

(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
26. Januar 2006 (26.01.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/008069 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 15/00**,
H01L 51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007672

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juli 2005 (14.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 034 517.1 16. Juli 2004 (16.07.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; Industriepark Höchst, F 821, 65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STÖSSEL, Philipp**
[DE/DE]; Hortensienring 17, 65929 Frankfurt (DE). **BRE-
UNING, Esther** [DE/DE]; Rembrandtstrasse 10, 65527
Niedernhausen (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

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

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: METALLKOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel metal complexes. Said compounds can be used as functional materials in a series of different types of applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry The inventive compounds are defined by formula (1).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Metallkomplexe. Derartige Verbindungen sind als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formel (1) beschrieben.



WO 2006/008069 A1

Metallkomplexe

5 Metallorganische Verbindungen, speziell Verbindungen der d⁸-Metalle, werden in naher Zukunft in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Materialien finden. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen bzw. den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) (z. B. US 4539507, US 5151629) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie 10 die Autoradios der Firma Pioneer und die Mobiltelefone der Firmen Pioneer und SNMD mit "organischem Display" belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen zu machen. 15

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6). Aus theoretischen Spin- 20 statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplet- Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in 25 den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer und eine hohe thermische Stabilität, sowohl beim Betrieb, wie auch beim Aufdampfen, zu nennen. Dabei muss der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organometall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse ist dies, vor dem Hintergrund der Seltenheit dieser 30 Metalle, bei Ruthenium-, Osmium-, Rhodium-, Iridium-, Platin- und Gold-Verbindungen, um deren ressourcenschonende Nutzung zu ermöglichen.

Phosphoreszierende OLEDs zeigen bislang unter anderem folgende Schwachpunkte:

- 35 1. Die operative Lebensdauer ist allgemein noch deutlich zu gering, was der Einführung von phosphoreszierenden OLEDs in hochwertigen und langlebigen Vorrichtungen entgegensteht.
2. Viele der bekannten Metallkomplexe besitzen eine geringe thermische Stabilität, wie eigene Experimenten mit Metallkomplexen, die beispielsweise in

WO 02/104080, in WO 02/44189 und in US 2003/0068526 beschrieben sind, gezeigt haben. Die mangelhafte thermische Stabilität führt bei Vakuumdeposition der Komplexe zwangsläufig zur Freisetzung organischer Pyrolyseprodukte, die zum Teil schon in geringen Mengen die operative Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern. Insbesondere aber auch bei der Reinigung der Metallkomplexe durch Sublimation und beim Aufdampfen durch Vakuumverfahren wäre es wünschenswert, deutlich temperaturstabilere Komplexe zur Verfügung zu haben, da die Zersetzung zu großen Verlusten der Komplexe führt.

3. Insbesondere die Stabilität von Metallkomplexen, die außer Liganden vom Typ Phenylpyridin noch weitere Liganden enthalten, die keine Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen (z. B. Acetylacetonat), ist bislang noch ungenügend, da diese Liganden im Allgemeinen zu labil an das zentrale Metallatom gebunden sind, wie eigene Experimente an derartigen Komplexen, wie sie z. B. in US 2004/0086742 beschrieben sind, gezeigt haben.

Besonders eine gleichzeitige Verbesserung der Lebensdauer und der thermischen Stabilität der Komplexe wäre vorteilhaft.

Es besteht daher ein Bedarf an alternativen Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen, den bekannten Metallkomplexen jedoch in Bezug auf Effizienz und Emissionsfarbe mindestens gleichwertig sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Metallkomplexe polypodaler Liganden und Kryptate hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung in OLEDs, insbesondere als Triplett-Emitter, aufzeigen.

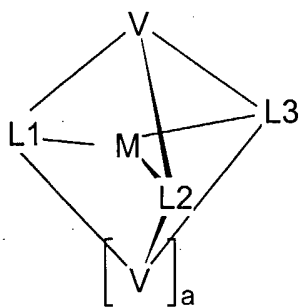
Diese Verbindungen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung und zeichnen sich durch folgende Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen - im Gegensatz zu vielen bekannten Metallkomplexen, die bei Sublimation der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung unterliegen (z. B. gemäß WO 02/44189 und US 2003/0068526) - eine hohe thermische Stabilität auf. Diese Stabilität führt bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer und ermöglicht weiterhin das unproblematische Aufbringen durch Vakuummethoden.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als Elektrolumineszenzmaterial in reiner Form oder als Dotand in Kombination mit einem Matrixmaterial - führen in OLEDs zu hohen Effizienzen, wobei sich die Elektrolumineszenzvorrichtungen durch steile Strom-Spannungs-Kurven und besonders durch eine lange operative Lebensdauer auszeichnen.

3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen zum Teil eine exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Damit lassen sich diese Materialien leichter reinigen und sind auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.

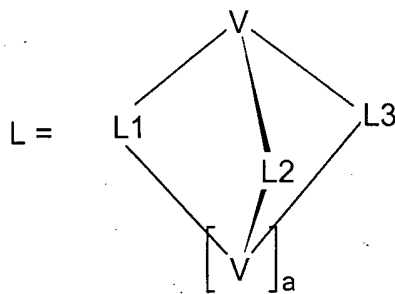
Die unten genauer ausgeführte Klasse der Metallkomplexe polypodaler Liganden und Kryptate und deren Verwendung als funktionelle Materialien in optoelektronischen Vorrichtungen ist neu; ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoff ist hierfür aber von großer Bedeutung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Metallkomplexe gemäß Formel (1),



Formel (1)

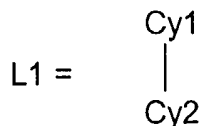
enthaltend mindestens ein Metall M, koordiniert an einen polypodalen Liganden L gemäß Formel (2),



Formel (2)

wobei V eine verbrückende Einheit ist, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe, die die drei Teilliganden L1, L2 und L3 kovalent miteinander verbindet, und wobei der Index a gleich 0 oder 1 ist, wobei im Fall a = 0 die verbrückende Einheit V entfällt; dabei genügt der Teilligand L1 der Formel (3),

4



Formel (3)

wobei Cy1 und Cy2 substituierte oder unsubstituierte cyclische Gruppen sind, die jeweils mindestens ein Donoratom oder ein C-Atom im Ring oder exocyclisch gebunden enthalten, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist; die Gruppen Cy1 und Cy2 sind über eine kovalente Bindung oder eine gemeinsame Kante miteinander verbunden und können zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein und so ein polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

der Teilligand L2 ist ein Donorligand, enthaltend ein oder mehrere Donoratome und 2 bis 40 C-Atome, mit der Maßgabe, dass der Teilligand L2 nicht aus zwei Cyclen oder Teilcyclen, die beide direkt oder über exocyclisch gebundene Donoratome an das Metall binden, aufgebaut ist;

der Teilligand L3 ist gleich oder verschieden dem Teilliganden L1 oder dem Teilliganden L2.

Unter einem Donoratom im Sinne dieser Erfindung wird ein Atom verstanden, das mindestens ein freies Elektronenpaar aufweist und das dadurch in der Lage ist, an ein Metallatom zu binden, wie beispielsweise O, S, N oder P. Unter einer Donorgruppe bzw. einem Donorliganden im Sinne dieser Erfindung wird eine chemische Gruppe verstanden, die mindestens ein derartiges Donoratom aufweist und dadurch an ein Metallatom binden kann.

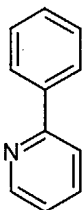
Die Metallkomplexe gemäß Formel (1) können Komplexe polypodaler Liganden oder Kryptate sein, abhängig davon, ob eine verbrückende Einheit V (d. h. $a = 0$) oder zwei verbrückende Einheiten V (d. h. $a = 1$) anwesend sind. Unter einem Kryptat im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung zwischen einem Kryptanden und einem Metallion verstanden, in der das Metallion von den Brücken des komplexbildenden Kryptanden dreidimensional umgeben ist. Unter einem Kryptanden im Sinne dieser Erfindung wird ein makropolycyclischer Ligand verstanden, insbesondere ein Ligand, in dem zwei Brückenkopf-atome bzw. Brückenkopfgruppen durch drei Brücken verbunden sind, die jeweils in der Lage sind, an ein Metallatom zu koordinieren.

Die cyclischen Gruppen Cy1 und Cy2, die Homocyclen oder Heterocyclen sein können, können gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein. Bevorzugt sind die Gruppen aromatisch.

Die Cyclen Cy1 und Cy2 des Teilliganden L1 können über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sein. Außerdem können die Homo- oder Heteroteilcyclen Cy1 und Cy2 über eine gemeinsame Kante verknüpft sein. Weiterhin können sie, neben der Verknüpfung über eine Einfachbindung oder eine gemeinsame Kante, über Substituenten an den Cyclen Cy1 und Cy2 bzw. den Teilcyclen miteinander verknüpft sein und so ein polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem aufspannen. Die prinzipiellen Verknüpfungsmöglichkeiten seien hier am Beispiel eines Benzolrings (Cy1) und eines Pyridinrings (Cy2) exemplarisch dargestellt, ohne die Vielfalt aller möglichen Verknüpfungen dadurch einschränken zu wollen:

Verknüpfung über eine Bindung

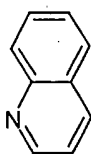
Benzolring (Cy1)



Pyridinring (Cy2)

Verknüpfung über eine gemeinsame Kante

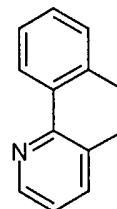
Benzolring (Cy1)



Pyridinring (Cy2)

Zusätzliche Verknüpfung über Substituenten

Benzolring (Cy1)



Pyridinring (Cy2)

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht geladen, d. h. elektrisch neutral, sind. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, dass die Ladung der Teilliganden L1, L2 und L3 und der verbrückenden Einheiten V so gewählt wird, dass sie die Ladung des komplexierten Metallions kompensieren.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Valenzelektronen um das Metallatom 18 beträgt. Diese Bevorzugung ist durch die besondere Stabilität dieser Metallkomplexe begründet (s. z. B. Elschenbroich, Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart 1993).

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 ungleich Cy2 ist. Dabei bindet bevorzugt einer der beiden Cyclen über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung und der andere über ein Donoratom ungleich Kohlenstoff.

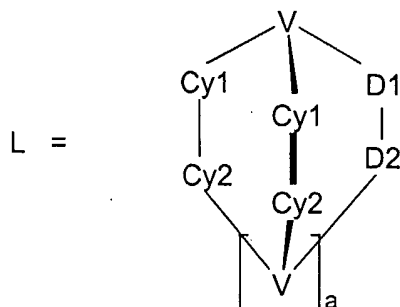
Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass die verbrückende Einheit V 1 bis 80 Atome aus der 3., 4., 5. und/oder 6. Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3-

bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus aufweist. Diese bilden das Grundgerüst der verbrückenden Einheit. Dabei kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L1, L2 und L3 muss nicht identisch sein.

Die verbrückende Einheit V kann neutral, einfach negativ geladen oder einfach positiv geladen sein. Dabei wird die Ladung von V bevorzugt so gewählt, dass ein neutraler Komplex entsteht. So sind z. B. eine oder zwei neutrale verbrückende Einheiten V bevorzugt, wenn es sich um ein dreiwertiges Metallion M^{3+} und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin ist eine einfach negative verbrückende Einheit V und gegebenenfalls eine weitere neutrale Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein vierwertiges Metallion M^{4+} und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin sind zwei einfach negative verbrückende Einheiten V bevorzugt, wenn es sich um ein fünfwertiges Metallion M^{5+} und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin ist eine einfach positive verbrückende Einheit V und gegebenenfalls eine weitere neutrale Einheit V bevorzugt, wenn es sich um ein zweiwertiges Metallion M^{2+} und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt. Weiterhin sind zwei einfach positive verbrückende Einheiten V bevorzugt, wenn es sich um ein einwertiges Metallion M^+ und drei einfach negative Teilliganden L1, L2 und L3 handelt.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass der Teilligand L2, der ein oder mehrere Donoratome enthält, ein zweizählig chelatisierender Teilligand mit zwei Donoratomen ist.

Nochmals weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L gemäß Formel (4) zwei Teilliganden vom Typ L1 und einen zweizählig chelatisierenden Teilliganden vom Typ L2 aufweist:



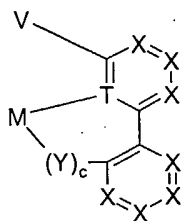
Formel (4)

Dabei stehen die Symbole D1 und D2, jeweils gleich oder verschieden, für Donorgruppen, enthaltend jeweils ein Donoratom; die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die oben genannten Bedeutungen.

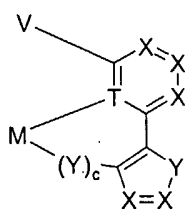
Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1),
dadurch gekennzeichnet, dass $L3 = L1$ ist.

Bevorzugte polypodale Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe der
Komplexe enthaltend Teilstrukturen gemäß Formel (5) bis (16), die im Folgenden
näher erläutert werden.

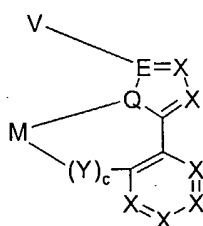
Bevorzugt sind Metallkomplexe gemäß Formel (1), deren Teilligand L1 zusammen
mit dem Metall M und der verbrückenden Einheit V eine Teilstruktur gemäß den
Formeln (5) bis (16) aufweist:



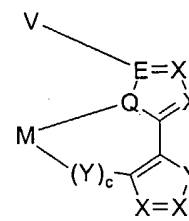
Formel (5)



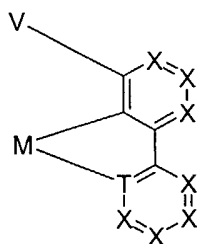
Formel (6)



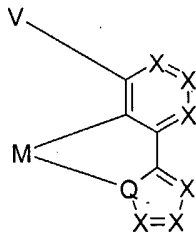
Formel (7)



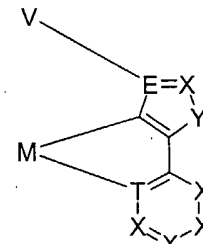
Formel (8)



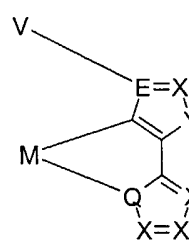
Formel (9)



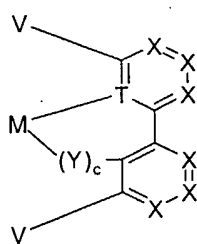
Formel (10)



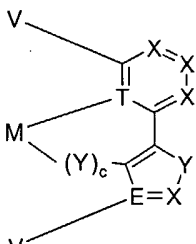
Formel (11)



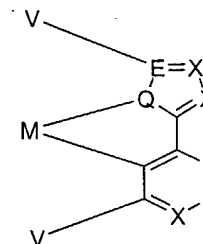
Formel (12)



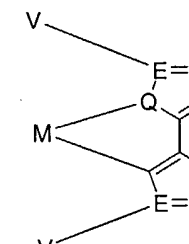
Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

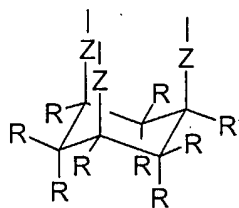


Formel (16)

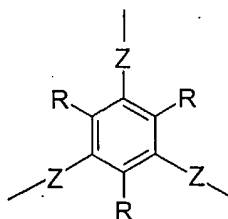
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 15 M ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Übergangsmetall;
E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P;
Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, Se, Te oder N;
T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P oder C;
X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P;
20 Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR^1 , O, S, Se, Te, SO, SeO,
TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂, R¹SO, R¹SeO, R¹TeO, R¹SO₂, R¹SeO₂, R¹TeO₂, R¹PO
oder (R¹)₂PO;

- V ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten B, BR^- , $B(CR_2)_3$, $RB(CR_2)_3^-$, $B(O)_3$, $RB(O)_3^-$, $B(CR_2CR_2)_3$, $RB(CR_2CR_2)_3^-$, $B(CR_2O)_3$, $RB(CR_2O)_3^-$, $B(OCR_2)_3$, $RB(OCR_2)_3^-$, $Al(O)_3$, $RAI(O)_3^-$, $Al(OCR_2)_3$, $RAI(OCR_2)_3^-$, CR , CO^- , $CN(R^1)_2$, $RC(CR_2)_3$, $RC(O)_3$, $RC(CR_2CR_2)_3$, $RC(CR_2O)_3$, $RC(OCR_2)_3$, $RC(SiR_2)_3$, $RC(SiR_2CR_2)_3$, $RC(CR_2SiR_2)_3$, $RC(SiR_2SiR_2)_3$, SiR , $RSi(CR_2)_3$, $RSi(O)_3$, $RSi(CR_2CR_2)_3$, $RSi(OCR_2)_3$, $RSi(CR_2O)_3$, $RSi(SiR_2)_3$, $RSi(SiR_2CR_2)_3$, $RSi(CR_2SiR_2)_3$, $RSi(SiR_2SiR_2)_3$, N , NO , NR^+ , $N(CR_2)_3$, $RN(CR_2)_3^+$, $N(C=O)_3$, $N(CR_2CR_2)_3$, $RN(CR_2CR_2)^+$, P , PO , PS , PSe , PTe , $P(O)_3$, $PO(O)_3$, $P(OCR_2)_3$, $PO(OCR_2)_3$, $P(CR_2)_3$, $PO(CR_2)_3$, $P(CR_2CR_2)_3$, $PO(CR_2CR_2)_3$, As , AsO , AsS , $AsSe$, $AsTe$, $As(O)_3$, $AsO(O)_3$, $As(OCR_2)_3$, $AsO(OCR_2)_3$, $As(CR_2)_3$, $AsO(CR_2)_3$, $As(CR_2CR_2)_3$, $AsO(CR_2CR_2)_3$, Sb , SbO , SbS , $SbSe$, $SbTe$, $Sb(O)_3$, $SbO(O)_3$, $Sb(OCR_2)_3$, $SbO(OCR_2)_3$, $Sb(CR_2)_3$, $SbO(CR_2)_3$, $Sb(CR_2CR_2)_3$, $SbO(CR_2CR_2)_3$, Bi , BiO , BiS , $BiSe$, $BiTe$, $Bi(O)_3$, $BiO(O)_3$, $Bi(OCR_2)_3$, $BiO(OCR_2)_3$, $Bi(CR_2)_3$, $BiO(CR_2)_3$, $Bi(CR_2CR_2)_3$, $BiO(CR_2CR_2)_3$, S^+ , $S(CR_2)_3^+$, $S(CR_2CR_2)_3^+$, Se^+ , $Se(CR_2)_3^+$, $Se(CR_2CR_2)_3^+$, Te^+ , $Te(CR_2)_3^+$, $Te(CR_2CR_2)_3^+$ oder entsprechende unsymmetrische Analoga;
oder eine Einheit gemäß Formel (17) oder Formel (18),



Formel (17)



Formel (18)

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe CR_2 , NR , O , S , SiR_2 , PR , CR_2-CR_2 , CR_2-NR , CR_2-O , CR_2-S , CR_2-SiR_2 oder CR_2-PR ;
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H , F , Cl , Br , I , NO_2 , CN , eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe mit 6 bis 20 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem aufspannen;

- R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
 c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

Die Teilstrukturen gemäß den Formeln (5) bis (16), ohne das Metall M und ohne die verbrückende(n) Einheit(en) V betrachtet, entsprechen dabei dem Teilliganden L1.

Bevorzugt sind Verbindungen, in denen M bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein Übergangsmetallion mit der Ordnungszahl größer 38 steht, besonders bevorzugt für Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Platin oder Gold.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen Q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S oder N steht, besonders bevorzugt für O oder S.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen E bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C oder N steht, besonders bevorzugt für C.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P steht, besonders bevorzugt für N.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S oder NR^1 steht.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen V bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für B, BR^- , $B(CR_2)_3$, $RB(CR_2)_3^-$, $B(O)_3$, $RB(O)_3^-$, $B(CR_2CR_2)_3$, $B(OCR_2)_3$, $RB(OCR_2)_3^-$, CR, CNR^1_2 , $RC(CR_2)_3$, $RC(O)_3$, $RC(CR_2CR_2)_3$, $RC(CR_2O)_3$, $RC(OCR_2)_3$, SiR, $RSi(CR_2)_3$, $RSi(O)_3$, $RSi(CR_2CR_2)_3$, $RSi(OCR_2)_3$, $RSi(CR_2O)_3$, N, NR^+ , $N(CR_2)_3$, $RN(CR_2)_3^+$, $N(C=O)_3$, $N(CR_2CR_2)_3$, $RN(CR_2CR_2)^+$, P, PO, $P(O)_3$, $PO(O)_3$, $P(OCR_2)_3$, $PO(OCR_2)_3$, S^+ , $S(CR_2)_3^+$, $S(CR_2CR_2)_3^+$ oder entsprechende unsymmetrische Analoga oder eine Gruppe gemäß Formel (17) oder Formel (18) steht. Besonders bevorzugt steht V bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für $B(O)_3$, $RB(O)_3^-$, $B(OCR_2)_3$, $RB(OCR_2)_3^-$, $RC(CR_2CR_2)_3$, $RC(CR_2O)_3$, $P(O)_3$, $P(OCR_2)_3$, $RC(CR_2)_3$, $RSi(O)_3$, $N(CR_2)_3$, $RN(CR_2)_3^+$, $N(CR_2CR_2)_3$ oder entsprechende unsymmetrische Analoga oder eine Gruppe gemäß Formel (17) oder Formel (18).

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine bivalente Gruppe CR₂, NR, O, S, SiR₂ oder PR steht, besonders bevorzugt für eine bivalente Gruppe CR₂, NR oder O.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H, F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe mit 8 bis 12 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, steht; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem aufspannen.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen der Index c = 0 ist.

Die Metalle können dabei in verschiedenen Wertigkeiten vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den Wertigkeiten W(II), W(III), W(IV), Re(II), Re(III), Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Rh(III), Ir(III), Ir(IV), Pt(IV) und Au(III).

Beim Teilliganden L2 handelt es sich bevorzugt um zweizählig chelatisierende Liganden, die zwei Donorgruppen D1 und D2 aufweisen, wobei die entsprechenden Donoratome bevorzugt ausgewählt sind aus der 5. und 6. Hauptgruppe oder Isonitrilgruppen darstellen; dabei dürfen die Donorgruppen D1 und D2 nicht beide cyclische Systeme darstellen, die beide an das Metall binden. Weiterhin bevorzugt weist der komplexierte Teilligand L2 keine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung auf. Dem Fachmann sind eine große Vielfalt geeigneter zweizähliger Liganden bekannt, und viele Beispiele werden in Cotton, Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, S. 917-972 aufgeführt.

Besonders bevorzugte Donoratome der Donorgruppen D1 und D2 sind Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel.

Bevorzugte Stickstoff-haltige Donorgruppen sind aromatische Stickstoffheterocyclen, beispielsweise Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Pyrazin, Chinoxalin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Pyrrol, Indol, Imidazol, Benzimidazol, Pyrazol oder Triazol, aliphatische Amine, aliphatische cyclische Amine, beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin

oder Morpholin, Nitrile, Amide, Imide und Imine, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

5 Bevorzugte Phosphor-haltige Donorgruppen sind Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphine, Alkylhalogen-, Arylhalogen- oder gemischte Alkylarylhalogenphosphine, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphite oder Phosphaaromaten, wie beispielsweise Phosphabenzol, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

10 Bevorzugte Sauerstoff-haltige Donorgruppen sind Alkohole, Alkoholate, offenkettige oder cyclische Ether, Carbonylgruppen, Phosphinoxidgruppen, Sulfoxidgruppen, Carboxylate, Phenole, Phenolate, Oxime, Hydroxamate, β -Ketoketonate, β -Ketoester und β -Diester, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können, wobei die letztgenannten Gruppen zweizählig chelatisierende
15 Liganden darstellen.

Bevorzugte Schwefel-haltige Donorgruppen sind aliphatische oder aromatische Thiole und Thiolate, offenkettige oder cyclische Thioether, Thiophen, Thiocarbonylgruppen, Phosphinsulfide und Thiocarboxylate, die jeweils mit Gruppen
20 R substituiert oder unsubstituiert sein können.

Aus diesen Donorgruppen lassen sich die bevorzugten zweizählig chelatisierenden Teilliganden L2 bilden, indem zwei dieser Gruppen, die gleich oder verschieden sein können und die gleiche oder unterschiedliche Donoratome aufweisen können,
25 jedoch keine zwei cyclischen koordinierenden Systeme darstellen dürfen, kombiniert werden. Die so gebildeten Teilliganden L2 sind kovalent mit der verknüpfenden Einheit V verbunden und können auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

30 Beispiele für derartige Teilliganden L2 sind substituierte oder unsubstituierte β -Ketoketonate, β -Ketoester, β -Diester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin oder Dimethylaminoalanin, Iminoacetoacetate, Hydroxamate, Pyridylphosphine, α -Phosphinocarboxylate, Glycoether,
35 Etheralkoholate, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol oder 1,3-Propylendithiol, Diamine, wie z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin oder cis- oder trans-Diaminocyclohexan, Imine, wie z. B. 2[(1-

(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl)pyridin oder 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl)pyridin, Diimine, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan oder 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Diphosphine, wie z. B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin oder Phenylsalicylimin, etc.

Dem Fachmann ist es jedoch ein Leichtes, ohne weiteres erfinderisches Zutun aus den aufgeführten Donorgruppen weitere Teilliganden L2 zu bilden und diese in den Liganden L und den entsprechenden Metallkomplexen gemäß Formel (1) einzusetzen.

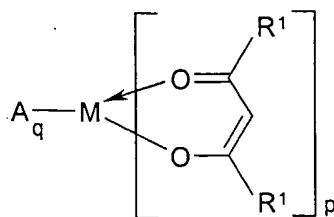
Die entsprechenden Liganden L gemäß Formel (2), die wertvolle Intermediate zur Synthese der erfindungsgemäßen Komplexe darstellen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die oben beschriebenen Bevorzugungen für Komplexe gemäß Formel (1) gelten dabei auch für die entsprechenden Liganden gemäß Formel (2).

Die erfindungsgemäßen Komplexe gemäß Formel (1) sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, wobei sich jedoch die im Folgenden beschriebenen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt haben.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Komplexe gemäß Formel (1) durch Umsetzung der Liganden gemäß Formel (2) bzw. Vorstufen dieser Liganden mit Metallalkoholaten gemäß Formel (19), mit Metallketoketonaten gemäß Formel (20) oder Metallhalogeniden gemäß Formel (21),



Formel (19)



Formel (20)



Formel (21)

wobei für die Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Übergangsmetallion;

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder I;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler oder monoanionischer, einzähniger oder zweizähniger Ligand, beispielsweise ein Halogenid oder Hydroxid;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei p in Formel (19) und (21) die Wertigkeit des Metalls M angibt;

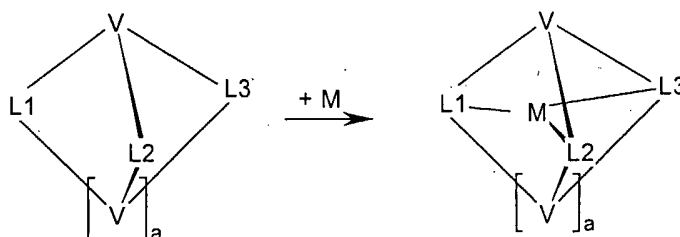
q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

dabei kann die Verbindung gemäß Formel (20) auch geladen sein und noch ein Gegenion enthalten; die weiteren Symbole haben dieselbe Bedeutung, wie oben angegeben.

Die Synthese kann beispielsweise thermisch, photochemisch oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert werden. Die Synthese tris-ortho-metallierter Metallkomplexe ist allgemein in WO 02/060910, WO 04/085449 und WO 04/108738 beschrieben.

In einem bevorzugten Syntheseverfahren wird der Ligand gemäß Formel (2) mit Metallverbindungen, wie durch Formeln (19), (20) und (21) beschrieben, umgesetzt. Diese Synthesemethode ist in Schema 1 dargestellt:

Schema 1:

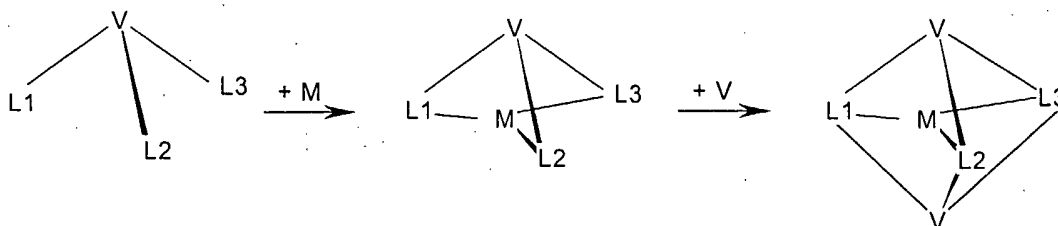


Als weiteres bevorzugtes Syntheseverfahren der erfindungsgemäßen Komplexe und Kryptate hat sich die Templatsynthese erwiesen, wie in Schema 2 dargestellt. Dazu werden Metallverbindungen, wie durch die Formeln (19), (20) und (21) beschrieben, mit einer einfachen, makrocyclischen oder polypodalen Vorstufe des Liganden

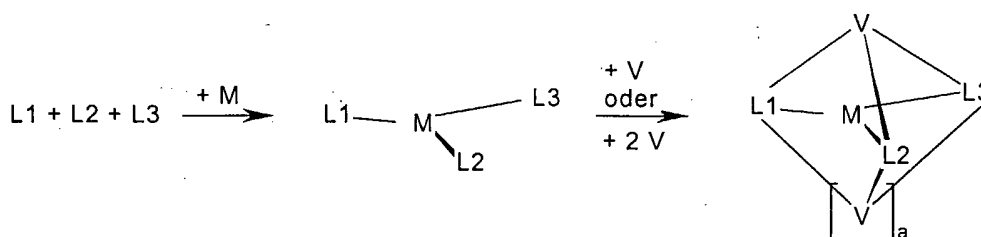
umgesetzt, wobei sich die Ligandenvorstufe vom Liganden dadurch unterscheidet, dass sie keine oder nur eine statt eine oder zwei verbrückenden Einheiten V enthält oder dass sie nur zwei der drei Teilliganden L1, L2 und L3 enthält. In einem zweiten Syntheseschritt wird dann in einer komplexanalogen Reaktion, also einer Reaktion am Metallkomplex, die verbrückende Einheit V eingeführt, bzw. es werden beide verbrückenden Einheiten V eingeführt, bzw. es wird der dritte Teilligand L1 bzw. L2 bzw. L3 eingeführt und mit den verbrückenden Einheiten V verknüpft. Diese Synthesemethoden haben den Vorteil, dass durch die bereits erfolgte Komplexbildung die drei Teilliganden L1, L2 und L3 in einer räumlich bevorzugten Anordnung vorliegen, die einen einfachen Ringschluss zur Einführung von V bzw. zur Verknüpfung des dritten Teilliganden ermöglicht, was unter Verwendung der nicht komplexierten Teilliganden nur unter größerem technischen Aufwand und in schlechteren Ausbeuten möglich ist. Diese Synthesemethoden sind in Schema 2 dargestellt:

Schema 2:

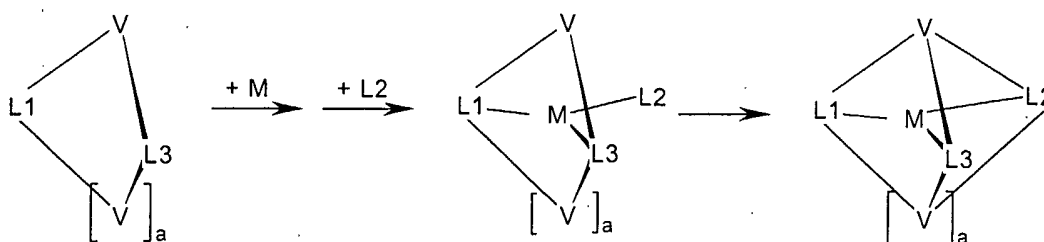
Synthese unter Bildung einer verbrückenden Einheit V:



Synthese unter Bildung aller verbrückenden Einheiten V:

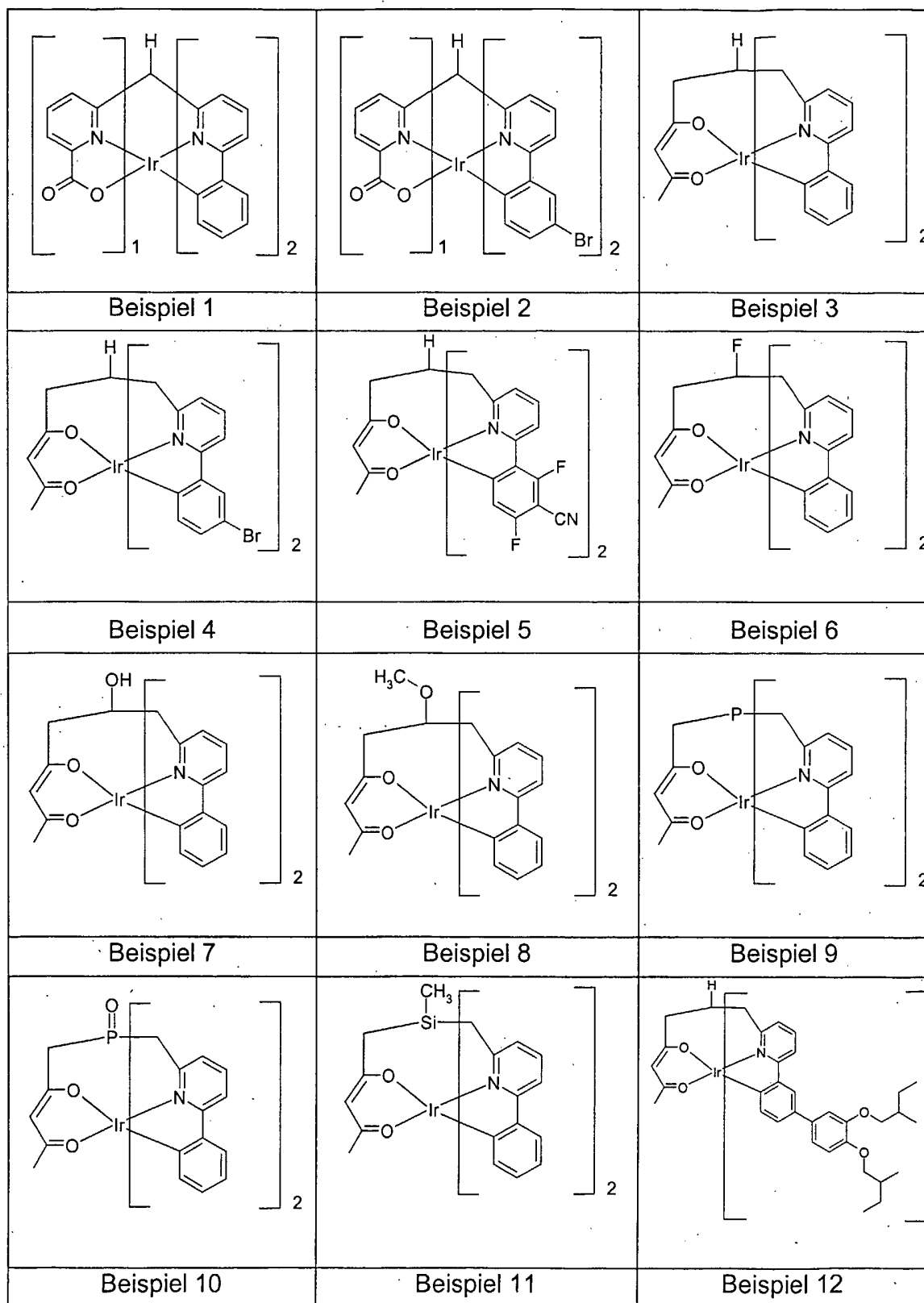


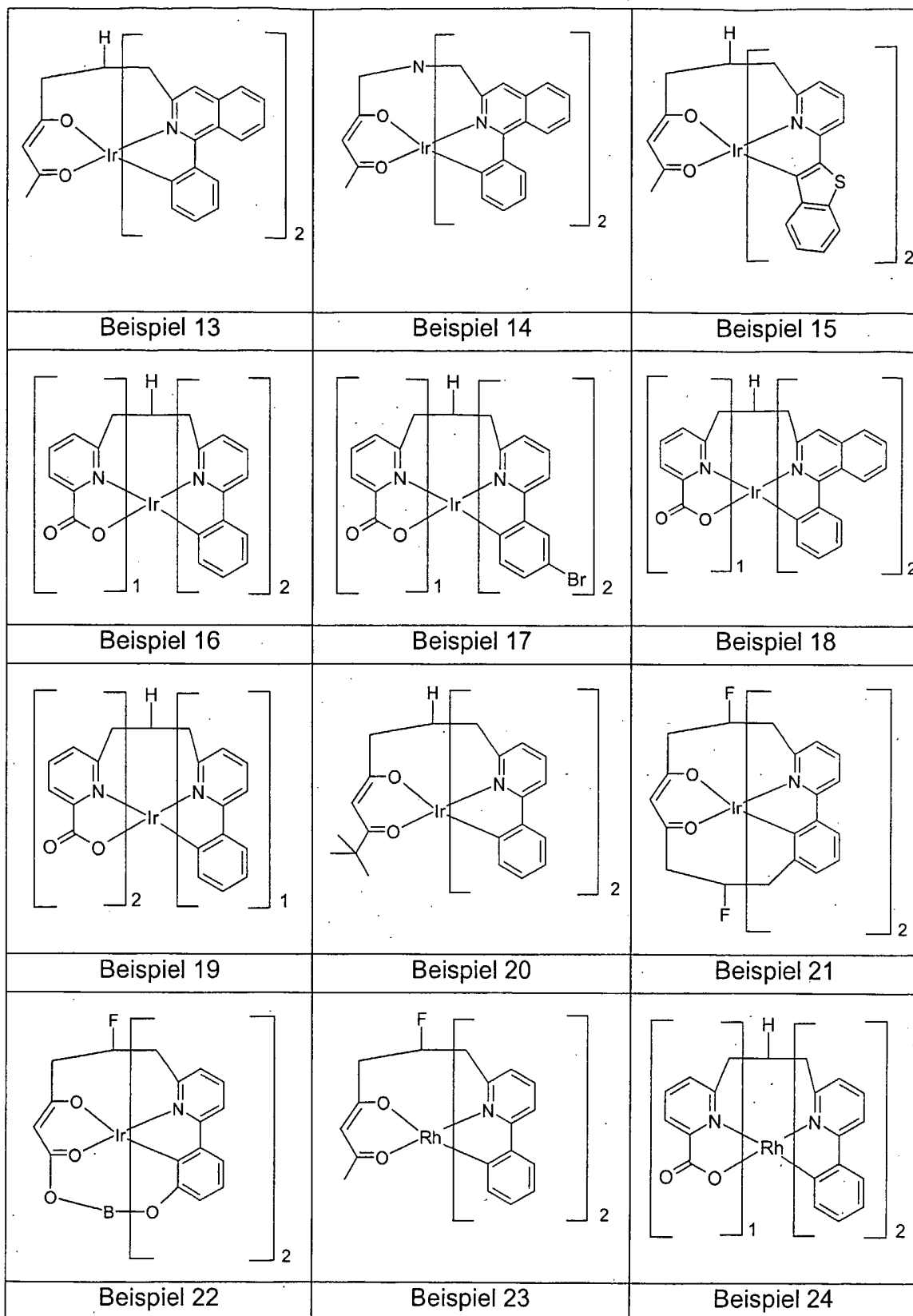
Synthese unter Einführung und Verknüpfung des dritten Teilliganden:

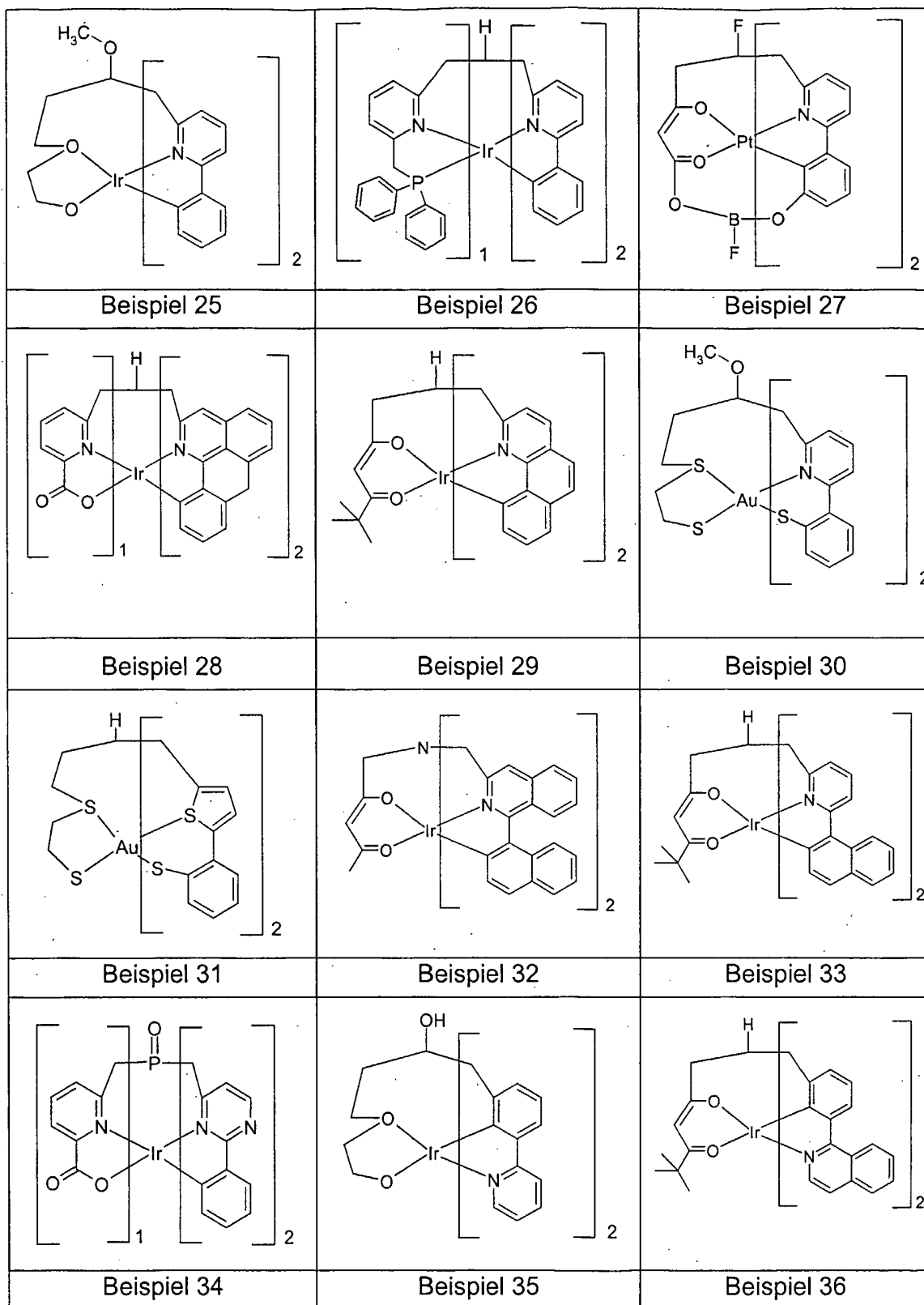


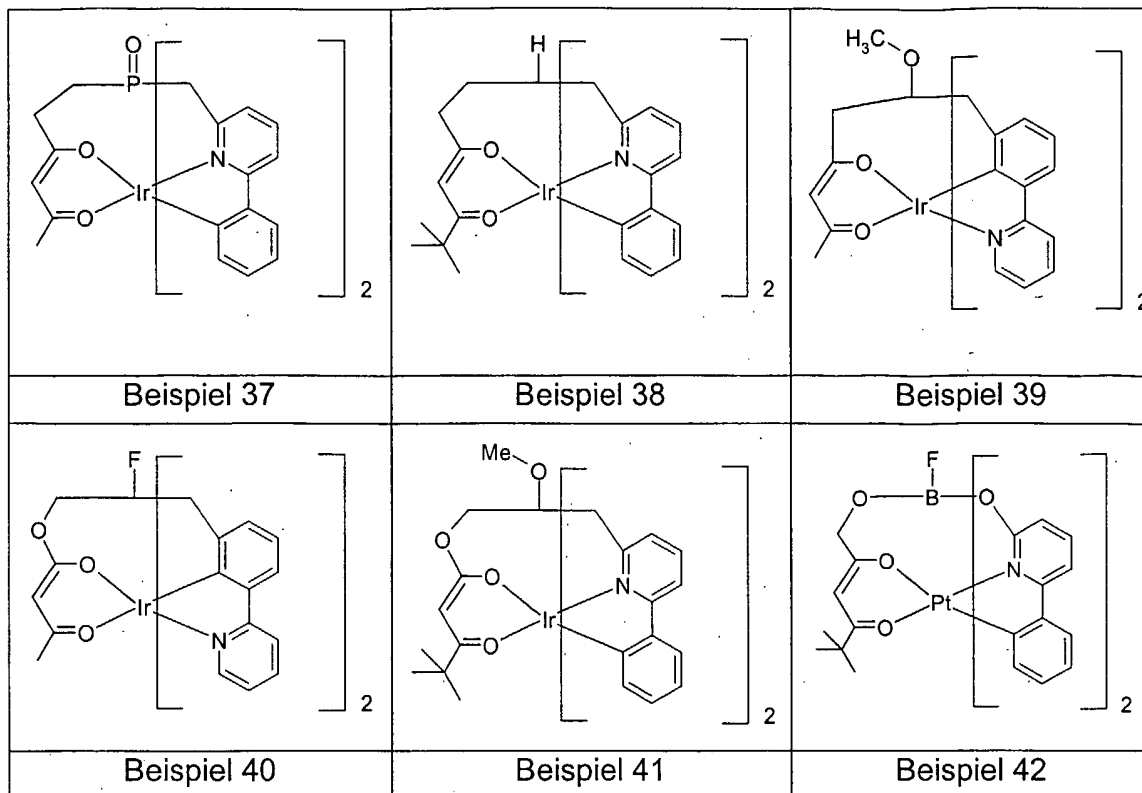
Durch diese Verfahren lassen sich die Komplexe leicht in hoher Reinheit, bevorzugt in einer Reinheit von > 99% nach $^1\text{H-NMR}$ oder HPLC, erhalten.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im Folgenden dargestellten Beispiele für Komplexe gemäß Formel (1) herstellen.









Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen – z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 2 und 4 – können beispielsweise als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität.

So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole (z. B. gemäß WO 04/070772 und WO 04/113468), Polyvinylcarbazole, Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136), Polydihydrophenanthrene (z. B. gemäß WO 05/014689), Polyindenofluorene (z. B. gemäß den Anmeldungen WO 04/041901 und WO 04/113412), Polyketone (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102004003008.1) oder auch in Copolymere aus mehreren dieser Einheiten einpolymerisiert werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte und nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (1), wobei eine oder mehrere Bindungen des Komplexes gemäß Formel (1) zum Polymer oder Dendrimer vorhanden sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe auch weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Metallkomplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit primären oder sekundären Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

5

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Komplexe, bzw. Polymere oder Dendrimere enthaltend diese Komplexe, finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs) organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser).

10

15

Aktive Komponenten sind beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, insbesondere aber Emissionsmaterialien. Für diese Funktion zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Eigenschaften, wie vorne schon erläutert und im Folgenden noch näher ausgeführt wird.

20

Gegenstand der Erfindung ist also weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen in elektronischen Bauteilen.

25

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind organische elektronische Bauteile, wie z. B. organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs) oder organische Laserdioden (O-Laser), insbesondere aber organische Leuchtdioden (OLEDs), enthaltend einen oder mehrere Komplexe gemäß Formel (1). Bevorzugt sind organische elektronische Bauteile, enthaltend einen oder mehrere Komplexe, die Teilstrukturen gemäß Formel (5) bis (16) aufweisen, wobei die oben genannten Bevorzugungen für die Verbindungen gemäß Formel (1) auch für die elektronischen Bauteile gelten.

30

35

Die Verbindungen zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

1. Im Gegensatz zu vielen Metallkomplexen gemäß dem Stand der Technik, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe thermische

Stabilität auf. Dies führt bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer. Durch die hohe thermische Stabilität der Komplexe wird deren ressourcenschonender Einsatz möglich.

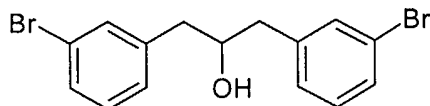
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt in Elektrolumineszenzvorrichtungen, führen zu hohen Effizienzen und zu steilen Strom-Spannungs-Kurven.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen gute, zum Teil exzellente Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. Damit lassen sich diese Materialien leichter aus Lösung reinigen, und sie sind auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Hilfsmittel, z. B. Schattenmasken, erheblich erleichtert wird.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte wurden von den Firmen ALDRICH, ABCR (Lösemittel, Anorganika, Natriumtetrahydridoborat, Tri-*o*-tolylphosphin, 6-Chlor-2-pyridincarbonsäure), bzw. von Lancaster (Pyridin-2-boronsäurepinakolester), bzw. von Heraeus (Iridium(III)chlorid Hydrat) bezogen. Bis(3-brombenzyl)keton wurde nach Literaturmethoden dargestellt (H. Sauriat-Dorizon *et al.*, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 240).

Beispiel 1: Synthese von 1,3-Bis(3-bromphenyl)-propan-2-ol

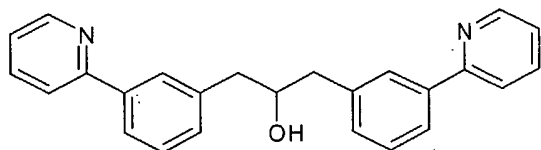


Eine Lösung von 36.8 g (100 mmol) Bis(3-brombenzyl)keton in einem Gemisch aus 500 ml THF, 200 ml *iso*-Propanol und 3 ml Essigsäure wurde bei 0 °C mit 7.6 g (200 mmol) Natriumtetrahydridoborat versetzt und weitere 3 h bei 0 °C gerührt. Abschließend wurde das Eisbad entfernt und weitere 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von 300 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wurde die organische Phase abgetrennt, und die wässrige Phase wurde zweimal mit

100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und dann im Vakuum vom Lösemittelgemisch befreit. 34.9 g (94 mmol), entsprechend 94.3 % d. Th., des Produkts fielen in Form eines Öls an, 97 %ig nach $^1\text{H-NMR}$, und wurden ohne

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ [ppm] = 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H-4), 7.17 (s, 2H, H-2), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H-5), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H-6), 3.88 (m, 1H, CH), 3.10 (m, 4H, CH₂), 2.56 (br. s, 1H, OH).

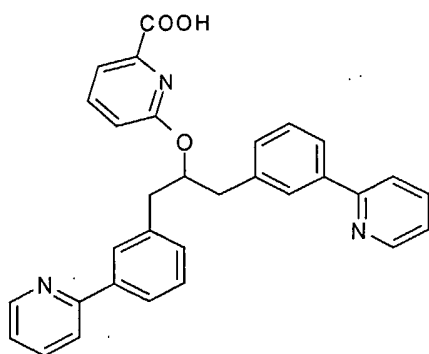
Beispiel 2: Synthese von 1,3-Bis(3-(2-pyridyl)phenyl)propan-2-ol



Eine gut gerührte, entgaste Suspension von 33.3 g (90 mmol) 1,3-Bis(3-bromphenyl)-propan-2-ol, 51.3 g (250 mmol) 2-Pyridylboronsäurepinakolester und 40.3 g (380 mmol) Natriumcarbonat in einem Gemisch aus 500 ml Diethoxyethan, 250 ml Ethanol und 350 ml Wasser wurde mit 1.64 g (5.4 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und anschließend mit 202 mg (0.9 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Nach 16 h Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluss wurde die wässrige Phase abgetrennt, die organische Phase wurde mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde aus Toluol / Acetonitril umkristallisiert, wobei 26.0 g (71 mmol) der Produkts, mit einer Reinheit von 98 % nach $^1\text{H-NMR}$, entsprechend einer Ausbeute von 78.8 % d. Th., in Form von farblosen Kristallen anfiel.

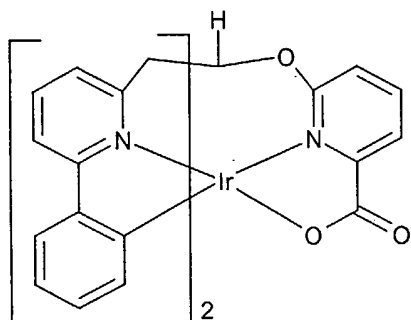
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ [ppm] = 7.76 (m, 4H), 7.61 (m, 4H), 7.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 7.20-7.12 (m, 6H), 3.92 (m, 1H, CH), 2.98 (m, 4H, CH₂), 2.30 (br. s, 1H, OH).

Beispiel 3: Synthese von 2-(6-Pyridincarbonsäure)-2-(1,3-bis(3-pyridyl)phenyl)propyl-ether



Eine Suspension von 6.2 g (260 mmol) Natriumhydrid in 200 ml DMSO wurde bei 0 °C portionsweise mit 15.8 g (100 mmol) 6-Chlor-2-pyridincarbonsäure versetzt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde zu dieser Suspension eine Lösung von 18.3 g (50 mmol) 1,3-Bis(3-(2-pyridyl)phenyl)propan-2-ol in 50 ml DMSO zugetropft. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde die Reaktionsmischung 60 h auf 135 °C erhitzt. Nach Erkalten wurde die Reaktionsmischung vorsichtig durch Zugabe von 1000 ml Wasser hydrolysiert, durch Zugabe von Salzsäure auf pH = 7 eingestellt und fünfmal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurde fünfmal mit Wasser gewaschen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene wachartige Feststoff wurde durch Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan : Methanol 10 : 1). Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99 % betrug 9.3 g (19 mmol), entsprechend 38.1 % d. Th..
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 12.2 (br. s, 1H, COOH), 7.79 - 7.65 (m, 10H), 7.33-7.26 (m, 3H), 7.14-7.01 (m, 6H), 4.13 (m, 1H, CH), 3.37 (m, 4H, CH₂).

Beispiel 4: Synthese des Iridium-Komplexes



Ein Lösung von 2.44 g (5.0 mmol) 2-(6-Pyridincarbonsäure)-2-(1,3-bis(3-pyridyl)phenyl)propyl-ether und 1.76 g (5.0 mmol) Iridium(III)chlorid Hydrat – berechnet als IrCl₃ x 3 H₂O - in einem Gemisch aus 100 ml Ethoxyethanol und 25 ml Wasser wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wurde der gelbe, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, dreimal mit 20 ml eines Gemischs aus Ethanol / Wasser (1:1, v : v) und dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann getrocknet. Dreimalige Umkristallisation aus DMSO ergab 2.17 g (3.2 mmol), entsprechend 64.1 % d. Th., des Produkts mit einer Reinheit von > 99.8 % nach HPLC.

MS (FAB): m/e = 677.4.

Beispiel 5: Vergleich der thermischen Stabilität

Der in Beispiel 4 beschriebene Iridiumkomplex (Molgewicht 677.4 g/mol) wurde im Vakuum bei 340 °C sublimiert. Die Sublimation verlief rückstandsfrei und ohne Anzeichen von Zersetzung, überprüft durch HPLC. Lagerversuche bei 340 °C für

160 h in abgeschmolzenen Ampullen ergaben ebenfalls keinen Hinweis auf eine thermisch induzierte Zersetzung des Iridiumkomplexes nach Beispiel 4.

Im Vergleich dazu besitzt der analoge, nicht polypodale Iridiumkomplex nach WO 02/015645 (CAS: 376367-93-0, Vergleichsbeispiel gemäß dem Stand der Technik, Molgewicht = 694.7 g/mol) eine deutlich geringere thermische Stabilität, obwohl die Einführung von Fluor in die Phenylpyridinliganden sich positiv auf die thermische Stabilität auswirken soll. Die Sublimation dieses Komplexes mit einer Anfangsreinheit nach $^1\text{H-NMR}$ und HPLC von größer 99.9 % bei $T = 340\text{ °C}$ und $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar ergab nach 2 h:

- ca. 13 Gew.-% einer iridiumhaltigen Asche,
- ca. 83 Gew.-% eines gelben Sublimats,
- ca. 7 Gew.-% organisches Kondensat, enthaltend unter anderem Pyridin-2-carbonsäure, bestimmt nach $^1\text{H-NMR}$.

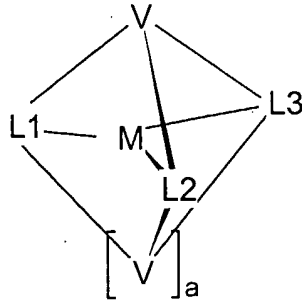
Das gelbe Sublimat war nicht einheitlich. Es bestand nach $^1\text{H-NMR}$ und HPLC aus einem Gemisch. Lagerversuche bei 340 °C für 160 h führten zu einer nahezu vollständigen Zersetzung dieses Komplexes.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der erfindungsgemäße Iridiumkomplex nach Beispiel 4 eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aufweist und daher für den industriellen Einsatz bestens geeignet ist. Insbesondere ist die Langzeittemperaturstabilität des erfindungsgemäßen Iridiumkomplexes nach Beispiel 4 deutlich höher als die des Vergleichskomplexes gemäß dem Stand der Technik.

Dabei sind die erfindungsgemäßen Komplexe in der Elektrolumineszenz vergleichbar oder besser als Komplexe gemäß dem Stand der Technik.

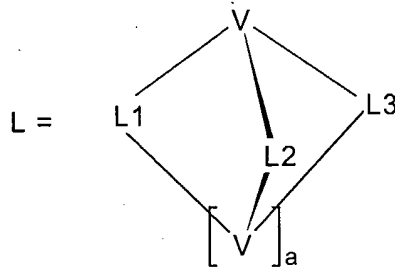
Patentansprüche:

1. Metallkomplexe gemäß Formel (1),



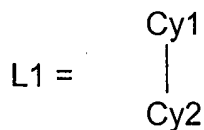
Formel (1)

5 enthaltend mindestens ein Metall M, koordiniert an einen polypodalen Liganden L gemäß Formel (2),



Formel (2)

10 wobei V eine verbrückende Einheit ist, enthaltend 1 bis 80 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe, die die drei Teilliganden L1, L2 und L3 kovalent miteinander verbindet, und wobei der Index a gleich 0 oder 1 ist, wobei im Fall a = 0 die verbrückende Einheit V entfällt; dabei genügt der Teilligand L1 der Formel (3),

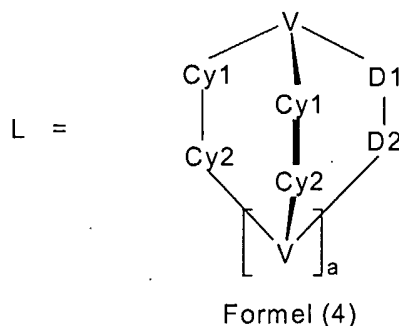


Formel (3)

15 wobei Cy1 und Cy2 substituierte oder unsubstituierte cyclische Gruppen sind, die jeweils mindestens ein Donoratom oder ein C-Atom im Ring oder exocyclisch gebunden enthalten, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist; die Gruppen Cy1 und Cy2 sind über eine kovalente Bindung oder eine gemeinsame Kante miteinander verbunden und können zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein und so ein polycyclisches, 20 aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

der Teilligand L2 ist ein Donorligand, enthaltend ein oder mehrere Donoratome und 2 bis 40 C-Atome, mit der Maßgabe, dass der Teilligand L2 nicht aus zwei Cyclen oder Teilcyclen, die beide an das Metall binden, aufgebaut ist; der Teilligand L3 ist gleich oder verschieden dem Teilliganden L1 oder dem Teilliganden L2.

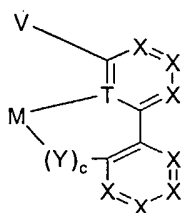
2. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Gruppen Cy1 und Cy2 aromatisch sind.
3. Metallkomplexe gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie elektrisch neutral sind.
4. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Valenzelektronen um das Metallatom 18 beträgt.
5. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 ungleich Cy2 ist und einer der beiden Cyclen über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung und der andere über ein Donoratom ungleich Kohlenstoff an das Metall bindet.
6. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die verbrückende Einheit V 1 bis 80 Atome aus der 3., 4., 5. und/oder 6. Hauptgruppe oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclen aufweist.
7. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilligand L2 ein zweizählig chelatisierender Ligand mit zwei Donoratomen ist.
8. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L eine Struktur gemäß Formel (4) aufweist:



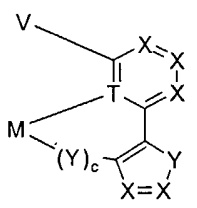
wobei die Symbole D1 und D2, jeweils gleich oder verschieden, für Donorgruppen, enthaltend jeweils ein Donoratom, stehen; die weiteren verwendeten Symbole und Indizes haben die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen.

5

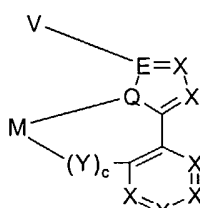
9. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilligand L1 zusammen mit dem Metall M und der verbrückenden Einheit V eine Teilstruktur gemäß den Formeln (5) bis (16) aufweist:



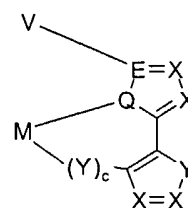
Formel (5)



Formel (6)

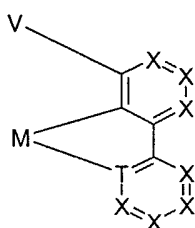


Formel (7)

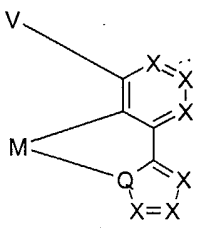


Formel (8)

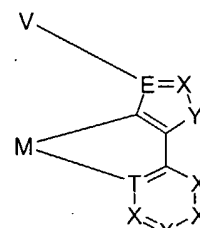
10



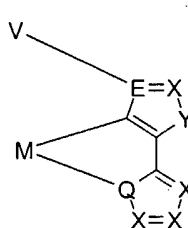
Formel (9)



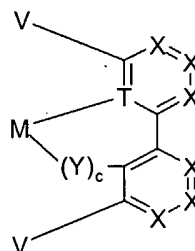
Formel (10)



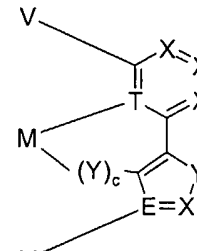
Formel (11)



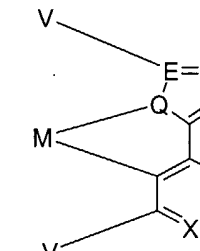
Formel (12)



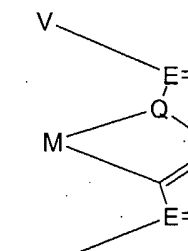
Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)



Formel (16)

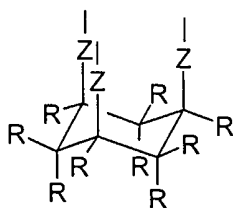
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Übergangsmetall;
 E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P;
 Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten O, S, Se, Te oder N;
 T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P oder C;
 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P;
 Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR^1 , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂, R¹SO, R¹SeO, R¹TeO, R¹SO₂, R¹SeO₂, R¹TeO₂, R¹PO oder (R¹)₂PO;

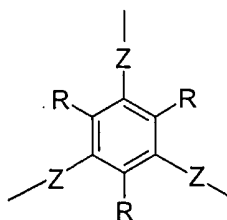
15

20

V ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten B, BR^- , $B(CR_2)_3$,
 $RB(CR_2)_3^-$, $B(O)_3$, $RB(O)_3^-$, $B(CR_2CR_2)_3$, $RB(CR_2CR_2)_3^-$, $B(CR_2O)_3$,
 $RB(CR_2O)_3^-$, $B(OCR_2)_3$, $RB(OCR_2)_3^-$, $Al(O)_3$, $RAI(O)_3^-$, $Al(OCR_2)_3$,
 $RAI(OCR_2)_3^-$, CR, CO^- , $CN(R^1)_2$, $RC(CR_2)_3$, $RC(O)_3$, $RC(CR_2CR_2)_3$,
5 $RC(CR_2O)_3$, $RC(OCR_2)_3$, $RC(SiR_2)_3$, $RC(SiR_2CR_2)_3$, $RC(CR_2SiR_2)_3$,
 $RC(SiR_2SiR_2)_3$, SiR, $RSi(CR_2)_3$, $RSi(O)_3$, $RSi(CR_2CR_2)_3$, $RSi(OCR_2)_3$,
 $RSi(CR_2O)_3$, $RSi(SiR_2)_3$, $RSi(SiR_2CR_2)_3$, $RSi(CR_2SiR_2)_3$, $RSi(SiR_2SiR_2)_3$, N,
NO, NR^+ , $N(CR_2)_3$, $RN(CR_2)_3^+$, $N(C=O)_3$, $N(CR_2CR_2)_3$, $RN(CR_2CR_2)^+$, P,
10 PO, PS, PSe, PTe, $P(O)_3$, $PO(O)_3$, $P(OCR_2)_3$, $PO(OCR_2)_3$, $P(CR_2)_3$,
 $PO(CR_2)_3$, $P(CR_2CR_2)_3$, $PO(CR_2CR_2)_3$, As, AsO, AsS, AsSe, AsTe, $As(O)_3$,
 $AsO(O)_3$, $As(OCR_2)_3$, $AsO(OCR_2)_3$, $As(CR_2)_3$, $AsO(CR_2)_3$, $As(CR_2CR_2)_3$,
 $AsO(CR_2CR_2)_3$, Sb, SbO, SbS, SbSe, SbTe, $Sb(O)_3$, $SbO(O)_3$, $Sb(OCR_2)_3$,
 $SbO(OCR_2)_3$, $Sb(CR_2)_3$, $SbO(CR_2)_3$, $Sb(CR_2CR_2)_3$, $SbO(CR_2CR_2)_3$, Bi, BiO,
15 BiS , $BiSe$, $BiTe$, $Bi(O)_3$, $BiO(O)_3$, $Bi(OCR_2)_3$, $BiO(OCR_2)_3$, $Bi(CR_2)_3$,
 $BiO(CR_2)_3$, $Bi(CR_2CR_2)_3$, $BiO(CR_2CR_2)_3$, S^+ , $S(CR_2)_3^+$, $S(CR_2CR_2)_3^+$, Se^+ ,
 $Se(CR_2)_3^+$, $Se(CR_2CR_2)_3^+$, Te^+ , $Te(CR_2)_3^+$, $Te(CR_2CR_2)_3^+$ oder
entsprechende unsymmetrische Analoga; oder eine Einheit gemäß Formel
(17) oder Formel (18),



Formel (17)



Formel (18)

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Gruppe CR_2 ,
20 NR , O, S, SiR_2 , PR, CR_2-CR_2 , CR_2-NR , CR_2-O , CR_2-S , CR_2-SiR_2 oder CR_2-PR ;
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN,
eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1
25 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte
 CH_2 -Gruppen durch $-R^1C=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, C=O,
C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und
wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine
Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch
30 einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, oder
eine Diarylaminogruppe mit 6 bis 20 C-Atomen, die durch einen oder
mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei können
mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden

unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem aufspannen;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

10. Metallkomplexe gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass M bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein Übergangsmetallion mit der Ordnungszahl größer 38 steht.

11. Metallkomplexe gemäß Anspruch 9 und/oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass Q bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S oder N steht.

12. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass E bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für C oder N steht.

13. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass T bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für N oder P steht.

14. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für CR oder N steht.

15. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass V bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für B, BR⁻, B(CR₂)₃, RB(CR₂)₃⁻, B(O)₃, RB(O)₃⁻, B(CR₂CR₂)₃, B(OCR₂)₃, RB(OCR₂)₃⁻, CR, CNR¹₂, RC(CR₂)₃, RC(O)₃, RC(CR₂CR₂)₃, RC(CR₂O)₃, RC(OCR₂)₃, SiR, RSi(CR₂)₃, RSi(O)₃, RSi(CR₂CR₂)₃, RSi(OCR₂)₃, RSi(CR₂O)₃, N, NR⁺, N(CR₂)₃, RN(CR₂)₃⁺, N(C=O)₃, N(CR₂CR₂)₃, RN(CR₂CR₂)₃⁺, P, PO, P(O)₃, PO(O)₃, P(OCR₂)₃, PO(OCR₂)₃, S⁺, S(CR₂)₃⁺, S(CR₂CR₂)₃⁺ oder entsprechende unsymmetrische Analoga oder eine Gruppe gemäß Formel (17) oder Formel (18) steht.

16. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für eine bivalente Gruppe CR₂, NR, O, S, SiR₂ oder PR steht.

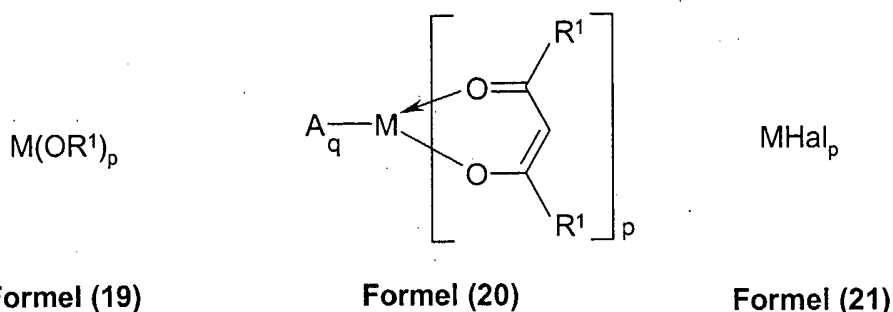
17. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für O, S oder NR¹ steht.
- 5
18. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für H, F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe mit 8 bis 12 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, steht; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem aufspannen.
- 10
- 15
19. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass c bei jedem Auftreten gleich 0 ist.
- 20
20. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilliganden L2 zweizählig chelatisierende Liganden sind, die zwei Donorgruppen D1 und D2 aufweisen, wobei die Donoratome ausgewählt sind aus der 5. und 6. Hauptgruppe oder Isonitrilgruppen darstellen, aber ansonsten keine direkten Metall-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen; dabei dürfen die Donorgruppen D1 und D2 nicht beide cyclische Systeme darstellen, die beide an das Metall binden.
- 25
21. Metallkomplexe gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Donoratome der Donorgruppen D1 und D2 Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel sind.
- 30
22. Metallkomplexe gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Donorgruppen D1 und D2 aromatische Stickstoffheterocyclen, aliphatische Amine, aliphatische cyclische Amine, Nitrile, Amide, Imide, Imine, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphine, Alkylhalogen-, Arylhalogen- oder gemischte Alkylarylhalogenphosphine, Alkyl-, Aryl- oder gemischte Alkylarylphosphite, Phosphaaromaten, Alkohole, Alkoholate, offenkettige oder cyclische Ether, Carbonylgruppen, Phosphinoxidgruppen, Sulfoxidgruppen, Carboxylate,
- 35

Phenole, Phenolate, Oxime, Hydroxamate, β -Ketoketonate, β -Ketoester, β -Diester, aliphatische oder aromatische Thiole und Thiolate, offenkettige oder cyclische Thioether, Thiophen, Thiocarbonylgruppen, Phosphinsulfide oder Thiocarboxylate sind, die jeweils mit Gruppen R substituiert oder unsubstituiert sein können.

23. Metallkomplexe gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilliganden L2 durch R substituierte oder unsubstituierte β -Ketoketonate, β -Ketoester, β -Diester, Pyridyl-carboxylate, α -Aminosäuren, Iminoacetoacetonate, Hydroxamate, Diphosphine, Pyridylphosphine, α -Phosphinocarboxylate, Glycoether, Etheralkoholate, Diamine, Imine, Diimine, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, Salicyliminate, Dialkoholate, Dithiolate sind.

24. Liganden L gemäß Formel (2) gemäß Anspruch 1.

25. Verfahren zur Herstellung von Komplexen gemäß Formel (1) durch Umsetzung des Liganden gemäß Formel (2) bzw. Vorstufen dieses Liganden mit Metallalkoholaten gemäß Formel (19), mit Metallketoketonaten gemäß Formel (20) oder Metallhalogeniden gemäß Formel (21),



wobei für die Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Übergangsmetallion;

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder I;

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler oder monoanionischer, einzähniger oder zweizähniger Ligand;

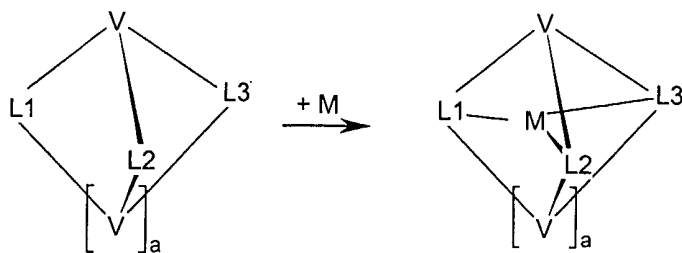
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei p in Formel (19) und (21) die Wertigkeit des Metalls M angibt;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

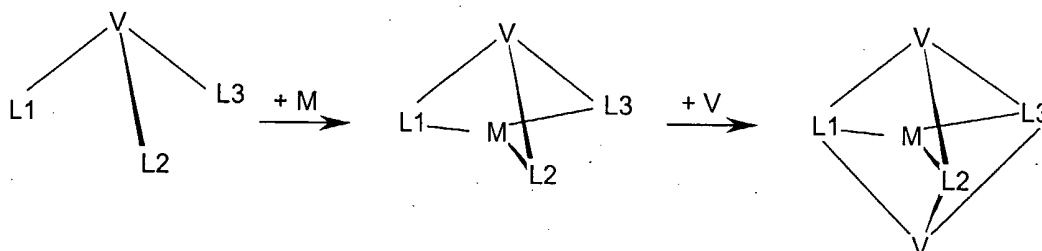
dabei kann die Verbindung gemäß Formel (20) auch geladen sein und noch ein Gegenion enthalten; die weiteren Symbole haben dieselbe Bedeutung, wie unter Anspruch 9 beschrieben.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion thermisch, photochemisch oder durch Mikrowellenstrahlung aktiviert wird.

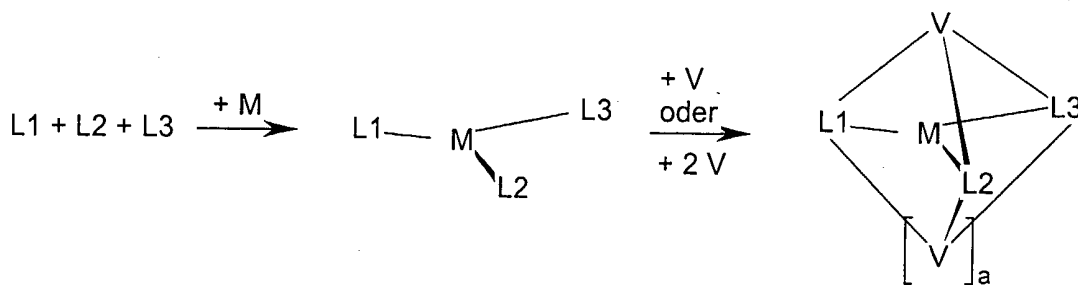
- 5 27. Verfahren gemäß Anspruch 25 und/oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand gemäß Formel (2) mit Metallverbindungen gemäß Formeln (19), (20) und (21) umgesetzt wird:



- 10 28. Verfahren gemäß Anspruch 25 und/oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass eine polypodale Vorstufe des Kryptanden im Komplettierungsschritt eingesetzt und in einem zweiten Syntheseschritt die zweite verbrückende Einheit V eingeführt wird:

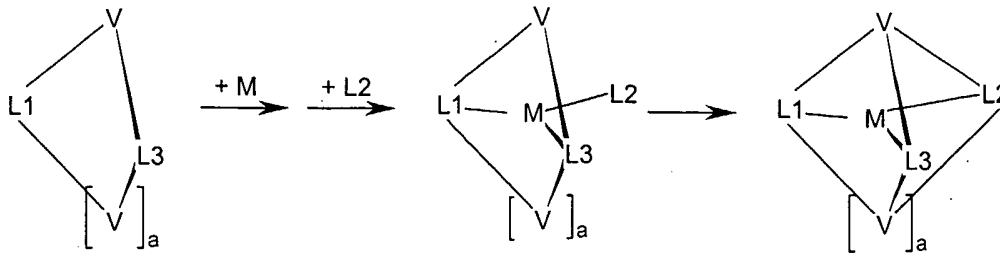


- 15 oder dass eine einfache Vorstufe des Liganden eingesetzt wird und alle verbrückenden Einheiten V in einem weiteren Schritt gebildet werden:



- 20 oder dass eine einfache oder makrocyclische Vorstufe des Liganden eingesetzt wird und der dritte Teilligand eingeführt und mit den verbrückenden Einheiten V verknüpft wird:

32



29. Konjugierte, teilkonjugierte und nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere
 5 enthaltend einen oder mehrere Komplexe gemäß einem oder mehreren der
 Ansprüche 1 bis 23, wobei eine oder mehrere Bindungen der Komplexe zum
 Polymer oder Dendrimer vorhanden sind.
30. Verwendung von Komplexen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
 10 23 oder 29 in organischen elektronischen Bauteilen.
31. Organische elektronische Bauteile enthaltend einen oder mehrere Komplexe
 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 oder 29.
32. Organische elektronische Bauteile gemäß Anspruch 31, dadurch
 15 gekennzeichnet, dass es sich um organische Leuchtdioden (OLEDs), organische
 integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs),
 organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische lichtemittierende
 Transistoren (O-LETs), organische Solarzellen (O-SCs), organische optische
 20 Detektoren, organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices
 (O-FQDs) oder organische Laserdioden (O-Laser) handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationa Application No
PCT/EP2005/007672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F15/00 H01L51/30		
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) IPC 7 G01N C07D 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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 753 156 B1 (MATHIS GERARD ET AL) 22 June 2004 (2004-06-22) column 4, line 58 - column 6, line 45; compounds II, III claims 9,10	1,2,5-8, 20-24
X	SLUGOVIC ET AL: "Generation of Heteroatom-Substituted Carbene Complexes of Iridium by Double C-H Activation of Ether and Amine Substrates" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 39, no. 12, 2000, pages 2158-2160, XP002284927 ISSN: 1433-7851 Scheme 1 - 3 compounds C, E, 2 ----- -/--	1-3, 5-19,24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 20 October 2005		Date of mailing of the international search report 17/11/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/EP2005/007672

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SLUGOVIC C ET AL: "Investigation of the C-H Activation Potential of 'Hydrotris(1H-pyrazolatonk1)borato(1-)!IRIDIUM(IRTPX) FRAGMENTS FEATURING AROMATIC SUBSTITUTENTS X AT THE 3-POSITION OF THE PYRAZOLE RINGS"</p> <p>HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA. BASEL, CH, vol. 84, 2001, pages 2868-2883, XP002284928 ISSN: 0018-019X figures 1,4; compounds 2,3,9</p>	1-3, 5-19,24
X	<p>PIGUET C ET AL: "Tridentate binding units as structural patterns for the design of nine-coordinate lanthanide building blocks with predetermined properties"</p> <p>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 303-304, May 2000 (2000-05), pages 94-103, XP004204340 ISSN: 0925-8388 Scheme 1 compound L3</p>	24
X	<p>LEHN JEAN-MARIE REGNOUF DE VAINS J-B: "Synthesis of macrobicyclic cryptates incorporating bithiazole, bisimidazole and bipyrimidine binding subunits"</p> <p>TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 30, no. 17, 1989, pages 2209-2212, XP002956338 ISSN: 0040-4039 compounds 3A,3B</p>	24
X	<p>page 2212, paragraph 4</p>	1-3,6-8, 20-23, 25-27
X	<p>ALPHA ET AL: "Synthesis and Characterisation of the Sodium and Lithium Cryptates of Macrobicyclic Ligands Incorporating Pyridine, Bipyridine, and Bisoquinoline Units"</p> <p>HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA. BASEL, CH, vol. 71, 1988, pages 1042-1052, XP002165652 ISSN: 0018-019X compounds 3,6A,6B,8</p>	24

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Interna application No
 PCT/EP2005/007672

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	REISFELD R ET AL: "Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 24, no. 1-2, October 2003 (2003-10), pages 1-13, XP004463609 ISSN: 0925-3467 figure 1 Kapitel 2.4, Absatz 2: und Kapitel 5: "sample 1L", "sample 2L" page 3, column 2; table 1 -----	1,2,4, 6-8, 20-24, 30,31
X	EP 0 321 353 A (COMPAGNIE ORIS INDUSTRIE SA; CIS BIO INTERNATIONAL) 21 June 1989 (1989-06-21) page 3; example 1; compounds I,II,3,4 -----	1,2,5-8, 24-26
X	SEEL C ET AL: "MOLECULES WITH LARGE CAVITIES IN SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 31, no. 5, 1 May 1992 (1992-05-01), pages 528-549, XP000255299 ISSN: 1433-7851 page 538; compounds 40,42 -----	24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internationa Application No
PCT/EP2005/007672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6753156	B1	22-06-2004	AT 238551 T 15-05-2003
			DE 69813850 D1 28-05-2003
			DE 69813850 T2 01-04-2004
			EP 1018009 A1 12-07-2000
			ES 2198744 T3 01-02-2004
			FR 2768817 A1 26-03-1999
			WO 9915896 A1 01-04-1999
			JP 2001517796 T 09-10-2001

EP 0321353	A	21-06-1989	AU 2908889 A 19-07-1989
			CA 1334026 C 17-01-1995
			DE 3871353 D1 25-06-1992
			ES 2043874 T3 01-01-1994
			FI 92698 B 15-09-1994
			FR 2624862 A1 23-06-1989
			WO 8905813 A1 29-06-1989
			JP 2866419 B2 08-03-1999
			JP 3502575 T 13-06-1991
			KR 133732 B1 21-04-1998
			RU 2074859 C1 10-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal s Aktenzeichen
PCT/EP2005/007672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07F15/00 H01L51/30				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 G01N C07D 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				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	US 6 753 156 B1 (MATHIS GERARD ET AL) 22. Juni 2004 (2004-06-22) Spalte 4, Zeile 58 - Spalte 6, Zeile 45; Verbindungen II, III Ansprüche 9,10	1,2,5-8, 20-24		
X	SLUGOVC C ET AL: "Generation of Heteroatom-Substituted Carbene Complexes of Iridium by Double C-H Activation of Ether and Amine Substrates" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 39, Nr. 12, 2000, Seiten 2158-2160, XP002284927 ISSN: 1433-7851 Scheme 1 - 3 Verbindungen C, E, 2	1-3, 5-19,24		
<table border="0" style="width:100%"> <tr> <td style="width:50%"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width:50%"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table border="0" style="width:100%"> <tr> <td style="width:50%"> ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 </td> <td style="width:50%"> *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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 anderen 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 20. Oktober 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 17/11/2005		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Richter, H		

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>SLUGOVIC C ET AL: "Investigation of the C-H Activation Potential of 'Hydrotris(1H-pyrazolatonk1)borato(1-)!IRIDIUM(IRTPX) FRAGMENTS FEATURING AROMATIC SUBSTITUTENTS X AT THE 3-POSITION OF THE PYRAZOLE RINGS"</p> <p>HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA. BASEL, CH, Bd. 84, 2001, Seiten 2868-2883, XP002284928 ISSN: 0018-019X Abbildungen 1,4; Verbindungen 2,3,9</p>	1-3, 5-19,24
X	<p>PIGUET C ET AL: "Tridentate binding units as structural patterns for the design of nine-coordinate lanthanide building blocks with predetermined properties"</p> <p>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 303-304, Mai 2000 (2000-05), Seiten 94-103, XP004204340 ISSN: 0925-8388 Scheme 1 Verbindung L3</p>	24
X	<p>LEHN JEAN-MARIE REGNOUF DE VAINS J-B: "Synthesis of macrobicyclic cryptates incorporating bithiazole, bisimidazole and bipyrimidine binding subunits"</p> <p>TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 30, Nr. 17, 1989, Seiten 2209-2212, XP002956338 ISSN: 0040-4039 Verbindungen 3A,3B Seite 2212, Absatz 4</p>	24
X	<p>ALPHA ET AL: "Synthesis and Characterisation of the Sodium and Lithium Cryptates of Macrobicyclic Ligands Incorporating Pyridine, Bipyridine, and Biisoquinoline Units"</p> <p>HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA. BASEL, CH, Bd. 71, 1988, Seiten 1042-1052, XP002165652 ISSN: 0018-019X Verbindungen 3,6A,6B,8</p>	1-3,6-8, 20-23, 25-27
X	<p>ALPHA ET AL: "Synthesis and Characterisation of the Sodium and Lithium Cryptates of Macrobicyclic Ligands Incorporating Pyridine, Bipyridine, and Biisoquinoline Units"</p> <p>HELVETICA CHIMICA ACTA, VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA. BASEL, CH, Bd. 71, 1988, Seiten 1042-1052, XP002165652 ISSN: 0018-019X Verbindungen 3,6A,6B,8</p>	24

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	REISFELD R ET AL: "Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, Bd. 24, Nr. 1-2, Oktober 2003 (2003-10), Seiten 1-13, XP004463609 ISSN: 0925-3467 Abbildung 1 Kapitel 2.4, Absatz 2; und Kapitel 5: "sample 1L", "sample 2L" Seite 3, Spalte 2; Tabelle 1 -----	1,2,4, 6-8, 20-24, 30,31
X	EP 0 321 353 A (COMPAGNIE ORIS INDUSTRIE SA; CIS BIO INTERNATIONAL) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Seite 3; Beispiel 1; Verbindungen I,II,3,4 -----	1,2,5-8, 24-26
X	SEEL C ET AL: "MOLECULES WITH LARGE CAVITIES IN SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 31, Nr. 5, 1. Mai 1992 (1992-05-01), Seiten 528-549, XP000255299 ISSN: 1433-7851 Seite 538; Verbindungen 40,42 -----	24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP2005/007672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6753156	B1	22-06-2004	AT 238551 T 15-05-2003
			DE 69813850 D1 28-05-2003
			DE 69813850 T2 01-04-2004
			EP 1018009 A1 12-07-2000
			ES 2198744 T3 01-02-2004
			FR 2768817 A1 26-03-1999
			WO 9915896 A1 01-04-1999
			JP 2001517796 T 09-10-2001

EP 0321353	A	21-06-1989	AU 2908889 A 19-07-1989
			CA 1334026 C 17-01-1995
			DE 3871353 D1 25-06-1992
			ES 2043874 T3 01-01-1994
			FI 92698 B 15-09-1994
			FR 2624862 A1 23-06-1989
			WO 8905813 A1 29-06-1989
			JP 2866419 B2 08-03-1999
			JP 3502575 T 13-06-1991
			KR 133732 B1 21-04-1998
			RU 2074859 C1 10-03-1997
