	A	78 %

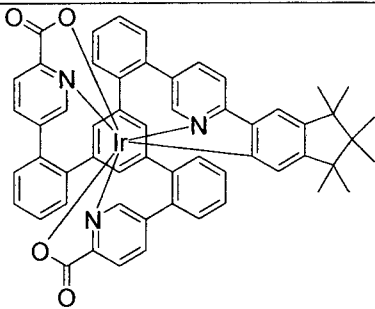
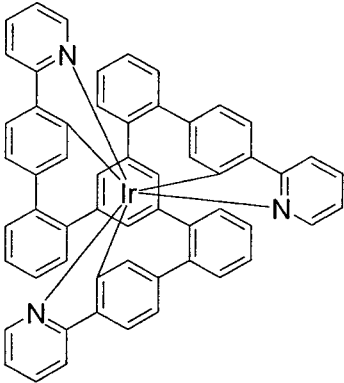
- 223 -

5	Ir(L16)	L16	Ir(L16)	A	74 %
	Ir(L17)	L17	Ir(L17)	A	77 %
	Ir(L18)	L18	Ir(L18)	A	54 %
	Ir(L19)	L19	Ir(L19)	B 12 h o-Xylol	67 %
	Ir(L20)	L20	Ir(L20)	B 10 h 260 °C	51 %
10	Ir(L21)	L21	Ir(L21)	B 16 h o-Xylol	59 %
	Ir(L22)	L22	Ir(L22)	B 16 h	62 %
	Ir(L23)	L23	Ir(L23)	B 16 h 270 °C	54 %
15	Ir(L24)	L24	Ir(L24)	A	67 %
	Ir(L25)	L25	Ir(L25)	A	69 %
	Ir(L26)	L26	Ir(L26)	A	73 %
	Ir(L27)	L27	Ir(L27)	B	64 %
	Ir(L28)	L28	Ir(L28)	B	76 %
20	Ir(L29)	L29	Ir(L29)	A	71 %
	Ir(L30)	L30	Ir(L30)	A	51 %
	Ir(L31)	L31	Ir(L31)	A	55 %
	Ir(L32)	L32	Ir(L32)	A C	70 % 71 %
	Ir(L33)	L33	Ir(L33)	A	38 %
25	Ir(L34)	L34	Ir(L34)	B	42 %
	Ir(L35)	L35	Ir(L35)	B	68 %
	Ir(L36)	L36	Ir(L36)	B	65 %
	Ir(L37)	L37	Ir(L37)	B	70 %
	Ir(L38)	L38	Ir(L38)	B	66 %
30	Ir(L39)	L39	Ir(L39)	A	61 %
	Ir(L40)	L40	Ir(L40)	A	58 %

- 224 -

5	Ir(L41)	L41	Ir(L41)	B	69 %
	Ir(L42)	L42	Ir(L42)	B	64 %
	Ir(L43)	L43	Ir(L43)	B	64 %
	Ir(L44)	L44	Ir(L44)	B	59 %
	Ir(L45)	L45	Ir(L45)	B	66 %
10	Ir(L46)	L46	Ir(L46)	B D	70 % 56 %
	Ir(L47)	L47	Ir(L47)	B Cyclohexan : Toluol (1:1, vv)	59 %
	Ir(L48)	L48	Ir(L48)	B	61 %
	Ir(L49)	L49	Ir(L49)	B	64 %
	Ir(L50)	L50	Ir(L50)	B	67 %
15	Ir(L51)	L51	Ir(L51)	B	69 %
	Rh(L51)	L51 Rh(acac) ₃ 14284- 92-5	Rh(L51)	B	60 %
	Ir(L52)	L52	Ir(L52)	B Cyclohexan : Toluol (1:1, vv)	60 %
	Ir(L53)	L53	Ir(L53)	B Cyclohexan : Toluol (1:1, vv)	59 %
	Ir(L54)	L54	Ir(L54)	B	66 %
20	Ir(L55)	L55	Ir(L55)	B	67 %
	Ir(L56)	L56	Ir(L56)	B	70 %
	Ir(L57)	L57	Ir(L57)	B	65 %
	Ir(L58)	L58	Ir(L58)	B	53 %
	Ir(L59)	L59	Ir(L59)	B Cyclohexan : Toluol (1:1, vv) Diastereomerengemisch	60 %
30	Ir(L60)	L60	Ir(L60)	B Disatereomerengemisch	62 %
	Ir(L61)	L61	Ir(L61)	B Cyclohexan : Toluol (1:1, vv) Diastereomerengemisch	65 %
	Ir(L62)	L62	Ir(L62)	B	58 %

- 225 -

			Diastereomerengemisch		
	Ir(L63)	L63	Ir(L63)	B	68 %
	Ir(L64)	L64	Ir(L64)	B	44 %
	Ir(L65)	L65	Ir(L65)	B	39 %
	Ir(L66)	L66	Ir(L66)	B	43 %
5	Ir(L67)	L67	Ir(L67)	B	40 %
10	Ir(L68)	L68	Ir(L68)	 C	67 %
	Ir(L69)	L69	Ir(L69)	C	70 %
15	Ir(L70)	L70	Ir(L70)	C	65 %
	Ir(L71)	L71	Ir(L71)	B	74 %
20	Rh(L71)	L71 Rh(acac) ₃ 14284- 92-5	Rh(L71)	B	70 %
25	Ir(L72)	L72	Ir(L72)	 B	74 %
30	Ir(L72)	L72	Ir(L72)	C*	68 %

35

5

10

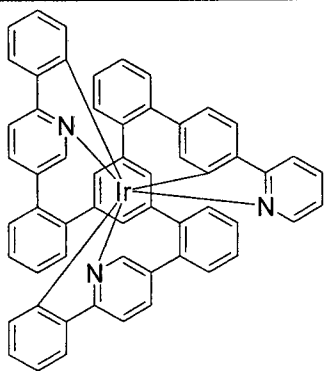
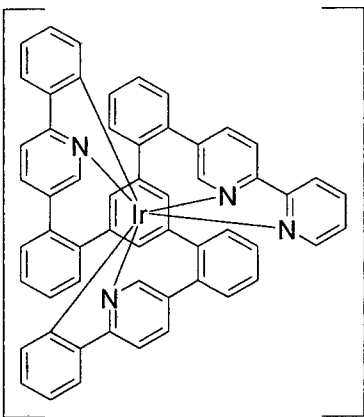
15

20

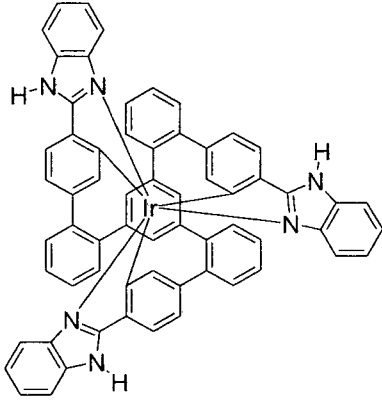
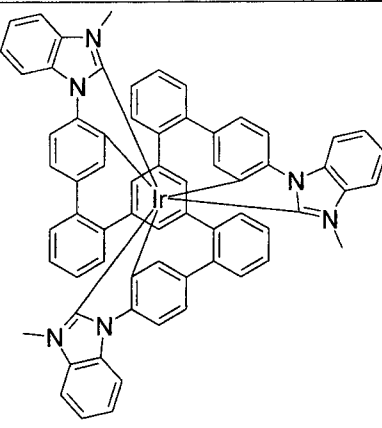
25

30

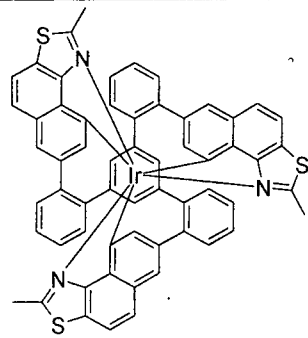
35

Ir(L73)	L73	Ir(L73)	 B	58 %
Ir(L75)	L75	Ir(L75)	 D Zusatz von 30 mmol 2,6-Dimethylpyridin Reinigung durch Umkristallisation aus DMF / Acetonitril	34 %
Ir(L77)	L77	Ir(L77)	B	70 %
Ir(L78)	L78	Ir(L78)	B	58 %
Ir(L79)	L79	Ir(L79)	B	61 %
Ir(L80)	L80	Ir(L80)	B	65 %
Ir(L81)	L81	Ir(L81)	B	67 %
Ir(L82)	L82	Ir(L82)	B	71 %
Ir(L83)	L83	Ir(L83)	B	65 %
Ir(L84)	L84	Ir(L84)	B	66 %
Ir(L85)	L85	Ir(L85)	B	58 %
Ir(L86)	L86	Ir(L86)	B	57 %
Ir(L87)	L87	Ir(L87)	B	61 %
Ir(L88)	L88	Ir(L88)	B	58 %

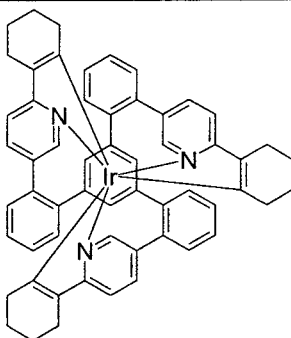
- 227 -

	Ir(L89)	L89	Ir(L89)	B	58 %
	Ir(L90)	L90	Ir(L90)	B	50 %
	Ir(L95)	L95	Ir(L95)	B	55 %
	Ir(L96)	L96	Ir(L96)	B	72 %
5	Ir(L97)	L97	Ir(L97)	 B Ethylacetat	30 %
10					
15	Ir(L98)	L98	Ir(L98)	B Mesitylen	66 %
	Ir(L99)	L99	Ir(L99)	B	51 %
	Ir(L100)	L100	Ir(L100)	B	40 %
	Ir(L101)	L101	Ir(L101)	B	48 %
20	Ir(L102)	L102	Ir(L102)	B	63 %
	Ir(L103)	L103	Ir(L103)	B	31 %
	Ir(L104)	L104	Ir(L104)	A	34 %
	Ir(L105)	L105	Ir(L105)	B	54 %
	Ir(L106)	L106	Ir(L106)	B	67 %
25	Ir(L107)	L107	Ir(L107)	 E	39 %
30					
35	Ir(L108)	L108	Ir(L108)	E	33 %

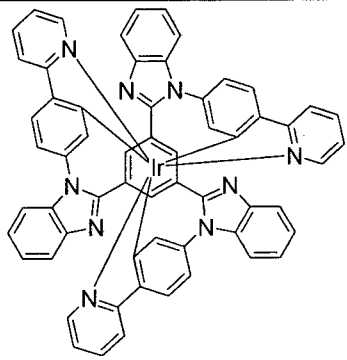
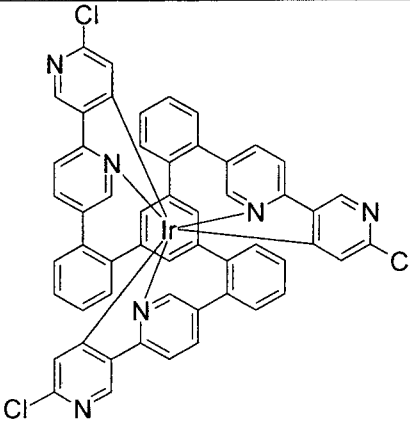
- 228 -

5	Ir(L109)	L109	Ir(L109)	E	27 %
	Ir(L110)	L110	Ir(L110)	B	56 %
	Ir(L111)	L111	Ir(L111)	B	85 %
	Rh(L111)	L111 Rh(acac) ₃ 14284-92-5	Rh(L111)	B	71 %
	Ru(L111)	L111 RuCl ₃ * 3H ₂ O 13815-94-6	Ru(L111)	B	36 %
10					
	Ir(L112)	L112	Ir(L112)	B	81 %
	Ir(L113)	L113	Ir(L113)	B	61 %
15				260 °C / 5 h	
	Ir(L114)	L114	Ir(L114)	265 °C / 6 h B	58 %
20	Ir(L116)	L116	Ir(L116)	B 265° C 2 h Mesitylen	40 %
	Ir(L117)	L117	Ir(L117)	wie Ir(L116)	39 %
	Ir(L118)	L118	Ir(L118)	wie Ir(L116) Diastereomerengemisch chromatographische Trennung mit DCM an Kieselgel möglich	42 %
25					
	Ir(L119)	L119	Ir(L119)	wie Ir(L116)	58 %
	Ir(L120)	L120	Ir(L120)	 wie Ir(L116)	66 %
30					
35					

- 229 -

5	Ir(L121)	L121	Ir(L121)	wie Ir(L116)	53 %
	Ir(L122)	L122	Ir(L122)	wie Ir(L116)	59 %
	Ir(L123)	L123	Ir(L123)	wie Ir(L116)	62 %
	Ir(L125)	L125	Ir(L125)	B 255 °C 2.5 h	66 %
	Ir(L126)	L126	Ir(L126)	wie Ir(L125)	63 %
10	Ir(L127)	L127	Ir(L127)	B Ethylacetat	64 %
	Ir(L128)	L128	Ir(L128)	wie Ir(L127)	58 %
	Ir(L129)	L129	Ir(L129)	wie Ir(L127)	55 %
	Ir(L130)	L130	Ir(L130)	B Toluol	60 %
	Ir(L131)	L131	Ir(L131)	B Mesitylen	63 %
15	Ir(L132)	L132	Ir(L132)	wie Ir(L127)	36 %
	Ir(L133)	L133	Ir(L133)	wie Ir(L131)	44 %
	Ir(L134)	L134	Ir(L134)	wie Ir(L131)	40 %
	Ir(L135)	L135	Ir(L135)	B Dichlormethan	75 %
	Ir(L136)	L136	Ir(L136)	 B 250 °C / 2 h Ethylacetat	44 %
20	Ir(L137)	L137	Ir(L137)	wie Ir(L136)	51 %
	Ir(L138)	L138	Ir(L138)	wie Ir(L136)	73 %
	Ir(L139)	L139	Ir(L139)	wie Ir(L136)	70 %
	Ir(L140)	L140	Ir(L140)	wie Ir(L97)	68 %
	Ir(L141)	L141	Ir(L141)	wie Ir(L97)	61 %

- 230 -

	Ir(L142)	L142	Ir(L142)	wie Ir(L97)	65 %
	Ir(L143)	L143	Ir(L143)	wie Ir(L97)	37 %
5	Ir(L144)	L144	Ir(L144)	 B	63 %
10				o-Xylol	
	Ir(L145)	L145	Ir(L145)	wie Ir(L144)	55 %
	Ir(L146)	L146	Ir(L146)	wie Ir(L144)	66 %
	Ir(L147)	L147	Ir(L147)	wie Ir(L144)	68 %
	Ir(L148)	L148	Ir(L148)	wie Ir(L144)	48 %
15	Ir(L149)	L149	Ir(L149)	 B	31 %
20					
25	Ir(L200)	L200	Ir(L200)	B	73 %
	Ir(L201)	L201	Ir(L201)	B	70 %
				Ethylacetat	
	Ir(L202)	L202	Ir(L202)	wie Ir(L201)	67 %
	Ir(L203)	L203	Ir(L203)	wie Ir(L201)	70 %
30	Ir(L204)	L204	Ir(L204)	wie Ir(L201)	70 %
	Ir(L205)	L205	Ir(L205)	wie Ir(L201)	73 %
	Ir(L206)	L206	Ir(L206)	wie Ir(L201)	75 %
	Ir(L207)	L207	Ir(L207)	B	75 %
				n-Butylacetat	
35	Ir(L208)	L208	Ir(L208)	wie Ir(L201)	72 %

- 231 -

5	Ir(L209)	L209	Ir(L209)	wie Ir(L201)	70 %
	Ir(L210)	L210	Ir(L210)	B	76 %
	Ir(L211)	L211	Ir(L211)	wie Ir(L201)	75 %
	Ir(L212)	L212	Ir(L212)	wie Ir(L201)	68 %
	Ir(L213)	L213	Ir(L213)	wie Ir(L201)	79 %
10	Ir(L214)	L214	Ir(L214)	wie Ir(L201)	67 %
	Ir(L215)	L215	Ir(L215)	wie Ir(L201)	70 %
	Ir(L216)	L216	Ir(L216)	wie Ir(L201)	71 %
	Ir(L217)	L217	Ir(L217)	wie Ir(L201)	66 %
	Ir(L218)	L218	Ir(L218)	B	69 %
15	Ir(L219)	L219	Ir(L219)	B Fluorbenzol	55 %
	Ir(L220)	L220	Ir(L220)	wie Ir(L201)	63 %
	Os(L220)	L220	Os(L220)	C Chromatographie mit DCM an Alox, neutral	39 %
	Ir(L221)	L221	Ir(L221)	wie Ir(L201)	67 %
	Ir(L222)	L222	Ir(L222)	B Butylacetat	64 %
20	Ir(L223)	L223	Ir(L223)	B Butylacetat	57 %
	Ir(L224)	L224	Ir(L224)	wie Ir(L223)	61 %
	Ir(L225)	L225	Ir(L225)	wie Ir(L201)	33 %
	Ir(L226)	L226	Ir(L226)	B	14 %
	Ir(L227)	L227	Ir(L227)	wie Ir(L201)	21 %
25	Ir(L228)	L228	Ir(L228)	wie Ir(L201)	26 %
	Ir(L229)	L229	Ir(L229)	B Mesitylen	67 %
	Ir(L230)	L230	Ir(L230)	wie Ir(L229)	63 %
	Ir(L231)	L231	Ir(L231)	B	50 %
	Ir(L232)	L232	Ir(L232)	B	61 %

- 232 -

5

10

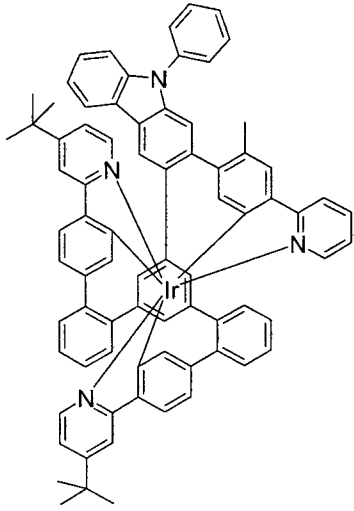
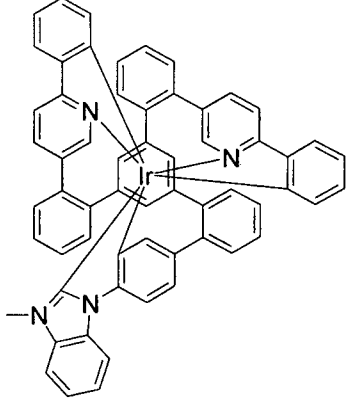
15

20

25

30

35

Ir(L233)	L233	Ir(L233)	 B Butylacetat	63 %
Ir(L250)	L250	Ir(L250)	 F 2x Heiextraktion Ethylacetat 5 x Heiextraktion Toluol	31 %
Ir(L251)	L251	Ir(L251)	wie Ir(L250)	40 %
Ir(L252)	L252	Ir(L252)	wie Ir(L250)	38 %
Ir(L253)	L253	Ir(L253)	wie Ir(L250)	27 %
Ir(L254)	L254	Ir(L254)	wie Ir(L250)	33 %
Ir(L255)	L255	Ir(L255)	wie Ir(L250)	30 %
Ir(L256)	L256	Ir(L256)	wie Ir(L250)	30 %
Ir(L257)	L257	Ir(L257)	wie Ir(L250)	40 %
Ir(L260)	L260	Ir(L260)	wie Ir(L250)	40 %
Ir(L261)	L261	Ir(L261)	wie Ir(L250)	42 %

- 233 -

5	Ir(L270)	L270	Ir(L270)	 B	65 %
10	Ir(L271)	L271	Ir(L271)	wie Ir(L270)	70 %
	Ir(L272)	L272	Ir(L272)	wie Ir(L270)	61 %
	Ir(L273)	L273	Ir(L273)	wie Ir(L270)	64 %
	Ir(L274)	L274	Ir(L274)	wie Ir(L270)	64 %
15	Ir(L275)	L275	Ir(L275)	B 2.5 h 265 °C Dichlormethan	48 %
	Ir(L276)	L276	Ir(L276)	wie Ir(L270)	70 %
	Ir(L277)	L277	Ir(L277)	wie Ir(L270)	69 %
20	Ir(L300)	L300	Ir(L300)	B	27 %
	Ir(L301)	L301	Ir(L301)	B	48 %
	Ir(L302)	L302	Ir(L302)	B Toluol	66 %

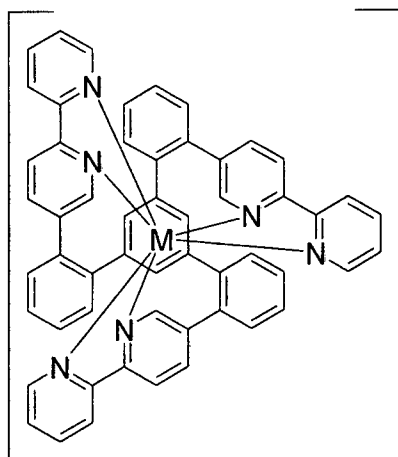
*: Angabe sofern abweichend von allgemeiner Vorschrift

25

Metallkomplexe des Liganden L74:

30

35



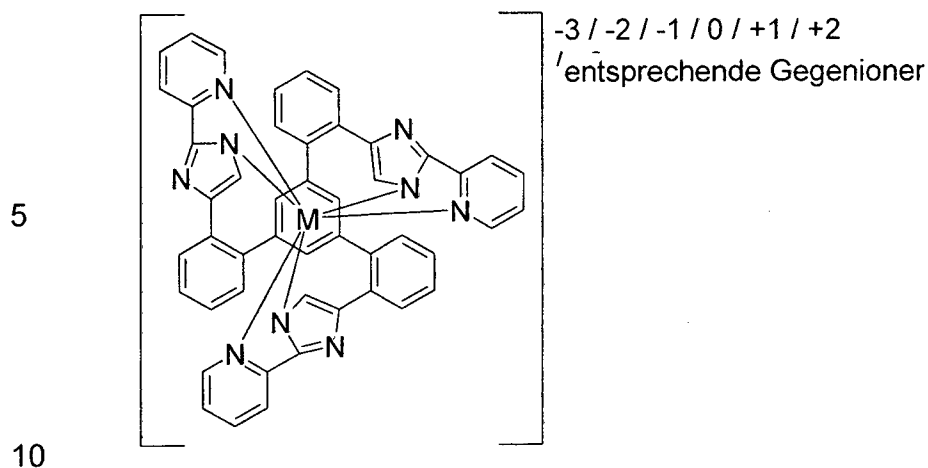
2+ oder 3+

- 234 -

Eine Lösung von 769 mg (1 mmol) L74 in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 20 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 vv) versetzt und 5 h nachgerührt. Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, vv) ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril / Methanol erfolgen.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M1	L74 Fe(ClO ₄) ₂	[Fe(L74)](ClO ₄) ₂	68 %
M2	L74 Fe(ClO ₄) ₃	[Fe(L74)](ClO ₄) ₃	76 %
M3	L74 Ru(ClO ₄) ₃	[Ru(L74)](ClO ₄) ₃	70 %
M4	L74 Os(ClO ₄) ₂	[Os(L74)](ClO ₄) ₂	39 %
M5	L74 Co(ClO ₄) ₃	[Co(L74)](ClO ₄) ₃	63 %
M6	L74 RhCl ₃ x H ₂ O KPF ₆	[Rh(L74)](PF ₆) ₃	58 %
M7	L74 (NH ₄) ₃ [IrCl ₆] x H ₂ O KPF ₆	[Ir(L74)](PF ₆) ₃	69 %
M8	ZnCl ₂ KBF ₄	[Zn(L74)](BF ₄) ₃	73 %

Metallkomplexe des Liganden L76:

15 Eine Lösung von 736 mg (1 mmol) L76 und 643 mg (6 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 20 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 vv) versetzt und 10 h nachgerührt.

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

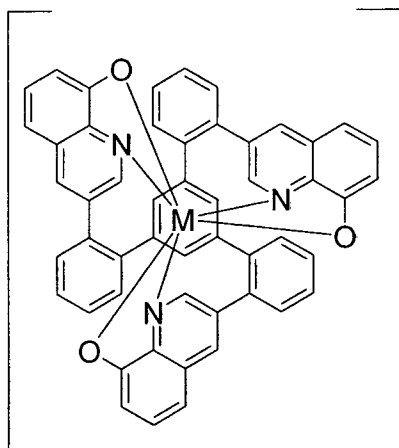
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
25 M100	L76 FeCl ₃ Hydrat	Fe(L76)	68 %
M101	L76 [Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ kein 2,6-Dimethylpyridin	NH ₄ [Ru(L76)]	47 %
30 M102	L76 RuCl ₃ Hydrat	Ru(L76)	56 %
M103	L76 OsCl ₃ Hydrat	Os(L76)	61 %
35 M104	L76 RhCl ₃ Hydrat	Rh(L76)	47 %

- 236 -

M105	L76 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L76)	72 %
M106	L76 (NH ₄) ₂ [PtCl ₆] als Feststoff zugesetzt NH ₄ PF ₆	[Pt(L76)](PF ₆)	64 %

5

Metallkomplexe des Liganden L91:

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

10

15

20

25

Eine Lösung von 736 mg (1 mmol) L91, 643 mg (6 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 20 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 vv) versetzt und 10 h nachgerührt. Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, vv) ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril / Methanol erfolgen.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

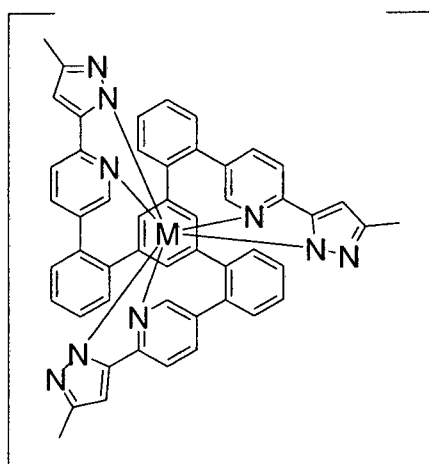
30

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M200	L91 AlCl ₃	Al(L91)	86 %
M201	L91 GaCl ₃	Ga(L91)	78 %

35

- 237 -

M202	L91 InCl ₃	In(L91)	75 %
M203	L91 LaCl ₃	La(L91)	44 %
M204	L91 CeCl ₃	Ce(L91)	48 %
M205	L91 FeCl ₃	Fe(L91)	91 %
M206	L91 RuCl ₃	Ru(L91)	88 %

Metallkomplexe des Liganden L92:

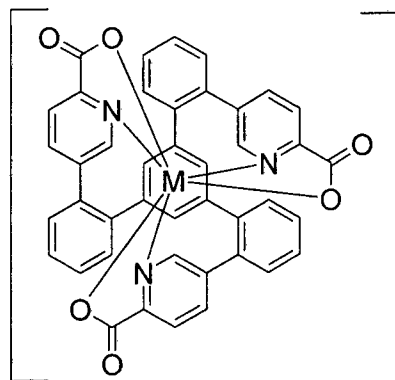
-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2 / +3
entsprechende Gegenionen

Eine Lösung von 778 mg (1 mmol) L92, 643 mg (6 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in 10 ml DMSO wird bei 75 °C tropfenweise mit einer auf 75 °C temperierten Lösung von 1 mmol des entsprechenden Metallsalzes in 20 ml EtOH bzw. EtOH-Wasser (1:1 vv) versetzt und 10 h nachgerührt. Gegebenenfalls wird unter Zusatz von 6 mmol des entsprechenden Salzes (KPF₆, (NH₄)PF₆, KBF₄, etc.) in 10 ml EtOH oder EtOH/Wasser (1:1, vv) ein Anionenaustausch durchgeführt. Nach Erkalten wird der mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus Acetonitril / Methanol oder durch Heißextraktion und anschließende fraktionierte Sublimation erfolgen. Die sich im Fall des chiralen Liganden L280 bildenden Diastereomerengemische können chromatographisch an silanisiertem Kieselgel getrennt werden.

- 238 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
M300	L92 GaCl ₃	Ga(L92)	68 %
M301	L92 InCl ₃	In(L92)	70 %
M302	L92 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L92)	76 %
M303	L93 LaCl ₃	La(L93)	55 %
M304	L93 FeCl ₃	Fe(L93)	86 %
M305	L93 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L93)	84 %
M306	L94 RuCl ₃	Ru(L94)	78 %
M307	L94 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L94)	81 %
M308	L280 AlCl ₃	Al(L280) Diastereomerengemisch	58 %
M309	L280 FeCl ₃	Fe(L280) Diastereomerengemisch	86 %
M310	L280 RuCl ₃	Ru(L280) Diastereomerengemisch	74 %
M311	L280 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L280) Diastereomerengemisch	79 %

Metallkomplexe des Liganden L290:-3 / -2 / -1 / 0 / +1 / +2
entsprechende Gegenionier

Durchführung analog zu Beispiel M200.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Ligand Metallsalz	Produkt	Ausbeute
5 M400	L290 AlCl ₃	Al(L290)	66 %
M401	L290 GaCl ₃	Ga(L290)	70 %
10 M402	L290 LaCl ₃	La(L290)	48 %
M403	L290 CeCl ₃	Ce(L290)	53 %
M404	L290 FeCl ₃	Fe(L290)	89 %
15 M405	L290 RuCl ₃	Ru(L290)	87 %
M406	L290 IrCl ₃ Hydrat	Ir(L290)	77 %

20

D: Funktionalisierung der Metallkomplexe – Teil1:

1) Halogenierung der Iridium-Komplexe:

25

Eine Lösung bzw. Suspension von 10 mmol eines Komplexes, der in para-Position zum Iridium A x C-H-Gruppen (mit A = 1, 2, 3) trägt, in 500 ml bis 2000 ml Dichlormethan, je nach Löslichkeit der Metallkomplexe, wird unter Licht- und Luftausschluss bei -30 bis +30 °C mit A x 10.5 mmol N-Halogen-succinimid (Halogen: Cl, Br, I) versetzt und 20 h gerührt. In DCM schlecht lösliche Komplexe können auch in anderen Lösungsmitteln (TCE, THF, DMF, Chlorbenzol, etc.) und bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol ausgekocht, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält so die in para-Position zum Iridium bromierten Iridium-Komplexe. Komplexe mit einem HOMO (CV) von ca. -5.1 bis -5.0 eV und betragsmäßig kleiner neigen zur Oxidation (Ir(III) > Ir(IV)), wobei das Oxidationsmittel Brom, freigesetzt aus NBS, ist. Diese

30

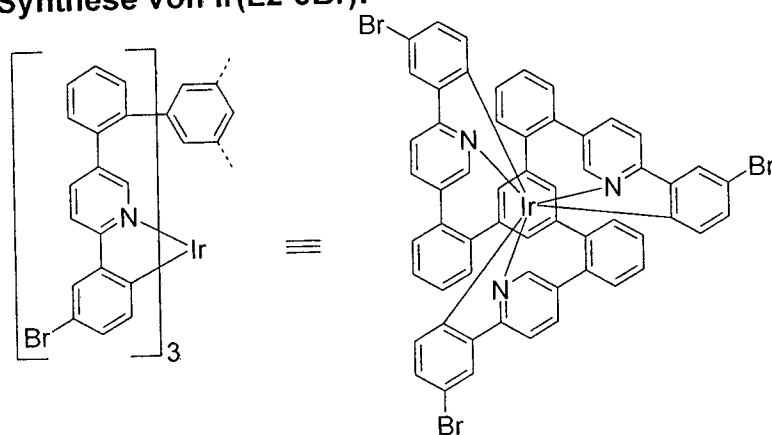
35

- 240 -

Oxidationsreaktion ist durch eine deutliche Grünfärbung der ansonsten gelben bis roten Lösungen / Suspensionen der Emitter zu erkennen. In solchen Fällen wird ein weiteres Äquivalent NBS zugesetzt. Zur Aufarbeitung setzt man 300 – 500 ml Methanol und 2 ml Hydrazin Hydrat als Reduktionsmittel zu, wodurch sich die grünen Lösungen / Suspension gelb verfärben (Reduktion Ir(IV) > Ir(III)). Dann zieht man im Vakuum das Lösungsmittel weitgehend ab, versetzt mit 300 ml Methanol, saugt den Feststoff ab, wäscht dreimal mit je 100 ml Methanol und trocknet im Vakuum.

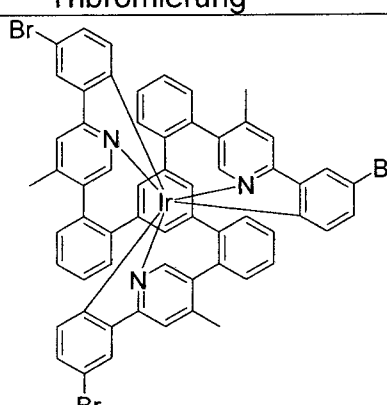
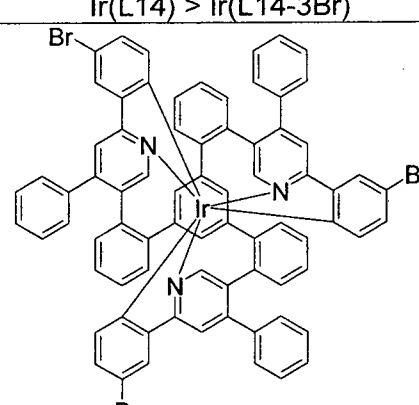
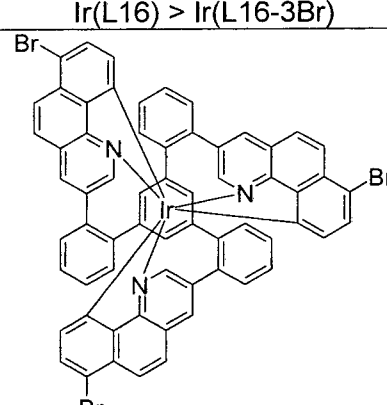
Unterstöchiometrische Bromierungen, z.B. Mono- und Di-Bromierungen von Komplexen mit 3 C-H-Gruppen in der para-Position zum Iridium, verlaufen meist weniger selektiv als die stöchiometrischen Bromierungen. Die Rohprodukte dieser Bromierungen können chromatographisch (CombiFlash Torrent der Fa. A. Semrau)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

Synthese von Ir(L2-3Br):



Eine bei 0 °C gerührte Suspension von 9.6 g (10 mmol) Ir(L2) in 2000 ml DCM wird auf einmal mit 5.6 g (31.5 mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und dann weitere 20 h gerührt. Nach Entfernen von ca. 1900 ml des DCMs im Vakuum wird die gelbe Suspension mit 100 ml Methanol versetzt, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.3 g (9.5 mmol) 95 %; Reinheit: > 99.0 %ig nach NMR.

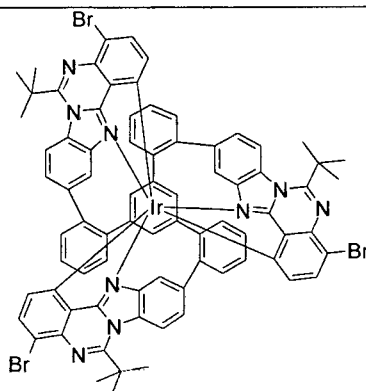
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt > bromierter Komplex	Aus- beute
Tribromierung		
5 10 15	Ir(L14-3Br)  Ir(L14) > Ir(L14-3Br)	95 %
20 25	Ir(L16-3Br)  Ir(L16) > Ir(L16-3Br)	90 %
30 35	Ir(L20-3Br)  Ir(L20) > Ir(L20-3Br)	97 %

- 242 -

5

Ir(L22-3Br)

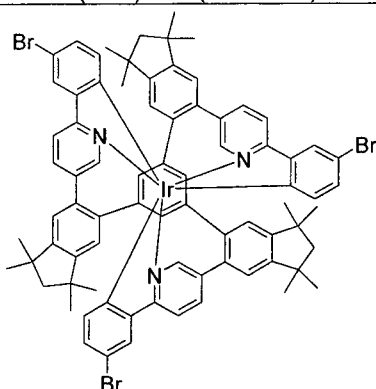


96 %

Ir(L22) > Ir(L22-3Br)

10

Ir(L24-3Br)

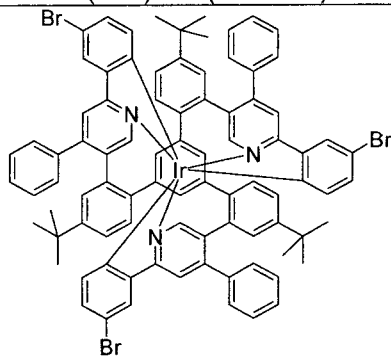


93 %

Ir(L24) > Ir(L24-3Br)

15

Ir(L27-3Br)



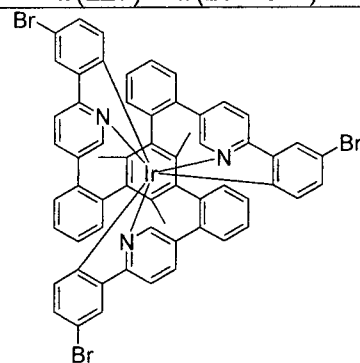
90 %

Ir(L27) > Ir(L27-3Br)

20

25

Ir(L35-3Br)



95 %

Ir(L35) > Ir(L35-3Br)

30

35

- 243 -

5

10

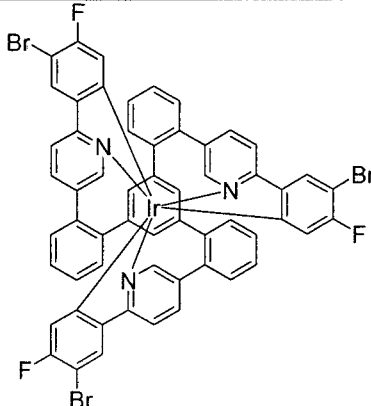
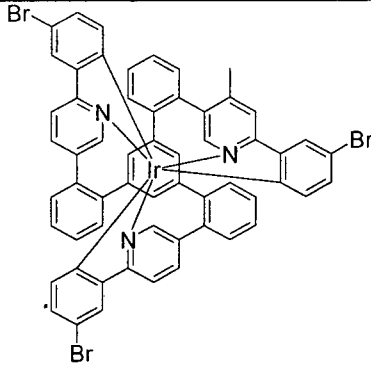
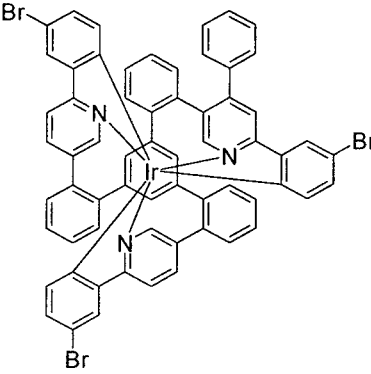
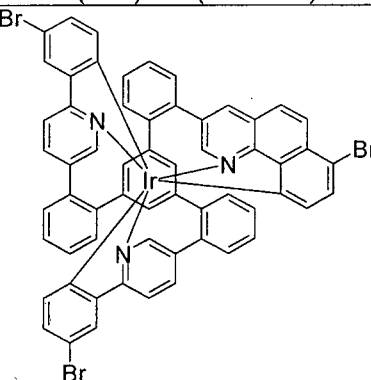
15

20

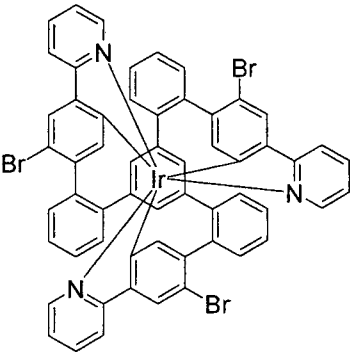
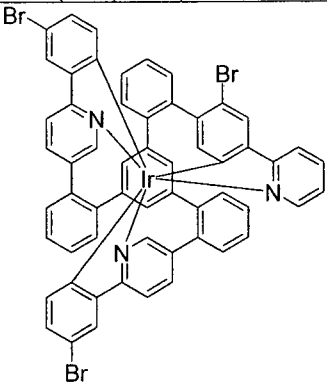
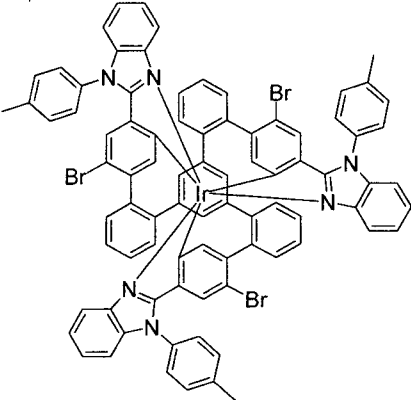
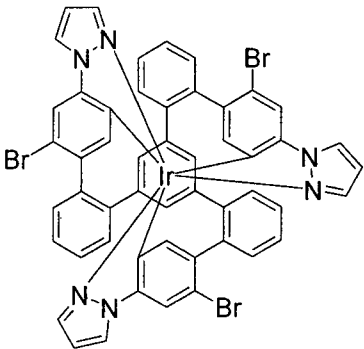
25

30

35

Ir(L37-3Br)	 Ir(L37) > Ir(L37-3Br)	92 %
Ir(L48-3Br)	 Ir(L48) > Ir(L48-3Br)	90 %
Ir(L51-3Br)	 Ir(L51) > Ir(L51-3Br)	90 %
Ir(L55-3Br)	 Ir(L55) > Ir(L55-3Br)	95 %

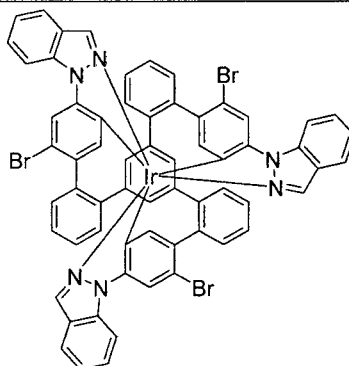
- 244 -

5	Ir(L72-3Br)	 Chemical structure of Ir(L72-3Br) complex. The central Ir atom is coordinated by three bipyridine ligands (L72) and three bromine atoms (3Br). The bipyridine ligands are substituted with bromine atoms at the 2 and 6 positions of the outer rings.	96 %
10	Ir(L73-3Br)	 Chemical structure of Ir(L73-3Br) complex. The central Ir atom is coordinated by three bipyridine ligands (L73) and three bromine atoms (3Br). The bipyridine ligands are substituted with bromine atoms at the 2 and 6 positions of the outer rings.	91 %
15	Ir(L96-3Br)	 Chemical structure of Ir(L96-3Br) complex. The central Ir atom is coordinated by three bipyridine ligands (L96) and three bromine atoms (3Br). The bipyridine ligands are substituted with bromine atoms at the 2 and 6 positions of the outer rings.	89 %
20	Ir(L100-3Br)	 Chemical structure of Ir(L100-3Br) complex. The central Ir atom is coordinated by three bipyridine ligands (L100) and three bromine atoms (3Br). The bipyridine ligands are substituted with bromine atoms at the 2 and 6 positions of the outer rings.	87 %
25		Ir(L72) > Ir(L72-3Br)	
30		Ir(L73) > Ir(L73-3Br)	
35		Ir(L96) > Ir(L96-3Br)	
		Ir(L100) > Ir(L100-3Br)	

- 245 -

5

Ir(L101-3Br)

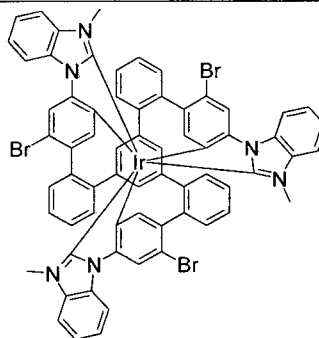


46 %

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

10

Ir(L107-3Br)



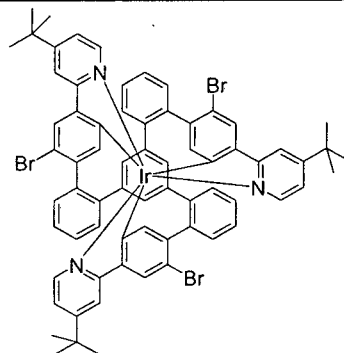
67 %

Ir(L107) > Ir(L107-3Br)

Chromatographie an Kieselgel

15

Ir(L111-3Br)

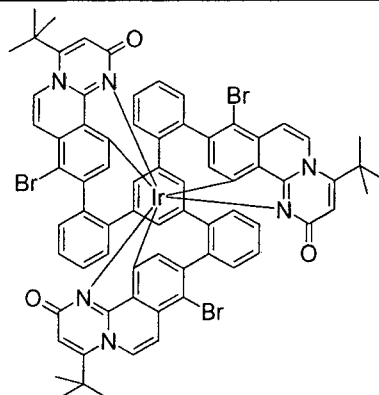


96%

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

20

Ir(L116-3Br)



95 %

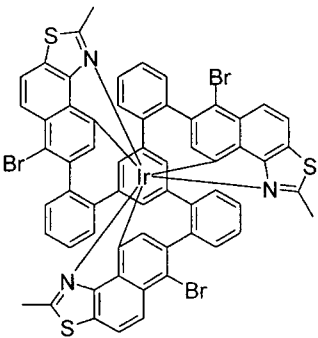
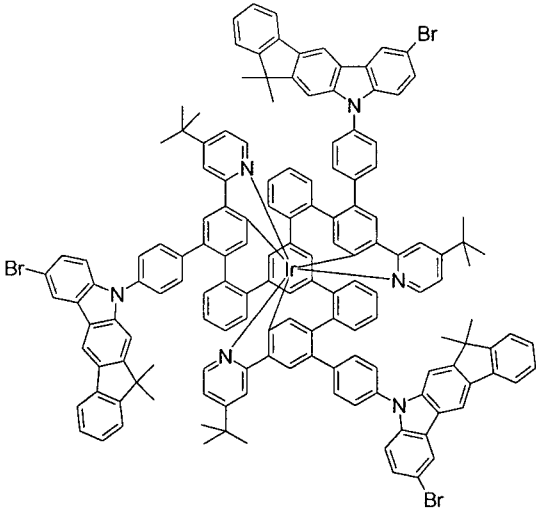
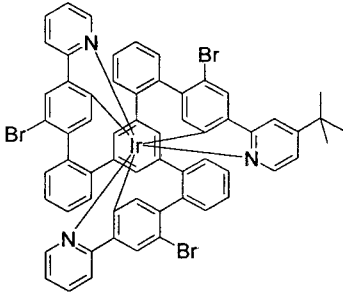
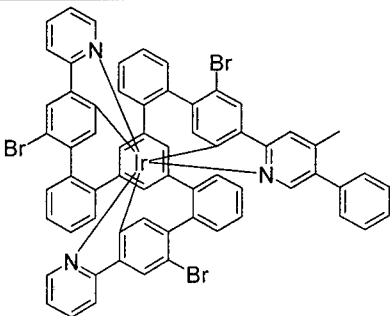
Ir(L116) > Ir(116-3Br)

25

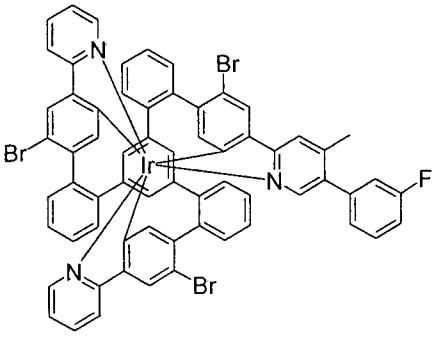
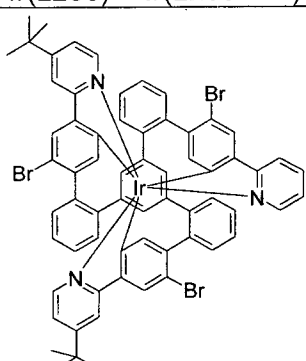
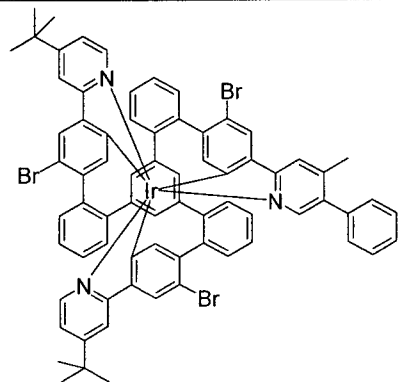
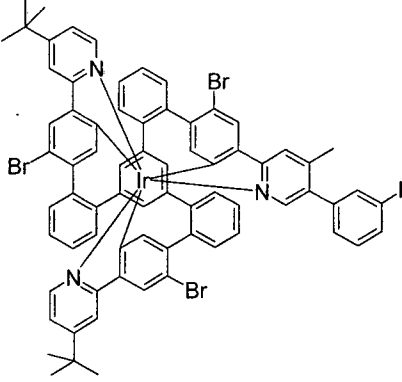
30

35

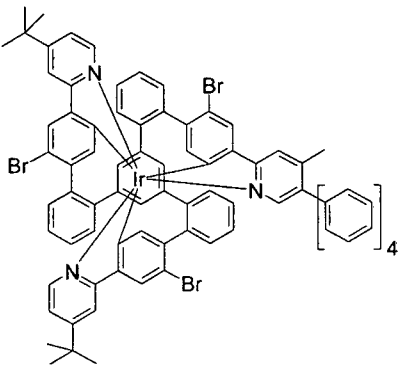
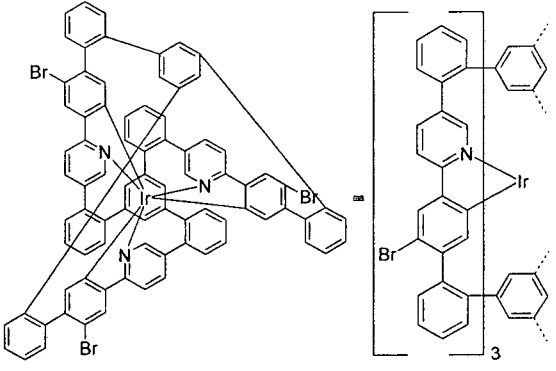
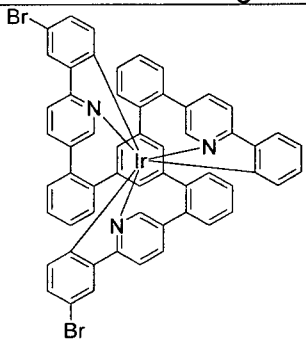
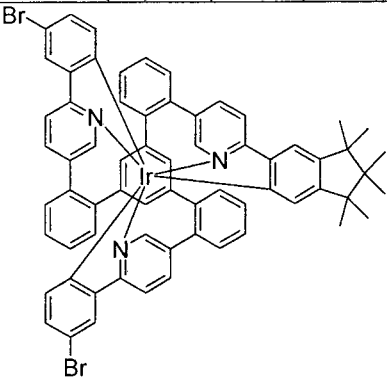
- 246 -

5	Ir(L120-3Br)  Ir(L120) > Ir(L120-3Br)	90 %
10	Ir123-3Br  Ir123 > Ir123-3Br Einsatz von 4.15 mmol NBS Zusatz von 2 ml Hydrazin Hydrat zum MeOH	92 %
15	Ir(L203-3Br)  Ir(L203) > Ir(L203-3Br)	95 %
20	Ir(L204-3Br)  Ir(L204) > Ir(L204-3Br)	96 %

- 247 -

5	Ir(L205-3Br)  Ir(L205) > Ir(L205-3Br)	94 %
10	Ir(L212-3Br)  Ir(L212) > Ir(L212-3Br)	96 %
15	Ir(L213-3Br)  Ir(L213) > Ir(L213-3Br)	95 %
20	Ir(L216-3Br)  Ir(L216) > Ir(L216-3Br)	95 %
25		
30		
35		

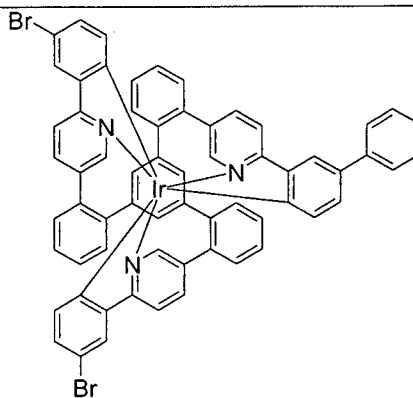
- 248 -

5	Ir(L218-3Br)	 Ir(L218) > Ir(L218-3Br)	95 %
10	Ir150-3Br	 Ir150 > Ir150-3Br	96 %
		Dibromierung	
20	Ir(L2-2Br)	 Ir(L2) > Ir(L2-2Br)	33 %
30	Ir(L39-2Br)	 Ir(L39) > Ir(L39-2Br)	63 %
35			

- 249 -

5

Ir(L44-2Br)

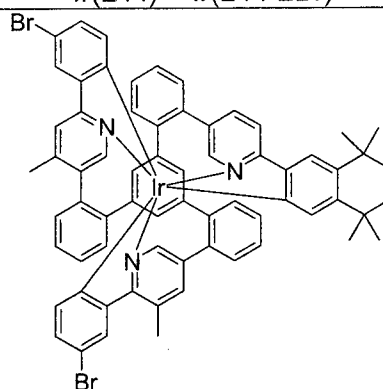


62 %

Ir(L44) > Ir(L44-2Br)

10

Ir(L49-2Br)

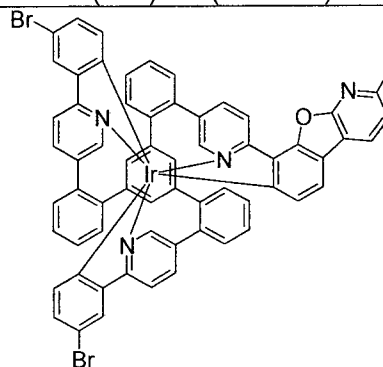


67 %

Ir(L49) > Ir(L49-2Br)

15

Ir(L71-2Br)



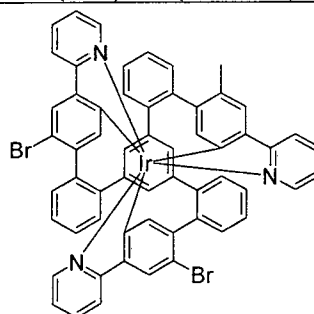
96 %

Ir(L71) > Ir(L71-2Br)

20

25

Ir(L220-2Br)



95 %

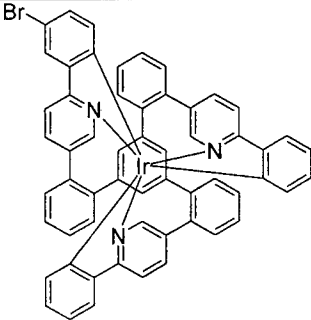
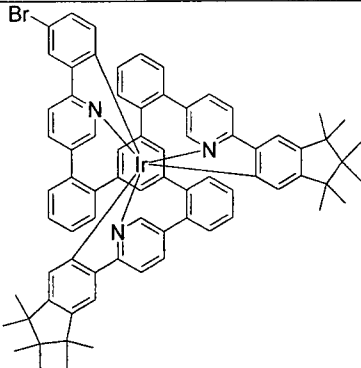
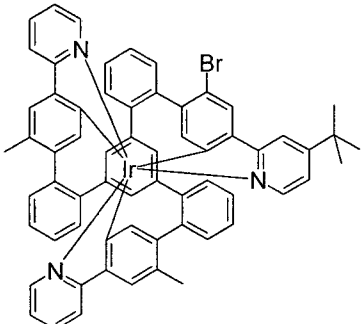
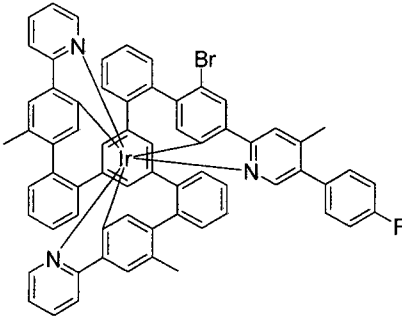
Ir(L220) > Ir(L220-2Br)

Lösungsmittel DMSO

30

35

- 250 -

		Monobromierung	
5	Ir(L2-Br)	 Ir(L2) > Ir(L2-Br) Lösungsmittel DMSO	24 %
10	Ir(L40-Br)	 Ir(L40) > Ir(L40-Br)	64 %
20	Ir(L206-Br)	 Ir(L206) > Ir(L206-Br) Einsatz von 2.1 mmol NBS Zusatz von 2 ml Hydrazin Hydrat zum MeOH	93 %
30	Ir(L207-Br)	 Ir(L207) > Ir(L207-Br) Einsatz von 2.1 mmol NBS Zusatz von 2 ml Hydrazin Hydrat zum MeOH	94 %
35			

- 251 -

5	Ir(L208-Br) 89 % Ir(L208) > Ir(L208-Br) Einsatz von 2.1 mmol NBS Zusatz von 2 ml Hydrazin Hydrat zum MeOH	

10 2) Suzuki-Kupplung an den bromierten Iridium-Komplexen:

Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-20 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 40 – 80 mmol Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und
 15 300 ml Wasser wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über
 20 Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird an Kieselgel gesäuft. 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.

30

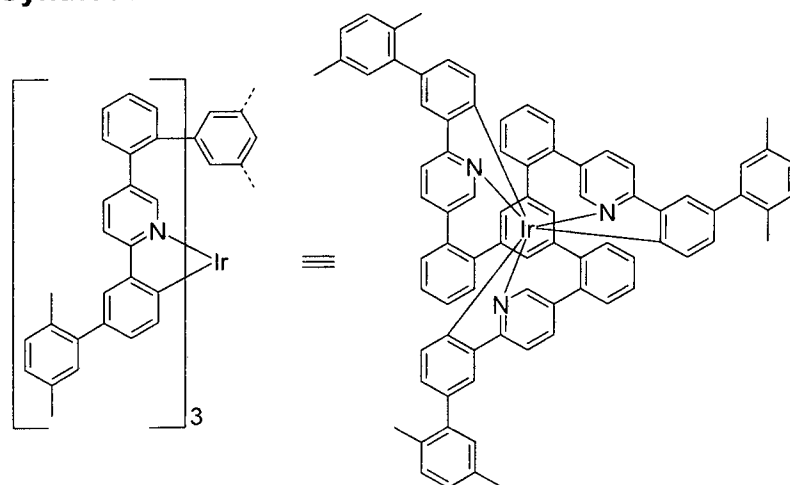
Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-20 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 60 – 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei oder Monohydrat oder
 35 Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln

- 252 -

(3 mm Durchmesser) in 100 ml – 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 1 – 24 h unter Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Triphenylphosphin, Tri-tert-butylphosphin, Sphos, Xphos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin:Palladium Verhältnis 3:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

Synthese von Ir100:

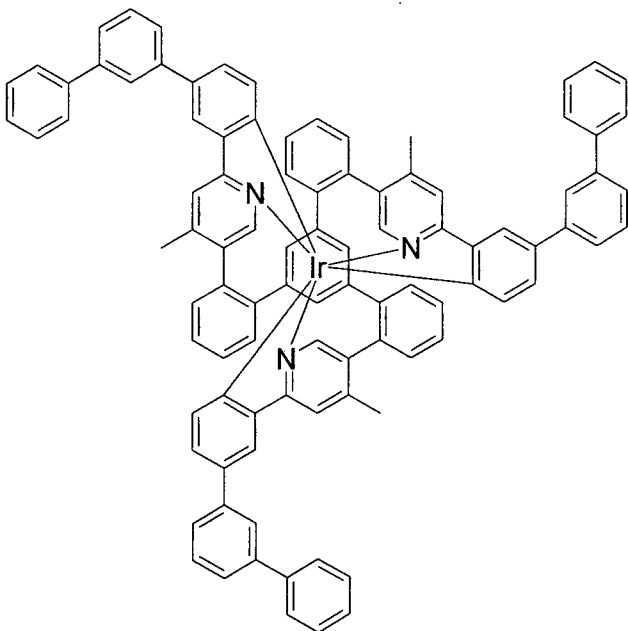
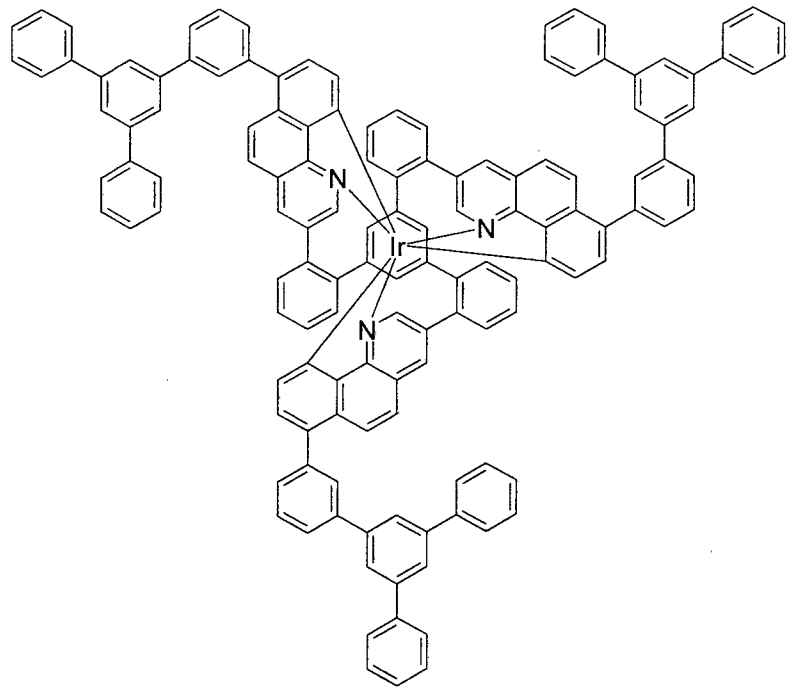


Variante A:

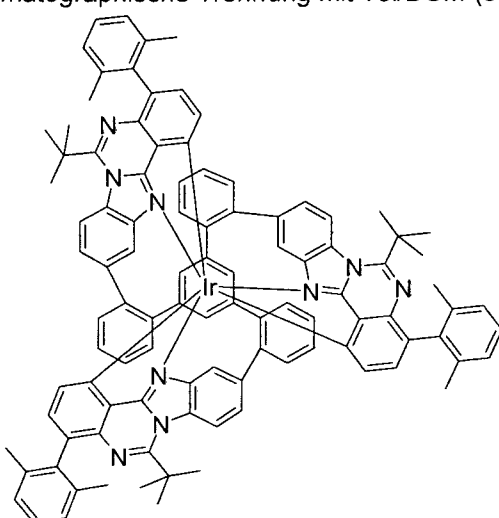
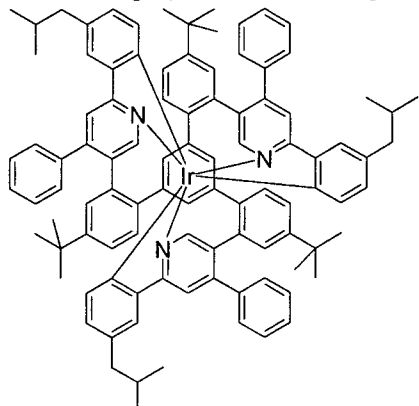
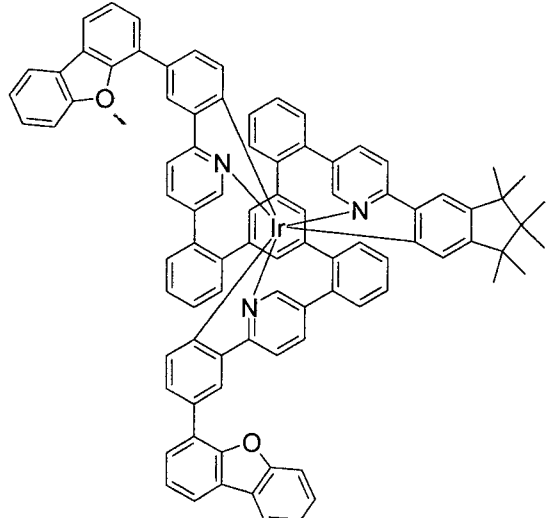
Einsatz von 11.9 g (10.0 mmol) Ir(L2-3Br) und 9.0 g (60.0 mmol) 2,5-Dimethyl-phenylboronsäure [85199-06-0], 17.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-o-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser, Rückfluss, 16 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat (9:1, vv), anschließend fünfmalige Heißextraktion mit Ethylacetat/Dichlormethan (1:1, vv). Ausbeute: 6.8 g (5.7 mmol) 57 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

- 253 -

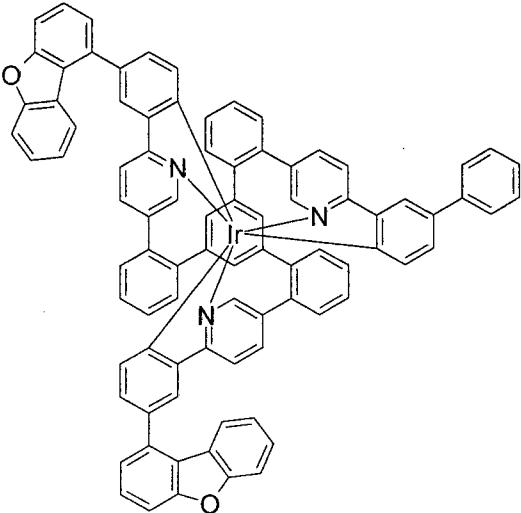
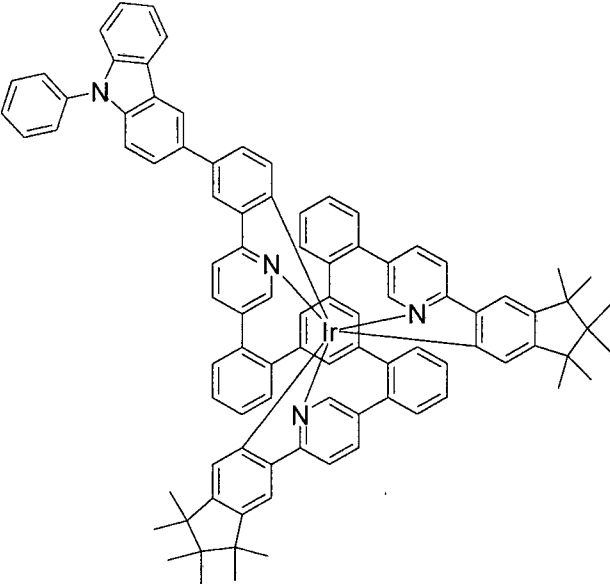
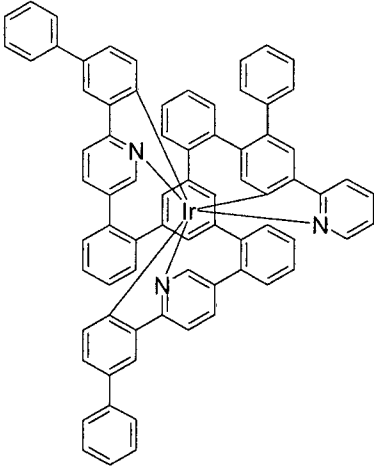
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Bromid / Boronsäure / Variante Produkt	Aus- beute
Ir101	Ir(14-3Br) / 5122-95-2 A 	61 %
Ir102	Ir(L20-3Br) / 1233200-59-3 A 	53 %

- 254 -

5	Ir103	Ir(L22-3Br) / 100379-00-8 / B SPhos: Pd(ac)₂ / 2:1 / Cs₂CO₃ / Dioxan chromatographische Trennung mit Tol/DCM (8:2 vv) 	41 %
10			
15			
20	Ir104	Ir(L27-3Br) / 84110-40-7 / B SPhos: Pd(ac)₂ / 2:1 / K₃PO₄ * 3H₂O Toluol / chromatographische Trennung mit Toluol 	66 %
25			
30	Ir105	Ir(L39-2Br) / 100124-06-9 / A 	55 %
35			

- 255 -

5	Ir106	 Ir(L44-2Br) / 162607-19-4 / A	46 %
10			
15	Ir107	 Ir(L40-Br) / 854952-58-2 / A	62 %
20			
25	Ir108	 Ir(L73-3Br) / 98-80-6 / A	47 %
30			
35			

- 256 -

5

10

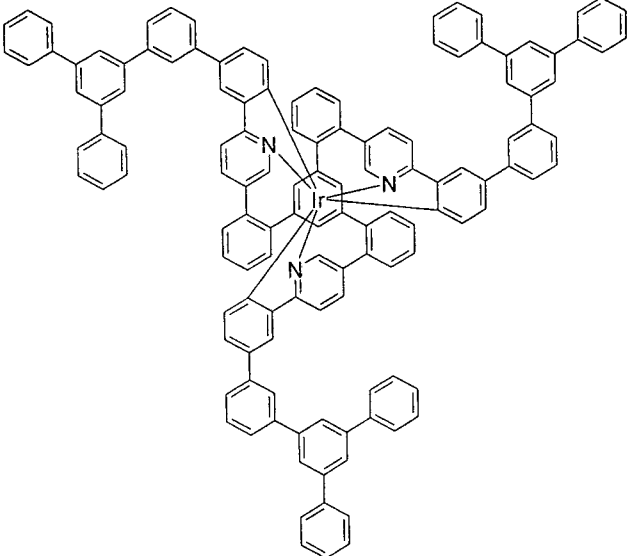
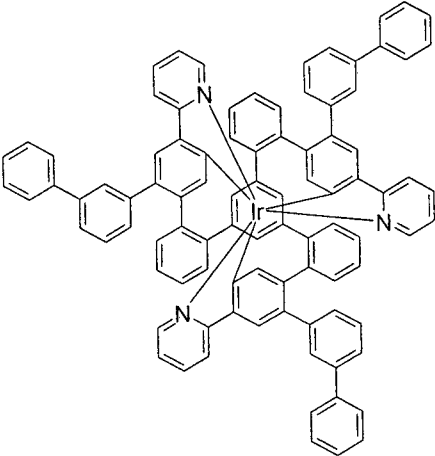
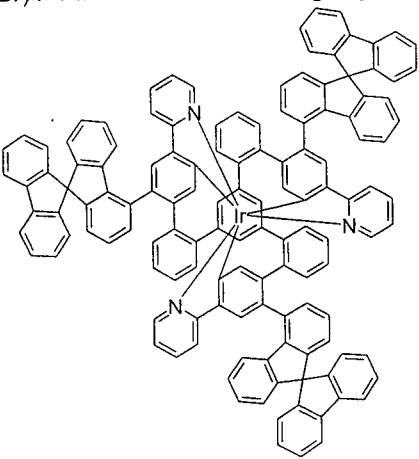
15

20

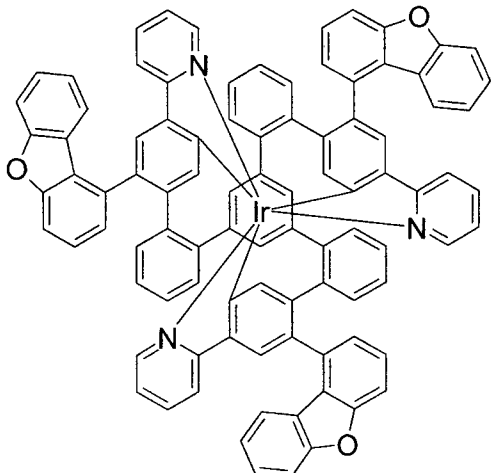
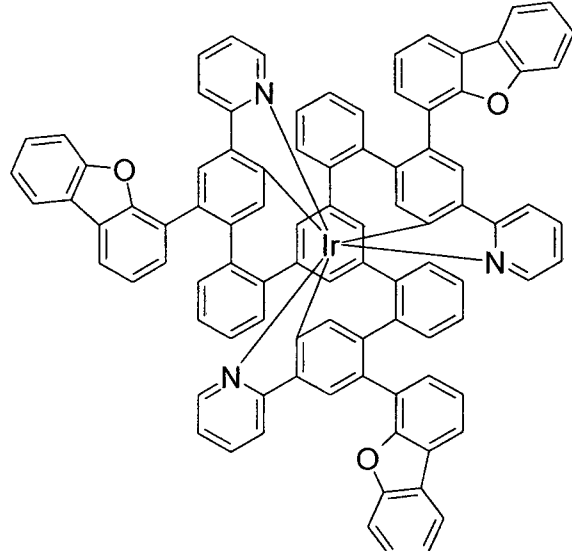
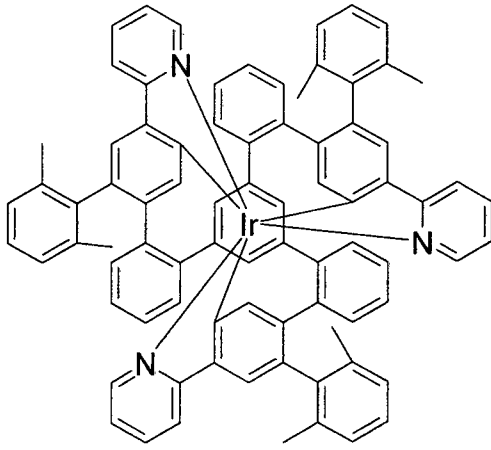
25

30

35

Ir109	Ir(L2-3Br) / 1233200-59-3 / A 	57 %
Ir110	Ir(L72-3Br) / 5122-95-2 / B 9 mol % Pd(PPh₃)₄ / K₃PO₄ x 1 H₂O / DMSO / 80 °C / 60 h chromatographische Reinigung mit DCM und 8 x Heißextraktion mit Ethylacetat 	55 %
Ir111	Trennung der Δ- und Λ-Enantiomere siehe 14) Ir(L72-3Br) / 1421789-05-0 / Bedingungen wie Ir110 	46 %

- 257 -

5	Ir112	Ir(L72-3Br) / 162607-19-4 / Bedingungen wie Ir110 	53 %
10			
15			
20	Ir113	Ir(L72-3Br) / 100124-06-9 / Bedingungen wie Ir110 3 x Heißextraktion mit Butylacetat / 3 x Heißextraktion mit Toluol 	55 %
25			
30			
35	Ir114	Ir(L72-3Br) / 100379-00-8 / Bedingungen wie Ir110 Heißextraktion mit Toluol 	50 %

5

10

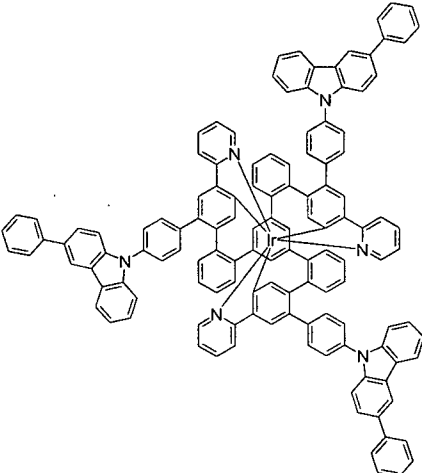
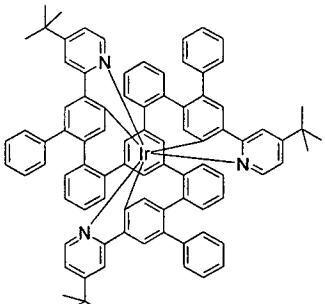
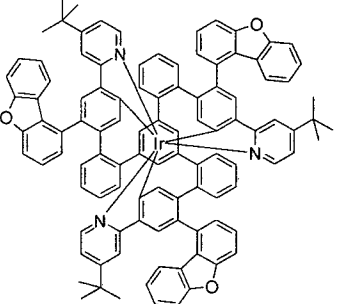
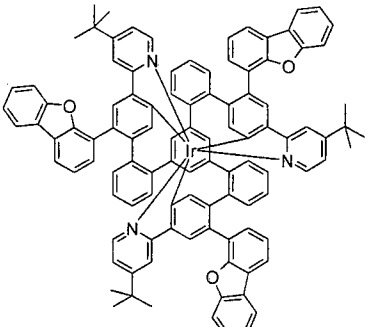
15

20

25

30

35

Ir115	Ir(L72-3Br) / 1703019-86-6 / Bedingungen wie Ir110 Heißextraktion mit Toluol 	49 %
Ir116	Ir(L111-3Br) / 5122-95-2 / A chrom. Reinigung mit DCM / 5 x Heißextraktion mit Ethylacetat  fraktionierte Sublimation: p ca. 10^{-5} mbar / T ca. 390 °C	52 %
Ir117	Ir(L111-3Br) / 162607-19-4 / Bedingungen wie Ir116 	43 %
Ir118	Ir(L111-3Br) / 100124-06-9 / Bedingungen wie Ir116 5 x Heißextraktion mit Toluol 	61 %

- 259 -

5

10

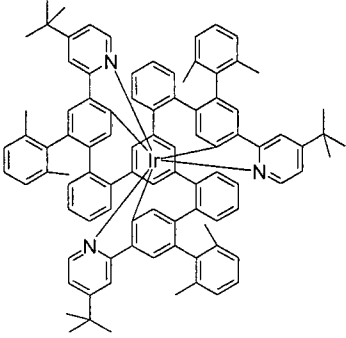
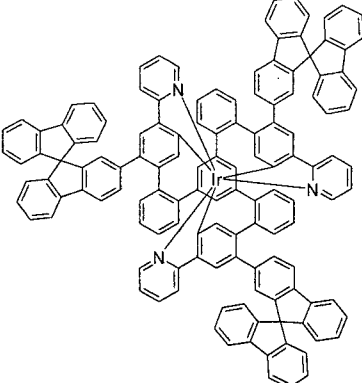
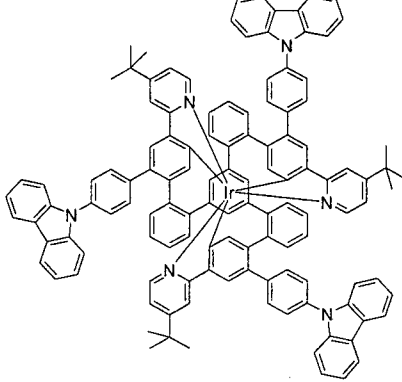
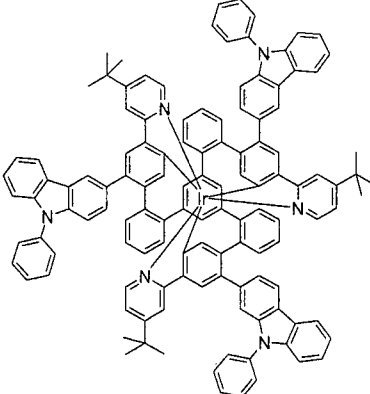
15

20

25

30

35

Ir119	Ir(L111-3Br) / 100379-00-8 / Bedingungen wie Ir110 	46 %
Ir120	Ir(L72-3Br) / 236389-21-2 / Bedingungen wie Ir116 	59 %
Ir121	Ir(L111-3Br) / 419536-33-7 / Bedingungen wie Ir116 5 x Heißextraktion mit Toluol 	67 %
Ir122	Ir(L111-3Br) / 854952-58-2 / Bedingungen wie Ir116 	51 %

- 260 -

5

10

15

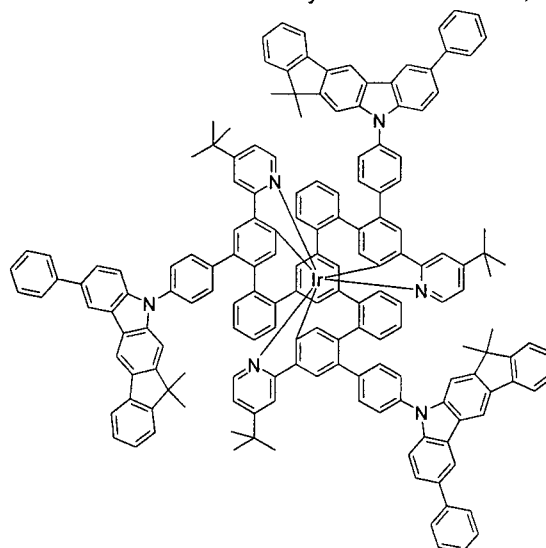
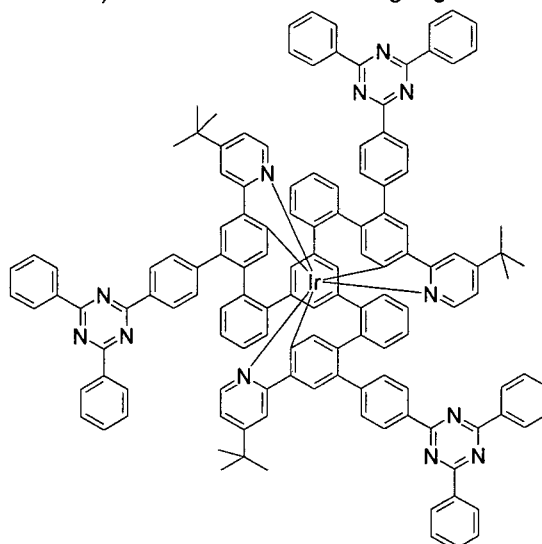
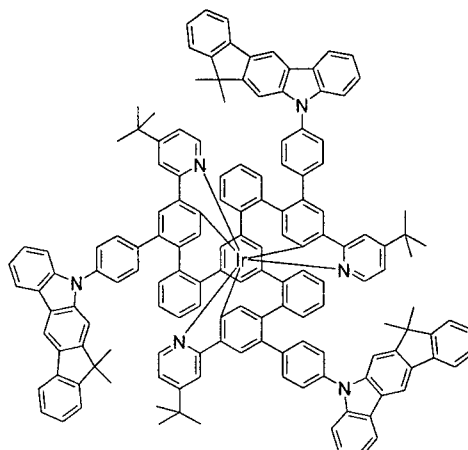
20

25

30

35

Ir123	Ir(L111-3Br) / 1357066-50-2 / Bedingungen wie Ir116 5 x Heißextraktion mit Toluol	71 %
Ir124	Ir(L111-3Br) / 1313018-07-3 / Bedingungen wie Ir116	68 %
Ir126	Ir123-3Br / 98-80-6 / Bedingungen wie Ir116 8 x Heißextraktion mit Butylacetat/Toluol 2:1, vv	50 %



- 261 -

5	Ir127	Ir123-3Br / 5122-95-2 / Bedingungen wie Ir116	55 %
10	Ir128	Ir123-3Br / 100124-06-9 / Bedingungen wie Ir116	63 %
15	Ir129	Ir123-3Br / 854952-58-2 / Bedingungen wie Ir116	59 %
30			
35			

- 262 -

5	Ir131	Ir(L72-3Br) / 1233200-59-3 / Bedingungen wie Ir110	51 %
10	Ir132	Ir(L111-3Br) / 1233200-59-3 / Bedingungen wie Ir116	54 %
15	Ir133	Ir(L71-2Br) / 1233200-59-3 / Bedingungen wie Ir116	60 %
20	Ir134	Ir(L203-3Br) / 333432-28-3 / Bedingungen wie Ir116	57 %

- 263 -

5	Ir135	Ir(L204-3Br) / 1680179-22-9 / Bedingungen wie Ir116	62%
10	Ir136	Ir(L205-3Br) / 5122-95-2 / Bedingungen wie Ir116	59 %
15	Ir137	Ir(L206-Br) / 5122-95-2 / Bedingungen wie Ir116	61 %
20	Ir138	Ir(L207-Br) / 1357066-50-2 / Bedingungen wie Ir116	58 %
25			
30			
35			

- 264 -

5

10

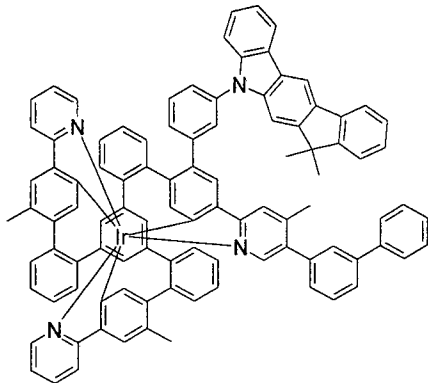
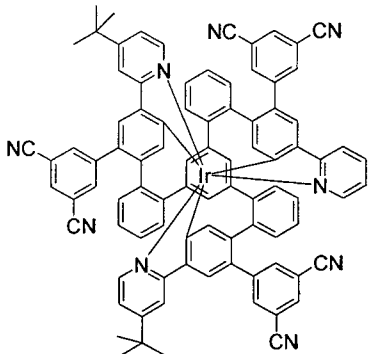
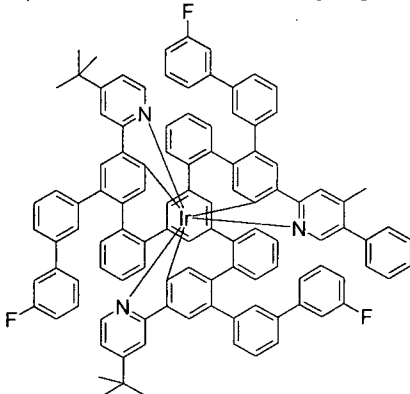
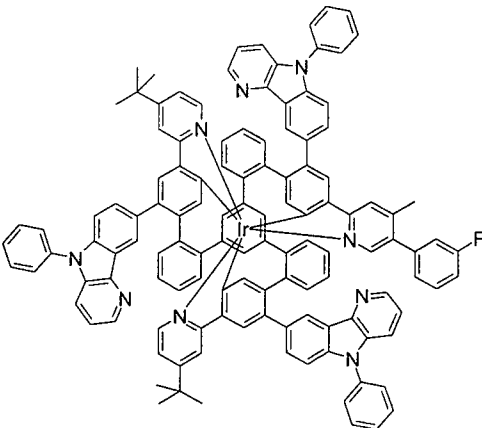
15

20

25

30

35

Ir139	Ir(L208-Br) / 1369587-64-3 / Bedingungen wie Ir116 	53 %
Ir140	Ir(L212-3Br) / 1212021-54-9 / Bedingungen wie Ir116 	68 %
Ir141	Ir(L213-Br) / 1106676-79-2 / Bedingungen wie Ir116 	55 %
Ir142	Ir(L216-Br) / 1259025-43-8 / Bedingungen wie Ir116 	57 %

- 265 -

5

10

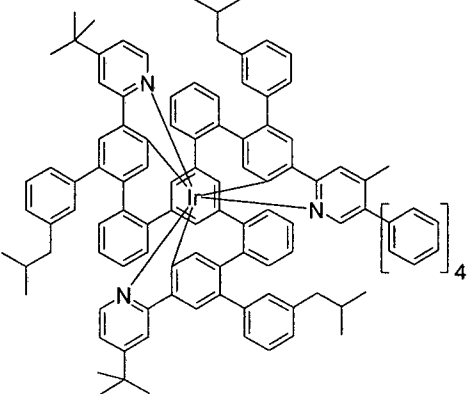
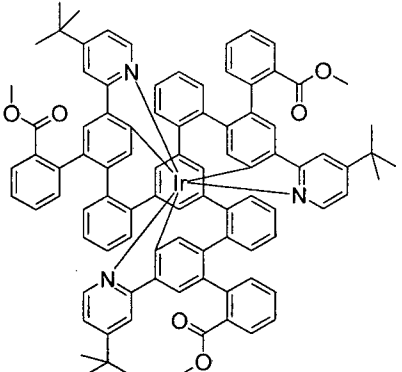
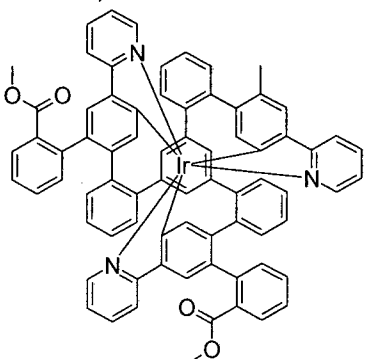
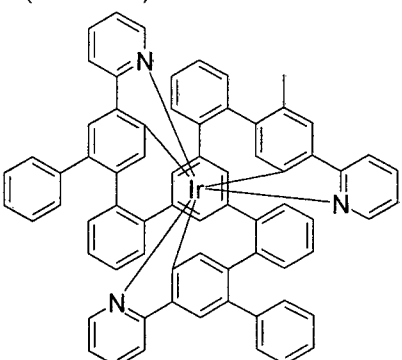
15

20

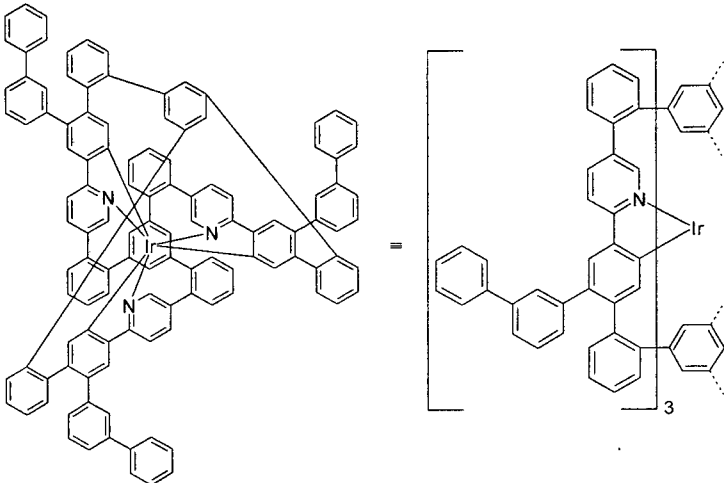
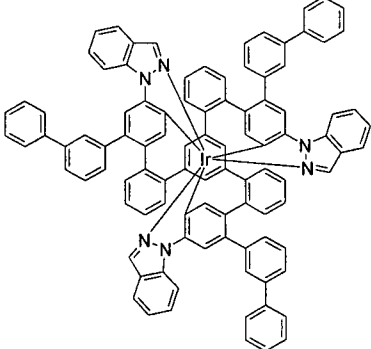
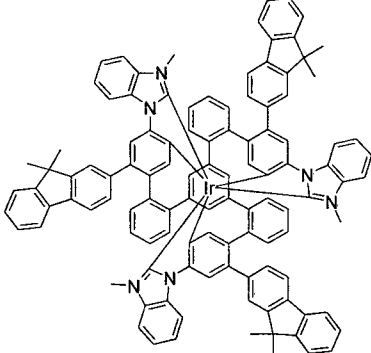
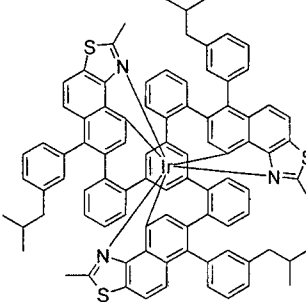
25

30

35

Ir143	Ir(L218-3Br) / 153624-42-1 / Bedingungen wie Ir116 	48 %
Ir144	Ir(L111-3Br) / 374538-03-1 / B 6 mol % Pd(PPh₃)₄ / K₃PO₄ x 1 H₂O / DMSO / 100 °C / 40 h chromatographische Reinigung mit DCM 	55 %
Ir145	Ir(L220-2Br) / 374538-03-1 / wie Ir144 	61 %
Ir146	Ir(L220-2Br) / 98-80-6 / wie Ir144 	65 %

- 266 -

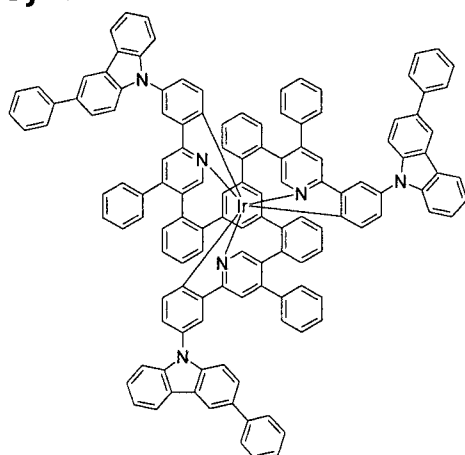
5	Ir151	Ir150-3Br / 5122-95-2 / B 9 mol % Pd(PPh₃)₄ / K₃PO₄ x 1 H₂O / DMSO / 80 °C / 60 h chrom. Reinigung mit DCM / und 5 x Heißextraktion mit Butylacetat	60 %
10			
15	Ir152	Ir(L101-3Br) / 5122-95-2 / A	42 %
20			
25	Ir153	Ir(L107-3Br) / 333432-28-3 / Bedingungen wie Ir151	66 %
30			
35	Ir154	Ir(L120-3Br) / 153624-42-1 / Bedingungen wie Ir151	55 %
			

- 267 -

3) Buchwald-Kupplung an den Ir-Komplexen

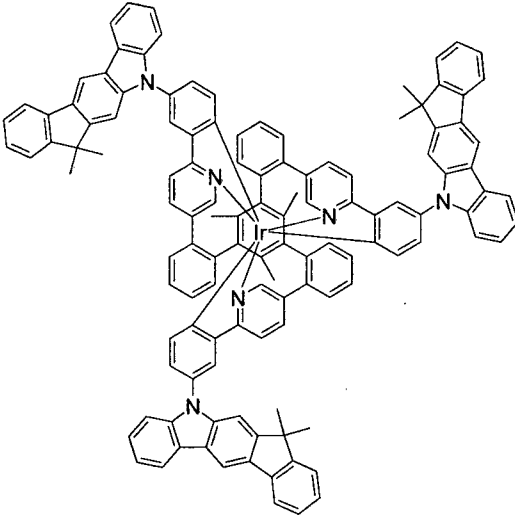
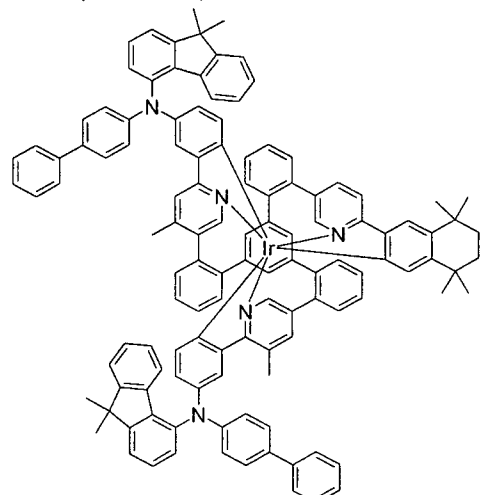
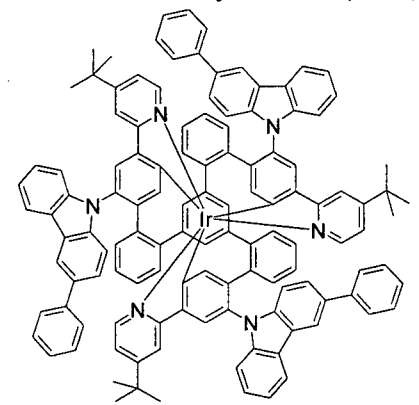
Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 12-20 mmol des Diarylamins oder Carbazols pro Brom-Funktion, 1.1 molare Menge an Natrium-tert-butylat pro eingesetztem Amin bzw. 80 mmol Trikaliumphosphat (wasserfrei) bei Carbazolen, 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) und 300 – 500 ml Toluol bzw. o-Xylol bei Carbazolen wird mit 0.4 mmol Tri-tert-butylphosphin und dann mit 0.3 mmol Palladium(II)acetat versetzt und unter gutem Rühren 16 – 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol bzw. o-Xylol nach, entfernt das Lösungsmittel fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml EtOH und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographisch oder durch Heißextraktion gereinigt. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Synthese von Ir200:

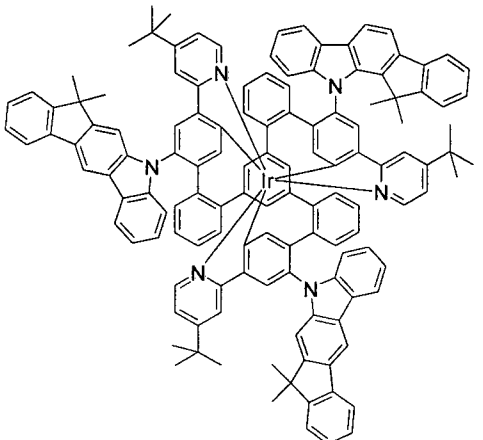
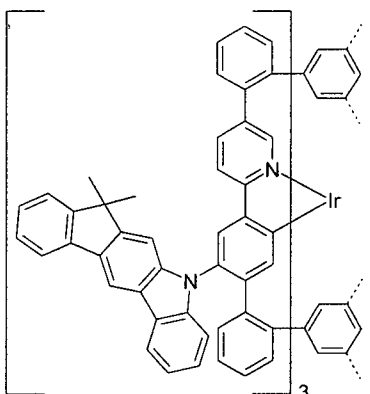


Einsatz von 14.2 g (10 mmol) Ir(L16-3Br) und 9.7 g (40 mmol) 3-Phenylcarbazol [103012-26-6]. Dreimalige Chromatographie mit Toluol an Kieselgel, temp. Ausbeute: 6.5 g (3.4 mmol) 34 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt / Amin oder Carbazol Produkt	Aus- beute
Ir201	Ir(L35-3Br) / n 1257220-47-5 	39 %
Ir202	Ir(L49-2Br) / 1421789-16-3 	67 %
Ir203	Ir(L111-3Br) / 103012-26-6 Einsatz von PCy ₃ statt P(t-Bu) ₃ 	27 %

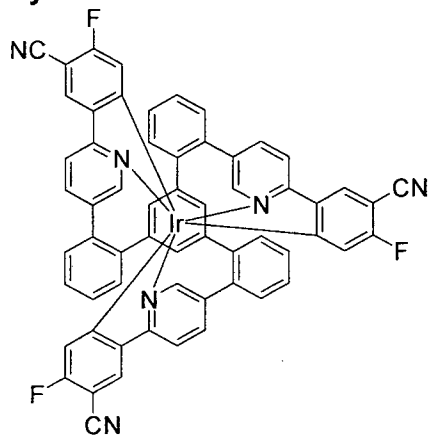
- 269 -

5	Ir204	Ir(L111-3Br) / 1257220-47-5 Einsatz von PCy₃ statt P(t-Bu)₃ 	23 %
10	Ir205	Ir150-3Br / 1257220-47-5 Einsatz von PCy₃ statt P(t-Bu)₃ 	28 %
20			
15			

4) Cyanierung der Iridium-Komplexe:

Ein Gemisch aus 10 mmol des bromierten Komplexes, 13 mmol Kupfer(I)-cyanid pro Brom-Funktion und 300 ml NMP wird 20 h bei 180 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Dichlormethan auf, filtriert über Celite von den Kupfersalzen ab, engt das Dichlormethan im Vakuum fast bis zur Trockene ein, gibt 100 ml Ethanol zu, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit je 50 ml Ethanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie und / oder Heißextraktion gereinigt. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

- 270 -

Synthese von Ir300:

5

10

Einsatz von 12.4 g (10 mmol) Ir(L37-3Br) und 3.5 g (39 mmol) Kupfer(I)-cyanid. Zweimalige Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan, Sublimation. Ausbeute: 5.6 g (4.9 mmol) 49 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

15

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt Cyanierungsprodukt	
Ir301	Ir(L2-Br)	44 %
Ir302	Ir(L2-2Br)	44 %

20

25

30

35

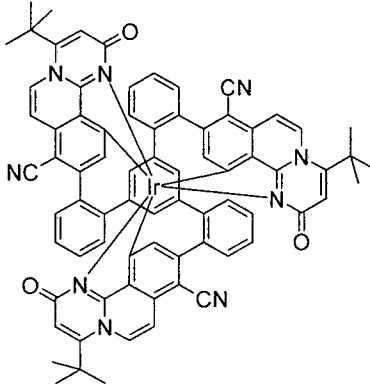
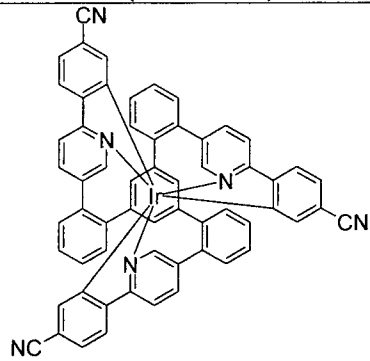
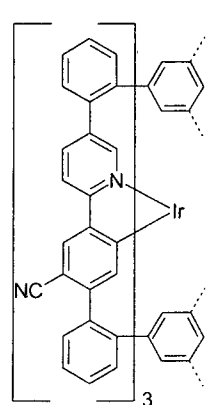
- 271 -

5	Ir303	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine ligands. Each bipyridine ligand has a cyano (CN) group at the 4-position of one of the rings. The ligands are labeled as L2-3Br.	51 %
10	Ir304	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine ligands. Each bipyridine ligand has a cyano (CN) group at the 4-position of one of the rings. The ligands are labeled as L72-3Br.	60 %
15	Ir305	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine ligands. Each bipyridine ligand has a cyano (CN) group at the 4-position of one of the rings. The ligands are labeled as L111-3Br.	58 %
20	Ir306	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine ligands. Each bipyridine ligand has a cyano (CN) group at the 4-position of one of the rings. The ligands are labeled as L204-3Br.	62 %
25			
30			
35			

- 272 -

5	Ir307	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one bipyridine ligand substituted with a cyano (CN) group and a 4-tert-butylphenyl group. The iridium is also coordinated to a bromine atom (Br).	64 %
10	Ir308	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one bipyridine ligand substituted with a cyano (CN) group and a 4-phenylphenyl group. The iridium is also coordinated to a bromine atom (Br).	60 %
15	Ir309	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one bipyridine ligand substituted with two cyano (CN) groups. The iridium is also coordinated to two bromine atoms (2Br).	67 %
20	Ir310	The structure shows an iridium (Ir) center coordinated by two bipyridine ligands and one bipyridine ligand substituted with two cyano (CN) groups. The iridium is also coordinated to three bromine atoms (3Br).	67 %
25			
30			
35			

- 273 -

5	Ir311	 Ir(L116-3Br)	72 %
10 15	Ir312	 Ir(L135)	68 %
20 25	Ir313	 Ir150-3Br	64 %

5) Borylierung der Iridium-Komplexe:

Ein Gemisch von 10 mmol des bromierten Komplexes, 12 mmol Bis-(pinacolato)diboran [73183-34-3] pro Brom-Funktion, 30 mmol Kalium-acetat, wasserfrei pro Bromfunktion, 0.2 mmol Tricyclohexylphosphin, 0.1 mmol Palladium(II)acetat und 300 ml Lösungsmittel (Dioxan, DMSO, NMP, Toluol, etc.) wird 4–16 h bei 80-160 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 300 ml Dichlormethan, THF oder Ethylacetat aufgenommen, über ein Celite-Bett filtriert, das Filtrat

- 274 -

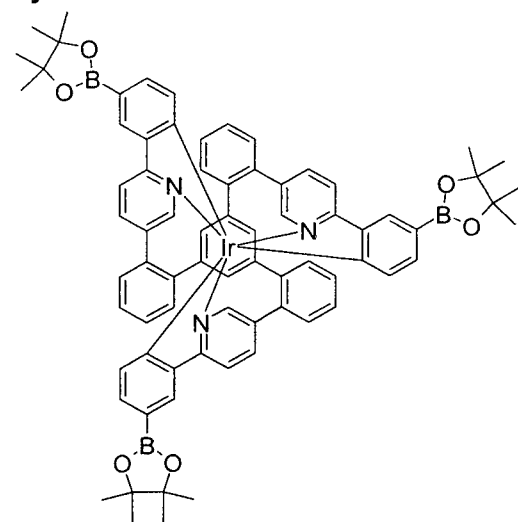
wird bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingeeengt und abschließend noch tropfenweise mit ca. 100 ml Methanol versetzt, um die Kristallisation zu vervollständigen. Die Verbindungen können aus Dichlormethan, Ethylacetat oder THF unter Zusatz von Methanol umkristallisiert werden.

5

Synthese von Ir400:

10

15



20

Einsatz von 11.9 g (10 mmol) Ir(L2-3Br) und 9.1 g (36 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], Dioxan/Toluol 1:1 vv, 120 °C, 16 h, aufnehmen und Celite-Filtration in THF, Umkristallisation aus THF:Methanol.
Ausbeute: 7.3 g (5.5 mmol) 55 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

25

30

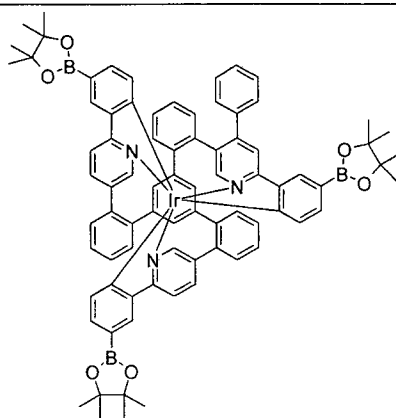
35

Bsp.	Produkt Edukt	Aus- beute
Ir401	Ir(L24-3Br)	39 %

- 275 -

5

Ir402

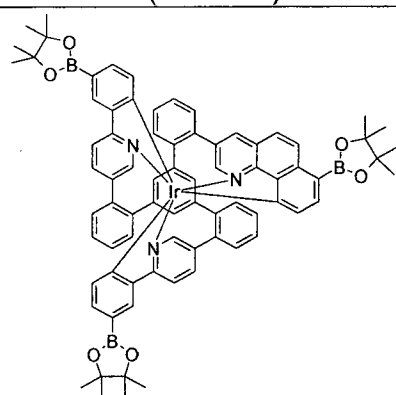


Ir(L51-3Br)

48 %

10

Ir403

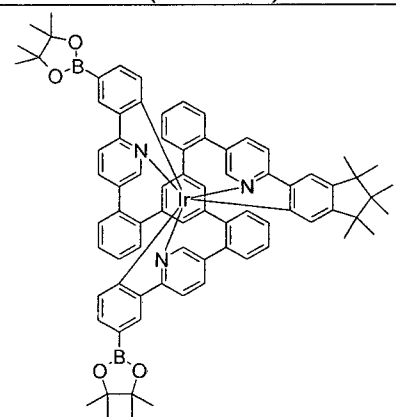


Ir(L55-3Br)

55 %

15

Ir404



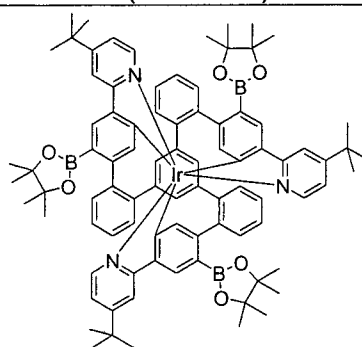
Ir(L-39-2Br)

63 %

20

25

Ir405



Ir(L111-3Br)

48 %

30

35

- 276 -

5	Ir406		68 %
10		Ir(L135) Dioxan / DMSO	
15	Ir407		60 %
20		Ir(L100-3Br)	
25	Ir408		76 %
30		Ir(L149) Dioxan / DMSO	
35			

6) Suzuki-Kupplung an den borylierten Iridium-Komplexen:**Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:**

Eine Suspension von 10 mmol eines borylierten Komplexes, 12-20 mmol Arylbromid pro (RO)₂B-Funktion und 80 mmol Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird zweimal an Kieselgel gesäut und/oder durch Heißextraktion gereinigt. Der Metallkomplex wird abschließend getempert oder sublimiert. Das Tempern erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von ca. 200 – 300 °C. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum (p ca. 10⁻⁶ mbar) im Temperaturbereich von ca. 300 – 400 °C, wobei die Sublimation bevorzugt in Form einer fraktionierten Sublimation durchgeführt wird.

Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines borylierten Komplexes, 12-20 mmol Arylbromid pro (RO)₂B-Funktion und 60 – 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei, Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml – 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-o-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 1 – 24 h unter Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Triphenylphosphin, Tri-tert-butylphosphin, Sphos, Xphos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin:Palladium Verhältnis 3:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

Synthese von Ir100:**Variante A:**

Einsatz von 13.3 g (10.0 mmol) Ir400 und 7.4 g (40.0 mmol) 1-Brom-2,5-dimethylbenzol [553-94-6], 17.7 g (60 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-o-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 100 ml Dioxan und 300 ml Wasser, 100 °C, 16 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethylacetat (9:1, vv). Ausbeute: 6.7 g (5.3 mmol) 53 %; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

10

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

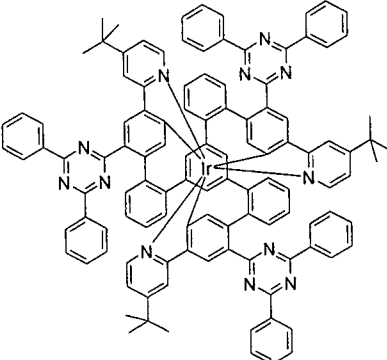
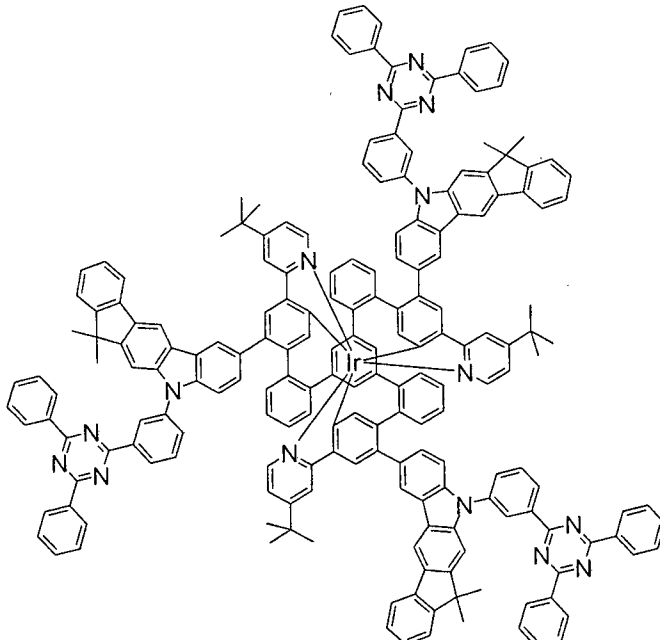
15

20

25

30

35

Bsp.	Edukte / Katalysator / Variante / Base / Lösemittel Produkt	Aus- beute
Ir125	Ir405 / 3842-55-5 / A 	39 %
Ir130	Ir405 / 1613576-58-1 / A 	35 %

- 279 -

5

10

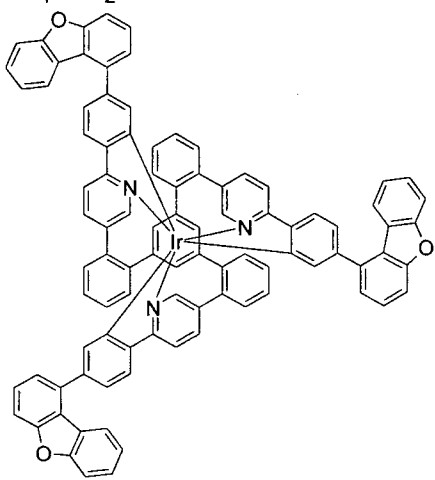
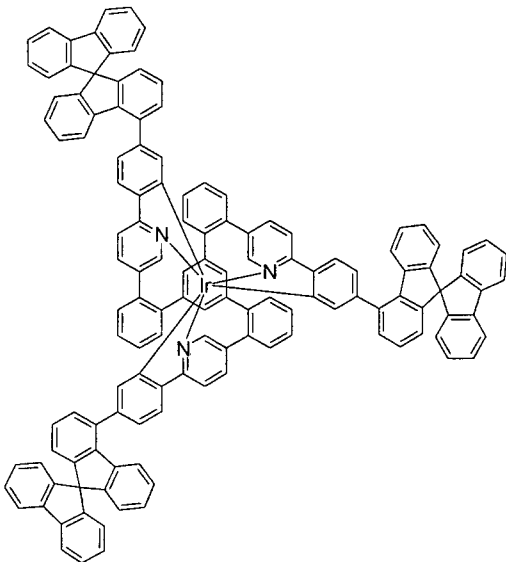
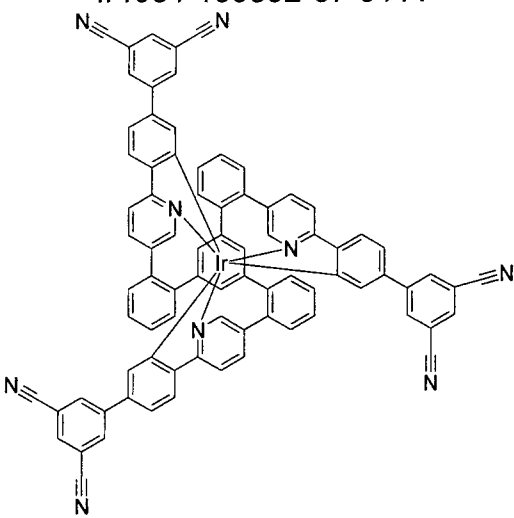
15

20

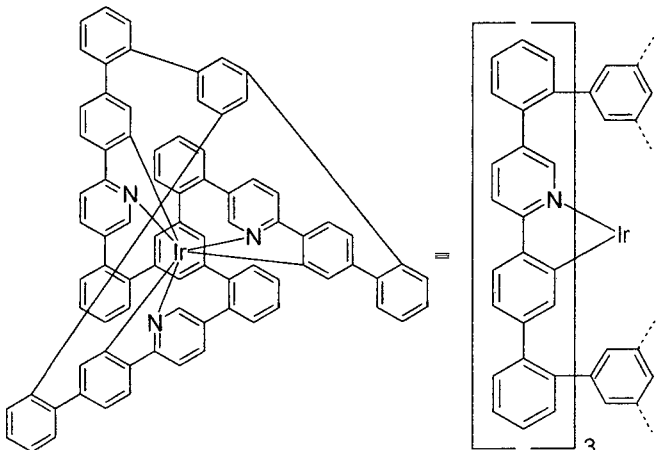
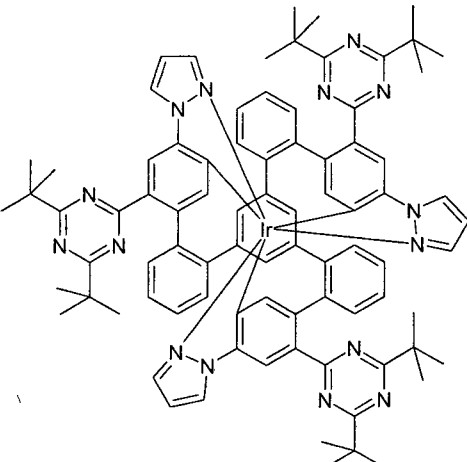
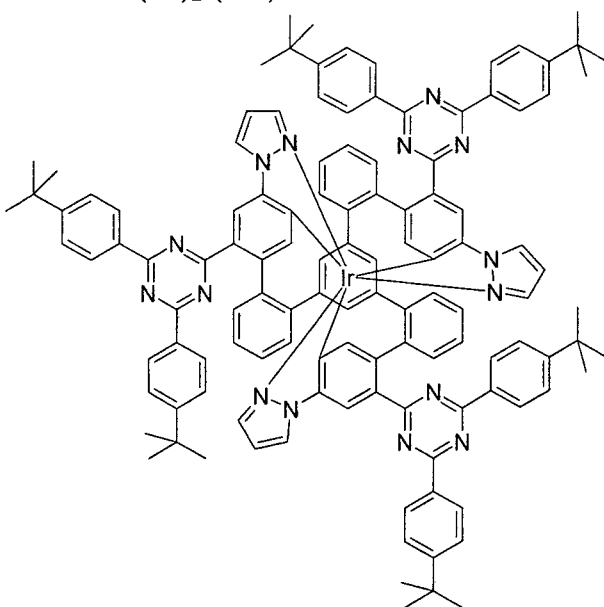
25

30

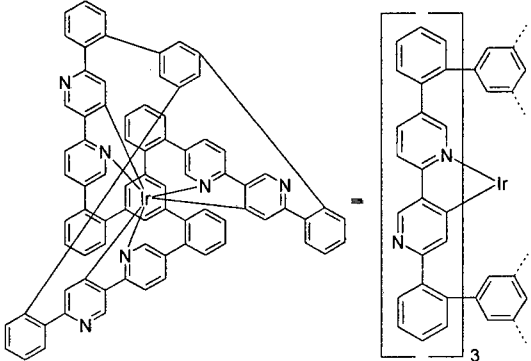
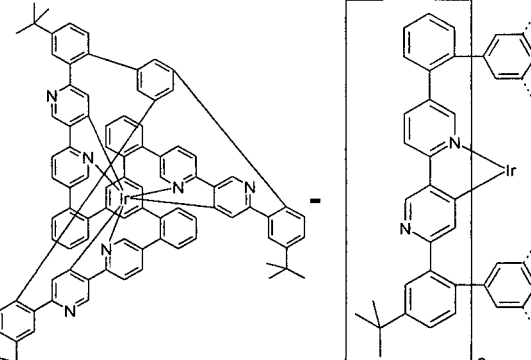
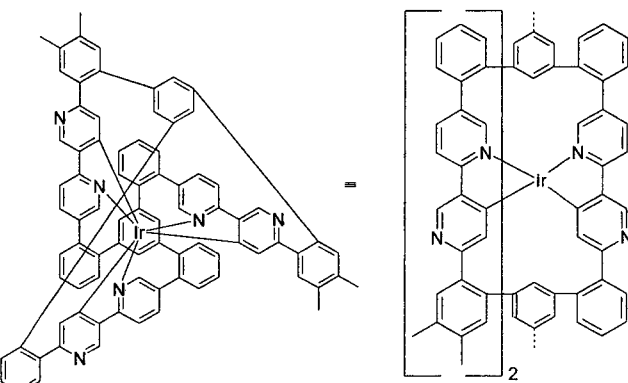
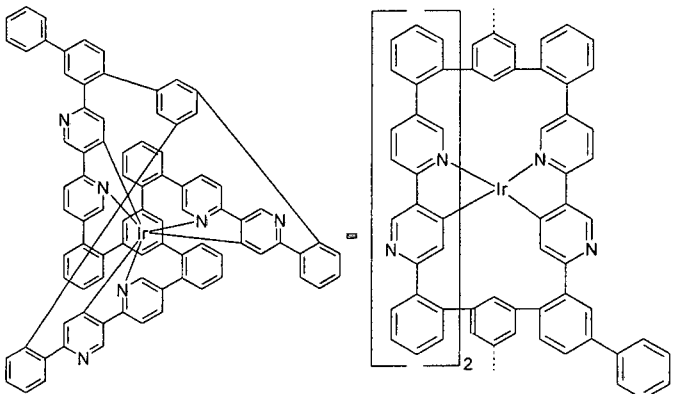
35

Ir147	Ir406 / 50548-45-3 / B / S-Phos / Pd(ac) ₂ / K ₃ PO ₄ * H ₂ O / DMSO / 100 °C / 24 h 	58 %
Ir148	Ir406 / 1161009-88-6 / A 	63 %
Ir149	Ir406 / 160892-07-9 / A 	72 %

- 280 -

5	Ir150	Ir406 / 380626-56-2 / A 	33 %
10	Ir155	Ir407 / 73084-03-4 / A 	58 %
15	Ir156	Ir407 / 253158-13-3 / B / K₃PO₄ x 3 H₂O / PPh₃ : Pd(ac)₂ (3:1) / DMSO 100 °C 	55 %
20			
25			
30			
35			

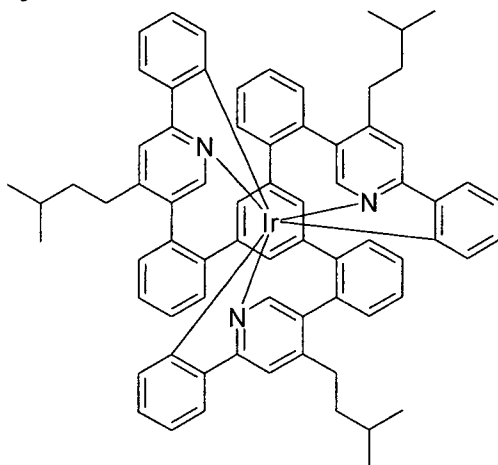
- 281 -

5	Ir157	Ir408 / 380626-56-2 / A 	21 %
10	Ir158	Ir408 / S46 / A 	27 %
20	Ir159	Ir408 / S665 / A 	25 %
30	Ir160	Ir408 / S666 / A 	23 %
35			

- 282 -

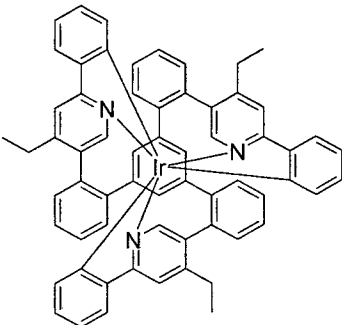
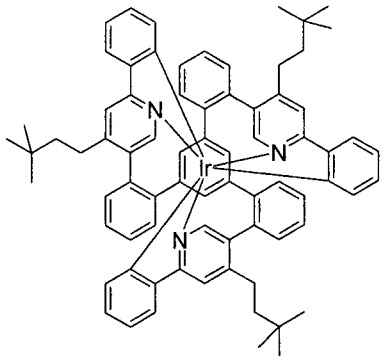
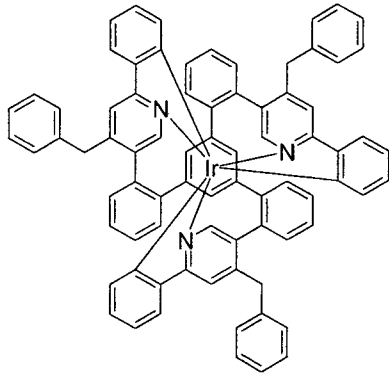
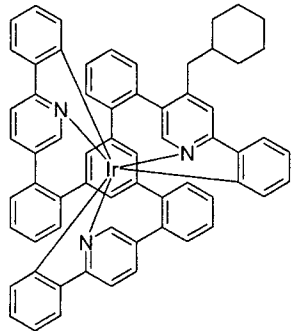
7) Alkylierung an Iridium-Komplexen:

Eine Suspension von 10 mmol des Komplexes in 1500 ml THF wird mit 50 ml einer frisch bereiteten LDA-Lösung, 1 molar in THF versetzt und 24 h bei 25 °C nachgerührt. Dann gibt man unter gutem Rühren auf ein Mal 200 mmol des Alkylierungsmittels zu, wobei flüssige Alkylierungsmittel ohne Verdünnung, feste als Lösung in THF zugegeben werden. Man rührt 60 min. bei Raumtemperatur nach, entfernt das THF im Vakuum, und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel. Die weitere Reinigung kann durch Heißeextraktion – wie oben beschrieben – erfolgen. 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.

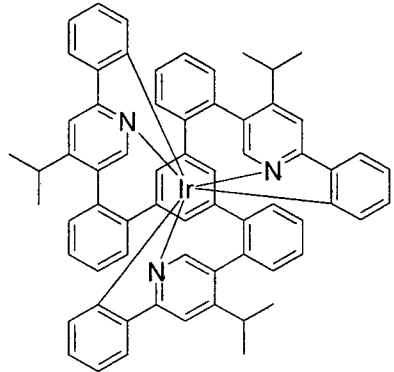
Synthese von Ir700:

Einsatz von 9.8 g (10.0 mmol) Ir(L14) und 21.7 ml (200 mmol) 1-Brom-2-methyl-propan [78-77-3]. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol, anschließend fünfmalige Heißeextraktion mit Acetonitril. Ausbeute: 2.7 g (2.3 mmol) 23 %; Reinheit: ca. 99.7 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

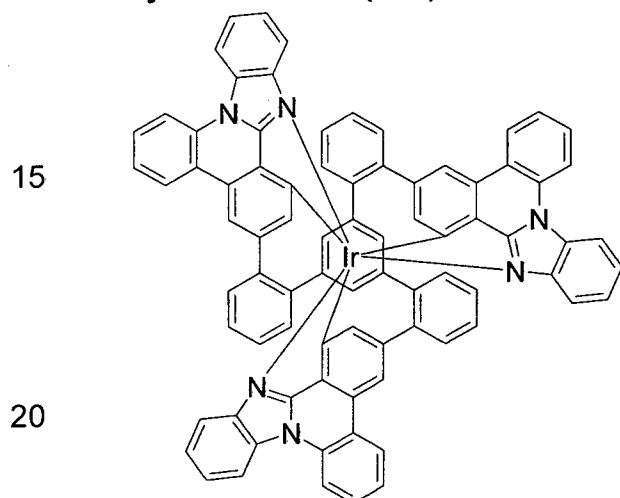
Bsp.	Edukt / Alkylierungsmittel Produkt	Aus- beute
Ir701	Ir(L14) / 74-83-9 	29 %
Ir702	Ir(L14) / 630-17-1 	27 %
Ir703	Ir(L14) / 100-39-0 	34 %
Ir704	Ir(L52) / 108-85-0 1.6 eq LDA / 6.7 eq Alkylierungsmittel 	35 %

- 284 -

5	Ir705 Ir701 / 74-83-9 	26 %

8) Arylierung an Ir-Komplexen

Synthese von Ir(L98):



25

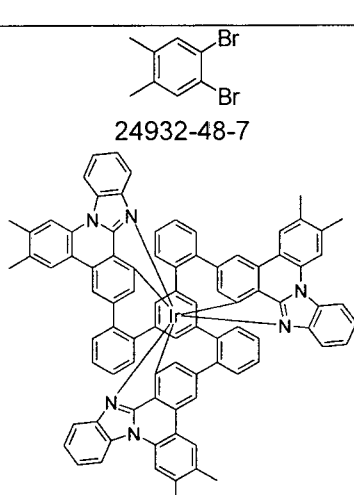
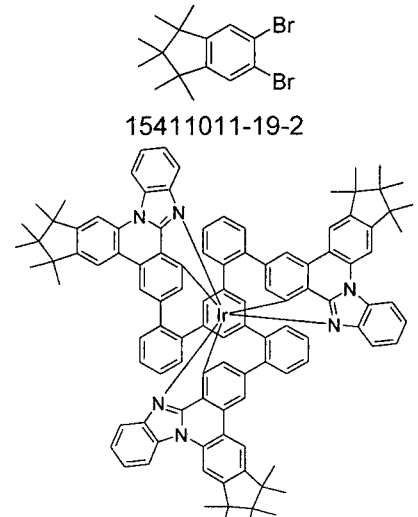
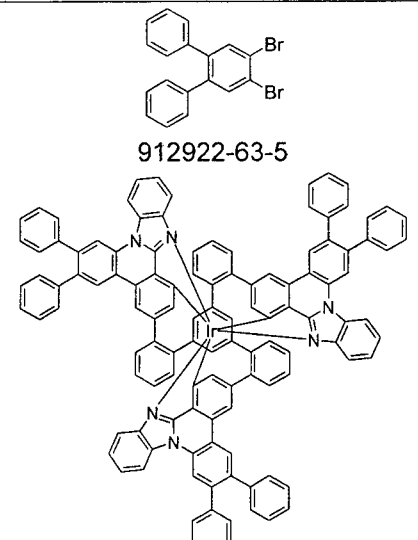
30

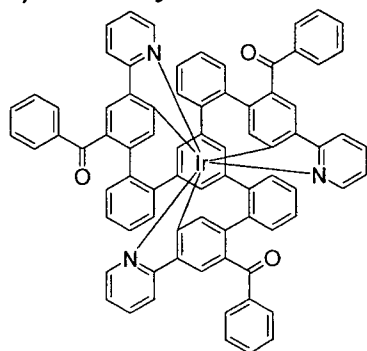
Eine Gemisch aus 10.7 g (10 mmol) Ir(L97), 14.2 g (60 mmol) o-Dibrombenzol [583-53-9], 39.1 g (120 mmol) Cäsiumcarbonat in 400 ml Dimethylacetamid (DMAC) wird mit 578.62 mg (1 mmol) Xanthphos [161265-03-8] und dann 1156 mg (1 mmol) Tetrakis-triphenylphosphino-palladium(0) [14221-01-3] versetzt und 60 h unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten entfernt man 300 ml DMAC im Vakuum, verdünnt mit 1000 ml Methanol, rührt 1 h nach, saugt vom gelben FS ab, wäscht diesen mit 100 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Man rührt den gelben Feststoff in einem Gemisch aus 200 ml Wasser und 100 ml Methanol heiß aus, saugt ab, wäscht mit Methanol nach und trocknet im Vakuum. Die weitere Reinigung erfolgt wie in „C: **Synthese der Metallkomplexe**“ beschrieben. Ausbeute: 6.9 g (5.3 mmol) 53 %; Reinheit: ca. 99.7 %ig nach HPLC.

35

- 285 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt = Ir(L97) / Dibromaromat / Produkt	Aus- beute
5 10 Ir710	 24932-48-7	59 %
15 20 Ir711	 15411011-19-2	53 %
25 30 35 Ir712	 912922-63-5	46 %

9) Carbonyl-enthaltende Ir-KomplexeSynthese von Ir720:

5

10

15

20

Eine Suspension von 10.3 g (10 mmol) Ir304 in 500 ml THF wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 60 ml einer 1 molaren Phenylmagnesiumbromid-Lösung in THF versetzt. Anschließend rührt man die Reaktionsmischung noch 2 h unter Rückfluss, lässt dann erkalten und quentscht durch tropfenweise Zugabe von 20 ml Methanol und 20 ml Wasser. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in 300 ml N,N-Dimethylacetamid auf, fügt 20 ml wässrige 5 N HCl zu, kocht 12 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in 500 ml Toluol auf, wäscht dreimal mit je 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Natriumcarbonat-Lösung, einmal mit 200 ml ges. Natriumchloridlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die weitere Reinigung durch zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit DCM, anschließende fünfmalige Heißextraktion mit Toluol. Ausbeute: 4.8 g (3.8 mmol) 38 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

25

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

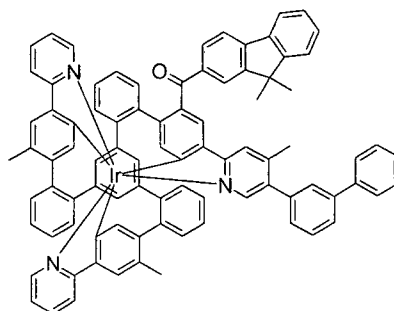
30

35

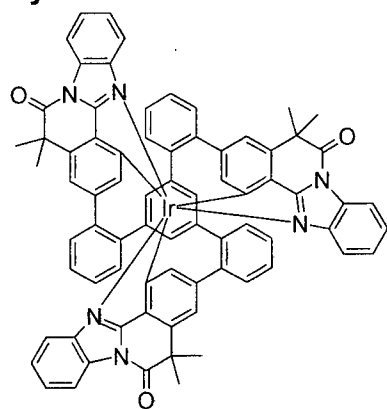
Bsp.	Edukt / Grignard-Verbindung / Produkt	Ausbeute
Ir721	Ir305 / 103068-18-4	43 %

- 287 -

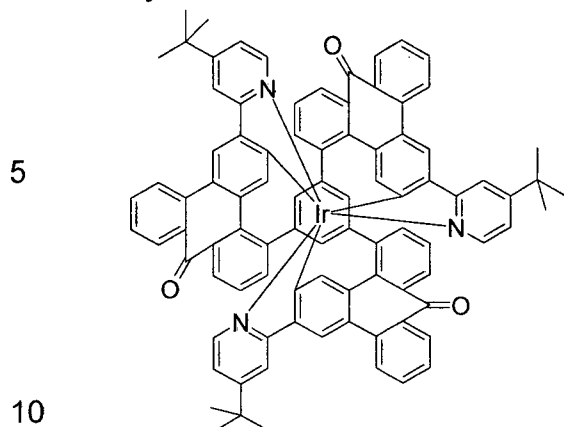
Ir722	Ir308 / 20 mmol 1155294-76-0	63 %



10) Lactam-enthaltende Ir-Komplexe Synthese von Ir730:

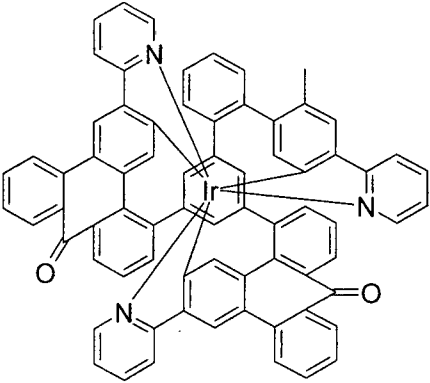


Eine Lösung von 10.7 g (10 mmol) Ir(L97) in 300 ml THF wird portionsweise mit 1.2 g (50 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach 10 min. rühren bei Raumtemperatur tropft man unter Eiskühlung 3.8 ml (40 mmol) Methacrylsäurechlorid [920-46-7] in 50 ml THF zu. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 12 h nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in 100 ml Methanol auf, rührt 30 min. nach, saugt vom ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen dreimal mit 50 ml Methanol nach und trocknet im Vakuum bei 30 °C. Der so erhaltene Feststoff wird in 500 ml DCM gelöst, die Lösung wird im Eis-Kochsalzbad auf 0° C abgekühlt, und dann tropfenweise mit 3.1 ml (40 mmol) Trifluormethansulfonsäure [76-05-1] versetzt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur gibt man tropfenweise 50 ml Triethylamin zu, wäscht dann dreimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert von diesem über ein Celite-Bett ab und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockene ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit DCM an Kieselgel chromatographiert und anschließend durch fünfmalige Heißeextr. mit o-Xylol gereinigt. Ausbeute: 5.6 g (4.4 mmol) 44 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

11) Carbonyl-enthaltende Ir-Komplexe**Synthese von Ir740**

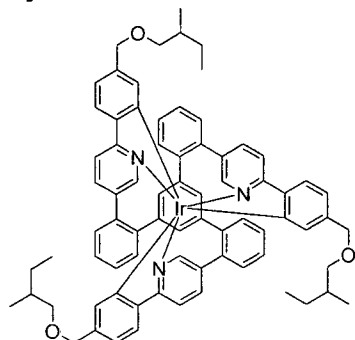
Eine Lösung von 15.3 g (10 mmol) Ir144 in 1000 ml Mesitylen wird bei bei 60 °C unter gutem Rühren tropfenweise mit 5.3 ml (60 mmol) Trifluormethansulfonsäure [1493-13-6] versetzt und dann 12 h gerührt. Nach Erkalten versetzt man mit 300 ml Eiswasser, neutralisiert mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, trennt die org. Phase ab, wäscht diese zweimal mit je 300 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat zur Trockene ein und chromatographiert den Rückstand zweimal an Kieselgel (DCM/Ethylacetat, 9:1 vv). Anschließende Reinigung durch fünfmalige Heißextraktion mit Ethylacetat. Ausbeute: 3.9 g (2.7 mmol) 27 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog kann folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt Produkt	Aus- beute
Ir741	Ir145 	34 %

12) Alkylierung von Ir-Komplexen mit Benzylalkoholischer Funktion Synthese des Diastereomerengemischs Ir750:

5



10

15

20

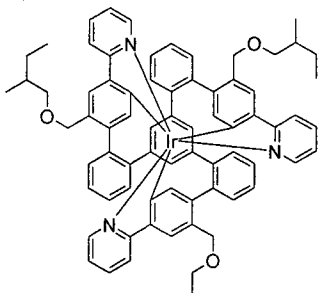
Eine Suspension von 10.5 g (10 mmol) Ir(L125) in 300 ml DMF wird unter gutem Rühren portionsweise mit 960 mg (40 mmol) Natriumhydrid versetzt (Vorsicht: Wasserstoffentwicklung). Nach Erwärmen und 30 min. rühren bei 60 °C tropft man ein Gemisch aus 9.9 g (50 mmol) (2S)-1-Iod-2-methylbutan [29394-58-9] in 50 ml DMF zu und rührt dann 16 h bei 80 °C nach. Nach Erkalten entfernt man alle flüchtigen Anteile im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml DCM auf, wäscht dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Natriumchloridlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel über ein vorgeschlammtes Celite-Bett ab, versetzt das Filtrat mit 300 ml Methanol und destilliert dann am Rotationsverdampfer (Wasserbad 70 °C) ca. 90 % des Lösungsmittels ab, wobei das Produkt als orang-gelber Feststoff anfällt. Der Feststoff wird abgesaugt und dreimal mit je 50 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.2 g (7.3mmol) 73 % Diastereomerengemisch.

25

Analog kann folgende Verbindungen dargestellt werden:

30

35

Bsp.	Edukt / Produkt	Ausbeute
Ir751	Ir(L126) / Diastereomerengemisch 	69 %

- 290 -

Trennung der Diastereomeren von Ir750:

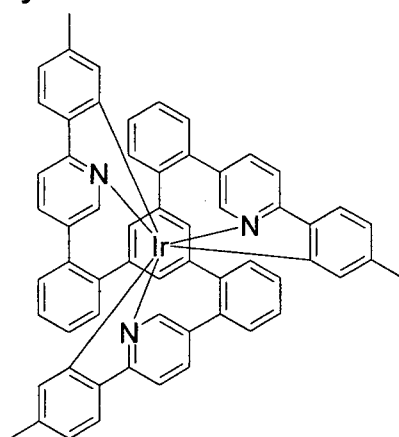
Das Diastereomerengemisch Ir750 wird mit Toluol an Kieselgel (ca. 1200 g, Säulengeometrie ca. 10 x 50 cm) in die beiden enantiomerenreinen Diastereomere Ir750-1 (R_f ca. 0.6, 3.7 g) und Ir750-2 (R_f ca. 0.4, 4.0 g) zerlegt.

5 Analog kann das Diastereomerengemisch von Ir751 in die beiden enantiomerenreinen Diastereomere Ir751-1 und Ir751-2 zerlegt werden.

**13) Hydrogenolyse von Ir-Komplexen mit Benzylether-Funktion:
Synthese der Enantiomeren Ir760-1 und Ir760-2**

10

15

 **Δ - bzw Λ -Enantiomer**

20

Eine Lösung von 3.7 g (2.9 mmol) Ir750-1 in 50 ml Toluol und 50 ml Methanol wird mit 2 ml (10 mmol) Polymethylhydrosiloxan [9004-73-3] und 87 mg (0.5 mmol) Palladium(II)chlorid [7647-10-1] versetzt und im Autoklaven 30 h bei 60 °C gerührt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert den Rückstand zweimal mit Dichlormethan an Kieselgel. Die weitere Reinigung erfolgt durch

25

Heißextraktion mit Acetonitril / Ethylacetat (2:1, vv).
Ausbeute Ir760-1: 2.1 g (2.1 mmol) 72 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

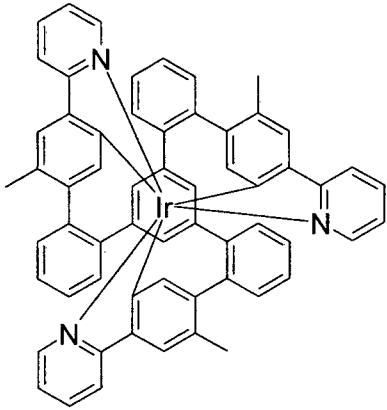
30

Analog kann Ir750-2 umgesetzt werden.

35

- 291 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt / Produkt	Ausbeute
Ir761-1	Ir751-1 und Ir751-2	67 %
Ir761-2		64 %
	Δ- bzw. Λ-Enantiomer	

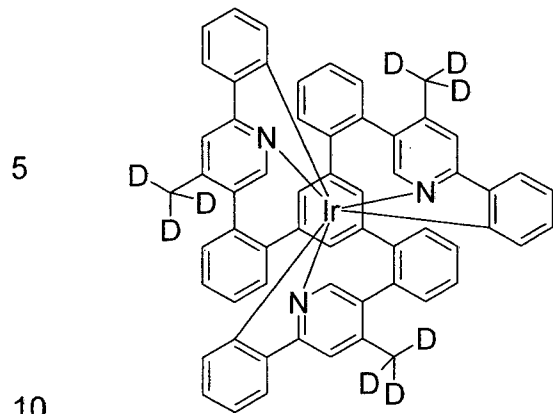
Im allgemeinen sind die reinen Δ- und Λ-Enantiomere eines Komplexes, im Vgl. zum Racemat, viel besser in organischen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Ethylacetat, Aceton, THF, Toluol, Anisol, 3-Phenoxytoluol, DMSO, DMF, etc.) löslich und sublimieren bei deutlich niedrigeren Temperaturen (typischerweise 30-60 °C tiefer), z.B.:

Racemat von Ir761, dargestellt durch co-Kristallisation gleicher Mengen von Ir761-1 und Ir761-2: Löslichkeit in Toluol bei RT < 1 mg/ml, Tsubl.: 390 °C / p ca. 10⁻⁵ mbar.

Ir761-1 bzw. Ir761-2: Löslichkeit in Toluol bei RT ca. 5 mg/ml, Tsubl.: 350 °C / p ca. 10⁻⁵ mbar.

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

Die Δ- und Λ-Enantiomeren der Komplexe können mittels analytischer und/oder präparativer Chromatographie an chiralen Säulen nach laborüblichen Methoden getrennt werden, z.B. Trennung von Ir110 an ChiralPak AZ-H (Fa. Chiral Technologies INC.) mit n-Hexan/Ethanol (90:10), Retentionszeiten 18.5 min. bzw. 26.0 min.

15) Deuterierung von Ir-Komplexen:**Beispiel: Ir(L14-D9)**

Ein Gemisch von 1.0 g (1 mmol) Ir(L14), 68 mg (1 mmol) Natriumethanolat, 30 ml Ethanol-D1 und 50 ml DMSO-D6 wird 80 h im Autoklaven auf 90 °C erhitzt. Nach Erkalten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert den Rückstand mit DCM an Kieselgel. Ausbeute: 0.88 g (0.87 mmol), 87 %, Deuterierungsgrad > 90 %.

15

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt / Produkt	Ausbeute
Ir(L52-D3)	Ir(L52)	90 %
Ir(L71-D3)	Ir(L71)	87 %

20

25

30

35

- 293 -

5

10

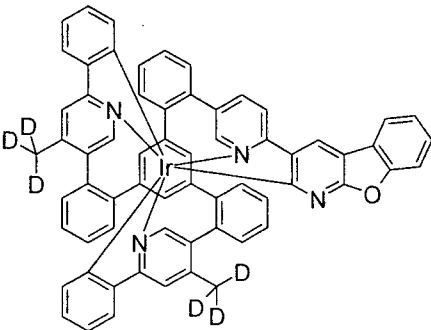
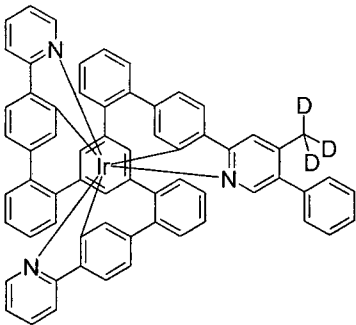
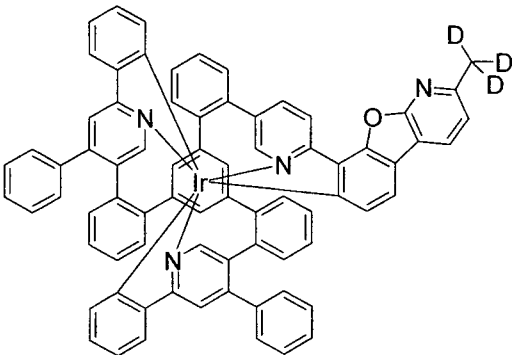
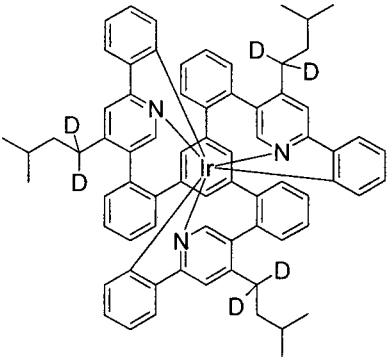
15

20

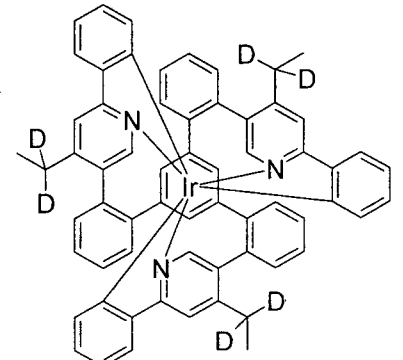
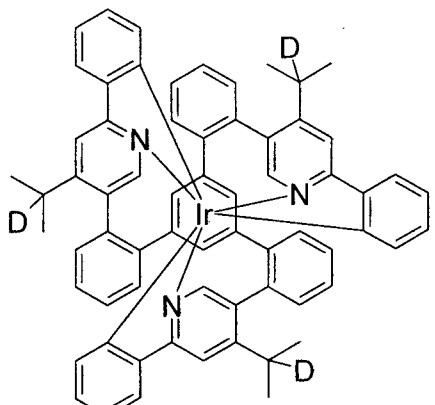
25

30

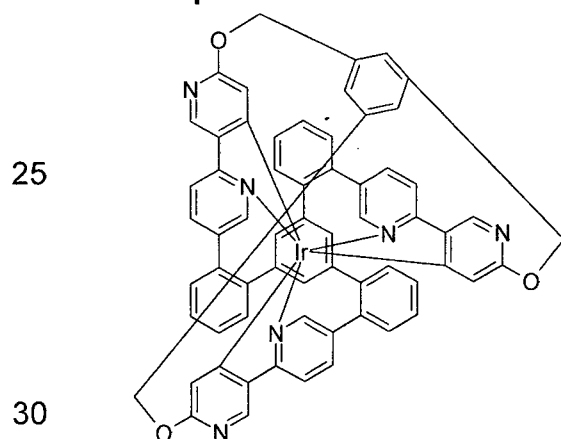
35

Ir(L79-D6)	Ir(L79) 	85 %
Ir(L204-D3)	Ir(L204) 	88 %
Ir(L210-D3)	Ir(L210) 	89 %
Ir700-D6	Ir700 	83 %

- 294 -

5	Ir701-D6 Ir701 	85 %
10 15	Ir705-D3 Ir705 	83 %

20 **16) Kryptate mit zwei verschiedenen Verbrückungseinheiten:**
Beispiel Ir800:

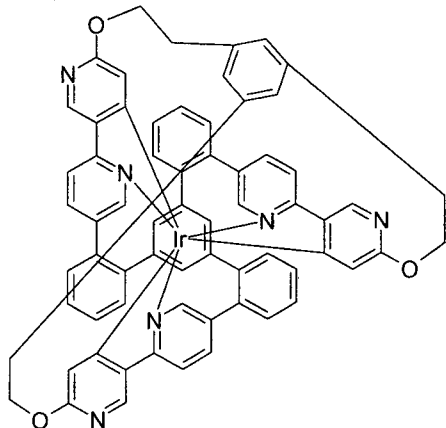
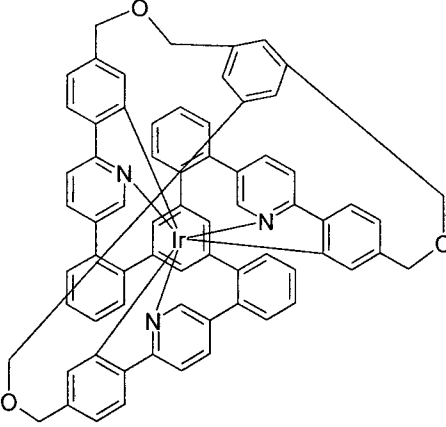


35 Eine Suspension von 202 mg (1.2 mmol) 1,3,5-Benzol-tri-methanol [4464-18-0] in 50 ml wasserfreiem DMSO wird mit 120 mg (5 mmol) Natriumhydrid in versetzt und 1 h bei 60 °C gerührt. Dann fügt man 1058 mg (1 mmol) Ir(L149) zu und rührt die Reaktionsmischung 16 h bei 120 °C. Nach Erkalten entfernt man das DMSO im Vakuum, nimmt den

- 295 -

Rückstand in 200 ml Dichlormethan auf, wäscht die Lösung dreimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 200 ml ges. Natriumchloridlösung und trocknet dann über Magnesiumsulfat. Man filtriert vom Trockenmittel ab, engt das Filtrat zur Trockene ein und chromatographiert den Rückstand mit Dichlormethan/Ethylacetat (9:1 vv) an Kieselgel. Ausbeute: 179 mg (0.16 mmol) 16 %; Reinheit: ca. 99.8 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt / Produkt	Ausbeute
Ir801	Ir(L149) 18226-43-2 	37 %
Ir802	Ir(L125) Deprotonierung mit NaH in DMSO, dann Zugabe von 18226-42-1 	34 %

17) Polymere enthaltend die Metallkomplexe:**Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Bromide bzw. Boronsäure-Derivate als polymerisierbare Gruppe, Suzuki-Polymerisation Variante A – Zweiphasiges Reaktionsgemisch:**

Die Monomere (Bromide und Boronsäuren bzw. Boronsäureester, Reinheit nach HPLC > 99.8 % ig) werden in der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Gesamtkonzentration von ca. 100 mmol/L in einem Gemisch aus 2 Volumenteilen Toluol : 6 Volumenteilen Dioxan : 1 Volumenteil Wasser gelöst bzw. suspendiert. Dann gibt man 2 mol Äquivalente Tri-kalium-phosphat pro eingesetzter Br-Funktionalität zu, rührt 5 min. nach, fügt dann 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.005 bis 0.0005 mol Äquivalente Palladium(II)acetat (Verhältnis Phosphin zu Pd bevorzugt 6:1) pro eingesetzter Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren 2-3 h unter Rückfluss. Falls die Viskosität der Mischung zu stark ansteigt, kann mit einem Gemisch aus 2 Volumenteilen Toluol : 3 Volumenteilen Dioxan verdünnt werden. Nach insgesamt 4-6 h Reaktionszeit fügt man zum end-capping 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Boronsäure-Funktionalität eines Monobromaromaten und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente pro eingesetzter Br-Funktionalität einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters zu und kocht weitere 1 h nach. Nach Erkalten verdünnt man mit 300 ml Toluol, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 300 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert über ein Celite-Bett ab, um Palladium zu entfernen und engt dann zur Trockene ein. Man löst das Rohpolymer in THF (Konzentration ca. 10 – 30 g/L) und lässt die Lösung unter sehr gutem Rühren langsam in das doppelte Volumen Methanol einlaufen. Das Polymer wird abgesaugt und dreimal mit Methanol gewaschen. Der Umfällvorgang wird fünfmal wiederholt, danach wird das Polymer im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 30 – 50 °C getrocknet.

30 Variante B – Einphasiges Reaktionsgemisch:

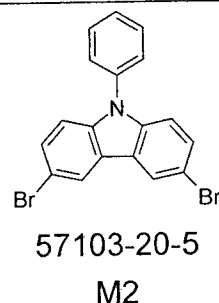
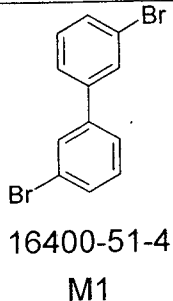
Die Monomere (Bromide und Boronsäuren bzw. Boronsäureester, Reinheit nach HPLC > 99.8 % ig) werden in der in Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Gesamtkonzentration von ca. 100 mmol/L in einem Lösemittel (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) gelöst bzw. suspendiert. Dann gibt man 3 mol Äquivalente

- 297 -

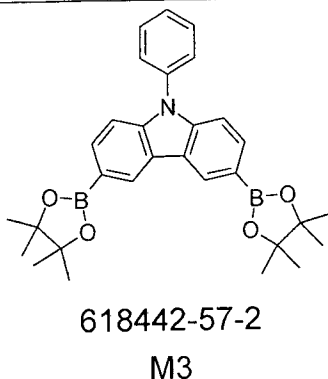
Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei, Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc. jeweils wasserfrei) pro Br-Funktionalität und das Gewichtsäquivalent Glaskugeln (3 mm Durchmesser) zu, rührt 5 min. nach, fügt dann 0.03 bis 0.003 mol Äquivalente Tri-ortho-tolylphosphin und dann 0.005 bis 0.0005 mol Äquivalente Palladium(II)acetat (Verhältnis Phosphin zu Pd bevorzugt 6:1) pro Br-Funktionalität zu und erhitzt unter sehr gutem Rühren 2-3 h unter Rückfluss. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-tert-butylphosphin, Sphos, Xphos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin : Palladium Verhältnis 2:1 bis 1.3:1 beträgt. Nach insgesamt 4-12 h Reaktionszeit fügt man zum end-capping 0.05 mol Äquivalente eines Monobromaromaten und dann 30 min. danach 0.05 mol Äquivalente einer Monoboronsäure bzw. eines Monoboronsäureesters zu und kocht weiter 1 h nach. Man entfernt das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum, nimmt den Rückstand in Toluol auf, und reinigt das Polymer wie unter Variante A beschrieben.

Monomere M / Endcapper E:

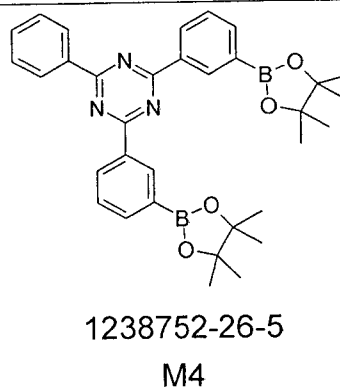
20



25



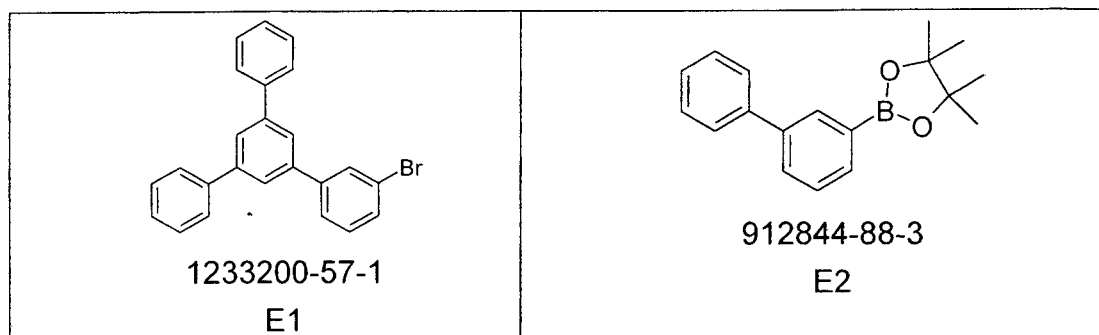
30



35

- 298 -

5

**Polymere:**

Zusammensetzung der Polymere, mmol :

10

Polymer	M1	M2	M3	M4	Ir-Komplex
P1	---	30	---	45	Ir(L14-3Br) / 10
P2	5	25	---	40	Ir(L39-2Br) / 10
P3	10	40	25	20	Ir404 / 5

15

Molekulargewichte und Ausbeute der erfindungsgemäßen Polymere:

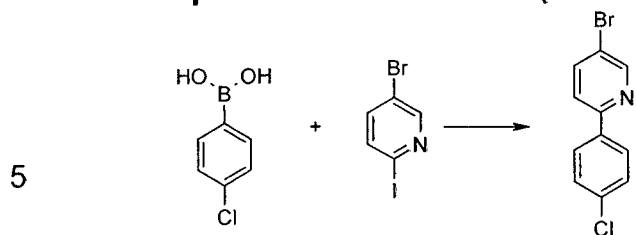
Polymer	Mn [g mol ⁻¹]	Polydispersität	Ausbeute
P1	240.000	4.6	71%
P2	250.000	2.3	57%
P3	200.000	2.2	60%

20

25

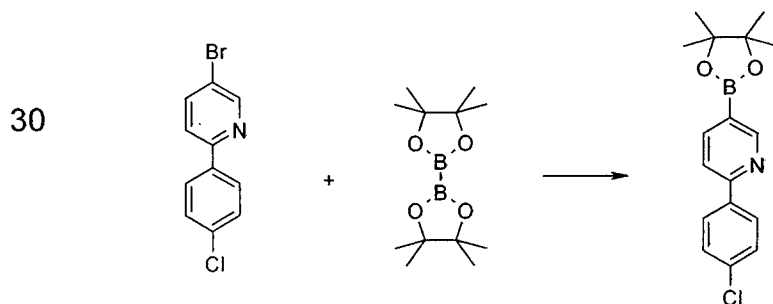
30

35

D: Synthese der Synthone – Teil2**Beispiel S1000: 5-Bromo-2-(4-chloro-phenyl)-pyridin**

10 In einen 4 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, Argonüberlagerung, KPG-Rührer und Innenthermometer werden 129.9 g 4-Chlorphenylboronsäure (810 mmol) [1679-18-1], 250.0 g 5-Brom-2-iod-pyridin (250mmol) [223463-13-6] und 232.7 g Kaliumcarbonat (1.68 mol) eingewogen, der Kolben mit Argon inertisiert und mit 1500 ml Acetonitril und 1000 ml absolutem Ethanol versetzt. Es werden noch 100 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) hinzugegeben und die Suspension wird für 5 Minuten homogenisiert. Dann werden 5.8 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (8.3 mmol) [13965-03-2] zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht, unter starkem Rühren auf Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand extraktiv mit Toluol und Wasser im Scheidetrichter aufgearbeitet. Die organische Phase wird 2 x mit 500 ml Wasser und 1 x mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wird aus 800 ml Acetonitril am Rückfluss umkristallisiert. Es wird ein beiger Feststoff erhalten. Ausbeute: 152.2 g (567.0 mmol), 70%; Reinheit: ca. 95%ig nach ¹H-NMR.

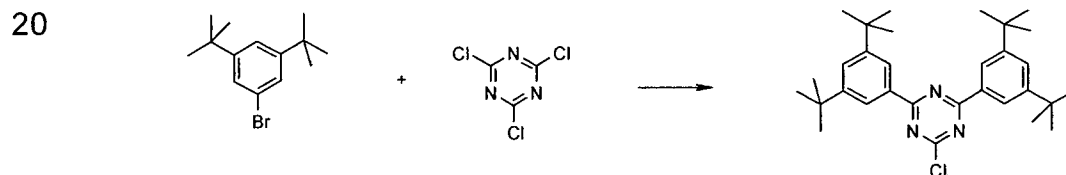
25

Beispiel S1001: 2-(4-Chloro-phenyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-pyridine

35

- 300 -

In einen 4 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Heizbad und Argonanschluss werden 162.0 g (600 mmol) S1000, 158.0 g (622 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 180.1 g (1.83 mol) Kaliumacetat [127-08-2] und 8.9 g (12.1 mmol) trans-Dichlorobis(tricyclohexylphosphine)-palladium(II) [29934-17-6] eingewogen und mit 2200 ml 1,4-Dioxan versetzt. Es werden noch 100 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) zugegeben und die Reaktionsmischung wird mit Argon inertisiert und unter Rückfluss für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand extraktiv im Scheidtrichter mit 1000 ml Ethylacetat und 1500 ml Wasser aufgearbeitet. Die organische Phase wird 1 x mit 500 ml Wasser und 1 x mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und über eine mit Kieselgel gepackte Fritte filtriert. Das Kieselgelbett wird 2 x mit 500 ml Ethylacetat nachgewaschen und das erhaltene Filtrat im Vakuum eingengt. Der erhaltene braune Feststoff wird aus 1000 ml nHeptan am Rückfluss umkristallisiert. Es wird ein beiger Feststoff erhalten. Ausbeute: 150.9 g (478 mmol), 80%; Reinheit: 97% ig nach $^1\text{H-NMR}$.

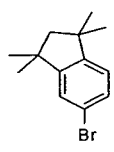
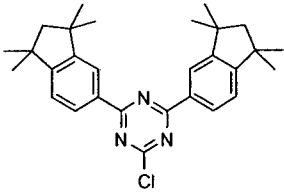
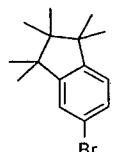
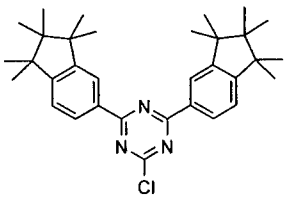
Beispiel S1002: Synthese symetrischer Triazin-Bausteine**2-Chlor-4,6-bis-(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-[1,3,5]triazin**

In einen ausgeheizten Kolben werden 5.8 g (239 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 73.0 g (271 mmol) Brom-3,5-di-tert.-butylbenzol [22385-77-9] in 400 ml trockenem THF langsam zugetropft, so dass die Reaktionslösung stetig unter Rückfluss kocht. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung weitere zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, danach abkühlen gelassen. In einem weiteren Kolben werden 20.0 g (108.5 mmol) Cyanurchlorid in 400 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Das Grignard-Reagenz wird so zugetropft, dass eine Innentemperatur von 20°C nicht überschritten wird. Nach vollständiger Zugabe lässt man die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Durch Zugabe von 500 ml 1 mol/L HCl-Lösung unter Eiskühlung wird die Reaktion gequencht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige

- 301 -

Phase 3 mal mit Essigester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, danach über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene hellbraune Öl wird mit Methanol versetzt und auf Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der ausgefallene farblose Feststoff abgesaugt, mit Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 23.6 g (48 mmol), 47%; Reinheit: ca. 97%ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Brom-Edukt	Produkt	Ausbeute
S1003	 [169695-24-3]		60%
S1004	 [1562418-80-7]		57%

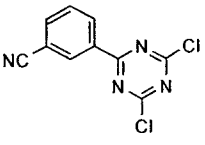
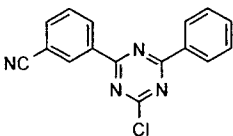
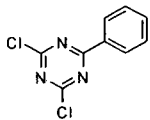
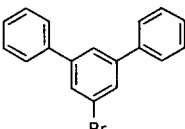
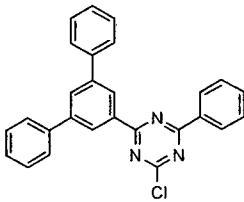
Beispiel S1005 Synthese asymmetrischer Triazin Bausteine 2-tert-Butyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-6-chloro-[1,3,5]triazine

In einen ausgeheizten Kolben werden 3.4 g (140 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt und eine Lösung von 30.0 g (141 mmol) 1-Bromo-4-tert-butylbenzene [3972-65-4] in 50 ml trockenem THF langsam zugetropft, so dass die Reaktionslösung stetig unter Rückfluss kocht. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung weitere zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, danach abkühlen gelassen. In einem weiteren Kolben werden 30.1 g (146 mmol) 2-tert-Butyl-4,6-dichloro-[1,3,5]triazine [705-23-7] in 75 ml trockenem THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Das Grignard-Reagenz wird so zugetropft, dass eine Innentemperatur von 20°C nicht überschritten wird. Nach vollständiger Zugabe lässt man die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Durch Zugabe von 200 ml 1 mol/L HCl-Lösung unter Eiskühlung wird die Reaktion gequencht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Toluol extrahiert. Die organi-

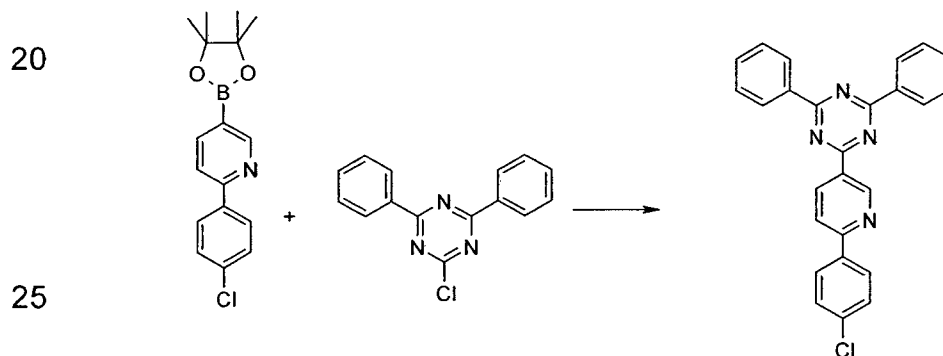
- 302 -

schen Phasen werden vereinigt und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, danach über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das erhaltene rotbraune Öl wird ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Ausbeute: 34 g (112 mmol), 79%; Reinheit: ca. 90%ig nach $^1\text{H-NMR}$.

5 Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Triazin	Bromid	Produkt	Ausbeute
10 S1006	 [1207841-72-2]	 [108-86-1]		52%
15 S1007	 [1700-02-3]	 [103068-20-8]		61%

Beispiel S1008: 5-Brom-2-(1,1,2,2,3,3-hexamethyl-indan-5-yl)-pyridin



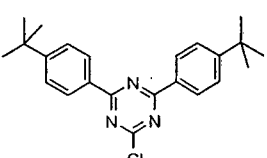
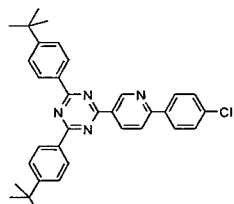
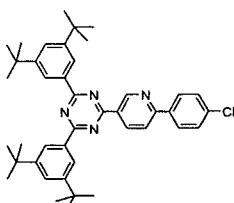
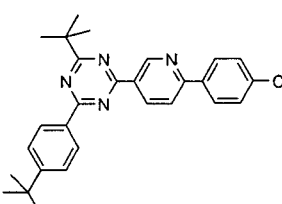
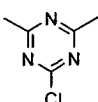
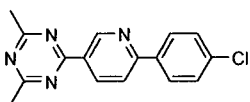
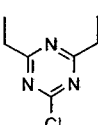
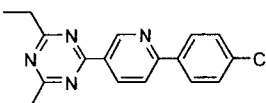
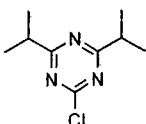
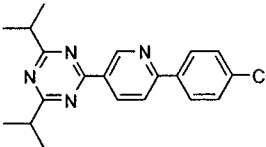
In einem 2-L Vierhalskolben werden 76.5 g (242 mmol) S1001, 65.6 g (245 mmol) 2-Chloro-4,6-diphenyl-[1,3,5]-triazin [3842-55-5], 2.8 g (2.4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium (0) und 64.3 g (606 mmol) Natriumcarbonat eingewogen, inertisiert und mit 1200 ml entgastem Toluol und 200 ml entgastem Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion filtriert man den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht diesen 3 x mit 50 ml Wasser, 3 x mit 50 ml Ethanol und 2 x mit 20 ml Toluol. Der erhaltene graue Fest-

35

- 303 -

stoff wird ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Ausbeute: 75.5 g (179 mmol), 74%; Reinheit: 98%ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können weiterhin folgende Liganden aufgebaut werden:

Bsp.	Chlorid	Produkt	Ausbeute
5 S1009	 [253158-13-3]		60%
10 S1010	S1002		58%
15 S1011	S1005		73%
20 S1012	 [30894-84-9]		41%
25 S1013	 [701-77-9]		50%
30 S1014	 [911798-79-3]		56%

35

- 304 -

5

10

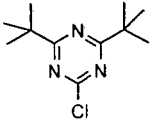
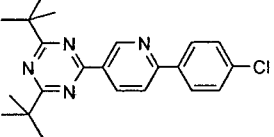
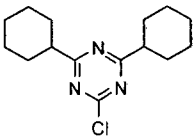
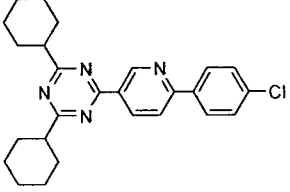
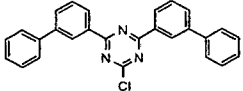
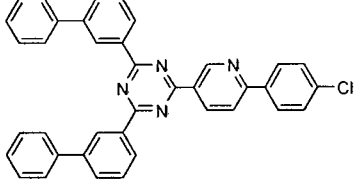
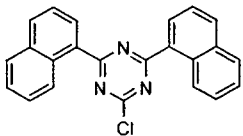
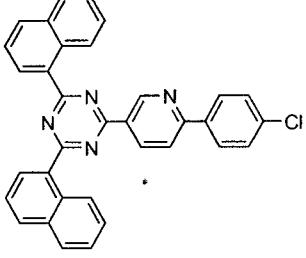
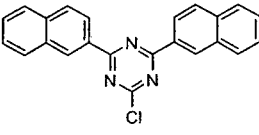
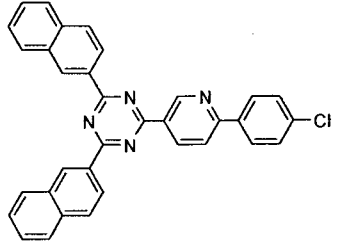
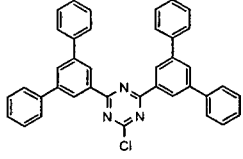
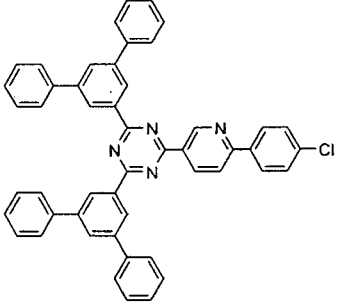
15

20

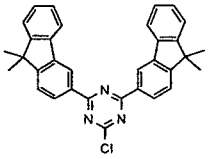
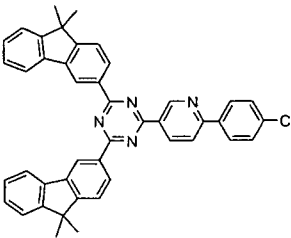
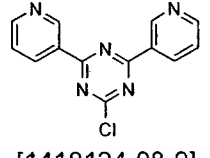
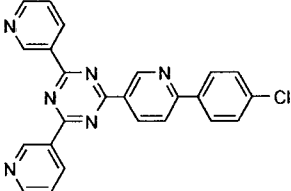
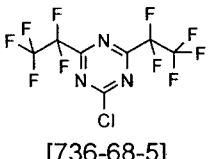
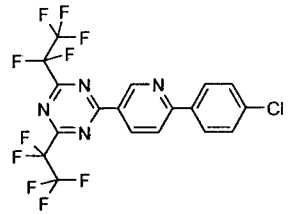
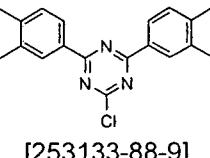
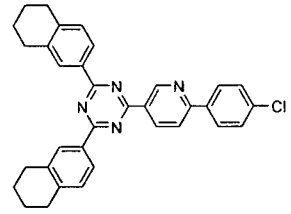
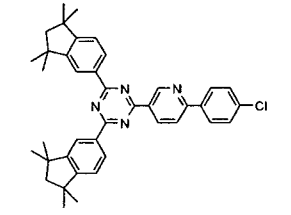
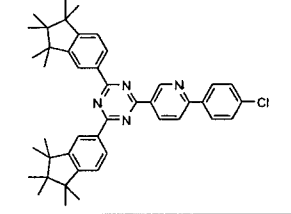
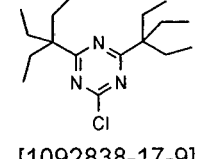
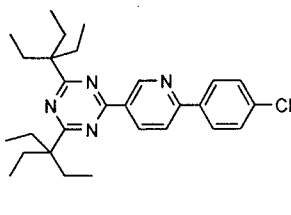
25

30

35

S1015	 [73084-03-4]		66%
S1016	 [78941-35-2]		61%
S1017	 [1205748-61-3]		77%
S1018	 [78941-32-9]		58%
S1019	 [1247124-77-1]		52%
S1020	 [1205748-51-1]		78%

- 305 -

S1021	 [1646532-00-4]		69%
S1022	 [1418124-08-9]		45%
S1023	 [736-68-5]		49%
S1024	 [253133-88-9]		71%
S1025	S1003		77%
S1026	S1004		75%
S1027	 [1092838-17-9]		68%

- 306 -

5

10

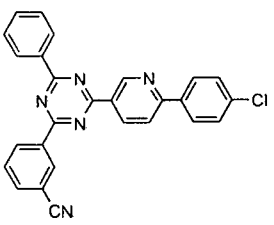
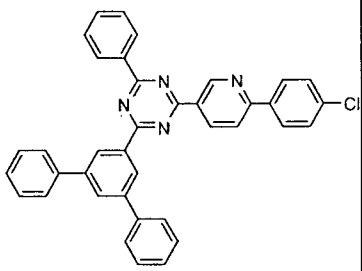
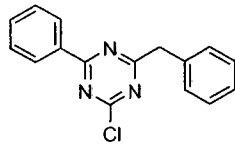
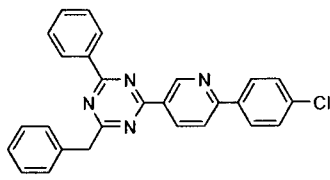
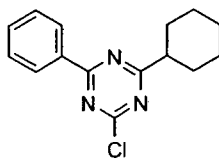
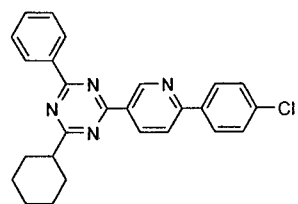
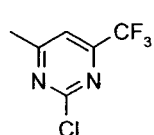
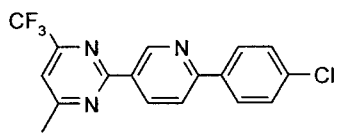
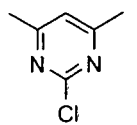
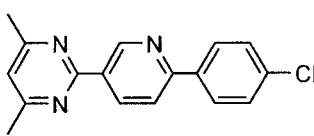
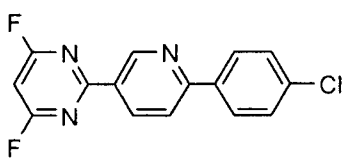
15

20

25

30

35

S1028	S1006		59%
S1029	S1007		74%
S1030	 [80984-77-6]		60%
S1031	 [1426435-09-7]		61%
S1032	 [241164-09-0]		31%
S1034	 [4472-44-0]		41%
S1035	 [38953-30-9]		35%

- 307 -

5

10

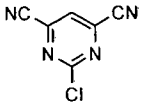
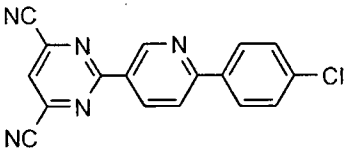
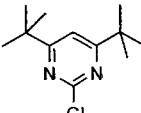
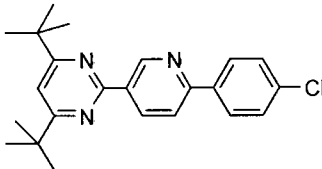
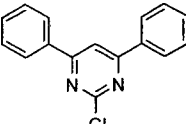
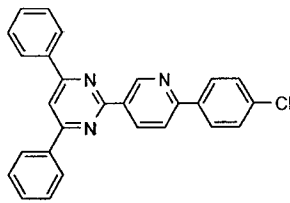
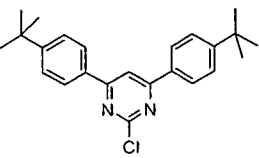
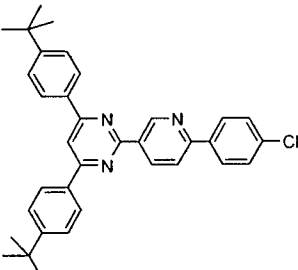
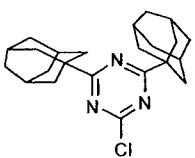
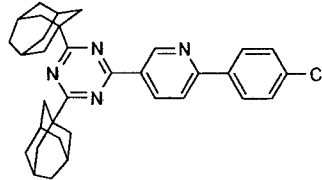
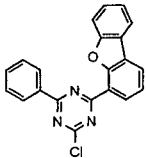
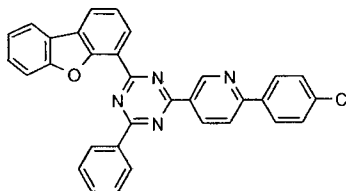
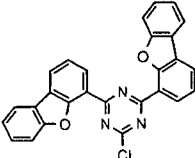
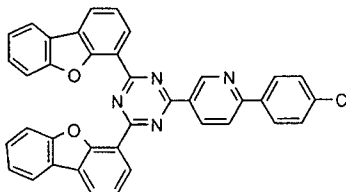
15

20

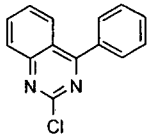
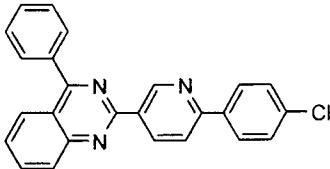
25

30

35

S1036	 [29872-58-0]		41%
S1036	 [71162-19-1]		72%
S1037	 [2915-16-4]		81%
S1038	 [1035556-77-4]		79%
S1039	 [1092838-15-7]		70%
S1040	 [1472729-25-1]		80%
S1041	 [1699739-83-7]		85%

- 308 -

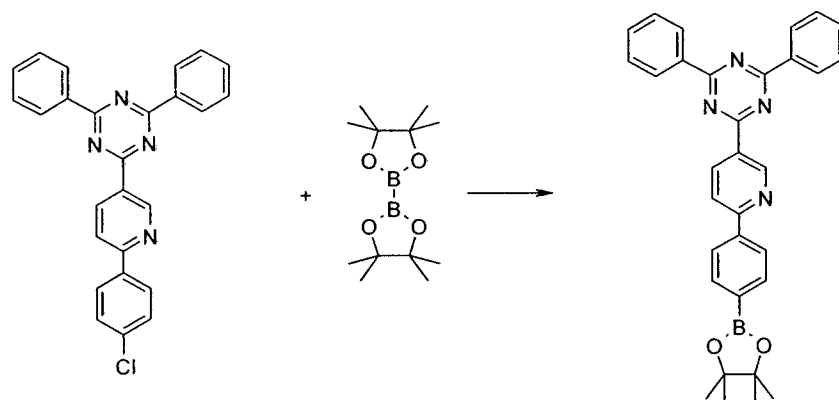
S1042	 [29874-83-7]		60%

5

Beispiel S1100: 2,4-Diphenyl-6-{6-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-pyridin-3-yl}-[1,3,5]triazine

10

15



20

25

30

In einen 2 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Heizbad und Argonanschluss werden 99.5 g (236.4 mmol) S1008, 61.6 g (243 mmol) Bis(pinacolato)diboran [73183-34-3], 69.6 g (709 mmol) Kaliumacetat [127-08-2], 1.9 g (4.7 mmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl [657408-07-6] und 800 mg (3.6 mmol) Palladium(II)acetat [3375-31-3] eingewogen, inertisiert und mit 1000 ml entgastem 1,4-Dioxan versetzt. Es werden noch 100 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) zugegeben, dann wird die Reaktionsmischung unter Rückfluss für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand mit einem Gemisch aus 1000 ml Ethanol und 500 ml Wasser heiß ausgerührt. Der erhaltene graue Feststoff wird abgesaugt und 3 x mit 100 ml Ethanol gewaschen, im Vakuumtrockenschrank bei 70°C und 30 mbar getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch dreimalige kontinuierliche Heißextraktion (Extraktionsmittel, Vorlagemenge jeweils ca. 300 ml, Extraktionshülse: standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) mit 1,4-Dioxan. Es wird ein blass gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 90.8 g (177 mmol), 75%; Reinheit: 99%%ig nach ¹H-NMR.

35

- 309 -

Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

5

10

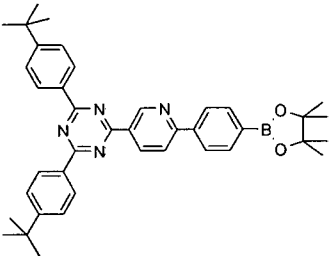
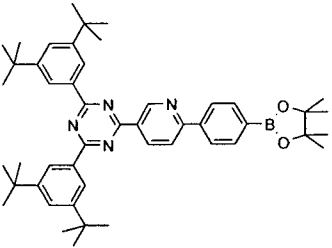
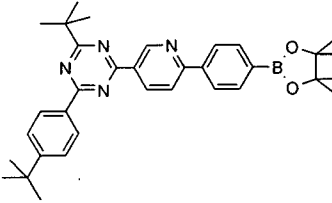
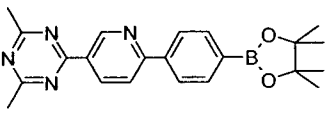
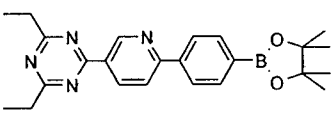
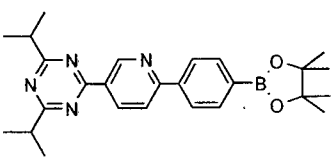
15

20

25

30

35

Bsp.	Chlorid/ Synthon	Extraktions- mittel	Produkt	Ausbeute
S1101	S1009	Cyclohexan		77%
S1102	S1010	Cyclohexan		80%
S1103	S1011	Acetonitril		73%
S1104	S1012	Ethylacetat		75%
S1105	S1013	Ethylacetat		67%
S1106	S1014	Ethylacetat		65%

- 310 -

5

10

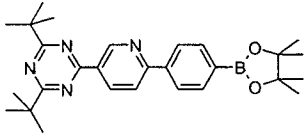
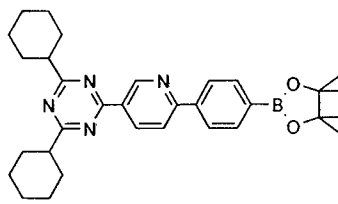
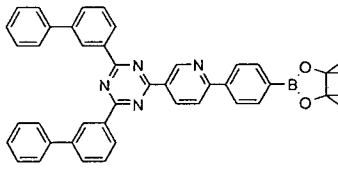
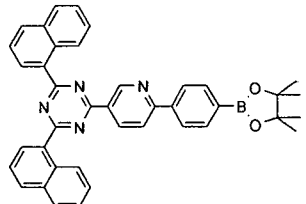
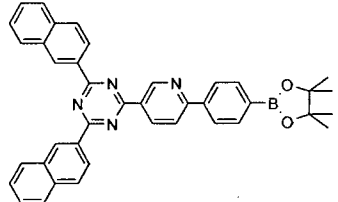
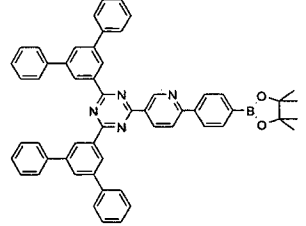
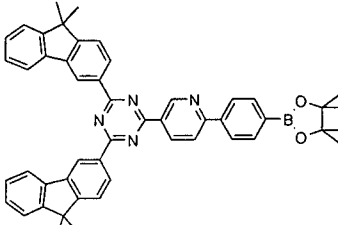
15

20

25

30

35

S1107	S1015	Cyclohexan		66%
S1108	S1016	Cyclohexan		61%
S1109	S1017	o-Xylol		77%
S1110	S1018	o-Xylol		76%
S1111	S1019	Toluol		78%
S1112	S1020	Mesitylen		86%
S1113	S1021	Toluol		80%

- 311 -

5

10

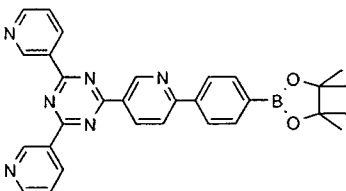
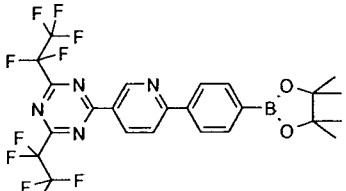
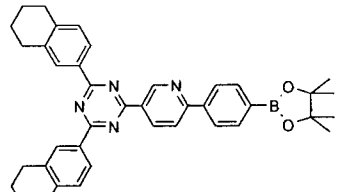
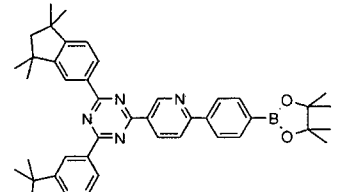
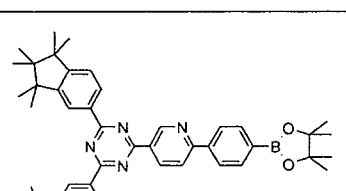
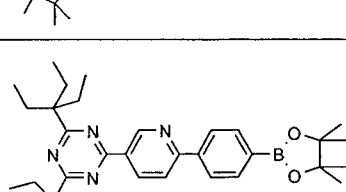
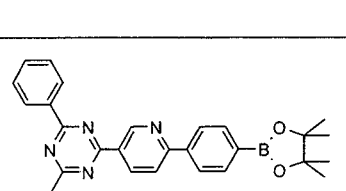
15

20

25

30

35

S1114	S1022	Toluol		70%
S1115	S1023	Ethylacetat		59%
S1116	S1024	Toluol		65%
S1117	S1025	Cyclohexan		72%
S1118	S1026	Cyclohexan		70%
S1119	S1027	Cyclohexan		78%
S1120	S1028	Toluol		80%

- 312 -

5

10

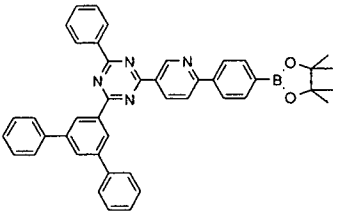
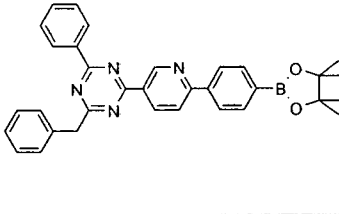
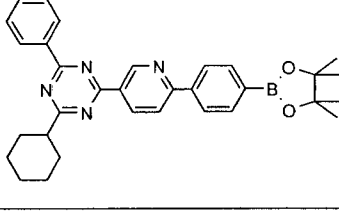
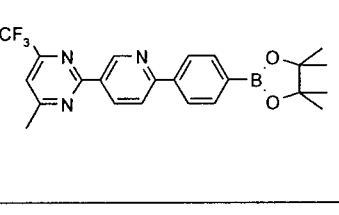
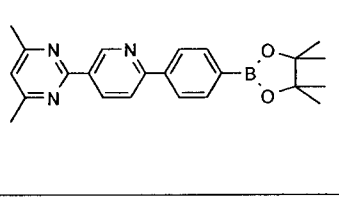
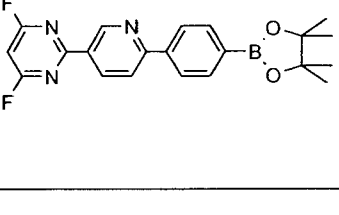
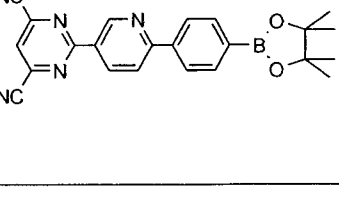
15

20

25

30

35

S1121	S1029	Toluol		74%
S1122	S1030	Dioxan		77%
S1123	S1031	Dioxan		70%
S1124	S1032	Acetonitril		72%
S1125	S1034	Ethylacetat		65%
S1126	S1035	Ethanol		68%
S1127	S1036	Acetonitril		70%

- 313 -

5

10

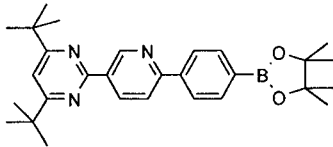
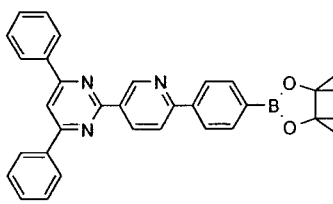
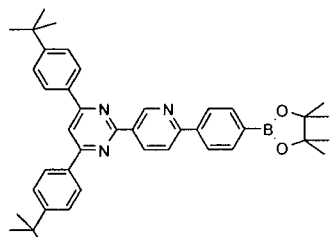
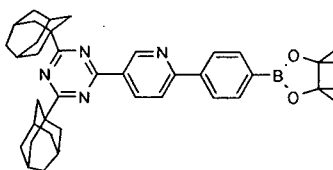
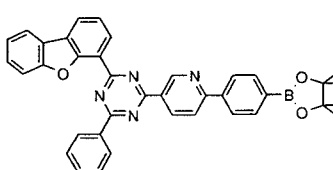
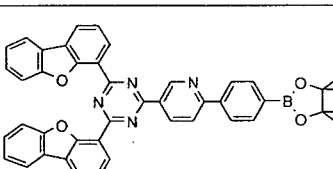
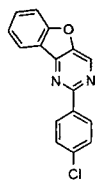
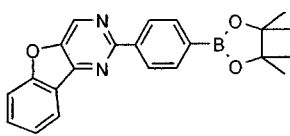
15

20

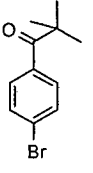
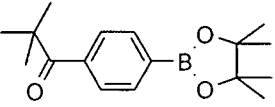
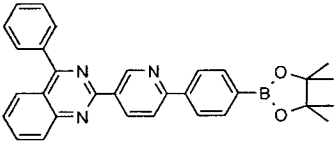
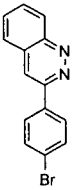
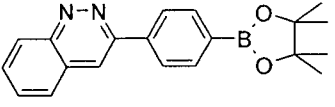
25

30

35

S1128	S1036	Cylohexan		75%
S1129	S1037	Toluol		80%
S1130	S1038	Cylcohexan		79%
S1131	S1039	Ethylacetat		72%
S1132	S1040	Ethylacetat		74%
S1133	S1041	p-Xylol		82%
S1134	 [1374216 -04-2]	Ethylacetat		78%

- 314 -

5	S1135	 [30314-45-5]	Chromato- graphisch		80%
10	S1136	S1042	Toluol		70%
15	S1137	 [1401421-23-5]	Dioxan		74%

20

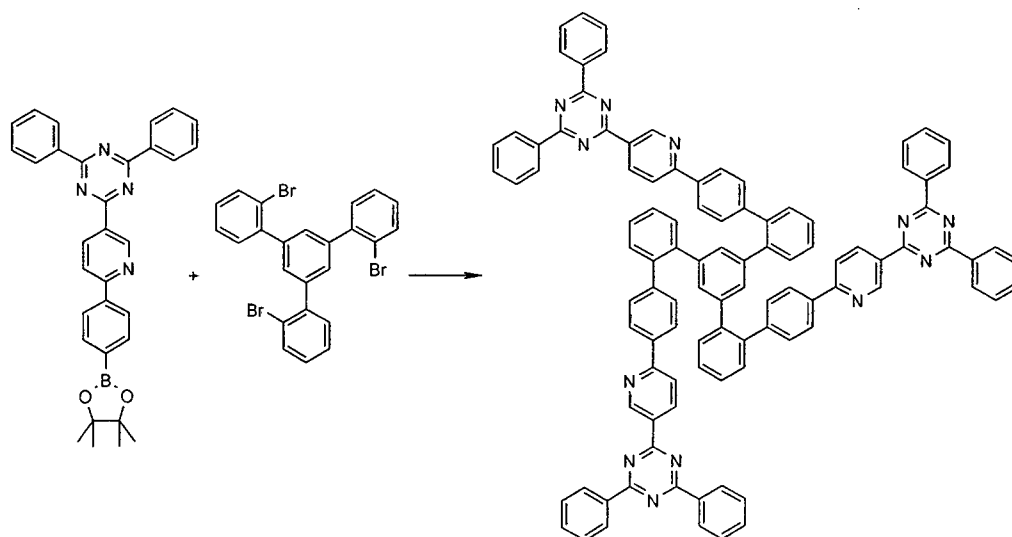
E: Synthese der Liganden Teil 2:

Beispiel L1000: 2-[6-[4-[2-[3,5-bis[2-[4-[5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-pyridyl]phenyl]phenyl]phenyl]phenyl]phenyl]-3-pyridyl]-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine

25

30

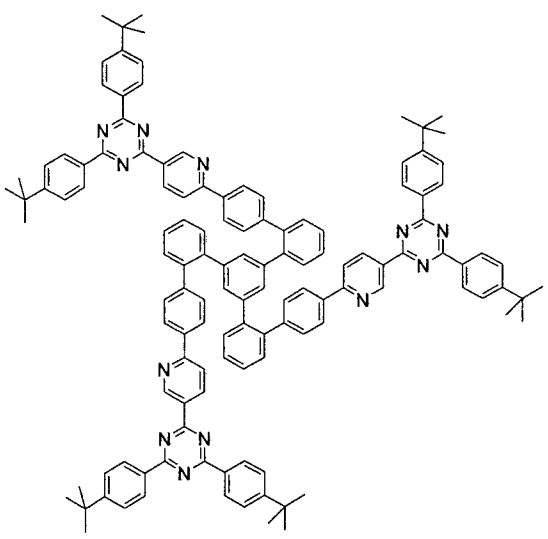
35



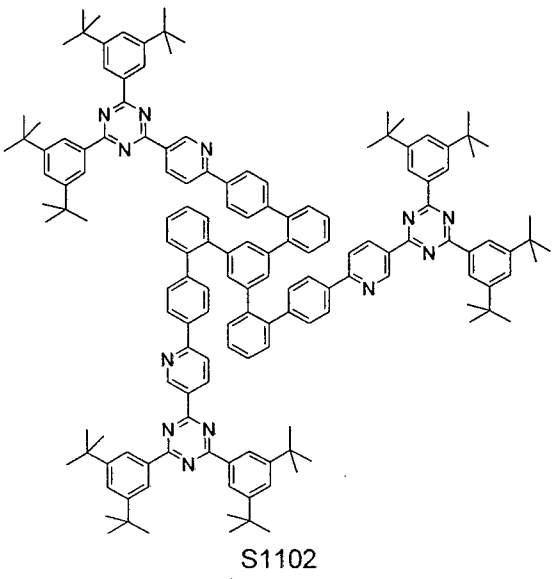
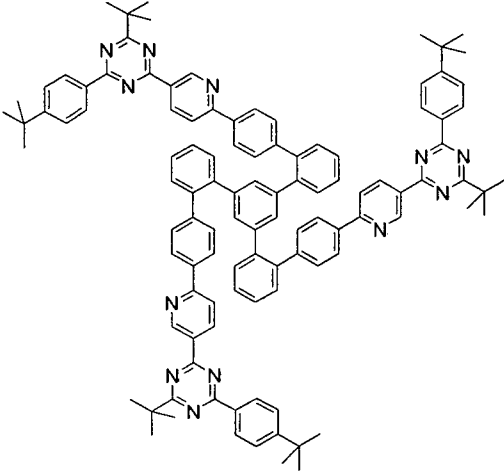
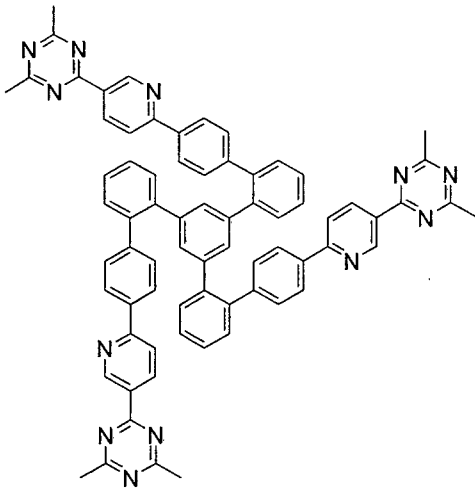
- 315 -

In einen 2 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Heizbad und Argonanschluss werden 40.0 g (76.1 mmol) S1100, 12.1g (22.3 mmol) 1,3,5-tris(2-bromophenyl)benzol [380626-56-2], 17.2 g (162 mmol) Natriumcarbonat, 526 mg (2.0 mmol) Triphenylphosphin [603-35-0] und 150 mg (0.67 mmol) Palladium(II)acetat [3375-31-3] eingewogen und mit 400 ml Toluol, 200 ml Ethanol und 200 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Argon inertisiert und unter Rückfluss für 48 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird der ausgefallene graue Feststoff abgesaugt und 5 x mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch dreimalige kontinuierliche Heißextraktion (Extraktionsmittel, Vorlagemenge jeweils ca. 300 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhlethlsen aus Cellulose der Fa. Whatman) mit o-Xylol. Besser lösliche Derivate können mittels chromatographischer Methoden aufgereinigt werden. Es wird ein blass gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 23.7 g (177 mmol), 69%; Reinheit: 97%%ig nach ¹H-NMR.

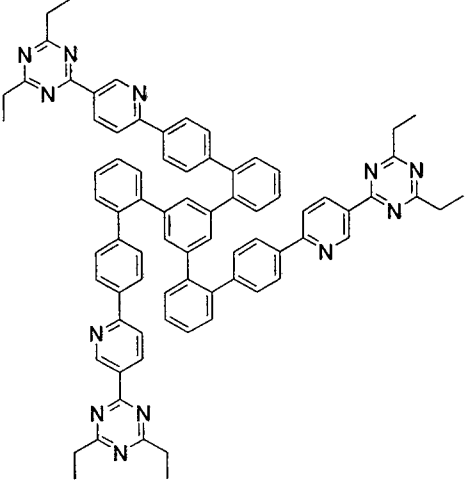
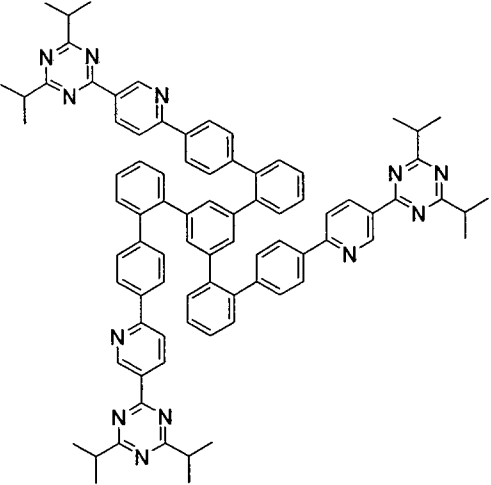
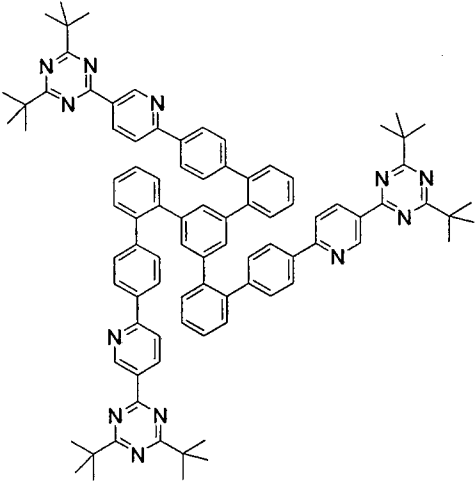
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Produkt/ Synthon/ Extraktionsmittel/Aufreinigung	Ausbeute
L1001	 S1101 chromatographisch	55%

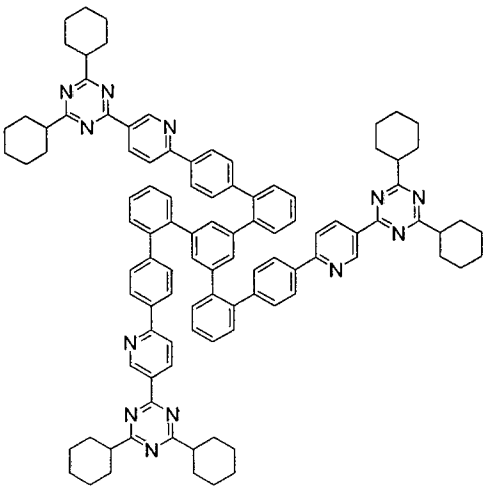
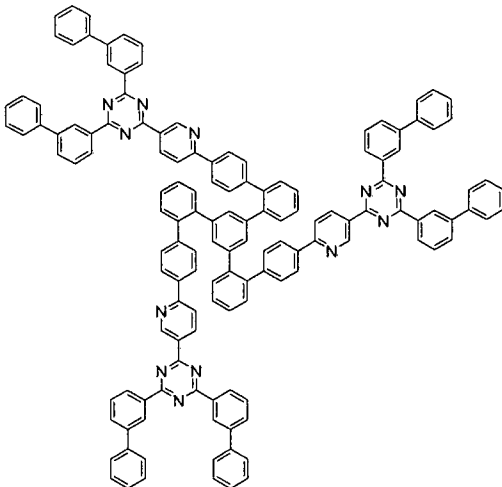
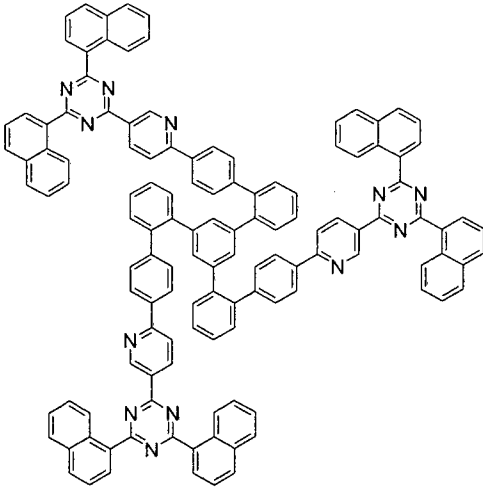
- 316 -

5	L1002	 S1102	60%
10			
15	L1003	 S1103 chromatographisch	66%
20			
25	L1004	 S1104 Toluol	70%
30			
35			

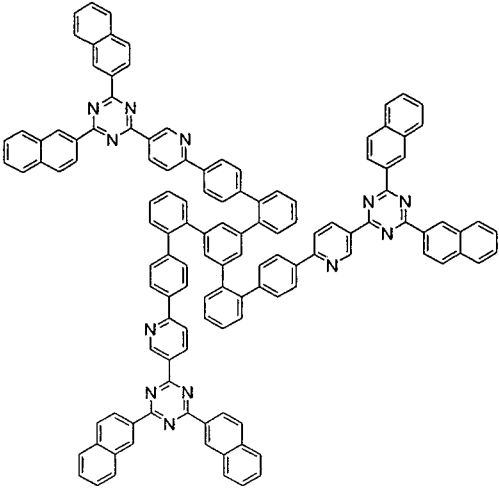
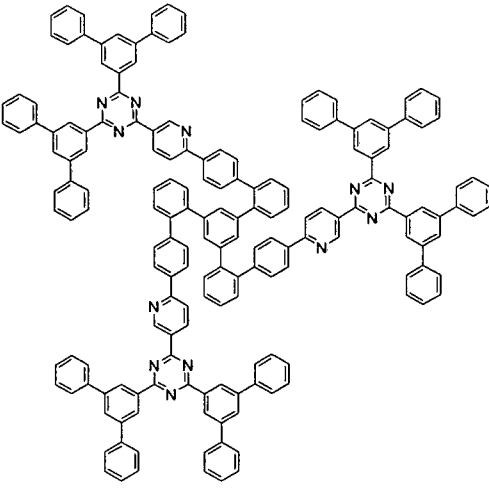
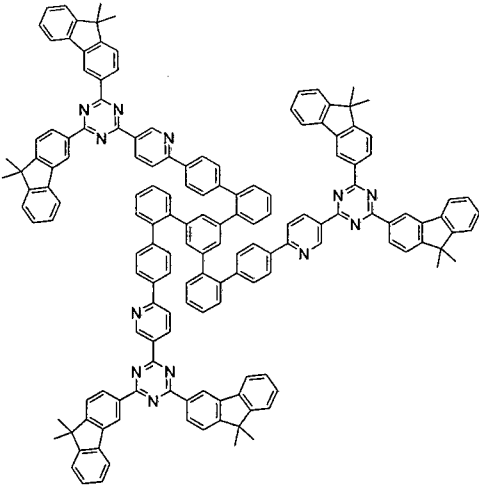
- 317 -

5	L1005		62%
10			
15	L1006		60%
20			
25	L1007		71%
30			
35		S1107 Ethylacetat	

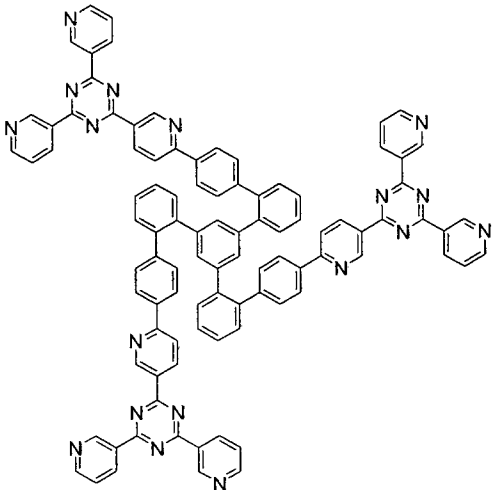
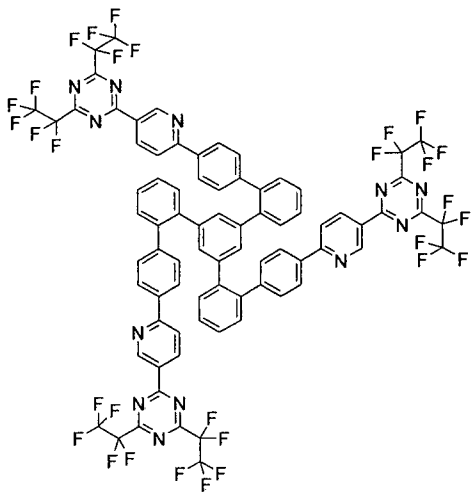
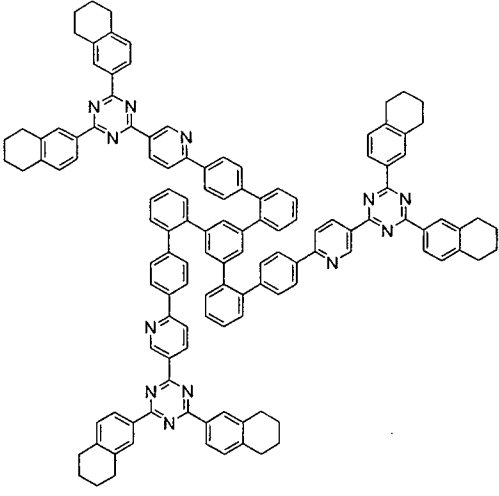
- 318 -

5	L1008		75%
10			
15	L1009		82%
20			
25	L1010		80%
30			
35		S1110 Toluol	

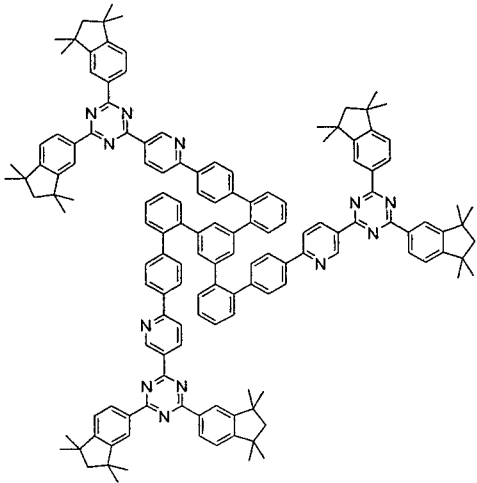
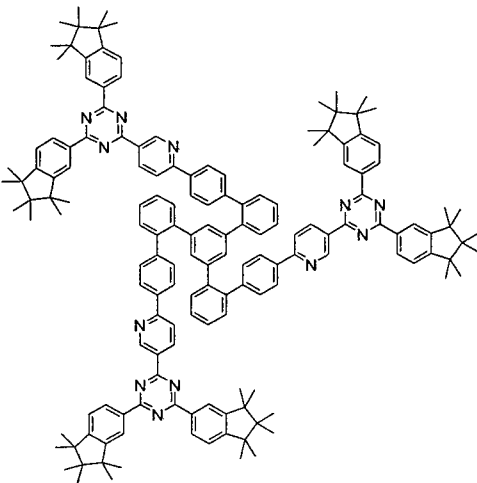
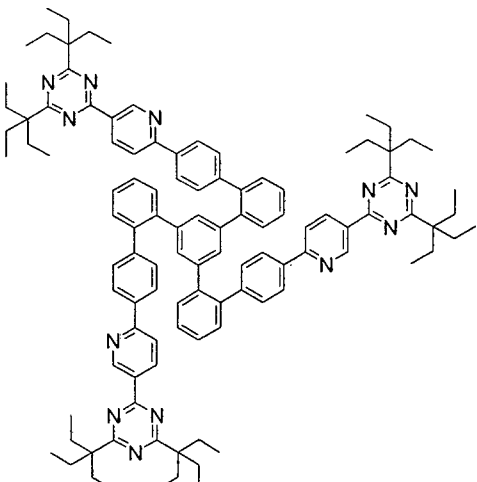
- 319 -

5	L1011	 S1111 Toluol	81%
10			
15	L1012	 S1112 p-XyloI	88%
20			
25	L1013	 S1113 Mesitylen	85%
30			
35			

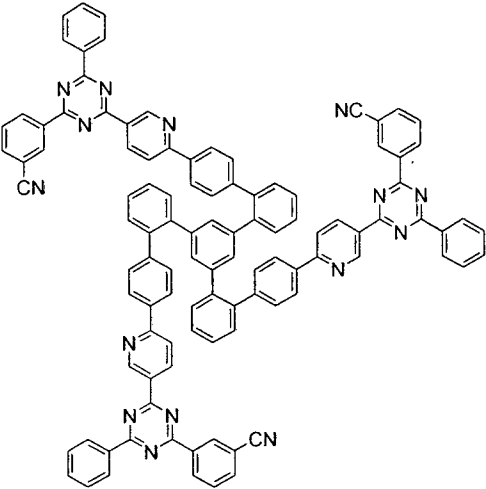
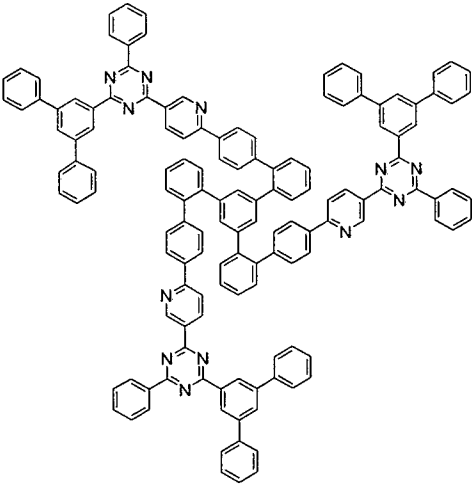
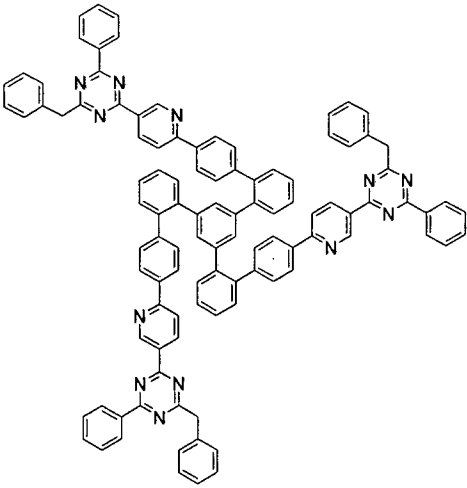
- 320 -

5	L1014	 S1114 o-Xvlot	73%
10			
15	L1015	 S1115 Ethylacetat	55%
20			
25	L1016	 S1116 Toluol	59%
30			
35			

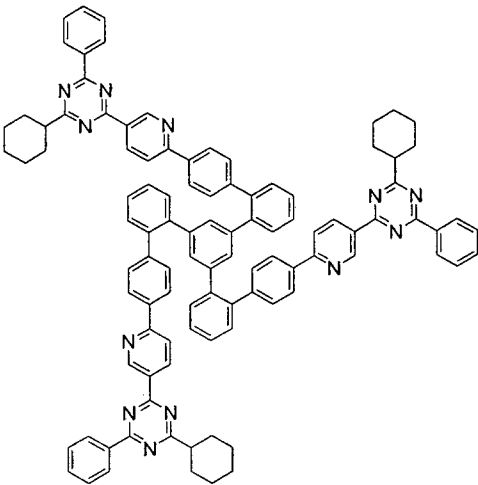
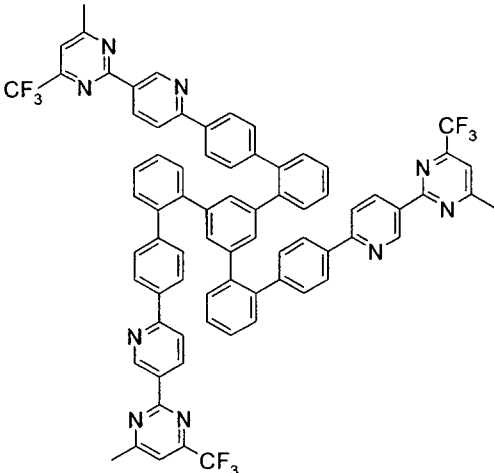
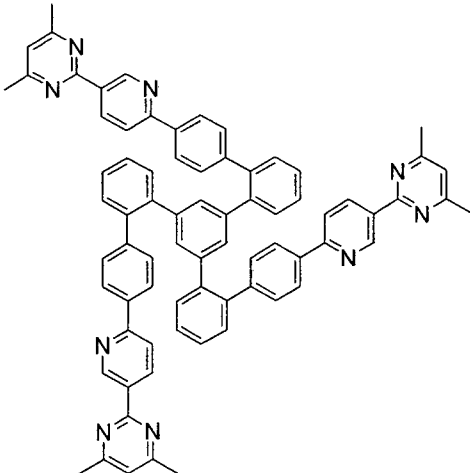
- 321 -

5	L1017		71%
10			
15	L1018		78%
20			
25	L1019		78%
30			
35		S1119 Toluol	

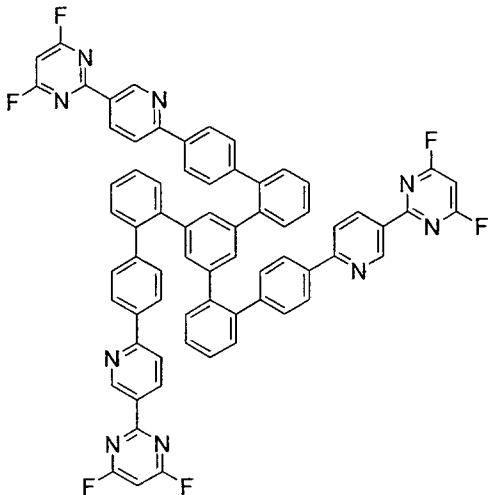
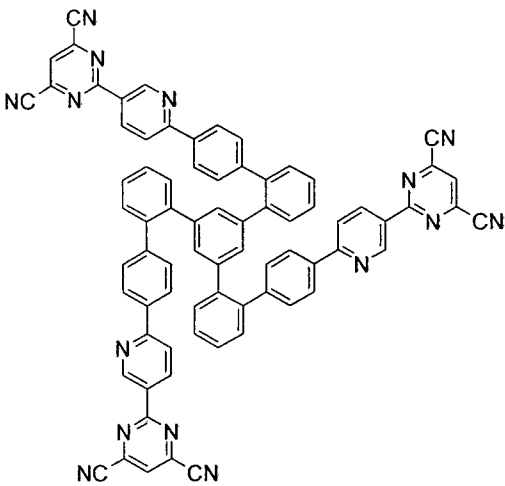
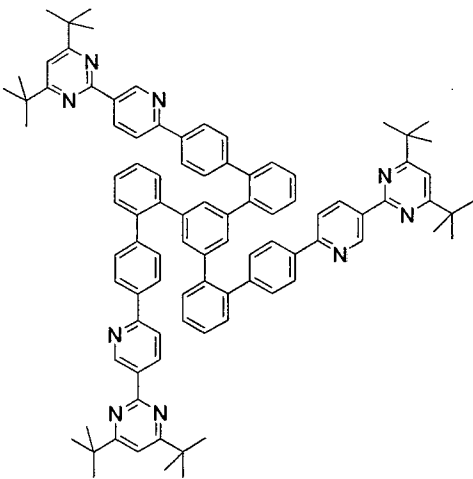
- 322 -

5	L1020	 S1120 Toluol	80%
10			
15	L1021	 S1121 o-Xylol	74%
20			
25	L1022	 S1122 o-Xylol	77%
30			
35			

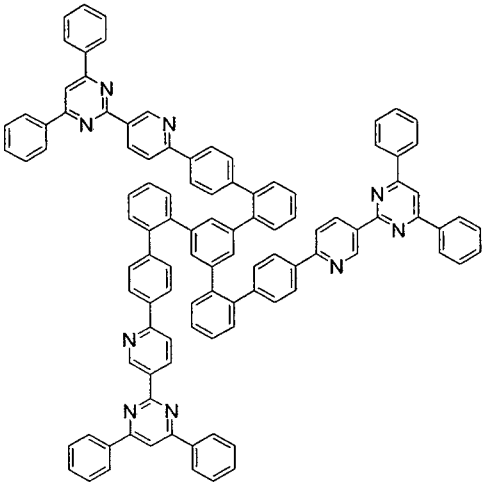
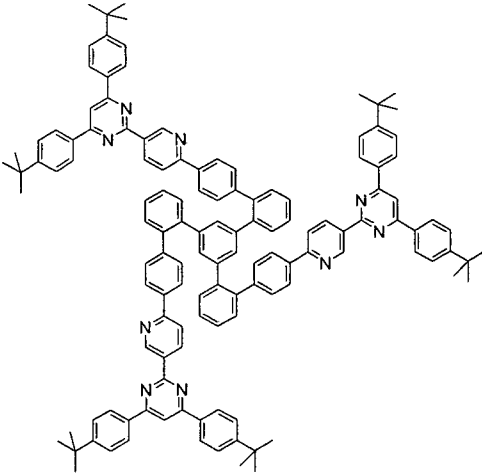
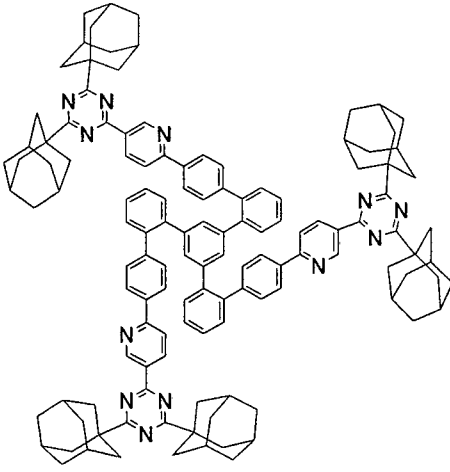
- 323 -

5	L1023		70%
10		S1123 Dioxan	
15	L1024		72%
20		S1124 Ethylacetat	
25	L1025		65%
30		S1125 Toluol	
35			

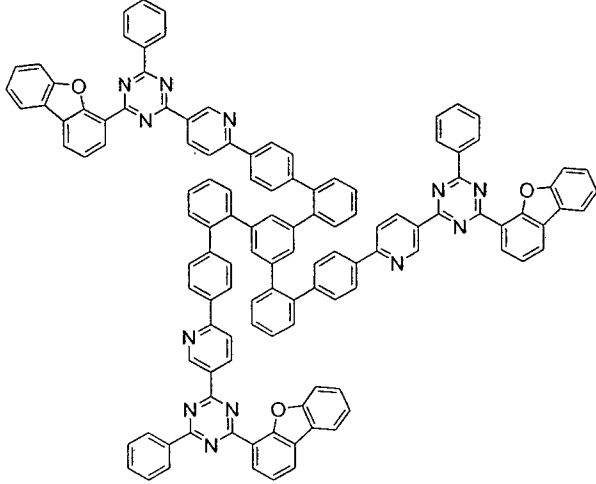
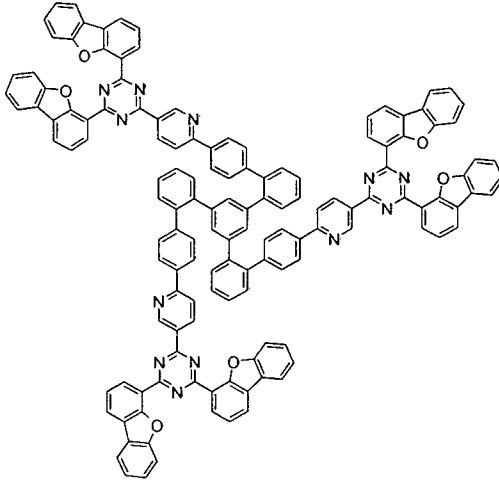
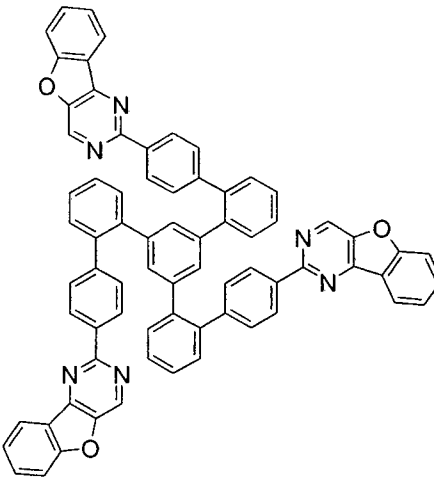
- 324 -

5	L1026	 S1126 <i>n</i> -Butanol	68%
10			
15	L1027	 S1127 Acetonitril	70%
20			
25	L1028	 S1128 chromatographisch	75%
30			
35			

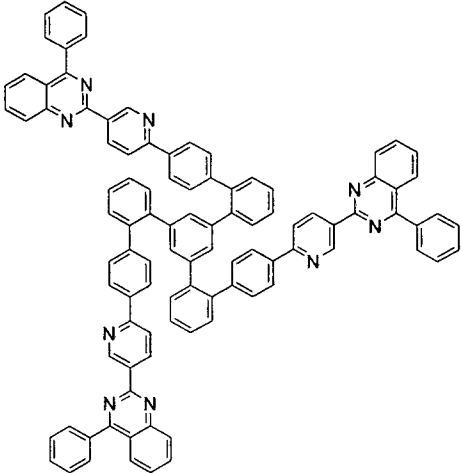
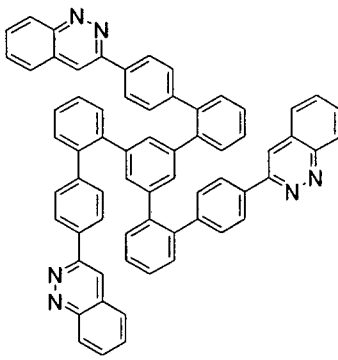
- 325 -

5	L1029		80%
10			
15	L1030		79%
20			
25	L1031		72%
30			
35			

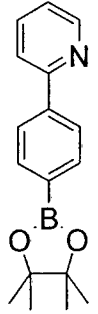
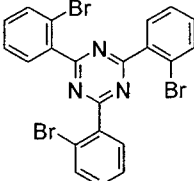
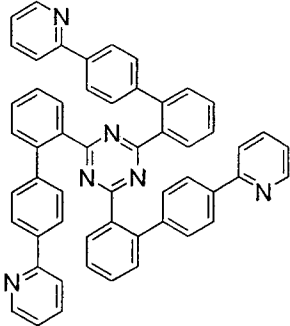
- 326 -

5	L1032	 S1132 Toluol	74%
10			
15	L1033	 S1133 o-Xylol	82%
20			
25	L1034	 S1134 Toluol	76%
30			
35			

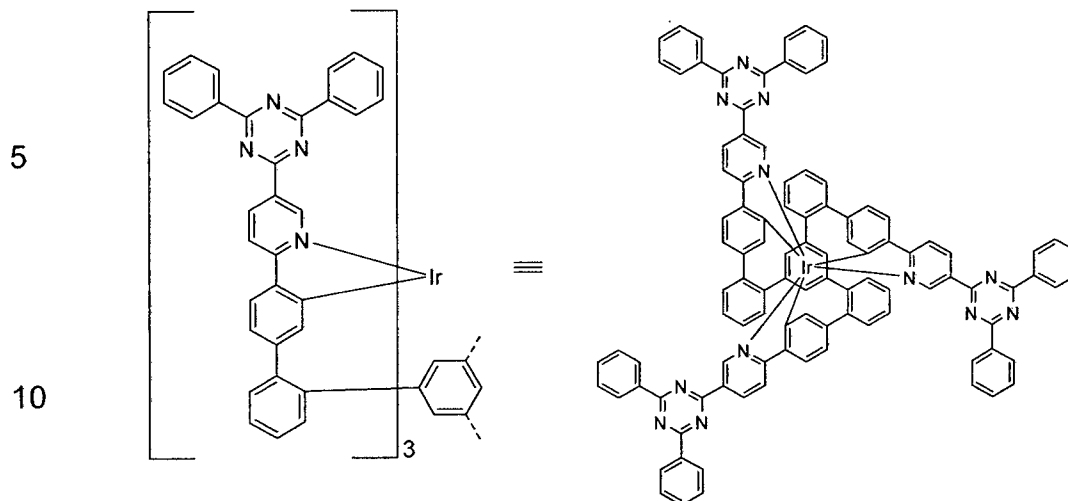
- 327 -

5	L1036	 S1136 Toluol	70%
10			
15	L1037	 S1137 Toluol	68%
20			

Analog können folgende Liganden hergestellt werden:

Bsp.	Boronester	Bromid	Produkt	Aus- beute
25				
30	 [908350-80-1]	 [1690315-37-7]		70%

- 328 -

F: Synthese der Metallkomplexe – Teil2**Beispiel Ir(L1000)****Variante A:**

15 Ein Gemisch aus 14.6 g (10 mmol) des Liganden L1000, 4.9 g (10 mmol) Tris-acetylacetonato-iridium(III) [15635-87-7] und 180 g Hydrochinon [123-31-9] wird in einem 1000 ml Zweihalsrundkolben mit einem glasummantelten Magnetr Kern vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider (für Medien geringerer Dichte als Wasser) und einem Luftkühler mit Argonüberlagerung versehen. Der Kolben wird in einer Metallheizschale platziert.

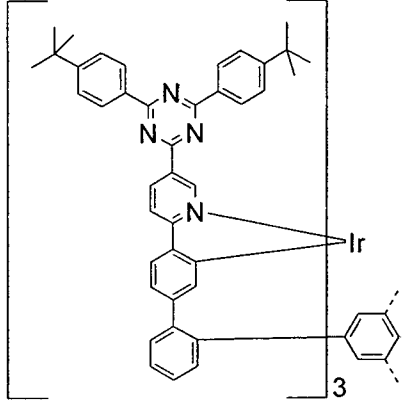
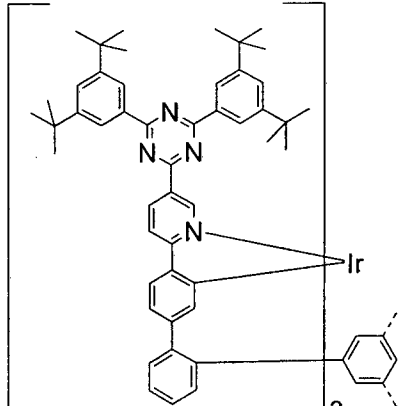
20 Die Apparatur wird über die Argonüberlagerung von oben her 15 min mit Argon gespült, wobei man das Argon aus dem Seitenhals des Zweihalskolbens ausströmen lässt. Über den Seitenhals des Zweihalskolbens führt man ein glasummanteltes Pt-100 Thermoelement in den Kolben ein und platziert das Ende kurz oberhalb des Magnetrührkerns. Dann wird die Apparatur mit mehreren lockeren Wicklungen von Haushalts-Aluminiumfolie thermisch isoliert, wobei die Isolation bis zur Mitte des Steigrohres des Wasserabscheiders geführt wird. Dann wird die Apparatur schnell mit einem Laborheizrührwerk auf 250 °C (Reaktionstemperatur) erhitzt, gemessen am Pt-100 Thermofühler, der in die aufgeschmolzene, gerührte Reaktionsmischung eintaucht. Während der nächsten 2 h (Reaktionszeit) wird das Reaktionsgemisch bei 250 °C gehalten, wobei wenig Kondensat abdestilliert und sich im Wasserabscheider sammelt. Nach Abkühlen auf 100 °C wird der Schmelzkuchen vorsichtig mit 500 ml Methanol versetzt und ausgekocht bis eine rote Suspension entsteht. Die so erhaltene rote Suspension wird über eine Umkehrfritte (P3) filtriert, der rote Feststoff wird

35

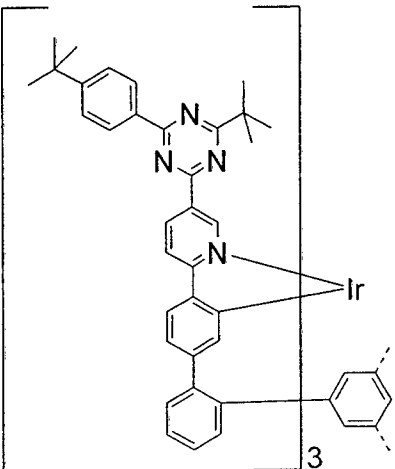
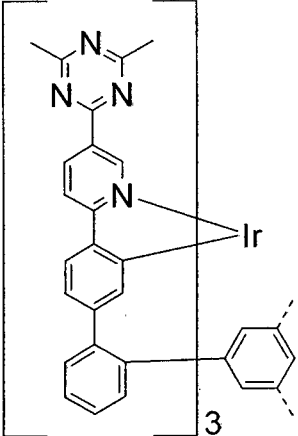
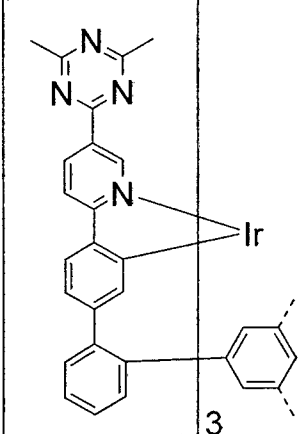
- 329 -

dreimal mit 100 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Rohausbeute: quantitativ. Die weitere Reinigung des roten Produkts erfolgt durch fünfmalige kontinuierliche Heißextraktion mit Ethylacetat (Extraktionsmittel, Vorlagemenge jeweils ca. 150 ml, Extraktionshülse: standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar, T bis 250°C) getempert oder sublimiert (p ca. 10^{-6} mbar, T 300-400 °C). Ausbeute: 12.1 g (6.2 mmol), 62%. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

Es können folgende Komplexe dargestellt werden:

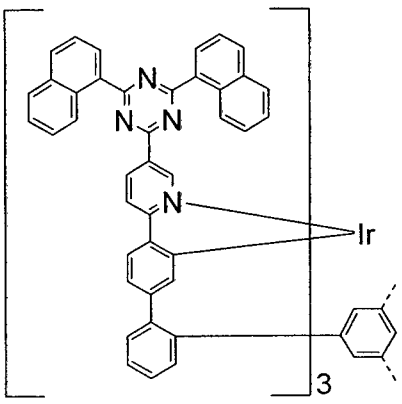
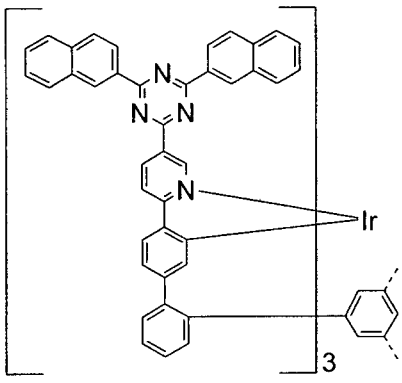
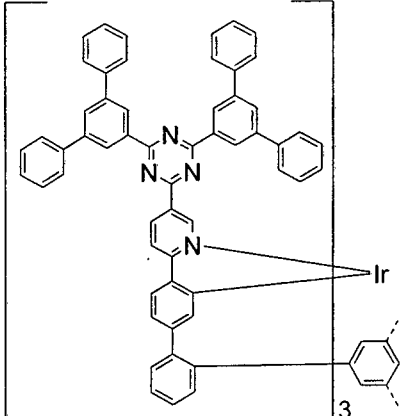
Bsp.	Ir-Komplex	Ligand Variante Temperatur Reaktionszeit Extraktionsmittel	Ausbeute
Ir(L1001)		L1001 A 250 °C 2 h Acetoniril	65%
Ir(L1002)		L1002 A 250 °C 2.5 h Aceto- niril/Ethylacetat 1:1	70%

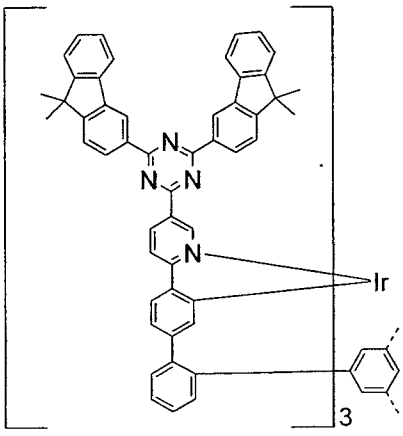
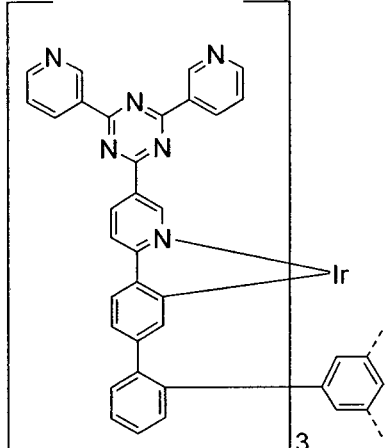
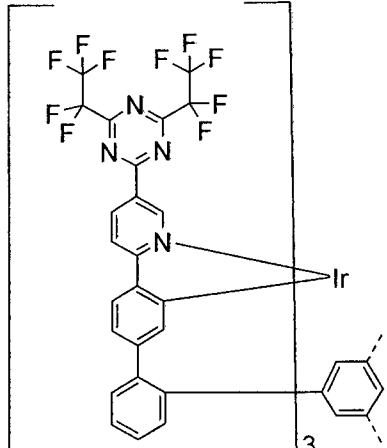
- 330 -

5	Ir(L1003)		L1003 A 250 °C 3 h Toluol/Heptan 1:1	80%
10				
15	Ir(L1004)		L1004 A 250 °C 3 h Toluol	68%
20				
25	Ir(L1005)		L1005 A 250 °C 4 h Toluol	75%
30				

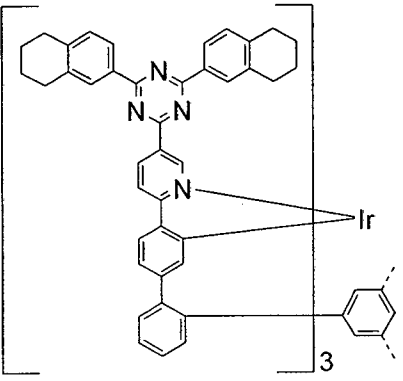
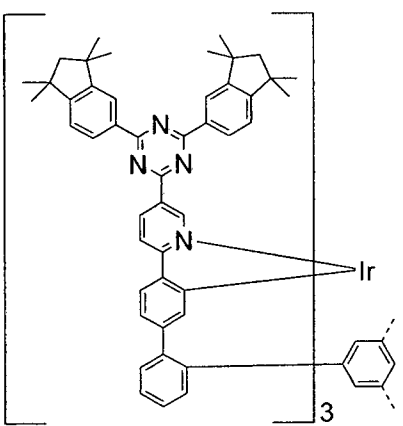
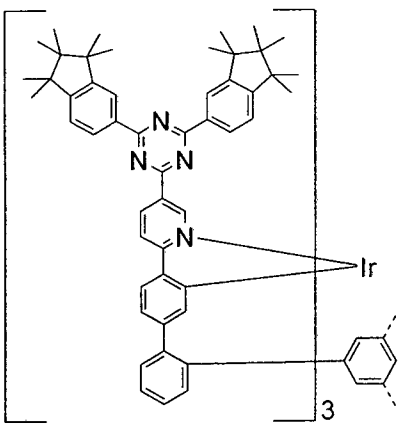
5	Ir(L1006)		L1006 A 250 °C 3 h Ethylacetat	74%
10	Ir(L1007)		L1007 A 250 °C 2 h Ethylacetat/Aceton iril 1:1	66%
15				
20	Ir(L1008)		L1008 A 250 °C 3 h Toluol	67%
25				
30	Ir(L1009)		L1009 A 250 °C 2 h Toluol	60%
35				

- 332 -

5	Ir(L1010)		L1010 A 250 °C 4 h Toluol	58%
10				
15				
20	Ir(L1011)		L1011 A 250 °C 4 h Toluol	59%
25				
30				
35	Ir(L1012)		L1012 A 250 °C 2 h o-Xylol	80%

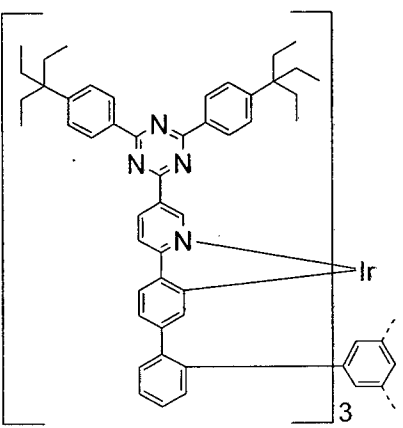
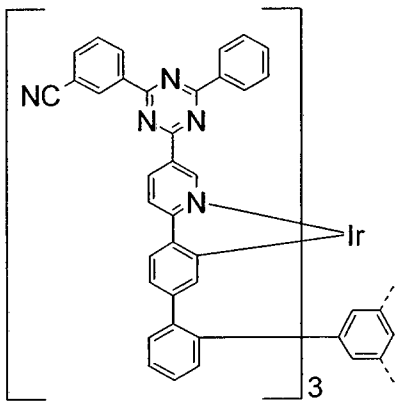
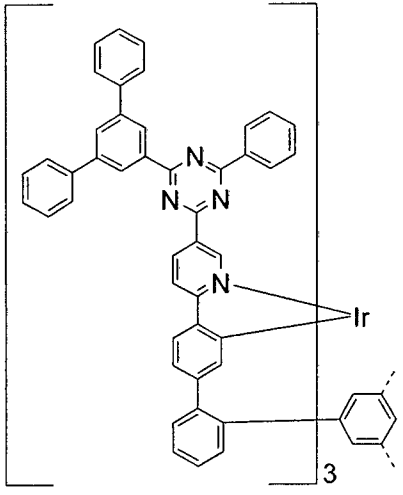
5	Ir(L1013)		L1013 A 250°C 2 h Toluol	76%
10				
15				
20	Ir(L1014)		L1014 A 250 °C 3 h Toluol	50%
25				
30				
35	Ir(L1015)		L1015 A 250 °C 3 h Ethylacetat	53%

- 334 -

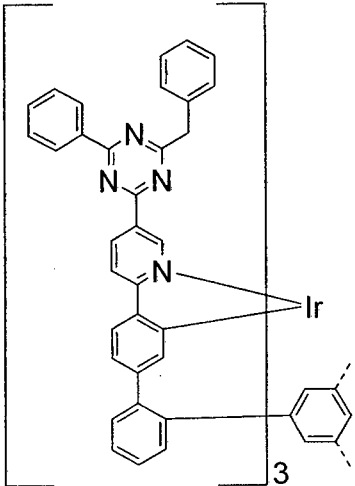
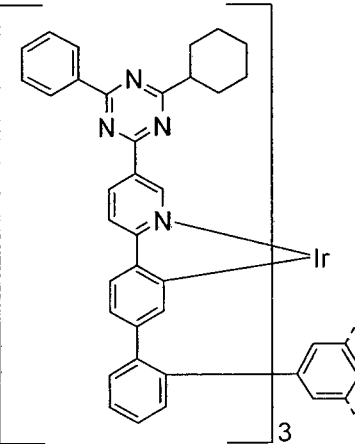
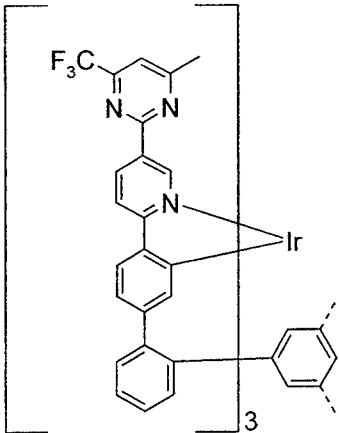
5	Ir(L1016)		L1016 A 250°C 2 h Toluol	70%
10				
15	Ir(L1017)		L1017 A 250 °C 2 h Ethylacetat	65%
20				
25	Ir(L1018)		L1018 A 250°C 2 h Ethylacetat	69%
30				

35

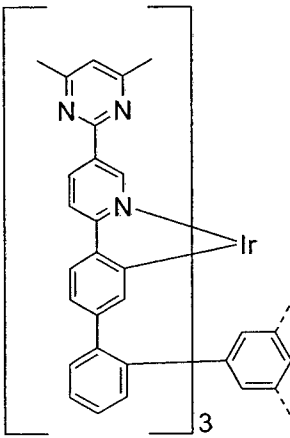
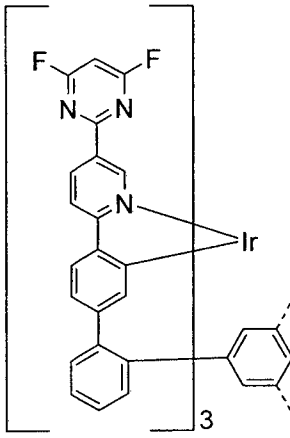
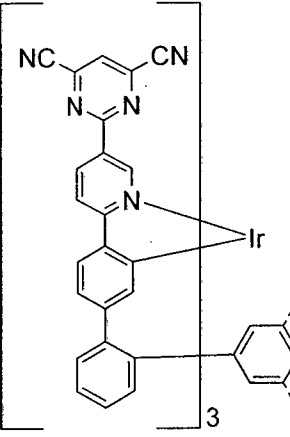
- 335 -

5	Ir(L1019)		L1019 A 250 °C 3 h Cyclohexan	72%
10				
15				
20	Ir(L1020)		L1020 A 250°C 2 h Toluol	14%
25				
30				
35	Ir(L1021)		L1021 A 250 °C 2 h Toluol/Heptan 1:1	68%

- 336 -

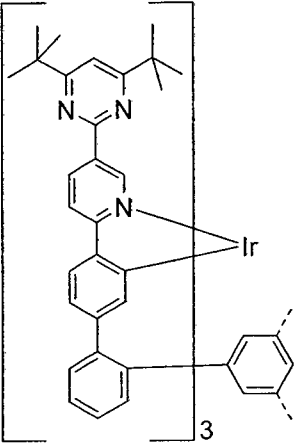
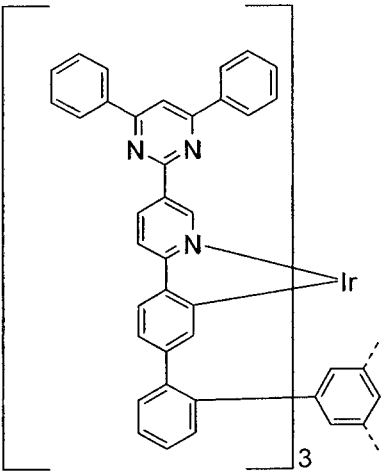
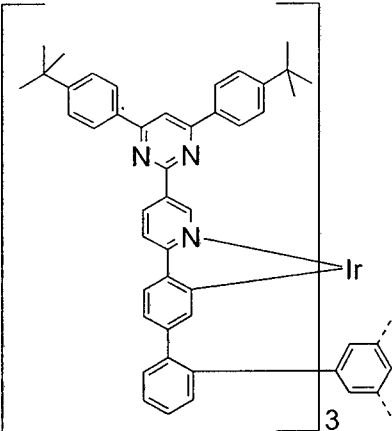
5	Ir(L1022)		L1022 A 250 °C 3 h Ethylacetat	60%
10				
15				
20	Ir(L1023)		L1023 A 250 °C 2 h Ethylacetat	58%
25				
30				
35	Ir(L1024)		L1024 A 250 °C 4 h Acetonitril	64%

- 337 -

5	Ir(L1025)		L1025 A 250 °C 3 h Ethylacetat	66%
10				
15	Ir(L1026)		L1026 A 250°C 5 h Acetonitril	62%
20				
25	Ir(L1027)		L1027 A 250°C 5 h Acetonitril	16%
30				

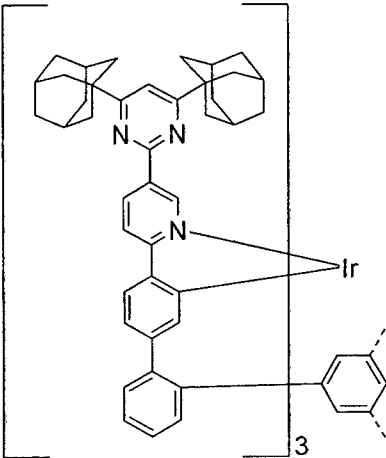
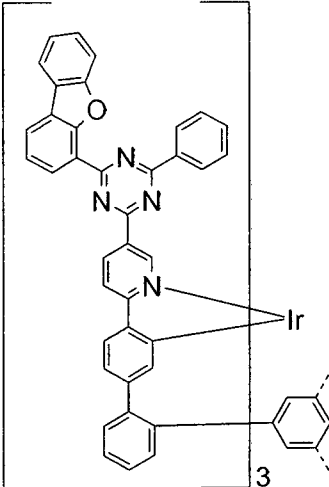
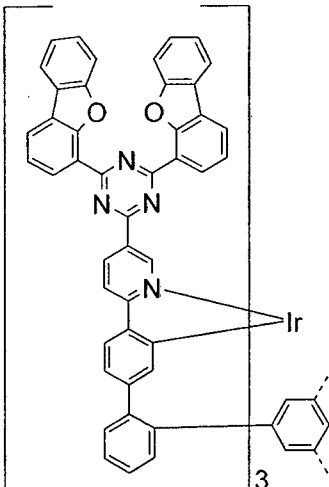
35

- 338 -

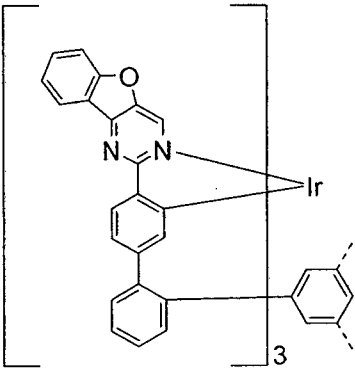
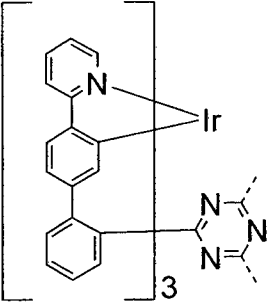
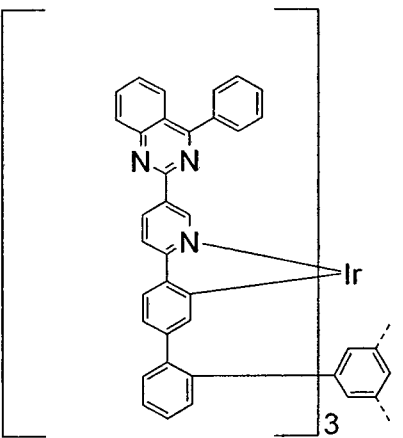
5	Ir(L1028)		L1028 A 250°C 2 h Cyclohexan	75%
10				
15	Ir(L1029)		L1029 A 250°C 2 h Ethylacetat	80%
20				
25	Ir(L1030)		L1030 A 250°C 3 h Ethylacetat/Aceton itril 1:1	55%
30				

35

- 339 -

5	Ir(L1031)		L1031 A 250°C 3 h - chromato- graphisch	53%
10				
15				
20	Ir(L1032)		L1032 A 250 °C 3 h Toluol	74%
25				
30				
35	Ir(L1033)		L1033 A 250 °C 4 h Toluol	70%

- 340 -

5	Ir(L1034)		L1034 A 250 °C 2 h Ethylacetat	63%
10				
15	Ir(L1035)		L1035 A 250°C 4 h Toluol	55%
20				
25	Ir(L1036)		L1036 A 250°C 2 h Toluol	60%
30				

35

- 341 -

5	Ir(L1037)		L1037 A 225°C 10 h Toluol	45%
10				

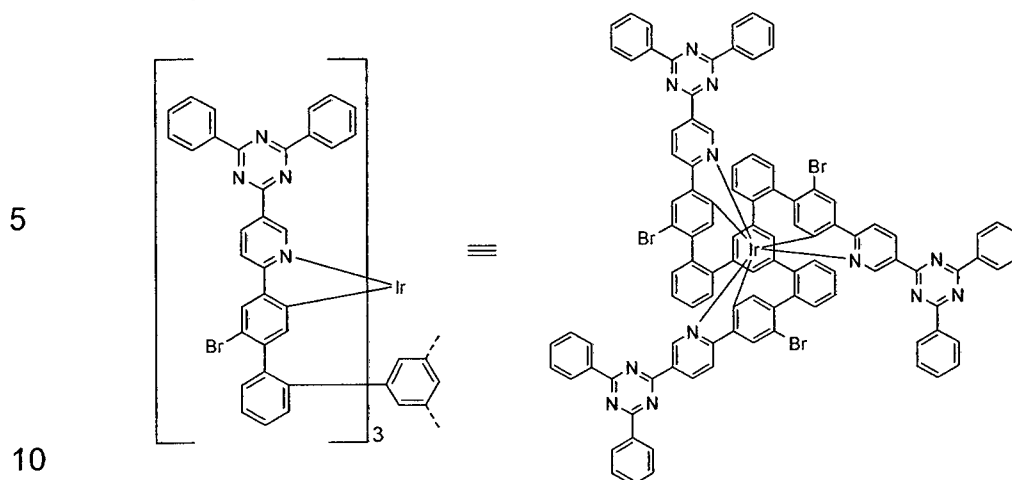
G. Funktionalisierung der Metallkomplexe – Teil 2:

1) Halogenierung der Metallkomplexe:

Eine Lösung bzw. Suspension von 10 mmol eines Komplexes, der in para-Position zum Iridium A x C-H-Gruppen (mit A = 1, 2, 3) trägt, in 500 ml bis 2000 ml Dichlormethan, je nach Löslichkeit der Metallkomplexe, wird unter Licht- und Luftausschluss bei -30 bis +30 °C mit A x 10.5 mmol N Halogen-succinimid (Halogen: Cl, Br, I) versetzt und 20 h gerührt. In DCM schlecht lösliche Komplexe können auch in anderen Lösungsmitteln (TCE, THF, DMF, etc.) und bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol ausgekocht, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit 30 ml Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält so die in para Position zum Iridium bromierten Iridium-Komplexe.

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

- 342 -

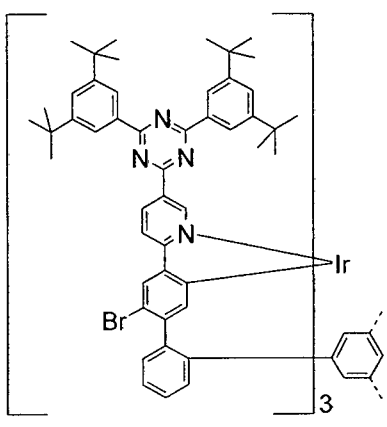
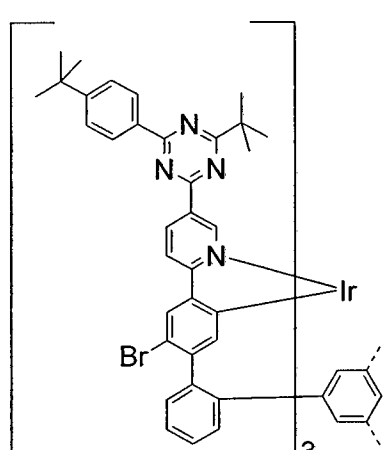
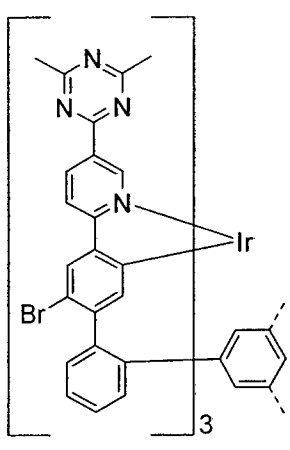
Beispiel Ir(L1000-3Br):

Eine bei 0°C gerührte Suspension von 24.7 g (15.0 mmol) Ir(L1000) in 2000 ml DCM wird auf einmal mit 8.8 g (49.5 mmol) N-Bromsuccinimid, sowie 0.1 ml 47%ige Bromwasserstoffsäure versetzt, 2 h bei 0°C gerührt und dann weitere 20 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen von ca. 1900 ml des DCMs im Vakuum wird die rote Suspension mit 150 ml Methanol ver-
 15 ml des DCMs im Vakuum wird die rote Suspension mit 150 ml Methanol ver-
 setzt, der Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit ca. 50 ml Methanol ge-
 waschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.5 g (13.5 mmol)
 90 %; Reinheit: > 99.0 %ig nach ¹H-NMR.

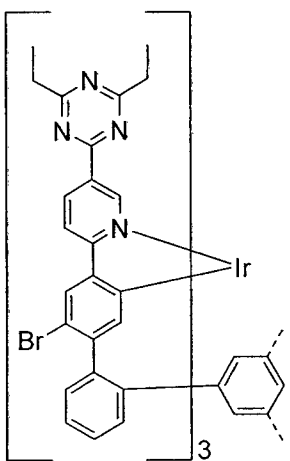
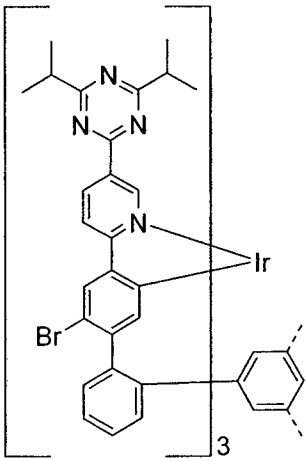
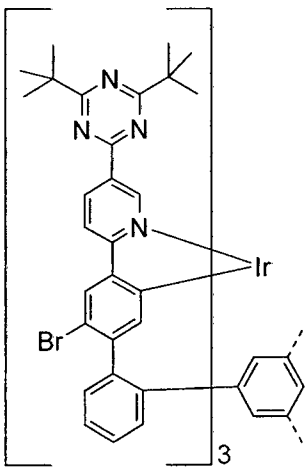
Analog können folgende Verbindungen dargestellt werden:

Bsp.	Edukt	Ir-Komplex	Ausbeute
Ir(L1001-3Br)	Ir(L1001)		81%

- 343 -

5	Ir(L1002-3Br)	Ir(L1002)		80%
10				
15	Ir(L1003-3Br)	Ir(L1003)		86%
20				
25	Ir(L1004-3Br)	Ir(L1004)		72%
30				
35				

- 344 -

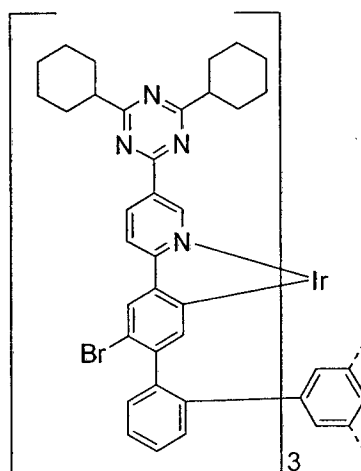
5	Ir(L1005-3Br)	Ir(L1005)		79%
10				
15	Ir(L1006-3Br)	Ir(L1006)		77%
20				
25	Ir(L1007-3Br)	Ir(L1007)		84%
30				
35				

- 345 -

5

Ir(L1008-3Br) Ir(L1008)

10

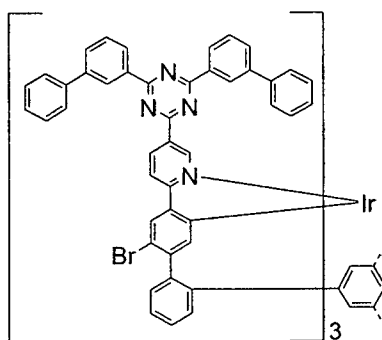


89%

15

Ir(L1009-3Br) Ir(L1009)

20

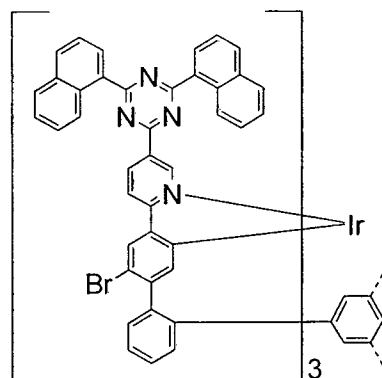


85%

25

Ir(L1010-3Br) Ir(L1010)

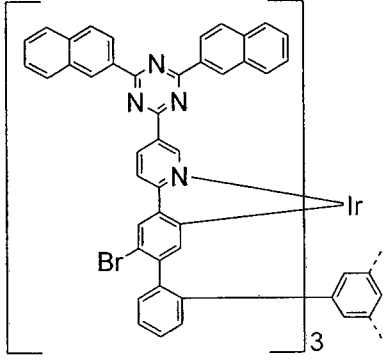
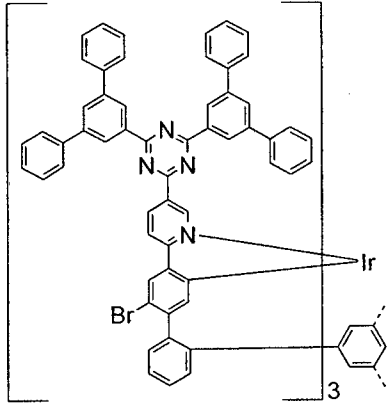
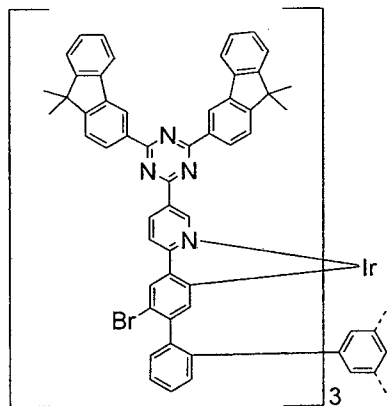
30



78%

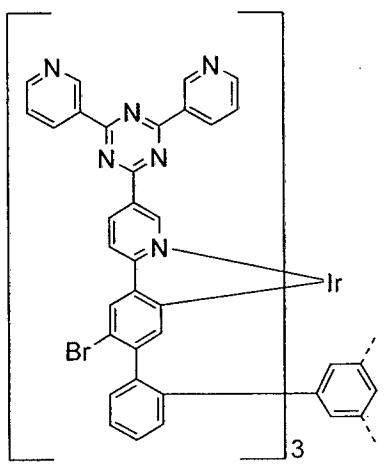
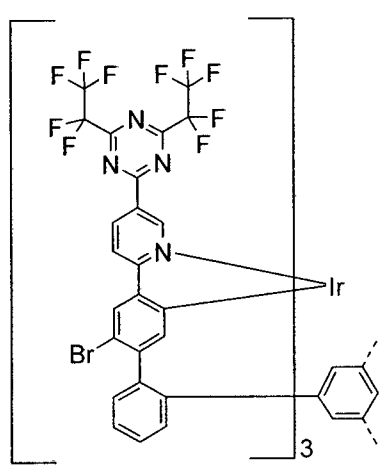
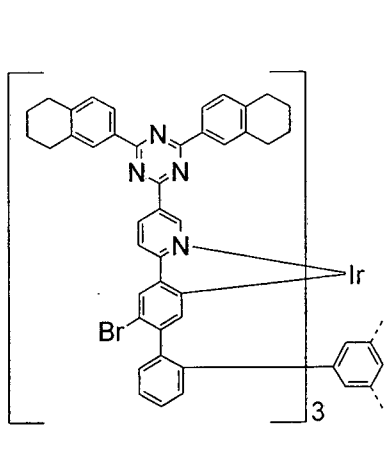
35

- 346 -

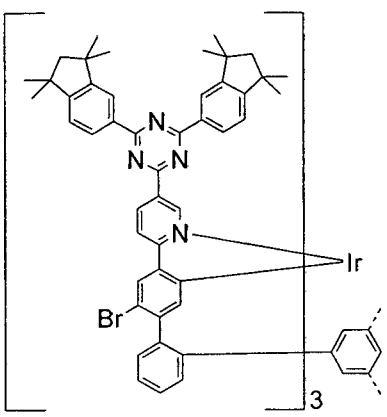
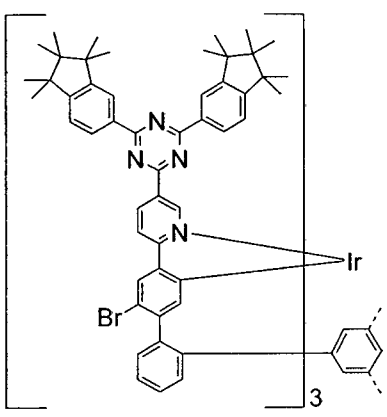
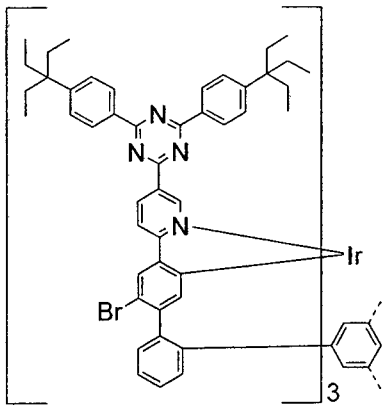
5	Ir(L1011-3Br)	Ir(L1011)		81%
10				
15	Ir(L1012-3Br)	Ir(L1012)		94%
20				
25	Ir(L1013-3Br)	Ir(L1013)		96%
30				

35

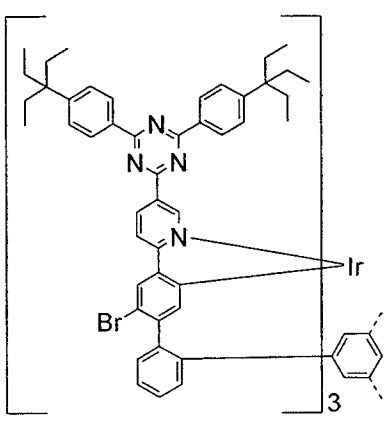
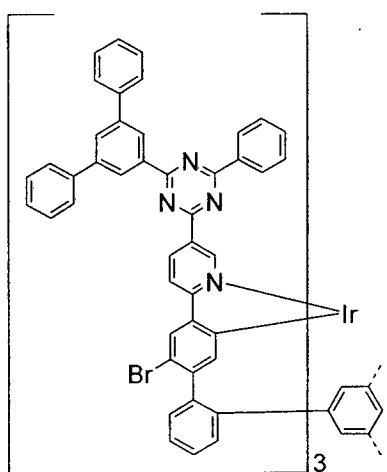
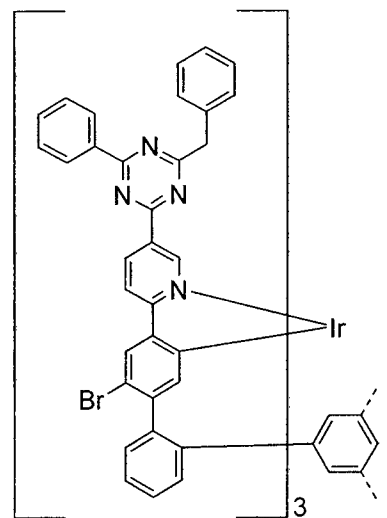
- 347 -

5	Ir(L1014-3Br)	Ir(L1014)		71%
10				
15	Ir(L1015-3Br)	Ir(L1015)		75%
20				
25	Ir(L1016-3Br)	Ir(L1016)		90%
30				
35				

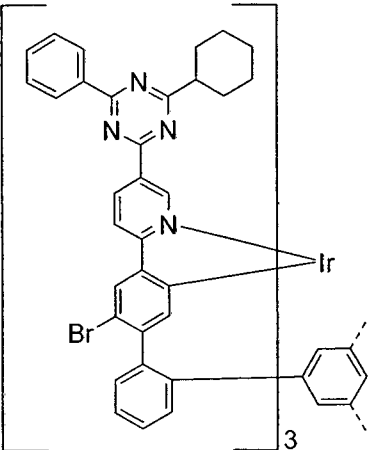
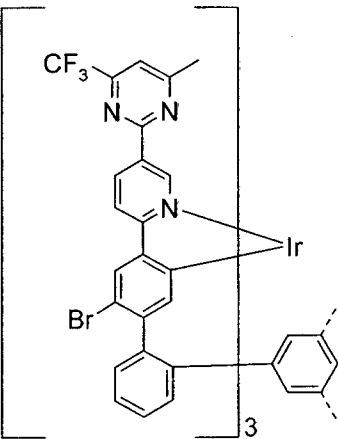
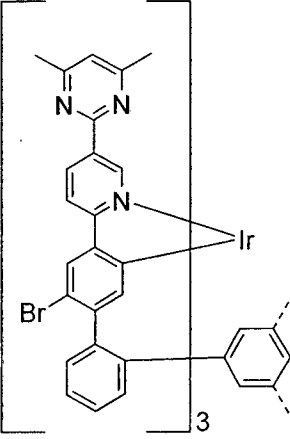
- 348 -

5	Ir(L1017-3Br)	Ir(L1017)		82%
10				
15	Ir(L1018-3Br)	Ir(L1018)		80%
20				
25	Ir(L1019-3Br)	Ir(L1019)		80%
30				
35				

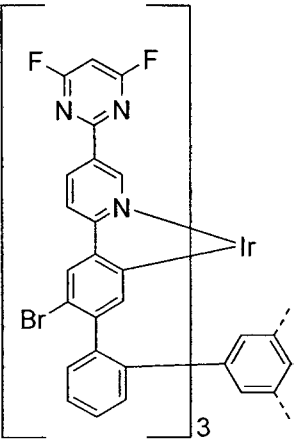
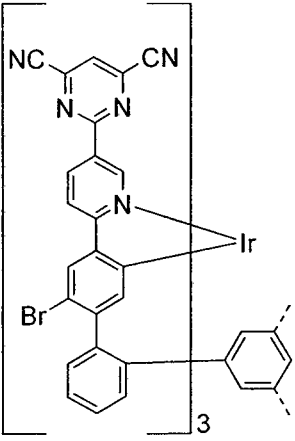
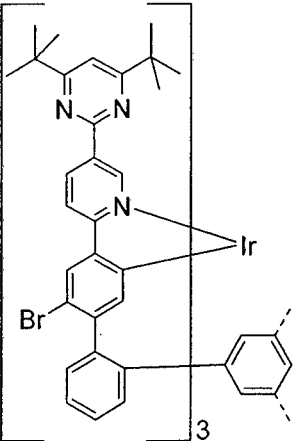
- 349 -

5	Ir(L1020-3Br)	Ir(L1020)		85%
10				
15	Ir(L1021-3Br)	Ir(L1021)		87%
20				
25	Ir(L1022-3Br)	Ir(L1022)		93%
30				
35				

- 350 -

5	Ir(L1023-3Br)	Ir(L1023)		90%
10				
15	Ir(L1024-3Br)	Ir(L1024)		82%
20				
25	Ir(L1025-3Br)	Ir(L1025)		88%
30				
35				

- 351 -

5	Ir(L1026-3Br)	Ir(L1026)		76%
10				
15	Ir(L1027-3Br)	Ir(L1027)		78%
20				
25	Ir(L1028-3Br)	Ir(L1028)		85%
30				

35

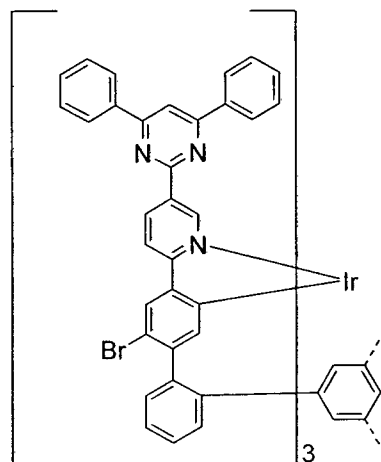
- 352 -

5

Ir(L1029-3Br)

Ir(L1029)

10



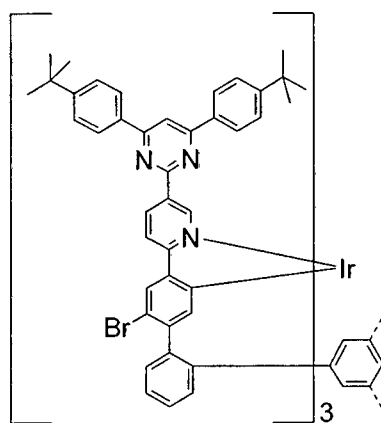
95%

15

Ir(L1030-3Br)

Ir(L1030)

20



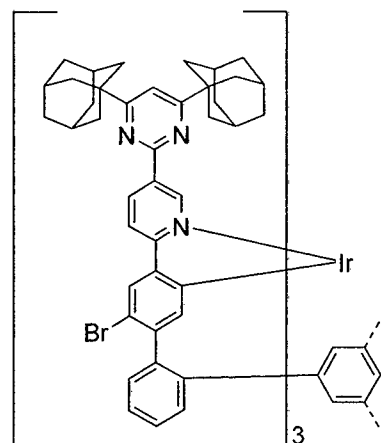
91%

25

Ir(L1031-3Br)

Ir(L1031)

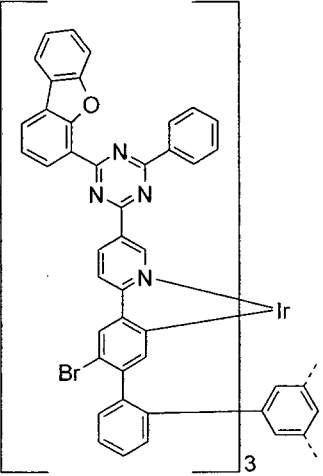
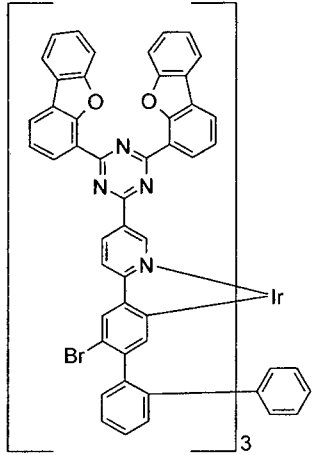
30



85%

35

- 353 -

5	Ir(L1032-3Br)	Ir(L1032)		88%
10				
15	Ir(L1033-3Br)	Ir(L1033)		84%
20				

2) Suzuki-Kupplung an den bromierten Iridium-Komplexen. Variante A, zweiphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-30 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 60 - 100 mmol Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 300 ml Toluol, 150 ml Ethanol und 150 ml Wasser wird mit 0.6 mmol Tri-ortho-tolylphosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten gibt man 500 ml Wasser und 200 ml Toluol zu, trennt die wässrige Phase ab, wäscht die organische Phase dreimal mit 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Man filtriert über ein Celite-Bett ab, wäscht dieses mit Toluol nach, entfernt das Toluol fast vollständig im Vakuum, gibt 300 ml Methanol

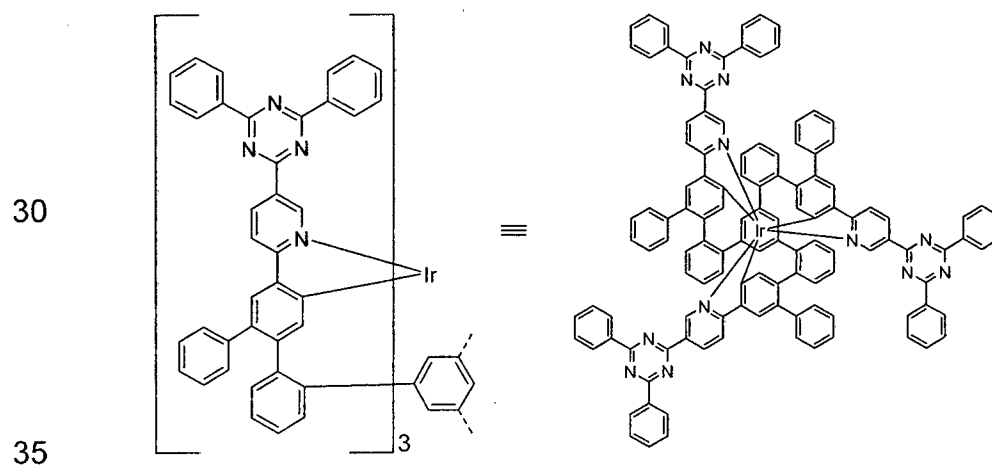
- 354 -

zu, saugt vom ausgefallenen Rohprodukt ab, wäscht dieses dreimal mit je 50 ml Methanol und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird 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.

Variante B, einphasige Reaktionsmischung:

Eine Suspension von 10 mmol eines bromierten Komplexes, 12-30 mmol Boronsäure bzw. Boronsäureester pro Br-Funktion und 60 - 100 mmol der Base (Kaliumfluorid, Trikaliumphosphat (wasserfrei oder Monohydrat oder Trihydrat), Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat etc.) und 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml - 500 ml eines aprotischen Lösungsmittels (THF, Dioxan, Xylol, Mesitylen, Dimethylacetamid, NMP, DMSO, etc.) wird mit 0.6 mmol Tri-ortho-tolyl-phosphin und dann mit 0.1 mmol Palladium(II)acetat versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Alternativ können andere Phosphine wie Tri-tert-butylphosphin, S-Phos, X-Phos, RuPhos, XanthPhos, etc. eingesetzt werden, wobei bei diesen Phosphinen das bevorzugte Phosphin:Palladium Verhältnis 2:1 bis 1.2:1 beträgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol, Dichlormethan, Ethylacetat, etc.) auf und reinigt wie unter Variante A beschrieben.

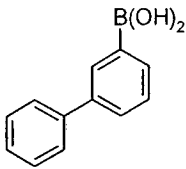
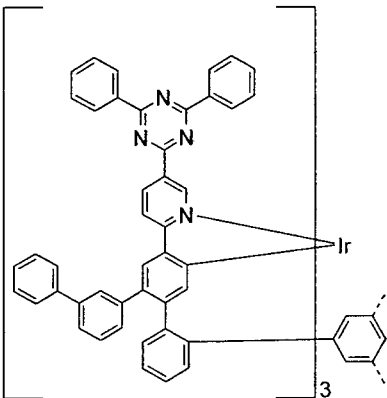
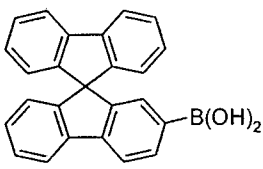
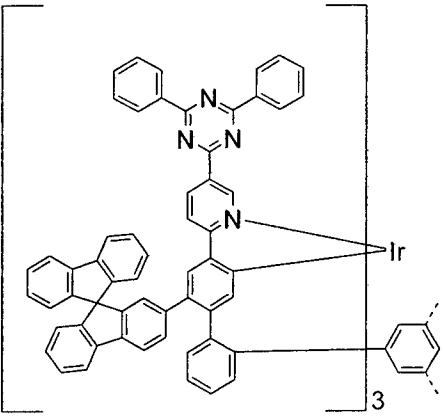
Synthese Ir1000:



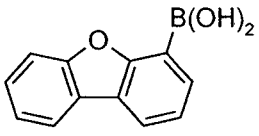
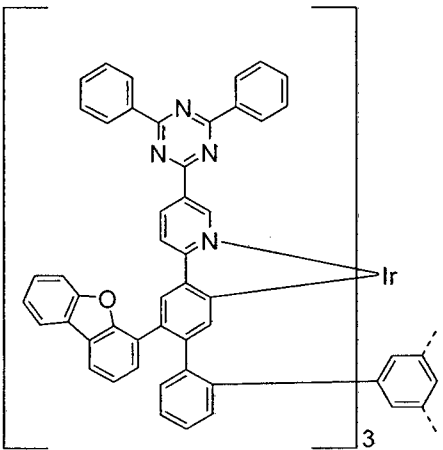
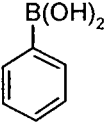
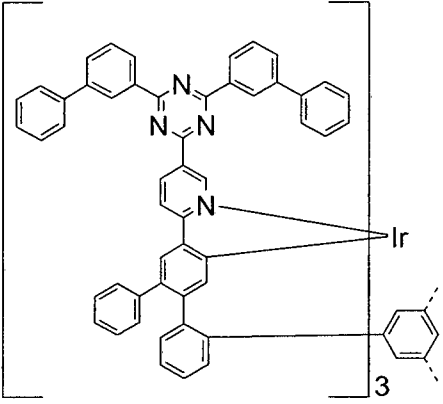
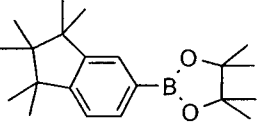
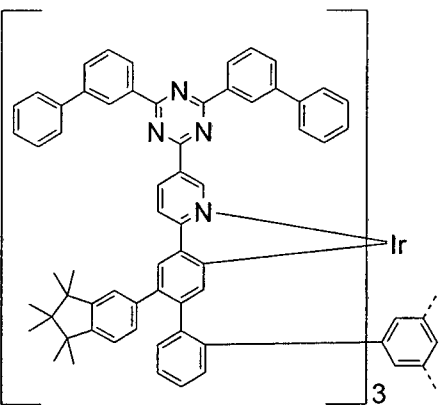
Variante A:

Einsatz von 18.9 g (10.0 mmol) Ir(L1000-3Br) und 9.8 g (80.0 mmol) Phenylboronsäure [98-80-6], 19.1 g (90 mmol) Trikaliumphosphat (wasserfrei), 183 mg (0.6 mmol) Tri-o-tolylphosphin [6163-58-2], 23 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 300 ml Toluol, 150 ml Ethanol und 150 ml Wasser, Rückfluss, 24 h. Zweimalige chromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol, anschließend fünfmalige Heißextraktion mit Ethylacetat. Ausbeute: 9.8 g (5.2 mmol) 52%; Reinheit: ca. 99.9 %ig nach HPLC.

Analog können folgende Komplexe dargestellt werden:

Bsp.	Edukt Variante/ Reaktionsbedingungen Boronsäure Heiextraktionsmittel	Ir-Komplex	Ausbeute
Ir1001	Ir(L1000-3Br) A  [5122-95-2] Toluol/Heptan 1:1		50%
Ir1002	Ir(L1000-3Br) A  [236389-21-2] Ethylacetat		42%

- 356 -

5	Ir(L1000-3Br) A  [100124-06-9] Ethylacetat	 56%
10		
15	Ir(L1009-3Br) A  [98-80-6] Toluol	 45%
20		
25	Ir(L1009-3Br) A  [1562418-16-9] Ethylacetat	 20%
30		

- 357 -

5

10

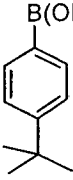
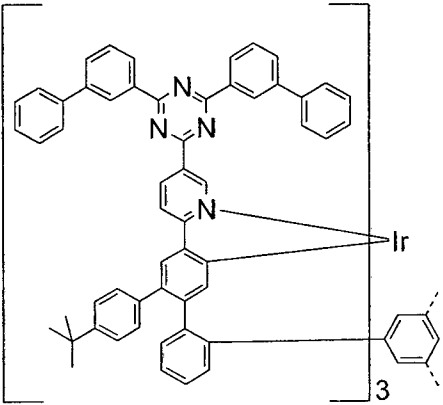
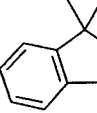
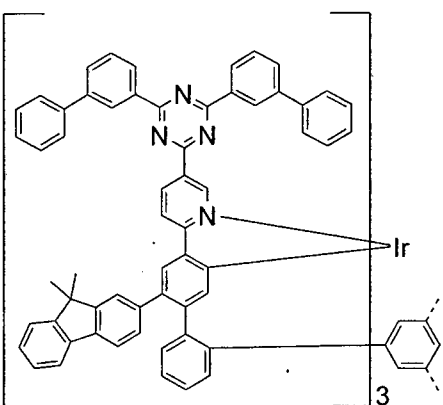
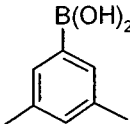
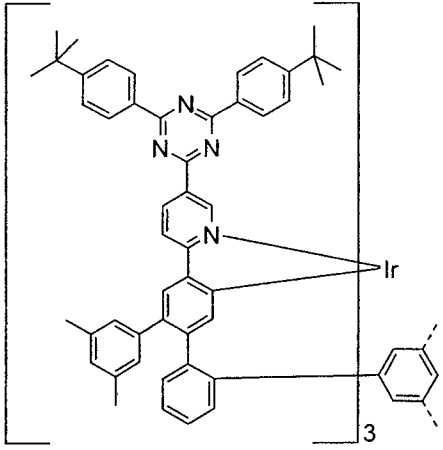
15

20

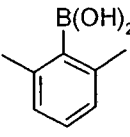
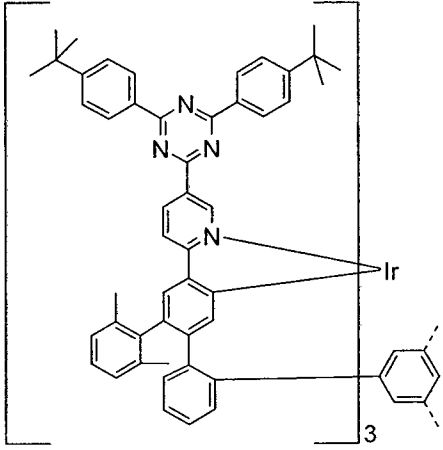
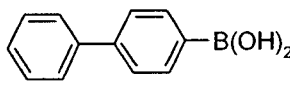
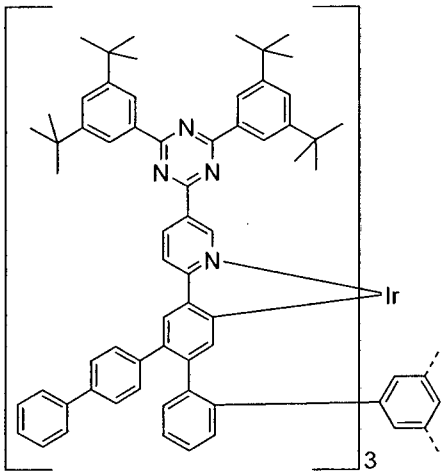
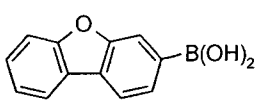
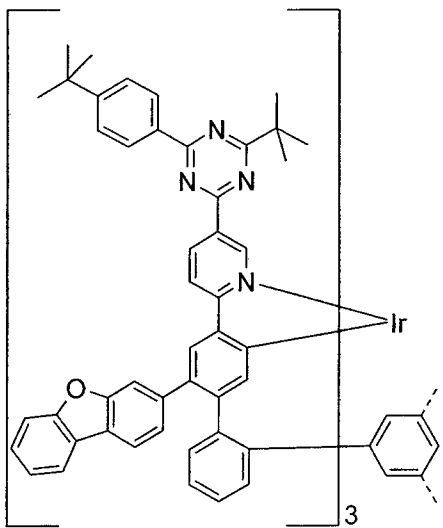
25

30

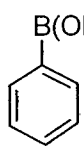
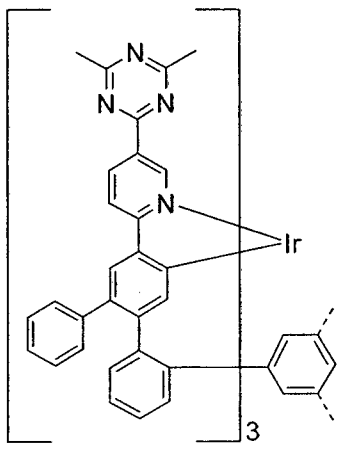
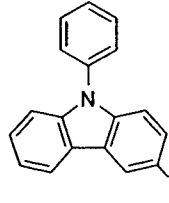
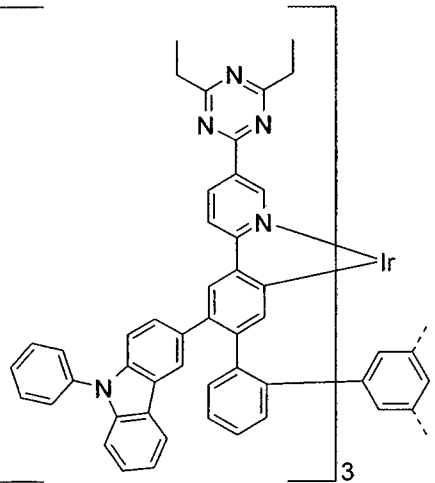
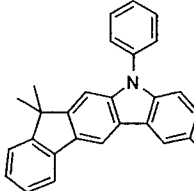
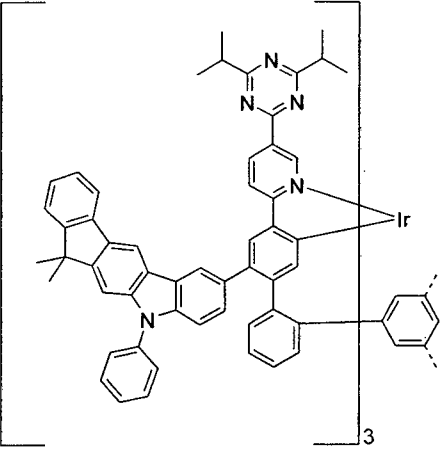
35

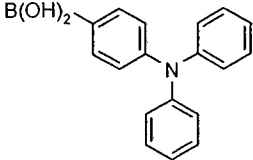
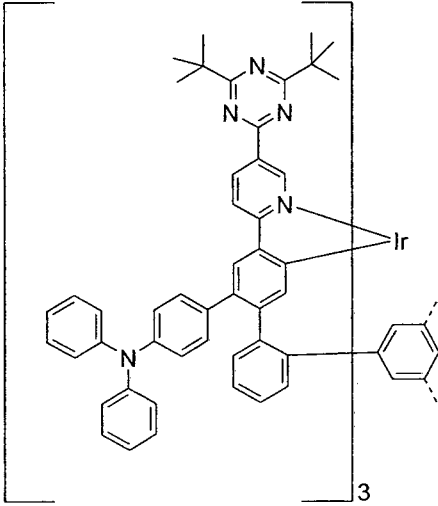
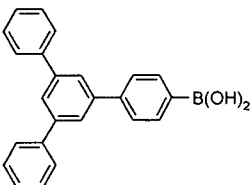
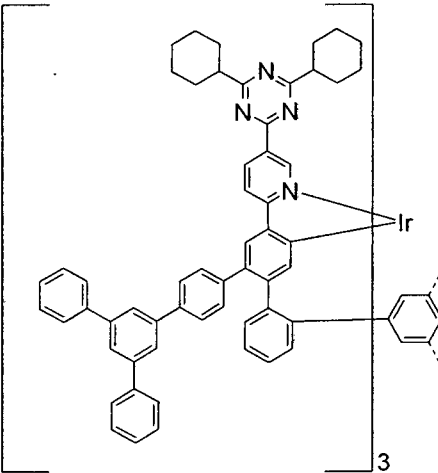
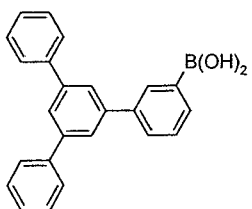
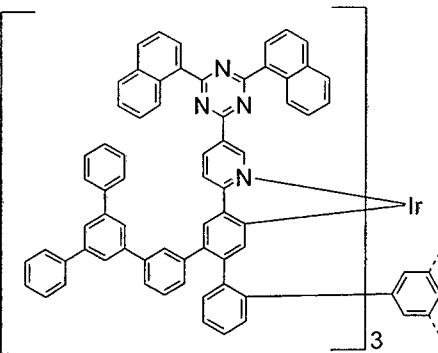
Ir1006	Ir(L1009-3Br) A B(OH)₂  [123324-71-0] Toluol/Heptan 2:1		39%
Ir1007	Ir(L1009-3Br) A  [333432-28-3] Toluol		52%
Ir1008	Ir(L1001-3Br) A B(OH)₂  [172975-69-8] Toluol/Heptan 1:1		44%

- 358 -

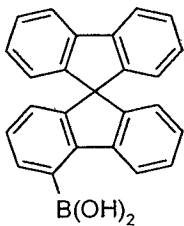
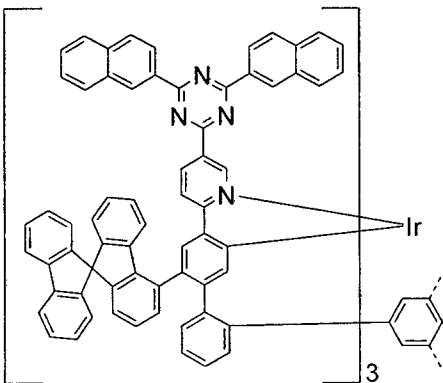
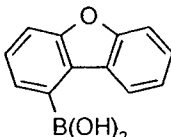
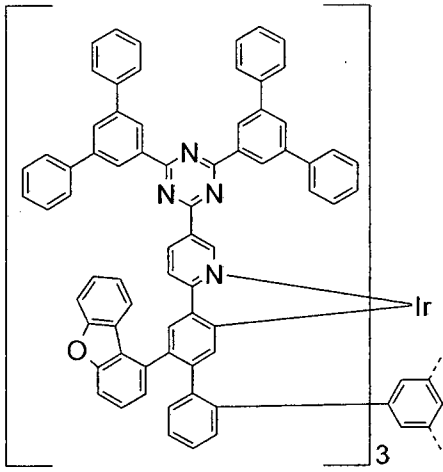
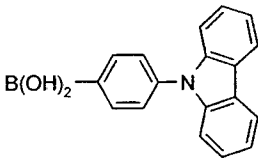
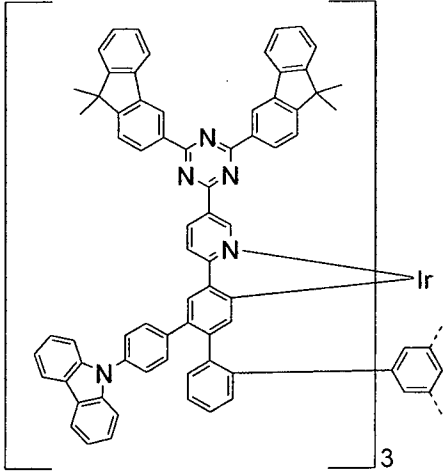
5	Ir1009	Ir(L1001-3Br) A  [100379-00-8] Ethylacetat	 55%
10			
15	Ir1010	Ir(L1002-3Br) A  Ethylacetat	 35%
20			
25	Ir1011	Ir(L1003-3Br) B Pd(OAc)₂/S-Phos 1:1.3, KF, Dioxan  [395087-89-5] Toluol/Heptan 1:1	 41%
30			
35			

- 359 -

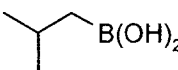
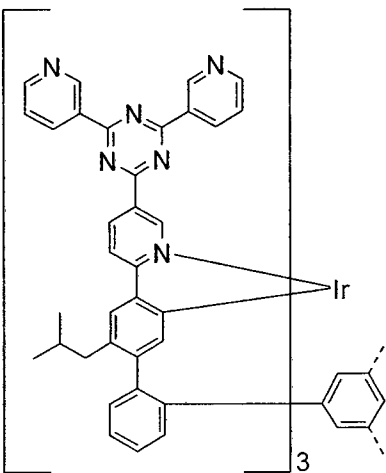
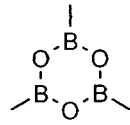
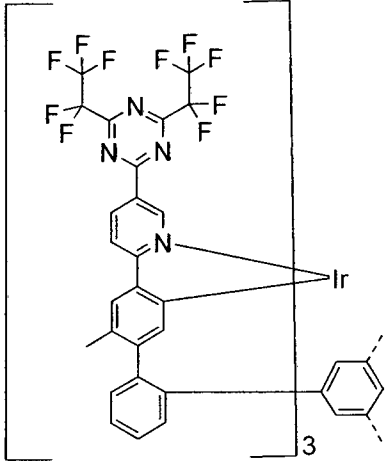
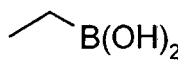
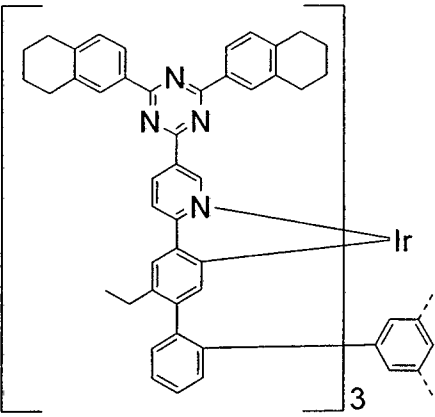
5	Ir(L1004-Br) A B(OH)_2  [98-80-6] Ethylacetat	 3	56%
10			
15	Ir(L1005-3Br) A  B(OH)_2 [854952-58-2] Ethylacetat	 3	60%
20			
25	Ir(L1006-3Br) A  B(OH)_2 [1379585-25-7] Toluol	 3	58%
30			

5	Ir(L1007-3Br) A  [201802-67-7] Ethylacetat	 60%
10		
15	Ir(L1008-3Br) A  [491612-72-7] Toluol	 55%
20		
25	Ir(L1010-3Br) A  [1233200-59-3] Ethylacetat	 56%
30		

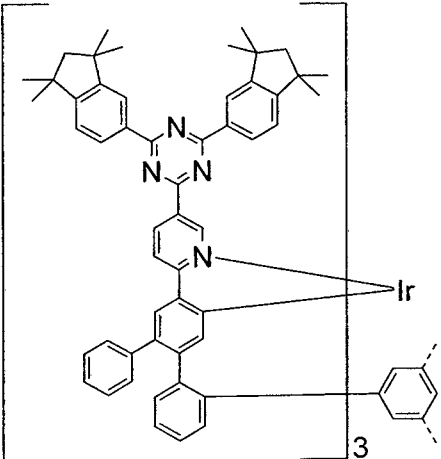
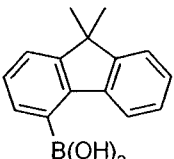
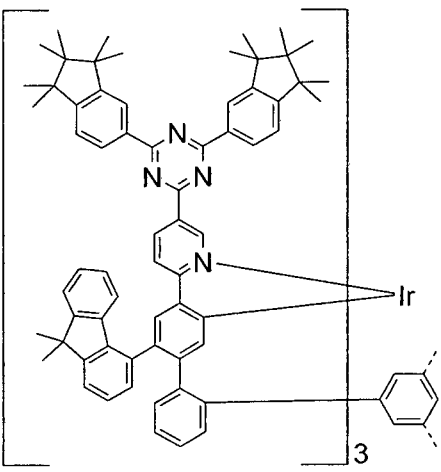
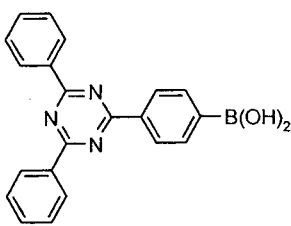
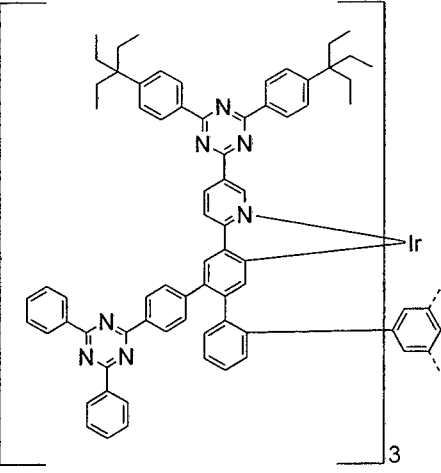
- 361 -

5	Ir(L1011-3Br) A  B(OH)₂ [1421789-05-0] Toluol		61%
10			
15	Ir(L1012-3Br) A  B(OH)₂ [162607-19-4] Toluol		55%
20			
25	Ir(L1013-3Br) A  B(OH)₂ [419536-33-7] Ethylacetat		50%
30			
35			

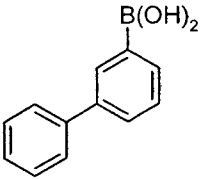
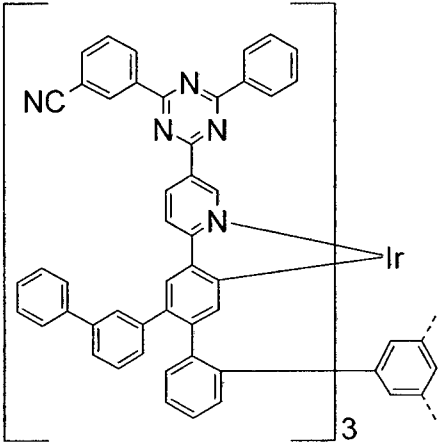
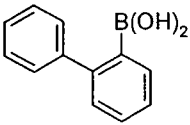
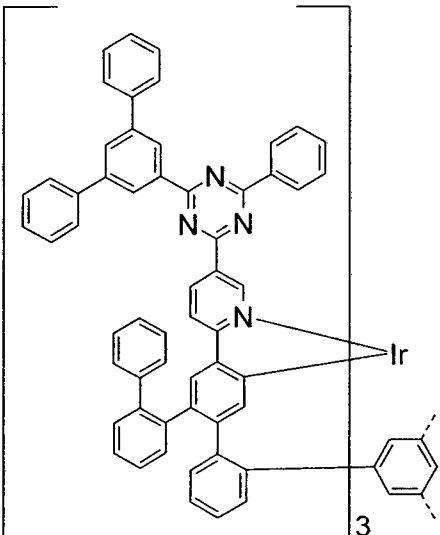
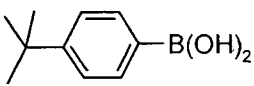
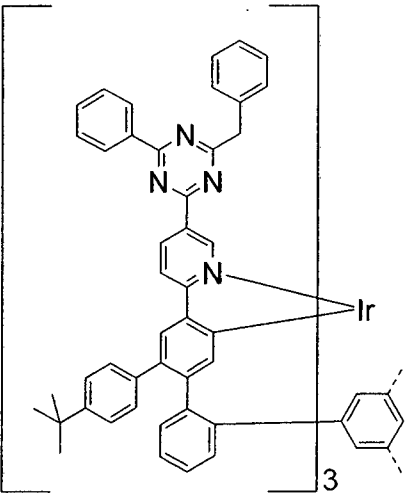
- 362 -

5	Ir1021	Ir(L1014-3Br) B Pd(OAc)₂/S-Phos 1:1.3, CsCO₃, Toluol  [84110-40-7] Toluol/Heptan 2:1	 28%
10			
15	Ir1022	Ir(L1015-3Br) B Pd(OAc)₂/S-Phos 1:1.3, K₃PO₄ x 3 H₂O, Toluol  [823-96-1] Ethylacetat	 16%
20			
25	Ir1023	Ir(L1016-3Br) B Pd(OAc)₂/S-Phos, 1:1.3, CsCO₃, Dioxan  [4433-63-0] Toluol/Heptan 5:1	 20%
30			

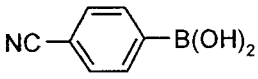
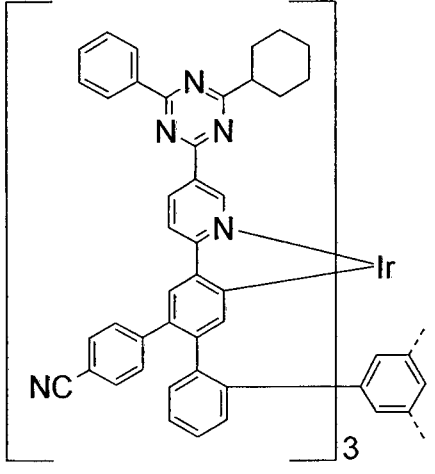
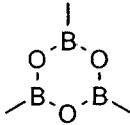
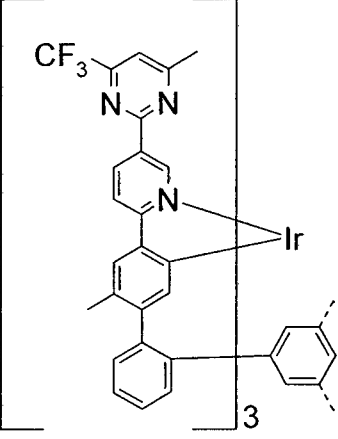
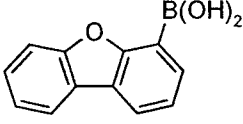
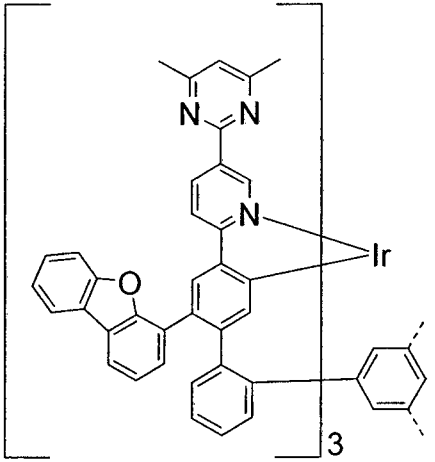
- 363 -

5	Ir1024	$\text{Ir}(\text{L1017-3Br})$ A $\text{B}(\text{OH})_2$  [98-80-6] Ethylacetat	 60%
10			
15			
20	Ir1025	$\text{Ir}(\text{L1018-3Br})$ A  $\text{B}(\text{OH})_2$ [1246022-50-3] Ethylacetat	 50%
25			
30			
35	Ir1026	$\text{Ir}(\text{L1019-3Br})$ A  $\text{B}(\text{OH})_2$ [1313018-07-3] Toluol	 41%

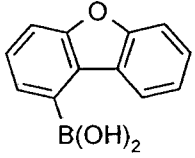
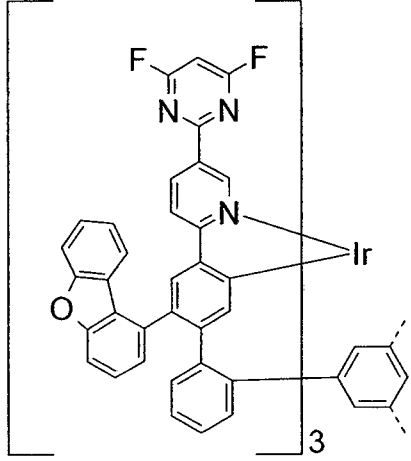
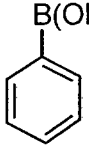
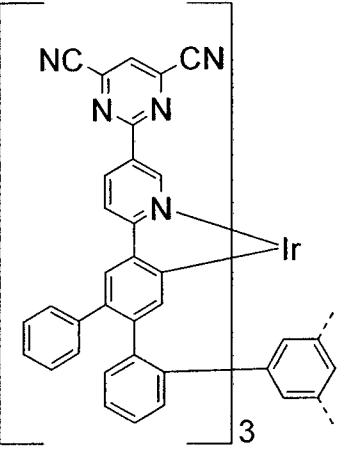
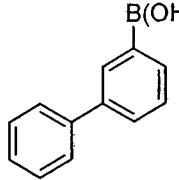
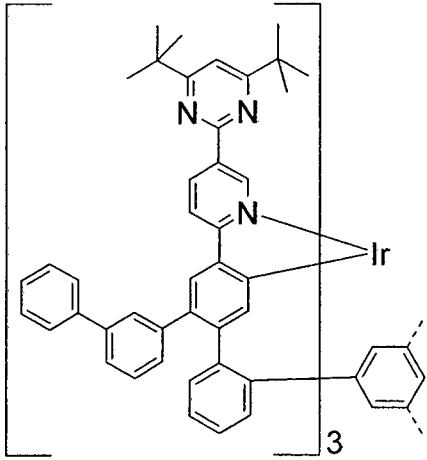
- 364 -

5	Ir1027	$\text{Ir}(\text{L1020-3Br})$ A  [5122-95-2] Toluol	 71%
10			
15		$\text{Ir}(\text{L1021-3Br})$ A  [4688-76-0] Toluol	 14%
20	Ir1028		
25			
30		$\text{Ir}(\text{L1022-Br})$ A  [123324-71-0] Ethylacetat	 45%
35			

- 365 -

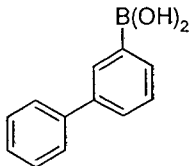
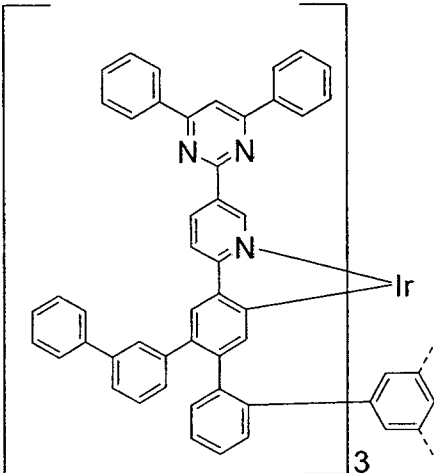
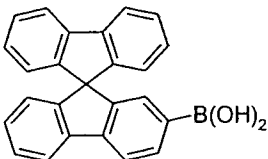
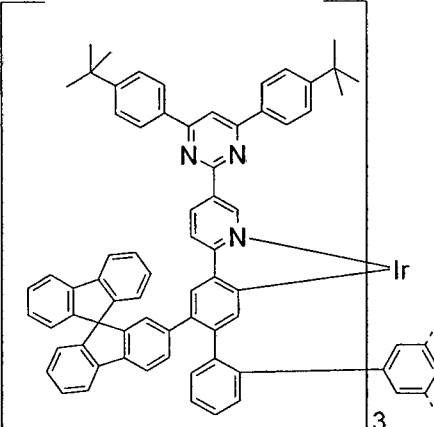
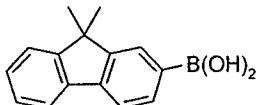
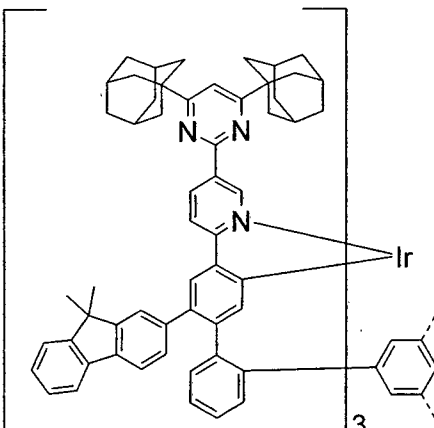
5	Ir1031	Ir(L1023-Br) A  [126747-14-6] Toluol/Heptan 3:1	 61%
15	Ir1032	Ir(L1024-3Br) B Pd(OAc)₂/S-Phos 1:1.3, K₃PO₄ x 3 H₂O, Toluol  [823-96-1] Ethylacetat	 27%
25	Ir1033	Ir(L1025-3Br) A  [100124-06-9] Toluol	 50%

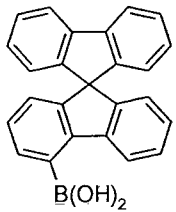
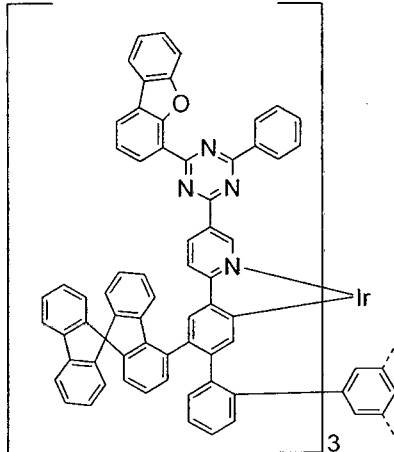
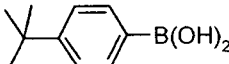
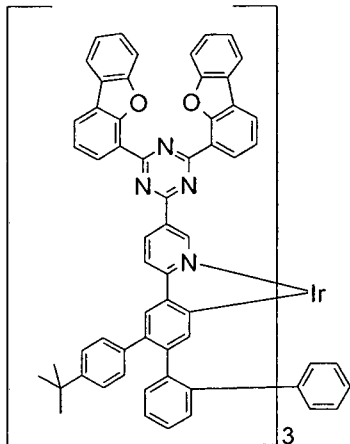
- 366 -

5	Ir(L1026-3Br) A  B(OH)₂ [162607-19-4] Ethylacetat	 40%	
10			
15	Ir(L1027-3Br) A  B(OH)₂ [98-80-6] Toluol	 50%	
20			
25	Ir(L1028-3Br) A  B(OH)₂ [5122-95-2] Ethylacetat	 67%	
30			

35

- 367 -

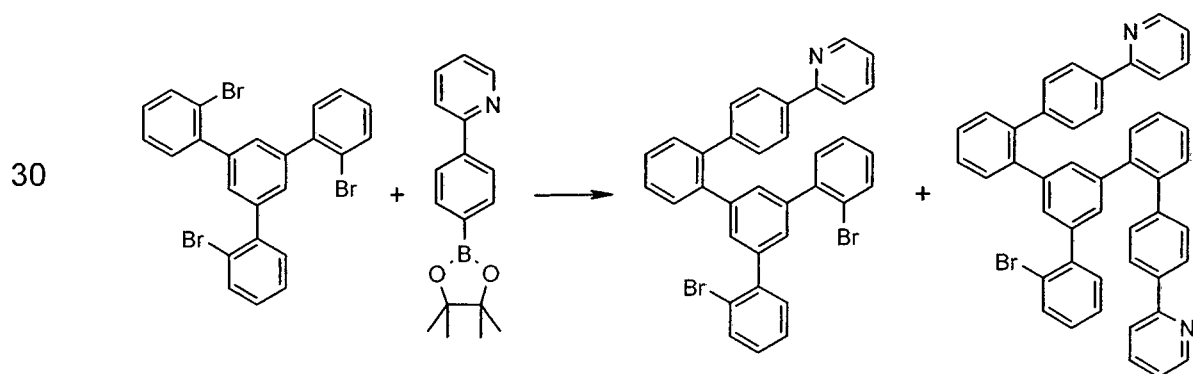
5	Ir(L1029-3Br) A  [5122-95-2] Toluol	 70%	
10			
15	Ir(L1030-3Br) A  [236389-21-2] Ethylacetat	 40%	
20			
25	Ir(L1031-3Br) A  [333432-28-3] Toluol/Heptan 3:1	 61%	
30			

5	Ir(L1032-3Br) A  B(OH)₂ [1421789-05-0] Toluol	 88%
10		
15	Ir(L1033-3Br) A  B(OH)₂ [123324-71-0] Toluol	 38%
20		

H: Synthese unsymmetrischer Liganden

1. Variante:

25 **Beispiel S1200 und S1201: Suzuki-Kupplung mit anschließender chromatographischer Trennung**

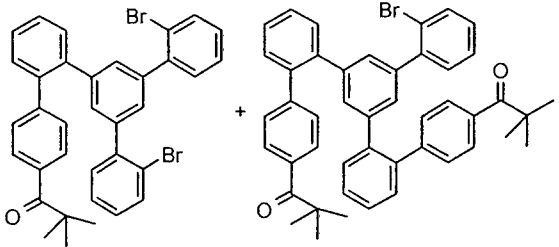


35

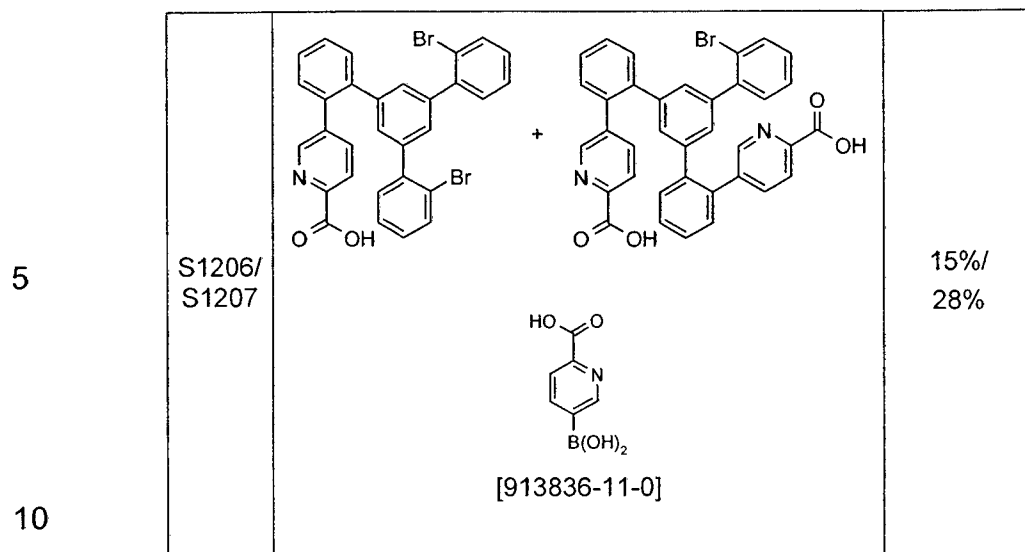
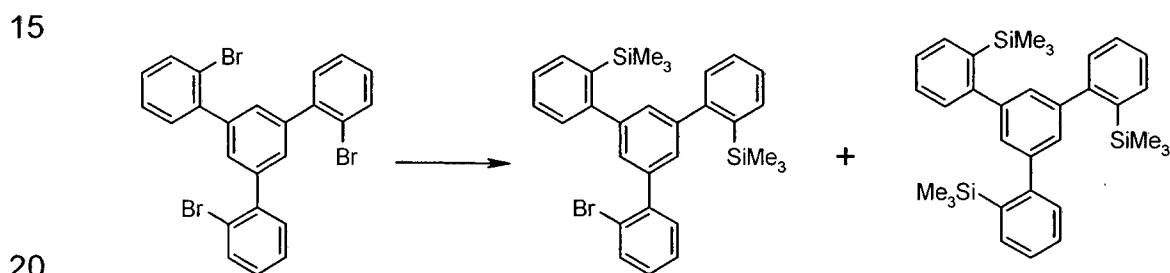
- 369 -

In einen 2 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, Argonüberlagerung, KPG-Rührer und Innen-thermometer werden 50 g 1,3,5-tris(2-bromophenyl)benzol (92.1 mmol) [380626-56-2], 51.8 g 2-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]pyridine (184.2 mmol) [908350-80-1] und 84.0 g Cäsiumfluorid (553 mmol) eingewogen, der Kolben mit Argon inertisiert und anschließend mit 1000 ml Diethylenglycoldimethylether sowie 100 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 min mit Argon inertisiert, dann werden 3.2 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (4.6 mmol) [13965-03-2] zugegeben und die Reaktionsmischung bei 130 °C Innentemperatur über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei ca. 10 mbar und 80 °C Badtemperatur weitgehend abrotiert und der Rückstand mit 500 ml Toluol und 500 ml Wasser extraktiv im Scheidetrichter aufgearbeitet. Die wässrige Phase wird einmal mit 200 ml Toluol extrahiert, dann werden die vereinigten organischen Phasen einmal mit 300 ml Wasser und einmal mit 150 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Gradientenelution: Laufmittel: Toluol 98% / Ethylacetat 2%. Ausbeute: einfach substituiertes Produkt S1200: 11.9 g (19.3 mmol), 21% als gelber Feststoff. Reinheit 95%ig nach ¹H-NMR. Ausbeute zweifach substituiertes Produkt S1201: 21.7 g (31.3 mmol) 34% als brauner Feststoff. Reinheit 95%ig nach ¹H-NMR.

Analog können folgende Synthese hergestellt werden.

Bsp.	Produkt Boronsäure/-ester	Ausbeute
S1204/ S1205	 S1136	18%/ 32%

- 370 -

**2. Variante:****Beispiel S1202: Silylierung von 1,3,5-Tris(2-bromophenyl)benzol**

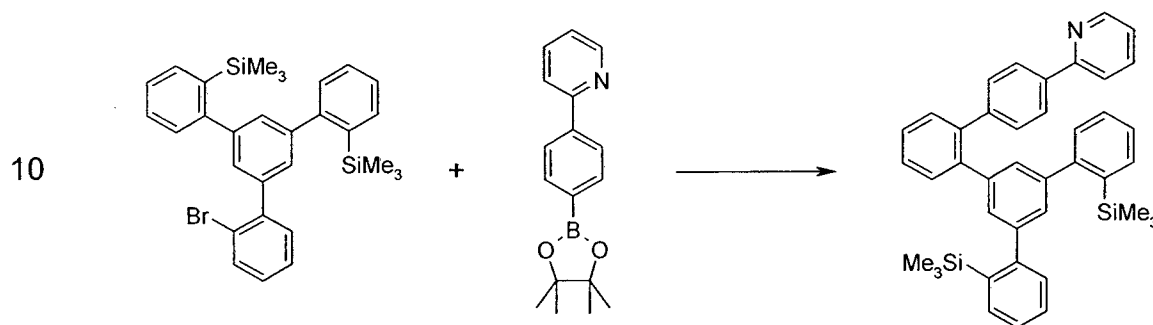
In einem 2L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Argonüberlagerung werden 50 g 1,3,5-Tris(2-bromophenyl)benzol (92.1 mmol) [380626-56-2] in 1000 ml trockenem THF gelöst und im Aceton/Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. Dann werden 92.1 ml einer 2.5 mol/L Lösung von n-Butyllithium (230.3 mmol) in n-Hexan [109-72-8] so zugetropft, dass die Innentemperatur -65 °C nicht übersteigt. Es wird 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend werden 30.5 ml Chlortrimethylsilan (239.5 mmol) [75-77-4] in 300 ml trockenem THF über einen Tropftrichter zügig zugetropft, die Reaktionsmischung wird noch 1 h bei -78 °C gerührt und dann langsam über Nacht auf Raumtemperatur auf-tauen gelassen. Es werden langsam 20 ml Methanol zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt und extraktiv mit 1000 ml Ethylacetat und 1000 ml Wasser aufgearbeitet. Die wässrige Phase wird nochmals mit 500 ml Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 500 ml Wasser und 250 ml gesättigter Nat-

- 371 -

riumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene einrotiert. Es wird ein gelbes Öl erhalten, das ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe umgesetzt wird. Ausbeute: 43.1 g, davon nach NMR ca. 60% 2-fach-TMS substituiertes Produkt und ca. 40% 3-fach-TMS substituiertem Produkt.

5

Beispiel S1203: Suzuki-Kupplung des silylierten Bromphenylbenzols

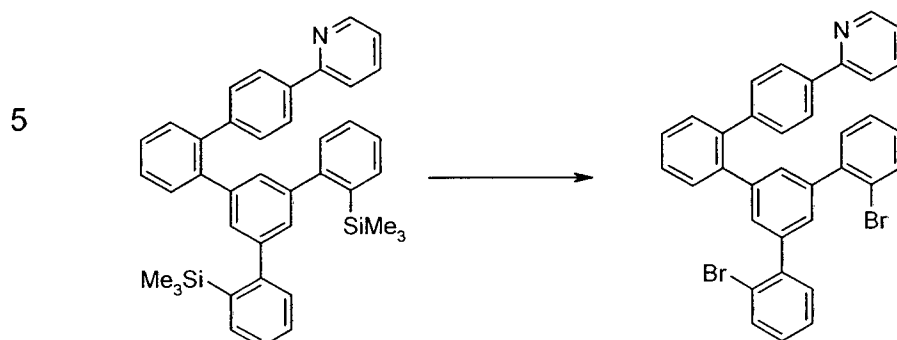


15 In einen 1L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer, Heizbad und Argonanschluss werden 40.0 g (davon 24 mmol [2-[3-(2-bromophenyl)-5-(2-trimethylsilylphenyl)phenyl]phenyl]-trimethyl-silane) S1202, 16.2 g 2-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]pyridine (57.6 mmol) [908350-80-1], 7.6 g (72 mmol) Natriumcarbonat, 567 mg (2.2 mmol) Triphenylphosphin [603-35-0] und 162 mg (0.72 mmol) Palladium(II)acetat [3375-31-3] eingewogen und mit 200 ml Toluol, 100 ml Ethanol und 100 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Argon inertisiert und unter Rückfluss für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wird die Organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase einmal mit 100 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phase einmal mit 200 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer auf 50 ml eingeeengt. Die erhaltene Lösung wird an Kieselgel chromatographiert. Gradientenelution

20 Laufmittel: Heptan > Heptan/Dichlormethan 1:1. Die Produktfraktionen werden einrotiert, zum erhaltenen rosafarbenen Öl werden 100 ml n-Heptan gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallenen Feststoff wird abgesaugt und zweimal mit 20 ml n-Heptan gewaschen. Es wird ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 11.6 g (19.2 mmol), 80%; Reinheit: 98%%ig nach ¹H-NMR.

35

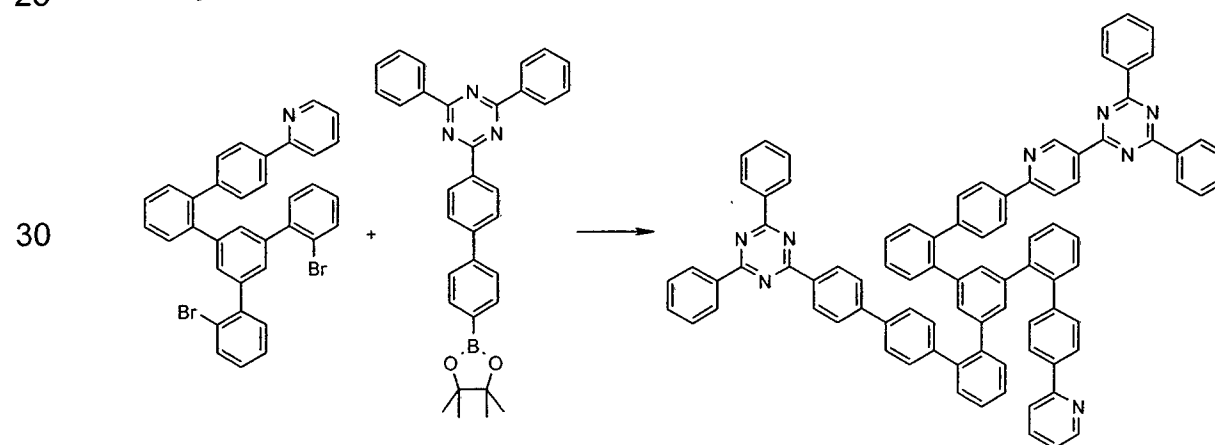
- 372 -

Beispiel S1200: Bromierung von S1203

15 In einem 500 ml 2-Halskolben mit Magnetrührfisch und Argonüberlagerung werden 11.5 g S1203 (19.0 mmol) in 180 ml Dichlormethan gelöst und im Eis/Wasserbad auf 0 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 2.5 ml Brom (49.4 mmol) mit 100 ml Dichlormethan gemischt und dann langsam

20 Das Reaktionsgemisch wird in einen Scheiderichter überführt, die organische Phase abgetrennt und 5 x mit 100 ml Wasser und zweimal mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 9.4 g (15.2 mmol), 80%, Reinheit 95%ig nach ¹H-NMR.

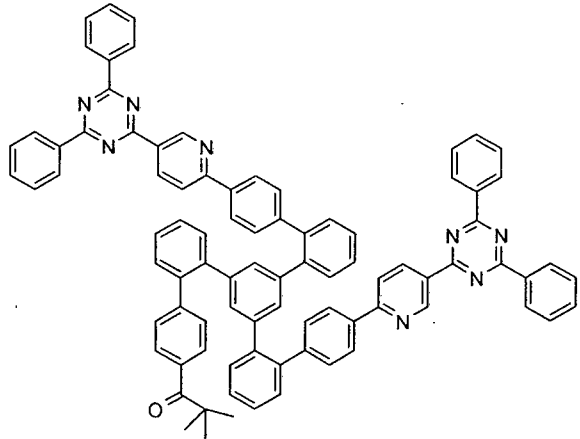
25 **Beispiel L1200: Synthese der Liganden**



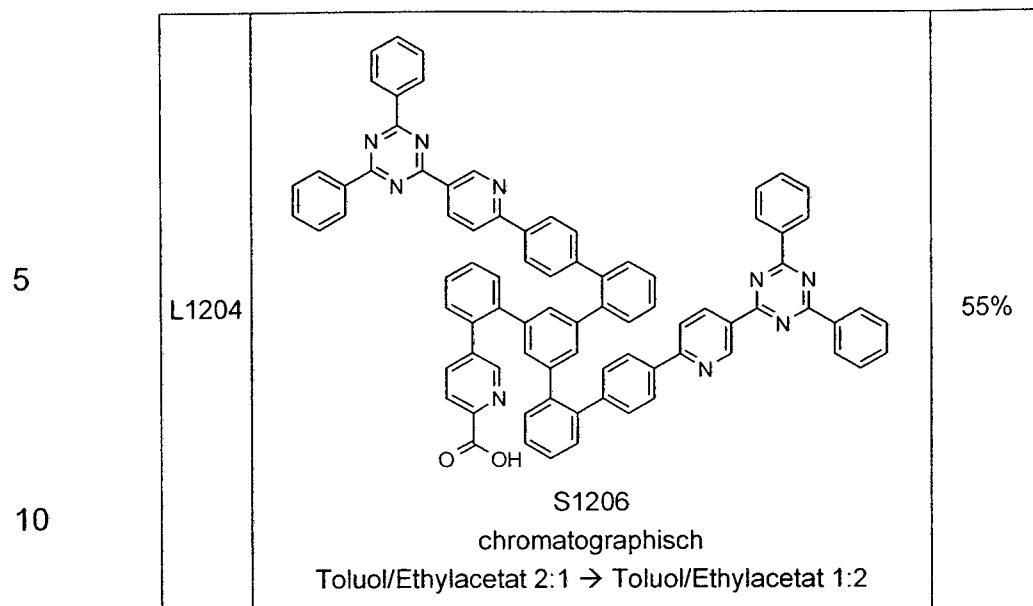
- 373 -

In einen 1 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, Argonüberlagerung, KPG-Rührer und Innenthermometer werden 10 g S1200 (16.2 mmol), 19.9 g S1100 (38.9 mmol) und 14.8 g Cäsiumfluorid (97 mmol) eingewogen, der Kolben mit Argon inertisiert und anschließend mit 500 ml Diethylenglycol-dimethylether sowie 50 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 min unter Argon Atmosphäre inertisiert, dann werden 569 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.81 mmol) [13965-03-2] zugegeben und die Reaktionsmischung bei 130 °C Innentemperatur über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei ca. 10 mbar und 80 °C Badtemperatur weitgehend abrotiert und der Rückstand mit 200 ml Toluol und 300 ml Wasser extraktiv in einem Scheidetrichter aufgearbeitet. Die wässrige Phase wird einmal mit 100 ml Toluol extrahiert, dann werden die vereinigten organischen Phasen einmal mit 200 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Gradientenelution: Laufmittel: Heptan/Ethylacetat 4:1 > Heptan/Ethylacetat 3:1. Es wird ein weißer Feststoff erhalten 13.5 g (11.0 mmol), 68% Reinheit 97%ig nach ¹H-NMR.

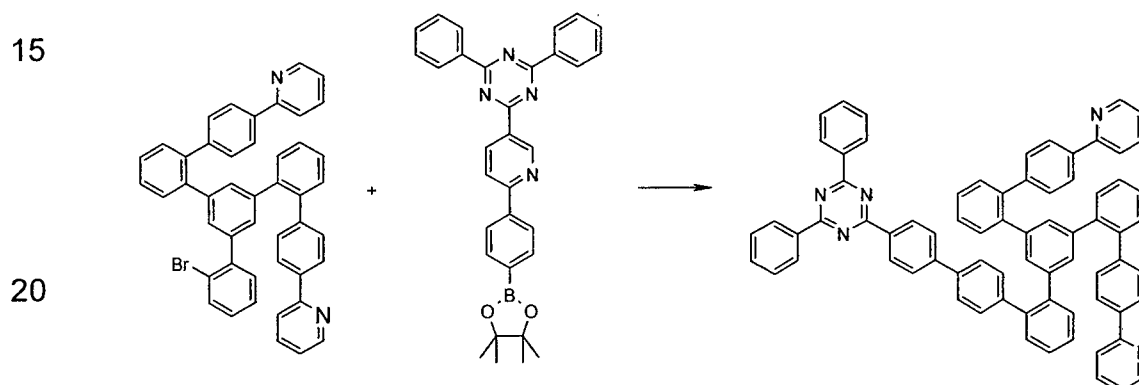
Analog können folgende Liganden synthetisiert werden:

Bsp.	Produkt/ Synthon/ Aufreinigung	Aus- beute
L1202	 S1204 chromatographisch Toluol/ Ethylacetat 9:1	70%

- 374 -



Beispiel L1201: Synthese der Liganden am

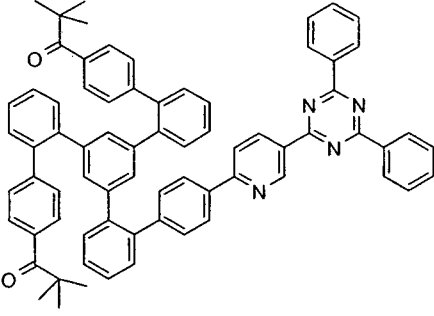
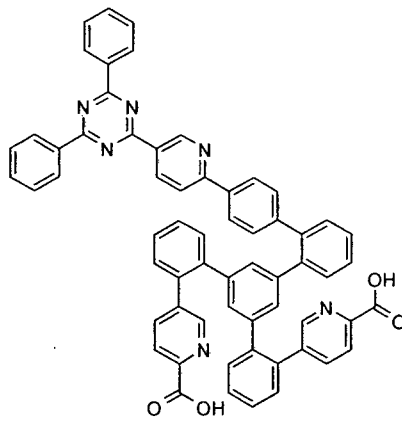


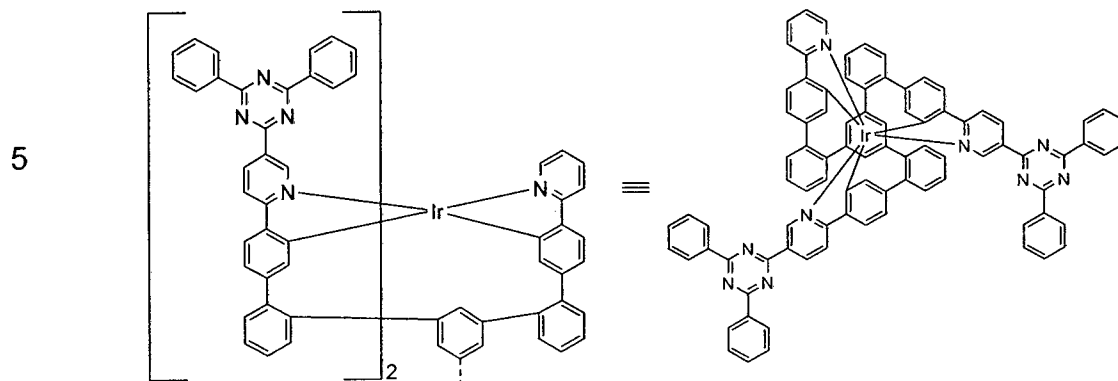
In einen 1 L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler, Argonüberlagerung, KPG-Rührer und Innenthermometer werden 10 g S1201 (14.5 mmol), 8.9 g S1100 (17.3 mmol) und 13.2 g Cäsium-fluorid (87 mmol) eingewogen, der Kolben mit Argon inertisiert und anschließend mit 400 ml Diethylenglycol-dimethylether sowie 50 g Glasperlen (Durchmesser 3 mm) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 min unter Argon Atmosphäre inertisiert, dann werden 509 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.73 mmol) [13965-03-2] zugegeben und die Reaktionsmischung bei 130 °C Innentemperatur über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei ca. 10 mbar und 80 °C Badtemperatur weitgehend abrotiert und der Rückstand mit 200 ml Toluol und 300 ml Wasser extraktiv in einem Scheidetrichter aufgearbeitet. Die wässrige Phase wird einmal mit 100 ml Toluol extrahiert, dann werden die vereinigt-

- 375 -

ten organischen Phasen einmal mit 200 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Gradi-entanelution: Laufmittel: Dichlormethan > Dichlormethan/Ethylacetat 95:5. Der erhaltene gelbe Feststoff wird aus 60 ml Ethylacetat am Rückfluss umkristallisiert. Es wird ein weißer Feststoff erhalten 10.7 g (10.7 mmol), 74% Reinheit 99%ig nach $^1\text{H-NMR}$.

Analog können folgende Liganden synthetisiert werden.

Bsp.	Produkt/ Synthon/ Aufreinigung	Ausbeute
L1203	 S1205 Chromatographsich Toluol/ Ethylacetat 20:1 → Toluol/Ethylacetat 10:1	65%
L1205	 S1207 Chromatographsich Toluol/Ethylacetat 2:1 → Toluol/Ethylacetat 1:3	58%

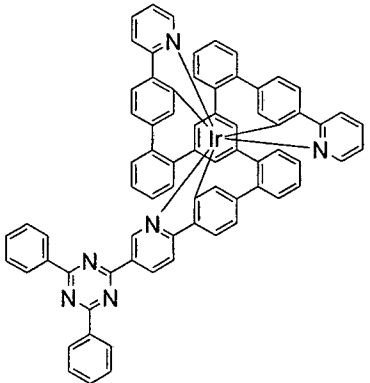
I: Synthese der Metallkomplexe – Teil 3**Beispiel Ir(L1200)**

Durchführung analog wie bei der Synthese von Ir(L1000) beschrieben (siehe B. Synthese der Metallkomplexe, Variante A). Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Toluol als Eluent gesäult. Die weitere Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch fünfmalige kontinuierliche Heißextraktion mit Ethylacetat/Acetonitril 1:1 (Extraktionsmittel, Vorlagemenge jeweils ca. 150 ml, Extraktionshülse: Standard Soxhletthülsen aus Cellulose der Fa. Whatman) unter sorgfältigem Luft- und Lichtausschluss. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum (p ca. 10^{-6} mbar, T bis 250°C) getempert oder sublimiert (p ca. 10^{-6} mbar, T 300-400°C). Es wird ein roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 8.5 g (6.0 mmol), 60%. Reinheit: > 99.9 % nach HPLC.

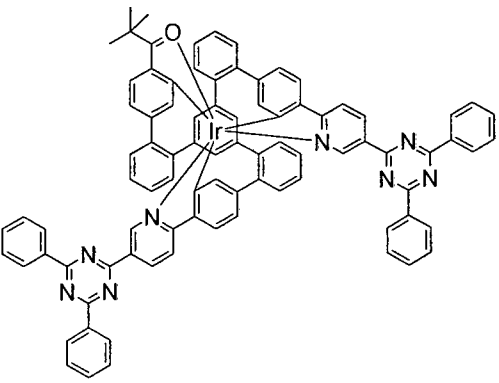
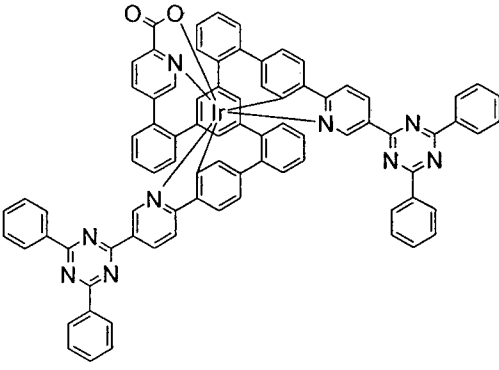
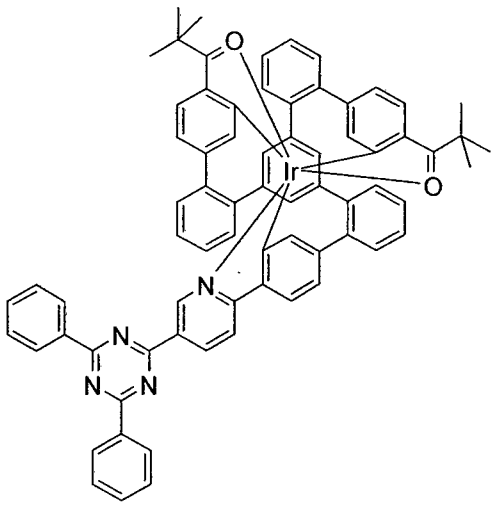
15

20

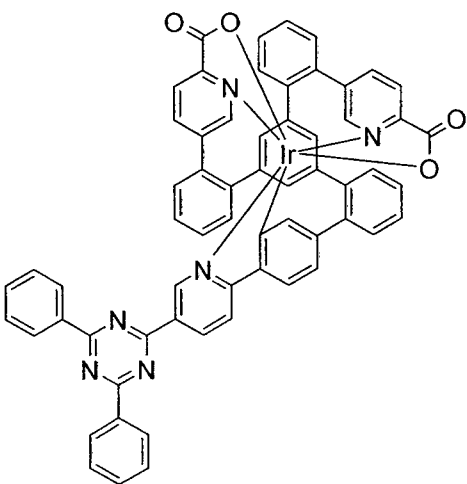
Analog können folgende Komplexe Dargestellt werden:

Bsp.	Ir-Komplex	Ligand Variante Temperatur Reaktionszeit Extraktionsmittel	Ausbeute
Ir(L1201)		L1201 A 250 °C 2 h Cylohexan	60%

- 377 -

5	Ir(L1202)		L1202 A 250 °C 2.5 h Aceton- iril/Ethylacetat 1:1	40%
10				
15	Ir(L1204)		L1204 A 250 °C 2 h Cylohexan	54%
20				
25	Ir(L1203)		L1203 A 250 °C 3 h Cylohexan	14%
30				
35				

- 378 -

5 10 Ir(L1205)		L1205 A 250 °C 2 h Ethylacetat	16%

Beispiel A: Thermische und photophysikalische Eigenschaften sowie Oxidations- und Reduktionspotentiale

15 Tabelle 1 faßt die thermischen und photochemischen Eigenschaften sowie Oxidations- und Reduktionspotentiale der Vergleichsmaterialien IrPPy, Ir1 bis 4 (Strukturen s. Tabelle 13) und die ausgewählter erfindungsgemäßer Materialien zusammen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine im Vergleich zu den Materialien nach Stand der Technik verbesserte thermische Stabilität und Photostabilität auf. Während Materialien nach

20 Stand der Technik nach siebentägiger thermischer Auslagerung bei 380 °C Braunverfärbungen und Veraschung zeigen und man im ¹H-NMR Nebenkomponenten im Bereich > 2 mol % nachweisen kann, sind die erfindungsgemäßen Komplexe unter diesen Bedingungen inert. Diese thermische Robustheit ist insbesondere für die Verarbeitung der Materialien im Hochvakuum (Vapor-Small-Molecule Devices) entscheidend. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine sehr gute Photostabilität in wasserfreien C₆D₆-Lösung unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von ca. 455 nm auf. Insbesondere ist im Gegensatz zu Komplexen nach

25 Stand der Technik, die zweizählige Liganden enthalten, ist im ¹H-NMR keine facial-meridional Isomerisierung nachzuweisen. Wie Tabelle 1 entnommen werden kann, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen in Lösung durch durchweg sehr hohe PL-Quanteneffizienzen aus.

- 379 -

Tabelle 1:

Komplex		therm. Stab. Photo. Stab.	PL-max. FWHM	PLQE	HOMO LUMO
Vergleichsbeispiele, Strukturen s. Tabelle 13					
5	IrPPy	Zersetzung	509	0.97	---
		Zersetzung	67	Toluol	---
	Ir1	---	513	0.97	-5.09
		---	60	Toluol	-1.99
10	Ir2	Zersetzung	516	0.97	-5.05
		Zersetzung	69	Toluol	-1.71
	Ir3	Zersetzung	510*	0.76*	---
		Zersetzung	---	BuCN	---
15	Ir4	Zersetzung	524*	0.79*	---
		Zersetzung	---	MeCN	---
	Ir6	Zersetzung	595	0.82	-5.18
		Zersetzung	63	Toluol	-2.70
Erfindungsgemäße Beispiele					
20	Ir(L1)	---	545	1.00	-4.84
		---	66	Toluol	-1.99
	Ir(L2)	keine Zers.	530	0.98	-5.07
		keine Zers.	66	Toluol	-2.12
25	Ir(L14)	keine Zers.	522	1.00	-5.02
		keine Zers.	64	Toluol	-1.98
	Ir(L34)	---	586	0.75	-4.89
		---	86	Toluol	-2.42
30	Ir(L48)	keine Zers.	535	0.94	-5.06
		keine Zers.	70	Toluol	-2.11
	Ir(L71)	keine Zers.	543	0.98	---
		keine Zers.	74	Toluol	---
35	Ir(L72)	keine Zers.	520	0.97	-5.07
		keine Zers.	64	Toluol	-1.99
	Ir(L97)	keine Zers.	520	0.74	---
		keine Zers.	73	THF	---
40	Ir(L98)	keine Zers.	505	0.94	---
		keine Zers.	38	Toluol	---
	Ir(L111)	keine Zers.	519	0.99	-4.99
		keine Zers.	61	Toluol	-1.94
45	Ir(L112)	---	527	0.91	---

- 380 -

5	Ir(L114)	---	497, 536 32	0.77 Toluol	-5.05 ---
	Ir(L200)	keine Zers. keine Zers.	523 60	0.97 Toluol	-5.03 -2.01
	Ir(L204)	---	526 65	0.94 Toluol	---
	Ir(L200)	keine Zers. keine Zers.	523 60	0.97 Toluol	-5.03 -2.01
	Ir(L220)	keine Zers. keine Zers.	523 60	0.97 Toluol	---
10	Ir101	---	526 62	0.97 Toluol	---
	Ir109	---	535 65	0.96 Toluol	-5.09 -2.19
	Ir110	---	520 56	0.97 Toluol	-5.07 -2.06
15	Ir111	---	519 60	0.96 Toluol	---
	Ir112	---	517 57	0.97 Toluol	---
	Ir113	---	519 64	0.94 DCM	---
20	Ir114	---	524 59	0.97 Toluol	---
	Ir115	---	518 56	0.95 DCM	---
	Ir116	keine Zers. keine Zers.	520 55	0.97 Toluol	-5.01 -1.91
25	Ir117	keine Zers. keine Zers.	515 55	0.98 Toluol	---
	Ir118	keine Zers. keine Zers.	516 55	0.98 Toluol	---
	Ir119	---	522 59	0.97 Toluol	---
30	Ir120	---	523 56	0.95 Toluol	---
	Ir121	---	519 56	0.97 Toluol	---
	Ir122	---	524 58	0.95 Toluol	---
35					

- 381 -

	Ir123	---	519	0.97	-5.08
		---	54	Toluol	-2.01
	Ir124	---	524	0.99	---
		---	55	Toluol	---
5	Ir126	---	519	0.99	-5.04
		---	51	Toluol	-1.97
	Ir146	keine Zers.	523	0.98	-5.02
		keine Zers.	56	Toluol	-2.02
	Ir301	keine Zers.	523	0.98	---
		keine Zers.	68	Toluol	---
10	Ir303	keine Zers.	505	0.89	-5.56
		keine Zers.	64	Toluol	-2.41
	Ir305	keine Zers.	491, 526	Toluol	---
		keine Zers.	52	0.99	---
	Ir309	keine Zers.	506	Toluol	-5.29
		keine Zers.	59	0.98	-2.25
15	Ir405	---	507	Toluol	---
		---	59	0.93	---
	Ir700	---	522	0.96	-5.02
		---	63	Toluol	-2.02
	Ir(L1000)	Keine Zers.	604	0.84	-5.21
			50	Toluol	--
20	Ir(L1001)	Keine Zers.	599	0.88	-5.17
			47	Toluol	-2.70
	Ir(L1009)	Keine Zers.	609	0.83	--
			54	Toluol	--
25	Ir(L1036)	Keine Zers.	593	0.84	--
			47	Toluol	--
	Ir1000	Keine Zers.	609	0.90	--
			46	Toluol	--
	Ir1001	Keine Zers.	605	0.90	--
			45	Toluol	--
30	Ir1002	Keine Zers.	613	0.85	-5.18
			48	Toluol	-2.83
	Ir1003	Keine Zers.	604	0.91	--
			47	Toluol	--
35	Ir1004	Keine Zers.	610	--	--
			51	--	--

- 382 -

		51	--	--
5	Ir1005	Keine Zers.	618	--
			55	--
	Ir1006	Keine Zers.	615	--
			51	--
	Ir1007	Keine Zers.	615	--
			50	--
10	Ir(L1200)	Keine Zers.	618	--
			77	--
	Ir(L1201)	Keine Zers.	626	0.67
			86	Toluol

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

Legende:

- Therm. Stab. (thermische Stabilität):

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

- Photo. Stab. (photochemische Stabilität):

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

- PL-max.:

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

- FWHM:

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

- PLQE.:

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

- 383 -

- HOMO, LUMO:

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

Beispiel B: Vergleich der Syntheseausbeuten von Ir(L2) vs. Ir3 und Ir(L72) vs. Ir4

5

Die erfindungsgemäße Verbindung Ir(L2) wird unter gleichen Synthesebedingungen (Variante C*) in deutlich besser Ausbeute (79 %) als die Verbindung nach Stand der Technik Ir3 (33 %) erhalten. Analoges gilt für Ir(L72) mit 68 % vs. Ir4 mit 37 %. Ausbeuten zu Ir3 und Ir4: s. G. St-Pierre et al., Dalton Trans, 2011, 40, 11726.

10

Beispiel C: Löslichkeit ausgewählter Komplexe bei 25 °C

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

15

Tabelle 2: Löslichkeiten ausgewählter Komplexe

Komplex	Lösungsmittel	Löslichkeit
20 Ir(L1)	Toluol	> 5 mg/ml
Ir(L64)	Anisol	> 5 mg/ml
Ir(L118)	Toluol	> 10 mg/ml
25 Ir(L39)	3-Phenoxytoluol	> 5 mg/ml
Ir(L49)	3-Phenoxytoluol	> 10 mg/ml
Ir(L53)	Toluol	> 10 mg/ml
Ir(L280)	Toluol	> 10 mg/ml
30 Ir101	3-Phenoxytoluol	> 10 mg/ml
Ir104	Toluol	> 20 mg/ml
Ir105	3-Phenoxytoluol	> 15 mg/ml
Ir108	3-Phenoxytoluol	> 15 mg/ml

35

- 384 -

Ir113	3-Phenoxytoluol	> 15 mg/ml
Ir116	Toluol	> 5 mg/ml
Ir126	o-Xylol	> 25 mg/ml
Ir127	o-Xylol	> 50 mg/ml
Ir132	3-Phenoxytoluol	> 50 mg/ml
Ir151	3-Phenoxytoluol	> 30 mg/ml
Ir152	3-Phenoxytoluol	> 30 mg/ml
Ir608	3-Phenoxytoluol	> 20 mg/ml
Ir700	3-Phenoxytoluol	> 50 mg/ml
Ir1019	3-Phenoxytoluol	> 10 mg/ml
Ir1038	3-Phenoxytoluol	> 10 mg/ml

15

20

25

30

35

Beispiel: Herstellung der OLEDs**1) Vakuum-prozessierte Devices:**

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

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

Zunächst werden vakuum-prozessierte OLEDs beschrieben. Hierfür werden alle Materialien in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie M3:M2:Ir(L2) (55%:35%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material M3 in einem Volumenanteil von 55%, M2 in einem Anteil von 35% und Ir(L2) 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 2 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs verwendeten Materialien sind in Tabelle 13 gezeigt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A) und die Spannung (gemessen bei 1000 cd/m² in V) bestimmt aus Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinien (IUL-Kennlinien). Für ausgewählte Ver-

suche wird die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte von einer bestimmten Startleuchtdichte aus auf einen gewissen Anteil abgesunken ist. Die Angabe LD50 bedeutet, dass es sich bei der genannten Lebensdauer um die Zeit handelt, bei der die Leuchtdichte auf 50% der Startleuchtdichte abgefallen ist, also von z.B. 1000 cd/m² auf 500 cd/m². Je nach Emissionsfarbe wurden unterschiedliche Starthelligkeiten gewählt. Die Werte für die Lebensdauer können mit Hilfe dem Fachmann bekannten Umrechnungsformeln auf eine Angabe für andere Startleuchtdichten umgerechnet werden. Hierbei ist die Lebensdauer für eine Startleuchtdichte von 1000 cd/m² eine übliche Angabe.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Emittermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich unter anderem als phosphoreszierende Emittermaterialien in der Emissionsschicht in OLEDs einsetzen. Als Vergleich gemäß dem Stand der Technik werden die Iridium-Verbindungen gemäß Tabelle 13 verwendet. Die Ergebnisse der OLEDs sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
Grüne OLEDs					
Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D4	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D5	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

- 387 -

5	Ref.-D6	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D7	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir2 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	Ref.-D8	HTM 40 nm	---	M1:Ir3 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L2) (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
10	D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L2) (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L2) (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D4	HTM 40 nm	---	M2:Ir(L2) (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
15	D5	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L2) (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D6	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L14) (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

20

Tabelle 4: Ergebnisse der Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE (%)	Spannung (V)	CIE x/y	LD50 (h)
	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²
Grüne OLEDs				
Ref.-D1	15.8	2.7	0.33/0.62	55000
Ref.-D2	15.6	3.3	0.33/0.62	70000
Ref.-D3	16.0	3.3	0.33/0.62	85000
Ref.-D4	17.4	2.5	0.35/0.61	160000
Ref.-D5	17.3	3.2	0.35/0.61	210000
Ref.-D6	17.7	3.2	0.35/0.62	240000
Ref.-D7	17.6	3.1	0.35/0.62	340000
Ref.-D8	17.8	3.2	0.34/0.62	180000
D1	17.8	2.6	0.40/0.59	320000
D2	18.1	3.0	0.40/0.59	360000
D3	18.3	2.9	0.40/0.58	430000
D4	19.7	3.0	0.40/0.59	450000

35

- 388 -

D5	19.2	3.0	0.40/0.59	480000
D6	20.3	3.1	0.37/0.61	570000

2) Weitere vakuum-prozessierte Bauteile

5 In den folgenden Beispielen D7 bis D84 und Ref-D9 bis Ref-D14 (siehe Tabellen 5 und 6) werden Daten weiterer OLEDs vorgestellt. Die Prozessierung erfolgt wie in 1) beschrieben, mit dem Unterschied, dass andere, im folgenden beschriebene, Substrate verwendet werden: Gereinigte Glasplättchen (Reinigung in Miele Laborspülmaschine, Reiniger Merck Extran), die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm be-

10 schichtet sind werden 25 Minuten mit UV-Ozon vorbehandelt (UV-Ozon Generator PR-100, Firma UVP) und innerhalb 30min zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus

15 wässriger Lösung aufgeschleudert) und anschließend bei 180°C 10min lang ausgeheizt. Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden.

20 In den Beispielen D27, D28, Ref-D13 und Ref-D14 und wird statt der 20 nm dicken Schicht HTM dotiert mit 5% NDP-9 eine 20 nm dicke Schicht HTM2 dotiert mit 5% NDP-9 verwendet.

25 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter An-

30 nahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 6 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. EQE1000 bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m².

35

Als Lebensdauer LD80 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit einem konstantem Strom von 40 mA/cm² auf 80% der Startleuchtdichte absinkt.

Tabelle 5: Aufbau der weiteren vakuum-prozessierten OLEDs

5	Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
	D7	HTM 40nm		M1:Ir116 (95%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
10	D8	HTM 40nm		M1:Ir116 (90%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D9	HTM 40nm		M1:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
15	D10	HTM 40nm		M1:Ir116 (80%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D11	HTM 40nm		M1:M3:Ir116 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
20	D12	HTM 40nm		M1:M3:Ir116 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D13	HTM 40nm		M6:Ir116 (90%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
25	D14	HTM 40nm		M6:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D15	HTM 40nm		M1:Ir(L111) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
30	D16	HTM 40nm		M6:Ir(L111) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D17	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L111) (40%:40%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
35	D18	HTM 40nm		M1:Ir(L48) (90%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

- 390 -

5

10

15

20

25

30

35

D19	HTM 40nm		M1:Ir(L48) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D20	HTM 40nm		M1:Ir(L48) (80%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D21	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D22	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (42.5%:42.5%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D23	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D24	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (30%:60%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D25	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L48) (57%:28%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D26	HTM 40nm		M7:M3:Ir(L14) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D27	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L14) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D28	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L14-D9) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D29	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L14) (47.5%:47.5%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D30	HTM 40nm		M2:M3:Ir(L2) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D31	HTM 40nm		M2:M3:Ir(L2) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D32	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L3) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D33	HTM 50nm		M1:M3:Ir(L20) (40%:50%:10%) 35nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

- 391 -

5

10

15

20

25

30

35

D34	HTM 50nm		M1:M3:Ir(L18) (40%:50%:10%) 35nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D35	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L23) (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D36	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L117) (35%:55%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D37	HTM 40nm		M6:Ir(L27) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D38	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L51) (45%:40%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D39	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L71) (45%:40%:15%) 35nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D40	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L79) (20%:60%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D41	HTM 40nm		M8:M9:Ir(L88) (55%:30%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D42	HTM 40nm		M1:Ir(L112) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D43	HTM 30nm		M8:Ir(123) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D44	HTM 40nm		M1:Ir(L128) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D45	HTM 40nm		M8:Ir(L133) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D46	HTM 50nm		M1:Ir(L138) (85%:15%) 40nm	ETM1 5nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D47	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L138) (42.5%:42.5%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D48	HTM 40nm		M1:M9:Ir(L146) (50%:40%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

- 392 -

5

10

15

20

25

30

35

D49	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L200) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D50	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L201) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D51	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L202) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D52	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L206) (50%:35%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D53	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L204) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D54	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L222) (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D55	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L255) (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D56	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L271) (40%:40%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D57	HTM 30nm	Ir116 20nm	M1:M9:Ir(L67) (60%:20%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D58	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L274) (50%:40%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D59	HTM 40nm		M1:M3:Ir301 (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D60	HTM 40nm		M1:M3:Ir302 (20%:70%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D61	HTM 40nm		M1:M9:Ir305 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D62	HTM 40nm		M1:M9:Ir306 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D63	HTM 40nm		M1:M3:Ir307 (40%:45%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

- 393 -

5

10

15

20

25

30

35

D64	HTM 40nm		M1:M9:Ir311 (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D65	HTM 40nm		M1:M9:Ir313 (60%:25%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D66	HTM 40nm		M1:M3:Ir150 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D67	HTM 40nm		M1:M3:IrL760-1 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D68	HTM 40nm		M1:M3:Ir146 (45%:40%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D69	HTM 40nm		M7:M10:Ir(L25) (50%:30%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D70	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L8) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D71	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L20) (40%:40%:20%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D72	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L99) (60%:30%:10%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D73	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L101) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D74	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L121) (55%:30%:15%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D75	HTM 40nm		M1:M9:Ir(L145) (60%:30%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D76	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L82) (45%:40%:15%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D77	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L88) (35%:50%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D78	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L89) (35%:50%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

- 394 -

5	D79	HTM2 40nm		M1:M3:Ir(L210) (55%:30%:15%) 40nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D80	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L233) (65%:30%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D81	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L69) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	D82	HTM 40nm		M6:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	M200 30nm
10	D83	HTM 40nm		M6:Ir116 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	M400 30nm
	D84	HTM 40nm		M1:M3:Ir(L257) (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
15	Ref-D9	HTM 40nm		M1:IrPPy (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	Ref-D10	HTM 40nm		M1:Ir2 (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
20	Ref-D11	HTM 40nm		M1:M3:IrPPy (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	Ref-D12	HTM 40nm		M1:M3:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
25	Ref-D13	HTM2 40nm		M1:M3:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
	Ref-D14	HTM2 40nm		M1:M3:Ir2 (47.5%:47.5%:5%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm

30

Tabelle 6: Daten der weiteren Vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE1000 (%)	U1000 (V)	CIE x/y	LD80 (h)
D7	20.6	2.9	0.33/0.64	50
D8	20.5	2.9	0.33/0.64	130

35

- 395 -

5	D9	20.1	2.9	0.33/0.64	230
	D10	19.4	2.9	0.33/0.63	255
	D11	20.8	3.0	0.32/0.64	245
	D12	21.9	3.0	0.32/0.64	260
	D13	22.9	3.0	0.33/0.64	90
10	D14	21.9	3.0	0.33/0.64	175
	D15	15.7	3.2	0.36/0.62	290
	D16	17.9	3.1	0.35/0.62	190
	D17	17.0	3.4	0.35/0.62	305
	D18	17.8	3.0	0.39/0.59	170
15	D19	17.6	2.9	0.40/0.59	400
	D20	17.2	3.1	0.40/0.58	515
	D21	20.1	3.2	0.39/0.59	465
	D22	19.5	3.1	0.40/0.59	500
	D23	20.5	3.1	0.40/0.59	330
20	D24	18.1	3.3	0.39/0.59	260
	D25	19.5	3.0	0.40/0.59	500
	D26	19.4	3.8	0.35/0.62	280
	D27	20.5	3.2	0.35/0.62	240
	D28	20.9	3.2	0.34/0.62	290
25	D29	19.2	3.3	0.36/0.61	305
	D30	19.3	3.3	0.36/0.60	210
	D31	20.3	3.1	0.36/0.61	195
	D32	20.4	3.3	0.37/0.62	280
	D33	19.8	3.2	0.46/0.53	580
30	D34	18.0	3.2	0.67/0.33	490
	D35	21.1	3.3	0.33/0.64	360
	D36	20.3	3.3	0.32/0.65	370
	D37	19.9	3.2	0.45/0.52	390
	D38	20.9	3.1	0.45/0.53	420
35	D39	19.9	3.2	0.42/0.57	510
	D40	20.3	3.3	0.28/0.65	280
	D41	18.8	3.3	0.18/0.38	330
	D42	17.0	3.2	0.37/0.62	450
	D43	20.7	3.5	0.20/0.55	370

- 396 -

5	D44	18.0	3.1	0.36/0.60	210
	D45	18.5	3.3	0.18/0.39	190
	D46	17.9	3.2	0.67/0.33	90
	D47	20.2	3.1	0.64/0.35	200
	D48	20.9	3.1	0.32/0.64	425
10	D49	21.3	3.1	0.43/0.55	380
	D50	20.7	3.3	0.37/0.61	360
	D51	15.2	3.2	0.52/0.48	260
	D52	19.0	3.3	0.36/0.62	350
	D53	20.3	3.1	0.38/0.61	440
15	D54	19.0	3.3	0.34/0.63	350
	D55	20.8	3.2	0.36/0.63	400
	D56	18.6	3.1	0.34/0.62	330
	D57	20.2	3.2	0.46/0.51	410
	D58	19.6	3.3	0.20/0.52	315
20	D59	21.0	3.2	0.36/0.61	330
	D60	20.7	3.3	0.32/0.61	310
	D61	20.3	3.5	0.22/0.56	280
	D62	20.6	3.4	0.24/0.57	360
	D63	21.3	3.2	0.32/0.63	360
25	D64	23.3	3.5	0.23/0.54	180
	D65	21.0	3.5	0.28/0.59	310
	D66	20.8	3.1	0.40/0.59	470
	D67	20.5	3.3	0.37/0.62	390
	D68	21.8	3.2	0.35/0.62	400
30	D69	20.2	3.3	0.36/0.61	270
	D70	19.8	3.3	0.42/0.55	430
	D71	18.8	3.2	0.47/0.51	410
	D72	18.3	3.3	0.46/0.50	200
	D73	19.1	3.3	0.35/0.53	110
35	D74	19.5	3.3	0.42/0.54	410
	D75	21.4	3.2	0.31/0.63	390
	D76	19.6	3.3	0.43/0.55	380
	D77	21.1	3.3	0.33/0.63	400
	D78	20.8	3.4	0.34/0.63	360

- 397 -

D79	22.1	3.3	0.47/0.51	420
D80	21.0	3.3	0.34/0.63	400
D81	20.5	3.4	0.39/0.58	190
D82	19.7	3.5	0.33/0.64	230
D83	20.4	3.4	0.33/0.63	290
D84	21.3	3.4	0.36/0.62	300
Ref-D9	18.1	3.1	0.34/0.62	70
Ref-D10	17.1	3.0	0.34/0.62	185
Ref-D11	17.1	3.2	0.31/0.63	95
Ref-D12	17.9	3.0	0.32/0.63	265
Ref-D13	18.4	3.2	0.33/0.63	150
Ref-D14	17.0	3.1	0.34/0.62	200

3) Weitere vakuum-prozessierte blau emittierende Bauteile

In den folgenden Beispielen D85 bis D90 (siehe Tabellen 7 und 8) werden Daten blau emittierender OLEDs vorgestellt. Die Prozessierung und Charakterisierung erfolgt wie in 2) beschrieben.

Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 8 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² benötigt wird. EQE1000 bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m². Als Lebensdauer LD50 wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei einer Starthelligkeit von 1000 cd/m² auf 50% der Startleuchtdichte absinkt.

Tabelle 7: Aufbau der blauen vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	HTL2 Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke
D85	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM1 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D86	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM2 10nm	M300 30nm

- 398 -

D87	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	M200 30nm
D88	HTM 30nm	Ir(L100) 10 nm	M8:Ir(L64) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D89	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M9:Ir(L107) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm
D90	HTM 30nm	EBM1 10 nm	M8:Ir(L114) (85%:15%) 30nm	ETM3 10nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 18 Å

Tabelle 8: Daten der blauen vakuum-prozessierten OLEDs

Bsp.	EQE1000 (%)	U1000 (V)	CIE x/y	LD50 (h)
D85	17.1	4.3	0.17/0.38	1800
D86	18.6	4.5	0.18/0.38	2200
D87	16.3	4.7	0.18/0.39	2000
D88	18.8	4.5	0.18/0.38	2500
D89	5.1	5.7	0.16/0.11	---
D90	22.7	4.9	0.16/0.37	3400

4) Weiß emittierende OLEDs

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

Tabelle 9: 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	EBM1:Ir(L105) (97%:3%) 9 nm	M8:M3:Ir(L64) (45%:50%:5%) 8 nm	M3:Ir116 (90%:10%) 7 nm	ETM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

Tabelle 10: Deviceergebnisse

Bsp.	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ² CRI	LD50 (h) 1000 cd/m ²
D-W1	21.8	6.1	0.43/0.46 83	7500

Lösungs-prozessierte Devices:**A: Aus niedermolekularen löslichen Funktionsmaterialien**

Die erfindungsgemäßen Iridium-Komplexe können auch aus Lösung verarbeitet werden und führen dort zu prozesstechnisch wesentlich einfacheren OLEDs, im Vergleich zu den vakuumprozessierten OLEDs, mit dennoch guten Eigenschaften. Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887). Der Aufbau setzt sich aus Substrat / ITO / Lochinjektionsschicht (60 nm) / Interlayer (20 nm) / Emissionsschicht (60 nm) / Lochblockierschicht (10 nm) / Elektronentransportschicht (40 nm) / Kathode zusammen. Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird. Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum eine 20 nm Lochinjektionsschicht durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spin-Coater-Geometrie ab. Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 30 Minuten bei 200 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die verwendete Interlayer dient dem Lochtransport, in diesem Fall wird HL-X092 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 Triplett-emitter zusammen mit den Matrixmaterialien in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 16 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 60 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die lösungsprozessierten Devices vom Typ 1a enthalten eine Emissionsschicht aus M4:M5:IrL (40%:45%:15%), die vom Typ 1b enthalten eine Emissionsschicht aus M4:M5:IrL (20%:60%:20%), die vom Typ 2 enthalten eine Emissionsschicht aus M4:M5:IrLa:IrLb (30%:34%:30%:6%), d.h. sie enthalten zwei verschiedene Ir-Komplexe. Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre,

- 400 -

im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 160 °C ausgeheizt. Darüber wird die Lochblockierschicht (10nm ETM1) und die Elektronentransportschicht (40nm ETM1 (50%) / ETM2 (50%)) aufgedampft (Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck 5×10^{-6} mbar). Zuletzt wird eine Kathode aus Aluminium (100 nm) (hochreines Metall von Aldrich) aufgedampft. Um das Device vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 11 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 11: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Emitter Device	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Grüne, Gelbe, Orange und Rote OLEDs					
Sol-Ref-Red1	Ir5 Typ1a	15.0	6.2	0.68/0.32	4000
Sol-RedD1	Ir(L34) Typ1a	15.7	6.5	0.57/0.43	40000
Sol-RedD2	Ir1 Ir(L34) Typ2	15.7	6.6	0.56/0.44	40000
Sol-RedD3	Ir109 Ir(L34) Typ2	16.1	6.5	0.56/0.44	200000
Sol-RedD4	Ir109 Ir5 Typ2	17.1	6.3	0.67/0.33	270000
Sol-RedD5	Ir1 Ir(L1000) Typ2	17.4	6.1	0.64/0.36	210000
Sol-RedD6	Ir1 Ir(L1001) Typ2	17.0	6.1	0.62/0.37	545000
Sol-RedD7	Ir1 Ir1000 Typ2	17.8	6.3	0.64/0.36	210000
Sol-RedD8	Ir1 Ir1001 Typ2	18.6	5.7	0.63/0.37	285000
Sol-RedD9	Ir1 Ir1002 Typ2	18.5	6.2	0.63/0.37	77000

- 401 -

5	Sol-RedD10	Ir1 Ir1003 Typ2	19.3	5.4	0.62/0.38	282000
	Sol-RedD11	Ir1 Ir1005 Typ2	17.6	5.9	0.67/0.33	165000
	Sol-RedD12	Ir1 Ir(L1200) Typ2	15.9	6.4	0.67/0.33	130000
	Sol-RedD13	Ir(L1) Ir(L1200) Typ2	16.1	6.5	0.67/0.33	120000
	Sol-RedD14	Ir(L104) Typ1b	18.1	4.8	0.66/0.34	70000
10	Sol-RedD15	Ir110 Ir(L104) Typ2	19.1	4.8	0.65/0.34	470000
	Sol-RedD16	Ir1 Ir(L1009) Typ2	18.2	6.0	0.65/0.35	250000
	Sol-RedD17	Ir1 Ir1007 Typ2	18.4	6.4	0.66/0.34	270000
15	Sol-RedD18	Ir116 Ir(L1036) Typ2	18.0	5.9	0.60/0.40	350000
	Sol-RedD19	Ir1 Ir(L1021) Typ2	17.8	6.1	0.64/0.36	255000
	Sol-RedD20	Ir1 Ir(L1008) Typ2	18.3	5.8	0.57/0.43	240000
20	Sol-RedD21	Ir1 Ir(L1019) Typ2	17.4	6.2	0.61/0.38	450000
	Sol-RedD22	Ir1 Ir(L1017) Typ2	17.2	6.4	0.60/0.40	400000
	Sol-RedD23	Ir116 Ir(L1014) Typ2	17.5	6.3	0.66/0.34	200000
25	Sol-RedD24	Ir1 Ir(L1014) Typ2	17.5	6.3	0.66/0.34	200000
	Sol-RedD25	Ir110 Ir(L1020) Typ2	17.2	6.8	0.68/0.32	180000
	Sol-RedD26	Ir1 Ir(L1024) Typ2	17.0	6.0	0.63/0.36	140000
35	Sol-RedD27	Ir1 Ir1019 Typ2	17.8	6.3	0.62/0.38	320000

- 402 -

5	Sol RedD28	Ir1 Ir1017 Typ2	17.6	6.1	0.65/0.35	300000
	Sol RedD29	Ir1 Ir1008 Typ2	17.2	6.4	0.63/0.36	370000
	Sol RedD30	Ir110 Ir1040 Typ2	18.0	6.0	0.64/0.36	330000
	Sol-Ref-Green1	Ir1 Typ1a	19.8	5.2	0.36/0.61	200000
	Sol-GreenD1	Ir109 Typ1a	20.9	5.2	0.40/0.59	450000
10	Sol-Ref-Green2	Ir1 Typ1b	19.6	4.8	0.36/0.61	220000
	Sol-GreenD2	Ir110 Typ1b	23.3	4.4	0.34/0.62	360000
	Sol-GreenD3	Ir114 Typ1b	21.1	4.4	0.36/0.62	55000
	Sol-GreenD4	Ir116 Typ1b	21.6	4.5	0.34/0.63	240000
15	Sol-GreenD5	Ir118 Typ1b	21.1	4.8	0.34/0.62	160000
	Sol-GreenD6	Ir700 Typ1b	15.2	5.8	0.40/0.60	240000
	Sol-GreenD7	Ir702 Typ1b	16.3	5.7	0.39/0.61	280000
	Sol-GreenD8	Ir704 Typ1b	16.1	5.8	0.39/0.61	270000
20	Sol-GreenD9	Ir705 Typ1b	15.9	5.7	0.40/0.60	300000
	Sol-GreenD10	Ir705-D3 Typ1b	16.1	5.8	0.40/0.59	320000
	Sol-GreenD11	Ir721 Typ1b	19.9	5.0	0.33/0.64	330000
	Sol-GreenD12	Ir722 Typ1b	20.6	5.2	0.33/0.64	300000
25	Sol-GreenD13	Ir740 Typ1b	20.1	5.0	0.37/0.61	320000
	Sol-GreenD14	Ir101 Typ1b	21.1	4.5	0.38/0.60	350000
	Sol-GreenD15	Ir106 Typ1b	21.3	4.5	0.37/0.62	270000
	Sol-GreenD16	Ir107 Typ1b	19.9	4.3	0.39/0.60	400000
30	Sol-GreenD17	Ir113 Typ1b	23.0	4.4	0.34/0.62	260000
	Sol-GreenD18	Ir111 Typ1b	22.2	4.6	0.35/0.63	360000
	Sol-GreenD19	Ir112 Typ1b	21.9	4.5	0.34/0.63	350000
	Sol-GreenD20	Ir115 Typ1b	21.1	4.2	0.33/0.61	390000

- 403 -

5	Sol-GreenD21	Ir120 Typ1b	20.7	4.6	0.34/0.62	290000
	Sol-GreenD22	Ir122 Typ1b	20.0	4.2	0.36/0.61	310000
	Sol-GreenD23	Ir124 Typ1b	22.4	4.5	0.35/0.61	340000
	Sol-GreenD24	Ir126 Typ1b	21.7	4.2	0.35/0.62	400000
	Sol-GreenD25	Ir127 Typ1b	21.8	4.2	0.35/0.62	390000
10	Sol-GreenD26	Ir128 Typ1b	21.5	4.3	0.35/0.63	420000
	Sol-GreenD27	Ir129 Typ1b	21.0	4.1	0.37/0.60	340000
	Sol-GreenD28	Ir131 Typ1b	23.0	4.4	0.35/0.62	310000
	Sol-GreenD29	Ir132 Typ1b	22.8	4.4	0.35/0.62	320000
	Sol-GreenD30	Ir133 Typ1b	19.0	4.5	0.42/0.57	310000
15	Sol-GreenD31	Ir136 Typ1b	20.3	4.5	0.37/0.60	220000
	Sol-GreenD32	Ir138 Typ1b	21.5	4.3	0.37/0.61	280000
	Sol-GreenD33	Ir141 Typ1b	21.7	4.5	0.34/0.63	140000
	Sol-GreenD34	Ir143 Typ1b	22.7	4.4	0.38/0.61	340000
	Sol-GreenD35	Ir146 Typ1b	21.9	4.4	0.35/0.62	340000
20	Sol-GreenD36	Ir151 Typ1b	22.4	4.5	0.41/0.58	430000
	Sol-GreenD37	Ir201 Typ1b	20.0	4.3	0.36/0.61	340000
	Sol-GreenD38	Ir203 Typ1b	21.7	4.4	0.34/0.63	380000
	Sol-GreenD39	Ir205 Typ1b	22.1	4.4	0.39/0.59	400000
	Sol-GreenD40	Ir308 Typ1b	20.8	4.5	0.35/0.62	350000
25	Sol-GreenD41	Ir(L11) Typ1b	21.1	4.6	0.43/0.56	300000
	Sol-GreenD42	Ir(L23) Typ1b	21.6	4.4	0.34/0.61	190000
	Sol-GreenD43	Ir(L25) Typ1b	17.2	5.8	0.39/0.60	260000
	Sol-GreenD44	Ir(L27) Typ1b	19.9	4.8	0.45/0.52	360000
	Sol-GreenD45	Ir(L96) Typ1b	20.3	4.6	0.35/0.62	390000
35	Sol-GreenD46	Ir(L118) Typ1b	23.1	4.5	0.34/0.62	200000

- 404 -

5	Sol-GreenD47	IrL(146) Typ1b	20.2	4.3	0.31/0.64	380000
	Sol-GreenD48	Ir(L208) Typ1b	19.5	4.5	0.38/0.60	340000
	Sol-GreenD49	Ir(L130) Typ1b	16.8	4.6	0.36/0.60	160000
	Sol-GreenD50	Ir(L47) Typ1b	19.3	4.5	0.39/0.58	400000
	Sol-GreenD51	Ir(L53) Typ1b	20.9	4.7	0.46/0.51	260000
10	Sol-GreenD52	Ir(L218) Typ1b	20.3	4.6	0.38/0.59	390000
	Sol-GreenD53	Ir(L226) Typ1b	21.9	4.4	0.47/0.50	180000
	Sol-GreenD54	Ir(L273) Typ1b	20.0	4.5	0.37/0.61	400000
	Sol-GreenD55	Ir(L280) Typ1a	6.3	4.9	0.39/0.55	---
	Sol-GreenD56	Ir(L302) Typ1b	22.4	4.4	0.35/0.63	350000
15	Sol-GreenD57	Ir801 Typ1b	20.3	4.6	0.34/0.62	410000
	Sol-GreenD58	IrL802 Typ1b	21.0	4.5	0.39/0.59	380000

B: Aus polymeren Funktionsmaterialien:

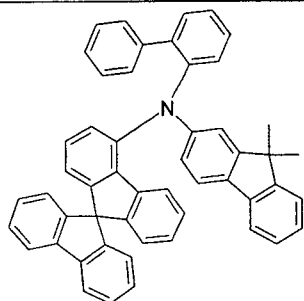
Herstellung der OLEDs wie unter A: beschrieben. Zur Herstellung der Emissionsschicht werden die erfindungsgemäßen Polymere in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 10 und 15 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 40 nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert, Tabelle 12 fasst die erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 12: Ergebnisse mit aus Lösung prozessierten Materialien

Bsp.	Polymer	EQE (%) 1000 cd/m ²	Spannung (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
Grüne OLEDs				
D-P1	P1	19.8	4.1	0.39/0.59
Gelbe OLEDs				
D-P2	P2	20.0	4.0	0.43/0.55
D-P3	P3	19.7	4.0	0.42/0.56

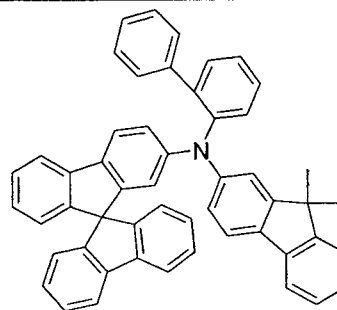
Tabelle 13: Strukturformeln der verwendeten Materialien

5



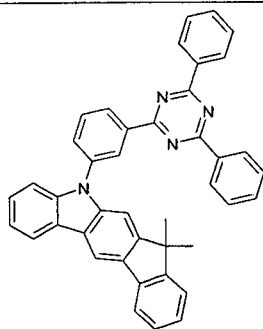
HTM = M9
1450933-44-4

10



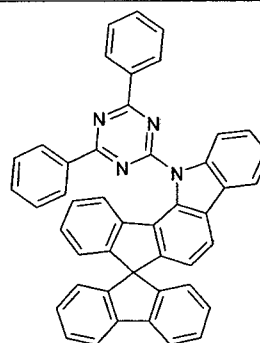
HTM2
1364603-07-5

15



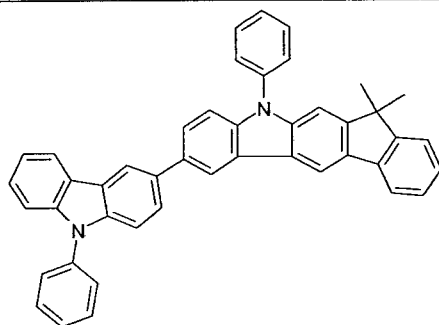
M1
1257248-13-7

20



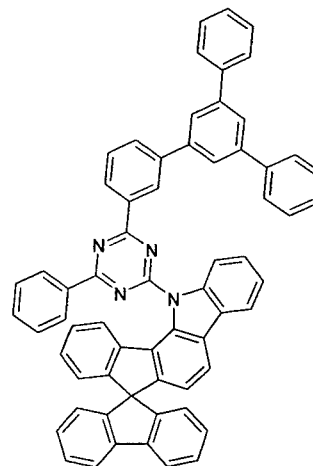
M2
1615703-29-1

25



M3
1357150-54-9

30

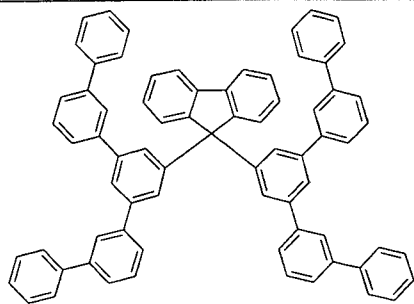


M4
1616231-60-7

35

- 406 -

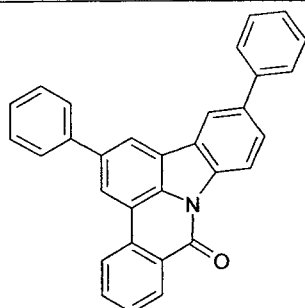
5



M5

1246496-85-4

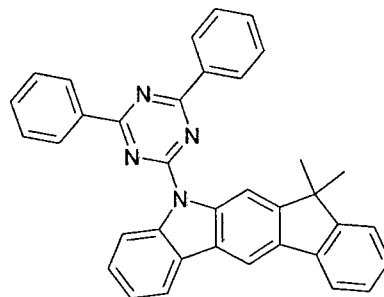
10



M7

1615695-76-5

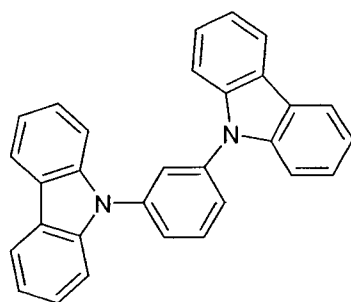
15



M6

1257220-48-6

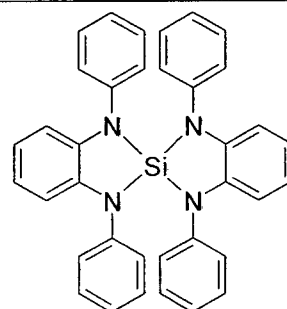
20



M9

550378-78-4

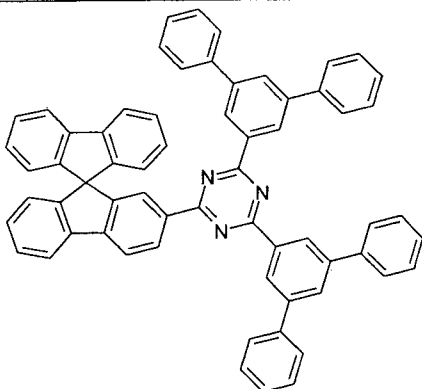
25



EBM1

12006465-62-4

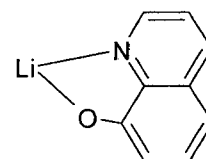
30



ETM1 = HBM1 = M10

1233200-52-6

35

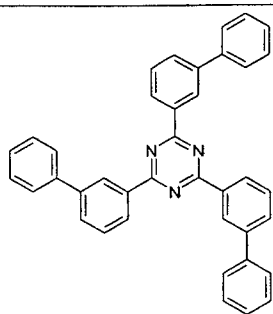


ETM2

25387-93-3

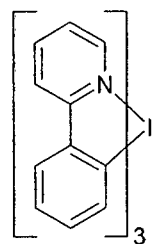
- 407 -

5



ETM3

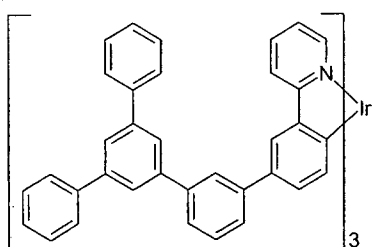
1201800-83-0



IrPPy

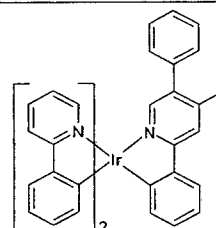
693794-98-8

10



Ir1

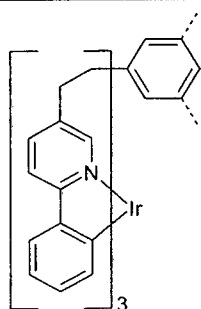
1269508-30-6



Ir2

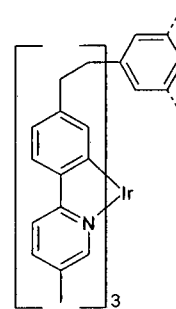
1215692-34-4

15



Ir3*

861806-70-4

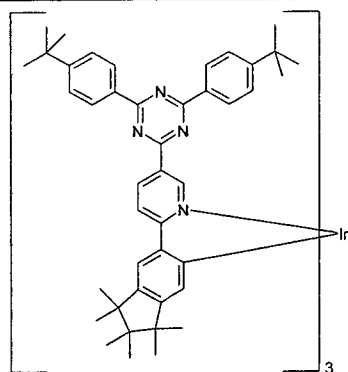


Ir4*

873436-02-3

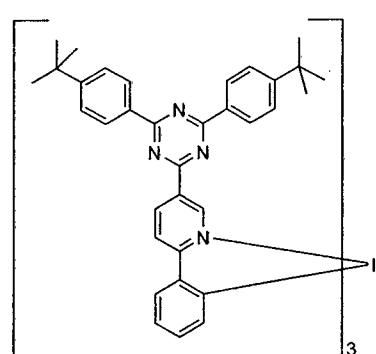
20

25



Ir5

EP14002623.8



Ir6

1202823-72-0

30

35

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

Beschreibung der Figuren**Figur 1: Einkristallstruktur der Verbindung Ir(L1)****(ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)**

- a) Blick entlang der (pseudo) C₃-Achse
- b) Blick seitlich auf die (pseudo) C₃-Achse

5 Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Figur 2: Einkristallstruktur der Verbindung Ir(L48)**(ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)**

- a) Blick entlang der (pseudo) C₃-Achse
- b) Blick seitlich auf die (pseudo) C₃-Achse

10 Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Figur 3: Einkristallstruktur der Verbindung Ir(L72)**(ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)**

- a) Blick entlang der (pseudo) C₃-Achse
- b) Blick seitlich auf die (pseudo) C₃-Achse

15 Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Figur 4: Einkristallstruktur der Verbindung Ir(L111)**(ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)**

- a) Blick entlang der (pseudo) C₃-Achse
- b) Blick seitlich auf die (pseudo) C₃-Achse

20 Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Figur 5: Einkristallstruktur der Verbindung Ir116**(ORTEP-Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeitslevel)**

- a) Blick entlang der (pseudo) C₃-Achse
- b) Blick seitlich auf die (pseudo) C₃-Achse

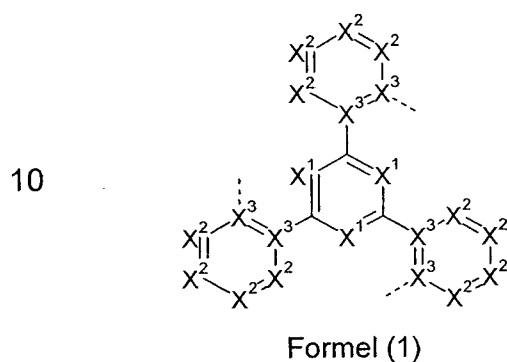
25 Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

30

35

Patentansprüche

1. Monometallischer Metallkomplex enthaltend einen hexadentaten tri-
podalen Liganden, in dem drei bidentate Teilliganden an ein Metall ko-
ordinieren und die drei bidentaten Teilliganden, die gleich oder ver-
schieden sein können, über eine Brücke der Formel (1) verknüpft sind:



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

20 X^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, welches auch substituiert sein kann, oder N;

25 X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C, welches auch substituiert sein kann, oder N oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für N, welches auch substituiert sein kann, O oder S, so dass ein Fünfring entsteht; oder zwei benachbarte Gruppen X^2 stehen zusammen für C, welches auch substituiert sein kann, oder N, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht, so dass ein Fünfring entsteht; mit der Maßgabe, dass maximal zwei benachbarte Gruppen X^2 in jedem Ring für N stehen; dabei können gegebenenfalls vorhandene Substituenten auch miteinander oder mit Substituenten, die an X^1 gebunden sind, ein Ringsystem bilden;

35 X^3 ist bei jedem Auftreten in einem Cyclus C oder eine Gruppe X^3 steht für N und die andere Gruppe X^3 in demselben Cyclus steht für C, wobei die Gruppen X^3 in den drei Cyclen unabhängig von-

- 410 -

einander gewählt werden können; mit der Maßgabe, dass zwei benachbarte Gruppen X^2 zusammen für C, welches auch substituiert sein kann, oder N stehen, wenn in dem Cyclus eine der Gruppen X^3 für N steht;

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

10 2. Metallkomplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn X^1 bzw. X^2 für ein substituiertes Kohlenstoffatom stehen bzw. wenn zwei benachbarte Gruppen X^2 für ein substituiertes Stickstoffatom oder ein substituiertes Kohlenstoffatom stehen, der Substituent bevorzugt ausgewählt ist aus den folgenden Substituenten R:

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

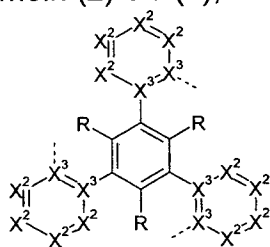
35 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thio-

- 411 -

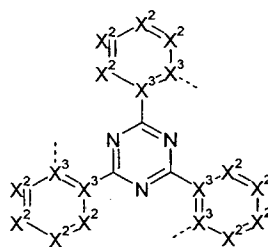
alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O , S oder $CONR^2$ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden;

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

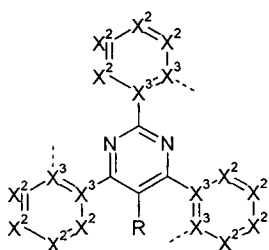
3. Metallkomplex nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (1) ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (2) bis (5),



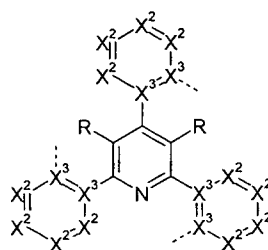
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)

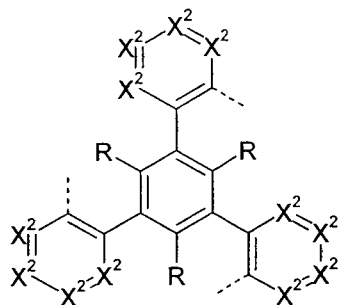


Formel (5)

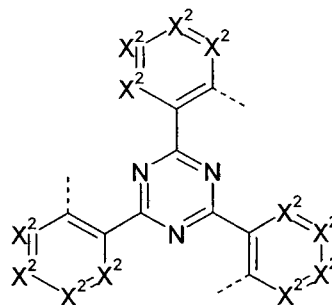
- 412 -

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 1 und 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

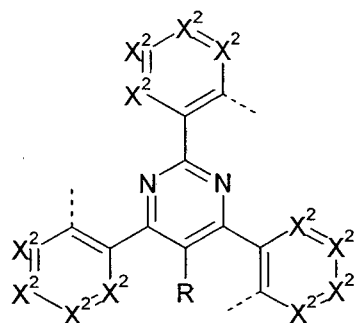
4. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X^3 für C steht und die Gruppe der Formel (1) ausgewählt ist aus den Formeln (2a) bis (5a):



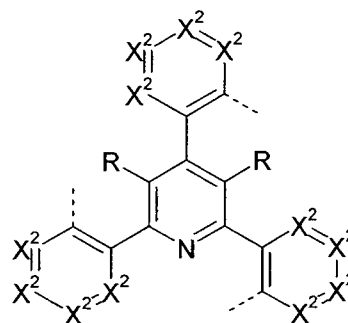
Formel (2a)



Formel (3a)



Formel (4a)

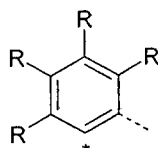


Formel (5a)

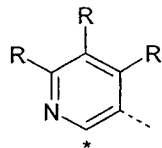
wobei die Symbole die in den Ansprüchen 1 und 2 aufgeführten Bedeutungen aufweisen.

5. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die bivalenten Arylen- bzw. Heteroarylengruppen in der Einheit der Formel (1) bis (5) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt sind aus den Formeln (7) bis (31),

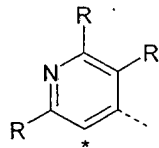
- 413 -



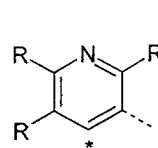
Formel (7)



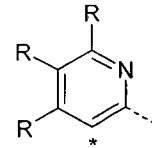
Formel (8)



Formel (9)

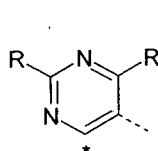


Formel (10)

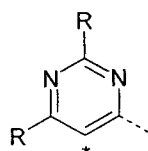


Formel (11)

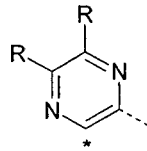
5



Formel (12)

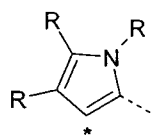


Formel (13)

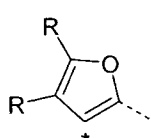


Formel (14)

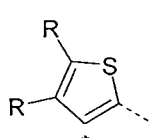
10



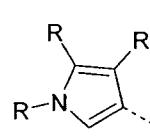
Formel (15)



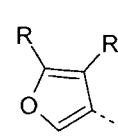
Formel (16)



Formel (17)

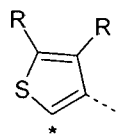


Formel (18)

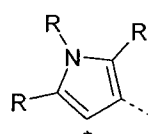


Formel (19)

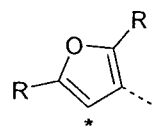
15



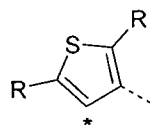
Formel (20)



Formel (21)

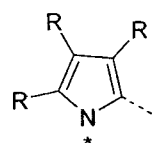


Formel (22)

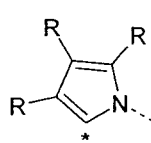


Formel (23)

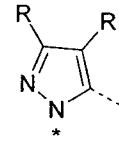
20



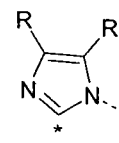
Formel (24)



Formel (25)

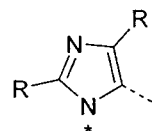


Formel (26)

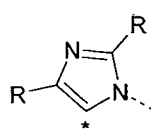


Formel (27)

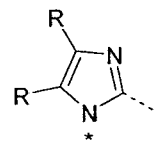
25



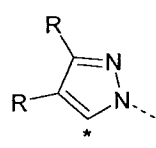
Formel (28)



Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)

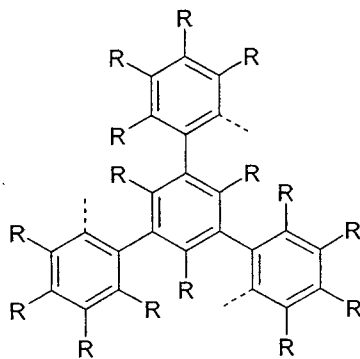
wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Position der Verknüpfung mit dem bidentaten Teilliganden darstellt, * die Position der Verknüpfung der Einheit mit der zentralen trivalenten Aryl- bzw. Heteroarylgruppe in Formel (1) bis (5) darstellt und R die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen aufweist.

35

- 414 -

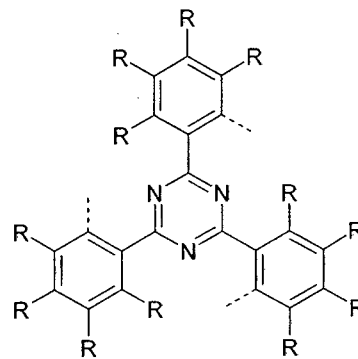
6. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel (1) ausgewählt ist aus den Gruppen der Formeln (2b) bis (5b),

5



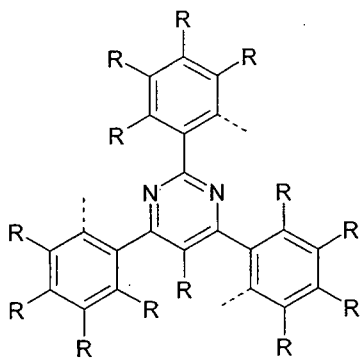
Formel (2b)

10



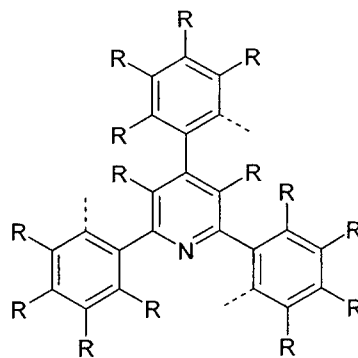
Formel (3b)

15



Formel (4b)

20



Formel (5b)

wobei die verwendeten Symbole die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweisen.

25

7. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die drei bidentaten Teilliganden gleich gewählt sind oder dass zwei der bidentaten Teilliganden gleich gewählt sind und der dritte bidentate Teilligand unterschiedlich von den ersten beiden bidentaten Teilliganden ist.

30

8. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Indium, Gallium und Zinn und dass die bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten zwei Stickstoffatome oder zwei Sauerstoffatome oder ein Stick-

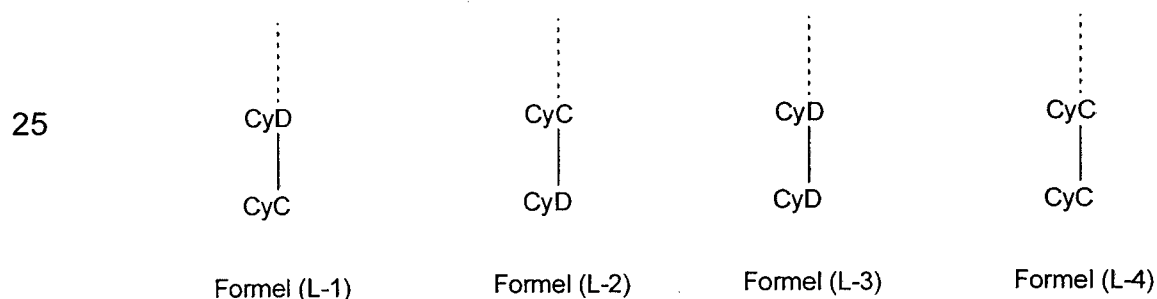
35

- 415 -

stoffatom und ein Sauerstoffatom als koordinierende Atome aufweisen, oder dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold und dass die bidentaten Teilliganden gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder zwei Kohlenstoffatome oder zwei Stickstoffatome oder zwei Sauerstoffatome oder ein Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom als koordinierende Atome aufweisen.

9. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Ir(III) ist und zwei der bidentaten Teilliganden an das Iridium über jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom koordinieren und der dritte der bidentaten Teilliganden an das Iridium über ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom oder über zwei Stickstoffatome oder über ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom oder über zwei Sauerstoffatome koordiniert.

10. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der bidentaten Teilliganden für eine Struktur gemäß den Formeln (L-1), (L-2), (L-3) oder (L-4) steht,



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

CyC ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis

- 416 -

14 aromatischen Ringatomen, welche jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche in (L-1) und (L-2) über eine kovalente Bindung mit CyD verbunden ist und in (L-4) über eine kovalente Bindung mit einer weiteren Gruppe CyC verbunden ist;

5

CyD ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, welche über ein Stickstoffatom oder über ein Carben-Kohlenstoffatom an das Metall koordiniert und welche in (L-1) und (L-2) über eine kovalente Bindung mit CyC verbunden ist und in (L-3) über eine kovalente Bindung mit einer weiteren Gruppe CyD verbunden ist;

10

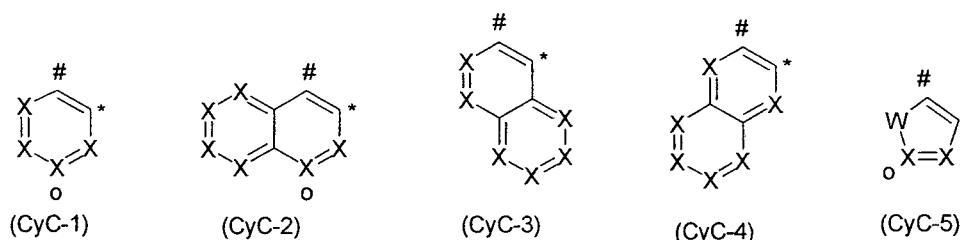
dabei können mehrere der optionalen Substituenten miteinander ein Ringsystem bilden.

15

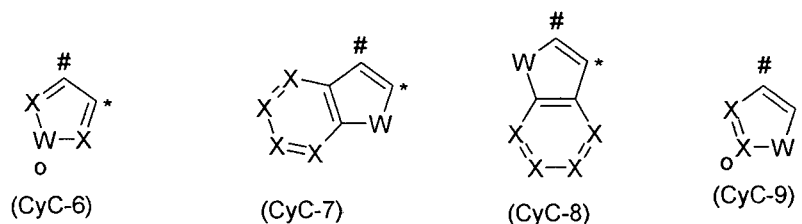
11. Metallkomplex nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass CyC ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (CyC-1) bis (CyC-19), wobei die Gruppe CyC jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyD in (L-1) und (L-2) bzw. an CyC in (L-4) bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,

20

25



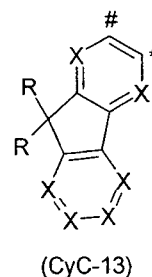
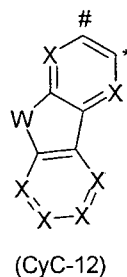
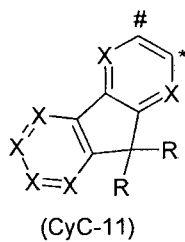
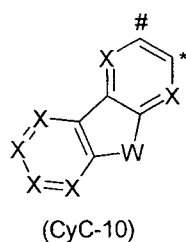
30



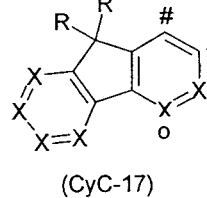
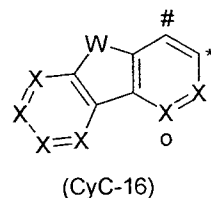
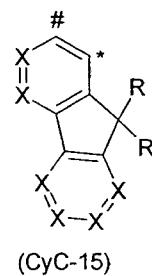
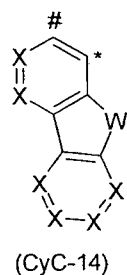
35

- 417 -

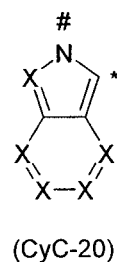
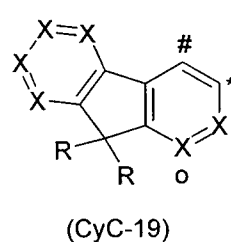
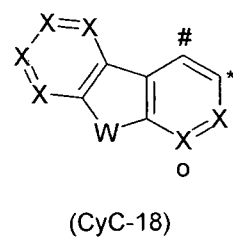
5



10



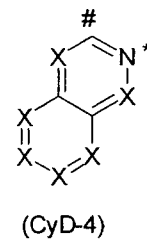
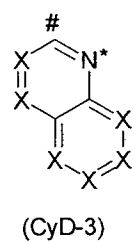
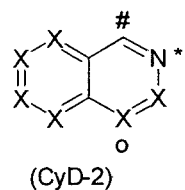
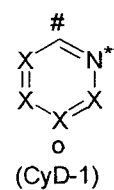
15



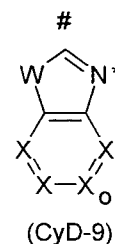
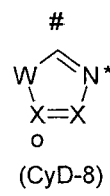
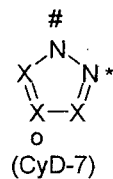
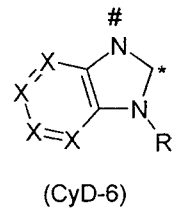
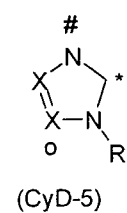
20

und dass CyD ausgewählt ist aus den Formeln (CyD-1) bis (CyD-14), wobei die Gruppe CyD jeweils an der durch # gekennzeichneten Position an CyC in (L-1) und (L-2) bzw. an CyD in (L-3) bindet und an der durch * gekennzeichneten Position an das Metall koordiniert,

25

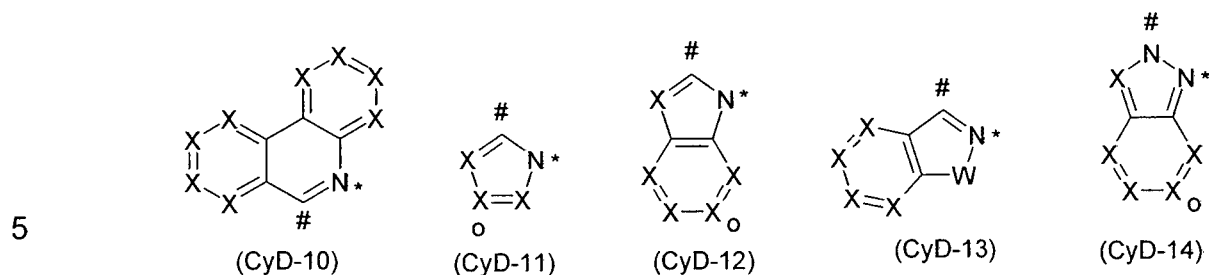


30



35

- 418 -



wobei R die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweist und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

10

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

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

15

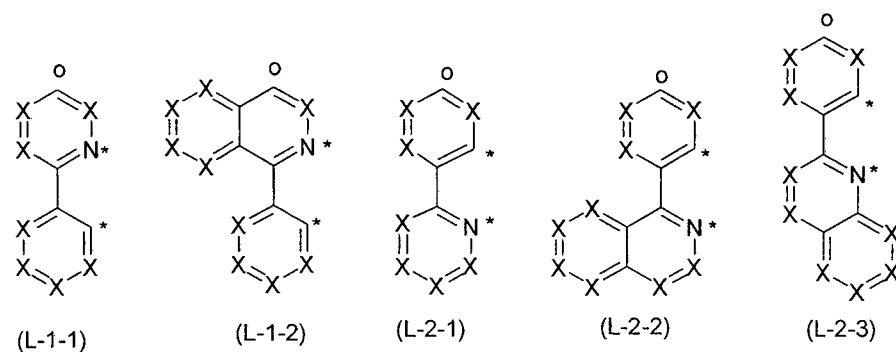
mit der Maßgabe, dass, wenn die Brücke der Formel (1) an CyC gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (1) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist und wenn die Brücke der Formel (1) an CyD gebunden ist, ein Symbol X für C steht und die Brücke der Formel (1) an dieses Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die Bindung an die Brücke der Formel (1) bevorzugt über die mit „o“ markierte Position erfolgt.

20

12. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der bidentaten Teilliganden ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (L-1-1), (L-1-2) und (L-2-1) bis (L-2-3),

25

30

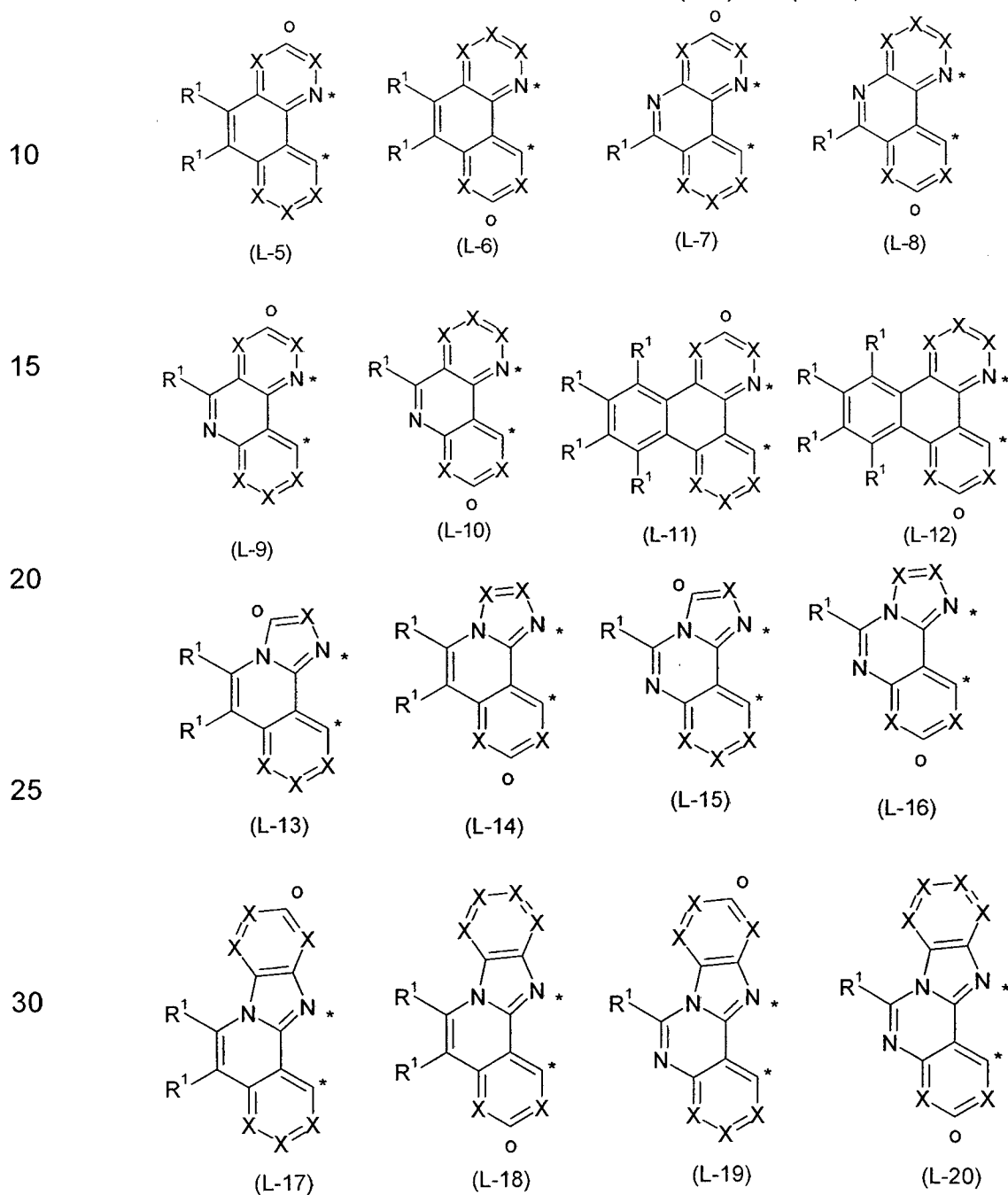


35

- 419 -

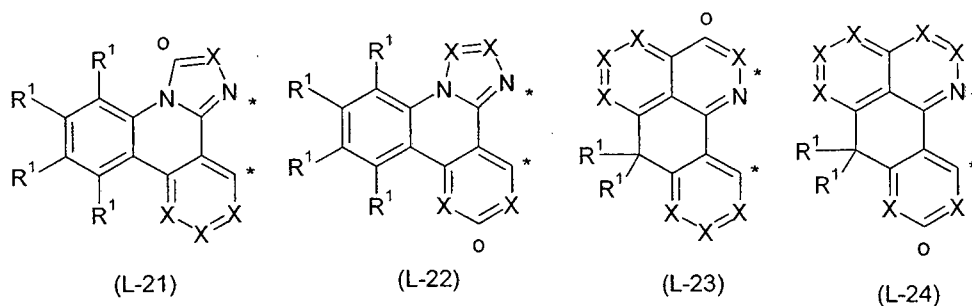
wobei die verwendeten Symbole die in den Ansprüchen 2 und 11 genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position der Bindung an die Brücke der Formel (1) darstellt;

5 und/oder dass mindestens einer der bidentaten Teilliganden ausgewählt ist aus den Strukturen der Formeln (L-5) bis (L-32),

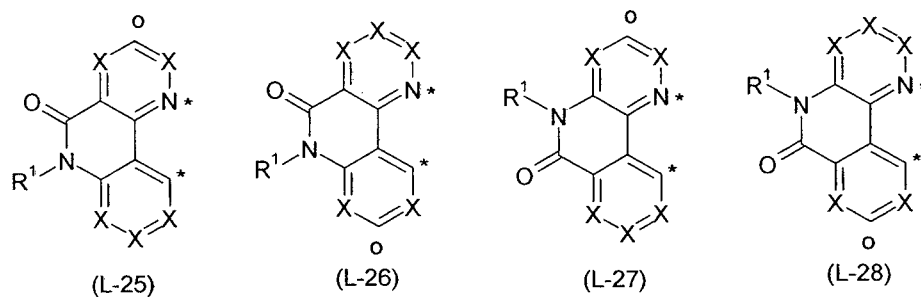


- 420 -

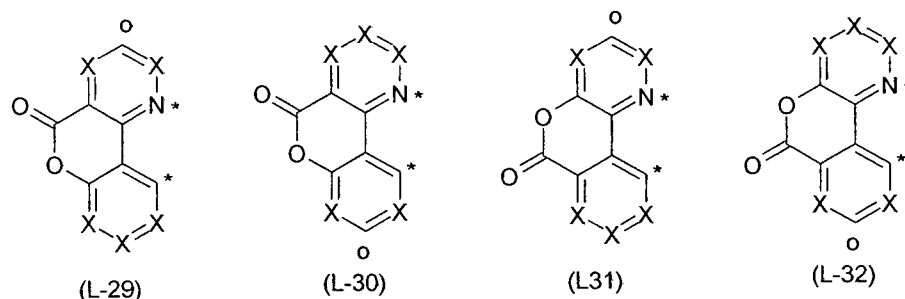
5



10



15



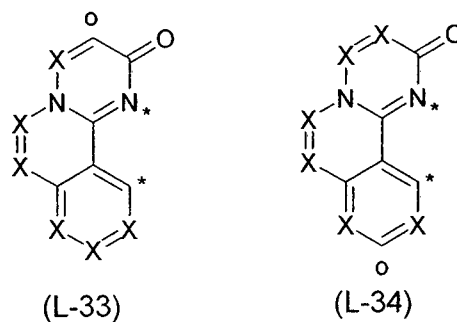
20

wobei die verwendeten Symbole die in den Ansprüchen 2 und 11 genannten Bedeutungen aufweisen und „o“ die Position angibt, an denen dieser Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) verknüpft ist;

25

und/oder dass mindestens einer der bidentaten Teilliganden ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (L-33) und (L-34),

30



35

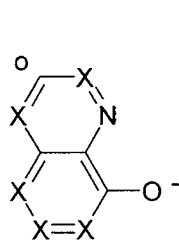
- 421 -

wobei R die in Anspruch 2 genannten Bedeutungen aufweist, * die Position der Koordination an das Metall darstellt, „o“ die Position der Verknüpfung des Teilliganden mit der Gruppe der Formel (1) darstellt und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

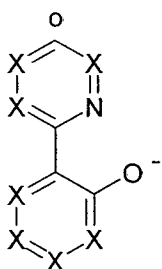
- 5 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N mit der Maßgabe, dass maximal ein Symbol X pro Cyclus für N steht;

und/oder dass mindestens einer der bidentaten Teilliganden ausgewählt ist aus den Strukturen der folgenden Formeln (L-41) bis (L-44),

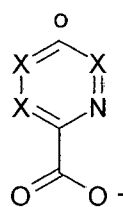
10



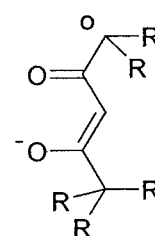
(L-41)



(L-42)



(L-43)



(L-44)

15

wobei die Teilliganden (L-41) bis (L-43) jeweils über das explizit eingezeichnete Stickstoffatom und das negativ geladene Sauerstoffatom und der Teilligand (L-44) über die beiden Sauerstoffatome an das Metall koordinieren, X die in Anspruch 11 genannten Bedeutungen aufweist und „o“ die Position angibt, über die der Teilligand mit der Gruppe der Formel (1) verknüpft ist.

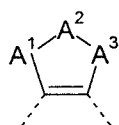
25

30

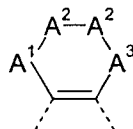
13. Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex zwei Substituenten R und/oder zwei Substituenten R¹ aufweist, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind und die miteinander einen Ring gemäß einer Formeln (43) bis (49) bilden,

35

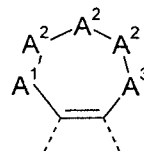
- 422 -



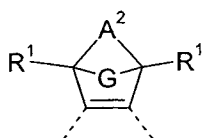
Formel (43)



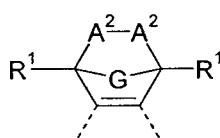
Formel (44)



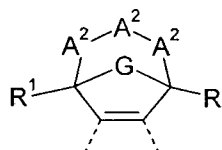
Formel (45)



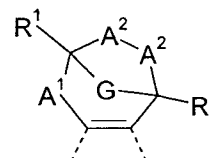
Formel (46)



Formel (47)



Formel (48)



Formel (49)

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

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

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

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

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

- 423 -

einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können zwei Reste R^3 , welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, miteinander ein aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden und so ein Spirosystem aufspannen; weiterhin kann R^3 mit einem benachbarten Rest R oder R^1 ein aliphatisches Ringsystem bilden;

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

10

15

14. Oligomer, Polymer oder Dendrimer enthaltend einen oder mehrere Metallkomplexe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei statt eines Wasserstoffatoms oder eines Substituenten ein oder mehrere Bindungen des Metallkomplexes zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer vorhanden sind.

20

15. Formulierung, enthaltend mindestens einen Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 oder mindestens ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 14 und mindestens ein Lösemittel.

25

16. Verwendung eines Metallkomplexes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 oder eines Oligomers, Polymers oder Dendrimers nach Anspruch 14 in einer elektronischen Vorrichtung oder als Sauerstoff-Sensibilisator oder als Photoinitiator oder als Photokatalysator.

30

17. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens einen Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 oder ein Oligomer, Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 14, wobei die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt ist 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, lichtemittieren-

35

- 424 -

den elektrochemischen Zellen, Sauerstoff-Sensoren, Sauerstoff-Sensibilisatoren oder organischen Laserdioden

- 5 18. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei die elektronische Vorrichtung eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als emittierende Verbindung in einer oder mehreren emittierenden Schichten oder als Lochtransportverbindung in einer Lochinjektions- oder Lochtransportschicht oder als Elektronentransportverbindung in einer Elektronentransport- oder Lochblockierschicht eingesetzt wird.
- 10

15

20

25

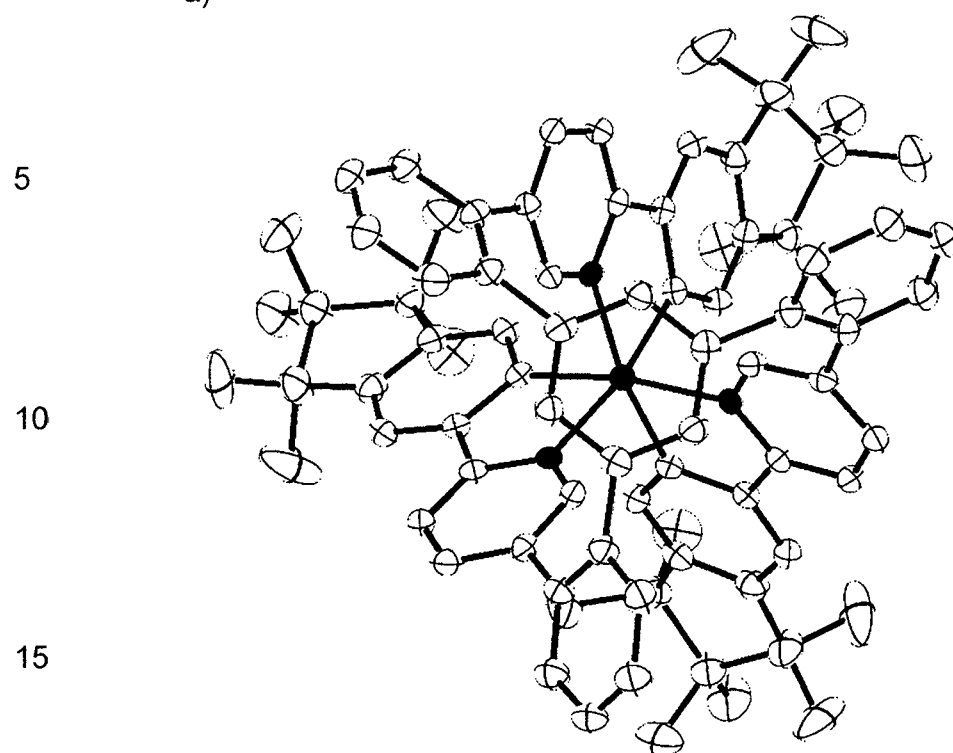
30

35

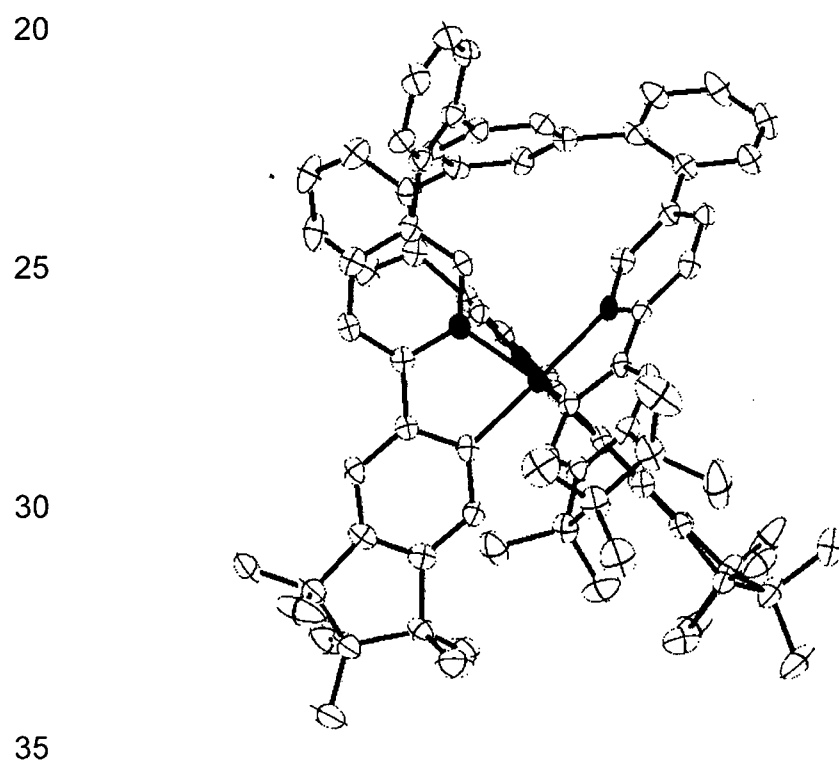
- 1/5 -

Figur 1

a)



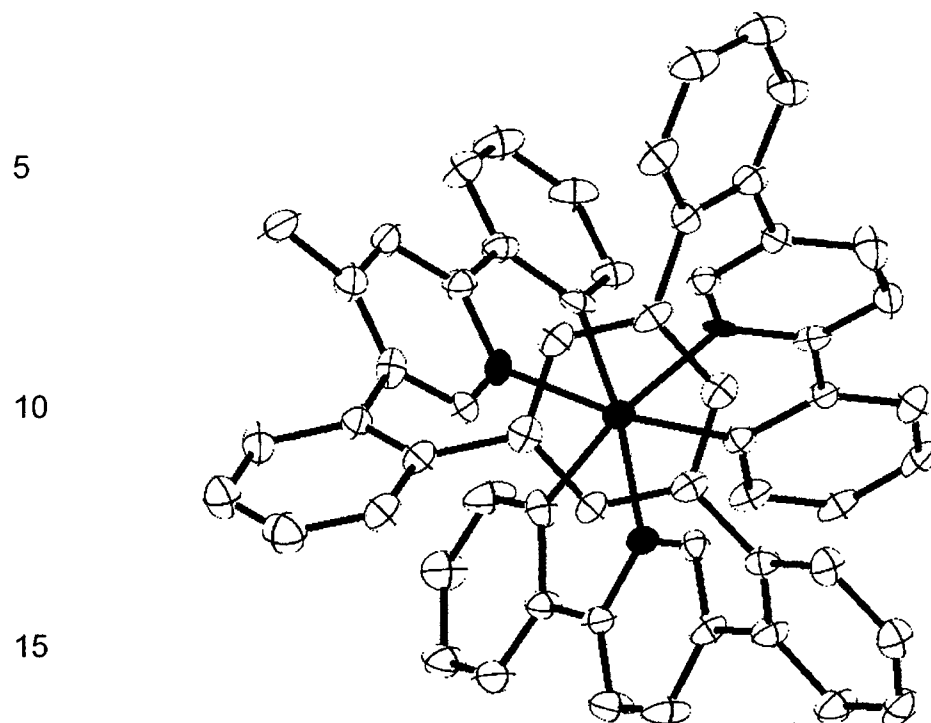
b)



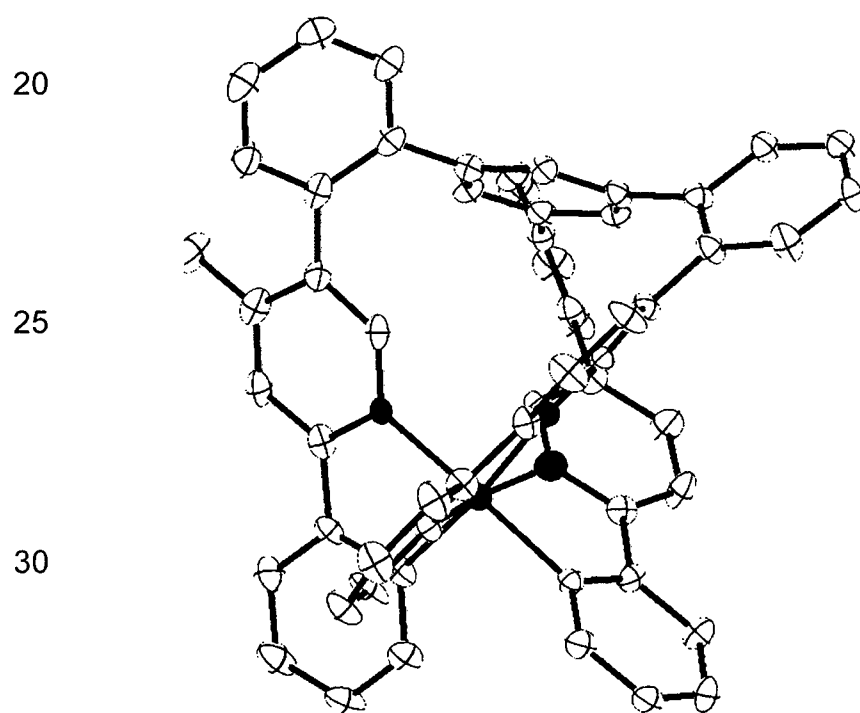
- 2/5 -

Figur 2

a)



b)

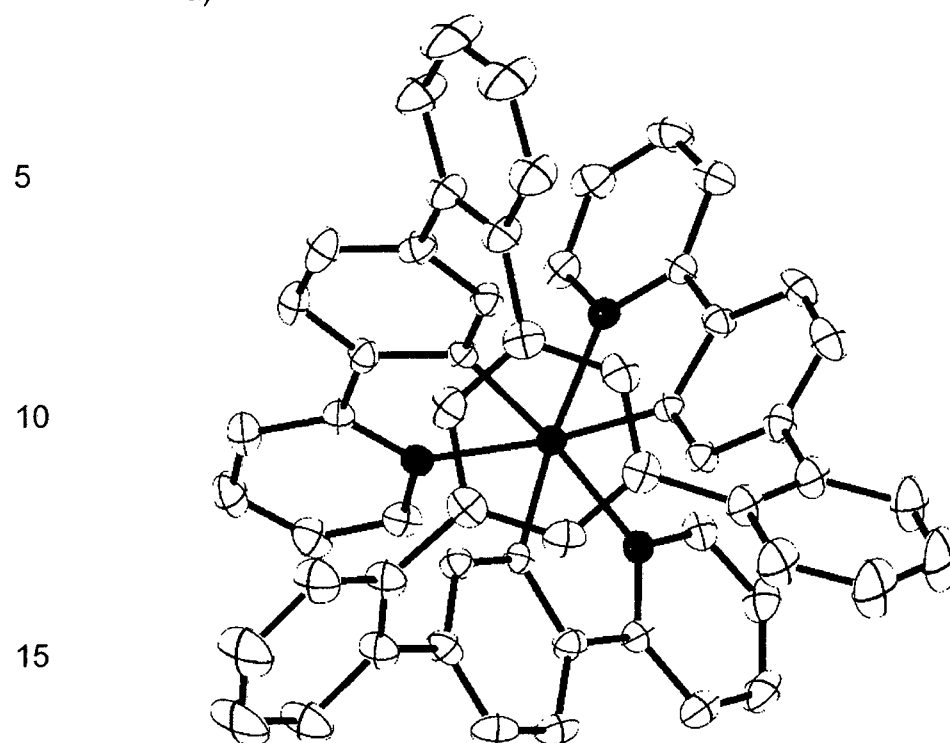


35

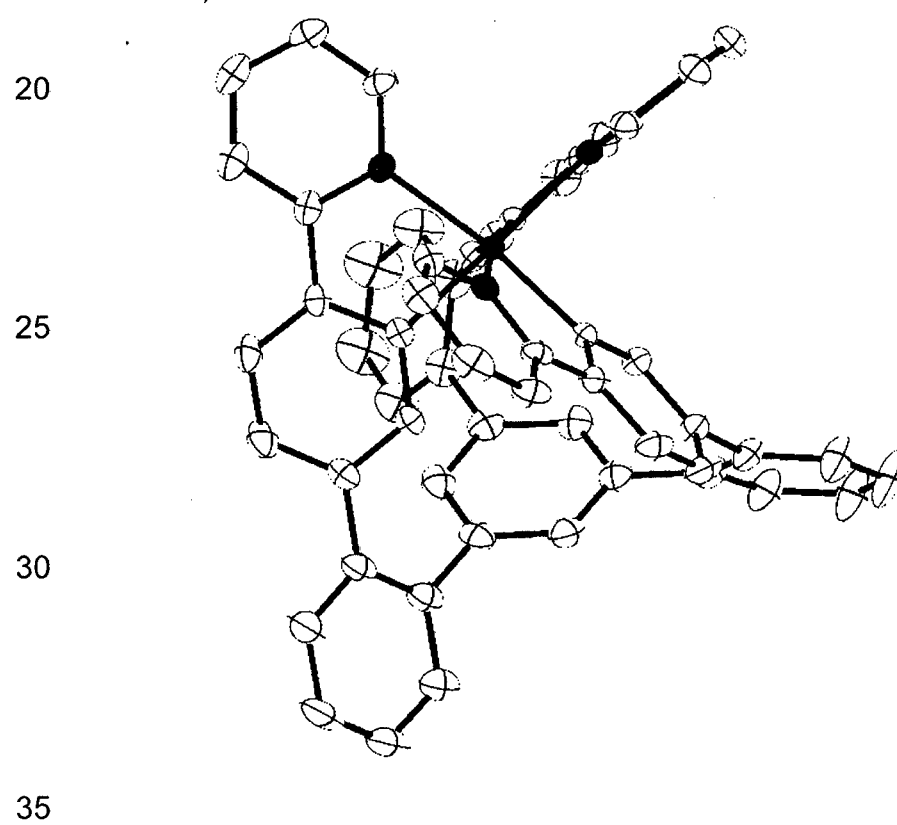
- 3/5 -

Figur 3

a)



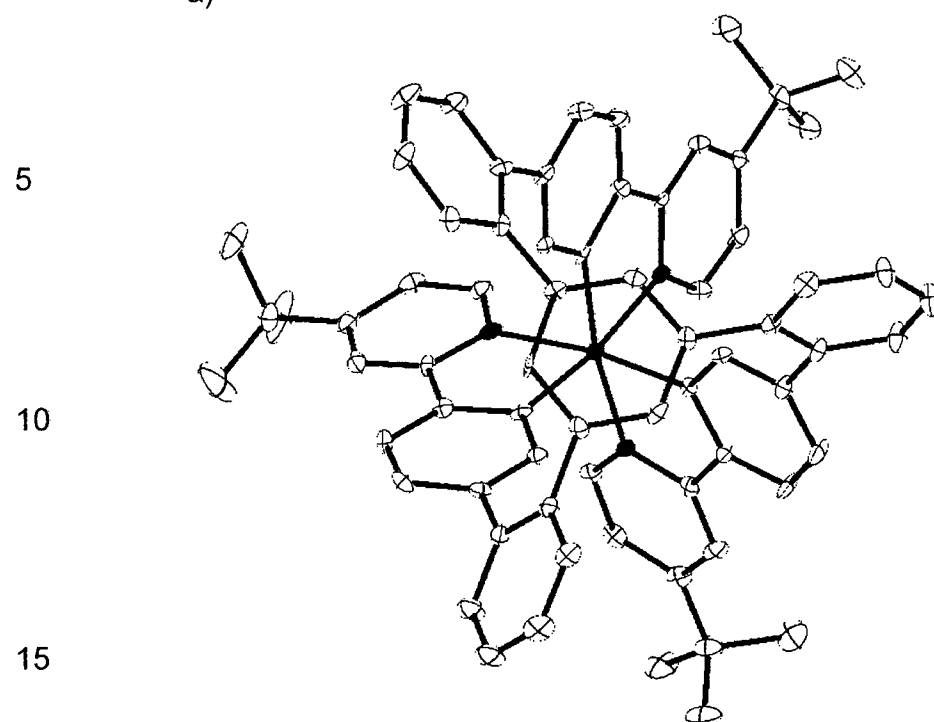
b)



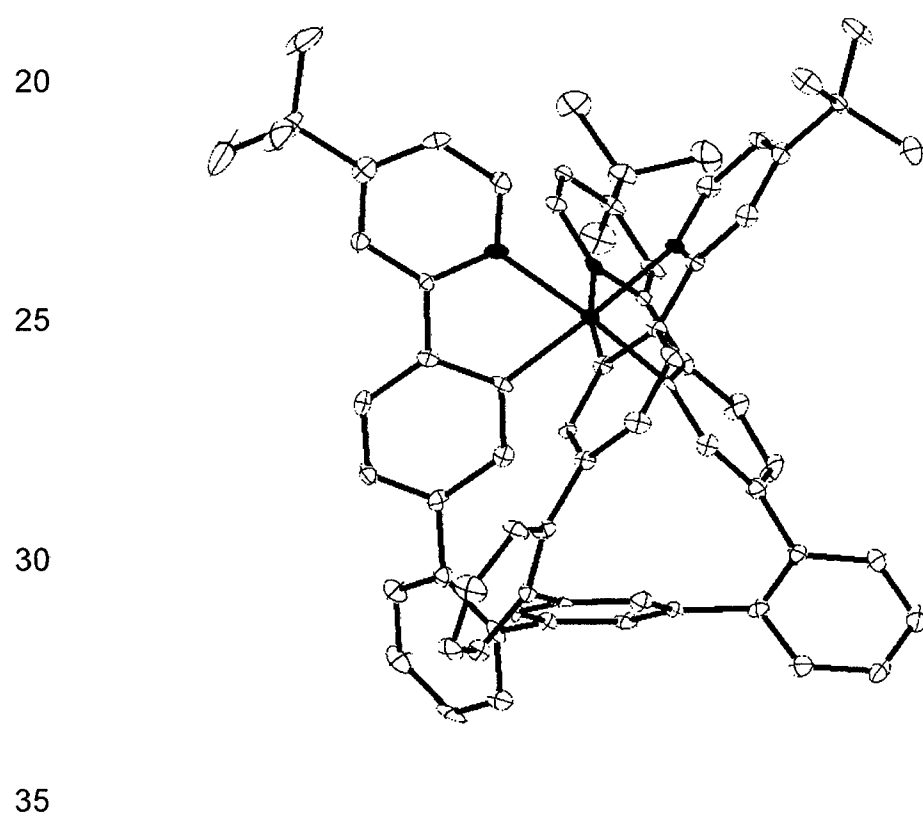
- 4/5 -

Figur 4

a)



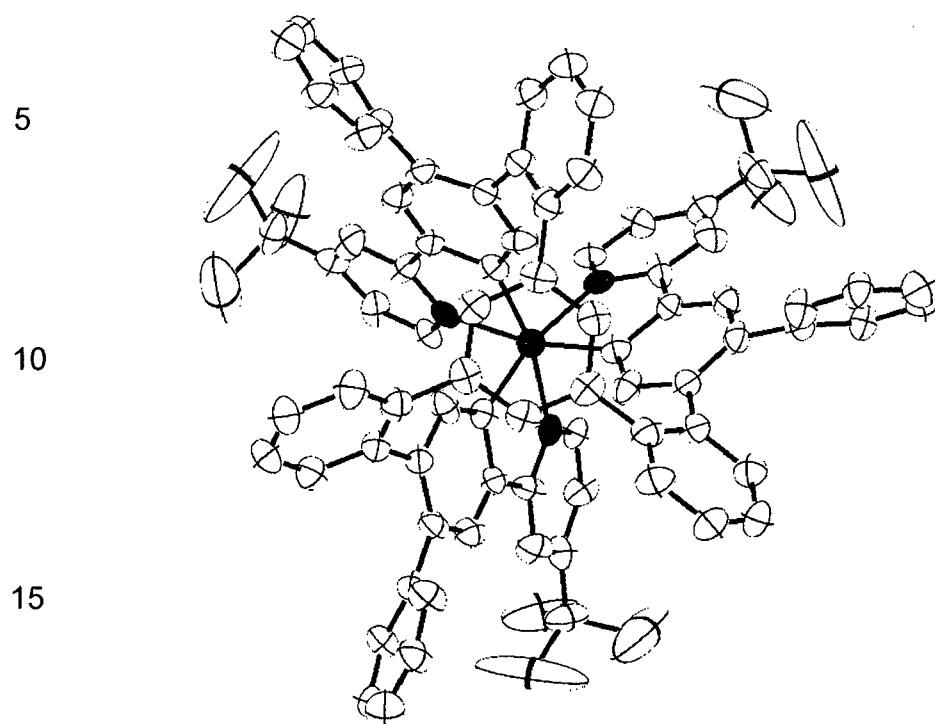
b)



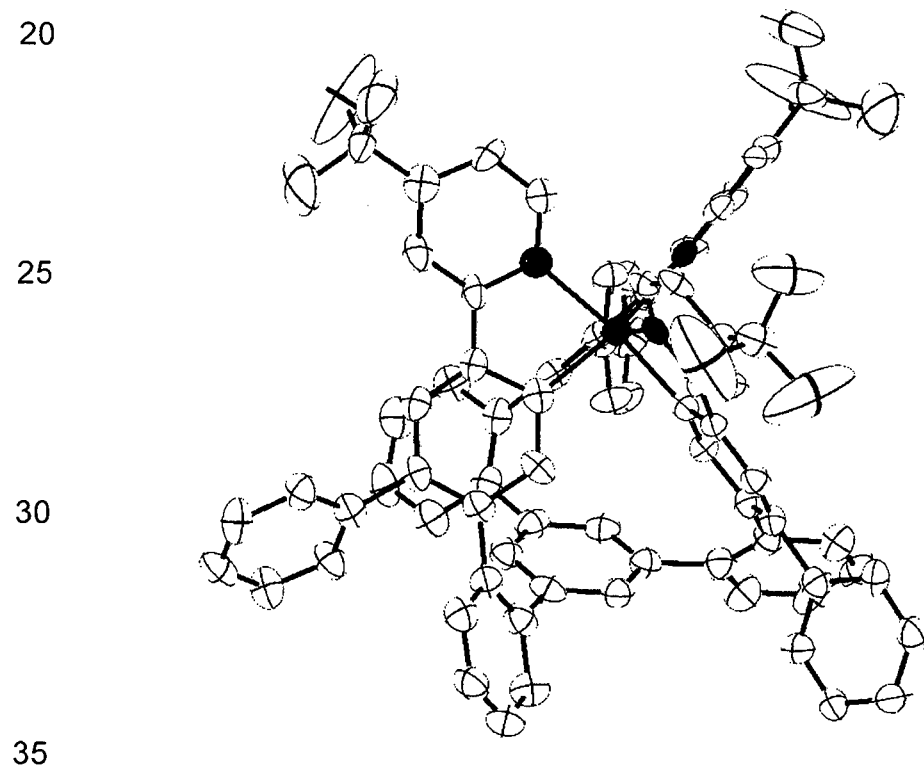
- 5/5 -

Figur 5

a)



b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/000010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/50 C07F15/00 C07F15/02 C07F15/06
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)
H01L C07F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS 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 2012/013271 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; GERHARD ANJA [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; JOOS) 2 February 2012 (2012-02-02) Formel (47), Teilstrukturen (48) und (49), vgl. auch S. 44, 7-9; claim 5	1-18
X	----- STILBRANY ET AL.: "A Tris(pirazoly) eta6-Arene Ligand That Selects Cu(I) over Cu(II)", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 45, no. 24, 2008, pages 9713-9720, XP002755868, Scheme 1, Verbindungen 4a, 4b; page 9715 -----	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2016

Date of mailing of the international search report

13/04/2016

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

Fritz, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/000010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012013271 A1	02-02-2012	CN 103053043 A	17-04-2013
		DE 112011102558 A5	08-05-2013
		JP 2013539207 A	17-10-2013
		KR 20130097740 A	03-09-2013
		US 2013168663 A1	04-07-2013
		WO 2012013271 A1	02-02-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01L51/50 C07F15/00 C07F15/02 C07F15/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01L C07F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/013271 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; GERHARD ANJA [DE]; STOESEL PHILIPP [DE]; JOOS) 2. Februar 2012 (2012-02-02) Formel (47), Teilstrukturen (48) und (49), vgl. auch S. 44, 7-9; Anspruch 5	1-18
X	STILBRANY ET AL.: "A Tris(pyrazolyl) eta6-Arene Ligand That Selects Cu(I) over Cu(II)", INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 45, Nr. 24, 2008, Seiten 9713-9720, XP002755868, Scheme 1, Verbindungen 4a, 4b; Seite 9715	1
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. März 2016		13/04/2016
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 Fritz, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/000010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012013271 A1	02-02-2012	CN 103053043 A	17-04-2013
		DE 112011102558 A5	08-05-2013
		JP 2013539207 A	17-10-2013
		KR 20130097740 A	03-09-2013
		US 2013168663 A1	04-07-2013
		WO 2012013271 A1	02-02-2012
