

Ute Jana Weinaug

**Effiziente Triplett-Emitter
für Organische Leuchtdioden
auf der Basis von Iridium(III)-Komplexen**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

**Effiziente Triplett-Emitter
für Organische Leuchtdioden
auf der Basis von Iridium(III)-Komplexen**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
einer Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte
Dissertation

von Ute Jana Weinaug
aus Rüdersdorf b. Berlin

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-207-1

1. Referent: Prof. Dr. A. Hangleiter

2. Referent: Prof. Dr. W. Kowalsky

eingereicht am 19. Juni 2009

mündliche Prüfung (Disputation) am 07. August 2009

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-207-1

Vorveröffentlichungen

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und Physik, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht.

Publikationen:

H.-H. Johannes, W. Kowalsky, S. Ammermann, M. Kröner, U. J. Weinaug: *Triplet emitter having condensed five-membered rings*. PCT WO 2007/028822 A1, (2005).

H.-H. Johannes, W. Kowalsky, S. Ammermann, M. Kröner, U. J. Weinaug: *Triplet emitter having condensed five-membered rings*. PCT WO 2007/028417 A1, (2005).

U. J. Weinaug, S. Ammermann, H. Gargouri, M. Hoping, P. Erk, K. Kahle, Ch. Lennartz, O. Molt, I. Münster, M. Tamm, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Color Tuning by Changing the Substituent of Highly Luminescent Iridium(III) Complexes*. Proc. SPIE, 705108 (2008).

Tagungsbeiträge:

S. Ammermann, M. Debeaux, U. J. Weinaug, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Color tuning of triplet emitters for OLED applications*. (Vortrag) SID Mid Europe Chapter Fall Meeting, Golm (2006).

U. J. Weinaug, S. Ammermann, M. Hoping, M. Tamm, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: *Color Tuning by Changing the Substituent of Highly Luminescent Iridium(III) Complexes*. (Vortrag) 4th International Conference of Organic Electronics (ICOE), Eindhoven (2008).

M. Debeaux, S. Ammermann, H. Hopf, S. Janietz, W. Kowalsky, H. Krüger, M. Thesen, A. Wedel, U. J. Weinaug, H.-H. Johannes: *Novel Styrene Functionalized Materials For Phosphorescent Polymers*. (Vortrag) 7th International Conference on Electroluminescent of Molecular Materials and Related Phenomena (ICEL), Dresden (2008).

M. Debeaux, S. Ammermann, H. Hopf, W. Kowalsky, H. Krüger, M. Thesen, A. Wedel, U. J. Weinaug, H.-H. Johannes: *Novel Styrene Based Monomers for Application in PLEDs*. (Poster) 14th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting, Rom, (2008).

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	7
1.1 <i>Motivation und Zielsetzung</i>	9
1.2 <i>Gliederung</i>	11
2 Grundlagen	13
2.1 <i>Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen</i>	13
2.1.1 Die SCHRÖDINGER-Gleichung	13
2.1.2 Atom- und Molekülorbitale	14
2.2 <i>Beschreibung von Elektronenübergängen in Molekülen</i>	17
2.2.1 Intensität von Elektronenübergängen	17
2.2.2 Das FRANCK-CONDON-Prinzip	18
2.2.3 Auswahlregeln	20
2.3 <i>Das Phänomen Licht</i>	24
2.3.1 Absorption, Transmission, Reflexion	24
2.3.2 Das JABLONSKI-Diagramm	25
2.4 <i>Parameter der Emission</i>	28
2.4.1 Quantenausbeute	28
2.4.2 Abklingzeit	31
2.4.3 Nicht-Strahlende Konkurrenzprozesse	33
2.4.4 Anregungsprozesse von Elektronen	35
2.5 <i>OLEDs – Aufbau, Funktionsweise und Materialeigenschaften</i>	36
2.5.1 Aufbau und Funktionsweise	36
2.5.2 Transport- und Matrixmaterialien	39
2.5.3 Emittermaterialien	41
3 Synthese	45
3.1 <i>Allgemeine Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von Iridium(III)-Komplexen</i>	45

3.1.1	Einstufige Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe	47
3.1.2	Zweistufige Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe	51
3.1.3	Synthese von heteroleptischen Iridium(III)-Komplexen	53
3.2	<i>Synthese substituierter fac-Tris[2-(2-pyridyl-κN)phenyl]-iridium(III)-Verbindungen</i>	58
3.2.1	Synthese substituierter 2-Phenylpyridine	58
3.2.2	Einstufige Synthese von substituierten homoleptischen Ir(ppy) ₃ -Derivaten	60
3.2.3	Synthese der Chlorodimere	63
3.2.4	Synthese heteroleptischer Ir(ppy) ₂ XY-Derivate	65
3.3	<i>Synthese der Heterofünfringsysteme</i>	67
3.3.1	Neuartiges Heterofünfring-Ligandensystem	67
3.3.2	Variation von Heterofünfring-Derivaten: Synthese der Liganden	69
3.3.3	Einstufige Synthese von Heterofünfring-Komplexen	75
3.3.4	Zweistufige Synthese dreifach substituierter <i>facialer</i> Iridium(III)-Komplexe	77
3.3.5	Synthese heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe	86
3.3.6	Vergleich verbrückter und unverbrückter Heterofünfring-Komplexe	91
4	Strukturmerkmale	93
4.1	<i>Röntgenstrukturanalysen</i>	93
4.1.1	Literaturbekannte Kristalldaten von Iridium(III)-Komplexen	95
4.1.2	Methoxy-substituierter Heterofünfring-Ligand	97
4.1.3	Heteroleptischer Heterofünfring-Komplex ohne Substituenten	99
4.1.4	Einfluss einer Trifluormethylgruppe im Sättigungsliganden	102
4.1.5	Einfluss der Methoxy-Gruppe im farbgebenden Liganden	104
4.1.6	Isomere von Heterofünfring-Komplexen	108
4.1.7	Unverbrückter <i>fac</i> -Tris[4-(2-methylthiazol-4-yl-κN)biphenyl-3-yl]-iridium(III)-Komplex	110
4.1.8	Vergleich der Bindungseigenschaften verbrückter und unverbrückter Heterofünfring-Ligandensysteme	114
4.2	<i>NMR-Spektroskopische Untersuchungen</i>	117
4.2.1	Publizierte NMR-spektroskopische Untersuchungen an Iridium(III)-Komplexen	117
4.2.2	Untersuchungen substituierter Ir(ppy) ₃ -Derivate	118
4.2.3	Heterofünfring-Verbindungen	133
5	Grenzorbital-Betrachtung	151
5.1	<i>Elektrochemische Messungen – Cyclovoltammetrie</i>	151
5.1.1	Eine kurze Einführung zur Messtechnik der Cyclovoltammetrie	152
5.1.2	Auswahl der Lösemittel	153
5.1.3	Substituierte Ir(ppy) ₃ -Komplexe	155

5.1.4	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an homoleptischen Heterofünfring-Komplexen	161
5.1.5	Heteroleptische Iridium(III)-Komplexe	163
5.2	<i>Molecular Modelling</i>	169
5.2.1	Hintergründe	169
5.2.2	Mechanistische Studien zum Reaktionsverlauf verbrückter Heterofünfring-Systeme	172
5.2.3	Variation der Emission durch Substitution	177
6	Optische Charakterisierung	185
6.1	<i>Substituierte Ir(ppy)₃-Komplexe</i>	186
6.1.1	Aspekte der Literatur am Beispiel Ir(ppy) ₃	186
6.1.2	Absorptionseigenschaften substituierter Ir(ppy) ₃ -Komplexe	189
6.1.3	Emissionseigenschaften substituierter Ir(ppy) ₃ -Komplexe	194
6.2	<i>Substituierte heteroleptische Ir(ppy)₂XY-Komplexe</i>	204
6.2.1	Absorptionseigenschaften substituierter heteroleptischer Ir(ppy) ₂ XY-Komplexe	204
6.2.2	Emissionseigenschaften substituierter heteroleptischer Ir(ppy) ₂ XY-Komplexe	209
6.3	<i>Heterofünfring-Ir(III)-Komplexe</i>	217
6.3.1	Homoleptische Heterofünfring-Komplexe	217
6.3.2	Verbrückte, heteroleptische Heterofünfring-Komplexe	231
6.3.3	Substitution am farbgebenden Heterofünfring-Liganden	238
7	Organische Leuchtdioden	245
7.1	<i>Messtechnik und Kenngrößen</i>	245
7.2	<i>Optimierte Devices</i>	249
7.2.1	Unverbrückter, unsubstituierter Heterfünfring-Komplex 73 als Emittermaterial	249
7.2.2	Phenylsubstituierter, unverbrückter Heterofünfring-Komplex 86	253
7.2.3	Verbrückter, homoleptischer Heterofünfring-Komplex 72	256
7.2.4	Einfluss der Fixierung des Liganden im Devicevergleich	258
7.3	<i>Weiß-emittierende OLED</i>	260
7.3.1	Realisierung weißer Emission einer OLED	260
7.3.2	Optimierte, weiß-emittierende OLED mit Ir(MNTZ) ₃ (72)	262
8	Experimenteller Teil	265
8.1	<i>Allgemeine Angaben</i>	265
8.1.1	Allgemeine Angaben zur Arbeitstechnik	265
8.1.2	Nomenklatur	266
8.1.3	Allgemeine Angaben zur analytischen Messtechnik	267

8.2	<i>Verwendete Abkürzungen</i>	272
8.3	<i>Allgemeine Arbeitsvorschriften</i>	273
8.3.1	Synthesevorschrift zur einstufigen Herstellung homoleptischer Iridium(III)-Komplexe (AAV 1)	273
8.3.2	Synthesevorschrift zur Herstellung von Chlorodimeren (AAV 2)	273
8.3.3	Synthesevorschrift zur zweistufigen Herstellung homoleptischer Iridium(III)-Komplexe über die Chlorodimer-Zwischenstufe (AAV 3)	274
8.3.4	Synthesevorschrift zur Herstellung heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe (AAV 4)	274
8.4	<i>Synthese substituierter 2-Phenylpyridin-Verbindungen</i>	275
8.4.1	Synthese substituierter 2-Phenylpyridin-Ligandsysteme	275
8.4.2	Synthese substituierter Ir(ppy) ₃ -Derivate	283
8.4.3	Synthese substituierter Tetrakis[2-(2-pyridyl-κN)phenyl]bis(μ-chloro)diiridium(III)-Verbindungen	292
8.4.4	Synthese substituierter heteroleptischer Bis(2-(2-pyridyl-κN)phenyl)-iridium(III)-Komplexe	295
8.5	<i>Synthese von Heterofünfring-Verbindungen</i>	307
8.5.1	Synthese verbrückter Heterofünfring-Liganden	307
8.5.2	Synthese unverbrückter Heterofünfring-Liganden	315
8.5.3	Synthese von Chlorodimeren verbrückter Heterofünfring-Verbindungen	317
8.5.4	Synthese von Chlorodimeren unverbrückter Heterofünfringsysteme	320
8.5.5	Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe mit verbrückten Heterofünfring-Liganden	322
8.5.6	Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe mit unverbrückten Heterofünfring-Liganden	323
8.5.7	Synthese verbrückter und unsubstituierter Heterofünfring-Liganden zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen	326
8.5.8	Synthese verbrückter substituierter Heterofünfring-Liganden zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen	339
8.5.9	Synthese unverbrückter Heterofünfring-Liganden zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen	347
	Anhang A – Transport- und Matrixmaterialien	355
	Anhang B – Kristallstrukturdaten	357
	Anhang C – NMR-spektroskopische Daten	374
	Danksagung	387
	Literaturverzeichnis	389

Zusammenfassung

In organischen Leuchtdioden (OLED) werden aktuell bevorzugt Iridium(III)-Komplexe als Emittermaterialien eingesetzt. Das liegt an zwei grundlegenden Merkmalen dieser Verbindungsklasse. Zum einen kann mit diesen aus dem Triplett-Zustand emittierenden Materialien aufgrund der ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung die theoretisch mögliche Quantenausbeute von 100 % nahezu erreicht und so die Effizienz einer OLED gesteigert werden. Zum anderen sind durch strukturelle Änderungen der an das Metallzentrum koordinierenden Liganden Verschiebungen der Emissionsfarbe über einen großen Bereich des sichtbaren Spektrums realisierbar.

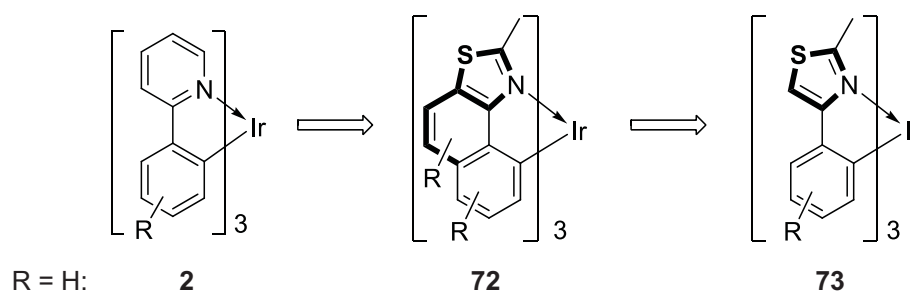
Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen von Emittermaterialien für OLEDs auf der Basis von Iridium(III)-Komplexen mit dem Ziel, die Emissionseigenschaften wie Effizienz und Emissionsfarbe durch systematische Variation der Struktur dieser Materialien zu verändern bzw. zu optimieren.

Die Möglichkeiten der strukturellen Änderung von Emittermaterialien wurden nach drei unterschiedlichen Strategien verfolgt: (1) Substitution an den farbgebenden Liganden, (2) Austausch eines farbgebenden Liganden gegen einen sogenannten Sättigungsliganden (als XY abgekürzt) und (3) Modifizierung der Grundstruktur der farbgebenden Liganden.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese. Im Zentrum der Untersuchungen stehen hierbei zum einen Derivate des effizienten, literaturbekannten Komplexes *fac*-Tris[2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (Ir(ppy)₃, **2**) und zum anderen Derivate der neuartigen, als Heterofünfring-System bezeichneten Komplexe des *fac*-Tris(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)iridium(III) (Ir(MNTZ)₃, **72**) (s. Schema 1).

Die Grundstruktur der Heterofünfring-Liganden (s. **72**, Schema 1) unterscheidet sich von dem Liganden des literaturbekannten Ir(ppy)₃-Komplexes (**2**) in zwei Punkten. Er enthält

zum einen anstelle des sechs-gliedrigen Pyridyl-Rings (s. **2**, Schema 1) einen fünf-gliedrigen Thiazolyl-Ring, der zudem ein weiteres Heteroatom einschließt (s. *fac*-Tris(2-methylthiazol-4-yl- κN)iridium(III) (**73**), Schema 1). Zum anderen werden die Iridium-koordinierenden aromatischen Ringe durch die Überbrückung mit einer Etheno-Einheit fixiert. Diese Fixierung des resultierenden Komplexes **72** soll die Anzahl strahlungsloser Elektronenübergänge minimieren und so zu einer Effizienzsteigerung beitragen.



Schema 1 Struktur des literaturbekannten Komplexes Ir(ppy)₃ (**2**), des verbrückten, neuartigen Heterofünfring-Komplexes **72** und des unverbrückten Heterofünfring-Komplexes **73**.

Substituierte, homoleptische Komplexe des Ir(ppy)₃ (**2**) mit Trifluormethyl- und Nitril-Gruppen jeweils in *meta*- und *para*-Position zum Iridium-koordinierenden C-Atom im Phenylring des farbgebenden Liganden wurden in Ausbeuten von bis zu 77 % synthetisiert. Heteroleptische *para*-Methoxy- bzw. *para*-Nitril-substituierte Ir(ppy)₂XY-Komplexe wurden mit jeweils drei verschiedenen Sättigungsliganden in Ausbeuten von bis zu 81 % dargestellt. Die anhand der Ir(ppy)₃-Derivate erfolgreich angewendeten und etablierten Reaktionswege zur Darstellung homoleptischer Komplexe konnten nicht auf die neuartigen Heterofünfring-Komplexe (vgl. **72**, Schema 1) übertragen werden. Auch durch zahlreiche Variationen der Reaktionsführungen konnte die durchschnittliche Ausbeute nicht auf mehr als 3 % gesteigert werden. Die Ursache für die geringe Bildungstendenz von **72** wird in der durch die Verbrückung hervorgerufenen Fixierung vermutet. Dies wurde sowohl durch die erfolgreiche Synthese des analogen, unverbrückten, homoleptischen Derivats **73** als auch durch quantenchemische Berechnungen bestätigt. Demnach wird bei der Koordination von zwei der drei farbgebenden Heterofünfring-Liganden an das Metallzentrum eine Energie von 12.8 kcal · mol⁻¹ benötigt, wohingegen bei der Koordinierung von zwei 2-Phenylpyridin-Liganden zur Synthese von **2** nur 0.8 kcal · mol⁻¹ benötigt werden.

Zusätzlich wurden durch Röntgenstrukturanalysen von drei verbrückten, heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen Änderungen von Bindungslängen und -winkeln im Vergleich zu denen unverbrückter, homoleptischer Komplexe beobachtet, die auf die verbrückende Struktur zurückzuführen sind.

Insgesamt wurden von den neuartigen Heterofünfring-Komplexen ein verbrückter, homoleptischer (vgl. **72**, Schema 1) und zwei unverbrückte, homoleptische Komplexe (vgl. **73**, Schema 1), sowie sieben verbrückte, unsubstituierte, heteroleptische Komplexe (vgl. **72**, Schema 1), vier unverbrückte, heteroleptische Komplexe (vgl. **73**, Schema 1) und fünf verbrückte, substituierte, heteroleptische Komplexe (vgl. **72**, Schema 1) synthetisiert und vollständig charakterisiert.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der synthetisierten Materialien. Im Vordergrund der Untersuchungen standen vor allem die Parameter der Absorptions- und Emissionseigenschaften wie Absorptions- und Emissionsmaxima λ und λ_{\max} , Abklingzeit τ und Quantenausbeute Φ_{PL} , die von den Materialien sowohl in Matrix als auch z.T. in Lösung bestimmt wurden. Daneben wurden die energetischen Lagen der am Elektronenübergang beteiligten Orbitale HOMO und LUMO anhand elektrochemischer Messungen (Cyclovoltammetrie) der ersten Redoxpotentiale $E^0(\text{ox.})$ und $E^0(\text{red.})$ abgeschätzt.

Die Emissionsspektren der synthetisierten Ir(ppy)₃-Komplexe mit den elektronenziehenden Gruppen Trifluormethyl und Nitril konnten sowohl mit denen des unsubstituierten Komplexes **2** als auch mit denen der mit elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen substituierten Komplexe verglichen werden. Dabei wurden Veränderungen der Emissionsfarbe vom orange-roten bis türkis-blauen Bereich beobachtet, die einer Verschiebung des Emissionsmaximums von 85 nm (0.31 eV) entsprechen. Dabei beeinflusst die Substitution *para*-ständig zur Iridium-Kohlenstoff-Bindung das Emissionsspektrum stärker als die *meta*-ständige Substitution. Diese Substituentenabhängigkeit von λ_{\max} steht im Einklang mit der variierenden Elektronendichte am Iridium-koordinierenden C-Atom, die durch NMR-spektroskopische Messungen untersucht wurde. Anhand der durch Resonanzstrukturen beschreibbaren induktiven und mesomeren Effekte der Substituenten ist diese Verteilung erklärbar.

Grundsätzlich wird die Emissionswellenlänge durch zwei Faktoren beeinflusst: die Stabilisierung/Destabilisierung des HOMO- oder des LUMO-Niveaus. Messungen der

ersten Redoxpotentiale $E^0(\text{ox.})$ und $E^0(\text{red.})$ ergaben, dass sich die Substituenteneinflüsse vornehmlich auf das LUMO-Niveau auswirken. Diese Beobachtung wurde mit der unterschiedlichen Ausdehnung der Grenzorbitale über den jeweiligen Komplex begründet, die Berechnungen zufolge im Fall der HOMO-Niveaus bevorzugt auf dem Metallzentrum und im Fall der LUMO-Niveaus bevorzugt auf dem Liganden lokalisiert sind. Demnach wird das LUMO stärker durch eine Substitution am Phenylring des farbgebenden Liganden beeinflusst als das HOMO.

Die Abklingzeiten τ der substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe wurden im Bereich von ca. 1.7 μs gemessen. Die detektierten Quantenausbeuten Φ_{PL} liegen mit 86 – 100 % auf einem hohen Niveau. Änderungen von τ und Φ_{PL} , die auf die Substitution der Komplexe mit funktionellen Gruppen zurückgeführt werden können, wurden nicht beobachtet.

Einflüsse unterschiedlicher Sättigungsliganden in heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Komplexen wurden sowohl an *para*-Methoxy- als auch an *para*-Nitril-substituierten Derivaten untersucht. Die Emissionsspektren wurden bei Methoxy-Substitution innerhalb eines Bereichs von ca. 72 nm und bei Nitril-Substitution innerhalb eines Bereichs von ca. 53 nm infolge der Variation von Sättigungsliganden verschoben. Die Abklingzeiten τ und die Quantenausbeuten Φ_{PL} wurden im Vergleich zu denen der jeweiligen homoleptischen Analoga nur geringfügig verändert.

Die Emissionen verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe sowie des homoleptischen Komplexes **72** liegen im grünen Farbbereich. Das sogenannte „Fine-Tuning“, das durch die Änderung der Sättigungsliganden hervorgerufen wird, war in einem Bereich von lediglich 14 nm (0.04 eV) möglich. Die verbrückten, heteroleptischen Komplexe emittierten nur bei Temperaturen von ca. 77 K. Daher wurden Abklingzeiten τ und Quantenausbeuten Φ_{PL} nur vom verbrückten, homoleptischen Komplex **72** und unverbrückten Komplexen, z.B. **73** bestimmt. Die Lage der HOMO-Niveaus innerhalb der heteroleptischen Heterofünfring-Komplexe variiert als Folge des Austauschs der Sättigungsliganden in einem Bereich von 0.29 eV. Dies ist vergleichbar mit den Änderungen, die bei heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Komplexen beobachtet wurden.

Auswirkungen von Substituenten an verbrückten, homoleptischen Heterofünfring-Komplexen auf die jeweilige Emissionswellenlänge λ_{max} wurden mit quantenchemischen Berechnungen der energetischen Lage der Triplett-Niveaus am Beispiel Nitril- und Methoxy-substituierter Komplexe abgeschätzt. Hierauf aufbauend wurde für die

homoleptischen, *para*-Methoxy-substituierten Komplexe eine bathochrome Verschiebung um 46 nm (0.18 eV) vorhergesagt, die experimentell anhand von heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen bestätigt wurde. Die berechnete hypsochrome Verschiebung infolge der Methoxy-Substitution an der verbrückenden Etheno-Einheit um 11 nm (0.05 eV) wurde ebenfalls experimentell bestätigt. Wie bei den verbrückten, unsubstituierten Heterofünfring-Komplexen konnten auch im Falle der substituierten Derivate keine Abklingzeiten τ und Quantenausbeuten Φ_{PL} gemessen werden.

Die Emissionseigenschaften homoleptischer Heterofünfring-Komplexe wurden von dem verbrückten Komplex **72** und von zwei unverbrückten Derivaten, darunter **73**, erforscht. Dabei standen der Einfluss der verbrückenden Etheno-Einheit und deren Auswirkungen auf die Quantenausbeute Φ_{PL} im Mittelpunkt. Das Emissionsmaximum λ_{max} wird durch die Verbrückung bathochrom um 50 nm (0.22 eV) verschoben. Nach Untersuchungen der HOMO-Niveaus aus cyclovoltammetrischen Messungen liegt dieser Änderung vermutlich eine Stabilisierung des LUMO-Niveaus infolge der durch die Etheno-Brücke entstehenden Anellierung zugrunde.

Bemerkenswert sind die Abklingzeiten τ der Heterofünfring-Komplexe, die bei ca. 35 μs liegen. Diese drastische Erhöhung um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu den $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexen wird mit der vermutlich schwächeren Iridium-Ligand-Bindung begründet, die wiederum zu einer geringeren Ausbildung von MLCT-Übergängen führt. Daraus würde sich eine Steigerung sogenannter verbotener Übergänge ergeben, die zu einer Erhöhung der Abklingzeit führen.

Die Verbrückung der Iridium-koordinierenden aromatischen Ringsysteme durch die Etheno-Einheit wurde zur Fixierung des Liganden und der daraus resultierenden Verringerung nicht-strahlender Übergänge im Heterofünfring-Komplex, beispielsweise in **72**, vorgenommen. Messungen der Quantenausbeuten Φ_{PL} der unverbrückten und verbrückten homoleptischen Heterofünfring-Komplexe in Matrix lagen für **73** bei 80 % und für **72** bei lediglich 46 %.

Die homoleptischen Heterofünfring-Komplexe (u.a. **72** und **73**) wurden aufgrund ihrer akzeptablen Quantenausbeuten Φ_{PL} als Emittiermaterialien in optimierten OLEDs getestet. Dabei wurden im Fall des unverbrückten Komplexes **73** Effizienzen von 7.8 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ bzw. 5.0 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ bei 500 $\text{cd} \cdot \text{m}^2$ gemessen. Im Fall des verbrückten Komplexes **72** wurden überraschenderweise bei 500 $\text{cd} \cdot \text{m}^2$ Effizienzen von 39.0 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ bzw. 30.6 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$

detektiert. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zur nur geringen Quantenausbeute Φ_{PL} . Der Steigerung der Effizienz des verbrückten Komplexes **72** im Device könnte ein verbesserter Ladungstransport im Device im Vergleich zum unverbrückten Komplex **73** zugrunde liegen. Zusätzlich gelang mit dem verbrückten Heterofünfring-Komplex **72** die Realisierung einer weiß-emittierenden OLED mit Effizienzen von $10.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ bzw. $5.8 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ bei $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

1 Einleitung

Das Sehen ist für die Orientierung des Menschen in seiner Umwelt, aber vor allem zur Wissensaufnahme und zur Kommunikation bedeutend. Mit der rasanten Entwicklung computergestützter Technologien, die elektrische Informationen visualisieren und so dem Benutzer Mensch sichtbar machen, nehmen Anzeigeelemente einen zunehmenden Stellenwert ein. Mit der Entwicklung der Kathodenstrahlröhre legte BRAUN 1897 den Grundstein für die elektrische Bilderzeugung [1,2]. Zur Jahrtausendwende bekam die Kathodenstrahlröhre durch LC-Displays (*engl. liquid crystal*) [3] und die Plasma-Technologie Konkurrenz [4]. Der technische Fortschritt eröffnete neue Arten der Informationsgestaltung, die vor allem in der Kommunikationstechnologie eine rasante Entwicklung erfuhren. Hohe Anforderungen, d.h. insbesondere geringes Gewicht und minimaler Stromverbrauch, werden besonders an tragbare Produkte wie Notebooks, PDAs (*engl. Personal Digital Assistant*), Mobiltelefone und mp3-Player gestellt. Displays sind in diesen Geräten eine der Hauptkomponenten. So umfassten vornehmlich eingesetzte LC-Displays im Jahre 2008 ein Marktvolumen von ca. 76 Mrd. Dollar [5]. LCDs basieren auf einer Flüssigkristallschicht und verschiedenen Farb- und Polarisationsfilterschichten. In Abhängigkeit der elektrischen Spannung richten sich die Flüssigkristalle entsprechend der Polarisationsrichtung des Lichtes aus, das durch eine Hintergrundbeleuchtung freigesetzt wird. Aufgrund dieses hinterleuchteten Aufbaus zeigen LC-Displays eine starke Blickwinkelabhängigkeit bei kostengünstigen Geräten sowie begrenzten Kontrast, der besonders bei direkter Sonneneinstrahlung auf das LC-Display die Anzeige trübt.

Als Alternative zu LC-Displays gelten Organische Leuchtdioden (*engl. organic light emitting diode* OLED), die aufgrund der selbstleuchtenden Eigenschaften der Emittermaterialien keiner Hintergrundbeleuchtung bedürfen. Ein zwischen zwei organischen Ladungstransportschichten positioniertes, organisches oder metallorganisches Material emittiert Photonen bei Anlegen einer Spannung. Dieses als Elektrolumineszenz bezeichnete Verhalten organischer Moleküle wurde erstmals 1962 von POPE et al. [6] an Anthracen-Kristallen beobachtet und 1987 von TANG und VAN SLYKE [7] in einem

zweischichtigen Aufbau mit Alq₃ (Tris(chinolin-8-yloxy-κN)aluminium(III) (1) als grün-emittierendes Material in einer OLED wieder aufgegriffen. Ein großer Schritt in der Effizienzsteigerung kann durch den Einsatz von aus dem Triplett-Zustand emittierenden Organometallverbindungen, beispielsweise mit dem 1985 von KING et al. [8] vorgestellten grün-emittierenden Material Ir(ppy)₃ (*fac*-Tris[2-(2-pyridyl-κN)phenyl]iridium(III) (2), gegangen werden. Seitdem strebt sowohl die Grundlagenforschung als auch die industrielle Entwicklung nach Verbesserungen bezüglich Farbreinheit, Verlängerung der Lebensdauer und weiterer Erhöhung der Effizienzen dieser Materialklasse.

Die Vorteile von OLEDs gegenüber etablierten LC-Displays liegen vor allem in der kontrastreichen, hellstrahlenden Bilddarstellung nahezu ohne Blickwinkelabhängigkeit. Zudem zeichnen sich OLEDs durch geringes Gewicht, dünnen Aufbau und energiesparenden Betrieb aus, so dass sie für tragbare Displayanwendungen hervorragend geeignet sind.

Und nicht nur das: Immer neue Einsatzgebiete von OLEDs zeigen sich auf. Angefangen von großflächigen, transparenten Signage-Anzeigeelementen über flexible Monitore, bis hin zu Beleuchtungsanwendungen in Möbelstücken, Tapeten oder Fensterscheiben, sind Produktentwicklern und Designern nahezu keine Grenzen gesetzt [9,10]. Unterschiedliche Anforderungen an die Spezifikationen der OLED im Display- und Beleuchtungsmarkt zeigen die Vielfalt dieser jungen Technologie auf. Während für hochauflösende Displayanwendungen bei einem Verhältnis von emittierter Strahlung zu aufgewendeter Lichtleistung $20 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ bei Lebensdauern bis zu 40000 h gefordert sind, liegen die Anforderungen im Beleuchtungsbereich bei der dreifachen Leuchtdichte und Effizienzen um $50 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ [11,12]. Im Jahre 2008 konnte mit OLED-Produkten bereits ein Umsatz von 591 Mio Dollar erzielt werden. Bis 2015 wird der Anstieg auf bis zu 6 Mrd. Dollar prognostiziert [13].

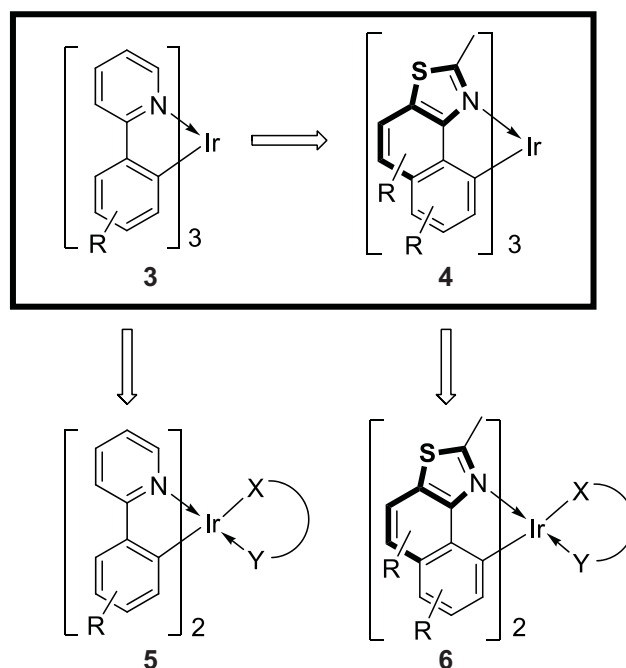
1.1 Motivation und Zielsetzung

Fortschritte bezüglich Farbreinheit, Effizienz und Lebensdauer einer OLED werden vor allem durch die Modifizierung der organischen Emitter- und Ladungstransportmaterialien sowie des Zusammenspiels dieser Komponenten im Device erreicht. Die Optimierung der Transportmaterialien durch molekulare Änderungen und die Synthese stabilerer Emittermaterialien mit für die Anwendung optimierten Eigenschaften ist Aufgabe von Syntheschemikern und Quantenphysikern. Die Verbesserung des Zusammenspiels der einzelnen Transport- und Emissionsschichten im Device obliegt dagegen Ingenieuren und Physikern, die ihrerseits zum Beispiel durch neue Verkapselungstechnologien die Lebensdauer einer OLED steigern können. So erfordert eine zielgerichtete Forschung das interdisziplinäre Arbeiten von Chemikern, Physikern und Ingenieurwissenschaften gleichermaßen, um die Entwicklung Organischer Leuchtdioden voran zu treiben.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im Bereich der Emittermaterialien. Dabei geht es grundsätzlich um drei Fragestellungen:

- (1) Wie kann die Emissionswellenlänge bestehender phosphoreszierender Iridium(III)-Komplexe durch Variation der Molekülstruktur beeinflusst werden?
- (2) Sind die Erkenntnisse aus (1) auf neuartige Ligandensysteme und daraus erhaltene Komplexe übertragbar?
- (3) Welche Auswirkungen haben die chemischen Modifikationen auf die Anwendbarkeit der Materialien in Organischen Leuchtdioden, insbesondere in Bezug auf die Effizienz?

Bezüglich der ersten Fragestellung werden anhand des literaturbekannten Emittermaterials Ir(ppy)₃ (2) die Möglichkeiten zur Veränderung des Emissionsspektrums geprüft (s. Schema 2). Dazu wird die Phenylgruppe des Liganden zum einen mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten funktionalisiert. Zum anderen wird die Abweichung durch den Übergang von sogenannten homoleptischen Komplexen mit drei identischen Liganden (s. 3 und 4, Schema 2) zu sogenannten heteroleptischen Komplexen mit zwei identischen Liganden und einem davon abweichenden, zweizähligen Liganden (s. 5 und 6, Schema 2) untersucht.



Schema 2 Modifizierung des substituierten Emittermaterials Ir(ppy)₃ **3** zum verbrückten, homoleptischen Heterofünfring-Komplex **4** sowie deren heteroleptische Pendant **5** und **6**.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden zwei grundlegende Veränderungen an der Molekülstruktur von **3** vorgenommen. Erstens werden die aromatischen Ringe des Liganden durch eine Überbrückung sterisch fixiert und zweitens wird die Pyridyl-Gruppe gegen eine Heterofünfring-Gruppe ausgetauscht, die das neuartige Heterofünfring-Ligandensystem des Komplexes **4** hervorbringt (s. Schema 2) [14]. An diesem System werden entsprechend der zweiten Fragestellung die Einflüsse von funktionalisierten Gruppen auf die Emissionseigenschaften erforscht.

Die dritte Fragestellung wird durch die Herstellung von OLEDs ausgewählter neuartiger Komplexe des Heterofünfring-Ligandensystems bearbeitet. Die Auswirkung der sterischen Fixierung des Komplexes **4** auf die Effizienz des Bauteils steht dabei im Mittelpunkt der Betrachtungen.

1.2 Gliederung

Die Arbeit ist unterteilt in einen chemisch-synthetischen und einen physikalisch-anwendungsbezogenen Teil. Nach einem einleitenden Grundlagenkapitel (Kapitel 2) umfasst der erste Teil zunächst die Synthese von aus dem Triplett-Zustand emittierenden Materialien (Kapitel 3) sowie deren Ligandvorstufen. Dabei werden sowohl sechsgliedrige Ir(ppy)₃-analoge Verbindungen (s. Schema 2, **3**) als auch fünfgliedrige Ligandstrukturen sowie deren homo- und heteroleptische Derivate hergestellt (s. Schema 2, **4** und **6**). Auf die Charakterisierung der verschiedenen isomeren Komplexe wird anhand von Kristallstrukturdaten und NMR-spektroskopischen Messergebnissen in Kapitel 4 eingegangen.

Der zweite Teil umfasst die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der synthetisierten Materialien. In Kapitel 5 werden cyclovoltammetrische Messungen vorgestellt und mit quantenchemischen Berechnungen der HOMO- und LUMO-Energieniveaus korreliert. Im Mittelpunkt der Betrachtungen von Kapitel 6 stehen die Absorptions- und Emissionseigenschaften der synthetisierten Materialien. Die Bestimmung von Kenndaten von OLEDs, deren Aufbau für die synthetisierten, neuartigen Heterofünfring-Komplexe optimiert wurde, bildet den anwendungsbezogenen Teil der Arbeit (Kapitel 7).

2 Grundlagen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Veränderungen des Emissionsspektrums von Iridium(III)-Komplexen in Hinblick auf die Anwendungen in Organischen Leuchtdioden (OLEDs). Grundlegende theoretische Aspekte von Elektronenübergängen werden in diesem Kapitel umrissen. Nach einer kurzen Einführung zum Aufbau von Molekülen aus quantenmechanischer Sicht werden die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Moleküle definiert. Das zentrale Thema „OLED“ wird in diesem Kapitel in Hinblick auf die Funktionsweise, den Aufbau und die Eigenschaften der Materialien behandelt.

2.1 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen

2.1.1 Die SCHRÖDINGER-Gleichung

Die Grundlage der Quantenmechanik bildet die SCHRÖDINGER-Gleichung (Gleichung (1)). Die Wellenfunktionen Ψ als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist eine Funktion der Koordinaten eines Teilchens, die alle Informationen über dessen Ort und seine Bewegung enthält [15].

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Der HAMILTON-Operator H (auch Energie-Operator genannt) wirkt auf die Wellenfunktion Ψ . E ist der Eigenwert der dazugehörigen (nun Eigenfunktion genannten) Wellenfunktion Ψ mit dem dazugehörigen HAMILTON-Operator [15,16]. In der in Gleichung (1) gezeigten,

als zeitunabhängig bezeichneten SCHRÖDINGER-Gleichung wird die Abhängigkeit des Teilchens von der Zeit vernachlässigt.

Eine weitere Vereinfachung der SCHRÖDINGER-Gleichung liegt in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung. Sie erlaubt die Trennung von Elektronen- und Kernbewegungen. Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung geht davon aus, dass sich die Elektronen aufgrund ihrer wesentlich geringeren Masse viel schneller bewegen als die Kerne. Die Kerne werden als ruhend betrachtet und die Energie des auf dieser Näherung beschriebenen Systems hängt nur von den Koordinaten der Elektronen ab [16].

Für einfache Systeme wie dem Wasserstoffatom lässt sich die SCHRÖDINGER-Gleichung lösen. Davon ausgehend können Fragestellungen wie die Gestalt der Orbitale, die Quantenzahlen und der Drehimpuls erklärt und veranschaulicht werden [15]. Auch für die Beschreibung weiterer einfacher Systeme ist die SCHRÖDINGER-Gleichung lösbar:

- das Teilchen im Kasten,
- das Teilchen im kugelsymmetrischen COULOMB-Potential am Beispiel des Wasserstoffatoms,
- die Potentialbarriere, die den Tunneleffekt beschreibt,
- das harmonische Potential (harmonischer Oszillator) und das MORSE-Potential.

Bezogen auf die Untersuchungen an OLEDs basieren beispielsweise Erklärungen zu Emissionseigenschaften und Ladungstransportphänomenen auf der SCHRÖDINGER-Gleichung.

2.1.2 Atom- und Molekülorbitale

Auf ein Atom angewendet beschreibt die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung Ψ die Atomorbitale, die durch drei Quantenzahlen n , l und m charakterisiert sind. Die Hauptquantenzahl n bestimmt das Energieniveau des Elektrons im betrachteten Atomorbital, der Betrag des Drehimpulses ist durch die Drehimpulsquantenzahl l gegeben und die Orientierung des Drehimpulses im Raum gibt die Bahndrehimpulsquantenzahl m an. Die das Atomorbital beschreibende Wellenfunktion Ψ ist nur vom Abstand r des Elektrons zum Kern abhängig [16,17]. Neben den drei Quantenzahlen n , l und m wird ein Elektron durch seine Spinquantenzahl m_s bestimmt, die dessen inneren Drehimpuls beschreibt [15].

Auf ein zweiatomiges Molekül übertragen, müssen die Wechselwirkungen der Atomorbitale untereinander berücksichtigt werden. Die Voraussetzung für eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen zur Bildung eines Moleküls ist die Überlappung ihrer Atomorbitale Ψ , die durch das Überlappungsintegral S_{ba} angegeben wird (Gleichung (2)).

$$S_{ba} = \int \Psi_b^* \Psi_a dV \quad (2)$$

S_{ba} beschreibt das Maß der gegenseitigen Durchdringung der beiden Wellenfunktionen Ψ_a und Ψ_b im Volumenelement dV und hängt vom Atomabstand r und der gegenseitigen Orientierung der beiden Atomorbitale ab [17,18].

Die Linearkombination von zwei Atomorbitalen ergibt zwei Molekülorbitale (MO), welche die Überlappungseigenschaften der Atomorbitale und die COULOMB-Anziehung der Elektronen berücksichtigen. Entsprechend der positiven bzw. negativen Überlappung ihrer Atomorbitale werden die Molekülorbitale als bindend bzw. antibindend bezeichnet [17]. Das bindende σ -MO wird energetisch um den Betrag der Bindungsenergie abgesenkt, während das antibindende σ^* -MO um denselben Energiebetrag angehoben wird (s. Abbildung 1). Die Besetzung mit Elektronen erfolgt immer zuerst in den energetisch tieferliegenden σ -MOs nach der HUNDSchen Regel. So wird das höchste besetzte Molekülorbital als HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital als LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Spricht man von einem Molekül im angeregten Zustand, so sind Elektronen aus bindenden, besetzten MOs heraus in energetisch höher liegende, antibindende MOs, die zuvor unbesetzt waren, angehoben worden [17].

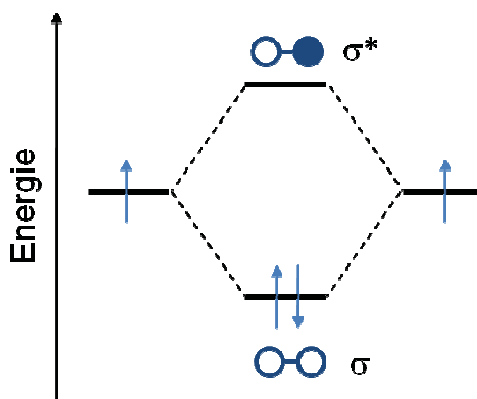


Abbildung 1 Molekülorbitalschema des Wasserstoffmoleküls H_2 .

Bei der Besetzung der MOs kann nach dem PAULI-Prinzip jede Verteilung der Elektronen eines Moleküls auf die möglichen, durch die Spindrehimpulsquantenzahl m_s beschriebenen Spinzustände jeweils nur einer bestimmten Konfiguration zugeordnet werden [18]. Unter Berücksichtigung der Spinfunktionen α und β der Elektronen entstehen durch Multiplikation mit dem Molekülorbital zwei Spinorbitale pro Molekülorbital. Die Orientierung der Spins kann gepaart oder parallel sein, wodurch sich der Gesamtspin S unterscheidet, aus dem nach Gleichung (3) die Multiplizität M des Zustands bestimmt wird [15,18].

$$M = 2S + 1 \quad (3)$$

Bei gepaarten Spins hebt sich der resultierende Gesamtspin S zu null auf [15]. Über die Multiplizität M wird diese Konfiguration als Singulett-Zustand beschrieben. Liegen die Spins parallel vor, so ist ihr resultierender Gesamtspin von null verschieden [15]. Bei einem Gesamtspin von $S=1$ ergeben sich nach Gleichung (3) drei mögliche Konfigurationen, die dem Triplett-Zustand entsprechen. Unterschiede in den Triplett-Konfigurationen eines Moleküls werden durch verschiedene COULOMB-Wechselwirkungen sowie abweichende räumliche Verteilungen der Elektronen hervorgerufen, die zu Differenzen in der Energie der Konfigurationen führen [15,19,20].

2.2 Beschreibung von Elektronenübergängen in Molekülen

In dieser Arbeit wird der Begriff Elektronenübergang auf die Aufnahme und Abgabe von Photonen mit daraus resultierender Anregung und Relaxation von Elektronen in Molekülen und Komplexen bezogen. Die physikalischen Grundlagen zur Beschreibung von Elektronenübergängen stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels.

2.2.1 Intensität von Elektronenübergängen

Die Voraussetzung für den Übergang eines Elektrons zwischen zwei Zuständen eines Atoms oder Moleküls infolge einer Absorption ist die Wechselwirkung des Lichtes mit dem sogenannten Übergangsmoment U_{ki} zwischen den durch die Wellenfunktion Ψ_i des Grundzustands und durch die Wellenfunktion Ψ_k des angeregten Zustands beschriebenen Zuständen i und k des Atoms oder Moleküls (Gleichung (4)) [18].

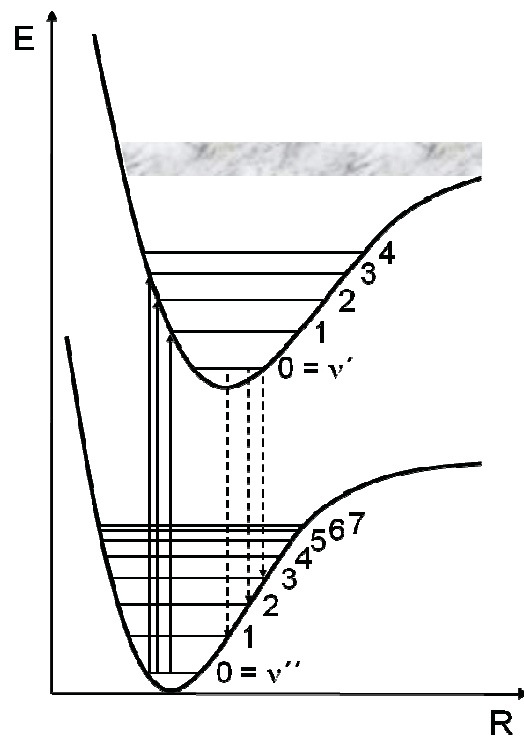
$$U_{ki} = \langle \Psi_k | U | \Psi_i \rangle \quad (4)$$

U ist ein Operator, der bei der Beschreibung von Elektronenübergängen dem elektrischen Dipolmoment entspricht. Da Dipolmomente Vektoreigenschaften besitzen, ist das Übergangsmoment U_{ki} richtungsabhängig [18]. Das elektrische Übergangsmoment U_{ki} beschreibt folglich die Intensität des Elektronenübergangs bei der Wechselwirkung mit Licht.

Zusätzlich zu den Elektronenübergängen sind sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand Schwingungszustände an den Übergängen beteiligt [18]. Im folgenden Kapitel werden die Faktoren, die der Verteilung der Intensität auf die einzelnen Schwingungszustände von Grundzustand und angeregten Zuständen zugrunde liegen, eingehender vorgestellt.

2.2.2 Das FRANCK-CONDON-Prinzip

Die Verteilung der gesamten Intensität des elektronischen Übergangs auf verschiedene vibronische Übergänge wird auf der Grundlage des FRANCK-CONDON-Prinzips beschrieben [21-23]. Der anschaulichen Beschreibung wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung zugrunde gelegt. Sie besagt, dass die Bewegung der Kerne im Vergleich zur Bewegung der Elektronen vernachlässigbar langsam ist (s. Abschnitt 2.1). Die Anregung der Elektronen erfolgt demnach viel schneller, als die Kerne der Richtungsänderung und somit der neuen Ladungsverteilung entsprechend der Geometrie des angeregten Zustands folgen können. Der wahrscheinlichste Übergang ist daher der, bei dem die Kernwellenfunktion des angeregten Zustands gegenüber der Kernwellenfunktion des Grundzustands die geringste Änderung erfährt (Schema 3) [18].



Schema 3 Darstellung der Absorptions- und Emissionsübergänge nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip: Die Abzisse spiegelt den Gleichgewichtsabstand R der Kerne wieder, die Ordinate gibt die Energie E an [24].

Nach Schema 3 sind sogenannte „vertikale Übergänge“ der Elektronen am wahrscheinlichsten. Breitbandige Elektronenspektren kommen demnach zustande, wenn sich

die Kernabstände R im Grundzustand und im angeregten Zustand unterscheiden. Die Absorption findet dann aus dem Schwingungsgrundzustand ($v'' = 0$) des elektronischen Grundzustands in die entsprechend höher liegenden Schwingungszustände (Bsp. $v' = 3$) des elektronisch angeregten Zustands statt. Das Absorptionsspektrum wird dadurch breitbandiger. Bei der Emission herrschen ähnliche Verhältnisse vor: Aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands ($v' = 0$) findet ein vertikaler Übergang in einen der Schwingungszustände des Grundzustands statt (Bsp. $v'' = 1$).

Werden dagegen schmalbandige Elektronenspektren erhalten, so ist die Geometrieänderung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand gering. Anhand der Breite der Elektronenspektren, die als Halbwertsbreite (*engl. full width at half maximum*, FWHM) angegeben wird, ist somit eine Angabe zur Geometrieänderung der am Elektronenübergang beteiligten Zustände möglich.

Das FRANCK-CONDON-Prinzip erklärt folglich das Zusammenspiel zwischen elektronischen Übergängen und Schwingungsübergängen als Folge der verminderten Bewegung der Kerne. Zur quantitativen Beschreibung des Elektronenübergangs müssen die an diesem Übergang beteiligten Übergangsdipolmomente U des elektronischen Übergangs und des Schwingungsübergangs nach Gleichung (4) berücksichtigt werden. Die zweite Komponente zur Darstellung eines Schwingungsübergangs ist das Überlappungsintegral $S_{v'v}$ (Gleichung (2)) als Maß für die gegenseitige Wechselwirkung der an dem Schwingungsübergang beteiligten Wellenfunktionen Ψ_v und $\Psi_{v'}$ unter Berücksichtigung des Kernabstands R (Gleichung (5)) [15,18]:

$$S_{v'v} = \int \Psi_{v'}^*(R) \Psi_v(R) dV \quad (5)$$

Es kann als Maß für die Ähnlichkeit der Kernanordnung der beiden an dem Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem elektronischen angeregten Zustand beteiligten Schwingungswellenfunktionen betrachtet werden.

Die Intensität des Übergangs nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip wird durch das Quadrat der Übergangsmomente bestimmt. Die Intensität ist daher auch proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals $S_{v'v}$ der am Übergang vom Schwingungsniveau v des elektronischen Grundzustands in das Niveau v' des angeregten elektronischen Zustands beteiligten Wellenfunktionen, das als FRANCK-CONDON-Faktor bezeichnet wird [15,18].

2.2.3 Auswahlregeln

Auskunft darüber, ob ein Übergang zwischen zwei Zuständen möglich ist, geben die sogenannten Auswahlregeln. Danach werden in Abhängigkeit des Übergangsmoments U_{ki} Elektronenübergänge als „erlaubt“ oder „verboten“ definiert. „Erlaubte“ Übergänge haben ein von Null verschiedenes Übergangsmoment U_{ki} . Bei einem Übergangsmoment von Null dagegen ist der Übergang „verboten“. Allerdings kann das „Verbot“ aufgrund von Störungen gelockert werden, so dass es nur innerhalb der Grenzen der aufgestellten Näherungen greift [18].

Zur Beschreibung der Elektronenspektren der synthetisierten Komplexe werden drei Auswahlregeln benötigt, die

- (1) auf dem Spin,
- (2) der Symmetrie der Orbitale und
- (3) der lokalen Symmetrie in Abhängigkeit der Überlappung der Orbitale beruhen.

Bezüglich der drei Auswahlregeln bewirken die nachstehenden Ausnahmen eine Lockerung des Übergangsverbots:

- (1) durch den *Spin* in Abhängigkeit der Größe der Spin-Bahn-Kopplung,
- (2) durch die *Symmetrie*, die durch die vibronische Kopplung, die auch unter dem Begriff Herzberg-Teller-Effekt bekannt ist, gelockert wird, und
- (3) durch die *lokale Symmetrie und Überlappung*, deren bekanntestes Beispiel die Charge-Transfer-Übergänge sind.

Spin-Auswahlregel

Nach der Spin-Auswahlregel sind nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität M erlaubt (bzgl. M vgl. Kapitel 2.1.2, S. 14) [17]. Diese Einschränkung basiert auf dem Drehimpulserhaltungssatz. Der Gesamtdrehimpuls \vec{j} jedes Teilchens (hier eines Elektrons) ist definiert als Vektorsumme \vec{j} aus dem Bahndrehimpuls \vec{l} (mit der Quantenzahl l) und dem Eigendrehimpuls oder Spin \vec{s} (mit der Quantenzahl m_s) nach Gleichung (6) [25].

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (6)$$

Da sich der Gesamtdrehimpuls \vec{j} bei einem Elektronenübergang zur Erhaltung der Multiplizität M nicht ändern darf, der Bahndrehimpuls \vec{l} sich aber um $\Delta l = \pm 1$ ändert, muss sich der Spindrehimpuls \vec{s} um den gleichen Betrag ändern. Da allerdings für die Werte von \vec{s} nur $m_s = \pm \frac{1}{2}$ möglich ist, bleibt ihr Gesamtwert mit $|\vec{s}| = \vec{s}$ unverändert [15,25].

Die Spin-Bahn-Kopplung (*engl. spin-orbit-coupling*, SOC) beschreibt die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Spindrehimpuls eines Elektrons \vec{s} und seinem Bahndrehimpuls \vec{l} . Sie entspricht der Feinstrukturaufspaltung der Energie, die durch den Energieoperator H_{SO} beschrieben wird (Gleichung (7)) [18,26].

$$H_{SO} \propto \frac{Z^4}{n^3} \quad (7)$$

Demnach steigt H_{SO} proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z an, wohingegen das Reziproke der dritten Potenz der Quantenzahl n in die Berechnung einfließt [26]. Dies zeigt die Abhängigkeit der SOC von Atomen höherer Ordnungszahl (= größerer Kernladungszahl Z), der auch als Schweratomeffekt bezeichnet wird [18]. Bei Molekülen mit Atomen kleiner Kernladungszahl Z ist die Spin-Auswahlregel dagegen streng gültig [15].

Liegt eine starke Spin-Bahn-Kopplung wie im Falle von Übergangsmetallkomplexen vor, wird die strikte Trennung zwischen den Multiplizitäten M gelockert. Es können sogenannte Singulett-Triplett-Interkombinationen (*engl. intersystem crossing*, ISC) auftreten, die eine Besetzung von Zuständen anderer Multiplizitäten M erlauben. Auf die Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung und die Bedeutung in Zusammenhang mit der Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen als Emittiermaterialien für elektrolumineszente Anwendungen wird in Kapitel 2.3.2 (S. 25) und Kapitel 2.4.1 (S. 28) eingegangen.

Symmetrie-Auswahlregel

Allgemein betrachtet fordert die Symmetrie-Auswahlregel, dass ein Übergang nur dann symmetrie-„erlaubt“ ist, wenn für das elektrische Übergangsdipolmoment U_{ki} Gleichung (8) gilt [17].

$$U_{ki} = \int \Psi_k \vec{r} \Psi_i dV \neq 0 \quad (8)$$

Dabei definiert \vec{r} den Ortsvektor des Übergangsdipolmomentoperators U , in den die Größe des Dipolmoments μ einfließt. Die Symmetrie des Ausgangszustands der Wellenfunktion Ψ_i wird demnach durch das Übergangsdipolmoment in die Symmetrie des Endzustands Ψ_k überführt [27,28].

Ein spezieller Fall der Symmetrierauswahlregel ist die LAPORTE-Regel, die besagt, dass Dipolübergänge in Molekülen mit Inversionszentrum nur dann erlaubt sind, wenn sich die Parität von Anfangs- und Endzustand unterscheidet [17]. Als Parität wird dabei die Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktionen der Spiegelung an einem Inversionszentrum nach Gleichung (9) definiert:

$$\Psi(\vec{r}) = -\Psi(\vec{r}) \quad (9)$$

Bei der Beteiligung von Schwingungen des Ausgangszustands und / oder des Endzustands am Übergang, wie dies bereits bei der Beschreibung des FRANCK-CONDON-Faktors in Kapitel 2.2.2 (S. 18) gezeigt wurde, muss das elektronische Übergangsmoment U durch das vibronische Übergangsmoment $U(\nu)$ ergänzt werden, wobei $\Psi(\nu)$ eine vibronische Wellenfunktion darstellt (Gleichung (10)) [28].

$$U(\nu) = \int \Psi_k(\nu) \vec{r} \Psi_i(\nu) dV \quad (10)$$

Die Auswahlregel der elektronischen Übergänge nach der LAPORTE-Regel können nun auf die vibronischen Übergänge angewendet werden.

Eine Ausnahme von der Symmetrie-Auswahlregel basiert auf den Kernbewegungen. Ist die BORN-OPPENHEIMER-Näherung nicht mehr gültig, kommt es zu einer Elektronen-Schwingungs-Kopplung, die auch als vibronische Kopplung (HERZBERG-TELLER) bezeichnet wird. Aufgrund der auftretenden Verzerrung der Symmetrie werden „reine“ Zustände vermischt. Übergänge zwischen verschiedenen Paritäten werden dadurch erlaubt. Beobachtet werden diese Schwingungs-Kopplungen vor allem bei „d-d-Übergängen“ von Übergangsmetallen, zwischen denen ein Übergang aufgrund gleicher Symmetrie des Ausgangs- und Endzustands der d-Orbitalen eigentlich verboten ist [17].

Lokale Symmetrie und Überlappung

Die Auswahlregel der lokalen Symmetrie und Überlappung besagt, dass das Übergangsmoment gleich null wird, wenn sich die an diesem Übergangsmoment beteiligten Molekülorbitale nicht überlappen, deren Produkt gleich null ist. Bei Elektronenübergängen, die von einem (Teil-)System auf ein anderes erfolgen, ist das Übergangsmoment von null verschieden. Diese Elektronenübergänge werden als Donor-Akzeptor-Übergänge (*engl. charge-transfer*, CT) bezeichnet und stellen die Lockerung der Auswahlregel dar. Am Beispiel der oktaedrischen, aus Zentralatom und drei zweizähligen Liganden bestehenden Metallkomplexe sollen die unterschiedlichen Wege des Ladungsübergangs veranschaulicht werden (s. Abbildung 2) [18].

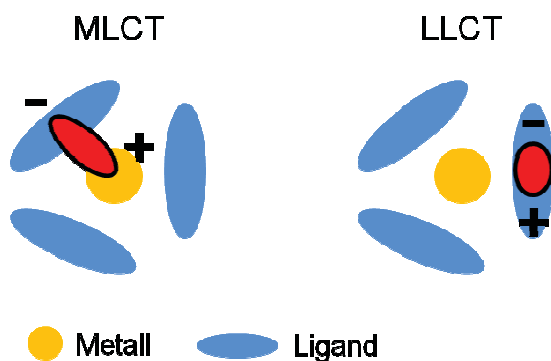


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Ladungsübertragungsprozesse in Metallkomplexen [18,29].

Der Übergang des Elektrons von einem besetzten Orbital mit vorwiegend Metallcharakter auf ein unbesetztes Orbital mit vorwiegend Ligandcharakter wird als MLCT-Übergang bezeichnet (*engl. metal-ligand-charge-transfer*). Ein Liganden-lokalisierter Elektronenübergang ($\pi - \pi^*$ -Übergang) ist als LLCT-Übergang (*engl. ligand-ligand-charge-transfer*) definiert [30].

Die Auswahlregel der „lokalen Symmetrie und Überlappung“ ist im Gegensatz zur Spin- und Symmetrierauswahlregel nicht streng gültig. Die Lockerung in Form von CT-Übergängen kann experimentell anhand breiter Elektronenbanden beobachtet werden [18].

2.3 Das Phänomen Licht

Licht ist eine elektromagnetische Welle, die nach der klassischen Physik durch den elektrischen Feldvektor $E(x)$ und den magnetischen Feldvektor $B(x)$ definiert ist, die senkrecht aufeinander stehen [18]. In der Quantenchemie wird das Licht in Form einzelner Lichtquanten, sogenannten Photonen betrachtet, wobei diese Lichtquanten als Energiepakete der Energie $E = h \cdot \nu$ beschrieben werden, die über die Frequenz ν mit der Wellenlänge λ und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wie folgt in Beziehung zueinander stehen (Gleichung (11)) [31].

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (11)$$

Abhängig vom Prozess seiner Entstehung kann Licht bezüglich seiner Wellenlänge sehr inhomogen sein, d.h. es kann Lichtquanten unterschiedlicher Energie enthalten. Sein Spektrum weist daher ein Maximum mit einer gewissen Halbwertsbreite FWHM auf [31].

Voraussetzung für die Absorption von Licht durch ein Molekül ist die Übereinstimmung der Energie des Lichtes mit der Energiedifferenz zweier Zustände im Molekül. Aus quantenchemischer Sicht tritt das Licht mit dem Übergangsmoment U_{ki} der Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_k des Moleküls in Wechselwirkung [18].

2.3.1 Absorption, Transmission, Reflexion

Beim Durchgang elektromagnetischer Strahlung durch ein Medium wird ein Teil der Strahlung an den Grenzungsflächen reflektiert, ein Teil im Innern des Mediums absorbiert und ein Teil hindurch gelassen [32]. Als sogenannte Absorption A ist dabei die Intensitätsverringering des Lichts beim Durchtritt durch ein Medium definiert. Sie beruht auf der teilweisen Aufnahme von einfallender elektromagnetischer Strahlung und der Anhebung der Elektronen in elektronisch angeregte Zustände der Moleküle des Mediums. Durch Abstrahlung von Wärme oder Emission von Licht gehen die Elektronen in den angeregten Zuständen wieder in den Grundzustand über.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Lichtintensität I beim Durchtritt durch ein absorbierendes Medium und der Länge d sowie der Konzentration c einer hochverdünnten Probe in Lösung her (Gleichung (12)) [15]:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (12)$$

Der molare dekadische Absorptionskoeffizient ε ist eine substanzspezifische Größe.

Die Transmission T ist definiert als der Anteil I des einfallenden Lichts I_0 , der von der Probe hindurchgelassen wird (Gleichung (13)) [31].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (13)$$

Desweiteren treten Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zum Medium auf, die nach dem Reflexions- und dem Brechungsgesetz beschrieben werden können. Das Reflexionsgesetz besagt, dass der Einfallswinkel eines Lichtstrahls auf eine Grenzfläche gleich seinem Ausfallwinkel ist. Neben Reflexion wird ein Teil des Lichtstrahls an der Grenzfläche zum absorbierenden Medium hin gebrochen [31].

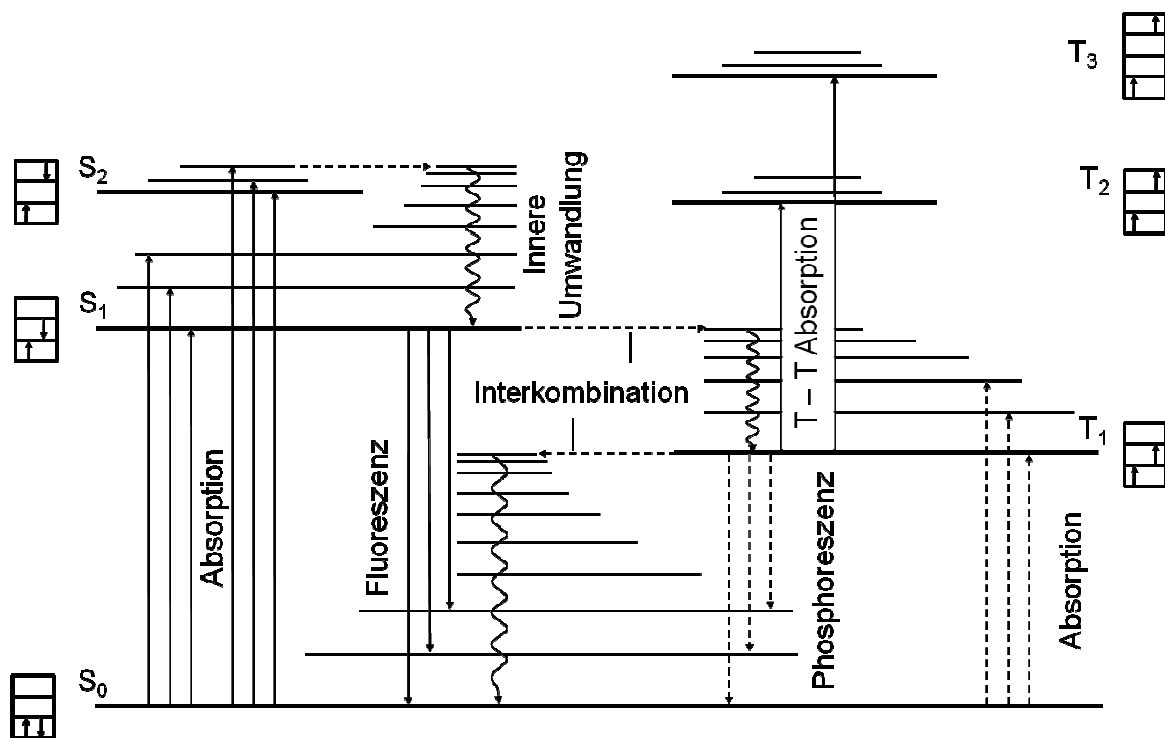
2.3.2 Das JABLONSKI-Diagramm

Alle in einem Molekül als Folge der Lichtabsorption ablaufenden monomolekularen Prozesse können in einem JABLONSKI-Diagramm dargestellt werden (s. Schema 4, S. 26) [18].

Die *Absorption* findet aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S_0 ¹⁾ in einen angeregten Schwingungszustand der angeregten elektronischen Zustände S_1 oder S_2 gleicher Multiplizität M entsprechend der Spin-Auswahlregel statt. Nach FRANCK-CONDON (vgl. Kapitel 2.2.2, S. 18) werden dabei vor allem höher liegende Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands S_1 besetzt. Die *innere Umwandlung* (engl. *internal conversion*, IC) in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands S_1 erfolgt strahlungslos. Diese strahlungslosen Umwandlungen sind

¹ Dieser Zustand entspricht dem HOMO.

sehr schnell. Daher werden sowohl die Lebensdauern der höheren Zustände als auch die Quantenausbeuten der Emission aus höheren Zuständen als sehr klein angesehen. Diese Vorgänge führen zur Regel von KASHA, nach der intensive Emissionen grundsätzlich aus dem tiefsten angeregten Zustand, also dem S_1 -Zustand stattfinden [18]. Demnach erfolgt der Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands S_1 in angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands S_0 unter Aussendung von Lichtenergie, die als *Fluoreszenz* bezeichnet wird.



Schema 4 JABLONSKI-Diagramm zur Beschreibung der wichtigsten strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse in Singulett- und Triplett-Systemen; die Anordnung der Spins zueinander ist ebenfalls gezeigt [24].

Als Folge der Emission aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands in einen angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands ist eine bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums im Vergleich zum Absorptionsspektrum zu beobachten. Die Wellenlängendifferenz der intensivsten Banden im Absorptions- und Emissionsspektrum wird als STOKES-Shift bezeichnet und ist charakteristisch für das individuelle Molekül [31].

Die Besetzung der Triplett-Zustände ist nach der Spin-Auswahlregel „verboten“. Allerdings wurde in Kapitel 2.2.3 gezeigt, dass bei ausgeprägter Spin-Bahn-Kopplung eine Lockerung dieser Auswahlregel eintritt. Die strahlungslose Spinumkehr zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizitäten M wird als *Interkombination* (ISC) bezeichnet [18]. Als *Phosphoreszenz* ist die Lichtemission aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Triplett-Zustands T_1 ²⁾ in angeregte Schwingungszustände des Grundzustands S_0 definiert.

Ein bedeutender Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz besteht in der Anzahl der möglichen Konfigurationen, aus denen sie erfolgen können und die sich aus der Multiplizität M ergeben. Die Fluoreszenz kann lediglich aus einer Singulett-Konfiguration erfolgen. Dem gegenüber stehen bei der Phosphoreszenz drei Triplett-Konfigurationen zur Verfügung. Der Einfluss dieser Tatsache auf die erreichbaren maximalen Effizienzen von OLEDs geht einher mit der bereits in Kapitel 2.2.3 (S. 20) angedeuteten Entwicklung phosphoreszenter Emittmaterialien. Im folgenden Kapitel werden diese Zusammenhänge näher erläutert.

² Dieser Zustand entspricht bei Triplett-Emittern dem LUMO.

2.4 Parameter der Emission

Wichtige Merkmale zur Beschreibung der Emission eines Moleküls sind das Emissionsmaximum bzw. die Emissionsmaxima λ bzw. λ_{\max} ³⁾, die Halbwertsbreite FWHM (vgl. Kapitel 2.2.2, S. 18), die CIE-Koordinaten, die Quantenausbeute Φ und die Abklingzeit τ . Besondere Abhängigkeiten aufgrund der Art des Lumineszenzvorgangs (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) bestehen dabei zwischen Quantenausbeuten und Abklingzeiten. Aus quantenmechanischer Sicht unterscheiden sich Fluoreszenz und Phosphoreszenz durch ihre Multiplizitäten M . Eine experimentelle Betrachtung zeigt zudem gravierende Unterschiede in der Lebensdauer des angeregten Zustands T_1 und S_1 , der über die Abklingzeit τ gemessen wird. In diesem Kapitel werden die Zusammenhänge zwischen Abklingzeiten und Quantenausbeuten unter Einbeziehung nicht-strahlender Konkurrenzprozesse vorgestellt. Eine strikte Unterteilung in abgeschlossene Kapitel ist dabei nahezu unmöglich. Die Abschnitte sollen dem Leser lediglich als Orientierungshilfe dienen.

2.4.1 Quantenausbeute

Die Quantenausbeute der Photolumineszenz Φ_{PL} , d.h. der Emission, der eine Anregung durch Absorption von Licht vorausgegangen ist, ist definiert als Quotient aus der Zahl der emittierten Quanten n_{E} zur Zahl der absorbierten Quanten n_{A} (Gleichung (14)) [33]:

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{n_{\text{E}}}{n_{\text{A}}} \quad (14)$$

Bei einer Quantenausbeute von eins (= 100 %) werden alle absorbierten Quanten in emittierende Quanten durch innere Umwandlung (IC) oder Interkombinationsübergänge (ISC) umgewandelt (vgl. JABLONSKI-Diagramm, Kapitel 2.3.2, S. 25). Finden strahlungslose Konkurrenzprozesse statt, so führt dies zu einer Reduzierung der Quantenausbeute. Auf die Konkurrenzprozesse wird später in diesem Kapitel ausführlicher eingegangen.

³ Unabhängig von der Intensität des Elektronenüberganges ist λ_{\max} definiert als die längst wellige Emissionswellenlänge. Sie ist bei Vorhandensein mehrerer Emissionsmaxima von der intensivsten Wellenlänge λ zu unterscheiden.

Die Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz wurde anhand der Multiplizität M der Zustände geführt, aus denen das Elektron in den Grundzustand übergeht (vgl. JABLONSKI-Diagramm, Kapitel 2.3.2, S. 25). Demnach sind bei einer Emission unter Beteiligung der ersten angeregten Singulett-Konfiguration und der drei Triplett-Konfigurationen viermal so viele Konfigurationen beteiligt als bei einer alleinigen Emission aus dem Singulett-Zustand mit nur einer Konfiguration. Entsprechend verhalten sich die zu erwartenden maximalen Quantenausbeute von 25 % bzw. 100 %. Dies ist die Erklärung dafür, dass für die Entwicklung von Emittiermaterialien in OLEDs die Verwendung phosphoreszenter Übergangsmetallkomplexe derzeit vorangetrieben wird.

Zur Begründung dieser Unterschiede in den Quantenausbeuten müssen alle am Elektronenübergang beteiligten Vorgänge und Parameter betrachtet werden. Ausgehend von der Definition der Elektronenübergänge in Kapitel 2.2.1 (S. 17) ist deren Intensität abhängig vom Übergangsmoment U_{ki} (vgl. Gleichung (4), S. 17) und dem Überlappungsintegral S_{ki} (vgl. Gleichung (2), S. 15). In Abbildung 3 sind die folgenden Überlegungen schematisch gezeigt.

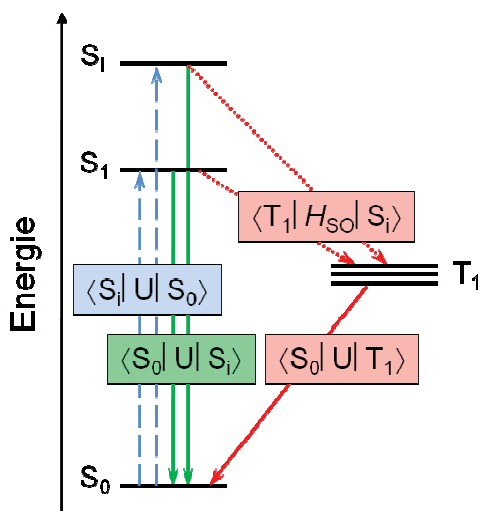


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Elektronenübergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen und die zugehörigen Übergangsmomente [34].

Die grundlegende Voraussetzung der Emission ist die vorherige Absorption von Energie, d.h. der Elektronenübergang aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand gleicher Multiplizität. In Form des Übergangsmoments wird die Absorption in

Abhängigkeit des Dipolmoments ausgedrückt als $U_{S_i S_0} = \langle S_i | U | S_0 \rangle$. Die Fluoreszenz als direkte Umkehr der Absorption unter Berücksichtigung der KASHA-Regel (vgl. 2.3.2, S. 25) wird durch das Übergangsmoment $U_{S_0 S_i} = \langle S_0 | U | S_i \rangle$ beschrieben.

Nach der Spin-Auswahlregel sind Elektronenübergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizitäten M „verboten“ (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20ff), d.h. die als Phosphoreszenz bezeichnete Emission aus dem T_1 in den S_0 -Zustand unter Spinumkehr hat ein geringes Übergangsmoment $U_{S_0 T_1} = \langle S_0 | U | T_1 \rangle$. Als Voraussetzung der Emission aus dem T_1 -Zustand muss dieser zunächst mit Elektronen besetzt werden, woraus die direkte Proportionalität zum Übergangsmoment der Absorption $U_{S_i S_0} = \langle S_i | U | S_0 \rangle$ hervorgeht (Gleichung (15)) [34,35]:

$$\langle S_0 | U | T_1 \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{\langle S_i | H_{SO} | T_1 \rangle}{E_{T_1} - E_{S_i}} \langle S_i | U | S_0 \rangle \quad (15)$$

Die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs aus einem besetzten S_i -Zustand in den unbesetzten T_1 -Zustand ist demnach abhängig von der Spin-Bahn-Kopplung H_{SO} , die im Term als Übergangsmoment $U_{T_1 S_i} = \langle S_i | H_{SO} | T_1 \rangle$ auftaucht. Nach Gleichung (7) (S. 21) ist H_{SO} proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z . Ist die Größe der Spin-Bahn-Kopplung gering, spiegelt sich das in einer minimalen Besetzungswahrscheinlichkeit des T_1 -Zustands wieder. Die Emission erfolgt ausschließlich aus Singulett-Zuständen. Die Verwendung von Metallkomplexen „weicht“ die Spin-Auswahlregel auf und „erlaubt“ Interkombinationsvorgänge zwischen S_i und T_1 .

Zusätzlich zur Spin-Bahn-Kopplung fließt der energetische Abstand ΔE der betrachteten Energieniveaus T_1 und S_i in diesen Term ein. Die Besetzung des T_1 -Zustands wird demnach von der Überlappung der beteiligten Orbitale beeinflusst: Je geringer das Überlappungsintegral $S_{S_i T_1} = \int \psi_{S_i}^* \psi_{T_1} dV$ ist, desto „verbotener“ ist die Besetzung von T_1 .

Im Idealfall gehen Elektronen aus allen drei Triplett-Konfigurationen des Triplett-Zustands T_1 und dem angeregten Singulett-Zustand S_1 unter Abgabe von Photonen in den Grundzustand S_0 über. Die Quantenausbeute wird auf 100 % maximiert. Liegt keine Spin-Bahn-Kopplung vor, können maximal 25 % der theoretisch zur Verfügung stehenden Zustände besetzt werden, was die Quantenausbeute einschränkt.

2.4.2 Abklingzeit

Die Abklingzeit τ ist definiert als die mittlere strahlende Lebensdauer des angeregten Zustands, nach der noch $1/e \approx 37\%$ der Moleküle im angeregten Zustand vorhanden sind (s. Abbildung 4).

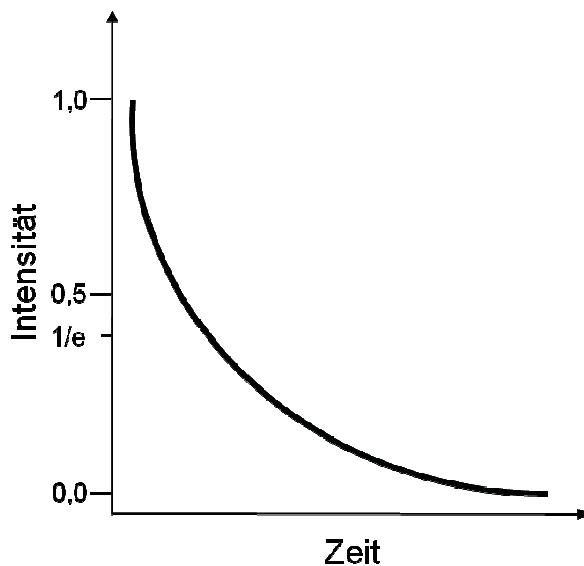


Abbildung 4 Abklingkurve erster Ordnung.

Bestimmt wird τ aus der exponentiell abfallenden Abklingkurve über die Intensität I und die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung k_0 , die zur Abklingzeit τ umgekehrt proportional ist (Gleichung (16) und (17)) [18,31]

$$I = I_0 e^{-k_0 t} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{1}{k_0} \quad (17)$$

Unterschieden werden muss die Abklingzeit τ von der Halbwertszeit $t_{1/2}$, nach der die Hälfte aller Moleküle zerfallen sind [31]. Beide Größen stehen nach Gleichung (18) zueinander in Beziehung [31]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \tau \cdot \ln 2 = \tau \cdot 0.693 \quad (18)$$

Nach FINKENZELLER et al. wird die Abklingzeit τ allgemein durch die Zahl „verbotener“ Übergänge beeinflusst [36,37]. Diese Aussage wirft die Frage auf, wie diese „verbotenen“ Übergänge minimiert werden können.

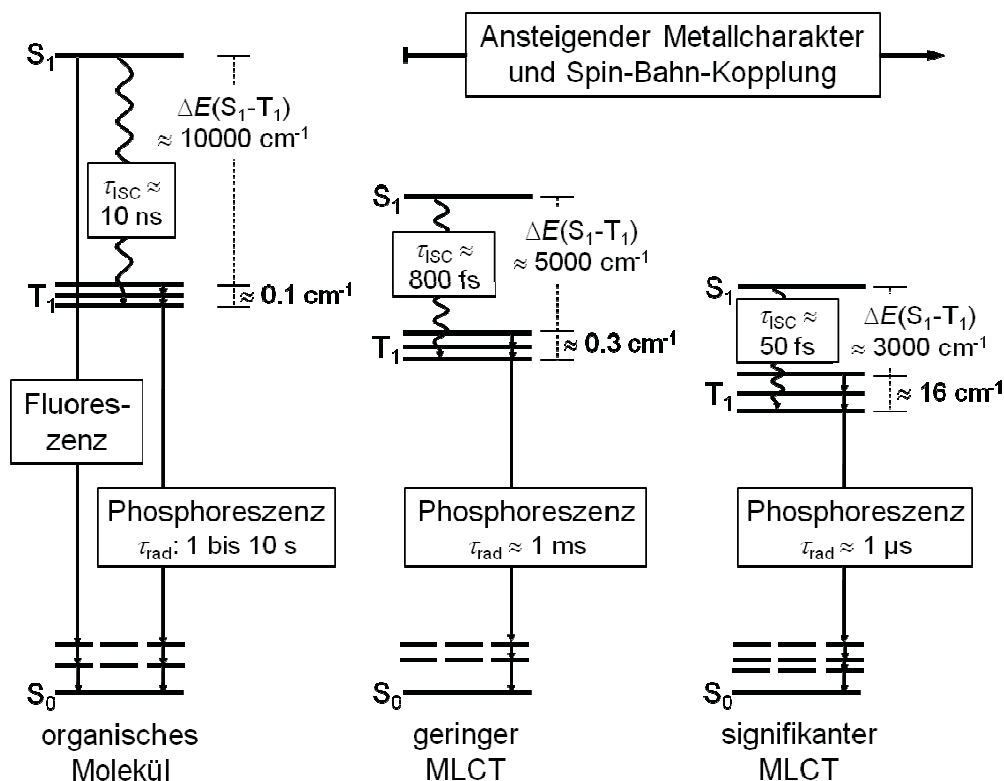


Abbildung 5 Relative Lage und Aufspaltung der Singulett- und Triplet-Zustände organischer Moleküle und Übergangsmetallkomplexe in Abhängigkeit vom Zentralatom und dem Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung [37].

Bei Betrachtung von „rein“ organischen Molekülen (s. Abbildung 5 links) ist infolge geringer Kernladungszahlen Z die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar klein. Die Wahrscheinlichkeit einer Interkombination (ISC) ist minimal, die für den Elektronenübergang benötigte Zeit liegt im Nanosekundenbereich. Zudem beträgt die mittlere Lebensdauer τ der T_1 -Zustände in organischen Molekülen mehr als eine Sekunde. In dieser Zeit werden die angeregten T_1 -Zustände strahlungslos deaktiviert, woraus die Limitierung der maximalen Quantenausbeute von 25 % resultiert [35,37].

Bei Komplexen mit Zentralatomen der dritten und vierten Periode, die vergleichsweise kleine Kernladungszahlen Z enthalten (s. Abbildung 5 mitte), findet eine schwache Spin-Bahn-Kopplung statt. Der Elektronenübergang vom Singulett- auf den Triplett-Zustand wird „erlaubt“, d.h. die Wahrscheinlichkeit von Elektronenübergängen von S_1 auf T_1 steigt. Zusätzlich wird der energetische Abstand zwischen S_1 und T_1 halbiert. Ebenso nimmt die Geschwindigkeit der Interkombination der Ladungsträger von S_1 auf T_1 um vier Größenordnungen zu und auch die Lebensdauer der Triplett-Zustände T_1 sinkt vom Sekunden- in den Millisekundenbereich. Zudem wird die Auswahlregel der lokalen Symmetrie gelockert, da ein erhöhter Anteil von LLCT-Übergängen und ein kleiner Anteil an MLCT-Übergängen beobachtet wird [35,37].

Eine weitere Erhöhung der Kernladungszahl Z des Zentralatoms durch Verwendung von Metallen der fünften Periode führt zu einer ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung, die in einer weiteren Verringerung des energetischen Abstands zwischen S_1 und T_1 resultiert (s. Abbildung 5 rechts). Vormalig „verbotene“ Interkombinationsübergänge werden „erlaubt“, d.h. die Wahrscheinlichkeit eines ISC ist sehr hoch. Das drückt sich vor allem in einem Anstieg der Geschwindigkeiten aus: Interkombinationen finden im zweistelligen Femtosekundenbereich statt, so dass der Triplett-Zustand mit hoher Häufigkeit besetzt wird. Die mittlere Lebensdauer τ des angeregten Triplett-Zustands liegt im Mikrosekundenbereich. Zusätzlich gewinnen MLCT-Übergänge an Bedeutung. Die Zunahme der Anzahl von MLCT-Übergängen bei Zentralatomen der fünften Periode im Vergleich zur Anzahl bei Verwendung von Metallen der dritten und vierten Periode geht einher mit der Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung. Die Aussendung von Photonen findet aus den drei T_1 -Konfigurationen unter Beteiligung der S_1 -Konfiguration statt, die maximale Quantenausbeute von 100 % kann somit erreicht werden [35,37].

2.4.3 Nicht-Strahlende Konkurrenzprozesse

Die Lebensdauer τ des angeregten Zustands T_1 ist der Summe der Geschwindigkeitskonstanten k des strahlenden Elektronenübergangs k_r und des nicht-strahlenden Elektronenübergangs k_{nr} umgekehrt proportional (Gleichung (19)) [18,31,33,35,38]:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (19)$$

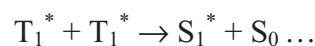
Eine Verknüpfung dieser kinetischen Größen k zur Quantenausbeute Φ_{PL} ist durch Gleichung (20) gegeben [18,31,33,35,38]:

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} \quad (20)$$

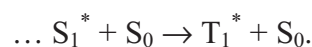
Die auch als Strahlungskonstante bezeichnete Geschwindigkeitskonstante k_r wird über die Beziehung zur Quantenausbeute durch Größen der Spin-Bahn-Kopplung und der Übergangsdipolmomente zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen beeinflusst [18,35]. Die Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Prozesses k_{nr} hängt von der Energielücke zwischen strahlendem Triplettzustand und dem elektronischen Grundzustand sowie der Zahl deaktivierender Schwingungsübergänge ab [35].

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von strahlungslosen Übergängen in Relation zur Energielücke zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen k und i wird durch das Energielücken-Gesetz (*engl. energy gap law*) beschrieben. Es besagt, dass mit wachsender Energielücke ΔE die Geschwindigkeitskonstante k zunimmt. Gleichzeitig nimmt aber das Überlappungsintegral S_{ki} ab, so dass die Emissionsenergie bei größer werdender Energielücke abnimmt [18]. Im Gegensatz zur Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Prozesses k_{nr} ist der strahlende Übergang k_r nicht von der Energielücke anhängig [39]. Das Energielücken-Gesetz kann zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen Quantenausbeute und Abklingzeit genutzt werden.

Ein Beispiel deaktivierender Schwingungsübergänge ist die Triplett-Triplett-Annihilation, bei der zwei Moleküle im angeregten Triplett-Zustand miteinander wechselwirken. Sie bilden ein Molekül im angeregten Singulett-Zustand und eines im Grundzustand:



Das Molekül des angeregten Singulett-Zustands geht anschließend wieder in den angeregten Triplett-Zustand über, so dass in der Gesamtbetrachtung ein angeregtes Triplett-Molekül für die Emission verloren, die Quantenausbeute sinkt.



Die T-T-Annihilation ist ein Quenching-Prozess 2.Ordnung, der größer wird, wenn die Zahl der gebildeten Triplett-Niveaus ansteigt. Dies geschieht beispielsweise bei

ansteigender Stromdichte in einer OLED. Um die T-T-Annihilation zu umgehen, wird versucht, die Emissionsrate durch Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten k_r (Gleichung (20)) zu verkleinern, so dass sich gar keine angeregten Triplet-Zustände „sehen“ und wechselwirken können [35,40].

2.4.4 Anregungsprozesse von Elektronen

Bevor ein Elektron aus dem angeregten Singulett- oder Triplet-Zustand in den Grundzustand unter Aussendung von Licht übergehen kann, muss dieses Elektron zunächst einmal in diesen angeregten Zustand gelangen. In den vorangegangenen Kapiteln wurde dies stets durch die Aufnahme von Photonen durch Absorption beschrieben. Eine andere Möglichkeit der Anregung von Ladungsträger in angeregte Zustände ist die Aufnahme von Energie aus einem zugeführten elektrischen Strom i . Die im elektrischen Feld qU erzeugten Elektronen und Löcher wandern aufeinander zu und bilden im Idealfall durch Rekombination ein Exciton⁴, das dem Elektron im angeregten Zustand entspricht. Die Emission wird als Elektrolumineszenz bezeichnet und bildet die Grundlage der Emission von OLEDs.

⁴ Das Exciton ist als geladenes Elektron-Loch-Paar definiert.

2.5 OLEDs – Aufbau, Funktionsweise und Materialeigenschaften

Dieser Abschnitt beleuchtet OLEDs vornehmlich aus chemischer Sicht. Anhand des Aufbaus einer OLED werden die Anforderungen an die einzelnen, meist organischen Materialien, die in einer OLED Verwendung finden, kurz erläutert. Die zur Charakterisierung und Bewertung von OLEDs herangezogenen physikalisch-technischen Grundlagen wie Zusammenhänge der Stromdichte-Spannungs- und Effizienz-Leuchtdichte-Kennlinien werden gemeinsam mit der Beschreibung hergestellter Bauteile in Kapitel 7 (S. 245) eingeführt.

2.5.1 Aufbau und Funktionsweise

OLEDs sind sandwich-artig aus organischen Funktionsschichten aufgebaut, die sich zwischen zwei geeigneten Elektroden befinden. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

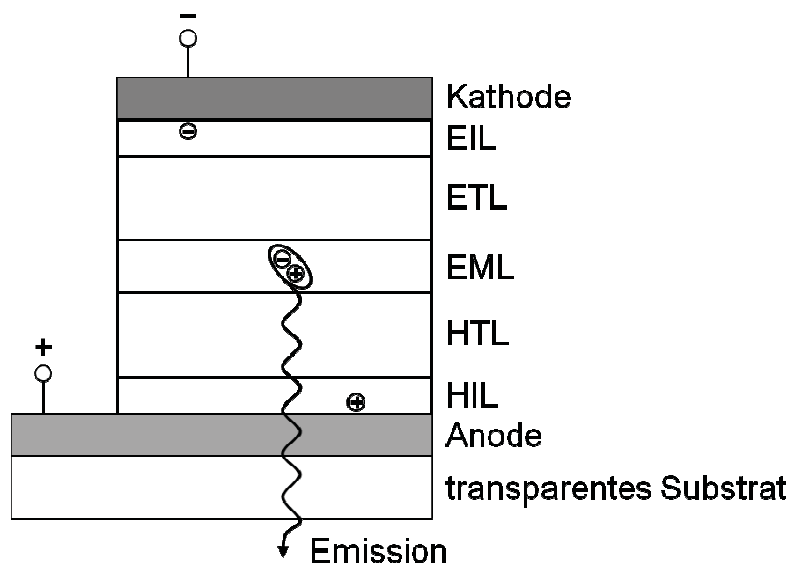


Abbildung 6 Schematischer Aufbau einer OLED [7].

Die organischen Funktionsschichten unterteilen sich in Materialien der Elektronen- und Lochinjektionsschicht (*engl. electron-/hole injection layer, EIL / HIL*), der Elektronen- und Lochtransportschicht (*engl. electron-/hole transport layer, ETL / HTL*), Materialien der emittierenden Schicht (*engl. emitting material layer, EML*) sowie Matrixmaterialien zur Einbettung der Emittiermaterialien. Die Materialien der Injektions- und Transportschichten liegen meist undotiert vor. Dagegen sind Emittiermaterialien in eine Matrix eingebettet.

Zur Lichtauskopplung muss mindestens eine der Elektroden im sichtbaren Spektralbereich des emittierenden Lichts durchlässig sein. Indium-Zinn-Oxid (*engl. indium-tin-oxid, ITO*) hat im sichtbaren Spektralbereich eine Transmission von über 80 % sowie eine ausreichende Leitfähigkeit, um als Elektrodenmaterial eingesetzt werden zu können [41]. Neuere Forschungsergebnisse zeigen, dass Aluminium-Zink-Oxid (*engl. aluminium-zinc-oxid, AZO*) ebenfalls als transparente Anode verwendet werden kann [42].

Reine organische Materialien zeigen keine elektrisch-leitenden Eigenschaften. In den 1970er Jahren erkannten HEEGER, MACDIARMID und SHIRAKAWA am Beispiel von dotiertem Polyacetylen die elektrische Leitfähigkeit organischer Materialien [43,44,45]. Um einen effektiven Ladungstransport gewährleisten zu können, darf die Dicke der einzelnen organischen Schichten dieser Materialien jedoch 100 nm nicht überschreiten.

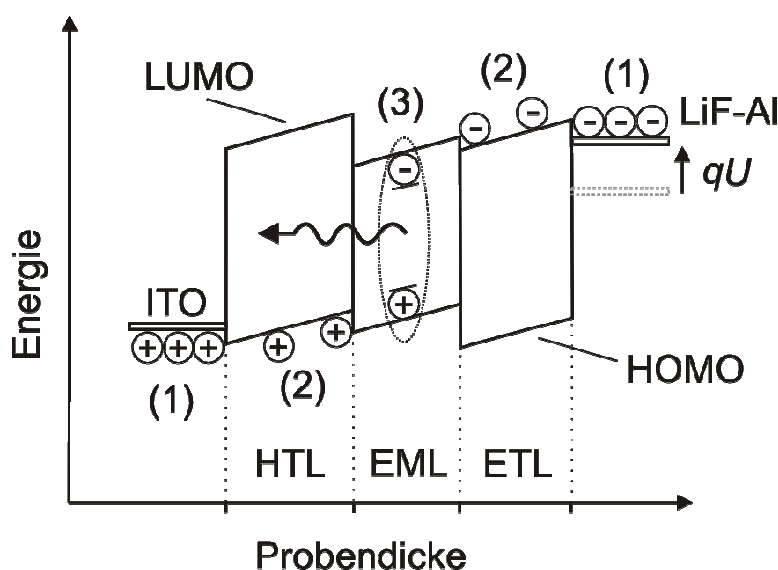


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer OLED [40].

Nach dem Anlegen einer Spannung laufen in einer OLED folgende physikalisch-chemischen Prozesse ab (s. Abbildung 7) [41]:

(1) *Injektion von Ladungsträgern:* An der Anode (z.B. transparentes ITO) werden Löcher injiziert, was gleichbedeutend ist mit der Bildung von Radikalkationen in der Lochtransportschicht. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit organischer Materialien von ca. $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ist hierzu ein starkes elektrisches Feld mit Stärken von ca. $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ erforderlich. Die Elektronen werden an der Kathode (z.B. Al) injiziert, d.h. Radikalanionen in der Elektronentransportschicht gebildet [41]. Bei Verwendung einer Al-Kathode kann durch eine ca. 1 nm dicke LiF-Schicht (EIL) die Injektion von Elektroden aus der Kathode erleichtert werden [46].

(2) *Transport der Ladungsträger:* Infolge des angelegten elektrischen Feldes wandern die Ladungsträger durch die Transportschichten (HTL, ETL) in Richtung ihres Gegenkontakts. Der Transport innerhalb einer organischen Schicht unterscheidet sich dabei vom Ladungstransport eines leitenden Materials (z.B. Metalle). Er kann vielmehr mit einem Hüpfprozess der Ladungsträger zwischen zwei benachbarten Molekülen verglichen werden, zwischen denen ein Elektron auf der Grundlage von Orbitalüberlappungen wandert [41].

(3) *Rekombination und Zerfall des angeregten Zustands:* Im Idealfall treffen Elektronen und Löcher in der Emissionszone, dem EML, zusammen. Bei diesem sogenannten Einfangen von Elektronen und Löchern wird durch Rekombination das Exciton auf dem Emittermolekül gebildet. Aus diesem angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand kann das Exciton durch Abgabe eines Photons in den Grundzustand übergehen. Diese Emission wird als Elektrolumineszenz bezeichnet. Dieser Elektronentransfer entspricht einem sogenannten DEXTER-Energietransfer. Er basiert auf dem direkten Energieaustausch zwischen einem Donor- (dem Matrixmolekül) und einem Akzeptormolekül (dem Emittermolekül) [47]. Der Spin des Gesamtsystems bleibt dabei erhalten [40]. Wird das Exciton zuerst auf dem Matrixmaterial gebildet und geht anschließend auf das Emittermaterial über, so liegt ein FÖRSTER-Energietransfer vor. Er basiert auf einem klassischen COULOMB-Mechanismus, bei dem die Energie durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unter Erhaltung des Spins der einzelnen Komponenten übertragen wird [40].

Die energetische Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus ändert sich in Abbildung 7 innerhalb einer Schicht. Diese Abhängigkeit wird durch das angelegte elektrische Feld qU hervorgerufen. Zur Klärung der Auswirkungen dieser Veränderung innerhalb der Transport- und Emitterschichten auf den Ladungstransport wird auf die Literatur verwiesen [40,48].

2.5.2 Transport- und Matrixmaterialien

Die besonderen Charakteristika der Transportmaterialien sollen im Folgenden herausgearbeitet werden. Zur Visualisierung der beschriebenen Unterschiede im Text dient das Schema einer zweischichtigen OLED nach dem Vorbild von TANG und VAN SLYKE mit α -NPD 7 als Lochtransport- und Alq₃ 1 als bifunktionelles grün-emittierendes Elektronentransportmaterial (Abbildung 8) [7]. Die chemischen Strukturen aller in den Bauteilen eingesetzten Transport- und Matrixmaterialien sind im Anhang wiedergegeben.

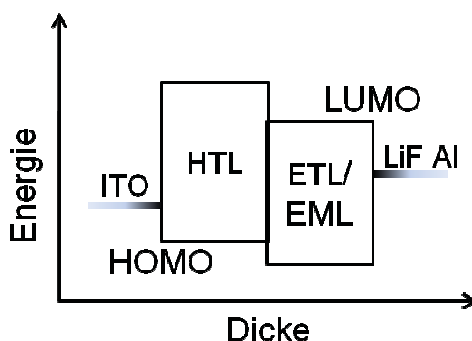


Abbildung 8 Darstellung einer Zweischicht-OLED aus Lochtransport- (HTL) und Elektronentransportmaterial (ETL) [7].

Lochtransportmaterialien

Als Lochtransportmaterialien dienen elektronenreiche Moleküle mit energetisch hochliegendem HOMO-Energieniveau. Zudem dürfen sie im sichtbaren Spektralbereich keine Absorption zeigen. Für die Prozessierung der Materialien wichtige Eigenschaften sind hohe Glasübergangstemperaturen und z.T. die Sublimierbarkeit im Ultrahochvakuum. Diese Voraussetzungen werden beispielsweise von Triphenylamin- und Biphenyldiamin-Derivaten erfüllt (s. Anhang).

Elektronentransportmaterialien

Im Gegensatz zu Lochtransportmaterialien sind Elektronentransportmaterialien elektronenarme Verbindungen, deren LUMO-Niveau energetisch besonders tief liegt. Die Anforderungen hinsichtlich der Prozessierung an Verdampfbarkeit, hohe Glasübergangstemperatur und Transparenz im sichtbaren Spektralbereich werden auch an Elektronentransportmaterialien gestellt. Verbindungsklassen substituierter Benzimidazole, 1,10-Phenanthroline und Oxadiazole erfüllen diese Anforderungen (s. Anhang).

Matrixmaterialien

Matrixmaterialien werden zur Effizienzsteigerung im EML benötigt, um ein Konzentrationsquenching der Emittermoleküle untereinander zu verhindern (vgl. Kapitel 2.4, S. 28). Studien ergaben, dass die optimale Dotierkonzentration zahlreicher Iridumbasierter Triplett-Emittermaterialien bei ca. 6 – 10 % liegt [49].

Im Idealfall findet die Rekombination von Elektronen und Löchern, d.h. die Bildung von Excitonen, auf dem Matrix-Molekül statt, das anschließend auf das Emittermolekül übergeht und strahlend zerfällt. Das optimale Matrixmaterial schließt die Grenzorbitale des Emittermaterials ein, wie dies in Abbildung 7 schematisch am Beispiel der Emissionszone gezeigt ist. Im Zuge der Optimierung eines OLED-Aufbaus werden demnach die Energieniveaus des Matrixmaterials an die Energieniveaus des Emittermaterials angepasst. Für die Beschreibung weiterer, dem individuellen Fall angepasster Excitonbildungsmöglichkeiten auf Matrix und Emitter sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [40,50,51].

Quenchingprozesse

Strahlungslose Konkurrenzprozesse verringern die Effizienz des Bauteils. Bei hoher Konzentration an Emittermolekülen tritt beispielsweise eine gegenseitige Wechselwirkung auf, die als „Löschen“ bezeichnet wird (*engl. concentration quenching*, vgl. Kapitel 2.4, S. 28) [52]. In diesem Fall ist eine Optimierung durch Variation der Dotierkonzentration des Emitters möglich. Effizienzminderungen aufgrund von Auskoppeleffekten rühren von unterschiedlichen Brechungsindizes der eingesetzten Materialien und des Substrats her,

wodurch nur ca. 20 % des erzeugten Lichts in eine anwendungsrelevante Richtung emittiert werden können [41,53,54].

2.5.3 Emittermaterialien

Auf die Bedeutung phosphoreszenter Emittermaterialien auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen durch die theoretische Vervierfachung der Quantenausbeute wurde bereits in Kapitel 2.4 (S. 28) eingegangen [55-57]. Im Folgenden sollen die Besonderheiten der in dieser Arbeit verwendeten Emittermaterialien erläutert werden.

Exkurs Iridium und seine lumineszierenden Ir(III)-Komplexe

Als Metallzentrum wird in Emittermaterialien für OLEDs derzeit neben Platin vor allem Iridium verwendet. Elementares Iridium stellt ein sprödes Metall mit der größten Dichte aller Elemente dar [58]. Zudem zeichnet sich Iridium mit den Isotopen $^{191}_{77}\text{Ir}$ (37.3 %) und $^{193}_{77}\text{Ir}$ (62.7 %) durch eine hohe Kernladungszahl $Z = 77$ aus, die über den Schweratomeffekt in Metallorganischen Verbindungen die Größe der Spin-Bahn-Kopplung H_{SO} beeinflusst (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20).

Die oktaedrisch aufgebauten Iridium(III)-Komplexe (d^6 -Konfiguration) liegen aufgrund der hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie vornehmlich als diamagnetische low-spin-Komplexe vor [58]. Durch die hohe Kernladungszahl Z ist die Spin-Bahn-Kopplung in Metallkomplexen mit Iridium als Zentralatom zudem sehr groß. Daraus ergibt sich eine theoretisch mögliche Quantenausbeute von 100 % (vgl. Kapitel 2.4, S. 28ff). Zudem wurde in Kapitel 2.4 gezeigt, dass die Vergrößerung der Spin-Bahn-Kopplung eine erhöhte Zahl an MLCT-Übergängen zur Folge hat, wodurch die Triplett-Zustände der Liganden an der Emission beteiligt werden. Besonders die hohe Spin-Bahn-Kopplung und die daraus resultierende theoretisch mögliche Quantenausbeute von 100 % machen Iridium als Zentralatom in Emittermaterialien für Anwendungen in OLEDs so interessant.

Literaturbekannte, ungeladene Iridium(III)-Emitter zeichnen sich durch drei zweizählige, einfach anionisch geladene Chelatliganden aus, die um das Zentralatom Iridium(III) angeordnet sind. Die Koordination der Chelatliganden erfolgt in der Regel über eine kovalente Bindung zum C-Atom, das als Carbanion vorliegt, sowie über eine koordinative Bindung zum N-Atom. Abhängig von der Gleichheit der Liganden wird in homoleptische

und heteroleptische Komplexe unterteilt. Homoleptische Komplexe sind aus drei gleichen Liganden, den sogenannten farbgebenden Liganden aufgebaut [59,60]. In heteroleptischen Komplexen wird einer dieser farbgebenden Liganden durch einen Sättigungsliganden ausgetauscht. Der in Abbildung 9 dargestellte, grün-emittierende Komplex $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) ist ein prominentes Beispiel eines homoleptischen Komplexes, bei dem alle drei Liganden identisch sind [8]. Dagegen spiegeln das im hellblauen („sky-blue“) Spektralbereich emittierende $\text{F}(\text{Ir})\text{pic}$ (**8**) und das rot-emittierende $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (**9**) Vertreter heteroleptischer Komplexe wieder [59,61].

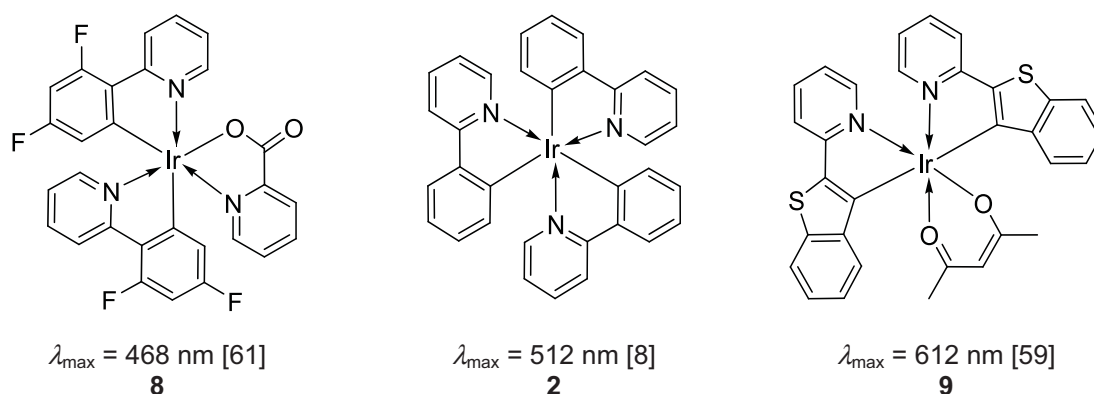
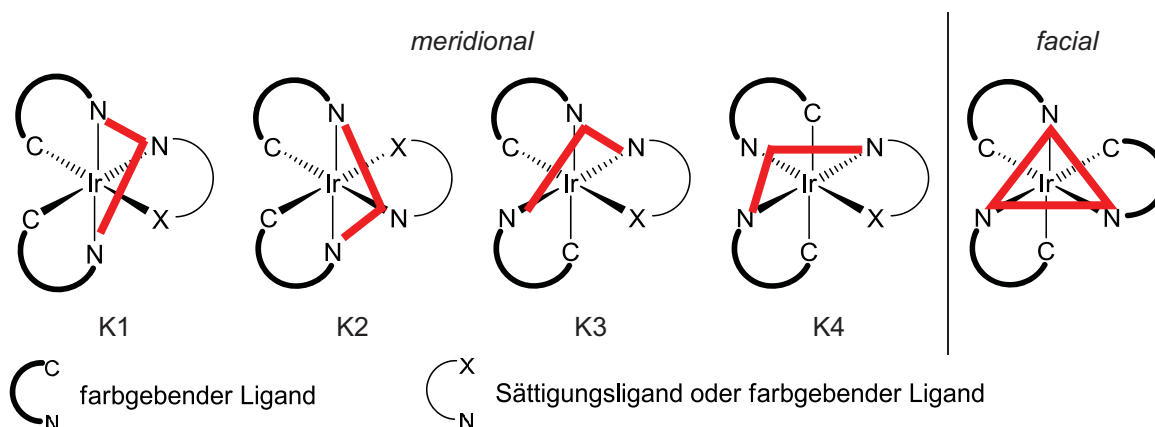


Abbildung 9 Vorstellung literaturbekannter, homo- und heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe $\text{F}(\text{Ir})\text{pic}$ (**8**), $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) und $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (**9**) sowie deren Zuordnung im Farbspektrum [8,59,61].

In Beispiel **9** besteht der Sättigungsligand aus dem Acetylacetonato-Anion (Abkürzung: acac), bei **8** aus dem Anion der Picolinsäure (Abkürzung: pic).

Um das Metallzentrum können die anionischen Liganden im homoleptischen Komplex *facial* (*fac*) oder *meridional* (*mer*) angeordnet sein (s. Schema 5, S. 43) [62]. Dagegen sind in heteroleptischen Komplexen ausschließlich *meridionale* Konfigurationen K1 – K4 möglich. In Abhängigkeit des Sättigungsliganden treten jedoch K1 und K2 aufgrund der *trans*-dirigierenden Wirkung des Iridium-koordinierenden C-Atoms verstärkt auf (vgl. Kapitel 4.1, S. 93).



Schema 5 Schematische Darstellung möglicher Konfigurationsisomere von Iridium(III)-Komplexen und Zuordnung zu *facialer* und *meridionaler* Isomerie [62].

Farbtuning

Das Emissionsspektrum eines gegebenen Emittiermaterials kann durch vier Ansätze beeinflusst werden, denen eine Variation der Struktur der Komplexe zugrunde liegt. Dabei wird in erster Linie durch eine Änderung der Molekülstruktur die Elektronendichte im Komplex beeinflusst. Die darauf basierende Stabilisierung oder Destabilisierung der HOMO- / LUMO-Level spiegelt sich in Elektronenspektren und insbesondere der Verschiebung der Emissionswellenlänge wieder. Die vier Variationsmöglichkeiten sind:

(1) *Substitution der farbgebenden Liganden:* Bereits 1991 konnten DEDEIAN et al. [63] am Beispiel substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **3** Veränderungen der Emissionswellenlänge durch Einführung elektronenziehender oder elektronenschiebender Substituenten zeigen. In Abbildung 9 führt beispielsweise die Substitution des farbgebenden 2-Phenylpyridin-Liganden mit Fluoratomen am Phenylring (in **8**) zu einer Stabilisierung des HOMO-Energieniveaus und somit zu einer hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge [61]. Dagegen würde die Destabilisierung des HOMO-Niveaus eine bathochrome Verschiebung zur Folge haben

(2) *Wahl des Sättigungsliganden:* Der Austausch eines farbgebenden Liganden durch einen Sättigungsliganden und im Zuge dessen die Überführung des homoleptischen in den heteroleptischen Komplex ermöglicht eine nach LAMANSKY et al. [59] geringe Beeinflussung des Emissionsspektrums. Änderung des Sättigungsliganden sind in Abbildung 9 an den Beispielen **8** und **9** gezeigt.

(3) *Wahl der farbgebenden Liganden:* Veränderungen der farbgebenden Liganden führen durch die veränderte Verteilung der Elektronendichte zu einer Änderung des Emissionsspektrums. Die in Abbildung 9 dargestellten Liganden 2-Phenylpyridin (in $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**)) oder 2-(2'-Benzothienyl)pyridin (in $(\text{Btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (**9**)) sind nur einige Beispiele struktureller Veränderungen des farbgebenden Liganden [8,59].

(4) *Wahl des Zentralatoms:* Emissionsbanden basieren auf Elektronenübergängen, die entweder MLCT- oder LLCT-Charakter aufweisen. Welcher dieser Übergänge im expliziten Fall vorliegt, ist abhängig vom „Charakter“ des Molekülorbitals [37,64]. Der Unterschied zwischen den Übergangsmetallen basiert auf der abweichenden Spin-Bahn-Kopplung und der variierenden Ligandenfeldaufspaltung. Detaillierte Ausführungen zu diesen Zusammenhängen wurden bereits in Kapitel 2.2.3 (S. 20) und in Kapitel 2.4 (S. 28) behandelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einflussmöglichkeiten beschränken sich auf Iridium als Zentralatom. Daher wird der vierte Ansatz nicht verfolgt. Untersuchungen zu den Punkten (1) und (2) werden aufgrund seiner vielversprechenden Eigenschaften und der Vielzahl der publizierten Ergebnisse an $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) durchgeführt. Punkt (3) beinhaltet die Variation der Ringstruktur des farbgebenden Liganden, der im Rahmen der Untersuchungen der neuartigen Heterofünfring-Komplexe erforscht wird.

3 Synthese

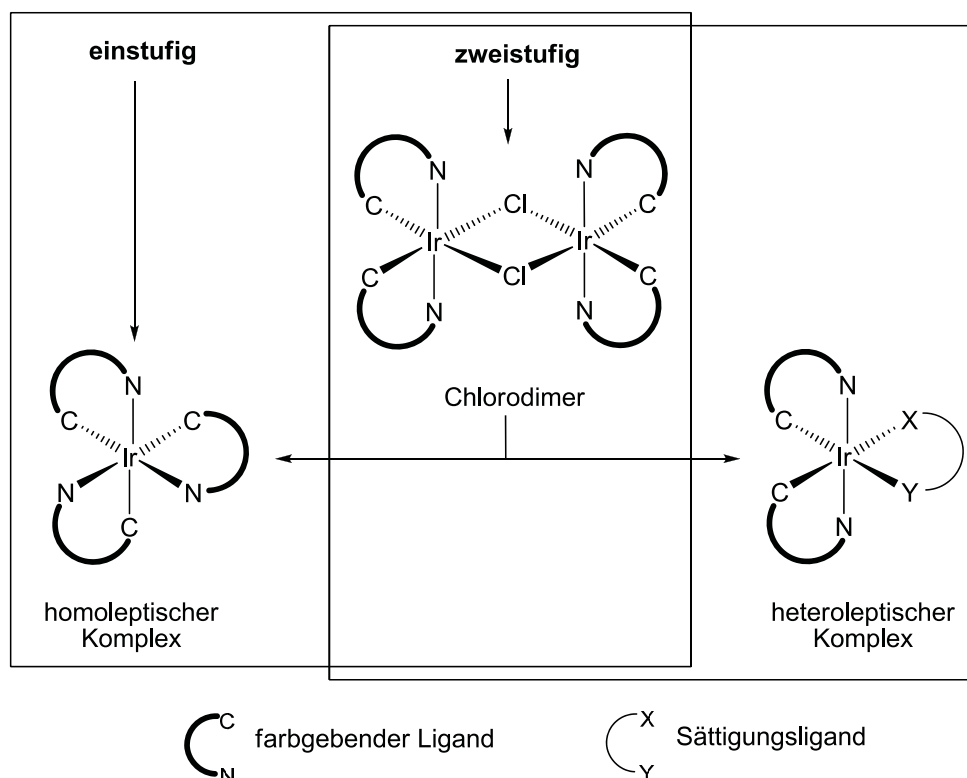
Die Vorteile in der Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Emittermaterialien für OLED-Anwendungen wurden in Kapitel 2.5 (S. 36) beschrieben. Dazu zählt im ersten Punkt die ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung von Iridium(III)-Komplexen, die auf die hohe Kernladungszahl Z von Iridium zurückzuführen ist und durch die als Folge der Beteiligung der Triplett-Zustände an der Emission eine theoretische Quantenausbeute von 100 % erreicht werden kann. Ein zweiter Vorteil von Iridium(III)-Komplexen liegt in der Möglichkeit, das Emissionsspektrum durch strukturelle Variation der komplexierenden Chelatliganden beeinflussen zu können. Dies wird durch die Totalsynthese erreicht.

In diesem Kapitel wird die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Iridium(III)-Komplexe präsentiert. Im ersten Schritt wird ein Überblick zu literaturbekannten Synthesestrategien homoleptischer und heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe gegeben. Im zweiten Schritt werden Synthesen substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe untersucht. Der Vorstellung des Konzepts der neuartigen Heterofünfring-Komplexe im letzten Schritt folgt die Erforschung der Synthesemöglichkeiten dieser Komplexe.

3.1 Allgemeine Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von Iridium(III)-Komplexen

In einer OLED üblicherweise eingesetzte Iridium(III)-Komplexe bestehen aus drei zweizähligen Liganden, die oktaedrisch um das Metallatom gebunden sind. Einige Beispiele bekannter, als Emittermaterialien eingesetzter Iridium(III)-Komplexe wurden bereits in Kapitel 2.5.3 (S. 41) vorgestellt. In Abhängigkeit der Art der Liganden wird in homoleptische und heteroleptische Komplexe unterschieden (vgl. Kapitel 2.5.3, S. 41). Der

damit verbundene, unterschiedliche strukturelle Aufbau der Komplexe bedingt verschiedene Synthesewege. In dieser Arbeit werden die Synthesewege der homoleptischen Komplexe in ein- und zweistufige Synthesewege unterteilt (s. Schema 6). Die Synthese der heteroleptischen Komplexe ist ausschließlich über den zweistufigen Syntheseweg möglich.



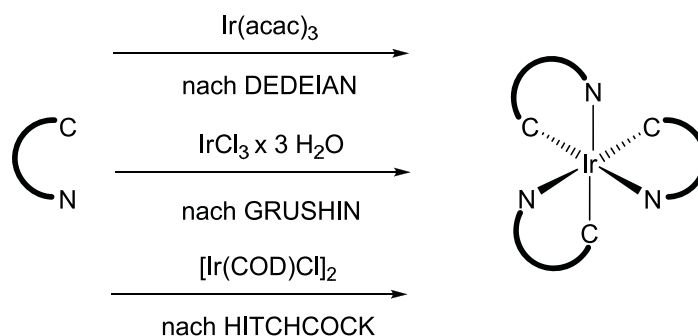
Schema 6 Schematische Übersicht zur Unterteilung der Synthese in einstufige und zweistufige Synthesewege mit homoleptischen und heteroleptischen Komplexen.

Bei der einstufigen Synthese wird aus einer Iridium(III)-Vorstufe direkt der homoleptische Komplex gebildet. Die zweistufige Synthese verläuft über das sogenannte Chlorodimer. Dabei werden zwei Iridium(III)-Kerne, die über zwei verbrückende Chloratome miteinander verbunden sind, jeweils von zwei farbgebenden Liganden koordiniert. Von dieser Zwischenstufe ausgehend wird entweder durch Zugabe zweier weiterer farbgebender Liganden die homoleptische Komplexstruktur hergestellt oder durch Zugabe einer Sättigungsligand-Vorstufe die heteroleptische Komplexstruktur realisiert.

Im Folgenden sollen zunächst – ausgehend von verschiedenen Startmaterialien – die literaturbekannten Synthesewege homoleptischer und heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe vorgestellt und anhand der Diskussion zu den Mechanismen der einzelnen Synthesewege deren Vor- und Nachteile herausgearbeitet werden.

3.1.1 Einstufige Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe

Zur einstufigen Synthese homoleptischer Iridium(III)-Komplexe werden in der Literatur drei Reaktionsbedingungen beschrieben, die auf drei verschiedenen Iridium-Ausgangsverbindungen basieren (s. Schema 7).



Schema 7 Einstufige Synthesewege zum homoleptischen Ir(III)-Komplex nach drei literaturbekannten Methoden [63,65,66].

In der Reaktion nach DEDEIAN et al. [63] wird Iridium(III)acetylacetonat ($\text{Ir}(\text{acac})_3$, **10**) als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Synthese nach GRUSHIN et al. [65] startet mit Iridiumtrichlorid-Trihydrat (**11**). HITCHCOCK et al. [66] verwenden den zweikernigen, Chlorodimer-verbrückten Iridium(I) Komplex $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (**12**) als Ausgangsverbindung.

Synthese mit Iridium(III)-acetylacetonat

Die einstufige Umsetzung von $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (**10**) zu *fac*-Tris[2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (**2**) wurde erstmals 1991 von DEDEIAN et al. [63] vorgestellt. Bei **10** sind drei zweizählige Chelatliganden am Iridium koordiniert. Diese Chelatliganden lassen sich vom 2,4-Pentandion ableiten. Die Koordination an das Iridium verläuft über die

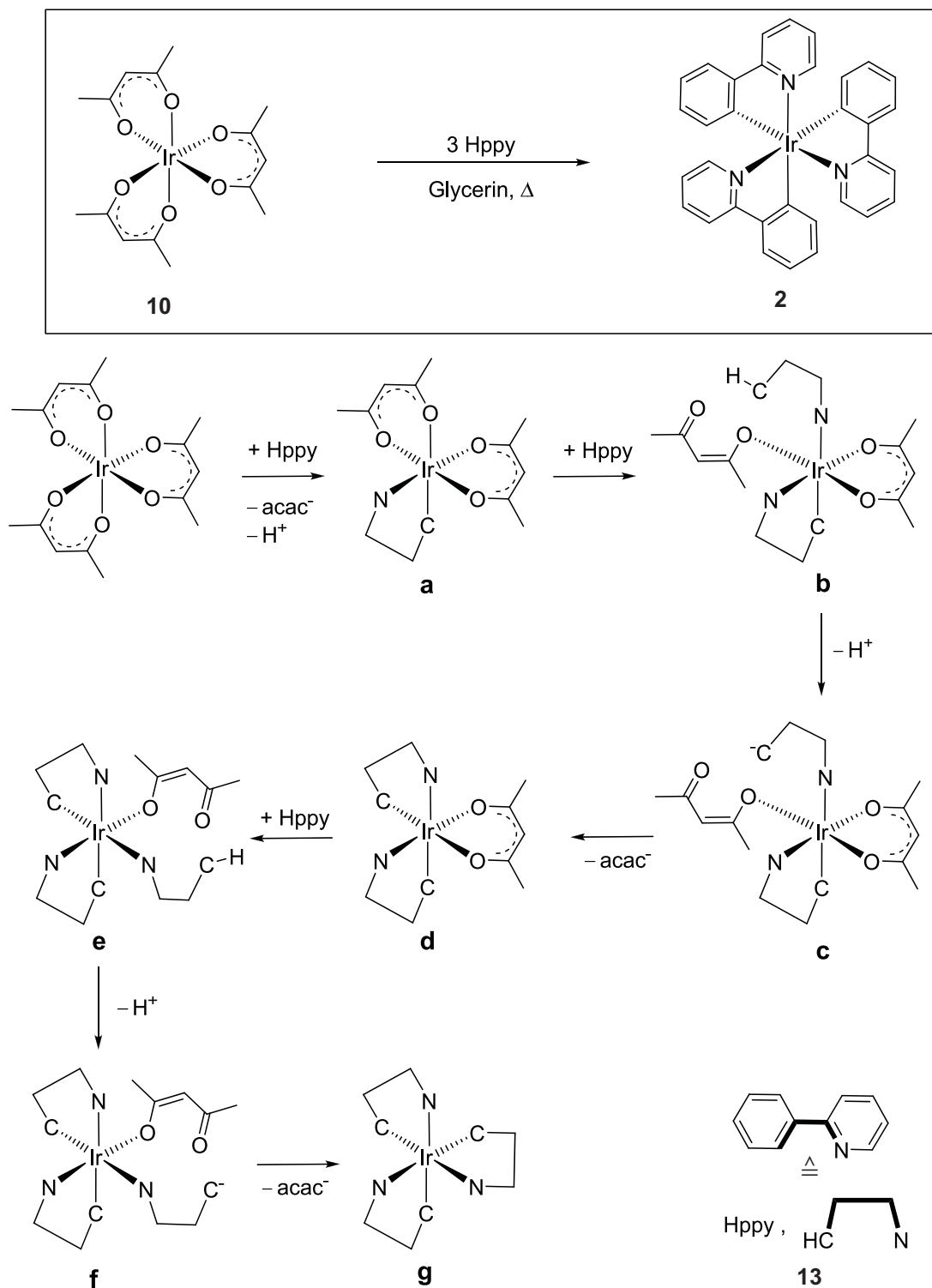
Sauerstoffatome (s. Schema 8). Infolge der Konjugation innerhalb des Liganden sind beide Bindungen zum Iridium über die Carbonylgruppen delokalisiert.

Der Mechanismus der einstufigen Komplexierung nach DEDEIAN et al. ist in Schema 8 veranschaulicht und wird wie folgt anhand des Ir(ppy)₃ (**2**) beschrieben [63]:

Nach der Einführung des ersten farbgebenden 2-Phenylpyridyl-Liganden **13** (Hppy) und der Bildung des Komplexes **a** wird durch den sogenannten *trans*-Effekt⁵) die zur Ir–C-Bindung *trans*-ständige Ir–O-Bindung gelockert [67]. An diese gelockerte Bindung koordiniert der zweite Hppy-Ligand über das N-Atom unter Bildung von Komplex **b**. Durch Abspaltung des Protons entsteht das Carbanion **c**, das unter Abspaltung des Acetylacetonato-Liganden am Iridium koordiniert (Komplex **d**). Das C-Atom des neu gebundenen Liganden übt wiederum einen labilisierenden Einfluss auf die *trans*-ständige Ir–O-Bindung aus. An diese Bindung koordiniert der dritte Hppy-Ligand wiederum über das N-Atom unter Bildung des Komplexes **e**. Nach erneuter Deprotonierung unter Bildung des Carbanions **f** wird der dritte acac⁻-Ligand abgespalten. Die Koordination des Carbanions an das Iridium bringt den *facialen* Komplex **g** hervor.

Der Vorteil dieser Synthesemethode ist die enantiomerenreine Bildung des *facialen* Komplexes. Als Nachteil fallen die hohen Kosten des Ausgangsmaterials Ir(acac)₃ (**10**) auf.

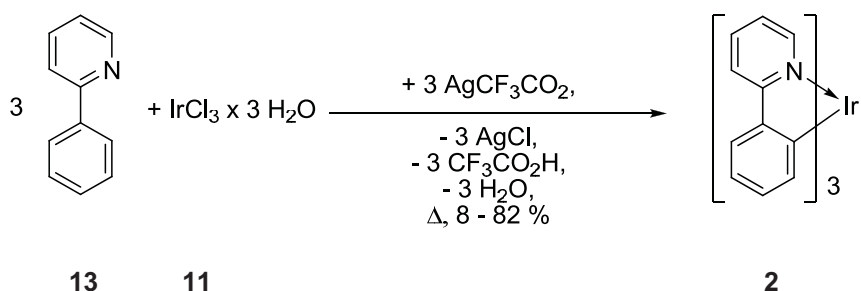
⁵ Der *trans*-Effekt ist definiert als die Lockerung der *trans*-ständigen Bindung, die in *trans*-Stellung zu anderen *trans*-dirigierenden Atomen oder Liganden steht [67].



Schema 8 Mechanismus der Bildung des *facialen* Iridium(III)-Komplexes am Beispiel **2** nach DEDEIAN et al [63].

Synthese mit Iridium(III)trichlorid-Trihydrat

GRUSHIN et al. [65] publizierten einen einstufigen Synthesevorschlag ausgehend von Iridium(III)trichlorid-trihydrat (**11**) als Iridium(III)-Quelle, der in Schema 9 am Beispiel von **2** dargestellt ist.



Schema 9 Bildung homoletischer Iridium(III)-Komplexe ausgehend vom IrCl_3 Trihydrat (**11**) nach GRUSHIN et al. [65] am Beispiel **2**.

In dieser Reaktion wird 2-Phenylpyridin (**13**) als farbgebender Ligand mit Silber(I)-Trifluoracetat (AgCF_3CO_2) und **13** bei 170°C für 2 – 9 h erhitzt. GRUSHIN et al. [65] stellen mit diesem Reaktionsweg die Synthese substituierter *facialer* Ir(ppy)_3 -Komplexe vor. Die erreichten Ausbeuten liegen zwischen 8 % und 82 %. Ein Mechanismus wird nicht vorgeschlagen.

Synthese mit Di- μ -chloro-bis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadiene]diiridium(I)

Der bedeutende Unterschied von Di- μ -chloro-bis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadiene]-diiridium(I) (**12**) im Vergleich zu **10** und **11** liegt in der Oxidationsstufe des Iridiums, die in **12** +1 beträgt. Während der Komplexierungsreaktion muss demnach eine Oxidation zum Ir(III) stattfinden. Als Oxidationsmittel wirkt während der Reaktion gebildeter Wasserstoff.

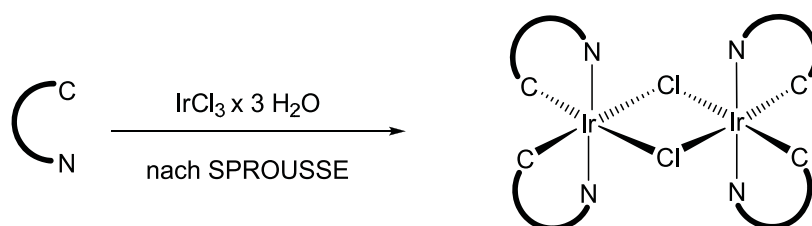
Die Oxidationsreaktion zum homoleptischen Ir(III)-Komplex wurde erstmal 1982 von HITCHCOCK et al. [66] beschrieben. Den Vorteil dieser Methode beschreiben CHIEN et al. [68] in der guten Löslichkeit der Iridium-Spezies in organischen Lösemitteln.

3.1.2 Zweistufige Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe

Nach Schema 6 verläuft der zweistufige Syntheseweg über die Chlorodimer-Zwischenstufe. Im Folgenden soll zunächst die Zwischenstufe besprochen werden. Anschließend werden weiterführende literaturbekannte Synthesewege zu homoleptischen Komplexen vorgestellt.

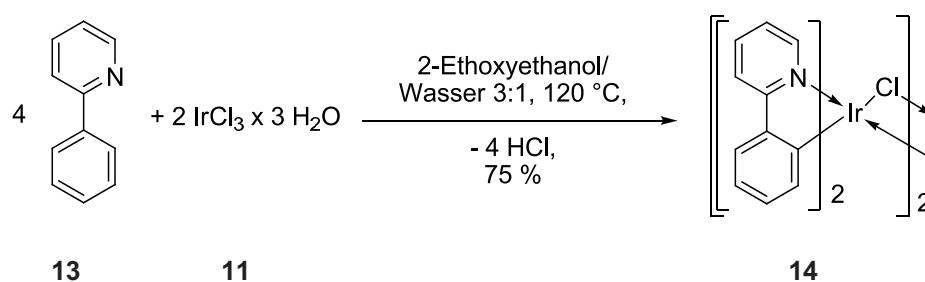
Synthese des Chlorodimers

In Schema 6 ist das Chlorodimer als erste Stufe der zweistufigen Synthese sowohl zum homoleptischen als auch zum heteroleptischen Komplex dargestellt. Nach SPROUSSE et al. [69] geht die Herstellung dieser Vorstufe von Iridiumtrichlorid-Trihydrat (**11**) als Iridium(III)-Quelle aus:



Schema 10 Allgemeine Synthese zum Chlorodimer nach SPROUSSE et al. [69].

Das Chlorodimer wurde erstmals 1974 von NONOYAMA [70] vorgestellt. SPROUSSE et al. [69] veränderten die Synthese und zeigten die Bildung des Tetrakis[2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]bis(μ -chloro)diiridium (**14**) ausgehend von $\text{IrCl}_3 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**11**) durch Umsetzung mit Hppy (**13**) als Ligand in einem Gemisch aus 2-Ethoxyethanol/Wasser im Verhältnis von 3:1 (s. Schema 11).

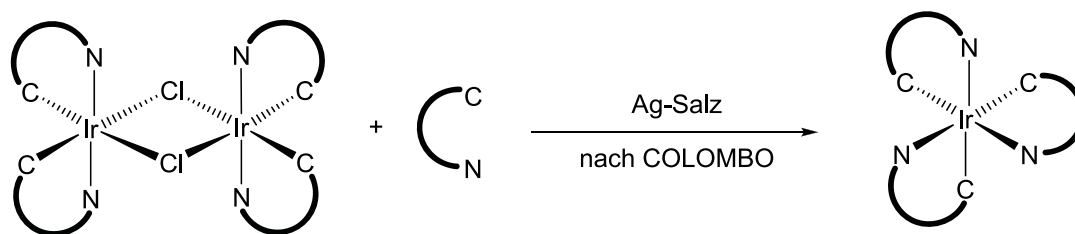


Schema 11 Bildung des Chlorodimers **14** nach SPROUSSE et al. [69].

Bei der Darstellung des Chlorodimers werden zwei Chloratome von **11** durch zwei zweizählige Chelatliganden (z.B. **13**) substituiert. Das Wasser in **11** ist zur Löslichkeit notwendig, da wasserfreies IrCl_3 in allen Lösemitteln vergleichsweise sehr schwer löslich ist.

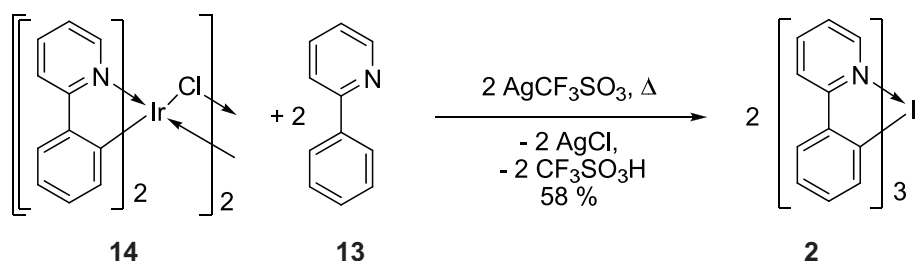
Synthese der homoleptischen Iridium(III)-Komplexe ausgehend vom Chlorodimer

Nach Schema 6 verläuft die zweite Stufe der zweistufigen Synthese zum homoleptischen Komplex über die Umsetzung des Chlorodimers (s. Schema 12).



Schema 12 Allgemeine Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe nach COLOMBO et al. [71].

Die Bildung *facialer* homoleptischer Iridium(III)-Komplexverbindungen unter Zugabe von Silber(I)-Salzen aus dem Chlorodimer wurde zuerst von COLOMBO et al. [71] beschrieben. In Schema 13 ist sie am Beispiel von **2** dargestellt.

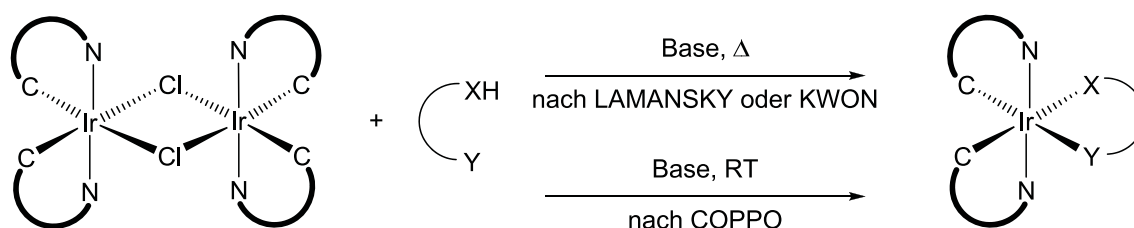


Schema 13 Synthese am Beispiel **2** nach COLOMBO et al. [71] ausgehend vom Chlorodimer **14**.

Ausgehend vom Chlorodimer **14** werden Silber(I)-Triflat (AgCF_3SO_3 , **15**) und ein Überschuss an farbgebendem Liganden **13** ohne Zugabe von Lösemitteln bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h erhitzt. Die Ausbeute an homoleptischem Iridium(III)-Komplex **2**, bezogen auf das Chlorodimer **14**, wird mit 58 % angegeben.

3.1.3 Synthese von heteroleptischen Iridium(III)-Komplexen

Schema 6 stellt die Synthese heteroleptischer Komplexe als Reaktion aus dem Chlorodimer vor. Die Herstellung des Chlorodimers wurde bereits in Kapitel 3.1.2 (S. 51) beschrieben. Zur Darstellung von heteroleptischen Iridium(III)-Komplexen werden in der Literatur verschiedene Methoden vorgestellt (s. Schema 14).

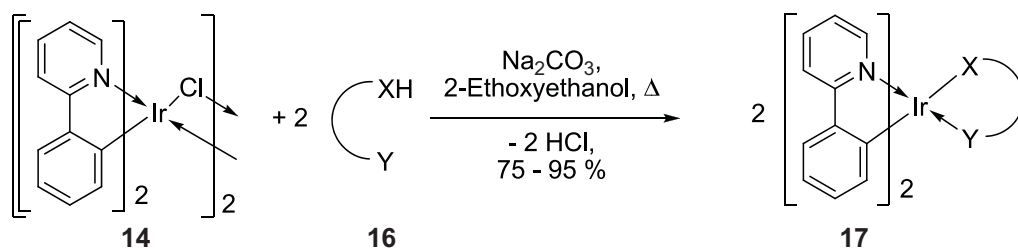


Schema 14 Allgemeine Beschreibung zur Herstellung heteroleptischer Ir(III)-Komplexe [60,72,73].

Im Folgenden werden zunächst die literaturbekannten Synthesewege zur Darstellung von heteroleptischen Komplexen vorgestellt. Anschließend wird eine Übersicht zu den verwendeten Sättigungsliganden gegeben.

Synthesewege

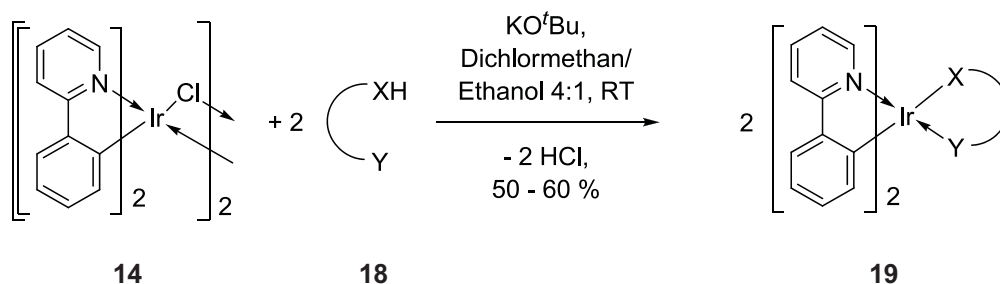
Ausgehend vom Chlorodimer wird eine vielfach genutzte Darstellungsmethode von LAMANSKY et al. [59,60] beschrieben, die in Schema 15 am Beispiel des Chlorodimers **14** mit einem beliebigen Sättigungsliganden (schematisch dargestellt in der unkomplexierten Vorstufe als HXY **16**, abgekürzt in der komplexierten Form als XY) dargestellt ist.



Schema 15 Bildung heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{XY}$ nach LAMANSKY et al. [59,60].

Das Chlorodimer **14** wird mit einer Sättigungsligand-Vorstufe **16** durch ca. 15-stündiges Erhitzen mit Na_2CO_3 als Base in 2-Ethoxyethanol zum jeweiligen heteroleptischen Iridium(III)-Komplex **17** umgesetzt. Die Ausbeuten liegen nach Literatur, abhängig vom farbgebenden Liganden und vom Sättigungsliganden, zwischen 75 % und 95 %. Eine Variation der Base wird durch KWON et al. [72] angegeben.

COPPO et al. [73] stellen einen vergleichsweise milden Reaktionsweg vor, der bei Raumtemperatur in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und Ethanol im Verhältnis 4:1 unter Zugabe von KO^tBu als Base durchgeführt wird (s. Schema 16). Am Beispiel des Sättigungsliganden 2-(5-Phenyl-4*H*-[1,2,4]triazol-3-yl)-pyridin (**18**) (s. Schema 17) wird eine Ausbeute von 50 – 60 % angegeben.

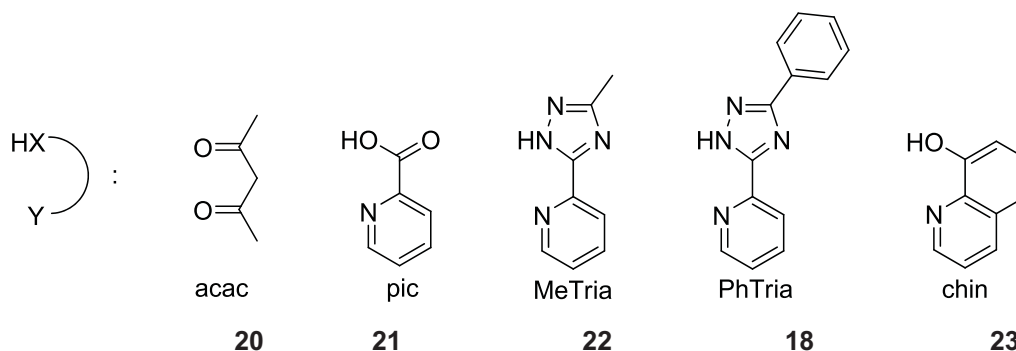


Schema 16 Bildung heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe unter milden Reaktionsbedingungen nach COPPO et al. [73].

Die in diesem Kapitel schematisch als HXY gekennzeichneten Sättigungsligand-Vorstufen **16** werden im Folgenden kurz detailliert vorgestellt.

Sättigungsliganden

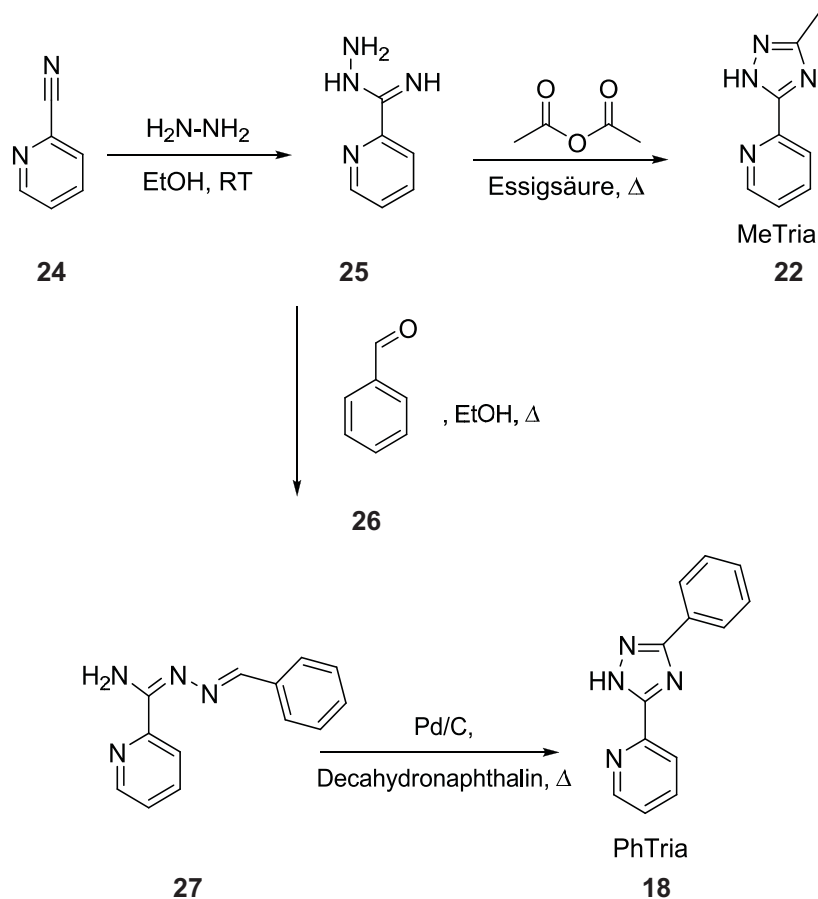
In der Literatur werden zahlreiche Sättigungsliganden beschrieben. Einige der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sättigungsliganden sind in Schema 17 aufgeführt.



Schema 17 Gängige, literaturbekannte Sättigungsliganden für Ir(III)-Komplexe [60,73,74].

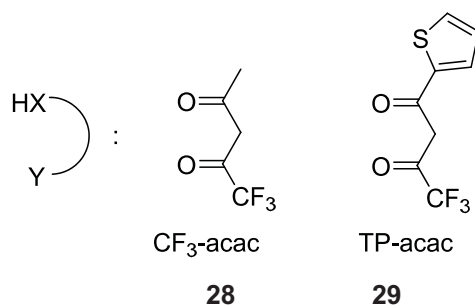
Die Synthese eines heteroleptischen Komplexes mit acac-Sättigungsliganden **20** oder pic-Sättigungsliganden **21** wird von LAMANSKY et al. [60] nach den in Schema 15 gezeigten Reaktionsbedingungen beschrieben. Der in Schema 16 vorgestellte mildere Syntheseweg nach COPPO et al. [73] wird in der Literaturstelle mit **18** durchgeführt. Die Methylsubstituierte Variante des Triazols als **22** wird von LIANG et al. [74] beschrieben. Das 8-Hydroxychinolin ist die Vorstufe des Sättigungsliganden **23** und wird als farbgebender Ligand des bekannten grünen Emitters Alq₃ **1** verwendet, der erstmals von TANG und VAN SLYKE 1987 bei der Demonstration der ersten OLED verwendet wurde [7].

Die Triazole MeTria (**22**) und PhTria (**18**) können nach Vorschriften von CASE et al. [75,76] und LIANG [74] aus 2-Cyanopyridin (**24**) und Hydrazin-Monohydrat mit anschließender Umsetzung von Essigsäureanhydrid zu MeTria (**22**) oder mit Benzaldehyd (**26**) zu PhTria (**18**) synthetisiert werden (s. Schema 18).



Schema 18 Synthesewege nach CASE et al. [75,76] und LIANG et al. [74] zur Darstellung der Vorstufen der Triazol-Sättigungsliganden **18** und **22**.

Neben den literaturbekannten Sättigungsliganden werden in dieser Arbeit zwei substituierte Verbindungen verwendet, die sich vom Acetylaceton ableiten. Dabei handelt es sich zum einen um 1,1,1-Trifluormethylacetylacetonat **28** und zum anderen um 1-Thenoyltrifluoracetonat **29**, die in Schema 19 gezeigt sind.



Schema 19 Sättigungsliganden auf Basis von Acetylacetonat **20**.

Aufbauend auf diesem Überblick zu literaturbekannten Synthesen homo- und heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe wird im Folgenden die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe vorgestellt.

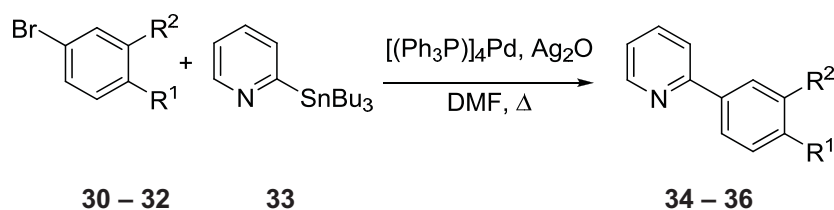
3.2 Synthese substituierter *fac*-Tris[2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]-iridium(III)-Verbindungen

Aufgrund der hervorragenden Emissionseigenschaften zählt Ir(ppy)₃ (**2**) zu einem der wichtigsten phosphoreszierenden Emittermaterialien, die zur Herstellung von grün-emittierenden OLEDs verwendet werden. An diesem Material sollen die Auswirkungen struktureller Veränderungen durch Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Zum einen wird dies durch die Einführung elektronenschiebender und elektronenziehender Gruppen in den Phenylring des farbgebenden Liganden geprüft. Zum anderen wird der Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf die Verschiebung der Emissionswellenlänge erforscht.

Nach der Vorstellung der Synthese von substituierten Ligandsystemen wird in diesem Kapitel die Darstellung der homoleptischen Ir(III)-Komplexe nach der einstufigen Syntheseroute (vgl. Schema 6) beschrieben. Im Anschluss wird die zweistufige Synthese zu den heteroleptischen Ir(III)-Komplexen über die Zwischenstufe der Chlorodimere vorgestellt.

3.2.1 Synthese substituierter 2-Phenylpyridine

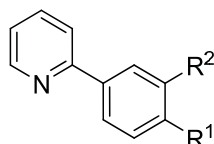
Die als farbgebende Liganden fungierenden, substituierten 2-Phenylpyridine werden durch Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen nach STILLE [77,78] und SUZUKI hergestellt [79]. In Schema 20 ist die Synthese nach STILLE dargestellt, Tabelle 1 gibt die Zuordnung der Substituenten der resultierenden Verbindungen sowie Reaktionsdauer und Ausbeute an.



Schema 20 Darstellung substituierter 2-Phenylpyridin-Derivate nach STILLE [77,78];
34/30: $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **35/31:** $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$; **36/32:** $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Br}$.

Unter Verwendung von 2-Tributylstannyl-Pyridin (**33**) als Organozinnverbindung und den entsprechend substituierten 1,3- oder 1,4-Bromphenyl-Derivaten **30 – 32** konnte die STILLE-Kupplung zur Synthese der Brom- und Trifluormethyl-substituierten 2-Phenylpyridine **34 – 36** verwendet werden (s. Schema 20) [77,78]. In der Literatur wurde die Darstellung von **34 – 36** in ähnlicher Weise über Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen beschrieben [80-83].

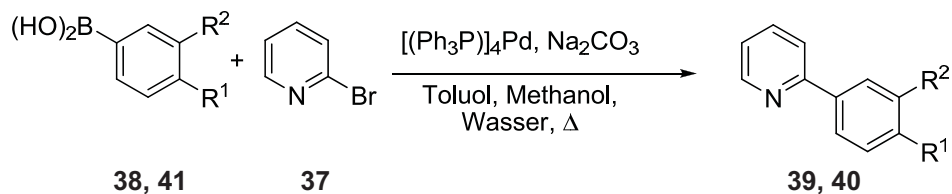
Tabelle 1 Erläuterungen zu substituierten 2-Phenylpyridin-Derivaten **34 – 36** nach Schema 20.



Produkt	Edukt	R1	R2	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Schmp. in °C	Literatur
34 <i>m</i> -CF ₃ -ppy	30	CF ₃	H	12	60	77	[80]
35 <i>p</i> -CF ₃ -ppy	31	H	CF ₃	12	60	–	[81]
36 <i>p</i> -Br-ppy	32	H	Br	12	62	–	[82,83]

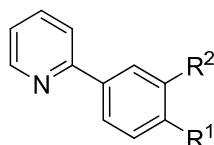
Bei der Synthese Nitril-substituierter 2-Phenylpyridine konnte bei den Reaktionsbedingungen nach STILLE kein Produkt beobachtet werden. Die alternative Reaktion nach einer Palladium-katalysierten SUZUKI-Kupplung [79] in Anlehnung an HODGSON et al. [84] führt durch die Umsetzung von 2-Brompyridin (**37**) und 3-Cyanphenylborsäure (**38**) zum Produkt **39** (s. Schema 21). Die SUZUKI-Kupplung wurde zudem für die Synthese des

Brom-Derivats **40** in Anlehnung an NOKAMI et al. [85] verwendet. In Tabelle 2 sind die Zuordnungen von Schema 21 sowie Reaktionsbedingungen und Ausbeuten aufgelistet.



Schema 21 Darstellung *meta*-Nitril- und *para*-Brom-substituierter 2-Phenylpyridin-Derivate nach SUZUKI; **39/38**: R¹ = H, R² = CN; **40/41**: R¹ = Br, R² = H.

Tabelle 2 Erläuterungen zu substituierten 2-Phenylpyridin-Derivaten **39** und **40** nach Schema 21.



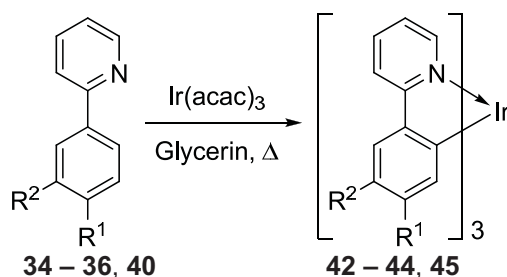
Produkt	Edukt	R1	R2	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Schmp. in °C	Literatur
40 <i>m</i> -Br-ppy	41	Br	H	12	83	–	[85]
39 <i>p</i> -CN-ppy	38	H	CN	12	58	50	[80,84]

Somit stehen für die Synthese substituiertes Ir(ppy)₃-Komplexe insgesamt fünf farbgebende Liganden, jeweils in zwei Verbindungen substituiert mit Trifluormethyl- (**34**, **35**) und Brom-Substituenten (**36**, **40**) sowie das substituierte Nitril-Derivat **39** zur Verfügung.

3.2.2 Einstufige Synthese von substituierten homoleptischen Ir(ppy)₃-Derivaten

Die Synthese Methoxy-substituierter Ir(ppy)₃-Derivate wurde bereits beschrieben [63,86,87]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Reaktionen zu Trifluormethyl-, Brom- und Nitril-substituierten homoleptischen Komplexen untersucht.

Von den in Kapitel 3.1.1 (S. 47) vorgestellten, einstufigen Reaktionsmöglichkeiten wurde die Synthese nach DEDEIAN et al. [63], ausgehend vom Ir(acac)₃ (**10**) als Iridium(III)-Quelle, durchgeführt. Diese Umsetzung verlief mit Trifluormethyl- und Bromsubstituierten 2-Phenylpyridin-Liganden **34** – **36** und **40** in Ausbeuten zwischen 5 % und 77 % erfolgreich (s. Schema 22).



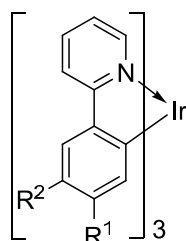
Schema 22 Komplexierung der substituierten 2-Phenylpyridine nach DEDEIAN et al. [63]; **42/34**: R¹ = CF₃, R² = H; **43/35**: R¹ = H, R² = CF₃; **44/40**: R¹ = Br, R² = H; **45/36**: R¹ = H, R² = Br.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Substitutionspositionen *meta* und *para* auf die Ir–C-Bindung bezogen. Daraus folgt die Verwendung für eine Substitution in Position R¹ als *meta*-ständig und die in Position R² als *para*-ständig.

Von der Nitril-substituierten Verbindung **39** konnte keine Umsetzung zum homoleptischen Ir(III)-Komplex unter diesen Reaktionsbedingungen beobachtet werden. Wahrscheinlich ist eine Destabilisierung des bei der Komplexierung gebildeten Carbanions (vgl. Schema 8) durch die stark elektronenziehende Nitrilfunktion die Ursache für die veränderten Reaktionseigenschaften.

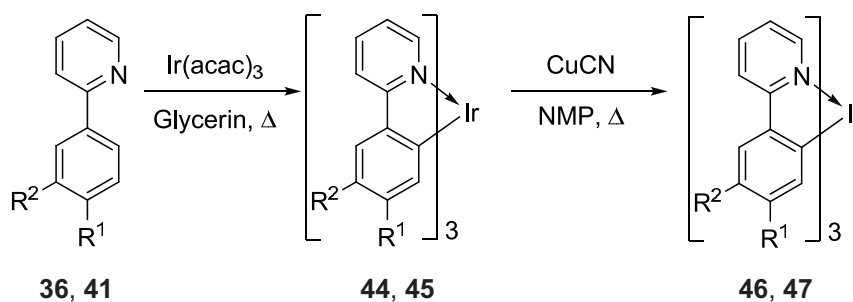
Tabelle 3 stellt die Zuordnungen sowie die Reaktionsdauer und Ausbeuten der erfolgreichen Synthesen nach Schema 22 vor.

Tabelle 3 Erläuterungen zu substituierten Ir(ppy)₃-Komplexen **42** – **45** nach Schema 22.



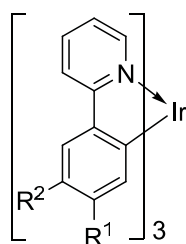
Produkt	Edukt	R1	R2	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Schmp. in °C	Lit.
42 Ir(<i>m</i> -CF ₃ -ppy) ₃	34	CF ₃	H	12	42	Zers. > 340	[63]
43 Ir(<i>p</i> -CF ₃ -ppy) ₃	35	H	CF ₃	96	5	Zers. > 360	[65]
44 Ir(<i>m</i> -Br-ppy) ₃	40	Br	H	12	47	–	–
45 Ir(<i>p</i> -Br-ppy) ₃	36	H	Br	96	77	–	[87]

Die Darstellung des *para*-Nitril-substituierten Ir(ppy)₃-Komplex **46** wurde von STÖSSEL et al. [88] durch Austausch des Brom- gegen einen Nitril-Substituenten am *para*-Brom-substituierten Iridium(III)-Komplex **45** beschrieben (s. Schema 23). Diese Reaktion konnte auf die *meta*-ständige Substitutionsposition ausgehend von **44** übertragen werden. Die Komplexbildung mit den Brom-substituierten Liganden **36** und **41** nach DEDEIAN [63] wird vermutlich aufgrund des geringeren Elektronenzugs des Brom-Substituenten im Vergleich zur Nitril-Gruppe nicht behindert. Der anschließende Austausch der Brom- durch die Nitril-Funktion kann in einer Gesamtausbeute von 28 % bzw. 19 % für die Nitril-substituierten Komplexe **46** und **47** durchgeführt werden (s. Schema 23 und Tabelle 4).



Schema 23 Herstellung Nitril-funktionalisierter Ir(ppy)₃-Komplexe [88]: **45/36**: R¹ = H, R² = Br; **44/41**: R¹ = Br, R² = H; **46**: R¹ = H, R² = CN; **47**: R¹ = CN, R² = H.

Tabelle 4 Erläuterungen zu Nitril-substituierten Ir(ppy)₃-Komplexen **46**, **47** nach Schema 23.



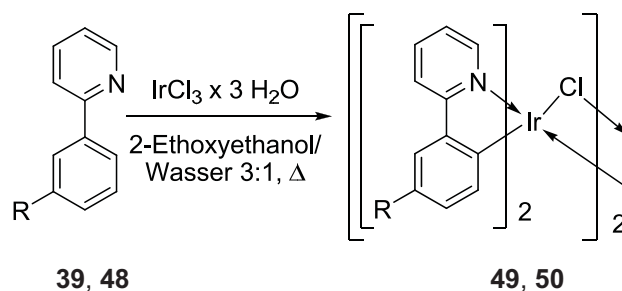
Produkt	Edukt	R1	R2	<i>t</i>	Ausbeute	Schmp.	Lit.
				in h	in %	in °C	
47 Ir(<i>m</i> -CN-ppy) ₃	44	CN	H	48	28	> 370	–
46 Ir(<i>p</i> -CN-ppy) ₃	45	H	CN	60	19	–	[88,89]

Auf die Untersuchung der in Kapitel 3.1.2, Schema 7 (S. 47) beschriebenen einstufigen Synthese nach GRUSHIN et al. [65] und HITCHCOCK et al. [66] sowie der in Schema 12 (S. 52) beschriebenen zweistufigen Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe wird im Falle der Ir(ppy)₃-Derivate verzichtet, da die Darstellung der benötigten Verbindungen über die einstufige Synthese in befriedigenden Ausbeuten möglich war.

3.2.3 Synthese der Chlorodimere

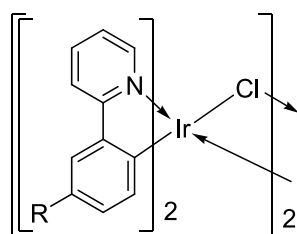
In Schema 6 wurde die Bedeutung des Chlorodimers als Zwischenstufe sowohl für die zweistufige Darstellung homoleptischer Ir(III)-Komplexe als auch zur Synthese von heteroleptischen Verbindungen gezeigt. Homoleptische Komplexe substituierter Ir(ppy)₃-Verbindungen **42** – **47** konnten nach der einstufigen Synthese hergestellt werden (vgl. Kapitel 3.2.2, S. 60ff). Heteroleptische Komplexe mit substituierten 2-Phenylpyridinen sollen von *para*-Methoxy- und *para*-Nitril-substituierten Derivaten untersucht werden. In diesem Kapitel wird dazu die Synthese der Chlorodimere behandelt.

Nach Schema 10 (S. 51) werden vier Äquivalente des entsprechenden *para*-substituierten 2-Phenylpyridin **39** bzw. **48** mit zwei Äquivalent IrCl₃ × 3 H₂O (**11**) zum jeweiligen chlorverbrückten, zweikernigen Komplex **49** bzw. **50** umgesetzt (s. Schema 24). Die Ausbeuten dieser Reaktionen betragen im Falle des *para*-Methoxy-substituierten Produktes **49** 72 % und beim *para*-Nitril-substituierten Chlorodimer **50** 64 %. In Tabelle 5 sind die Zuordnungen sowie Reaktionsbedingungen zusammengefasst.



Schema 24 *Para*-substituierte Ir(ppy)₂-Chlorodimere **49** und **50** nach SPROUSSE et al. [69]; **49/48**: R = OCH₃; **50/39**: R = CN.

Tabelle 5 Erläuterungen zu Chlorodimeren **49** und **50** nach Schema 24.



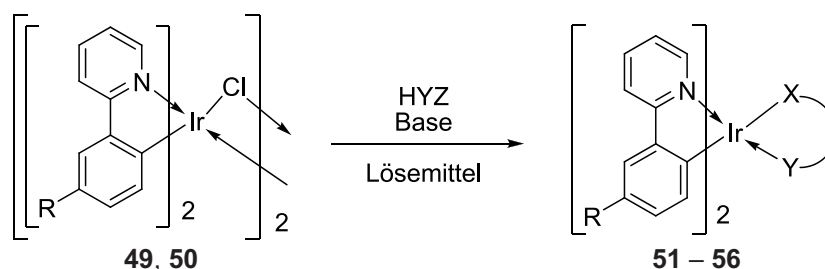
Produkt	Edukt	R	<i>t</i>	Ausbeute	Literatur	
			in h	in %		
49	[(<i>p</i> -OCH ₃ -ppy) ₂ IrCl] ₂	48	OCH ₃	12	72	–
50	[(<i>p</i> -CN-ppy) ₂ IrCl] ₂	39	CN	12	64	[88]

Bemerkenswert ist die erfolgreiche Synthese des Nitril-substituierten Chlorodimers **50**, das – im Gegensatz zur einstufigen Synthese der homoleptischen Nitril-substituierten Verbindungen **46** und **47** – in akzeptablen Ausbeuten erhalten werden konnte. Eine Ursache liegt vermutlich in energetisch hoch liegenden Übergangszuständen im Reaktionsprofil des dreifach-substituierten Komplexes. Die Substitution von zwei Liganden ist dagegen energetisch meist vertretbar (s. Berechnungen zum Energieprofil für **2** in Kapitel 5.2.3, S. 177ff). Auf diese Hypothese wird bei der Untersuchung der Heterofünfring-Komplexe weiter eingegangen. Die Nitril-substituierten Komplexe werden diesbezüglich nicht näher geprüft.

3.2.4 Synthese heteroleptischer Ir(ppy)₂XY-Derivate

Zwei Darstellungsmöglichkeiten heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe wurden bereits in Kapitel 3.1.3 (S. 53) vorgestellt, ebenso literaturbekannte Sättigungsliganden (s. Kapitel 3.1.3, S. 53).

Die *para*-substituierten Chlorodimere **49** und **50** (s. Kapitel 3.2.3, S. 63) wurden jeweils mit den drei Sättigungsliganden acac **20**, pic **21** und PhTria **18** unter dem jeweiligen Sättigungsliganden angepassten Reaktionsbedingungen zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen **51** bis **56** umgesetzt (s. Schema 25).

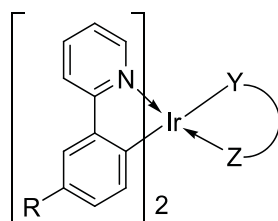


Schema 25 Synthese heteroleptischer *para*-Methoxy- und *para*-Nitril-substituierter Ir(ppy)₂XY-Komplexe aus der jeweiligen Chlorodimer-Zwischenstufe **49** bzw. **50** [60,73]; **51 – 53**, **49**: R = OCH₃; **54 – 56**, **50**: R = CN, vgl. Tabelle 6.

Die Spaltung des Chlorodimers **50** und Bildung der heteroleptischen Verbindungen wurde im Falle der Nitril-substituierten Verbindungen **54 – 56** bei milden Bedingungen und unter Zugabe von KO^tBu als Base entsprechend einer Vorschrift von COPPO et al. [73] (vgl. Schema 16, S. 54) durchgeführt. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Im Gegensatz zur Synthese der Nitril-substituierten Komplexe wurden die Methoxy-substituierten Iridium(III)-Komplexe **51 – 53** nach den beschriebenen Reaktionswegen von LAMANSKY et al. [60] und COPPO et al. [73] für den jeweiligen Sättigungsliganden durchgeführt (vgl. Schema 14, S. 53 und Schema 15, S. 54).

Tabelle 6 Erläuterungen zu heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Derivaten **51** – **56** nach Schema 25.



	Produkt	Edukt	HXY	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Synthese nach
51	Ir(<i>p</i> -OCH ₃ -ppy) ₂ (acac)	49	20	12	9	[60]
52	Ir(<i>p</i> -OCH ₃ -ppy) ₂ (pic)	49	21	48	81	[60]
53	Ir(<i>p</i> -OCH ₃ -ppy) ₂ (PhTria)	49	18	12	44	[73]
54	Ir(<i>p</i> -CN-ppy) ₂ (acac)	50	20	12	8	[73]
55	Ir(<i>p</i> -CN-ppy) ₂ (pic)	50	21	12	26	[73]
56	Ir(<i>p</i> -CN-ppy) ₂ (PhTria)	50	18	12	15	[73]

Die Synthesen der *para*-Methoxy-substituierten heteroleptischen Komplexe **51** – **53** verliefen in z.T. deutlich besseren Ausbeuten als die vergleichbaren Nitril-substituierten Verbindungen **54** – **56**.

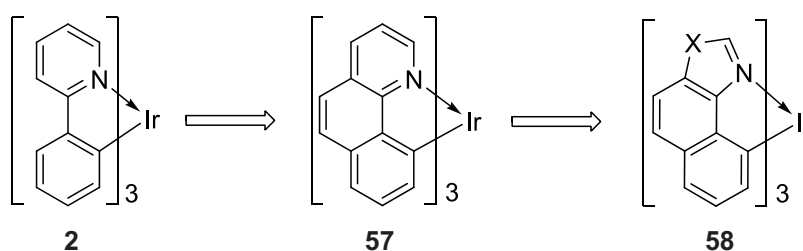
Zusammenfassend ist die Übertragung literaturbekannter Reaktionsbedingungen auf die Darstellung sowohl substituierter homoleptischer Ir(ppy)₃-Komplexe als auch substituierter heteroleptischer Ir(ppy)₂XY-Komplexe möglich.

3.3 Synthese der Heterofünfringsysteme

Dieses Kapitel stellt zunächst das neuartige Heterofünfring-Ligandensystem und dessen Hintergründe zur Idee vor. Im Anschluss werden Synthesen der zur Komplexierung verwendeten Liganden beschrieben. Die Optimierung der Darstellung homoleptischer Komplexe ist unterteilt in Untersuchungen nach der einstufigen und zweistufigen Syntheseroute (vgl. Schema 6, S. 46). Abschließend werden die Synthesen heteroleptischer Komplexe vorgestellt.

3.3.1 Neuartiges Heterofünfring-Ligandensystem

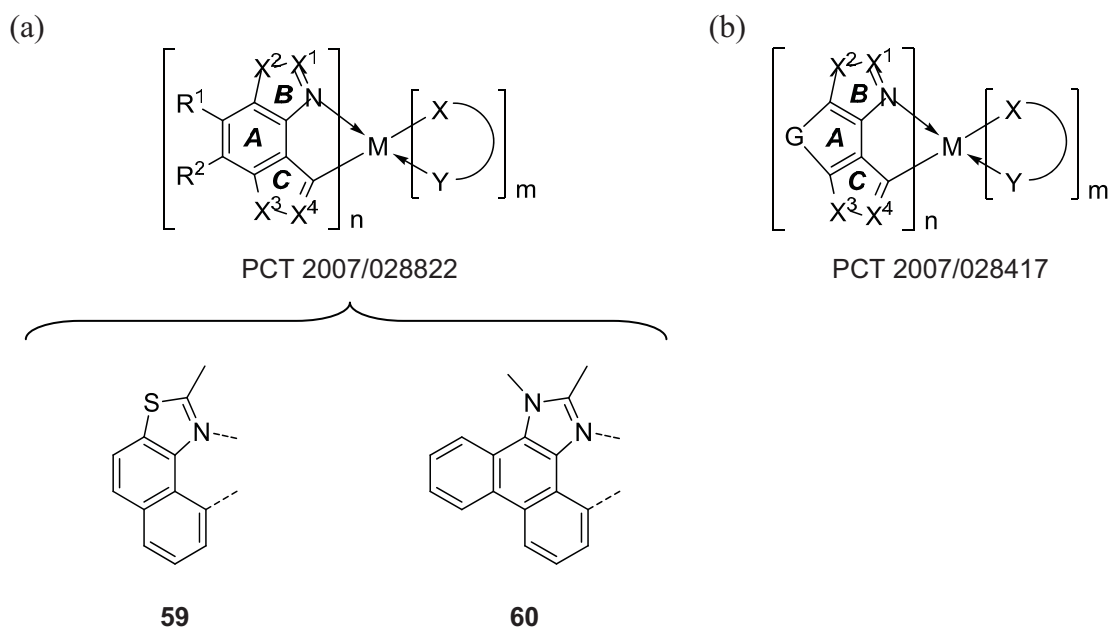
Im Zuge der Modifizierung des effizienten Emitters Ir(ppy)₃ (**2**) wird gedanklich eine Etheno-Brücke in den Liganden integriert, die das Benzo[*h*]chinolin-System **57** ergibt (s. Schema 26) [70,90]. Hintergrund dieser ersten Überlegung ist die Reduzierung der Schwingungen um die verbindende Phenyl-Pyridin-Achse und die Verminderung der Schwingungsfreiheitsgrade des Liganden. In der Folge wird eine Steigerung der Effizienz erwartet, da nicht-strahlende Elektronenübergänge auf Basis von Schwingungsbewegungen um diese Achse minimiert werden.



Schema 26 Erweiterung des ppy-Liganden in **2** über Benzo[*h*]chinolin in **57** zum neuartigen Heterofünfring-Liganden im Ir(III)-Komplex **58**.

In einem zweiten Schritt wird durch Änderung der Elektronenstruktur des Pyridin-Rings Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Materials genommen (**58** in Schema 26) [59]. Die Verkleinerung des aromatischen Systems von sechs auf fünf Atome unterstreicht

das starre, kompakte System und bringt die neuartige Ligandenstruktur hervor, die 2005 vom Institut zum Patent angemeldet wurde (s. Schema 27 (a)) [14,91]. Weitere Änderungen in der Anzahl der Ringatome des mittleren Rings A führen zur Struktur in Schema 27 (b).



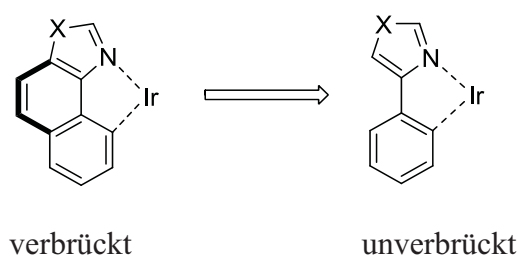
Schema 27 Grundstrukturen der Patentanmeldungen als Basis der Untersuchungen zu „Heterofünfring-Komplexen“ [91].

Als Metall M wird bevorzugt Iridium eingesetzt. Aber auch Metalle wie Platin, Palladium, Osmium und Rhenium sind als Metallzentrum denkbar. X¹ bis X⁴ und G stellen unabhängig voneinander substituierte Kohlenstoffatome, substituierte Heteroatome oder substituierte Etheno-Einheiten dar.

Der farbgebende Ligand ist in beiden Strukturen aus drei kondensierten Ringen aufgebaut. In Schema 27 (b) können alle Ringe unabhängig voneinander aus fünf oder sechs Atomen bestehen, wobei aber mindestens ein Ring ein Fünfring sein muss. D.h. Benzo[h]chinolin als Ligand (aus **57**) ist in dieser Grundstruktur nicht inbegriffen. Der Unterschied zwischen den Veröffentlichungen (a) und (b) liegt vor allem in zwei grundlegenden Einschränkungen: Zum einen ist in der Grundstruktur (a) der Ring A als sechsgliedriger aromatischer Benzolring festgelegt, zum anderen stellt Ring B in (a) zwingend einen fünfgliedrigen Heterozyklus dar. Ring C kann dagegen in beiden Strukturen ein fünf- oder sechsgliedriger aromatischer oder nicht-aromatischer Ring sein.

Die XY-Gruppe skizziert den Sättigungsliganden in einem heteroleptischen Komplex. Generell können beide Grundstrukturen als homo- oder heteroleptische Komplexe gebildet werden.

Ausgehend von der Grundstruktur (b) (Schema 27) basiert ein Teil dieser Arbeit auf Untersuchungen des 2-Methyl-naphtho[1,2-*d*]thiazols (**59**) und verschiedenen Substitutionsmustern dieses Ligandensystems im Ir(III)-Komplex. Dieses System wird im Folgenden als „verbrückt“ bezeichnet. Die Aufgabe der Etheno-Brücke in Bezug auf die Darstellung der Komplexe wird durch den Vergleich mit sogenannten „unverbrückten“ Heterofünfring-Komplexen analysiert (s. Schema 28).



Schema 28 Verbrückte (anellierte) und unverbrückte Heterofünfring-Systeme.

„Heterofünfring“ ist ein allgemeiner Begriff, der sich im Rahmen dieser Arbeit auf die in Schema 27 gezeigten, „verbrückten“ 1,3-Imidazol- **60** und z.T. substituierten 1,3-Thiazolyl-Verbindungen **59** sowie den nach Schema 28 „unverbrückten“ 1,3-Thiazolyl-Verbindungen beschränkt.

3.3.2 Variation von Heterofünfring-Derivaten: Synthese der Liganden

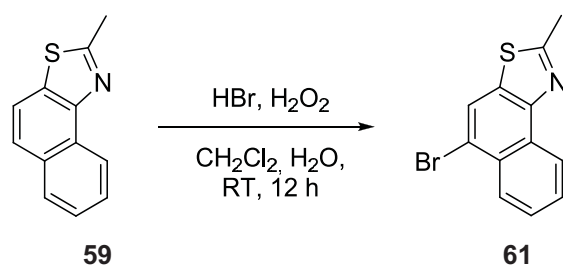
Zu den verbrückten Systemen zählen die Naphtho- und Phenanthro-Einheiten, die an den Heterozyklus anelliert sind (vgl. Schema 27, S. 68). Als sogenanntes „Grundsystem“ wird in dieser Arbeit das verbrückte Thiazol 2-Methyl-naphth[1,2-*d*]thiazol (MNTZ, **59**)⁶ verwendet. Die Einführung elektronenziehender und -schiebender Substituenten findet an verschiedenen Positionen in Bezug zur Iridium–C-Bindung im Komplex statt. Das Derivat mit Imidazol-Einheit wird ausschließlich als Phenanthro[9,10-*d*]imidazol **60** untersucht.

⁶ 2-Methyl-naphth[1,2-*d*]thiazol der Firma ACROS.

Derivate des 2-Methylnaphtho[1,2-*d*]thiazols

Die Elektronendichteverteilung in **59** kann durch verschiedene Substituenten variiert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen an substituierten Ir(ppy)₃-Komplexen (s. Kapitel 4.2.2, S. 118) und computergestützte Berechnungen der Heterofünfring-Komplexe (s. Kapitel 5.2.3, S. 177) zeigen, dass Methoxy- und Nitril-Substituenten in *para*-Position zum Iridium-koordinierenden C-Atom einen gegensätzlichen Einfluss auf die Elektronendichte an diesem C-Atom haben. Daher sollen insbesondere diese beiden Substituenten eingehender untersucht werden.

Als Ausgangsverbindung zur Synthese von 5-Methoxy- und 5-Nitril-substituierten Verbindungen wird das 5-Brom-substituierte Derivat **61** verwendet, das von PARAMASIVAM et al. [92] in einer photochemischen Ringschlusssynthese aus *N*-(2,4-Dibrom-1-naphthyl)thioacetamide beschrieben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit stellt **59** die Ausgangsverbindung dar, die in einer elektrophilen Bromierung zu **61** funktionalisiert wird. In der Literatur werden zahlreiche Reaktionsbedingungen bei der Synthese der elektrophilen Bromierung eines aromatischen Systems beschrieben [93-95]. Die für dieses System neue Bromierungsmethode ist die Bromierung nach VYAS et al. [96] (s. Schema 29).



Schema 29 Bromierung von **59** [96].

In dieser Reaktion fungiert Bromwasserstoffsäure als Halogenquelle und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Diese Reagenzien bilden *in situ* ein Brom-Kation, das an den Naphthylring in **59** angreift. Das einfach bromierte Produkt **61** konnte nach der Umkristallisation aus Methanol in 79 % Ausbeute erhalten werden.

Die Bromierung erfolgt selektiv an Position 5 in **59** (vgl. Schema 29). Dies deckt sich mit quantenchemischen Berechnungen der Elektronendichte der Ausgangsverbindung **59**:

Dabei werden die berechneten Elektronendichten durch Erhöhung oder Erniedrigung der Valenzelektronendichte q des Kohlenstoffatoms (isoliertes Kohlenstoffatom: $q = 4$) in atomaren Einheiten angegeben [97]. In **59** wird die größte Elektronendichte mit 4.1480 an der Position 5 berechnet (s. Abbildung 10) [98]. Eine Substitution, etwa durch ein elektrophiles Brom-Atom, ist demnach an dieser Position am Wahrscheinlichsten.

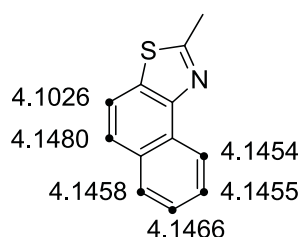
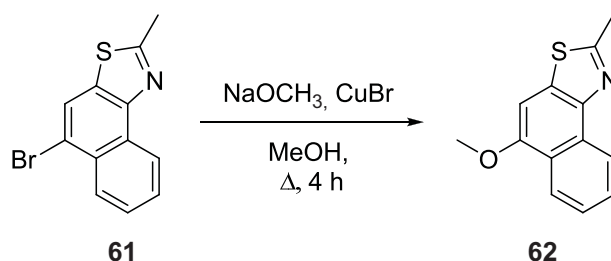


Abbildung 10 Berechnete Elektronendichten der markierten Kohlenstoffatome in **59** [98].

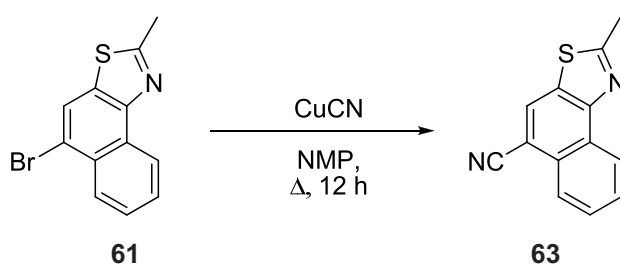
Die Position der Brom-Funktionalisierung kann anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen des Produktes **61** eindeutig bestätigt werden. Die Einführung der Methoxy- oder der Nitril-Gruppe in der 5-Position wird, ausgehend von **61**, über Substitutionsreaktionen realisiert.

Die Methoxy-Gruppe wird durch eine nucleophile aromatische Substitutionsreaktion am Bromderivat **61** an 5-Position im Naphthylring gebunden (s. Schema 30). Durch eine Kupfer(I)-katalysierte Methoxylierung mit Natriummethoxylat in Methanol nach einer von AALTEN et al. [99,100] aufgezeigten Methode wird das 5-Methoxy-substituierte Produkt **62** erhalten (s. Schema 31). Bereits 1945 wurde **62** von KNOTT [101] durch eine Ringschlussynthese erhalten. Die Kupfer(I)-katalysierte Methoxylierung von **61** verläuft nicht quantitativ zu **62**. Aufgrund der Aufarbeitung mittels Reversed-Phase Säulenchromatographie verringert sich die Ausbeute auf durchschnittlich 20 % (vgl. Kapitel 8.5.1, S. 307).



Schema 30 Methoxylierung von **61** [99,100].

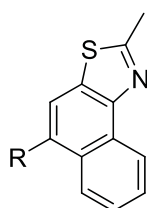
Die Nitril-Funktionalisierung, ausgehend von **61**, lässt sich durch eine Kupfer(I)-katalysierte nucleophile aromatische Substitutionsreaktion nach NEWMAN et al. [102] realisieren (s. Schema 31). Dazu wurde **61** mit CuCN in NMP zum Sieden erhitzt. Das resultierende Nitril-substituierte Derivat **63** konnte nach diesen Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 68 % erhalten. Der Mechanismus wird in einem Übersichtsartikel von ELLIS und ROMÉY-ALEXANDER [103] diskutiert.



Schema 31 Nitril-Funktionalisierung von **61** [102].

Die Ergebnisse der durchgeführten Substitutionsreaktionen am Heterofünfring-Liganden **59** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7 Erläuterungen zu substituierten, verbrückten Heterofünfring-Liganden **61** – **63** nach Schema 29, Schema 30 und Schema 31.



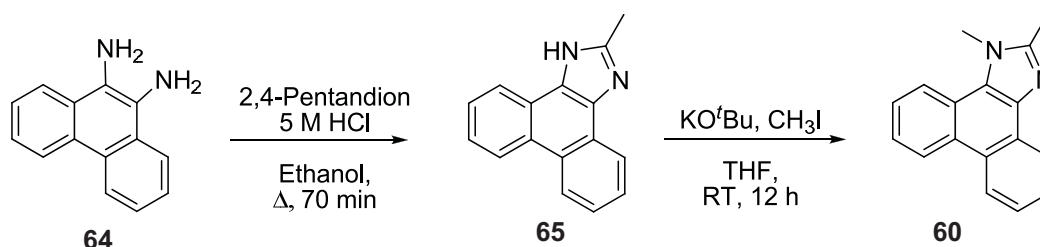
Produkt	R	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Schmp. in °C	Lit.
61 5-Br-MNTZ	Br	12	79	105	[92]
62 5-OCH ₃ -MNTZ	OCH ₃	4	20 ^[a]	97-99	[101]
63 5-CN-MNTZ	CN	12	68	158	–

[a] Vgl. Kapitel 8.5.1, S. 307.

Imidazol-Derivat

In der Literatur werden zahlreiche Darstellungsmethoden zur Synthese von Imidazolverbindungen beschrieben, die ein α -Diketon [104–108] oder ein *o*-Diamino-Derivat [109,110] als Ausgangsverbindung verwenden. Das Imidazol **60** kann nach ITO et al. [111,112] durch photochemische Reaktionen erhalten werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete, neue Methode geht von 9,10-Diaminophenanthren (**64**) aus, das in einer zweistufigen Synthese zum 1,2-Dimethyl-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]-imidazol (**60**) umgesetzt wird (s. Schema 32).

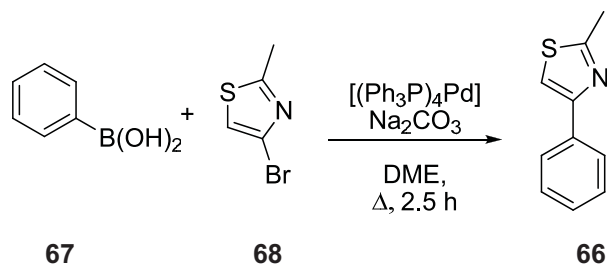


Schema 32 Syntheschema zur Darstellung des 1,2-Dimethyl-substituierten Imidazols **60**.

In der ersten Stufe wird nach einer Methode von TIAN et al. [113] das *o*-Diamin **64** in Ethanol säurekatalysiert mit 2,4-Pentandion (**20**) in einer Ausbeute von 91 % zum 2-Methyl-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazol **65** umgesetzt. Die zweite Stufe, d.h. die Methylierung von **65** mit Methyljodid unter basischen Bedingungen nach KREBS et al. [105] zu **60**, verläuft in einer Ausbeute von 75 %. Weitere Imidazolderivate wurden nicht untersucht.

Unverbrückte Thiazol-Liganden

In Schema 28 (S. 69) wurde die verbrückende Etheno-Einheit des Heterofünfring-Grundsystems vorgestellt. Zur Untersuchung der Auswirkungen dieser Überbrückung wurde das dem 2-Methylnaphtho[1,2-*d*]-thiazol (**59**) analoge, unverbrückte 2-Methyl-4-phenyl-thiazol (**66**) hergestellt. Die Palladium-katalysierte SUZUKI-Kupplung zu **66** ist in Schema 33 veranschaulicht [79]. In der Literatur wird die Synthese zu **66** durch Ringsschlussreaktionen beschrieben [114–117].

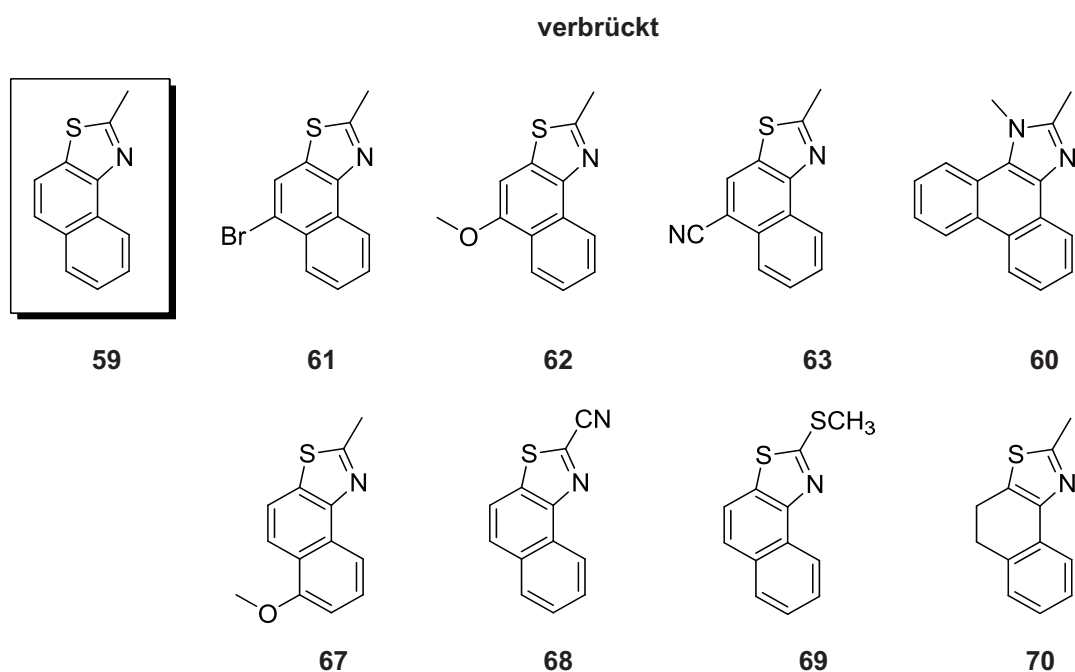


Schema 33 Darstellung von **66**.

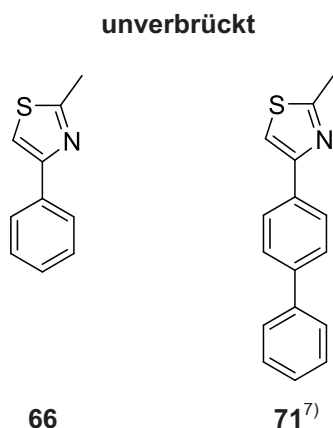
Aus Phenylboronsäure (**67**) und 2-Methyl-4-bromthiazol (**68**) kann **66** mit einer Ausbeute von 69 % dargestellt werden.

Weitere Substitutionsmuster

Neben den in diesem Kapitel vorgestellten, synthetisierten Heterofünfring-Liganden stehen weitere Substitutionsmuster von **59** und **66** für die Komplexierung an Iridium zur Verfügung, die in Schema 34 zusammengefasst sind [118].



Schema 34 Zur Komplexierung verwendete Heterofünfring-Liganden.



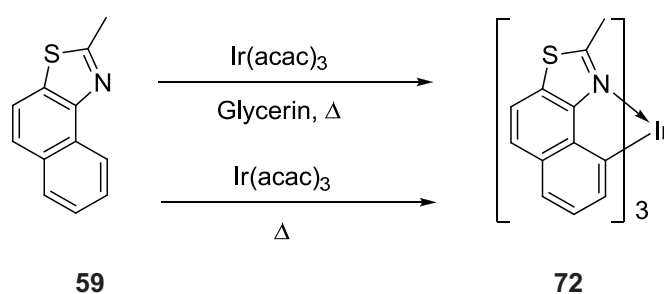
Schema 34 Fortsetzung: Zur Komplexierung verwendete Heterofünfring-Liganden.

3.3.3 Einstufige Synthese von Heterofünfring-Komplexen

Die Darstellung homoleptischer Iridium(III)-Komplexe wird in verschiedenen Publikationen beschrieben, die bereits in Kapitel 3.1.1 (S. 47) kurz vorgestellt wurden. Die vorgestellten Reaktionsbedingungen der einstufigen Synthese konnten mit dem Heterofünfring-Grundsystem **59** in Testansätzen untersucht werden. Der daraus resultierende homoleptische Komplex **72** wird im Rahmen dieser Arbeit als Ir(MNTZ)₃ abgekürzt.

Die Darstellung der homoleptischen Heterofünfring-Komplexe [14,91] gestaltete sich mit dem verbrückten Heterofünfring-Liganden **59** im Vergleich zu den in Kapitel 3.2 vorgestellten Ir(ppy)₃-Komplexen mit dem 2-Phenylpyridyl-Liganden als schwierig.

Die Synthese nach DEDEIAN et al. [63] mit Ir(acac)₃ (**10**) als Iridium(III)-Quelle ist in Schema 35 gezeigt.

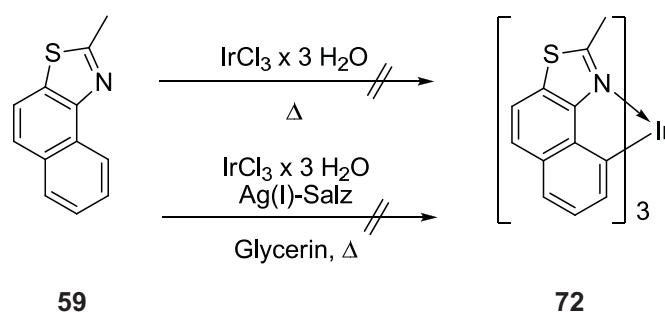


Schema 35 Synthese von **72** über Ir(acac)₃ (**10**) als Ir(III)-Ausgangsverbindung.

⁷⁾ Die Verbindung **71** ist kommerziell erhältlich.

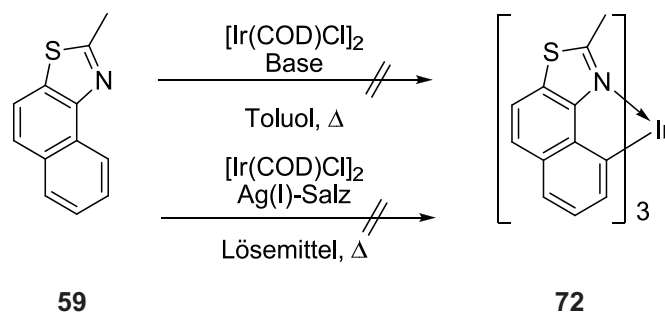
Bei den Synthesen nach Schema 35 ist **72** nur in Spuren erhältlich. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde versucht, die Reaktionswärme sowohl durch einen Heizplattenaufsatz als auch durch Mikrowellenstrahlung in das Reaktionsgemisch einzubringen [119]. Bei einem weiteren Testansatz ohne Lösemittel ist das Ir(acac)₃ (**10**) der Schmelze durch Sublimation entwichen.

Die Komplexierung nach GRUSHIN et al. [65] geht von IrCl₃ × 3 H₂O (**11**) als Iridium(III)-Quelle aus (s. Schema 36). Bei dieser Reaktion konnte keine Umsetzung beobachtet werden.



Schema 36 Synthese von **72** mit IrCl₃ × 3 H₂O (**11**) als Ir(III)-Ausgangsverbindung.

Die dritte zur Verfügung stehende Iridium-Quelle ist das [Ir(COD)Cl]₂ (**12**). Eine erfolgreiche Umsetzung des Heterofünfring-Liganden **59** zum Komplex **72** konnte mit **12** als Edukt allerdings nicht beobachtet werden (s. Schema 37).



Schema 37 Synthese von **72** mit [Ir(COD)Cl]₂ (**12**) als Ir(I)-Ausgangsverbindung [120,121].

Die Umsetzung des verbrückten Heterofünfring-Liganden **59** zum homoleptischen Komplex **72** ist demnach nicht über eine einstufige Synthese realisierbar. Die einstufige Synthese mit dem unverbrückten Heterofünfring-Liganden **66** zum homoleptischen Komplex **73** wurde nicht untersucht, da für diesen Fall ein Vergleich der optimierten Reaktionsbedingungen zum verbrückten Heterofünfring-Komplex erfolgen soll.

3.3.4 Zweistufige Synthese dreifach substituierter *facialer* Iridium(III)-Komplexe

Bei der zweistufigen Synthese ist das Chlorodimer als Produkt der ersten Stufe von Bedeutung (vgl. Schema 6, S. 46). Deshalb sollen in diesem Kapitel zunächst die Chlorodimere aller zur Verfügung stehenden Heterofünfring-Liganden ausführlich diskutiert werden. Im Anschluss wird die Umsetzung der Chlorodimere zu den homoleptischen Komplexen vorgestellt.

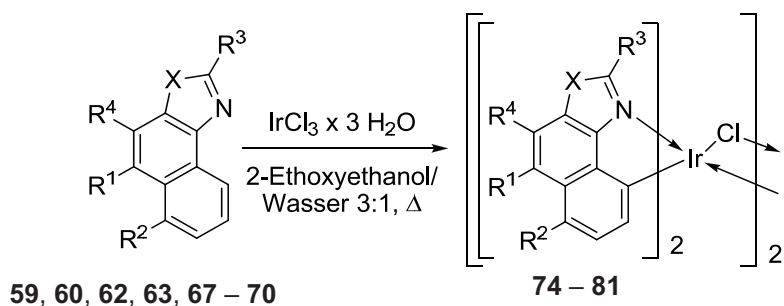
Chlorodimer-Zwischenstufen von Heterofünfring-Derivaten

Die Synthese von Chlorodimeren wird nach SPROUSSE et al. [69] (vgl. Schema 11, S. 51) durchgeführt. Bezogen auf die Heterofünfring-Chlorodimere liegen die Ausbeuten zwischen 38 % und 88 %.

Zur besseren Übersicht werden im Folgenden zunächst Chlorodimere der verbrückten und anschließend der unverbrückten Heterofünfring-Liganden behandelt.

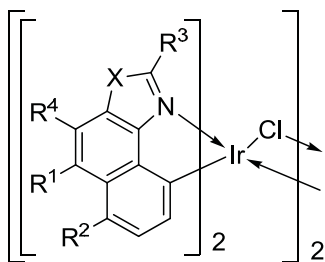
Chlorodimere verbrückter Heterofünfring-Liganden

Nahezu alle in Schema 34 (S. 74) gezeigten verbrückten Heterofünfring-Liganden konnten nach den Reaktionsbedingungen in Schema 38 in die entsprechenden Chlorodimere überführt werden. Die Zuordnung sowie die Ergebnisse der Synthesen sind Tabelle 8 zu entnehmen.



Schema 38 Darstellung der substituierten Chlorodimerverbindungen nach SPROUSSE et al. [69]; für X = S: **74/59**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; **75/62**: $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; **76/67**: $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$; **77/63**: $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; **78/68**: $R^3 = \text{CN}$, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$; **79/69**: $R^3 = \text{SCH}_3$, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{H}$; **80/70**: $R^1 = R^4 = 2\text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$; für X = N: **81/60**: R^1 zu $R^4 = \text{cycl.}^8$, $R^2 = R^3 = \text{H}$ (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8 Erläuterungen zu verbrückten Heterofünfring-Chlorodimeren nach Schema 38.



Produkt	Edukt	R1	R2	R3	R4	X	<i>t</i>	Ausbeute
							in h	in %
74	59	H	H	CH ₃	H	S	72	82
75	62	OCH ₃	H	CH ₃	H	S	12	38
76	67	H	OCH ₃	CH ₃	H	S	16	83
77	63	CN	H	CH ₃	H	S	12	88
78	68	H	H	CN	H	S	48	86
79	69	H	H	SCH ₃	H	S	16	–
80	70	2H	H	CH ₃	2H	S	16	63
81	60	cycl.	H	CH ₃	cycl.	NCH ₃	72	47

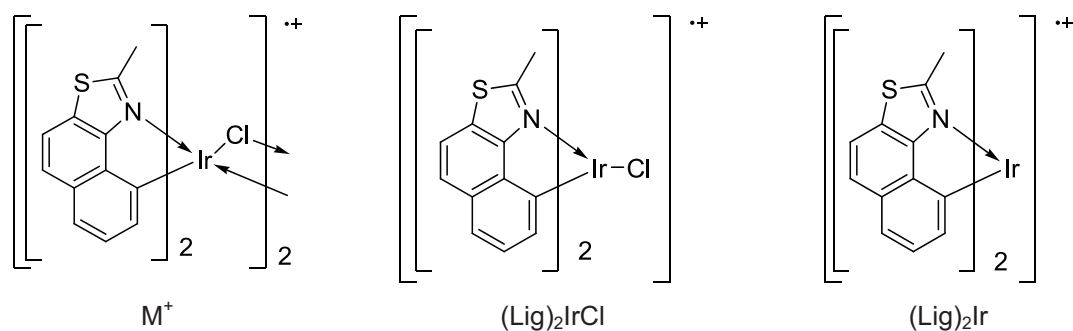
⁸ Anellierung eines Benzol-Ringes, der Bestandteil von R¹ und R⁴ ist.

Im Falle der Heterofünfring-Verbindungen kann das Vorhandensein des Chlorodimers nicht mit NMR-spektroskopischen Methoden [60,122] untersucht werden. Zum einen ist die Löslichkeit des Chlorodimers sowohl in [d₅]-Pyridin als auch in [d₆]-DMSO sehr gering. Zum anderen können durch zahlreiche mögliche Isomere des Chlorodimers die gemessenen Signale nicht eindeutig zugeordnet werden.

Weitere Analysemethoden zur Bestätigung der Komplexbildung im Chlorodimer sind die massenspektrometrische Analyse mittels *Elektrospray-Ionisation* (ESI) oder Matrix-unterstützter Laser-Desorptions-Ionisation (*engl. matrix assisted laser desorption ionization*, MALDI) [123]. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen der erhaltenen Chlorodimere verbrückter Heterofünfring-Liganden sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die verwendeten Fragmentzuordnungen sind am Beispiel des unsubstituierten Chlorodimers **74** in Schema 39 veranschaulicht.

Tabelle 9 Ergebnisse massenspektroskopischer Untersuchungen verbrückter Heterofünfring-Chlorodimere; als „Lig“ wird der entsprechend substituierte Heterofünfring-Ligand bezeichnet.

Produkt	Sollwert in m/z	MALDI-Messung		ESI-Messung	
		Fragment in m/z	Zuordnung	Fragment in m/z	Zuordnung
74	1248		keine Messung	589, 624	(Lig) ₂ Ir, (Lig) ₂ IrCl
75	1369		keine Messung		keine Messung möglich
76	1369		keine Messung		keine Messung möglich
77	1348	639, 674	(Lig) ₂ Ir, (Lig) ₂ IrCl	639	(Lig) ₂ Ir
78	1292	559, 646	(Lig-CN) ₂ Ir, (Lig) ₂ IrCl		keine zugehörigen Signale
79	1376		keine zugehörigen Signale		keine zugehörigen Signale
80	1256		keine Messung	593	(Lig) ₂ Ir
81	1437	683, 718	(Lig) ₂ Ir, (Lig) ₂ IrCl		keine Messung möglich



Schema 39 Veranschaulichung der durch die Massenspektrometrie gebildeten Fragmentationen am Beispiel **74**.

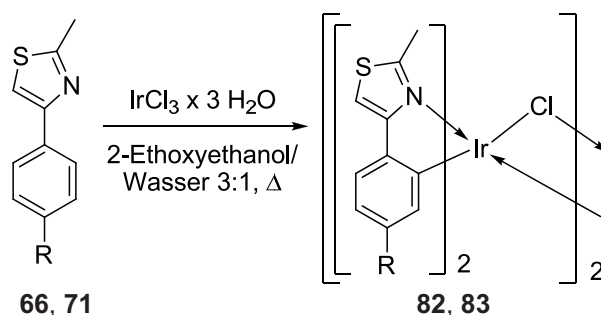
Vom unsubstituierten Chlorodimer **74** ist das „(Lig)₂Ir“-Fragment detektierbar. Im folgenden Kapitel zur Synthese homoleptischer Komplexe wird gezeigt werden, dass aus diesem Chlorodimer **74** einkernige Iridium(III)-Komplexe erfolgreich synthetisiert werden können. Im Umkehrschluss ist dieses Fragment somit ein Indiz für die Komplexierung zweier farbgebender Liganden an ein Iridium-Metallzentrum im Chlorodimer. Mit Ausnahme des Chlorodimers **79** kann das „(Lig)₂Ir“-Fragment von allen anderen verbrückten Verbindungen detektiert werden.

Neben der Massenspektrometrie gibt die Elementaranalyse – darin insbesondere der Iridium-Anteil – Aufschluss über die Zusammensetzung des Chlorodimers. Allerdings sind die Übereinstimmungen aufgrund der Verwendung der Rohprodukte der Chlorodimere nicht aussagekräftig. Sie können lediglich einen vagen Hinweis geben. Daher soll auf diese Analyse nicht weiter eingegangen werden.

Chlorodimere unverbrückter Heterofünfring-Liganden

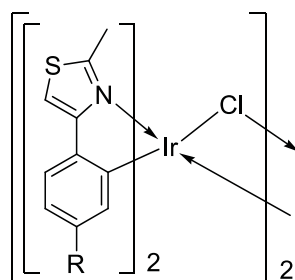
Die Chlorodimere der unverbrückten Strukturen **66** und **71** werden analog der Synthese der verbrückten Heterofünfring-Liganden in Anlehnung an eine Vorschrift von SPROUSSE et al. [69] synthetisiert (s. Schema 40). Die Zuordnungen der Substituenten sowie Ausbeuten und Zuordnungen der massenspektrometrischen Analyse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die unverbrückten Heterofünfring-Chlorodimere **82** und **83** konnten demnach analog den verbrückten Heterofünfring-Chlorodimeren synthetisiert und charakterisiert werden.



Schema 40 Darstellung der Chlorodimere **82** und **83** unverbrückter Thiazolyl-Derivate; **66/82**: R = H; **71/83**: R = Phenyl [69].

Tabelle 10 Erläuterungen und Ergebnisse massenspektrometrischer Untersuchungen (ESI) zu unverbrückten Heterofünfring-Chlorodimeren nach Schema 40.



Produkt	Edukt	R	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Massenfragmente		
					Sollwert in m/z	Fragment in m/z	Zuordnung
82	66	H	12	47	1152	keine Messung möglich	
83	71	Phenyl	12	21	1457	693, 1421	(Lig) ₂ Ir, M ⁺ -Cl

Zweistufige Synthese homoleptischer Heterofünfring-Komplexe

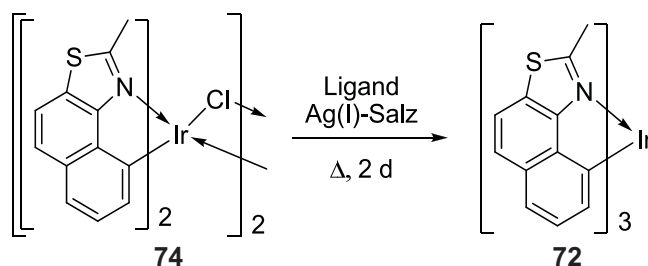
Mit der einstufigen Synthese (vgl. Kapitel 3.3.3, S. 75) konnten homoleptische Heterofünfring-Komplexe mit Iridium als Zentralatom nur in Spuren synthetisiert werden. Die zweistufige Synthese wurde daher – vergleichbar den Untersuchungen zu einstufigen Synthesen – zunächst am unsubstituierten Heterofünfring-Ligand **59** geprüft.

Daher ist dieser Abschnitt wie folgt unterteilt: Im ersten Schritt wird die Optimierung der Synthese unter Verwendung von **59** beschrieben. Anschließend werden im zweiten Schritt die daraus gewonnenen Erkenntnisse auf die substituierten verbrückten Heterofünfring-Liganden übertragen. Im abschließenden dritten Schritt werden die optimalen Reaktions-

bedingungen auf die Synthese homoleptischer, unverbrückter Heterofünfring-Komplexe angewendet.

Optimierung der Synthese verbrückter Heterofünfring-Komplexe

Ausgehend vom Chlorodimer **74** kann der *faciale* homoleptische Ir(III)-Komplex in Anlehnung an COLOMBO et al. [71] nach Schema 41 synthetisiert werden [124].



Schema 41 Zweite Stufe der Darstellung des homoleptischen Heterofünfring-Komplexes **72** aus **74** [71].

Die Ausbeute dieser Reaktion liegt bei deutlich weniger als 10 %. Eine der Optimierungsmöglichkeiten ist die Variation des Silber(I)-Salzes. GRUSHIN et al. [65] und COLOMBO et al. [71] verwendeten z.B. unterschiedliche Silber(I)-Salze zur Bildung der homoleptischen Iridium(III)-Verbindungen (vgl. Schema 9, S. 50 und Schema 13, S. 52). Zur Erhöhung der Ausbeute konnten in einem Vergleichsexperiment die drei Silber(I)-Salze Silber-Trifluormethansulfonat (AgCF_3SO_3 , **15**), Silber-Trifluoracetat (AgCF_3CO_2 , **84**) und Silber-Toluolsulfonat ($\text{AgCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, **85**) untersucht werden (s. Tabelle 11).

Tabelle 11 Ausbeuten bei Verwendung unterschiedlicher Silber(I)-Salze bei der Synthese von **72** nach Schema 41.

		84	15	85
Ag(I)-Salz		AgCF_3CO_2	AgCF_3SO_3	$\text{AgCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$
Ausbeute	in %	5.1	2.1	0.4

Das beste Ergebnis wurde bei Verwendung von Trifluoracetat **84** mit einer niedrigen Ausbeute von 5.1 % erreicht. Eine deutliche Halbierung der Ausbeute wurde bei Verwendung des Triflats **15** beobachtet. Die Verwendung des Tosylats **85** ergab das Produkt **72** in lediglich 0.4 %.

Neben verschiedenen Silber(I)-Salzen wurde zur Verbesserung der Produktausbeute das Lösemittel variiert. Davon abhängig konnte auch die Reaktionstemperatur verändert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12 Ausbeuten bei Verwendung verschiedener Lösemittel bei der Synthese von **72** nach Schema 41.

		Lösemittel					
		ohne	Toluol	<i>p</i> -Xylol	Glycerin	2-Ethoxyethanol	1,4-Dioxan
$T_{\text{Reak.}}$	in °C	120	130	140	190	140	130
Ausbeute	in %	Ø 3	Ø 2	< 2	— ^[a]	— ^[b]	— ^[b]

[a] In Spuren, [b] Keine Umsetzung beobachtet.

Demnach hat das Lösemittel einen deutlichen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion. Die als aus den Testansätzen herausgearbeiteten „optimalen“ Reaktionsbedingungen sind demnach die Verwendung von Silber(I)-Trifluoracetat **84** ohne Zusatz von Lösemitteln. Eine Erhöhung der Produktausbeute über durchschnittlich 3 % konnte dennoch nicht erreicht werden.

Verbrückte substituierte Heterofünfringsysteme

Homoleptische Heterofünfring- Komplexe von verbrückten Systemen konnten lediglich mit dem unsubstituierten Heterofünfring-Liganden **59** erfolgreich synthetisiert werden. Von den verbrückten, substituierten Heterofünfring-Liganden **60**, **62**, **63**, **67** – **70** konnten auf dem als „optimiert“ bezeichneten Syntheseweg keine homoleptischen Iridium(III)-Komplexe nachgewiesen werden.

Das veränderte Verhalten der substituierten Verbindungen ist bemerkenswert, liegen doch die „(Lig)₂Ir“-Fragmente der Heterofünfring-Chlorodimere **75** – **81** nach massenspektrometrischen Untersuchungen eindeutig vor (vgl. Tabelle 9, S. 79). Eine Erklärung kann bei

LAMANSKY et al. [60] gefunden werden. Sie haben bei der Umsetzung von Chlorodimeren zur heteroleptischen Struktur die Beobachtung gemacht, dass das Vorhandensein von den angegebenen Chlorodimer-Fragmenten nicht zwangsläufig die Bildung eines einkernigen Iridium(III)-Komplexes voraussetzt. Diese Verbindungen scheinen gegenüber weiterer Umsetzung sozusagen inert. Gründe für die Beobachtungen wurden nicht angeführt.

Denkbar ist eine starke Erhöhung der Energiebarriere bei der Bildungsreaktion des homoleptischen, dreifach-substituierten Komplexes. Das würde bedeuten, dass eine stark endotherme Reaktion vorliegt, bei der die Energie zur Darstellung des homoleptischen Komplexes nicht durch folgende potentielle Faktoren kompensiert werden kann: Erstens liegt eine hohe Reaktionstemperatur von 160 °C vor. Zweitens wird bei Verwendung von Silber(I)-Salzen das Silberchlorid gebildet und Bildungsenergie freigesetzt. In einem dritten und letzten Punkt ist die Erhöhung der Entropie durch die Entstehung von zwei einkernigen Komplexen eine Form der Energiezufuhr während der Reaktion. Die Energiebilanz der Komplexbildung des Heterofünfring-Liganden **59** an das Iridium-Zentralatom unter Bildung von **72** wird in Kapitel 5.2.2 (S. 172) bei der computer-gestützten Betrachtung der Heterofünfring-Komplexe näher erläutert.

Als weiterer Grund für die erschwerte Synthese der verbrückten homoleptischen Heterofünfring-Komplexe kann die Starrheit des Systems in Betracht gezogen werden. In Abbildung 11 ist dieser Sachverhalt am Beispiel des unsubstituierten Heterofünfring-Liganden in der 3D-Darstellung veranschaulicht.

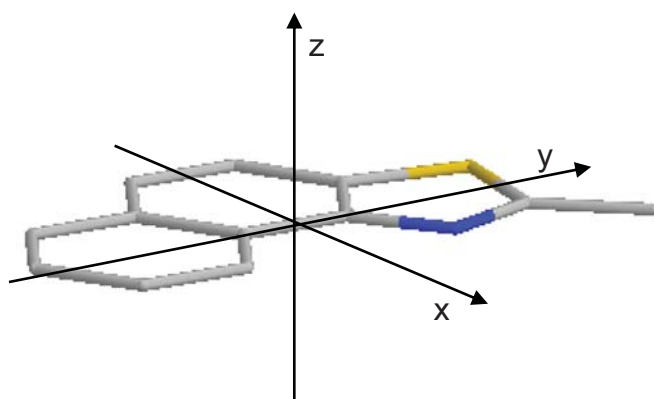
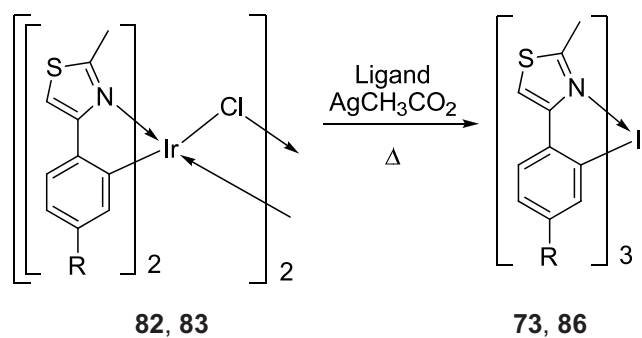


Abbildung 11 Veranschaulichung der Planarität des unsubstituierten Heterofünfring-Liganden **59** in der xy-Ebene [125].

Die Ausdehnung des freien Liganden, die sich ausschließlich über die xy-Ebene des Koordinatensystems erstreckt, unterstreicht dessen planare und fixierte Form. Wahrscheinlich ist die für eine Bindungsbildung notwendige Überlappung der koordinierenden Molekülorbitale des Liganden mit den Molekülorbitalen des Iridiums zu gering. Dieser Aspekt wird bei der Auswertung der erhaltenen Röntgenstrukturdaten eingehender diskutiert (s. Kapitel 4.1, S. 93ff). Um diese Hypothese aus synthetischer Sicht zu belegen, werden die verbrückten Heterofünfring-Liganden durch den Wegfall der die koordinierenden aromatischen Ringe fixierenden Etheno-Brücke vereinfacht. Dazu wird im Folgenden die Bildung homoleptischer Komplexe mit den unverbrückten Heterofünfring-Liganden **66** und **71** untersucht.

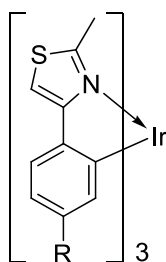
Unverbrückte Heterofünfring-Komplexe

Die Umsetzung der unverbrückten Heterofünfring-Chlorodimere **82** und **83** zu den homoleptischen Ir(III)-Komplexen **73** und **86** wird zur besseren Vergleichbarkeit analog der Synthese der verbrückten Heterofünfring-Komplexe nach Schema 42 durchgeführt. In Tabelle 13 sind die Reaktionsbedingungen sowie Ausbeuten angegeben.



Schema 42 Synthese unverbrückter homoleptischer Heterofünfring-Komplexe **73** und **86** nach [71]; **73/82**: R = H; **86/83**: R = Phenyl.

Tabelle 13 Erläuterungen zu unverbrückten Heterofünfring-Komplexen nach Schema 42.



Produkt	Edukt	R	<i>t</i> in d	Ausbeute in %	Schmp. in °C
73 Ir(PhenMTZ) ₃	82	H	5	32	Zers. > 323
86 Ir(BiPhenMTZ) ₃	83	Phenyl	0.5	12	Zers. > 341

Die unverbrückten Heterofünfring-Komplexe sind mit 32 % bei **73** und 12 % bei **86** in deutlich besserer Ausbeute als ihr verbrücktes Pendant **72** mit durchschnittlich 3 % Produktausbeute darstellbar. Diese Ergebnisse geben ein experimentelles Indiz für die Richtigkeit der zuvor aufgestellten Hypothese zur Ursache der geringen Ausbeuten bzw. der ausbleibenden Umsetzung homoleptischer, verbrückter Heterofünfring-Komplexe.

3.3.5 Synthese heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe

Die Bildung heteroleptischer Ir(III)-Komplexe verläuft über den zweistufigen Syntheseweg unter Beteiligung der Chlorodimere (vgl. Schema 6 (S. 46)). In Kapitel 3.3.4 (S. 77) wurde die Synthese der substituierten und verbrückten Heterofünfring-Chlorodimere vorgestellt. Die Komplexierung von zwei farbgebenden Liganden an das Iridium-Zentrum konnte anhand von massenspektrometrischen Analysen bestätigt werden (vgl. Tabelle 9, S. 79). Allerdings wurde die Umsetzung der substituierten, verbrückten Chlorodimere zu homoleptischen Heterofünfring-Komplexen nicht beobachtet. Die sich aus diesen Beobachtungen ergebende Frage ist nun, ob die Synthese heteroleptischer Komplexe im Gegensatz zur Synthese homoleptischer Komplexe stattfindet.

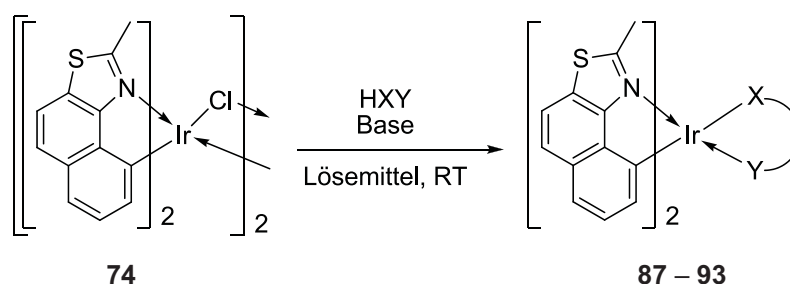
Verbrückte, heteroleptische Heterofünfring-Komplexe

Zunächst werden heteroleptische Ir(III)-Komplexe mit dem verbrückten Heterofünfring-Liganden **59** und verschiedenen Sättigungsliganden synthetisiert, um die Einflüsse von Sättigungsliganden auf die Emissionseigenschaften der resultierenden Ir(III)-Komplexe erforschen zu können. Anschließend werden die Synthesen auf die substituierten, verbrückten Heterofünfring-Liganden übertragen.

Variation der Sättigungsliganden am unsubstituierten Heterofünfring-Liganden

Anhand des unsubstituierten, verbrückten Heterofünfring-Liganden **59** wird die Synthese verschiedener Sättigungsliganden (XY) getestet. Die dabei eingesetzten Sättigungsliganden und deren Vorstufen HXY wurden bereits in Kapitel 3.1.3 (S. 53) vorgestellt.

Die Synthese heteroleptischer Komplexe wurde allgemein in Kapitel 3.1.3 (S. 53) und explizit am Beispiel der substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexe in Kapitel 3.2.4 (S. 65) beschrieben. Im Falle heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe haben sich die milden Reaktionsbedingungen nach COPPO et al. [73] bewährt. Die Reaktion ist in Schema 43 veranschaulicht.

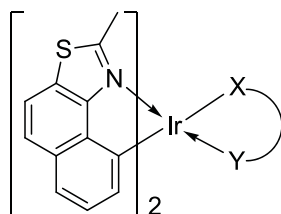


Schema 43 Darstellung verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe nach [73]; **87** mit **20** (acac), **88** mit **28** (CF₃acac), **89** mit **29** (TPacac), **90** mit **21** (pic), **91** mit **22** (MeTria), **92** mit **18** (PhTria), **93** mit **23** (chin).

Das Chlorodimer **74** wird in einem 4:1-Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol bei Raumtemperatur durch Zugabe von KO^tBu als Base und der jeweiligen Sättigungsligand-Vorstufe zum entsprechenden heteroleptischen Iridium(III)-Komplex **87 – 93** umgesetzt. Die Zuordnungen der Produkte entsprechend der in Schema 17 (S. 55) und Schema 19

(S. 56) angegebenen Abkürzungen sowie die bei der Reaktion erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 14 (S. 88) aufgelistet.

Tabelle 14 Erläuterungen zu verbrückten, heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen nach Schema 43.



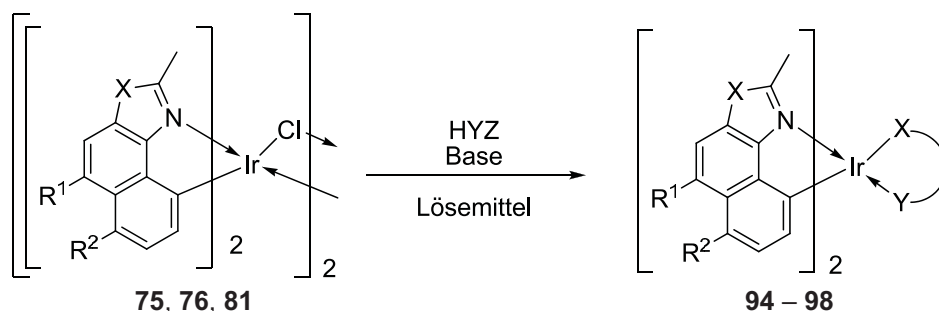
	Produkt	HXY	<i>t</i> in d	Ausbeute in %	Schmp. in °C
87	Ir(MNTZ) ₂ (acac)	20	8	8 ^[a]	Zers. > 312
88	Ir(MNTZ) ₂ (CF ₃ acac)	28	9	5	Zers. > 290
89	Ir(MNTZ) ₂ (TPacac)	29	6	15	Zers. > 326
90	Ir(MNTZ) ₂ (pic)	21	16	13 ^[a]	Zers. > 276
91	Ir(MNTZ) ₂ (MeTria)	22	6	18	Zers. > 291
92	Ir(MNTZ) ₂ (PhTria)	18	0.5	9 ^[a]	Zers. > 344
93	Ir(MNTZ) ₂ (chin)	23	3	4	Zers. > 313

[a] [126].

Im Vergleich zum homoleptischen verbrückten Heterofünfring-Komplex **72** sind die Ausbeuten der entsprechenden heteroleptischen verbrückten Heterofünfring-Komplexe **87 – 93** mit z.T. bis zu 18 % deutlich besser.

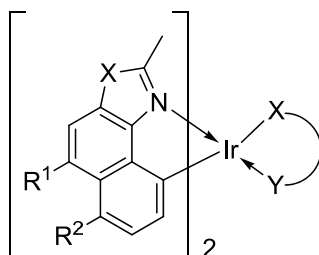
Substituierte verbrückte Heterofünfringsysteme

Von substituierten verbrückten Heterofünfring-Liganden konnten keine homoleptischen Komplexe dargestellt werden (vgl. Kapitel 3.3.4, S. 77ff.). Die Synthese heteroleptischer Verbindungen war aufgrund der erreichten Ausbeuten mit dem verbrückten Grundsystem **59** vielversprechender. Die Reaktionsbedingungen wurden daher weitgehend übernommen (s. Schema 44). Die Zuordnungen der Substituenten sowie die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 15 gezeigt.



Schema 44 Darstellung substituierter, verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe [60,73]; für X = S: **94/95/75**: R¹ = OCH₃, R² = H; **96/97/76**: R¹ = H, R² = OCH₃; für X = N: **98/81**: R¹ = cycl., R² = H.

Tabelle 15 Erläuterungen zu substituierten, verbrückten, heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen nach Schema 44.



Produkt	HXY	R1	R2	X	<i>t</i>	<i>T</i>	Ausbeute	Schmp.
					in d	in °C		
94 Ir(5-OCH ₃ -MNTZ) ₂ (acac)	20	OCH ₃	H	S	14	25	6	Zers. > 298
95 Ir(5-OCH ₃ -MNTZ) ₂ (pic)	21	OCH ₃	H	S	2	25	8	Zers. > 312
96 Ir(6-OCH ₃ -MNTZ) ₂ (acac)	20	H	OCH ₃	S	12	25	8	Zers. > 277
97 Ir(6-OCH ₃ -MNTZ) ₂ (pic)	21	H	OCH ₃	S	6	140	5	Zers. > 262
98 Ir(Imid) ₂ (acac)	20	cycl.	H	NCH ₃	56	25	1	

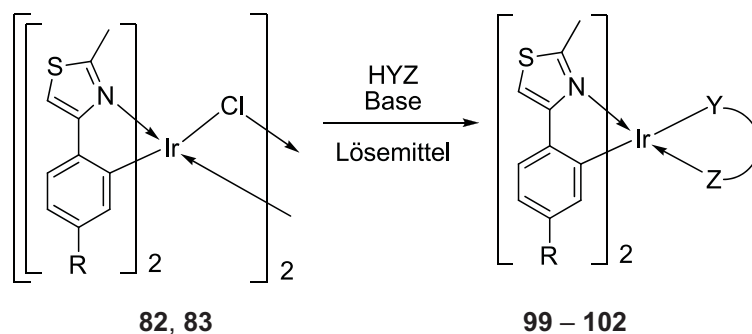
Nach der milden Methode von COPPO et al. [73] werden die substituierten Chlorodimere **75**, **76** und **81** in Dichlormethan/Ethanol im Verhältnis von 4:1 suspendiert. Nach Zugabe von 2,4-Pentandion **20** oder Picolinsäure **21** und KO^tBu als Base wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur einige Tage gerührt. Eine anschließende Flashsäulen chromatographische Aufreinigung ergab die acac-Komplexe **94**, **96** und **98** in Ausbeuten von 6 %, 8 % bzw. 1.4 % und den pic-Komplex **95** in einer Ausbeute von 9 % (s. Tabelle 15).

Der pic-Komplex **97** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von LAMANSKY et al. [60] hergestellt. Bei 140 °C Reaktionstemperatur wird **76** in 2-Ethoxyethanol mit Picolinsäure (**21**) unter Zugabe von Na₂CO₃ als Base zu **97** in einer Ausbeute von 5 % umgesetzt.

Von den Methoxy-substituierten Derivaten konnten jeweils die acac-Komplexe **94** und **96** und die pic-Komplexe **95** und **97** erfolgreich synthetisiert werden (s. Schema 44 und Tabelle 15). Vom Imidazol-Liganden **60** wurde ebenfalls der acac-Komplex **98** erhalten. Ein Nachweis der erfolgreichen Umsetzung anderer Substitutionsmuster war nicht möglich. Die Ausbeuten der substituierten heteroleptischen Verbindungen **94** – **98** sind im Vergleich zu den unsubstituierten heteroleptischen Komplexen **87** – **93** z.T. deutlich geringer (vgl. Tabelle 14, S. 88). Eine Erklärung kann dafür nicht gegeben werden.

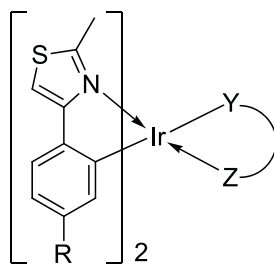
Unverbrückte, heteroleptische Heterofünfring-Komplexe

Die heteroleptischen Komplexe der unverbrückten Heterofünfring-Liganden **66** und **71** wurden mit den Sättigungsliganden acac (**20**) und pic (**21**) unter den milden Bedingungen nach COPPO et al. [73] synthetisiert (s. Schema 45). Tabelle 16 enthält die Zuordnungen der Produkte sowie die Produktausbeuten.



Schema 45 Darstellung unverbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe [73]; **99/100/82**: R = H, **101/102/83**: R = Phenyl.

Tabelle 16 Erläuterungen zu unverbrückten, heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen nach Schema 45.



Produkt	R	HXY	<i>t</i> in h	Ausbeute in %	Schmp. in °C
99 Ir(PhenMTZ) ₂ (acac)	H	20	29	5	Zers. > 250
100 Ir(PhenMTZ) ₂ (pic)	H	21	16	31	Zers. > 315
101 Ir(BiPhenMTZ) ₂ (acac)	Phen	20	96	42	277 – 285
102 Ir(BiPhenMTZ) ₂ (pic)	Phen	21	48	96	Zers. > 340

Die Ausbeuten der heteroleptischen Komplexe schwanken stark von 5 % bei **99** bis 96 % bei **102**. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

3.3.6 Vergleich verbrückter und unverbrückter Heterofünfring-Komplexe

Die Synthesen homoleptischer, verbrückter Heterofünfring-Komplexe wurden ausschließlich mit dem unsubstituierten Heterofünfring-Liganden **59** als Komplex **72** in Ausbeuten von ca. 3 % erhalten. Im Vergleich dazu wurden die homoleptischen, unverbrückten Heterofünfring-Komplexe **73** und **86** in Ausbeuten von 32 % für **73** und 12 % für **86** erhalten. Dies bestätigt die in Kapitel 3.3.3 (S. 75) aufgestellte Hypothese zum Einfluss der Überbrückung der Iridium-komplexierenden Ringsysteme, die als Ursache für die verringerten Produktausbeuten der verbrückten Heterofünfring-Komplexe angesehen werden kann. Allein der Vergleich der erhaltenen Ausbeuten der homoleptischen Komplexe **72**, **73** und **86** zeigt, dass die geringe Ausbeute der Synthese von **72** durch Aufhebung der Fixierung der verbrückten Struktur und Erhöhung der Flexibilität des Heterofünfring-Liganden (vgl. Abbildung 11) deutlich gesteigert werden kann.

Dieser Beobachtung wird in den folgenden Kapiteln anhand verschiedener analytischer Methoden nachgegangen. So werden zum einen durch Röntgenstrukturanalysen die Bindungslängen und Bindungswinkel zwischen verbrückten und unverbrückten Heterofünfring-Komplexen verglichen. Zum anderen wird auf der Basis von Berechnungen eine Aussage zum Energieprofil der Synthese des verbrückten Grundsystems $\text{Ir}(\text{MNTZ})_3$ getroffen.

4 Strukturmerkmale

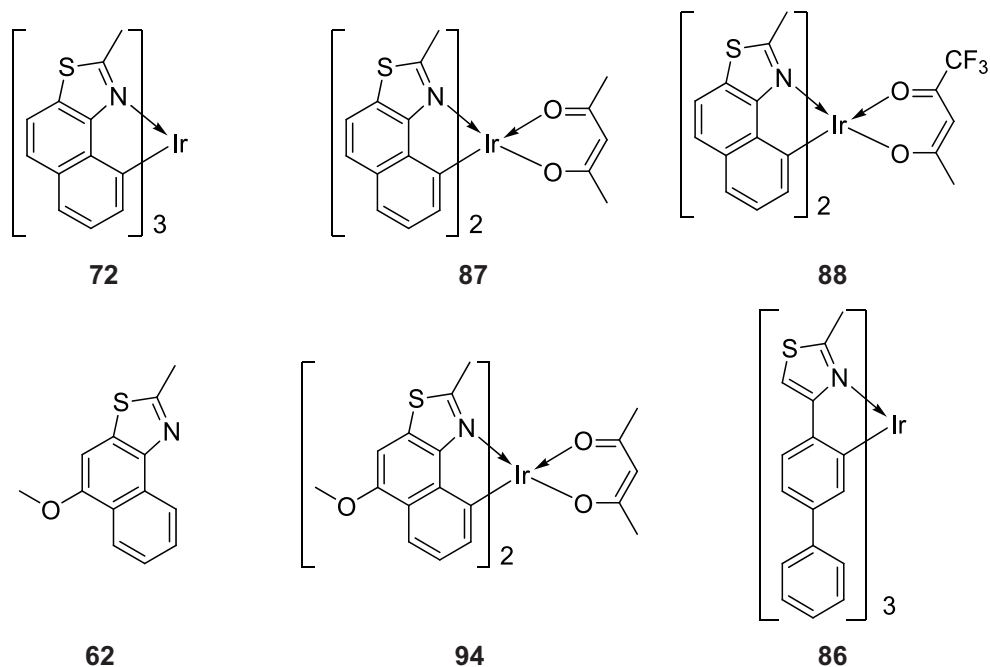
Allgemein verwendete Methoden zur Strukturaufklärung synthetisierter chemischer Verbindungen sind in Abhängigkeit des Moleküls u.a. die Röntgenstrukturanalyse und die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie). Neben einer Bestätigung der postulierten Struktur gibt die Röntgenstrukturanalyse Auskunft über Bindungslängen und Bindungswinkeln. Änderungen in der Elektronendichte infolge von Substituenteneinflüssen sind durch die Messgröße der chemischen Verschiebung δ im NMR-Experiment gegeneinander korrelierbar.

4.1 Röntgenstrukturanalysen

Die Verbrückung der Ringsysteme innerhalb der farbgebenden Liganden, d.h. der Übergang vom 2-Phenylpyridin-Liganden **3** zum verbrückten Heterofünfring-Liganden **4** (vgl. Schema 2, S. 10), hat große Auswirkungen auf die synthetische Umsetzung, die sich insbesondere in der geringen Ausbeute widerspiegelt (vgl. Kapitel 3.3.4, S. 77). Die Frage nach den Ursachen wird in diesem Kapitel anhand der Analyse struktureller Unterschiede zwischen den beiden Ligandenstrukturen untersucht.

An ausgewählten Beispielen aus der Vielzahl an veröffentlichten Kristallstrukturdaten von Ir(III)-Komplexen werden die wichtigsten Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse gezeigt (Kapitel 4.1.1). Sie dienen als Basis für den Vergleich mit Strukturen der Heterofünfring-Komplexe von Ir(MNTZ)₂(acac) (**87**), Ir(MNTZ)₂(CF₃-acac) (**88**), Ir(5-OCH₃-MNTZ)₂(acac) (**94**) und Ir(BiPhenMTZ)₃ (**86**) sowie des freien Liganden 5-OCH₃-MNTZ (**62**) (s. Schema 46 und Kapitel 4.1.2 bis 4.1.7). Ausführliche

Kristallstrukturdaten sowie Angaben zu Packungsdichten und Raumgruppen sind im Anhang zu finden.



Schema 46 Strukturformeln des Grundsystems **72** und der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Heterofünfring-Systeme **62**, **86 – 88** und **94**.

Besonders interessant beim Vergleich der Komplexe sind drei Aspekte, die anhand des Grundsystems der Heterofünfring-Komplexe **59** in Abbildung 12 schematisch dargestellt sind. Dazu zählen:

- (1) der Bindungsabstand von Iridium zum koordinierenden Kohlenstoffatom des Liganden,
- (2) der Torsionswinkel, der die Abweichung der aromatischen Ringe a und b von der x-y-Fläche beschreibt (Abbildung 12 (a) und (c)) [125] und
- (3) der Abstand der Iridium-koordinierenden Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome in der x-y-Ebene, der die Verbiegung des Liganden um den Winkel ε^9 definiert (s. Abbildung 12 (a) und (d)). Diese Verbiegung bedingt eine Bindungsdehnung entweder an der gegenüberliegenden C–S-Bindung oder der Überbrückung.

⁹ Der Winkel ε wird auf Basis des Innenwinkels eines Dreieck (180°) berechnet:

$$\varepsilon = 180 - (180 - \alpha) - (180 - \beta)$$

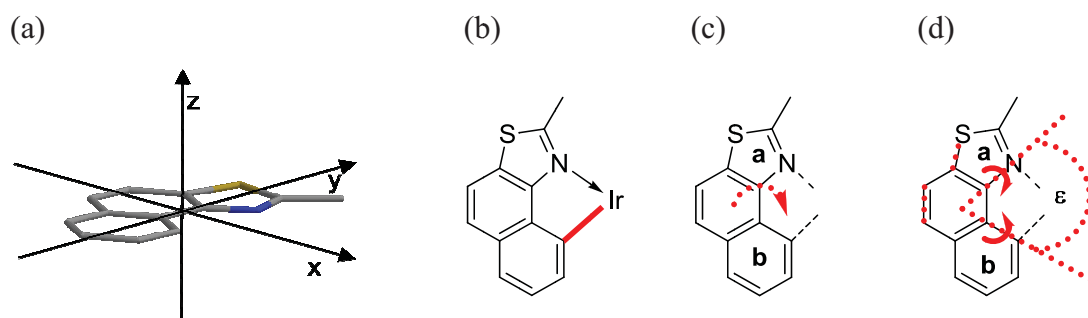


Abbildung 12 (a) Visualisierung der diskutierten Winkel, (b) Bindungsabstand C – Ir, (c) Torsionswinkel, (d) Winkel ε und Bindungen.

Auf diese Punkte wird im Folgenden ausführlich eingegangen.

4.1.1 Literaturbekannte Kristalldaten von Iridium(III)-Komplexen

In der von BREU et al. [127] veröffentlichten Kristallstruktur von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) ist das Ir-Atom oktaedrisch koordiniert. Aufgrund der *facialen* Anordnung der Liganden um das Metallzentrum ist die Struktur C_3 -symmetrisch (s. Abbildung 13).

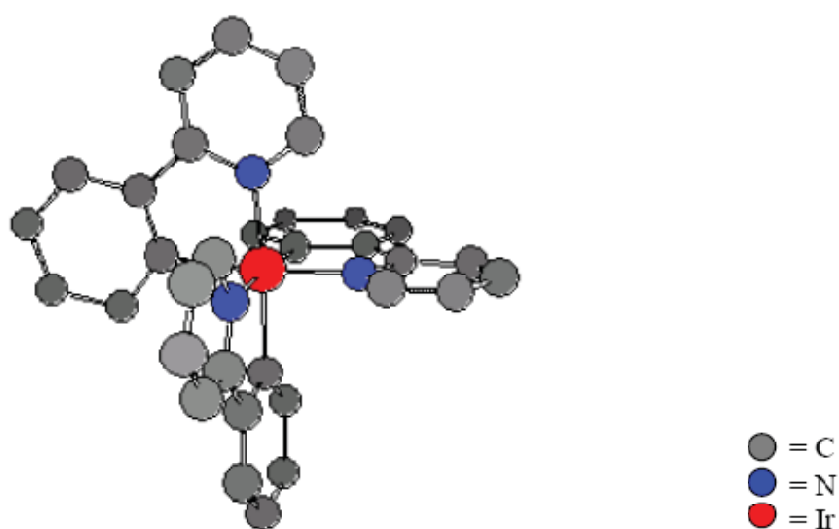
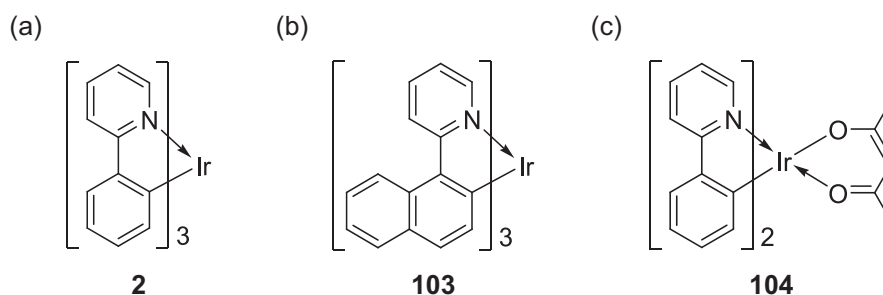


Abbildung 13 3D-Darstellung des *fac*-Tris[2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (**2**).

Die Bindungslängen zwischen Ligand und Iridium werden mit 2.03 Å für die Ir–C- und 2.09 Å für die Ir–N-Bindung angegeben. Der Bindungswinkel der Liganden am

Metallzentrum (N–Ir–C) beträgt im Schnitt 79° . Nach BREU et al. [127] liegt der Komplex innerhalb einer Elementarzelle als Racemat mit Δ - und Λ -Symmetrie vor.

Die Kristallstrukturdaten des homoleptischen Ir(III)-Komplexes Ir(piq)₃ (**103**) wurden von TSUBOYAMA et al. [128] publiziert (s. Schema 47). Die Länge der Bindung Ir–N beträgt 2.135 Å, die der Ir–C-Bindung 2.009 Å und der Bindungswinkel am Metallatom N–Ir–C wird mit 78.5° angegeben. Die deutlichen Unterschiede der Ir–N- und Ir–C-Bindungen im Komplex **103** im Vergleich zum Ir(ppy)₃ (**2**) werden mit dem *trans*-Effekt begründet, der später in diesem Kapitel ausführlich vorgestellt wird.



Schema 47 Strukturen literaturbekannter Röntgenstrukturen: (a) Ir(ppy)₃ (**2**), (b) Ir(piq)₃ (**103**), (c) Ir(ppy)₂(acac) (**104**) [60,127,128].

Die Kristallstruktur eines heteroleptischen Pendants zu Ir(ppy)₃ (**2**) wurde anhand von Ir(ppy)₂(acac) (**104**) von LAMANSKY et al. [60] veröffentlicht. Die Verbindung **104** liegt in einer C₂-Symmetrie vor. Die Bindungslängen der farbgebenden Liganden zum Iridium sind für die Ir–N-Bindung mit 2.010 Å und für die Ir–C-Bindung mit 2.003 Å angegeben. Dagegen sind die zur Ir–C-Bindung *trans*-ständigen Bindungen zum acac-Sättigungsliganden mit 2.146 Å deutlich länger. Die durchschnittliche, für Ir–O-Bindungen in zahlreichen Strukturen gemessene Länge liegt bei 2.088 Å [129,60]. Erklärt wird die im Vergleich dazu längere Bindung im Falle des Ir(ppy)₂(acac) (**104**) mit dem *trans*-Effekt [130].

Der *trans*-Effekt ist definiert als die Lockerung der Bindung von Liganden, die in *trans*-Stellung zum *trans*-dirigierenden Liganden stehen [30,67]. Als *trans*-dirigierenden Liganden beschreiben LAMANSKY et al. [60] den Phenylring des 2-Phenylpyridinyl-Liganden in Ir(ppy)₂(acac) (**104**), durch den die *trans*-ständige Bindung eine Lockerung der σ -Donorbindung erfährt. Bei Ir(piq)₃ (**103**) ist dieser *trans*-Effekt an der verlängerten

Ir–N-Bindung, die sich in *trans*-Position zur Ir–C-Bindung (C als Bestandteil des Phenylrings) befindet. Nach COE et al. [130] ist der *trans*-Effekt größer, je stärker die σ -Donor- und π -Donoreigenschaften des *trans*-dirigierenden Liganden sind. Für den η^1 -gebundenen Phenylring wurden dabei σ -Donoreigenschaften beobachtet [130].

Die Bindungswinkel der farbgebenden Liganden am Metall in **104** werden mit 81.7° beschrieben. Dagegen sind die Winkel zum Sättigungsliganden acac mit 90.0° um 8° größer. Interessant ist der nahezu lineare Winkel der zueinander *trans*-ständigen N-Atome mit 176.3° [60].

4.1.2 Methoxy-substituierter Heterofünfring-Ligand

Die Methoxy-substituierte Struktur **62** des 2-Methylnaphtho[1,2-*d*]thiazols **59** konnte als Einkristall aus THF/Wasser erhalten werden. Die ORTEP-Struktur ist in Abbildung 14 gezeigt, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 17 angegeben.

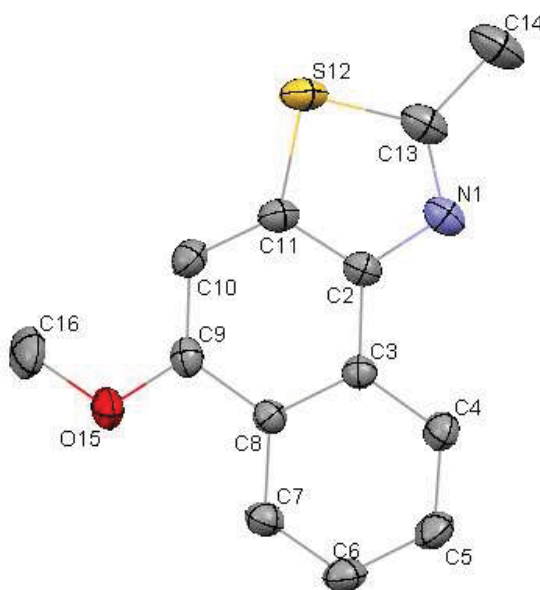
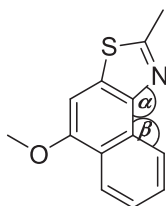


Abbildung 14 ORTEP-Darstellung des freien Liganden **62** (s. Tabelle 17, S. 98); aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome nicht berücksichtigt.

Tabelle 17 Spezifische Bindungslängen und -winkel des freien Liganden **62** (bzgl. der Nummerierung vgl. Abbildung 14).



62	
<i>Atomabstand in Å</i>	
N1–C4	2.97 ^[a]
C9–C10	1.3712 (14)
C11–S12	1.7232 (10)
<i>Bindungswinkel in °</i>	
α	124.39 (9)
β	122.46 (9)
<i>Torsionswinkel in °</i>	
N1–C2–C3–C4	0.53 (15)

[a]: Der Abstand wurde mit dem Programm Mercury, CCDC, Cambridge, bestimmt.

Als Vergleichsgrundlage für nachfolgende Diskussionen der komplexierten Liganden sind vor allem die Bindungswinkel α und β sowie der direkte Abstand zwischen den Iridiumkoordinierenden Atomen N1 und C4 interessant (s. Tabelle 17 und Abbildung 14). Eine Änderung dieser Größen bedingt die Änderung der Bindungslängen C9–C10 oder C11–S12.

Die Bindungswinkel α mit 124.39° und β mit 122.46° geben die sp^2 -Hybridisierung der Atome C2 und C3 wieder, wobei α einen größeren Winkel umspannt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Winkel α , der zu einem Fünfring gehört, naturgemäß größer ist als der Winkel β , der dem Winkel an einem Sechsring entspricht. Der Torsionswinkel von 0.53° bestätigt die erwartete Planarität des Ligandensystems.

4.1.3 Heteroleptischer Heterofünfring-Komplex ohne Substituenten

Aus der Reihe der unsubstituierten, heteroleptischen Heterofünfring-Komplexe konnte der Einkristall des $\text{Ir}(\text{MNTZ})_2(\text{acac})$ (**87**) aus $[\text{d}_6]$ -DMSO bei Raumtemperatur erhalten werden. Abbildung 15 zeigt die ORTEP-Darstellung von **87**, interessante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 18 aufgelistet.

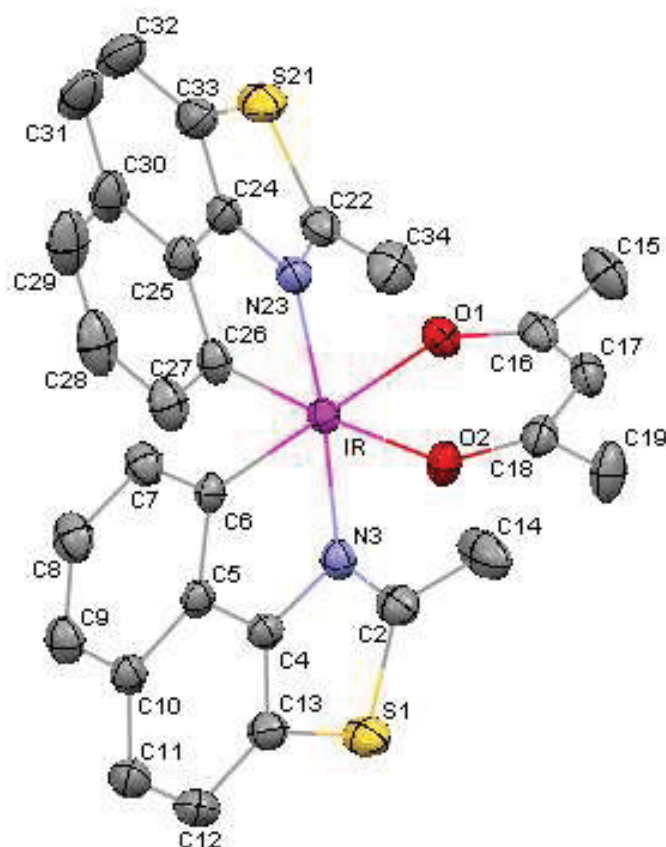
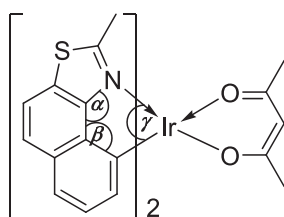


Abbildung 15 ORTEP-Darstellung von $\text{Ir}(\text{MNTZ})_2(\text{acac})$ (**87**) (s. Tabelle 18, S. 100).

Das Metallzentrum ist oktaedrisch mit drei zweizähligen Liganden koordiniert. Die Ir–N-Bindungen sind *trans*-ständig zueinander angeordnet, den Ir–C-Bindungen stehen die Ir–O-Bindungen gegenüber. Die Länge der Ir–N-Bindungen beider Liganden sowie auch die Bindungslängen zwischen Metallzentrum und den C-Atomen sind untereinander weitgehend identisch. Ein Vergleich der Ir–N- und Ir–C-Bindungslängen zeigt zudem, dass sich die Bindungslängen zwischen Ir–C und Ir–N lediglich um 0.06 Å unterscheiden.

Die Bindungslängen der Ir–O-Bindungen des Sättigungsliganden sind identisch, was auf die erwartete delokalisierte Struktur bestätigt. Aus diesen Angaben ergibt sich die C₂-Symmetrie des Moleküls mit zweizähliger Drehachse durch die Atome Ir und C17. Aufgrund gleicher Ir–O-Bindungslängen ist die angegebene Strukturformel mit lokalisierten Doppelbindungen strenggenommen nicht korrekt, wird aber aus Gründen der Einfachheit halber beibehalten.

Tabelle 18 Bindungslängen und -winkel von Ir(MNTZ)₂(acac) (**87**) (vgl. Abbildung 15).



	Ligand 1	Ligand 2	acac
<i>Bindungslängen in Å</i>			
Ir–N	2.0675 (15)	2.0601 (15)	–
Ir–C	2.0160 (17)	2.0152 (17)	–
Ir–O	–	–	2.1309 (12)
	–	–	2.1320 (13)
C11–C12 ^[a]	1.378 (3)	1.376 (3)	–
C13–S1 ^[b]	1.7397 (18)	1.740 (2)	–
<i>Atomabstand in Å</i>			
N–C6 ^[c,d]	2.69	2.69	–
<i>Bindungswinkel in °</i>			
α	118.79 (16)	118.59 (16)	–
β	115.93 (16)	116.30 (15)	–
γ	82.56 (6)	82.71 (7)	88.68 (5)
<i>Torsionswinkel^[c]</i>			
N3–C4–C5–C6 ^[e]	0.36	0.88	–

[a] Der Bindungsabstand des Liganden 2 entspricht C31–C32; [b] Der Bindungsabstand des Liganden 2 entspricht C33–S21; [c] Bestimmung mit dem Programm Mercury, CCDC, Cambridge; [d] Der Atomabstand des Liganden 2 wird N23–C26 zugeordnet; [e] Der Torsionswinkel des Liganden 2 entspricht N23–C24–C25–C26.

Mit der angegebenen Bindungslänge von ca. 2.13 Å ist die Ir–O-Bindung geringfügig länger als die durchschnittlich für Ir–O-Bindungen gemessene Länge von 2.088 Å [60,129]. Erklärt werden kann diese Abweichung durch den *trans*-Effekt der aromatischen Ringe des farbgebenden Liganden [60].

Im Vergleich zum unverbrückten, literaturbekannten Ir(ppy)₂(acac) (**104**) sind die Ir–N-Bindungen in **87** um 0.05 Å, die Ir–C-Bindungen um 0.01 Å länger. Diese Beobachtung deutet auf eine schwächere Bindungsstärke des verbrückten Heterofünfring-Liganden zum Metallzentrum hin.

Die nahezu identischen Bindungswinkel zwischen farbgebenden Liganden und Iridium (Winkel γ) unterstreichen die Symmetrie der Struktur. Vergleichsweise größer ist der Innenwinkel des Sättigungsliganden. Im Vergleich zu **104** sind die Bindungswinkel der Heterofünfring-Liganden in **87** um 1° größer, während die Bindungswinkel des Sättigungsliganden um 1° kleiner sind. Die leichte Vergrößerung der Bindungswinkel der farbgebenden Liganden unterstützt die These der schwächeren Bindung des Metallzentrums zum Heterofünfring-Liganden, die anhand der Bindungslängen aufgestellt wurde.

Trans-ständig zu den Sauerstoff-Atomen des Sättigungsliganden befinden sich die C-Atome der farbgebenden Liganden, die zueinander *cis*-ständig angeordnet sind. Der Bindungswinkel zwischen den zueinander *trans*-ständigen N-Atomen der Liganden ist mit 174.5° leicht gewinkelt. Die Winkel der Ir–C-Bindung mit der jeweils *trans*-ständigen Ir–O-Bindung des acac-Sättigungsliganden sind mit 176.2° und 177.6° linearer zueinander als die N-Atome.

Die Winkel um die Phenyl-Thiazol-Achse, beschrieben durch α und β , zeigen eine sp²-Hybridisierung der C-Atome, die durch die Koordination zum Iridium beeinflusst wird. Eine Gegenüberstellung mit Winkeln des unkomplexierten Methoxy-substituierten Liganden **62** (vgl. Tabelle 17, S. 98) gibt eine deutliche Verkleinerung der Winkel α und β um jeweils bis zu 6° an. Der Abstand der Iridium-koordinierenden Atome N und C verkleinert sich im Vergleich zum unkomplexierten Liganden **62** um 0.27 Å. Dagegen vergrößert sich der Bindungsabstand C–S im Thiazolring im Vergleich zu **62** um 0.02 Å. Die Bindungslänge der Etheno-Brücke bleibt nahezu unverändert. Diese Beobachtungen beschreiben, dass sich das System bei der Komplexbildung zusammen zieht, was auf eine gewisse sterische Flexibilität des anellierten Heterofünfring-Liganden schließen lässt, die

durch die Anellierung des Thiazolyl-Rings ermöglicht wird. Das delokalisierte π -System der Naphthyl-Einheit wird – bei Betrachtung der Bindungslängen – nicht beeinflusst.

Anhand der Torsionswinkel von deutlich unter 1° kann die Planarität des Heterofünfring-Liganden bestätigt werden, die eindeutig die ebene Struktur der Liganden widerspiegeln.

4.1.4 Einfluss einer Trifluormethylgruppe im Sättigungsliganden

Einkristalle des heteroleptischen Komplexes **88** konnte ebenfalls aus $[d_6]$ DMSO erhalten werden (s. Abbildung 16, Tabelle 19). Der Unterschied zur soeben diskutierten Struktur **87** liegt in der formalen Substitution der Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome an einer Methylgruppe des Sättigungsliganden. Der Einfluss dieser Trifluormethylgruppe im Sättigungsliganden auf die Bindungslängen und -winkel im Komplex ist Schwerpunkt dieses Kapitels.

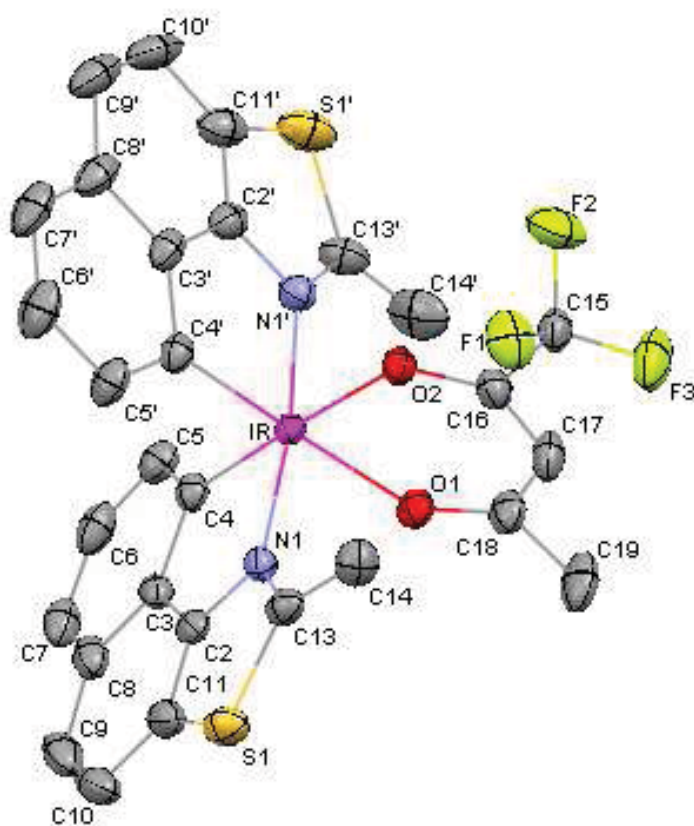
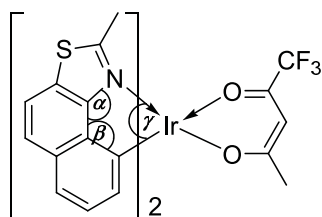


Abbildung 16 ORTEP-Darstellung von $\text{Ir}(\text{MNTZ})_2(\text{CF}_3\text{-acac})$ (**88**) (s. Tabelle 19, S. 103).

Tabelle 19 Bindungslängen und -winkel der Struktur Ir(MNTZ)₂(CF₃-acac) (**88**) (s. Abbildung 16).



	Ligand 1	Ligand 2	CF ₃ -acac
<i>Bindungslängen in Å</i>			
Ir–N	2.064 (2)	2.062 (2)	–
Ir–C	2.015 (3)	2.008 (3)	–
Ir–O	–	–	2.1491 (19)
	–	–	2.1417 (18)
CF ₃ –C	–	–	1.543 (4)
CH ₃ –C	–	–	1.512 (4)
C9–C10 ^[a]	1.362 (5)	1.364 (5)	–
C11–S1 ^[b]	1.738 (3)	1.742 (3)	–
<i>Atomabstand in Å</i>			
N1–C4 ^[c]	2.70	2.68	–
<i>Bindungswinkel in °</i>			
α	119.0 (2)	118.7 (2)	–
β	116.0 (2)	116.0 (2)	–
γ	82.87 (10)	82.28 (10)	88.64 (7)
<i>Torsionswinkel^[c] in °</i>			
N1–C2–C3–C4 ^[d]	0.69	3.35	–

[a] Der Bindungsabstand des Liganden 2 entspricht C9'–C10'; [b] Der Bindungsabstand des Liganden 2 entspricht C11'–S1'; [c] Atomabstände und Torsionswinkel wurden mit dem Programm Mercury, CCDC, Cambridge bestimmt; [d] Der Torsionswinkel des Liganden 2 entspricht N1'–C2'–C3'–C4'.

Die Bindungslängen der Ir–N- und Ir–C-Bindungen sind untereinander jeweils identisch. Die C-Atome sind *cis*-ständig, die N-Atome sind *trans*-ständig zueinander angeordnet. Der Winkel N1–Ir–N1' weicht mit 172° deutlich von der Linearität ab. Im Sättigungsliganden sind die „Fluor-nahen“ F₃C–C-Bindungslängen nahezu identisch zu denen der unsubstituierten Methylgruppe.

Die Bindungswinkel α und β sind annähernd gleich. Die Bindungsabstände der Etheno-Brücke und der C–S-Bindung im Thiazol sind mit den gemessenen Abständen in **87** vergleichbar. Die Abweichung der Torsionswinkel der Liganden um 2.7° ist auf die sterische Beeinflussung eines der farbgebenden Liganden durch die Trifluormethylgruppe des Sättigungsliganden zurückzuführen. Aufgrund der Trifluormethylgruppe ist keine Symmetrie vorhanden.

Von der zuvor diskutierten Struktur **87** unterscheidet sich **88** nur in der Trifluormethylgruppe des Sättigungsliganden. Ein Vergleich beider Strukturen zeigt eine Veränderung bei den Torsionswinkeln, die die Planarität des Trifluormethyl-nahen farbgebenden Liganden stört. Veränderungen der Bindungslängen und -winkel am Metallzentrum werden erwartungsgemäß aufgrund der Substitution nicht beobachtet [131]. Die Änderung der Symmetrie im Vergleich zu **87** von C_2 - auf C_1 -Symmetrie ist daher ausschließlich auf das Vorhandensein der Trifluormethylgruppe zurückzuführen. Die Anordnung der farbgebenden Liganden wurde durch die Substitution am Sättigungsliganden nicht verändert.

4.1.5 Einfluss der Methoxy-Gruppe im farbgebenden Liganden

Einkristalle von $\text{Ir}(5\text{-OCH}_3\text{-MNTZ})_2(\text{acac})$ (**94**) konnten durch Kristallisation aus $[\text{d}_6]$ DMSO erhalten werden. Dieser Komplex unterscheidet sich von der in Kapitel 4.1.3 (S. 99) beschriebenen Struktur **87** durch die Methoxy-Substituenten der farbgebenden Liganden. Die Kristallstruktur des ungebundenen Methoxy-substituierten Liganden **62** konnte in Kapitel 4.1.2 (S. 97) beschrieben werden. Daher soll in diesem Kapitel der Einfluss des Methoxy-Substituenten auf die Bindungslängen und -winkel im Komplex herausgearbeitet werden.

Abbildung 17 zeigt die ORTEP-Struktur, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 20 vorgestellt.

Die Koordination der Atome um das Iridium-Zentrum ist oktaedrisch. Im vorliegenden Komplex ist das C-Atom C26 des einen Liganden *trans*-ständig zum O-Atom O4 des Sättigungsliganden angeordnet. Das C-Atom C6 des zweiten farbgebenden Liganden ist dagegen *trans*-ständig zum N-Atom N23 des farbgebenden Liganden koordiniert.

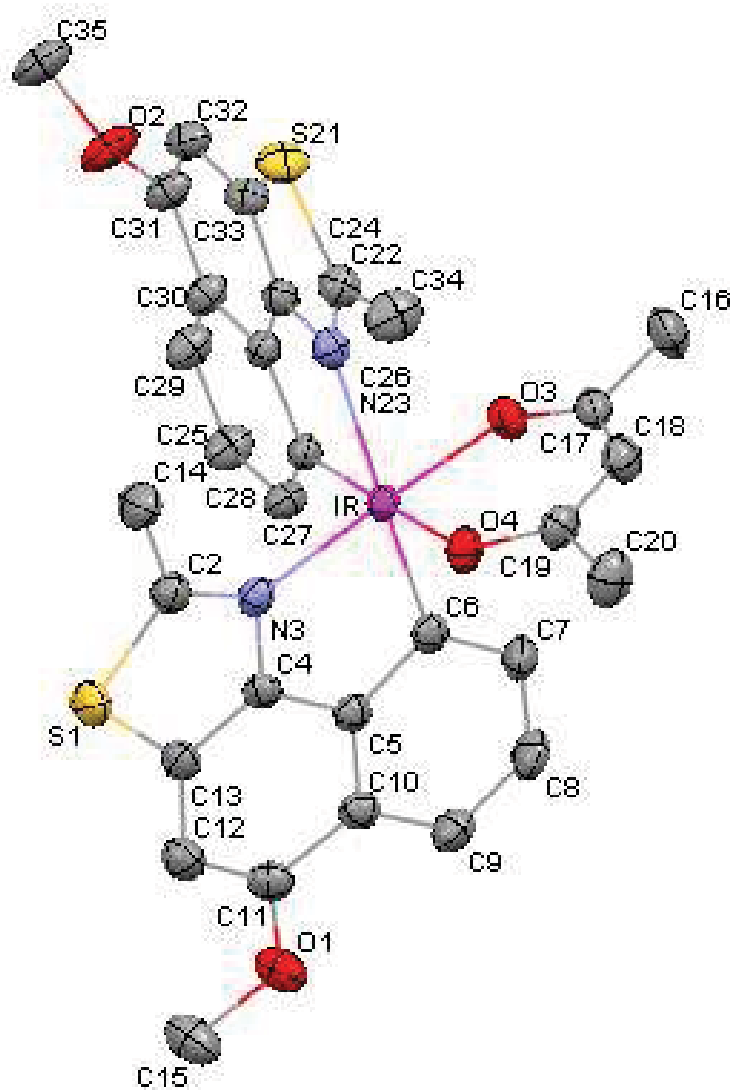
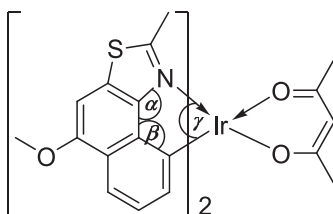


Abbildung 17 ORTEP-Darstellung von $\text{Ir}(5\text{-OCH}_3\text{-MNTZ})_2(\text{acac})$ (**94**) (s. Tabelle 20, S. 106).

Die Unterschiede zwischen den Atomen in den jeweiligen *trans*-Positionen bezüglich der beiden N-Atome haben deutliche Auswirkungen auf die Ir–N-Bindungen. So ist die Bindung Ir–N23 mit C6 in der *trans*-Position mit 2.210 Å länger als die Bindung Ir–N3 (2.073 Å) mit O3 in der *trans*-Position. Ähnliches gilt für die Ir–O-Bindungen: Die Bindung Ir–O4 mit C26 in der *trans*-Position ist mit 2.1330 Å deutlich länger als die Ir–O3-Bindung (2.0201 Å) mit N3 in der *trans*-Position. Bei den Ir–C-Bindungslängen treten dagegen keine Abweichungen beim Vergleich der farbgebenden Liganden untereinander auf. Innerhalb dieser Struktur kann aufgrund der Anordnung der farbgebenden Liganden nur eine C_1 -Symmetrie beobachtet werden. Das nach den Ergebnissen

des unsubstituierten Komplexes **87** erwartete Isomer in C_2 -Symmetrie liegt nicht vor. Dies konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden (s. Kapitel 4.2.3, S. 133ff).

Tabelle 20 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **94** (s. Abbildung 17).



	Ligand 1	Ligand 2	acac
<i>Bindungslängen in Å</i>			
Ir–N	2.073 (2)	2.210 (2)	–
Ir–C	2.012 (2)	2.019 (2)	–
Ir–O	–	–	2.1330 (16)
	–	–	2.0201 (17)
C11–C12 ^[a]	1.379 (3)	1.384 (3)	–
C13–S1 ^[b]	1.737 (2)	1.731 (3)	–
<i>Atomabstand in Å</i>			
N3–C6 ^[c,d]	2.69	2.77	–
<i>Bindungswinkel in °</i>			
α	119.0 (2)	120.9 (2)	–
β	115.6 (2)	117.1 (2)	–
γ	82.50 (8)	81.80 (8)	91.86 (7)
<i>Torsionswinkel^[e] in °</i>			
N1–C2–C3–C4 ^[e]	2.43	2.65	–

[a] Der Bindungsabstand des Liganden 2 entspricht C31–C32; [b] Der Bindungsabstand des Liganden 2 entspricht C33–S21; [c] Bestimmung mit dem Programm Mercury, CCDC, Cambridge; [d] Der Atomabstand des Liganden 2 entspricht N23–C26; [e] Der Torsionswinkel des Liganden 2 entspricht N23–C24–C25–C26.

Die unterschiedlichen Ir–N- und Ir–O-Bindungslängen können anhand des *trans*-Einflusses der aromatischen Naphthyleinheit auf die jeweils zur Ir–C-Bindung *trans*-ständige Ir–N23- bzw. Ir–O4-Bindung erklärt werden. Dies führt zu der beobachteten Lockerung der zur Ir–

C-Bindung *trans*-ständigen Bindung. Die Unterschiede von **87** und **94** in den Bindungslängen sind auf die unterschiedliche Anordnung der farbgebenden Liganden und der daraus folgenden verschiedenen Isomere zurückzuführen und werden im nächsten Kapitel (S. 108) eingehender untersucht. Zum Einfluss des Methoxy-Substituenten auf die Bindungslängen im Komplex, dessen Änderungen ausschließlich von der Substitution herrühren, kann durch die abweichende Geometrie und den verschieden wirkenden *trans*-Effekt dagegen keine Aussage getroffen werden.

Die Ir-Ligand-Innenwinkel γ der farbgebenden Liganden weichen um weniger als 1° voneinander ab. Der im Vergleich dazu um bis zu 10° größere Ir-Ligand-Innenwinkel γ zum acac-Sättigungsliganden kann in dieser Größenordnung ebenfalls in **87** und **94** beobachtet werden.

Die Winkel der *trans*-ständigen Bindungen variieren stark: Mit 171.70° weicht der Winkel zwischen C6–Ir–N23 (vgl. Abbildung 17) um 8° vom linearen Optimum ab, das dagegen vom Winkel C26–Ir–O4 mit 177.89° fast erreicht wird. Die Atome N3–Ir–O3 bilden einen Winkel von 174.59° .

Die Winkel α und β beschreiben die Beugung der aromatischen Ringe zueinander. Die Winkel in Ligand 1 sind kleiner als in Ligand 2, was auch durch den um 0.08 \AA kleineren Atomabstand N–C bestätigt wird. Demnach ist Ligand 1 „in sich“ stärker gebeugt als Ligand 2. Dagegen ist im Falle der Bindungsabstände C–C der Etheno-Brücke und C–S des Thiazolyl-Rings kein Unterschied zwischen den Liganden zu beobachten. Der direkte Vergleich der Winkel α und β der farbgebenden Liganden des Komplexes **94** mit dem freien Liganden **62** (vgl. Kapitel 4.1.2, S. 97) zeigt, dass in beiden farbgebenden Liganden in **94** die Winkel um bis zu 5° kleiner sind als in **62**. Diese Beobachtung stimmt mit der Kontraktion von 6° im unsubstituierten Komplex in **87** überein. Die C–S-Bindungen der Thiazolyl-Ringe der Liganden sind im Vergleich zum freien Liganden **62** um 0.014 \AA länger. Folglich wird die für eine Bindungsbildung benötigte Überlappung durch das planare konjugierte System ermöglicht.

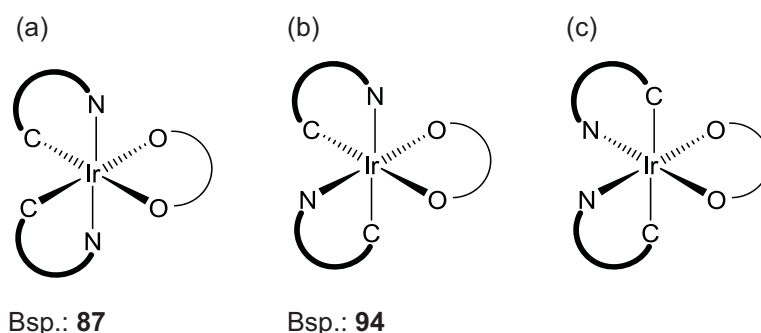
Anhand der Struktur **94** kann der Einfluss des Methoxy-Substituenten nur unter Vorbehalt auf die Bindungslängen und -winkel in Heterofünfring-Komplexen diskutiert werden. Ähnlich dem Trifluormethyl-Substituenten im Sättigungsliganden bei **88** ändern sich auch die Werte der Bindungslängen und -winkel in **94** im Vergleich zu **87** und **88** aufgrund des Methoxy-Substituenten nicht. Eine Änderung der Bindungswinkel gegenüber dem freien

Liganden **62** tritt durch die Komplexbildung auf, ist aber kein Alleinstellungsmerkmal der Methoxy-Substitution. Die zahlreichen Unterschiede zu **87**, z.B. in den Bindungslängen, finden ihren Ursprung in der geänderten Symmetrie, die nicht im Einfluss des Methoxy-Substituenten begründet ist und im folgenden Kapitel eingehender untersucht wird. Zudem können die verschiedenen Isomere NMR-spektroskopisch untersucht werden. Dazu wird auf Kapitel 4.2.3 (S. 133ff) verwiesen.

4.1.6 Isomere von Heterofünfring-Komplexen

Anhand eines Vergleichs der ORTEP-Strukturen der acac-Komplexe **87** und **94** soll die Ursache des beobachteten Unterschieds der Symmetrie (vgl. Abbildung 15, S. 99 und Abbildung 17, S. 105) herausgearbeitet werden.

Ein Vergleich der beiden Strukturen zeigt, dass der Unterschied zum einen in der Methoxy-Gruppe des farbgebenden Liganden und zum anderen in der geänderten Konfiguration der farbgebenden Liganden zueinander zu finden ist. Die Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen beider Strukturen lassen eine unterschiedliche räumliche Anordnung der Liganden um das Metallzentrum erkennen. **87** liegt in einer C_2 -Symmetrie vor, während in **94** keine Symmetrie beobachtet werden kann (s. Schema 48).



Schema 48 Darstellung möglicher Isomere von heteroleptischen acac-Komplexen.

Aufgrund der voneinander abweichenden Symmetrie sind die Isomere auch im NMR-Spektrum unterscheidbar (vgl. Kapitel 4.2.3 (S. 133ff)). Das durch die Röntgenstruktur beschriebene C_2 -symmetrische Isomer von **87** wird eindeutig durch das NMR-Spektrum bestätigt. Anhand des zum Einkristall von **94** aufgenommenen NMR-Spektrums wird

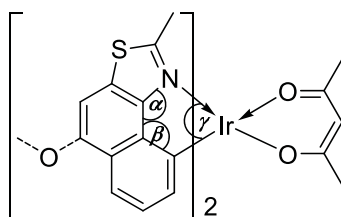
ausschließlich das beschriebene C_1 -symmetrische Isomer beobachtet. Demnach handelt es sich unabhängig von der Methoxy-Substitution, deren Einfluss auf die Bindungseigenschaften als vernachlässigbar eingestuft wurde (vgl. Kapitel 4.1.5, S. 104), bei den vorliegenden Strukturen um zwei Isomere, die durch Drehung oder Spiegelung nicht ineinander überführt werden können. Die prinzipiell möglichen Isomere von acac-Komplexen sind in allgemeinen Darstellungen in Schema 48 gezeigt.

Von den Isomeren aus Schema 48 wurden (a) und (b) in **87** bzw. **94** beobachtet. Daher beschränkt sich die folgende Diskussion auf diese beiden Konfigurationen. Die beobachteten Atomabstände und -winkel sind für diesen Vergleich in Tabelle 21 gegenübergestellt.

In Isomer (a) und (b) sind die C-Atome *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die dazu *trans*-ständigen Atome unterscheiden sich erheblich: In der C_2 -symmetrischen Struktur **87** stehen den C-Atomen die O-Atome des Sättigungsliganden gegenüber. Dagegen werden bei der unsymmetrischen Struktur **94** die zur Ir-C-Bindung gegenüberliegenden Bindungen jeweils mit einem N-Atom und einem O-Atom gebildet. Die Bindungslängen variieren stark in Abhängigkeit des jeweils *trans*-ständigen Atoms (s. Tabelle 21). Dies ist auf den bereits beschriebenen *trans*-Effekt der Naphthyl-Einheit zurückzuführen.

Bei der Diskussion der unterschiedlichen Isomere tritt die Frage auf, in welcher Konfiguration die jeweilige Chlorodimer-Vorstufe der erhaltenen Struktur vorlag. Da von den Heterofünfring-Systemen der Chlorodimere weder Einkristalle vorliegen noch verwertbare NMR-Spektren erhalten wurden, kann über deren Isomerie als Vorstufen der einkernigen Komplexe keine Aussage getroffen werden. In Kapitel 4.2.3 (S. 133ff) wird das Thema der Isomerie nochmals aufgegriffen und auf Basis von NMR-spektroskopischen Beobachtungen diskutiert.

Tabelle 21 Bindungslängen und -winkel von **87** und **94** (Abbildung 15 und Abbildung 17).



	87			94		
	Ligand 1	Ligand 2	acac	Ligand 1	Ligand 2	acac
<i>Bindungslängen in Å</i>						
Ir–N	2.0675	2.0601	–	2.073	2.210	–
Ir–C	2.0160	2.0152	–	2.012	2.019	–
Ir–O	–	–	2.1309	–	–	2.1330
	–	–	2.1320	–	–	2.0201
C–C	1.378	1.376	–	1.379	1.384	–
C–S	1.7397	1.740	–	1.737	1.731	–
<i>Atomabstand in Å</i>						
N–C	2.69	2.69	–	2.69	2.77	–
<i>Bindungswinkel in °</i>						
α	118.79	118.59	–	119.0	120.9	–
β	115.93	116.30	–	115.6	117.1	–
γ	82.56	82.71	88.68	82.50	81.80	91.86
<i>Torsionswinkel in °</i>						
N1–C2–C3–C4	0.36	0.88	–	2.43	2.65	–

4.1.7 Unverbrückter *fac*-Tris[4-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)biphenyl-3-yl]-iridium(III)-Komplex

Einkristalle des homoleptischen Iridium(III)-Komplexes **86** wurden aus [d₆] DMSO erhalten. An dieser Struktur sollen zunächst die Bindungscharakteristika des homoleptischen Komplexes herausgearbeitet und mit literaturbekannten Daten verglichen werden. Die Veränderung der Bindungswinkel im Vergleich zum verbrückten

Ligandensystem steht dabei im Fokus der Betrachtungen dieses Kapitels. Im Anschluss werden im folgenden Kapitel 4.1.8 (S. 114) unter Beachtung der Unterschiede zwischen homoleptischem und heteroleptischem Komplex bezüglich der Konfiguration die Veränderungen durch die Überbrückung geprüft. Die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur und ausgewählte Bindungscharakteristika sind in Abbildung 18 und Tabelle 22 dargestellt.

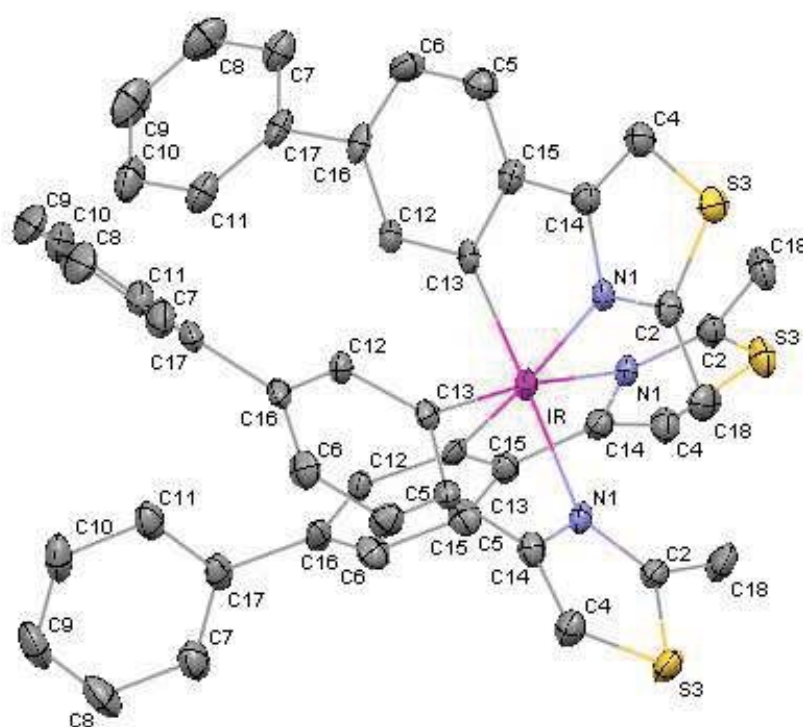
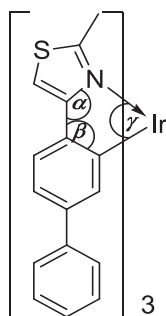


Abbildung 18 ORTEP-Darstellung von $\text{Ir}(\text{BiPhMTZ})_3$ (**86**) (s. Tabelle 22, S. 112).

Die *faciale* Struktur des homoleptischen Komplexes **86** mit einer C_3 -Symmetrie ist anhand der gleichen Bindungsabstände der Ir–N- und Ir–C-Bindungen der farbgebenden Liganden erkennbar. Allerdings variieren die Bindungslängen in Abhängigkeit der beteiligten Atome: Die Bindungen des Metallzentrums zu den N-Atomen sind um 0.15 Å länger als die Bindungslängen des Iridiums zu den C-Atomen. Beobachtungen von Tsuboyama et al. [128] an $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (**103**) ergaben vergleichbare Bindungslängen. Dieser Unterschied

zwischen Ir–N- und Ir–C-Bindung wird dem *trans*-Einfluss der Phenyl- bzw. Naphthyl-Einheit des Liganden zugeschrieben.

Tabelle 22 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Ir(BiPhMTZ)₃ (**86**) (vgl. Abbildung 18).



Ligand 1	
<i>Bindungslängen in Å</i>	
Ir–N	2.157 (2)
Ir–C	2.008 (3)
C6–C5	1.372 (4)
C4–S3	1.710 (3)
<i>Atomabstand in Å^[a]</i>	
N1–C13	2.67
<i>Bindungswinkel in °</i>	
α	115.6 (3)
β	115.5 (3)
γ	79.57 (10)
<i>Torsionswinkel^[a] in °</i>	
N1–C14–C15–C13	1.92
C12–C16–C17–C11	35.88

[a] Bestimmung mit dem Programm Mercury, CCDC, Cambridge.

Bei der Gegenüberstellung von **86** mit Ir(piq)₃ (**103**) werden zwei strukturelle Merkmale variiert: Zum einen wird die Biphenyl- mit einer Naphthyl-Einheit und zum anderen der Thiazolyl- mit einem Pyridyl-Ring verglichen. Diese Komplexe sind daher nicht direkt miteinander vergleichbar. Allerdings haben diese Veränderungen auf die Bindungslängen

keinen Einfluss. In der Folge sollten ähnliche indirekte Vergleiche bei heteroleptischen Komplexen wie Ir(MNTZ)₂(acac) (**87**) und Ir(ppy)₂(acac) (**104**) [60] die Veränderungen durch die Verbrückung aufzeigen. Diese Diskussion ist Gegenstand des Kapitels 4.1.8 (S. 114).

Die Bindungswinkel α , β und γ sind in **86** im Vergleich der Liganden untereinander erwartungsgemäß identisch. Der Abstand der Iridium-koordinierenden Atome N1–C13 zueinander liegt mit 2.67 Å im Bereich der für verbrückte Heterofünfring-Liganden gemessenen Werte. Dagegen ist der Bindungsabstand der C4–S3-Bindung mit 1.71 Å zum einen um 0.02 Å kürzer als im freien verbrückten Liganden **62** und vor allem um ca. 0.03 Å kürzer als in verbrückten Heterofünfring-Komplexen, z.B. **87**. Die Abweichung der Torsionswinkel von der Planarität der Phenyl-Thiazolyl-Einheit des Liganden von 1.9° wird als gering eingestuft und ist ebenfalls mit den Ergebnissen der verbrückten Liganden vergleichbar. Der Erhöhung des Torsionswinkels innerhalb der Biphenyl-Einheit auf 35.88° liegen Abstoßungen der H-Atome der Phenylgruppen zugrunde. Die Größenordnung der Verdrillung stimmt mit Literaturdaten überein [132].

Nach BREU et al. [127] lässt sich die Chiralität einer Struktur in Bezug auf die Δ - und Λ -Isomerie einer Verbindung anhand des Packungsbildes verdeutlichen. Betrachtet man die in Abbildung 19 gezeigten Isomere von **86** entlang ihrer dreizähligen Drehachse, kann die Linke der beiden Strukturen einer „rechtsgängigen“ Chelat-Schraube zugeordnet werden. Die Struktur entspricht dem Δ -Isomer. Dagegen erfüllt die rechte Struktur in Abbildung 19 die Anforderungen einer „linksgängigen“ Chelat-Schraube und wird als Λ -Isomer bezeichnet. Zueinander verhalten sich die Stereoisomere wie Bild und Spiegelbild. Demnach liegen im Einkristall von **86** enantiomere Formen im gleichen Verhältnis vor. Eine Unterscheidung der Konfigurationsisomere durch andere als Röntgenbeugungsmethoden ist nicht möglich.

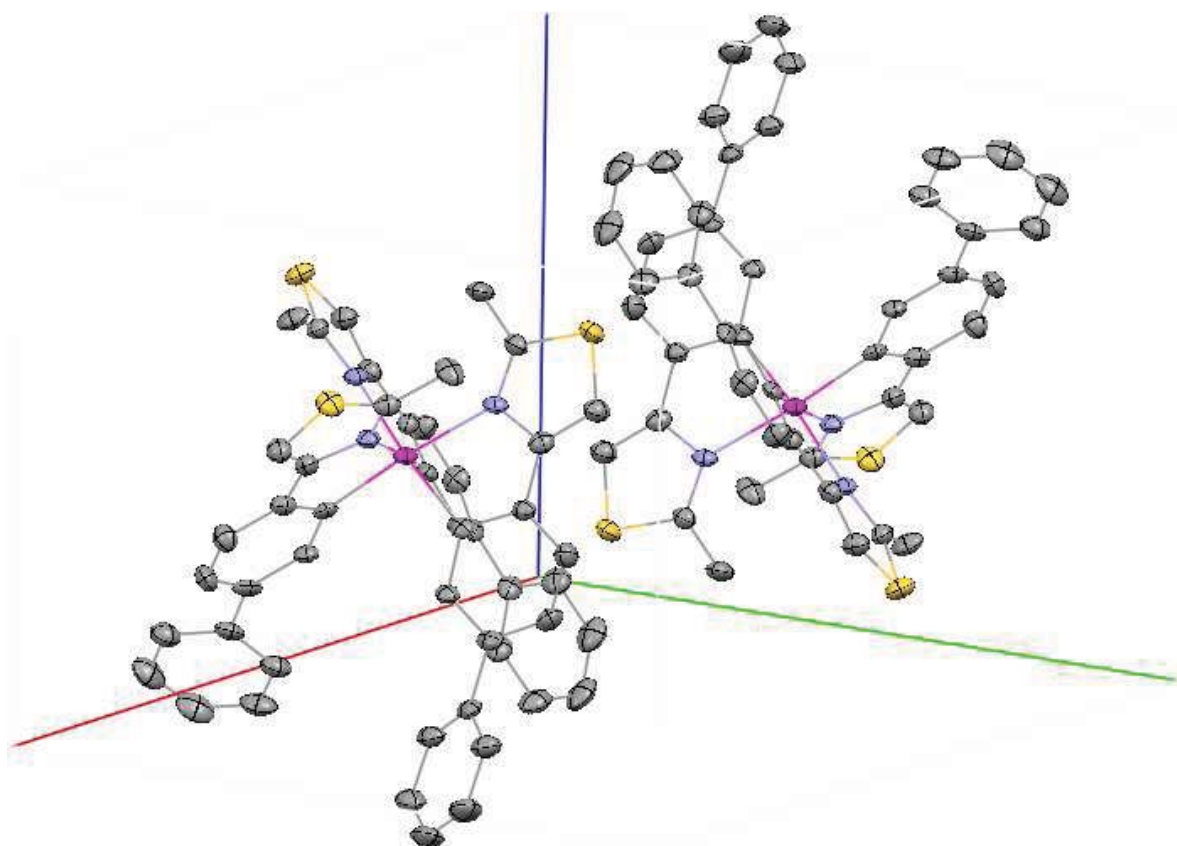


Abbildung 19 Packungsbild des homoleptischen unverbrückten Ir(III)-Komplexes **86**; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Nummerierung verzichtet.

4.1.8 Vergleich der Bindungseigenschaften verbrückter und unverbrückter Heterofünfring-Ligandsysteme

In Kapitel 3.3 (S. 67ff) konnte experimentell gezeigt werden, dass die geringen Ausbeuten des Ir(MNTZ)₃ (**72**) mit der Überbrückung des Liganden und der daraus resultierenden Planarität und Starrheit begründet werden können. Anhand der erhaltenen Röntgenstrukturdaten soll diese Aussage konkretisiert werden. Ein direkter Vergleich der erhaltenen Kristallstrukturdaten der verbrückten und unverbrückten Heterofünfring-Komplexe ist allerdings nicht möglich. Unter Beachtung der Anzahl farbgebender Liganden und deren Anordnung zueinander im jeweiligen Komplex können aber die Bindungslängen und

-winkel der heteroleptischen verbrückten Komplexe **87**, **88** und **94** mit dem unverbrückten homoleptischen Komplex **86** verglichen werden.

Die Bindungslängen von Ir–N- zu Ir–C-Bindung innerhalb der farbgebenden Liganden weichen in **87** und **88** mit einer Differenz von ca. 0.05 Å voneinander ab. Im unverbrückten homoleptischen Liganden des Komplexes **86** ist die Ir–N-Bindung dagegen mit 0.148 Å signifikant länger als die Ir–C-Bindung, was mit dem *trans*-Einfluss der Phenylgruppe begründet wurde (vgl. Kapitel 4.1.7, S. 110). Vergleicht man daher die Bindungslängen unter Beachtung des *trans*-Einflusses der Phenyl- bzw. Naphthyl-Gruppe, so ist ein Vergleich von **86** mit der Ir–N-Bindung des Liganden 2 von **94** aufgrund der dazu *trans*-ständigen Naphthyl-Gruppe zulässig. Aus diesem Vergleich wird deutlich, dass im verbrückten Heterofünfring-Komplex die Bindungslängen Ir–N um 0.06 Å länger sind als im unverbrückten Komplex. Dies wird mit der schwächeren Ir–Ligand-Bindung im verbrückten System erklärt, die bereits in Kapitel 4.1.3 (S. 99) anhand von Vergleichen von **87** mit Literaturdaten postuliert wurde.

Neben Bindungslängen der Liganden zum Iridium wurden als weitere Merkmale zu Beginn dieses Kapitels (vgl. Abbildung 12, S. 95) der Torsionswinkel, der Winkel ε , der Abstand der Iridium-koordinierenden N- und C-Atome und die Bindungslänge C–S des Thiazolyl-Rings genannt. In Tabelle 23 sind diese Winkel und Atomabstände den Reaktionsausbeuten der diskutierten Strukturen gegenübergestellt.

Tabelle 23 Vergleich interessanter Atomabstände und Winkel sowie Ausbeuten der Synthese der untersuchten Moleküle.

	Torsionswinkel	Winkel ε	Atomabstand N–C	Bindungsabstand S–C	Ausbeute
	in °	in °	in Å	in Å	in %
87	0.36	54.7	2.69	1.740	8
	0.88	–	–	–	–
88	0.69	55.0	2.70	1.738	5
	3.35	–	2.68	1.742	–
94	2.43	54.6	2.69	1.737	6
	2.65	58.0	2.77	1.731	–
86	1.92	51.1	2.67	1.710	12

Die Abweichung des Liganden in **88** mit 3.35° im Vergleich zu 0.69° konnte auf die sterische Beeinflussung der Trifluormethylgruppe zurückgeführt werden. In der gleichen Größenordnung liegen auch die Torsionswinkel der Methoxy-substituierten Liganden und des unverbrückten Systems. Die Torsionswinkel der verbrückten und unverbrückten Ligandensysteme geben demnach keinen Hinweis für strukturelle Veränderungen infolge der Überbrückung des Liganden.

Die Bindungslänge C–S des Thiazolrings ist innerhalb der verbrückten Heterofünfring-Komplexe **87**, **88** und **94** nahezu gleich. Im freien Liganden **62** ist sie mit 1.723 \AA um 0.02 \AA und im unverbrückten Komplex **86** um 0.03 \AA länger.

Sowohl im unverbrückten Heterofünfring-Komplex in **86** als auch bei den verbrückten Komplexen **87** und **88** ist der Atomabstand N–C nahezu gleich. Die Ausnahme bildet **94**, dessen um 0.10 \AA größerer Abstand mit der unsymmetrischen Anordnung der farbgebenden Liganden begründet wurde.

Der Atomabstand N–C ist von den bereits diskutierten Bindungswinkeln α und β der farbgebenden Liganden abhängig, die ihrerseits den definierten Winkel ε beeinflussen. In diesem Winkel spiegelt sich die Flexibilität der Iridium-koordinierenden aromatischen Ringe a und b zueinander wieder. Im Vergleich zum durchschnittlichen Winkel ε der verbrückten Strukturen von ca. 55.6° ist der Winkel der unverbrückten Struktur **86** um 4.5° signifikant kleiner. Dieser kleinere Winkel ist ein Indiz für die erhöhte Flexibilität des unverbrückten Heterofünfring-Liganden. Vermutlich ist diese Flexibilität verantwortlich für die vergleichsweise besseren Produktausbeuten unverbrückter Heterofünfring-Komplexe. Durch die verbrückende Funktion der anellierten Naphthyl-Gruppe im verbrückten Heterofünfring-Liganden ist diese Flexibilität nicht in ausreichendem Maße gegeben. Aufgrund dieser Erkenntnisse liegt vermutlich eine unzureichende Überlappung der bindungsbildenden Orbitale zwischen Ligand und den d-Orbitalen des Metallzentrums vor. Dadurch würde die Bindung von Metallzentrum zum Ligand nur in geringem Maße ausgebildet bzw. die gebildete Bindung wäre vergleichsweise schwach. Dies würde die Beobachtung der schwächeren Bindung im verbrückten Heterofünfring-Komplex in **87** und **88** im Vergleich zum unverbrückten Komplex **86** erklären und die in Kapitel 3.3.4 (S. 77) aufgestellte These zur Ursache der geringen Ausbeuten aufgrund der Fixierung des Liganden in den Synthesen verbrückter Heterofünfring-Komplexe bekräftigen. Demnach kann dieser These durch den Vergleich der Winkel ε der Iridium(III)-Komplexe ein weiteres Indiz hinzugefügt werden.

4.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Dieses Kapitel stellt zunächst Literaturdaten bekannter Ir(III)-Komplexe vor und behandelt besondere NMR-spektroskopische Merkmale dieser Verbindungsklasse. Im Anschluss werden anhand der substituierten Ir(ppy)₃-basierten Komplexe die Veränderungen in der Elektronendichte infolge der Substitution untersucht. Die Änderung des dritten Liganden beim Übergang vom homo- zum heteroleptischen Komplex wird sowohl am Beispiel substituiertes Ir(ppy)₂XY-Komplexe als auch für die Komplexe der Heterofünfring-Liganden geführt. Anhand der heteroleptischen acac-Komplexe der Heterofünfring-Liganden werden Änderungen durch Substituenten am Liganden überprüft. Abschließend wird der Einfluss der verbrückenden Etheno-Einheit durch Vergleich mit den unverbrückten Heterofünfring-Komplex diskutiert.

4.2.1 Publierte NMR-spektroskopische Untersuchungen an Iridium(III)-Komplexen

Die erste Synthese des Ir(ppy)₃ (**2**) wurde 1985 von KING et al. [8] beschrieben. Das dazugehörige NMR-Spektrum zeigt eine chemische Verschiebung der Protonen des *facialen* Isomers im Bereich von $\delta = 6.7 - 8.0$ ppm, gemessen in CD₂Cl₂ [71]. Innerhalb der homoleptischen Ir(III)-Komplexe gibt es zwei bedeutende Konfigurationsisomere, das *faciale* und das *meridionale* Isomer (s. Kapitel 2.5.3, S. 41). Im ¹H-NMR-Spektrum auftretende Unterschiede wurden diesbezüglich von TAMAYO et al. [62] diskutiert. Demnach sind im *facialen* Isomer aufgrund der C₃-Symmetrie die chemischen Umgebungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der einzelnen Liganden chemisch und magnetisch äquivalent. Entsprechend reduziert sich die Anzahl der Signale im NMR-Spektrum auf nur einen Signalsatz der farbgebenden Liganden. Das *meridionale* Isomer liegt dagegen in einer C₁-Symmetrie vor. Darin unterscheiden sich die chemischen Umgebungen der Liganden. In der Folge werden mehrere Signalsätze beobachtet, das NMR-Spektrum wird komplizierter. Die Interpretation der Isomerie ist demnach anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen möglich [133].

Die Änderungen der chemischen Verschiebungen des Liganden infolge einer Komplexierung werden nach GARCES et al. [122] als CIS (*engl. coordination-induced shift*) bezeichnet (Gleichung (1)).

$$\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}} \quad (21)$$

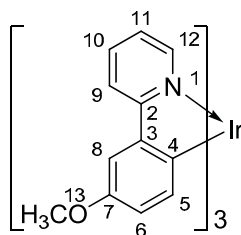
Da der unkomplexierte Ligand Hppy (**13**) im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 7.3 - 8.7$ ppm bzw. $\delta(^{13}\text{C}) = 121 - 157$ ppm detektiert wird, kann anhand der Hochfeldverschiebung der Protonen des ^1H -NMR-Spektrums eine Komplexierung des Liganden an das Metallzentrum bestätigt werden [69].

Die in den folgenden Abschnitten diskutierten Spektren wurden aufgrund von Löslichkeitsproblemen in unterschiedlichen Lösemitteln gemessen. Änderungen der chemischen Verschiebung können daher nicht als Absolutwerte, sondern als Trend betrachtet werden, da die Polarität unterschiedlicher Lösemittel die Abschirmung der Atomkerne und somit das NMR-Spektrum beeinflusst [123,134]. Durch Lösemittel auftretende Abweichungen im resultierenden Spektrum werden in Kapitel 4.2.3 (S. 133ff) anhand des Grundsystems **59** der Heterofünfring-Liganden und des heteroleptischen Komplexes **87** geprüft.

4.2.2 Untersuchungen substituierter Ir(ppy)₃-Derivate

Homoleptische Ir(III)-Komplexe

Methoxy-substituierte homoleptische Ir(ppy)₃-Derivate wurden bereits untersucht [86]. Zwei der dort erhaltenen Kernaussagen bezüglich des Kohlenstoffspektrums sind folgende (s. Schema 49):



Schema 49 Struktur und Nummerierung der Atome bezüglich ihrer Zuordnung im NMR-Spektrum von **105**.

- (1) Die chemische Verschiebung am Iridium-koordinierenden C-Atom C-4 wird im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben (CIS: $\Delta\delta(^{13}\text{C}) \approx 30$ ppm). Dies kann u.a. mit der Verringerung der Elektronendichte am C-4 durch die Bindung zum Iridium erklärt werden (vgl. auch Tabelle 24, S. 121).
- (2) Die Elektronendichte der C-Atome kann durch die Position des Substituenten im Phenylring beeinflusst werden. Den Ergebnissen zufolge wird C-4 bei *meta*-ständiger Substitution durch Methoxy-Gruppen im Vergleich zum unsubstituierten Komplex die Elektronendichte an C-4 verringert. Bei *para*-ständiger Substitution dagegen wird eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum unsubstituierten Komplex beobachtet, die einer Erhöhung der Elektronendichte an C-4 entspricht.

In der Kernaussage (1) wird ausschließlich der Einfluss der Komplexierung auf das Kohlenstoffatom C-4 betrachtet. Am Beispiel des *para*-Trifluormethyl-substituierten Komplexes **43** sind in Abbildung 20 die chemischen Verschiebungen δ aller Atome des Komplexes und des freien Liganden sowie des sich daraus ergebenden CIS graphisch aufgetragen. Die dargestellten Werte δ sind in Tabelle 24 angegeben.

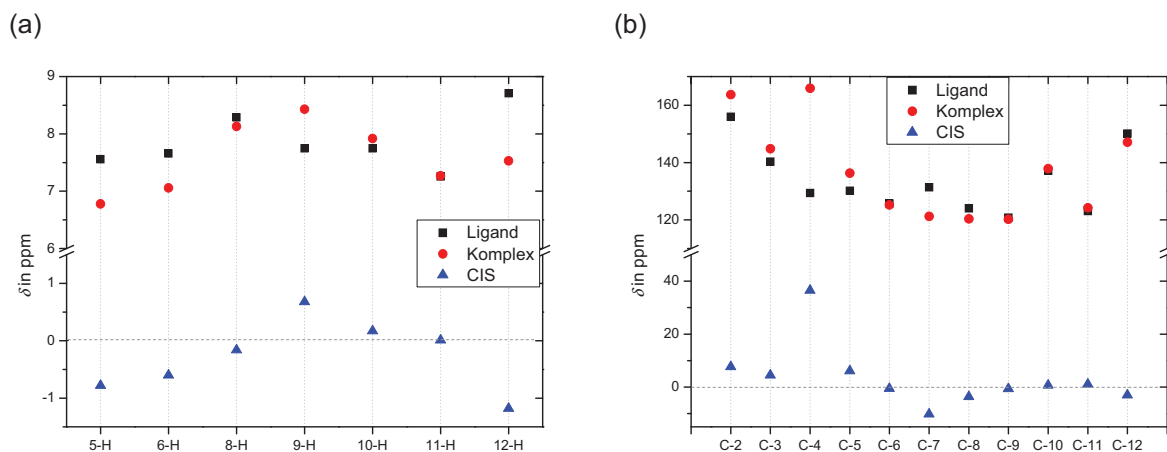
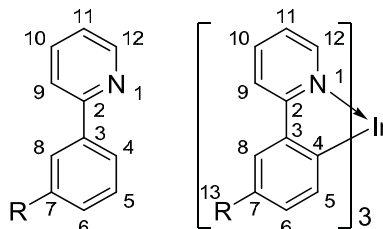


Abbildung 20 Auftragung der chemischen Verschiebung δ (a) der ^1H -Atome und (b) der ^{13}C -Atome des freien Liganden **35**, des *para*-Trifluormethyl-substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexes **43** und des CIS.

Die chemische Verschiebung δ im ^1H -NMR-Spektrum wird besonders stark an 5-H und 12-H als Folge der Komplexbildung beeinflusst (s. Abbildung 20 (a)). Diese Veränderungen werden von GARCES et al. [122] an vergleichbaren $\text{Ir}(\text{III})$ -Komplexen durch Anisotropie-Effekte der angrenzenden Liganden erklärt. Weitere erkennbare Veränderung von δ in **43** werden an 6-H und 9-H detektiert, keine Veränderung wird bei 8-H, 10-H und 11-H beobachtet.

In Abbildung 20 (b) sind die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Atome aufgetragen. Wie erwartet ist die Veränderung von δ direkt am komplexierenden C-Atom C-4 sehr ausgeprägt. Eine vergleichsweise geringere Beeinflussung wird am substituierten C-Atom C-7 beobachtet. Die Elektronendichte der anderen C-Atome bleibt durch die Komplexbildung nahezu unbeeinflusst. Der Fokus der weiteren Diskussion substituierter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe liegt daher bevorzugt auf den Atomen 5-H und 12-H sowie auf C-4. Für weiterführende Vergleiche sind alle chemischen Verschiebungen der synthetisierten Verbindungen tabellarisch im Anhang zusammengefasst.

Tabelle 24 Erläuterungen zu chemischen Verschiebungen δ der H- und C-Atome *para*-substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **105**, **43**, **46** und deren Liganden **48**, **35**, **39** (s. Abbildung 21).



Molekül	R	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(8\text{-H})$ in ppm	$\delta(12\text{-H})$ in ppm	$\delta(\text{C-3})$ in ppm	$\delta(\text{C-4})$ in ppm	$\delta(\text{C-5})$ in ppm
2	H ^[a]	K	6.63	7.73	7.47	143.9	160.8	136.4
48		L	7.36	7.60	8.67	140.7	119.9	129.6
105	OCH ₃ ^[a]	K	6.54	7.39	7.50	143.9	150.0	136.5
		CIS	-0.82	0.21	-1.17	3.2	30.1	6.9
35		L	7.56	8.29	8.71	140.3	129.4	130.2
43	CF ₃	K	6.78	8.13	7.53	144.8	165.9	136.3
		CIS	-0.78	-0.16	-1.18	4.5	36.5	6.1
39		L	7.58	8.32	8.72	140.5	131.0	129.5
46	CN	K	6.70	8.29	7.52	145.7	168.6	136.7
		CIS	-0.88	-0.03	-1.20	5.2	37.6	7.2

L = Ligand, K = Komplex; [a] [86].

Die Ergebnisse der Kernaussagen (1) und (2) werfen die Frage auf, wie die Elektronendichte der C-Atome in Abhängigkeit der Substituenten verändert wird. Zur Klärung werden im ersten Schritt auf der Grundlage unterschiedlich ausgeprägter, elektronenziehender Effekte die Substituenten Trifluormethyl und Nitril untersucht und in Korrelation zum bereits beschriebenen, elektronenschiebenden Methoxy-Substituenten gesetzt. Abhängig von den Donor- und Akzeptoreigenschaften der Substituenten werden diese in der folgenden Reihe geordnet: Methoxy > unsubstituiert > Trifluormethyl > Nitril. In einem zweiten Schritt wird auf die Position der Substituenten in Hinblick auf ihre Möglichkeit der Ladungsverteilung eingegangen.

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Substituenten sind in Abbildung 21 und Tabelle 24 unter Einbeziehung des unsubstituierten und des Methoxy-funktionalisierten

Komplexes die chemischen Verschiebungen ausgewählter Protonen und Kohlenstoffatome angeben. Neben den chemischen Verschiebungen der Komplexe sind auch die Werte der Liganden sowie des CIS aufgeführt.

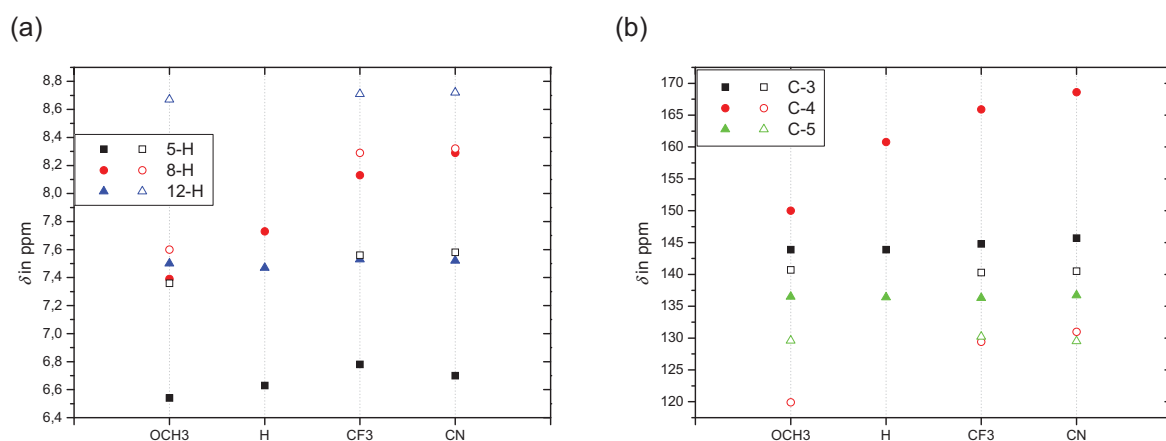


Abbildung 21 Graphische Auftragung der chemischen Verschiebung *para*-substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **105**, **43**, **46** und des unsubstituierten Komplexes **2** (vgl. Tabelle 24); (a) ¹H-NMR-Spektrum und (b) ¹³C-NMR-Spektrum; gefüllte Symbole kennzeichnen die Komplexe **105**, **43**, **46** und **2**, offene Symbole die Liganden **48**, **35**, **39** an der jeweiligen Position.

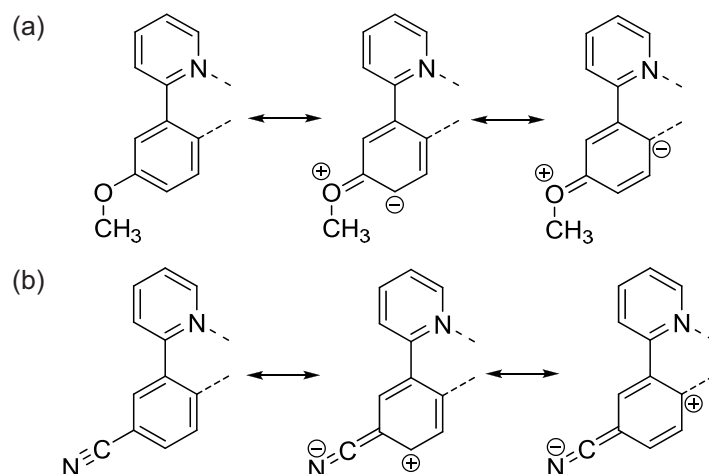
Alle untersuchten, substituierten Ir(ppy)₃-Komplexen liegen aufgrund der einfachen Anzahl an Signalsätzen als *faciale* Isomere mit einer dreizähligen Drehachse vor. Die Signale des Protons 5-H treten als Dublett im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 6.54 - 6.78$ ppm auf und kennzeichnen aufgrund der Hochfeldverschiebung im Zuge der *ortho*-ständigen Metallierung die erfolgreiche Komplexbildungsreaktion.

Durch die unterschiedlichen Substituenten werden die Signale von 5-H und 8-H stark beeinflusst: Die chemische Verschiebung δ von 5-H wird mit zunehmendem elektronenziehenden Charakter stärker entschirmt, die Elektronendichte nimmt ab. In 8-H ist die Abhängigkeit der Substitution sowohl im Liganden als auch im Komplex am deutlichsten erkennbar. Durch die Komplexbildung wird diese Position aber weniger stark beeinflusst.

Unabhängig von der Substitution wird eine Änderung von $\delta(^1\text{H})$ in 12-H mit einem CIS von -1.2 ppm beobachtet. Dies kann durch die koordinative Bindung des zu 12-H benachbarten N-Atoms erklärt werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann der ausgeprägte CIS des Iridium-koordinierende Kohlenstoffatoms C-4 von $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 30 - 38$ ppm als Indikator einer erfolgreichen Komplexbildung herangezogen werden. Zudem wird bei diesem Atom eine starke Abhängigkeit der Ladungsverteilung durch die Substituenten beobachtet. Auffällig ist der Trend der chemischen Verschiebung in C-4, der von **105** mit $\delta(^{13}\text{C}) = 150$ ppm über **2** und **43** bis **46** mit $\delta(^{13}\text{C}) = 169$ ppm stetig zunimmt. Diese Beobachtung stimmt mit dem Verlauf von δ der ^1H -NMR-Spektren sowie der ^{13}C -NMR-Spektren in C-4 des freien Liganden überein. Entsprechend dieser Reihenfolge nimmt die elektronenschiebende Eigenschaft der Substituenten ab, die Elektronendichte an C-4 wird kleiner.

Diese Beobachtungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als Gesamtheit betrachtet, fällt auf, dass die chemischen Verschiebungen der Komplexe in 5-H, 8-H und C-4 mit Trifluormethyl- und Nitril-Substituenten im Verhältnis zum unsubstituierten Produkt tieffeldverschoben sind. Ein entgegengesetztes Verhalten wird bei der Methoxy-Substitution beobachtet. Diese Beobachtung korreliert mit dem Einfluss der Substituenten in Bezug auf die Stärke der induktiven und mesomeren Effekte, die in Schema 50 (S. 124) am Beispiel der mesomeren Grenzstrukturen der Methoxy- und Nitril-Substitution veranschaulicht ist.



Schema 50 Mesomere Grenzstrukturen (a) Methoxy- und (b) Nitril-substituierter 2-Phenylpyridine; mit gestrichelter Linie ist die Bindung zu Iridium angedeutet.

Die mesomeren Grenzstrukturen bilden die Erklärungsgrundlage des anhand der NMR-spektroskopischen Daten gezeigten Trends: Der als π -Donor wirkende Methoxy-Substituent erhöht durch +M-Effekte die Elektronendichte, beispielsweise an C-4 (s. Schema 50 (a)), wodurch die Atome stärker abgeschirmt werden. Dagegen erniedrigen Trifluormethyl- und Nitril-Substituenten als π -Akzeptoren durch einen -I-Effekt bzw. -M-Effekt die Elektronendichte des Systems (s. Schema 50 (b)), die Atome werden entschirmt. Veränderungen der chemischen Verschiebung von C-5 und C-6 werden überraschenderweise nicht beobachtet.

Die chemische Verschiebung der Komplexe an der *ipso*-Position C-7 sinkt von $\delta(^{13}\text{C}) = 154$ ppm bei **105** um bis zu $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 51$ ppm in **46**. Diese erwartungsgemäß starke Veränderung lässt sich auf den direkten Einfluss des Substituenten auf die chemische Umgebung erklären und korreliert mit den Veränderungen der Elektronendichte, die für C-4 beobachtet werden.

An Methoxy-funktionalisierten Komplexen konnte bereits der Einfluss der Position des Substituenten auf die Elektronendichteverteilung im Molekül und somit auf die chemischen Verschiebungen erforscht werden [86]. Ergebnisse weiterführender NMR-spektroskopischer Untersuchungen bezüglich der Position des Substituenten mit *meta*- und *para*-substituierten Trifluormethyl- und Nitril-funktionalisierten Komplexen sind in

Abbildung 22 und Tabelle 25 auszugsweise zusammengefasst. Eine ausführliche Auflistung der chemischen Verschiebungen befindet sich im Anhang.

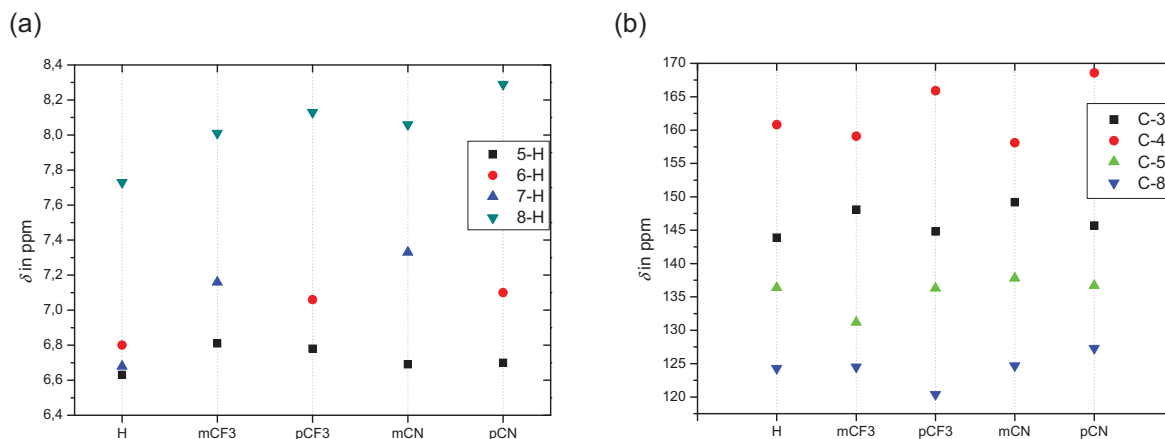


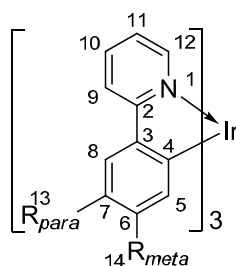
Abbildung 22 Chemische Verschiebungen δ in Abhängigkeit der Position des Substituenten der (a) ¹H- und (b) ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **42**, **43**, **46** und **47** (s. Tabelle 25).

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren ist ein deutlicher Anstieg der chemischen Verschiebung bei Zunahme der Akzeptor-Eigenschaft des Substituenten in nahezu allen abgebildeten Positionen mit Ausnahme von 5-H erkennbar. Die stärkere Beeinflussung von 5-H im Falle der *meta*-Trifluormethyl-Substitution kann auf die zu dieser Position direkt benachbarte Substitution in **42** zurückgeführt werden.

Die chemische Verschiebung des unsubstituierten Komplexes **2** an C-4 wird mit $\delta(^{13}\text{C}) = 161$ ppm gemessen. *Meta*-substituierte Komplexe zeigen Signale, die um $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 2$ ppm gegenüber **2** in C-4 hochfeldverschoben sind. Der Einfluss *para*-ständiger Substituenten wirkt sich an diesem Atom in die entgegengesetzte Richtung aus. Zudem wird die chemische Verschiebung von **43** und **46** in C-4 mit $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 8$ ppm viermal stärker beeinflusst, als dies bei *meta*-ständiger Substitution der Fall ist.

In der zur Substitution jeweils direkt gegenüberliegenden Position (vgl. Struktur in Tabelle 25, S. 126) wird δ in **42** und **47** an C-3 um bis zu $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 5$ ppm im Vergleich zu **2** zu tiefem Feld verschoben. Bei **43** und **46** trifft diese Position mit der Iridiumkoordinierenden Position zusammen. Daher ist besonders bei *para*-substituierten Komplexen eine deutliche Änderung der Elektronendichte in C-4 zu beobachten.

Tabelle 25 Vergleich der Substitutionsposition *meta* und *para* anhand Trifluormethyl- und Nitril-funktionalisierter Ir(ppy)₃-Komplexe.



Molekül	R	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(8\text{-H})$ in ppm
2	H ^[a]	K	6.63	6.80	6.68	7.73
42	<i>meta</i> -CF ₃	K	6.81	–	7.16	8.01
43	<i>para</i> -CF ₃	K	6.78	7.06	–	8.13
46	<i>meta</i> -CN	K	6.69	–	7.33	8.06
47	<i>para</i> -CN	K	6.70	7.10	–	8.29
Molekül	R	Art	$\delta(\text{C-3})$ in ppm	$\delta(\text{C-4})$ in ppm	$\delta(\text{C-5})$ in ppm	$\delta(\text{C-8})$ in ppm
2	H ^[a]	K	143.9	160.8	136.4	124.3
42	<i>meta</i> -CF ₃	K	148.1	159.1	131.2	124.5
43	<i>para</i> -CF ₃	K	144.8	165.9	136.3	120.4
46	<i>meta</i> -CN	K	149.2	158.1 ^[b]	137.8	124.7
47	<i>para</i> -CN	K	145.7	168.6	136.7	127.3

K = Komplex; [a] [86]; [b] Die Zuordnung der Signale erfolgt unter Vorbehalt, da eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war.

Die Änderung der chemischen Verschiebung ist entsprechend diesen Beobachtungen an den Einfluss elektronenziehender und elektronenschiebender Substituenten und deren Position in Relation zum Iridium-koordinierenden C-Atom gekoppelt (vgl. Abbildung 22, S. 125). Die anhand der Tieffeldverschiebung zu beobachtende Abnahme der Elektronendichte an C-4 in der Reihe *m*-CN > *m*-CF₃ > H > *p*-CF₃ > *p*-CN kann mit dem Einfluss von –I und –M-Effekten der Substituenten und deren mesomeren Grenzstrukturen (vgl. Schema 50 (b), S. 124) erklärt werden. An der Iridium-koordinierenden Position C-4 steht der Trend der chemischen Verschiebungen *meta*-substituierter Komplexe dem Verlauf *para*-funktionalisierter Verbindungen entgegen.

Einfluss durch Sättigungsliganden am substituierten Ir(ppy)₂XY-Derivat

In diesem Kapitel werden Veränderungen der chemischen Umgebung von farbgebenden Liganden durch Einführung eines Sättigungsliganden geprüft. Dazu werden die heteroleptischen Komplexe unter zwei Aspekten eingehender untersucht: Zum einen wird der Frage nachgegangen, inwieweit der Sättigungsligand die Elektronendichte der farbgebenden Liganden des Komplexes beeinflusst. Zum anderen stellt sich die Frage, ob das Ausmaß der Änderung auch vom farbgebenden Liganden selbst abhängt.

In Abbildung 20 (S. 120) konnte anhand des *para*-Trifluormethyl-substituierten Ir(ppy)₃-Komplexes **43** gezeigt werden, dass Veränderungen der chemischen Verschiebung infolge der Komplexierung insbesondere an 5-H, 12-H und C-4 zu beobachten sind. Diese Werte sind von den heteroleptischen, *para*-Methoxy- und *para*-Nitril-substituierten Komplexen **51** – **56** mit ihrem jeweiligen homoleptischen Analogon **105** bzw. **46** in Abbildung 23 und Tabelle 26 (S. 128) und Tabelle 27 (S. 131) aufgeführt.

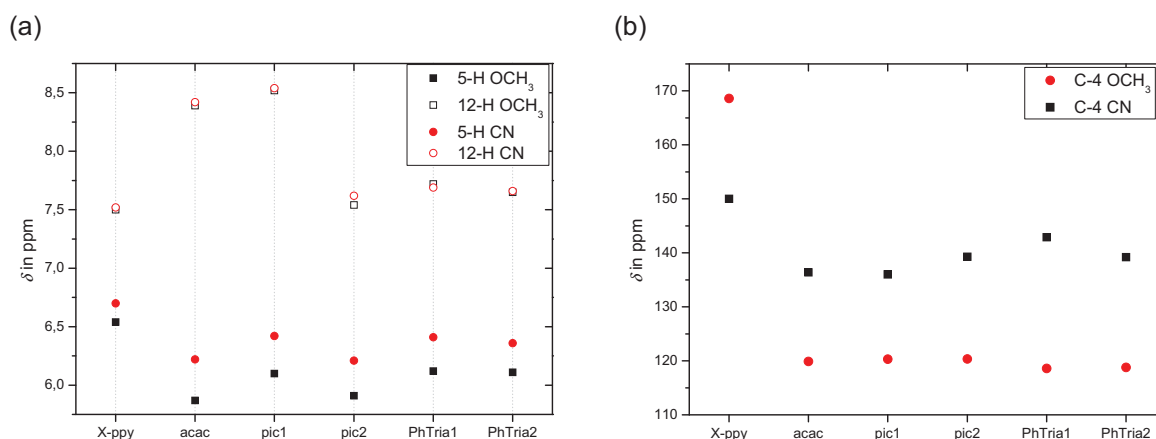
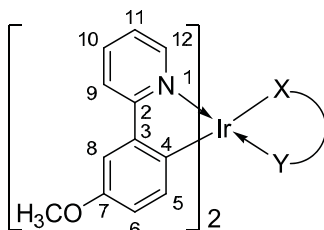


Abbildung 23 Chemische Verschiebung der (a) ¹H- und (b) ¹³C-Atome der *para*-substituierten heteroleptischen Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** (s. Tabelle 26 und Tabelle 27).

Tabelle 26 Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf ausgewählte chemische Verschiebungen *para*-Methoxy-substituierter Ir(III)-Komplexe **51** – **53**, **105**.



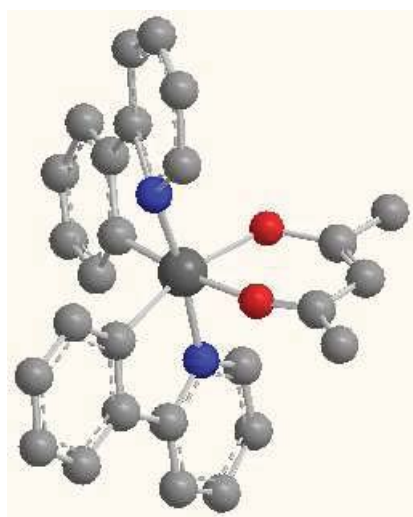
48	Ligand	$\delta(5\text{-H})$		$\delta(12\text{-H})$		$\delta(\text{C-4})$	
		in ppm		in ppm		in ppm	
		K	CIS	K	CIS	K	CIS
105	<i>p</i> -OCH ₃ -ppy	6.54	-0.82	7.50	1.17	150.0	30.1
51	acac	5.87	-1.49	8.39	-0.28	136.4	16.5
52	pic	6.10	-1.26	8.52	-0.15	136.0	16.1
		5.91	-1.45	7.54	-1.13	139.3	19.4
53	PhTria	6.12	-1.24	7.72	-0.95	142.9	23.0
		6.11	-1.25	7.65	-1.02	139.2	19.3

K = Komplex.

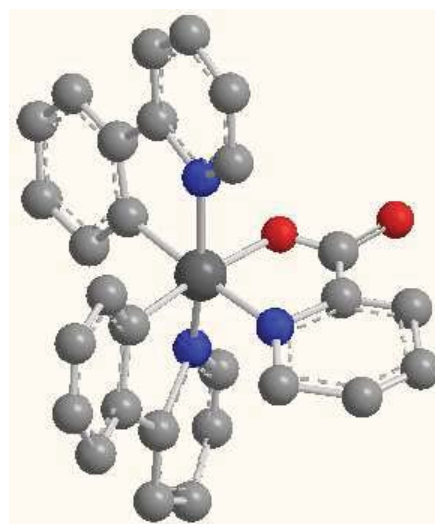
Neben den angegebenen Signalgruppen der farbgebenden Liganden werden in den NMR-Spektren heteroleptischer Komplexe auch die Signalgruppen der Sättigungsliganden gemessen. Allerdings soll im Folgenden ausschließlich auf die farbgebenden Liganden eingegangen werden.

In den ¹H-NMR-Spektren der acac-Komplexe **51** und **54** wird jeweils eine Signalgruppe des farbgebenden Liganden mit doppelter Signalintensität im Verhältnis zum Sättigungsliganden beobachtet. Die Komplexe **51** und **54** ist daher C₂-symmetrisch (vgl. Kapitel 4.1.3, S. 99). Im Gegensatz dazu werden in den ¹H-NMR-Spektren der heteroleptischen Komplexe **52**, **53** und **55**, **56** jeweils zwei Signalgruppen der farbgebenden Liganden detektiert, die sich insbesondere bei **52** und **55** untereinander in der chemischen Verschiebung an 5-H um bis zu $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.2$ ppm und 12-H sogar um bis zu $\Delta\delta(^1\text{H}) = 1.0$ ppm unterscheiden. In **51** und **54** ist 12-H im Vergleich zum unsubstituierten Komplex ebenfalls stark zu tiefem Feld verschoben. Ähnlich dem Anisotropieeffekt nach

GARCES et al., mit dem die Hochfeldverschiebung von 5-H und 12-H begründet wurde, könnte im Fall der Sättigungsliganden acac und pic dieser Ringstrom fehlen (vgl. Abbildung 24) [122]. Dies würde eine geringere Hochfeldverschiebung, d.h. eine geringere Abschirmung von 12-H zur Folge haben.



$\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$ (**104**)



$\text{Ir(ppy)}_2(\text{pic})$ (**107**)

Abbildung 24 3D-Darstellung heteroleptischer $\text{Ir(ppy)}_2\text{XY}$ -Komplexe.

Die Aufspaltungsmuster der Signalgruppen der farbgebenden Liganden von **51**, **52** und **53** sind mit den Beobachtungen des ^1H -NMR-Spektrums von **105** vergleichbar. In Abhängigkeit des Sättigungsliganden ändert sich die chemische Verschiebung von 5-H im Bereich von $\Delta\delta(^1\text{H}) = 5.87 - 6.54$ ppm. Dieser Trend steigender chemischer Verschiebung δ bzw. abnehmender Elektronendichte an 5-H folgt der Reihe acac (in **51**) < pic (in **52**) < PhTria (in **53**) < *p*-OCH₃-ppy (in **105**). Dies steht in Einklang mit der Erklärung durch den Anisotropieeffekt. In **51** ist diese Beobachtung vor allem nach der Erklärung für die Tieffeldverschiebung von 12-H besonders interessant. Vermutlich ist die Beeinflussung des acac-Sättigungsliganden auf die Phenyl-Einheiten der farbgebenden Liganden aufgrund der vorliegenden Anordnung der Liganden in der C₂-Symmetrie gering, da die Phenylringe *trans*-ständig zu den O-Atomen des Sättigungsliganden angeordnet sind (s. Abbildung 24, S. 129).

Diese Beobachtungen werfen die Frage auf, wie sich dazu das Iridium-kordinierende Atom C-4 verhält. Die chemischen Verschiebungen von C-4 liegen im Bereich von

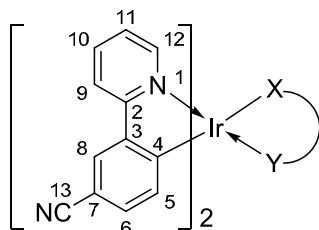
$\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 150 - 136$ ppm, wobei sich die Reihenfolge der Abnahme der chemischen Verschiebung mit den Beobachtungen des Protonenspektrums deckt.

Die Erklärung könnte in diesem Fall durch die Betrachtung des zum Ir-koordinierenden C-Atom des farbgebenden Liganden *trans*-ständigen Atoms gegeben werden. Im *facialen* homoleptischen Komplex **105** liegt der Ir–C-Bindung die Ir–N-Bindung eines benachbarten farbgebenden Liganden gegenüber. BREU et al. [127] geben anhand der Kristallstruktur des homoleptischen Komplexes **2** den Ir–C-Bindungsabstand mit 2.03 Å an (vgl. Kapitel 4.1.1, S. 95). Im heteroleptischen Komplex sind dagegen bis zu vier Konfigurationsisomere möglich (vgl. Kapitel 2.5.3 S. 41). Aufgrund der Ergebnisse von LAMANSKY et al. [60] sind die Ir–C-Bindungen in der Kristallstruktur des heteroleptischen Ir(ppy)₂(acac)-Komplexes (**104**) zueinander *cis*-ständig, die Pyridyl-Gruppen sind *trans*-ständig angeordnet (vgl. Kapitel 4.1.1, S. 95), die Ir–C-Bindungslängen betragen 2.003 Å. Werden die beobachteten chemischen Verschiebungen δ an C-4 in Relation zur Ir–C-Bindungslänge gesetzt, können die Auswirkungen auf die Elektronendichte am Ir-koordinierenden Phenylring eindeutig auf die unterschiedliche Anordnung der Liganden zueinander sowie deren jeweils *trans*-ständige Atome zurückgeführt werden. Der Trend der Zunahme von δ nach **51** < **52** < **53** < **105** entspricht einer Änderung der Iridium-koordinierenden Atome der Sättigungsliganden nach O,O < O,N < N,N < N. Demnach wird Elektronendichte im Falle *trans*-ständiger O-Atome an C-4 vermutlich durch die Möglichkeit einer stärkeren π -Rückbindung erhöht.

Am Beispiel der Methoxy-substituierten heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Komplexe konnte somit der Einfluss von Sättigungsliganden auf die chemische Verschiebung δ der farbgebenden Liganden beobachtet und mit dem *trans*-Einfluss des Sättigungsliganden erklärt werden.

Im Folgenden wird der Wechsel der Donor-/Akzeptor-Eigenschaft der Substituenten im farbgebenden Komplex in Abhängigkeit des Sättigungsliganden auf die Elektronendichte in 5-H, 12-H und C-4 in **54** – **56** untersucht und mit ihrem homoleptischen Analoga **46** verglichen (s. Tabelle 27 (S. 131) und Abbildung 23 (S. 127)). Ein ausführlicher tabellarischer Überblick ist im Anhang gezeigt. Die folgende Diskussion beschränkt sich wiederum auf die Untersuchung der farbgebenden Liganden.

Tabelle 27 Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf ausgewählte chemische Verschiebungen *para*-Nitril-substituierter Ir(III)-Komplexe **54** – **56** und **46** (vgl. Abbildung 23, S. 127).



		$\delta(5\text{-H})$		$\delta(12\text{-H})$		$\delta(\text{C-4})$	
		in ppm		in ppm		in ppm	
39	Ligand	7.58		8.72		131.0	
		K	CIS	K	CIS	K	CIS
46	<i>p</i> -CN-ppy	6.70	-0.88	7.52	-1.20	168.6	37.6
54	acac	6.22	-1.36	8.42	-0.30	119.9	-11.1
55	pic	6.42	-1.16	8.54	-0.18	120.3	-10.7
		6.21	-1.37	7.62	-1.10	120.3	-10.7
56	PhTria	6.41	-1.17	7.69	-1.03	118.6	-12.4
		6.36	-1.22	7.66	-1.06	118.8	-12.2

K = Komplex.

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der *para*-Methoxy-substituierten heteroleptischen Komplexe beobachtete Abhängigkeit der Symmetrie von der Struktur des Sättigungsliganden ist bei Nitril-Substitution identisch.

Die chemischen Verschiebungen des 5-H-Atoms liegen im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 6.21 - 6.70$ ppm, für 12-H werden die chemischen Verschiebungen im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 7.52 - 8.54$ ppm gemessen. Innerhalb des Komplexes **55** werden wiederum Unterschiede zwischen den farbgebenden Liganden von $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.2$ ppm für 5-H und $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.9$ ppm für 12-H beobachtet. In **56** sind die Unterschiede demgegenüber minimal. Diese Beobachtungen können wiederum mit dem Anisotropieeffekt erklärt werden.

Der Trend steigender chemischer Verschiebung δ bzw. abnehmender Elektronendichte von 5-H in Abhängigkeit des Sättigungsliganden folgt der Reihe acac (in **54**) < pic (in

55) < PhTria (in **56**) < *p*-CN-ppy (in **46**), die mit der für Methoxy-substituierte Komplexe beobachteten Abhängigkeit übereinstimmt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 27, S. 131 und Abbildung 23, S. 127) treten Veränderungen der *para*-Nitril-substituierten Komplexe von δ insbesondere in C-4 auf, das im Bereich von $\delta(^{13}\text{C}) = 119 - 120$ ppm für die heteroleptischen Komplexe **54** – **56** und bei $\delta(^{13}\text{C}) = 169$ ppm im homoleptischen Komplex **46** detektiert wird. Der Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf δ von C-4 ist aber gering. Bemerkenswert ist die vergleichbar große Verschiebung zwischen homo- und heteroleptischen Komplexen von $\Delta\delta(^{13}\text{C}) \geq 49$ ppm, die bei Methoxy-substituierten Komplexen **51** – **53** und **105** in diesem Umfang nicht beobachtet wird.

Werden die durch den Austausch des Sättigungsliganden entstehenden Differenzen der chemischen Verschiebungen δ der heteroleptischen Verbindungen in C-4 betrachtet, ergibt sich für Methoxy-substituierte Komplexe $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 7$ ppm und für Nitril-substituierte Komplexe $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 2$ ppm. Die Erhöhung der Elektronendichte im farbgebenden Liganden, wie dies in Methoxy-substituierten Komplexen der Fall ist, steigert demnach die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung in C-4 von den *trans*-ständigen Atomen. Vermutet wird hier, dass eine größere Elektronendichte in C-4 dem Sättigungsliganden mehr Möglichkeiten zur Beeinflussung der Elektronendichte gibt. Bei Nitril-substituierten Komplexen wird dagegen die Elektronendichte in C-4 durch die Akzeptor-Eigenschaft der Nitril-Funktion verringert. Dadurch sinkt die Möglichkeit zur Beeinflussung der Elektronendichte. Demnach würden verschiedene Sättigungsliganden die Elektronendichte in C-4 verstärkt in elektronenreichen Ligandensystemen beeinflussen, wohingegen elektronenarme Ligandensysteme einer geringeren Variation unterlägen.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich Methoxy- und Nitril-substituierter heteroleptischer Komplexe in Abhängigkeit der Sättigungsliganden, dass der Einfluss auf die Ir–C-Bindung von den *trans*-ständigen Atomen und Atomgruppen nach $\text{acac} < \text{pic} < \text{Ph-tria} < \textit>p\text{-X-ppy}$ abhängt. Dieser Trend konnte an den Atomen 5-H, 12-H und C-4 unabhängig von der Substitution des farbgebenden Liganden beobachtet werden.

4.2.3 Heterofünfring-Verbindungen

Dieses Kapitel beschreibt die NMR-Spektren der neuartigen Heterofünfring-Komplexe. Nach einer kurzen Vorstellung des NMR-Spektrums des verbrückten, unkomplexierten Heterofünfring-Grundsystems **59** wird der Einfluss der Sättigungsliganden in den heteroleptischen Komplexen überprüft. Anschließend folgt die Interpretation der NMR-Spektren der unverbrückten Ligandsysteme **73** und **86**. Am Beispiel des Imidazol-Derivats **98** wird das Problem der Konfigurationsisomerie, das in Kapitel 4.1.6 (S. 108) bereits angesprochen wurde, anhand der Auswirkungen auf die ^1H -NMR-Spektren diskutiert.

Verwendung unterschiedlicher Lösemittel

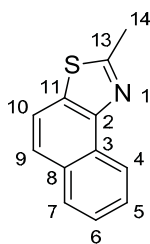
Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der synthetisierten Moleküle konnten die NMR-Spektren nicht in einem einheitlichen Lösemittel bestimmt werden. Dieser Unterschied muss beim Vergleich der chemischen Verschiebungen δ der Verbindungen untereinander berücksichtigt werden.

Am Beispiel des verbrückten freien Liganden **59** sowie am heteroleptischen Komplex **87** sollen die Auswirkungen unterschiedlicher Lösemittel auf die chemischen Verschiebungen δ verglichen werden (s. Tabelle 28 und Tabelle 29).

Abweichungen der chemischen Verschiebung δ in Abhängigkeit des Lösemittels im freien Liganden **59** werden hauptsächlich bei den Protonensignalen von 9-H und 10-H mit $\Delta\delta(^1\text{H}) \leq 0.3$ ppm beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum, das in CDCl_3 aufgenommen wurde, sind zudem die Aufspaltung der Protonensignale sowie die Separation der Multipletts der Signale des Benzol-Rings am deutlichsten aufgelöst.

In den ^{13}C -NMR-Spektren des freien Liganden werden zwei quartäre Signale bei tiefem Feld ($\delta(^{13}\text{C}) = 166$ ppm und $\delta(^{13}\text{C}) = 150$ ppm) beobachtet, die den Atomen C-13 und C-2 des Thiazolyl-Rings zugeordnet werden. Die bemerkenswerte chemische Verschiebung δ in C-13 unterstreicht die geringere Abschirmung des Thiazolyl-Rings und die Verteilung der Elektronendichte, die vorwiegend auf der Naphthyl-Gruppe lokalisiert ist. Die Abhängigkeit des Lösemittels ist mit $\Delta\delta(^{13}\text{C}) \leq 1.1$ ppm vernachlässigbar klein.

Tabelle 28 Beeinflussung chemischer Verschiebungen durch deuterierte Lösemittel am Beispiel des freien Liganden **59**.

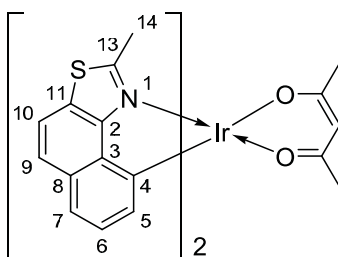


Lösemittel	$\delta(4\text{-H})$ in ppm	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(14\text{-H})$ in ppm
CDCl ₃	8.76	7.64	7.54	7.90	7.73	7.81	2.91
[d ₆] DMSO	8.64	7.65	7.65	8.05	7.89	8.09	2.91
CD ₂ Cl ₂	8.79	7.70	7.60	7.98	7.87	7.78	2.93
	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-5})$	$\delta(\text{C-6})$	$\delta(\text{C-7})$	
CDCl ₃	149.7	128.5	124.0	127.1	126.1	128.3	
[d ₆] DMSO	149.3	128.2	123.9	127.7	126.7	128.9	
CD ₂ Cl ₂	149.7	128.5	123.9	127.0	126.1	128.3	
	$\delta(\text{C-8})$	$\delta(\text{C-9})$	$\delta(\text{C-10})$	$\delta(\text{C-11})$	$\delta(\text{C-13})$	$\delta(\text{C-14})$	
CDCl ₃	132.2	125.5	119.1	132.1	166.2	20.4	
[d ₆] DMSO	132.3	125.8	120.2	132.2	167.2	20.5	
CD ₂ Cl ₂	132.3	125.3	119.2	132.1	166.3	20.2	

Im komplexierten System ist der Einfluss des Lösemittels auf die chemischen Verschiebungen δ annähernd vergleichbar den Beobachtungen des freien Liganden (s. Tabelle 29, S. 135).

Auf diesen Untersuchungen aufbauend wird an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Diskussion zu Änderungen in chemischen Verschiebungen δ der Komplexe tendenziell vergleichbar ist, aber dennoch keine Absolutwerte dargestellt werden sollen.

Tabelle 29 Beeinflussung chemischer Verschiebungen durch deuterierte Lösemittel am Beispiel des heteroleptischen Komplexes **87**.



Lösemittel	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(14\text{-H})$ in ppm
[d ₆] DMSO	6.22	6.90	7.23	7.65	7.58	2.99
CD ₂ Cl ₂	6.26	6.94	7.32	7.73	7.73	3.03
	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-5})$	$\delta(\text{C-6})$	$\delta(\text{C-7})$
[d ₆] DMSO	161.2	139.8	132.6	129.8	127.0	118.6
CD ₂ Cl ₂	161.3	139.9	133.0	130.2	127.0	118.9
	$\delta(\text{C-8})$	$\delta(\text{C-9})$	$\delta(\text{C-10})$	$\delta(\text{C-11})$	$\delta(\text{C-13})$	$\delta(\text{C-14})$
[d ₆] DMSO	130.4	126.6	117.0	123.0	167.5	16.9
CD ₂ Cl ₂	130.6	126.7	117.9	123.9	168.9	17.2

Verbrückte heteroleptische Ir(III)-Komplexe

Am Beispiel des verbrückten homoleptischen Heterofünfring-Komplexes **72** sollen zunächst die Atome herausgefunden werden, die durch die Komplexbildung am stärksten verändert werden. In Abbildung 25 sind die chemischen Verschiebungen δ den Atomen zugeordnet (siehe auch Tabelle 30).

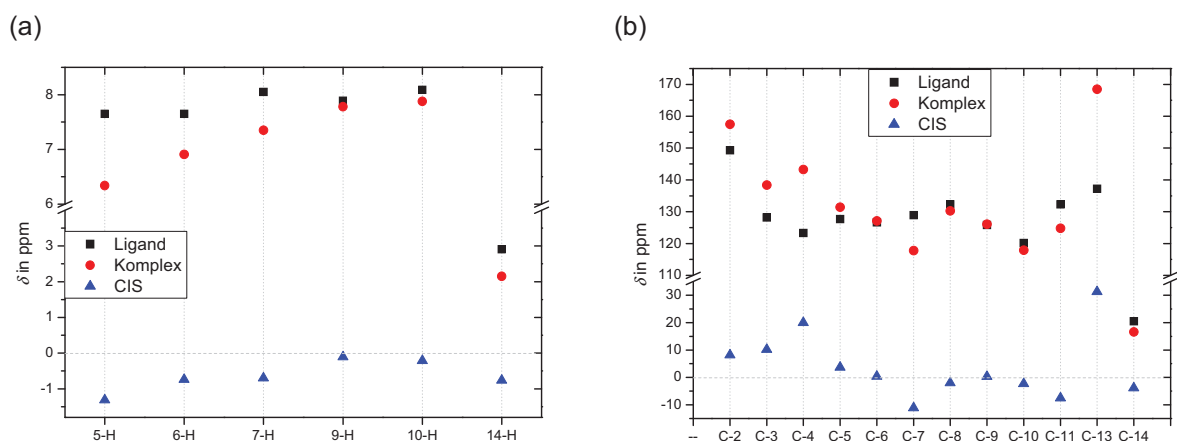
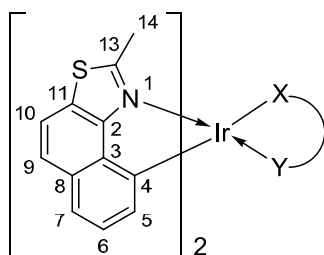


Abbildung 25 Auftragung aller chemischer Verschiebungen des (a) $^1\text{H-NMR}$ - und (b) $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von $\text{Ir}(\text{MNTZ})_3$ (**72**) (s. Spalte 1, Tabelle 30, S. 136).

Tabelle 30 Vergleich chemischer Verschiebungen verbrückter Heterofünfring-Komplexe **87** – **93** und **72**.^[a]



Art		$\delta(5\text{-H})$	$\delta(14\text{-H})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-7})$	$\delta(\text{C-13})$	$\delta(\text{C-14})$
		in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm
72	MNTZ K	6.34	2.15	143.3	117.8	168.5	16.6
	MNTZ CIS	-1.31	-0.76	19.4	-11.1	1.3	-3.9
87	acac K	6.22	2.99	132.6	118.6	167.5	16.9
	acac CIS	-1.43	0.08	8.7	-10.3	0.3	-3.6
88	CF ₃ -acac K	6.10	3.00	130.7	119.1	170.3	17.0
	CF ₃ -acac CIS	-1.55	0.09	6.8	-9.8	3.1	-3.5
	CF ₃ -acac K	6.04	2.89	130.7	119.1	169.9	16.5
89	TP-acac CIS	-1.61	-0.02	6.8	-9.8	2.7	-4.0
	TP-acac K	6.10	3.00	129.2	118.8	170.1	16.8
	TP-acac CIS	-1.55	0.09	5.3	-10.1	2.9	-3.7
	K	6.04	2.89	129.2	118.8	169.6	16.3
	CIS	-1.61	-0.02	5.3	-10.1	2.4	-4.2

Tabelle 30 Fortsetzung: Vergleich chemischer Verschiebungen verbrückter Heterofünfring-Komplexe **87** – **93** und **72**.^[a]

		Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(14\text{-H})$ in ppm	$\delta(\text{C-4})$ in ppm	$\delta(\text{C-7})$ in ppm	$\delta(\text{C-13})$ in ppm	$\delta(\text{C-14})$ in ppm
90	pic	K	6.30	3.00	132.8	118.6	170.3	15.8
		CIS	-1.35	0.09	8.9	-10.3	3.1	-4.7
		K	6.12	2.13	137.5	118.8	169.2	16.8
		CIS	-1.53	-0.78	13.6	-10.1	2.0	-3.7
91	Me- tria	K	6.31	2.17	142.4	119.1	169.2	15.5
		CIS	-1.34	-0.74	18.5	-9.8	2.0	-5.0
		K	6.17	2.17	137.4	118.2	169.2	15.5
		CIS	-1.48	-0.74	13.5	-10.7	2.0	-5.0
92	Ph-tria	K	6.27	2.22	–	119.3	170.2	15.5
		CIS	-1.38	-0.69	–	-9.6	3.0	-5.0
		K	6.22	2.15	–	–	168.7	16.0
		CIS	-1.43	-0.76	–	–	1.5	-4.5
93	chin	K	6.22	1.95	139.7	118.3	168.3	15.6
		CIS	-1.43	-0.96	15.8	-10.6	1.1	-4.9
		K	6.40	2.97	136.6	118.2	169.5	16.2
		CIS	-1.25	0.06	12.7	-10.7	2.3	-4.3

K = Komplex; [a] Als Werte δ des Liganden **59** werden zur Berechnung des CIS Daten der $[d_6]$ DMSO-Messungen verwendet.

Aus Abbildung 25 (a) wird deutlich, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiederum das zur Ir–C-Bindung *ortho*-ständige Proton 5-H am stärksten durch die Komplexierung beeinflusst wird. Mit dem Anisotropieeffekt – vergleichbar zum 2-Phenylpyridyl-Liganden in **2** nach GARCES et al. [122,123] – kann auch in diesem Fall die Hochfeldverschiebung von 5-H erklärt werden. Interessant ist die Veränderung des Methyl-Protons 14-H, das vermutlich ebenfalls durch den Ringstrom von benachbarten Liganden abgeschirmt wird. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden starke Veränderungen der chemischen Verschiebung δ an C-4 und C-13 beobachtet, die als Folge der Koordination an das Metallzentrum gewertet werden können. In der folgenden Diskussion der heteroleptischen Heterofünfring-

Komplexe wird, auf diesen Ergebnissen aufbauend, insbesondere die chemischen Verschiebungen von 5-H und 13-H sowie C-4 und C-13 eingegangen.

In Kapitel 4.2.2 (S. 118ff) konnte anhand verschiedener Sättigungsliganden ein Einfluss der Elektronendichte in C-4 zum einen in Abhängigkeit des farbgebenden Liganden und zum anderen in Abhängigkeit der *trans*-ständigen Atomgruppe am Beispiel der substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexe **51** – **56** gezeigt werden. Daran anknüpfend wird in diesem Kapitel die Stärke des Einflusses verschiedener Sättigungsliganden auf die Elektronendichte im Heterofünfring-System untersucht. In Tabelle 30 (S. 136) sind chemische Verschiebungen ausgewählter Atome von verbrückten heteroleptischen Ir(III)-Komplexen als Diskussionsgrundlage aufgeführt. Die umfassende Auflistung ist im Anhang zu finden.

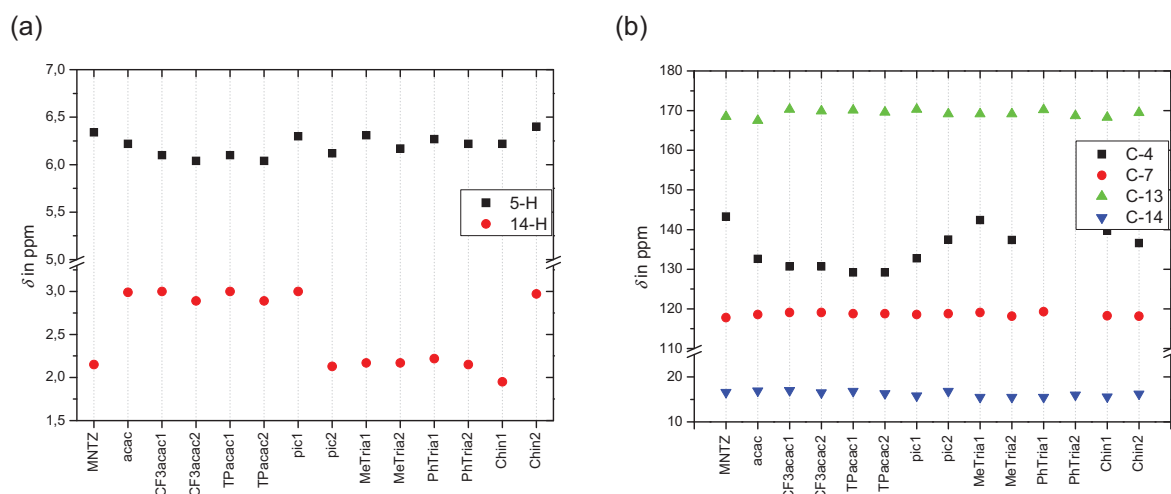


Abbildung 26 Graphische Darstellung chemischer Verschiebungen ausgewählter (a) ¹H-NMR- und (b) ¹³C-NMR-Signale verbrückter heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe **87** – **93** und **72** (vgl. Tabelle 30, S. 136).

Im homoleptischen Komplex wird erwartungsgemäß eine Signalgruppe beobachtet, die die *faciale* C₃-Symmetrie des Komplexes widerspiegelt. Die erfolgreiche Komplexierung kann anhand der Hochfeldverschiebung von 5-H bestätigt werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum des heteroleptischen acac-Komplexes **87** wird eine Signalgruppe für die farbgebenden Liganden und eine Signalgruppe halber Intensität für den Sättigungsliganden beobachtet. Demnach liegt **87** als C₂-symmetrisches Isomer vor. Die

Methyl-Protonen 14-H werden bei $\delta(^1\text{H}) = 2.99$ ppm detektiert und sind somit im Vergleich zu **72** tieffeldverschoben.

In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **88** – **93** mit unsymmetrischen Sättigungsliganden werden insgesamt drei Signalgruppen beobachtet, von denen zwei den farbgebenden Liganden und eine dem Sättigungsliganden zugeordnet wird. Die Signale des zur Ir–C-Bindung *ortho*-ständigen Protons 5-H werden im Bereich $\delta(^1\text{H}) = 6.0$ – 6.4 ppm detektiert. Die Unterschiede von δ von 5-H innerhalb eines Komplexes mit unsymmetrischen Sättigungsliganden betragen maximal 0.18 ppm, und fallen somit kleiner aus als sie für substituierte Ir(ppy)₂XY-Derivate beobachtet wurden (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 118ff).

Ähnliche Unterschiede treten bei den Methylprotonen 14-H mit $\Delta\delta(^1\text{H}) = 1.02$ ppm in **93** und $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.87$ ppm in **90** besonders bei O,N-koordinierenden Sättigungsliganden auf. Wird die Tieffeldverschiebung von **72** nach **87** von $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.84$ ppm berücksichtigt, kann die Verringerung der Elektronendichte an 14-H explizit auf die Eigenschaften des Sättigungsliganden zurückgeführt werden. In Abbildung 26 (a) ist deutlich die Unterteilung von 14-H in zwei Gruppen zu erkennen. Die chemische Verschiebung δ an 14-H in O-koordinierenden Sättigungsliganden ist um bis zu 1 ppm größer als bei einer Koordination aromatischer Ringsysteme des Sättigungsliganden an das Zentralatom. Diese Beobachtungen können vermutlich auf die An- oder Abwesenheit aromatischer Ringsysteme im jeweiligen Sättigungsliganden reduziert werden, die einen Anisotropieeffekt und demzufolge eine Hochfeldverschiebung der Methyl-Protonen 14-H des benachbarten farbgebenden Liganden bewirken.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Tabelle 30, S. 136) wird der homoleptische Komplex **72** durch 11 Kohlenstoffsignale beschrieben, die im aromatischen Bereich bei $\delta(^{13}\text{C}) = 169$ – 118 ppm erscheinen. Das Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe C-14 wird bei $\delta(^{13}\text{C}) = 17$ ppm detektiert. In Abhängigkeit der Symmetrie des Komplexes sind in den ^{13}C -NMR-Spektren der heteroleptischen Komplexe **87** – **93** neben Signalen der Sättigungsliganden eine oder zwei Signalgruppe(n) des Heterofünfring-Liganden **59** zu finden, die einen dem homoleptischen Komplex **72** vergleichbaren Bereich umfassen.

Explizite Veränderungen werden beim Vergleich der Komplexe untereinander bei C-4 beobachtet. So nimmt die durchschnittliche chemische Verschiebung in C-4 in der Reihe Tpacac (in **89**) < CF3acac (in **88**) < acac (in **87**) < pic (in **90**) < chin (in **93**) < MeTria (in **91**) < MNTZ (in **72**) zu. Die bereits in Kapitel 4.2.2 (S. 118ff) herausgearbeitete Tendenz

des Einflusses der Sättigungsliganden bzw. ihrer Ir-koordinierenden Atome lässt sich demnach auch bei C-4 der heteroleptischen Heterofünfring-Komplexe erkennen und folgt dem Trend zunehmender chemischer Verschiebung bzw. abnehmender Elektronendichte von: O,O (TPacac) < O,O (CF₃acac) < O,O (acac) < O,N (pic) < O,N (chin) < N,N (MeTria) < N (MNTZ). Die Elektronendichte an C-4 wird demnach vermutlich durch Abnahme der elektronenziehenden Eigenschaften der *trans*-ständigen Atome verringert.

Substituierte heteroleptische Komplexe verbrückter Heterofünfring-Systeme

Die verbrückten Heterofünfring-Liganden werden von zwei Seiten aus betrachtet: Zum einen wird der Einfluss der Sättigungsliganden untersucht, zum anderen die Veränderungen in der Elektronendichte, die durch Substituenten am farbgebenden Liganden auftreten. Der erste Punkt wurde bereits im vorangegangenen Kapitel geprüft. Die Untersuchung des Einflusses von Methoxy-Substituenten im verbrückten Heterofünfring-Komplexen können anhand der heteroleptischen acac-Derivate **94** und **96** durchgeführt werden. Der Einfluss der Imidazol-Gruppe kann zusätzlich am acac-Komplex **98** des Imidazols geprüft werden, dessen Überbrückung statt von einer Etheno-Brücke von einem anellierten Benzol-Ring ausgeführt wird. In Tabelle 31 (S. 141) sind ausgewählte chemische Verschiebungen der substituierten acac-Komplexe **94**, **96** und **98** im Vergleich zum unsubstituierten Analoga **87** aufgelistet. Eine ausführliche Gegenüberstellung ist im Anhang zu finden.

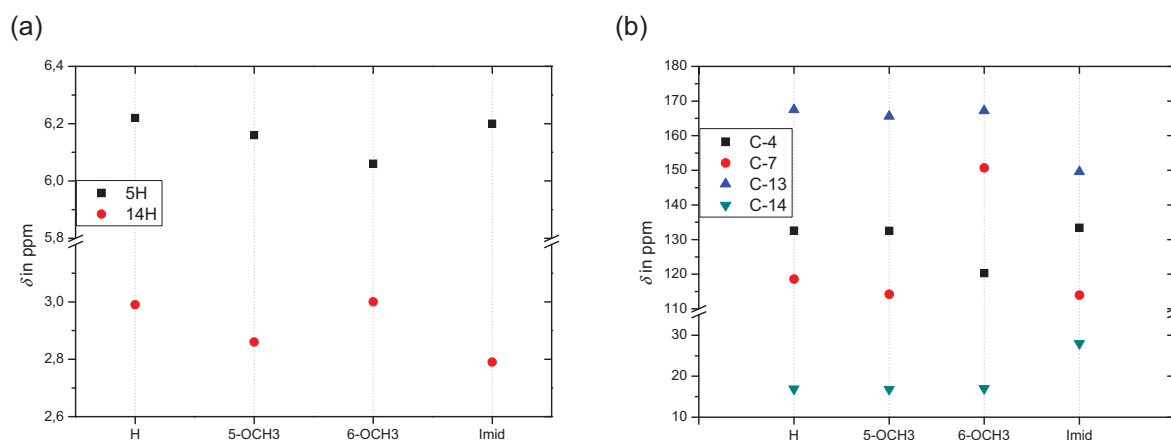
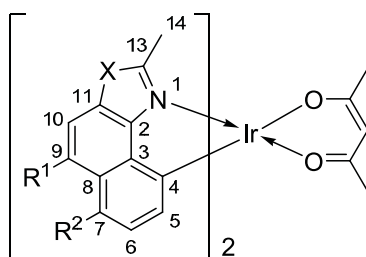


Abbildung 27 Graphische Darstellung chemischer Verschiebungen δ der (a) ¹H-NMR- und (b) ¹³C-NMR-Spektren substituierteter acac-Heterofünfring-Komplexe **94**, **96**, **98** und **87** (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 31 Chemische Verschiebungen δ substituierter heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe **87**, **94**, **96** und **98**.



	R ¹	R ²	X	Art	$\delta(5\text{-H})$	$\delta(14\text{-H})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-7})$	$\delta(\text{C-13})$	$\delta(\text{C-14})$
					in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm
87	H	H	S	K	6.22	2.99	132.6	118.6	167.5	16.9
				CIS	-1.43	0.08	8.7	-10.3	0.3	-3.6
94	OCH ₃	H	S	K	6.16	2.86	132.5	114.2	165.6	16.8
				CIS	-1.50	-0.02	9.0	-8.3	2.9	-3.1
96	H	OCH ₃	S	K	6.06	3.00	120.3	150.7	167.2	17.0
				CIS	-1.50	0.07	4.3	-5.0	1.5	-3.1
98 ^[a] cycl. ^[b]	H	H	N	K	6.20	2.79	133.4	114.0	149.6	28.0
				CIS	-1.39	0.08	11.2	-9.0	0.3	13.7

K = Komplex; [a] Bei **98** entspricht 14-H dem 18-H der Auswertung, C-14 gibt C-18 wieder; [b] Bildet einen anellierten Ring an C-9 und C-10.

Bei den in Tabelle 31 aufgeführten acac-Komplexen wird jeweils nur eine Signalgruppe des farbgebenden Liganden beobachtet, die auf eine C₂-Symmetrie der Komplexe schließen lassen.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen δ der Methoxy-substituierten Komplexe **94** und **96** untereinander und mit dem unsubstituierten Analogon **87** wird beobachtet, dass sich die chemische Verschiebung in 5-H bei Methoxy-Substitution an C-9 in **94** kaum und bei Substitution an C-7 in **96** um $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.2$ ppm unterscheidet. Der Einfluss des Substituenten am mittleren anellierten Ring in **94** im Vergleich zur Substitutionsposition *para* zur Ir-C-Bindung in **96** scheint gering.

Ein Blick in die ¹³C-NMR-Spektren, insbesondere auf das Ir-koordinierende Atom C-4 kann diese Aussage unterstreichen. Die chemische Verschiebung in C-4 wird im unsubstituierten Komplex **87** und im konjugiert substituierten Komplex **94** bei $\delta(^{13}\text{C}) = 133$ ppm beobachtet. Im zur Ir-C-Bindung *para*-ständig substituierten Komplex

96 wird C-4 bei $\delta(^{13}\text{C}) = 120$ ppm detektiert. Diese Hochfeldverschiebung von **96** kann auf den direkten Einfluss des Methoxy-Substituenten zurückgeführt werden und ist mit der Erhöhung der Elektronendichte an C-4, wie sie auch beim Methoxy-substituierten Ir(ppy)₃-Derivat **105** beobachtet wurde (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 118ff), zu erklären. Die Substitution in konjugierter Position in **94** hat dagegen keine Auswirkungen auf die Elektronendichte an C-4.

Neben den Methoxy-substituierten acac-Komplexen **94** und **96** liegen auch Methoxy-substituierte Komplexe **95** und **97** mit einem Picolinat-Sättigungsliganden vor. Unterschiede infolge des Übergangs von C₂-symmetrischen acac- zu unsymmetrischen pic-Komplexen wurden bereits bei substituierten Ir(ppy)₂(pic)-Derivaten (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 118ff) und beim unsubstituierten Heterofünfring-Komplex **90** (vgl. 4.2.3, S. 133ff) herausgearbeitet. Durch die Methoxy-Substitution können in Bezug auf die Änderung des Sättigungsliganden keine neuen Beobachtungen gemacht werden.

Der Übergang vom Etheno-verbrückten (in **87**) zum Benzol-anellierten Liganden geht einher mit dem Austausch des Schwefels durch eine Methylamino-Funktion im Imidazol-Komplex **98**. Die chemische Verschiebung des Iridium-koordinierenden Atoms C-4 wird bei $\delta(^{13}\text{C}) = 133$ ppm detektiert. Im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **87** beeinflusst demnach sowohl der anellierte Benzolring als auch der Übergang vom Thiazol zum Methyl-Imidazol die Elektronendichte in C-4 nicht.

Interessant ist die Änderung der chemischen Verschiebung innerhalb der Imidazol-Einheit in **98**: C-14 (C-18) wird bei $\delta(^{13}\text{C}) = 28$ ppm detektiert. Im Vergleich zu Thiazolverbindungen mit durchschnittlich $\delta(^{13}\text{C}) = 17$ ppm (in **87**) ist das Signal der Methyl-Gruppe des Imidazols Tieffeldverschoben. Die chemische Verschiebung von C-13 wird bei $\delta(^{13}\text{C}) = 150$ ppm gemessen. Im Vergleich zum Thiazol in **87** wird an dieser Stelle eine Hochfeldverschiebung um $\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 18$ ppm beobachtet, d.h. die Elektronendichte an C-13 nimmt zu. Diese Beeinflussung wird in Imidazolen auf den positiven mesomeren Effekt des freien Elektronenpaares der Methylamino-Gruppe zurückgeführt [135]. Im Vergleich zum +I-Effekt des Schwefelatoms, der in Thiazolen auf C-13 wirkt, ist die Elektronendichte in Imidazolen größer.

Zusammenfassend bewirkt die Methoxy-Substitution eine Erhöhung der Elektronendichte an C-4 nur bei direkter Substitution in *para*-Position zu C-4, wie es in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen des Methoxy-substituierten Ir(ppy)₃ **105** aus Kapitel 4.2.2 (S. 118ff)

an **96** gezeigt werden konnte. Substitutionen an der verbrückenden Etheno-Einheit oder Annulierungen an dieser Position haben keine Auswirkungen auf die Elektronendichte des Ir-koordinierenden C-Atoms. Eine Änderung der heterozyklischen Untereinheit vom Thiazol zum Imidazol beeinflusst die Elektronendichte in der untersuchten Konstellation ausschließlich im Heterozyklus, nicht aber im anellierten Ringsystem.

Ir-Komplexe unverbrückter Heterofünfring-Systeme

Die Auswirkung der verbrückenden Etheno-Einheit auf die Elektronendichte des Liganden, insbesondere auf das Iridium-koordinierende Atom C-4 sowie dem dazu *ortho*-ständigen Proton 5-H, sind Gegenstand der Untersuchungen dieses Kapitels. Der direkte Vergleich wird an den homoleptischen Komplexen **72** und **73** geführt. Ausgewählte chemische Verschiebungen dieser beiden Komplexe und des unverbrückten, Phenyl-substituierten Komplexes **86** sind in Abbildung 28 und Tabelle 32 gezeigt. Weitere Werte sowie die chemischen Verschiebungen der entsprechenden heteroleptischen Komplexe **99** – **102** sind im Anhang aufgelistet.

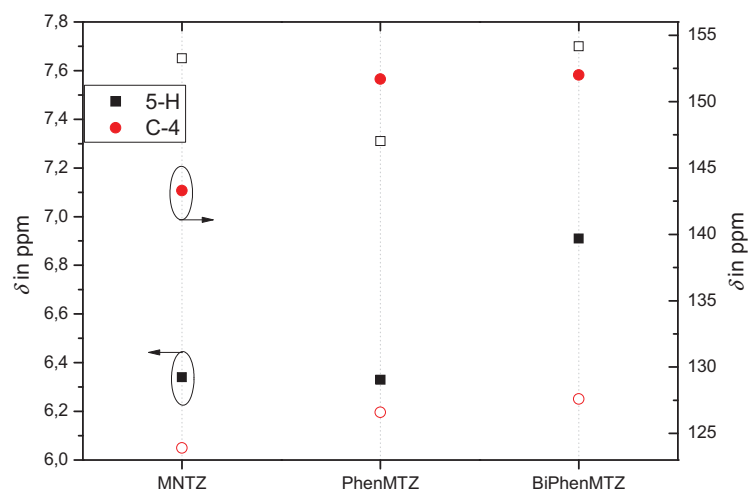
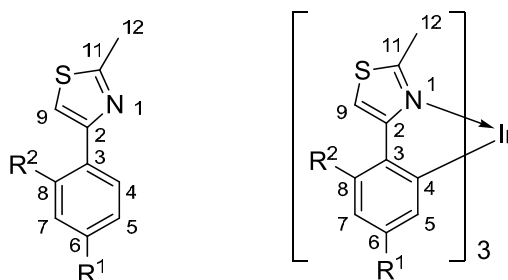


Abbildung 28 Chemische Verschiebungen δ der 5-H und C-4-Atome der Komplexe **73**, **86** und **72** (gefüllt) und der Liganden **66**, **71** und **59** (offen) (vgl. Tabelle 32).

Tabelle 32 Vergleich chemischer Verschiebungen homoleptischer Komplexe **73**, **86** und **72** und deren Liganden **66**, **71** und **59**.



Molekül	R1	R2	$\delta(5\text{-H})$			$\delta(\text{C-4})$		
			in ppm			in ppm		
			K	L	CIS	K	L	CIS
73	H	H	6.33	7.31	-0.98	151.7	126.6	25.1
86	Ph	H	6.91	7.70	-0.79	152.0	127.6	24.4
72	H	cycl. ^[a]	6.34	7.65	-1.31	143.3	123.9	19.4

K = Komplex, L = Ligand; [a] Bildet eine Überbrückung zu C-9.

Das Proton 5-H wird sowohl im unverbrückten Komplex **73** als auch im verbrückten Komplex **72** bei $\delta(^1\text{H}) = 6.33$ ppm detektiert. Durch die Überbrückung ist demnach kein Einfluss auf 5-H erkennbar. Im Phenyl-substituierten Komplex **86** wird 5-H als Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 6.91$ ppm detektiert. Diese Tieffeldverschiebung ist auf die *ortho*-ständige Phenyl-Substitution zurückzuführen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren werden die Signale der unverbrückten Komplexe **73** und **86** bei $\delta(^{13}\text{C}) = 152$ ppm und des verbrückten Komplexes **72** bei $\delta(^{13}\text{C}) = 143$ ppm beobachtet. Dies zeigt, dass in verbrückten Komplexen das Ir-koordinierende C-4-Atom eine vergleichsweise höhere Elektronendichte aufweist. In Einkristall-Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.1.2, S. 97) konnte bereits eine längere Ir-C-Bindung des verbrückten Komplexes im Vergleich zu unverbrückten Komplexen beobachtet werden. Daraus wird eine schwächere Ir-Ligand-Bindung im verbrückten Komplex im Vergleich zum unverbrückten Komplex vermutet. In diesem Fall würde die Elektronendichte in **72** nicht auf das Metall übertragen werden und dadurch auf dem Liganden „zurückbleiben“, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte in C-4 führt. Durch die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen wird die These der schwächeren Ir-Ligand-Bindung gefestigt.

Weitere Unterschiede zwischen verbrücktem Komplex **72** und unverbrückten Komplexen **73** und **86** sind am Thiazol-Kohlenstoffatom C-9¹⁰⁾ zu erkennen. Allerdings sind diese Veränderungen auf die Überbrückung und der damit verbundenen Änderung von tertiärem zu quartärem ¹³C-NMR-Signal zurückzuführen.

Die Signale der NMR-Spektren der heteroleptischen Komplexe der unverbrückten Ligandensysteme zeigen im Vergleich zu ihren homoleptischen Analoga keine bemerkenswerten Abweichungen. Auf der geänderten Symmetrie beruhende Veränderungen wurden bereits anhand der verbrückten Heterofünfring-Komplexe untersucht und können auf die Komplexe mit unverbrückten Heterofünfring-Liganden übertragen werden.

Isomerie in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Die Kristallstrukturen der acac-Komplexe **87** und **94**, die in Kapitel 4.1.3 (S. 99) und Kapitel 4.1.5 (S. 104) bereits vorgestellt wurden, lagen in unterschiedlichen Konfigurationen vor, die in Kapitel 4.1.6 (S. 108) bereits anhand der Bindungscharakteristika verglichen wurden. Eine Erklärung für das Auftreten der unterschiedlichen Isomerie konnte dort nicht gegeben werden.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie können symmetrische und unsymmetrische Komplexe leicht unterschieden werden. Dies wurde bereits an zahlreichen heteroleptischen (vgl. Kapitel 4.2.3, S. 135) und homoleptischen Komplexen [62] gezeigt. Um der Frage nach den unterschiedlichen Konfigurationen nachzugehen, wurden an den acac-Komplexen **94** und **98** Untersuchungen zur Reaktionsdauer bei der Synthese durchgeführt. Am Beispiel des Imidazol-Komplexes **98** soll im Folgenden anhand von ¹H-NMR-Spektren die Abhängigkeit der Konfiguration des Produktes von der Reaktionszeit veranschaulicht werden (s. Abbildung 29).¹¹⁾

¹⁰⁾ Das Atom C-9 entspricht in **72** C-11 und in **86** C-15, vgl. Kapitel 8.5.5, S. 325 und Kapitel 8.5.6, S. 327.

¹¹⁾ Zur Darstellung der NMR-Spektren wurde das Programm MestReC der Firma CAMBRIDGESOFT, Cambridge, GB, verwendet. Die dargestellten Spektren sind nicht korrigiert.

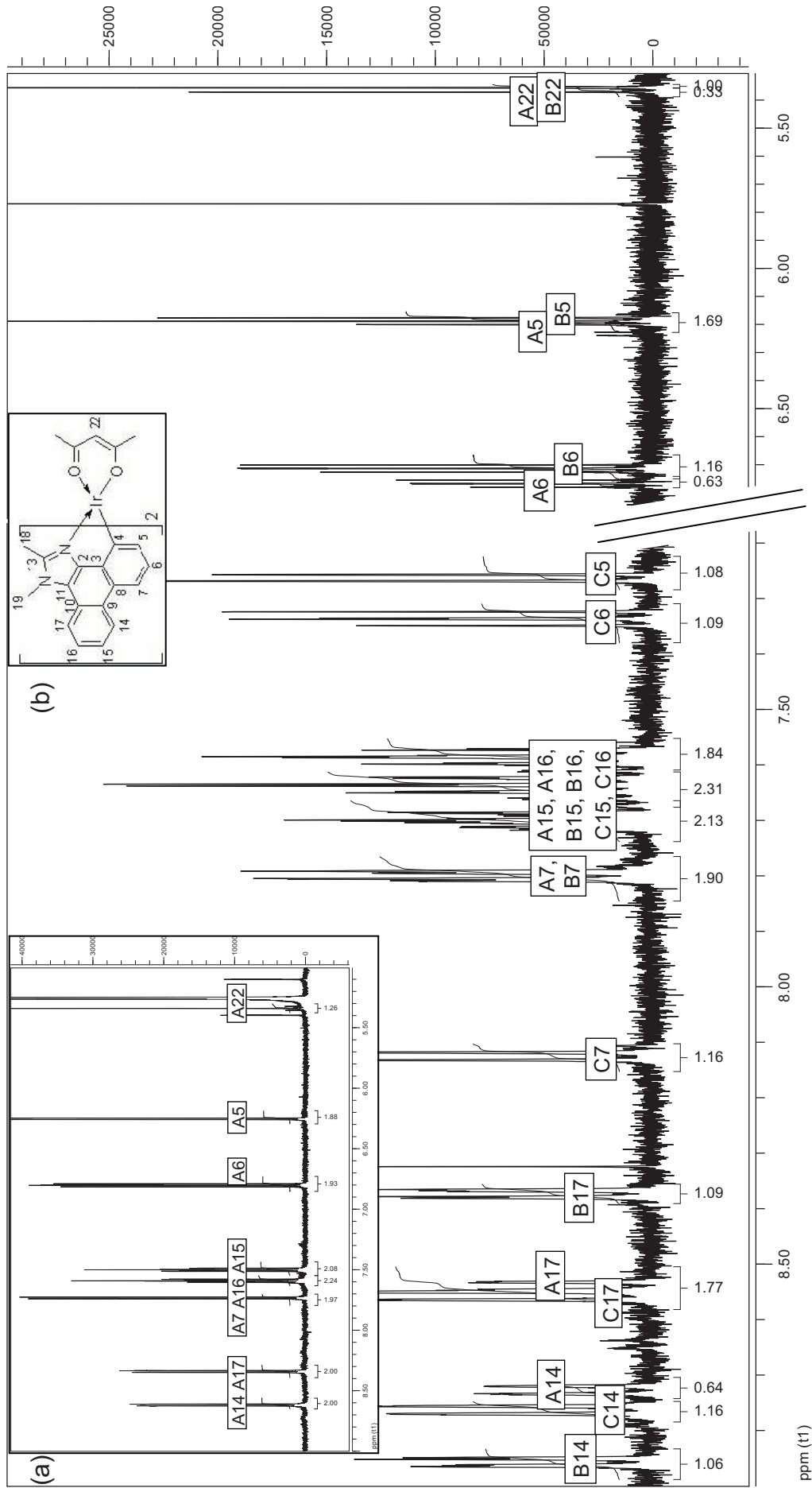


Abbildung 29 Auszug des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Isomerengemisches des Komplexes **98**, gemessen in $[\text{d}_6]\text{DMSO}$; Inset: (a) Auszug des $^1\text{H-NMR}$ s des C_2 -symmetrischen Produktes **98**, (b) Strukturformel **98** einschließlich verwendeter Nummerierung; die Kennzeichnung (A) entspricht dem Signalsatz des symmetrischen Isomers, (B) und (C) beschreiben die Signalsätze des

Im Auszug des ^1H -NMR-Spektrums von **98** in Inset (a) aus Abbildung 29 werden 7 Signale gleicher Intensität im aromatischen Bereich und ein Signal halber Intensität bei $\delta(^1\text{H}) = 5.4$ ppm beobachtet. Den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln folgend handelt es sich bei diesem Komplex um das C_2 -symmetrische Molekül. Dieses NMR-Spektrum konnte aus einer Umsetzung mit einer Reaktionsdauer von 56 Tagen und anschließender *Flash*-säulenchromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von 1.4 % erhalten werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum aus Abbildung 29 führt auf den ersten Blick zur Verwirrung. Es bildet das Beispiel eines ^1H -NMR-Spektrums der analogen Umsetzung von Abbildung 29 (a) bei kürzerer Reaktionsdauer von ca. 7 Tagen ab.

Bei genauerer Analyse lassen sich drei Signalsätze erkennen, die mit A, B, und C in Abbildung 29 gekennzeichnet sind. Davon wird der Signalsatz A dem C_2 -symmetrischen Komplex zugeordnet. Die Signalsätze B und C repräsentieren die Liganden des unsymmetrischen Komplexes, die sich aus dem Vergleich mit dem symmetrischen Spektrum unter Vorbehalt zuordnen lassen, da 2D-NMR-Spektren aufgrund geringer Löslichkeit des Gemischs nicht aufgenommen werden konnten.

Das unsymmetrische Isomer zeichnet sich durch die zwei Signalsätze B und C aus. Auffällig an Signalgruppe C sind die chemischen Verschiebungen der Protonen des Ir-koordinierenden Rings, die im Vergleich zu den entsprechenden chemischen Verschiebungen der Protonen in A und B tieffeldverschoben sind. Sie liegen eher im Bereich der chemischen Verschiebungen des unkoordinierten Liganden. Das Kopplungsmuster bestätigt dennoch eine erfolgreiche Komplexierung. Die Erklärung kann anhand der unsymmetrischen Kristallstruktur **94** (vgl. Kapitel 4.1.5, S. 104) und der sich daraus ergebenden Anordnung der aromatischen Ringe zueinander für **98** abgeleitet werden (s. Abbildung 30).

Das Intensitätsverhältnis des Isomerengemisches (Abbildung 29) wird anhand des aciden Protons des acac-Sättigungsliganden 22-H zu 1:3 zugunsten des unsymmetrischen Komplexes bestimmt. Eine Trennung des Gemisches durch *Flash*-säulenchromatographische Reinigung war nicht möglich, da es sich bei dem gezeigten ^1H -NMR-Spektrum um eine Produktfraktion der jeweiligen Synthese handelt.

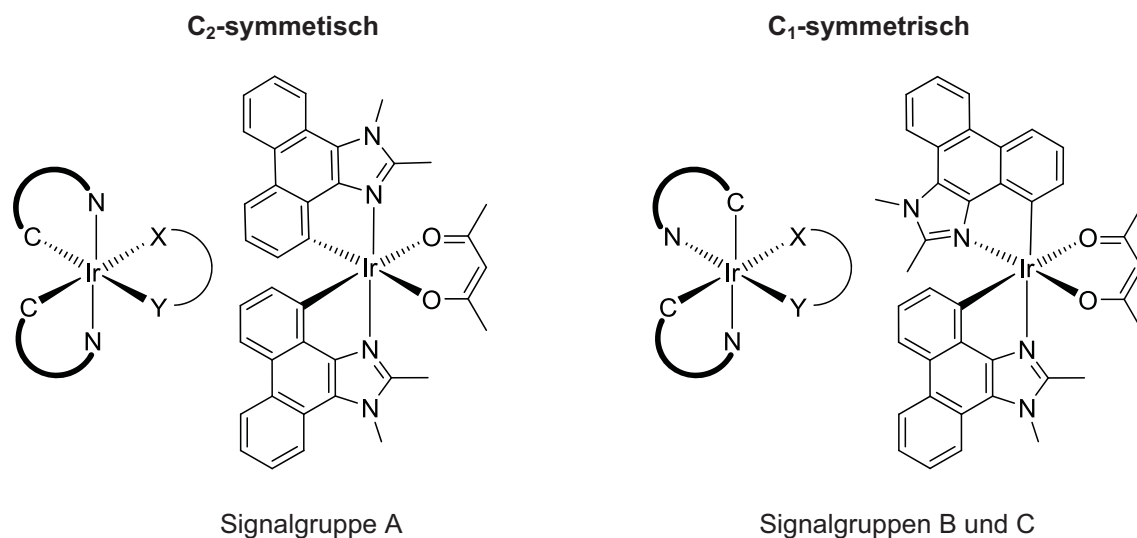


Abbildung 30 Schematische Darstellung der Isomere von **98**.

In der Kristallstruktur sind die Ir–C-Bindungen nahezu identisch. Dagegen wird eine längere Ir–N-Bindung *trans*-ständig zur Ir–C-Bindung beobachtet. Bezogen auf die Signalgruppe C ist deren Ir-koordinierendes N-Atom vermutlich *trans*-ständig zur Ir–C-Bindung des Liganden der Signalgruppe B angeordnet (vgl. Abbildung 30 rechts). Der sich daraus ergebende Einfluss auf die detektierte chemische Verschiebung ist vermutlich im bereits beschriebenen Anisotropieeffekt der aromatischen Ringe benachbarter Liganden begründet. Am Beispiel des unsymmetrischen Sättigungsliganden pic in **90** wurde dieser Effekt als Ursache der starken Veränderungen an 14-H vermutet (vgl. Abbildung 26, S. 138). Im vorliegenden Fall **98** könnte die Tieffeldverschiebung der Signalgruppe C ebenfalls mit der Abwesenheit eines benachbarten Ringstromes und der daraus resultierenden Abschirmung der Protonen erklärt werden.

Dennoch bleibt die Frage offen, warum diese Isomere in der gezeigten Form sowohl in **94** als auch in **98** vorliegen. Bei homoleptischen Komplexen wird die gezielte Synthese von *fac*- und *mer*-Isomeren von unterschiedlichen Reaktionsbedingungen abhängig gemacht [71,136]. Zu den Reaktionsbedingungen zählt unter anderem die Reaktionszeit, die im vorliegenden Fall untersucht wurde und deren Erhöhung die Bildung des C₂-symmetrischen Isomers begünstigte. Vermutlich stellt sich während der Reaktion ein Gleichgewicht der Isomere ein, das sich im Laufe der Zeit zum symmetrischen Komplex als Produkt hin verschiebt.

NMR-Spektroskopie an Heterofünfring-Komplexen – eine Zusammenfassung

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Heterofünfring-Komplexe haben gezeigt, dass sich strukturelle Änderungen in der Grundstruktur und durch Substituenten am farbgebenden Liganden vorwiegend auf die Elektronendichten der Protonen 5-H und 14-H sowie auf das Ir-koordinierende Atom C-4 auswirken. Einflüsse von Sättigungsliganden in heteroleptischen Komplexen verändern die Elektronendichte am farbgebenden Liganden auf zwei Weisen: Zum einen bewirkt die Abwesenheit eines aromatischen Rings in der Umgebung der Methyl-Gruppe auf 14-H eine Tieffeldverschiebung von δ , zum anderen wird eine Änderung der chemischen Verschiebung in C-4 in Abhängigkeit des Ir-koordinierenden Atoms des Sättigungsliganden beobachtet.

Veränderungen durch Methoxy-Substituenten am farbgebenden Liganden auf die Elektronendichte in C-4 wurden an **94** und **96** untersucht. Die Beobachtungen korrelieren mit den Ergebnissen der substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe **105** und **106**. Demnach wirken Substituenten in *para*-Position zu C-4 entsprechend ihrer elektronenschiebenden Eigenschaften auf dessen Elektronendichte. Andere Substitutionspositionen im Liganden, wie z.B. in **94**, haben im Falle der Heterofünfring-Komplexe keinen Einfluss.

Neben Aussagen zur Elektronendichte ist eine Angabe zur Symmetrie des untersuchten Komplexes anhand der Anzahl der Signalsätze möglich. Dies konnte am Beispiel **98** demonstriert und mit Beobachtungen der Kristallstrukturen von **87** und **94** verglichen werden.

5 Grenzorbital-Betrachtung

Dieses Kapitel befasst sich mit der physikalisch basierten Beschreibung der synthetisierten Verbindungen. Dazu werden die energetischen Lagen der Grenzorbitale HOMO und LUMO abgeschätzt, die aus den Redoxpotentialen abgeleitet werden können. Diese sind über elektrochemische Messungen mittels Cyclovoltammetrie zugänglich. Ein anderer Weg zur Beschreibung der Grenzorbitale steht mit dem „Molecular Modelling“ zur Verfügung, durch den Betrachtungen der HOMO-/LUMO-Niveaus, aber auch die Beschreibung von Substituenteneinflüssen und Reaktionsprofilen möglich sind.

5.1 Elektrochemische Messungen – Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Untersuchungen geben Aufschluss über die Oxidation- und Reduktionspotentiale eines Materials. Insbesondere die aus den Redoxpotentialen ableitbare Betrachtung der energetischen Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus ist hinsichtlich der Anwendbarkeit der Komplexe als Emittermaterialien in elektrolumineszierenden Bauteilen entscheidend.

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der strukturellen Veränderungen der synthetisierten Komplexe auf die HOMO- und LUMO-Niveaus untersucht. Dazu werden nach einem kurzen Überblick zu den Grundlagen der Cyclovoltammetrie die substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe betrachtet. Der Einfluss der Etheno-Brücke auf die Redox Eigenschaften der Komplexe wird durch den Vergleich der homoleptischen Komplexe der verbrückten mit den unverbrückten Heterofünfring-Liganden geprüft. Anhand der *para*-Methoxy-substituierten Ir(*p*-OCH₃-ppy)₂XY-Komplexe sowie der unsubstituierten, verbrückten Heterfünfring-Komplexe wird der Einfluss der Sättigungsliganden hinterfragt.

5.1.1 Eine kurze Einführung zur Messtechnik der Cyclovoltammetrie

Die elektroanalytische Messmethode der Cyclovoltammetrie ermöglicht es, Redoxpotentiale von Materialien aus Lösung in Bezug zur Referenzelektrode zu ermitteln [137]. Auf Grundlage der NERNSTschen Gleichung (22)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (22)$$

wird das vorhandene Potential der Arbeitselektrode E mit dem Standardpotential E^0 der Referenzelektrode in Zusammenhang gebracht. Die Aktivität a kann in verdünnten Lösungen mit Konzentrationen $c < 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durch die Konzentration c ersetzt werden. Die Diffusion der Ladungsträger zur Elektrodenoberfläche wird durch die FICKSchen Gesetze beschrieben [137,138].

Bei der Messung eines Cyclovoltammogramms wird die Spannung U innerhalb eines definierten Arbeitsbereichs¹²⁾ variiert. Der Strom i , der dabei durch die Arbeitselektrode fließt, wird über U aufgetragen. Das erste Maximum der Strom-Spannungs-Kurve in positiver Spannungsrichtung wird als Oxidationspeak bezeichnet. Da die Spannung U zyklisch innerhalb des Arbeitsbereiches variiert, wird die Strom-Spannungs-Kurve geschlossen. Bei reversiblen Prozessen tritt ein Reduktionspeak auf, der das Gegenstück zum Oxidationspeak bildet. Aus den Minima und Maxima dieser Kurve können die Standardoxidationspotentiale $E^0(\text{ox.})$ und Standardreduktionspotentiale $E^0(\text{red.})$ abgelesen werden [138]. Im ersten Oxidationspotential liegt die Substanz als einfach positiv-geladene Spezies vor, aus dem die Lage des HOMO-Energieniveaus abgeschätzt werden kann [139,140]. Bezugnehmend auf das Oxidationspotential der verwendeten Referenz Ferrocen/Ferrocenium relativ zum Vakuumlevel wird das HOMO-Energieniveau mit Gleichung (23) abgeschätzt [141,142].

$$E_{\text{HOMO}} = -|E_{\text{CV}}^0(\text{ox.}) + 4.8| \quad (23)$$

Die energetische Lage des LUMO-Niveaus lässt sich aus der Differenz des ersten Standardoxidationspotential $E^0(\text{ox.})$ und dem ersten Standardreduktionspotential $E^0(\text{red.})$

¹²⁾ Als Arbeitsbereich wird der Spannungsbereich definiert, in dem Messungen in den jeweiligen Lösemitteln durchgeführt werden können.

beurteilen. Das LUMO-Niveau kann daher ebenfalls nach Gleichung (23) unter Benutzung von $E_{CV}^0(ox.)$ abgeschätzt werden [140,141].

Die Cyclovoltammetrie basiert auf Messungen aus Lösung. Daher ist sie zum einen vom Messbereich der Lösemittel abhängig und zum anderen von der Löslichkeit der Komplexe in den zur Verfügung stehenden Lösemitteln. Zur exakten Bestimmung der Energieniveaus aus Lösung muss zum einen die Inertheit des Lösemittels im gemessenen Spannungsbereich und zum anderen die Reversibilität des Oxidationsvorgangs gegeben sein, die durch eine geschlossene Strom-Spannungs-Kurve erkennbar ist [139].

Die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus mittels Cyclovoltammetrie ist die indirekte Methode. Mittels UV-Photonenspektroskopie können die Ionisationsenergien IP eines Moleküls an der Oberfläche eines dünnen Films gemessen und aus diesen das HOMO-Niveau ermittelt werden [139]. Das LUMO-Niveau eines Moleküls kann in ähnlicher Weise aus dem Wert der Elektronenaffinität, die mittels Inverser UPS (IUPS) gemessen wird, bestimmt werden [143].

5.1.2 Auswahl der Lösemittel

Für die Bestimmung der Redoxpotentiale der synthetisierten Iridium-Komplexe ist DMF als Lösemittel geeignet. Die Vorteile von DMF liegen zum einen im weiten Arbeitsbereich, der sich insbesondere in reduktiver Richtung erstreckt, und zum anderen in der relativ guten Löslichkeit der zu untersuchenden Organometallkomplexe. Die Nachteile im Vergleich zu Dichlormethan als Lösemittel sind dagegen in der ungleichmäßigen Form des Grundstroms von DMF zu finden. Zur Veranschaulichung dieser Aussage ist in Abbildung 31 (a) der Grundstrom des DMF-Lösemittels im Vergleich zur Messung von $Ir(ppy)_3$ (**2**) in DMF dargestellt.

Die Oxidations- und Reduktionspeaks von **2** sind darin kaum vom DMF-Grundstrom zu unterscheiden. Abhilfe kann durch Änderung der Messmethode von der "normalen" Cyclovoltammetrie zur Differenz-Puls-Voltammetrie (*engl. differential pulse voltametry* DPV) geschaffen werden. In Abbildung 31 (b) sind der Grundstrom von DMF und die Messkurve von **2** gezeigt, die nach der DPV-Methode erhalten wird. Erkennbar ist eine deutliche Trennung zwischen Basislinie und Standardpotential des Emittermaterials **2**, die

die eindeutige Zuordnung von Lösemittel basierten und probenspezifischen Signalen gestattet.

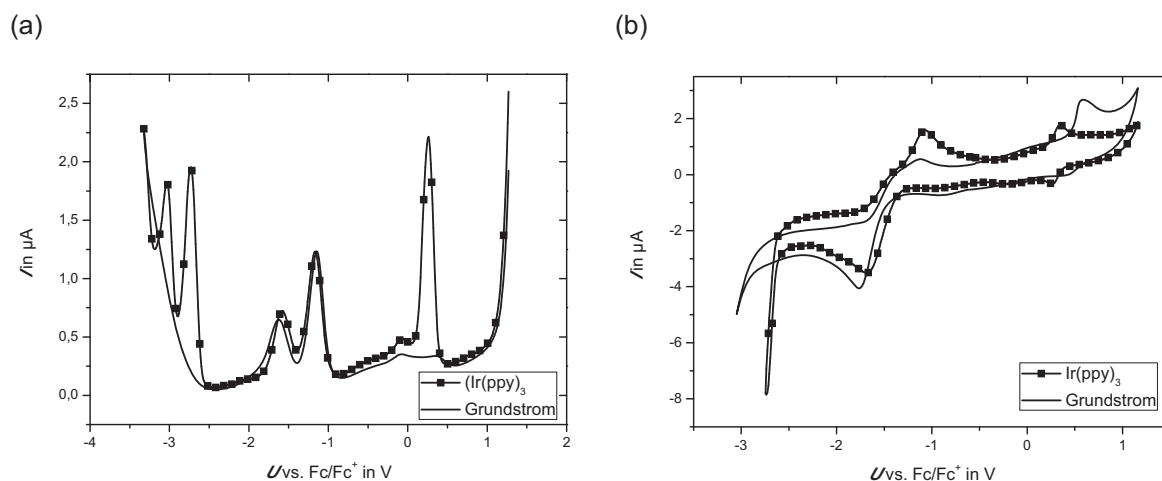


Abbildung 31 Exemplarischer Vergleich zwischen Grundstrom des Lösemittels DMF und Ir(ppy)_3 (**2**), aufgenommen mit (a) der Differenz-Puls-Voltammetrie-Methode DPV und (b) der Cyclovoltammetrie-Methode CV.

Der Nachteil der DPV-Methode liegt darin, dass die Reversibilität des betrachteten Redoxprozesses nicht beobachtet werden kann, da keine zyklische Messung vorgenommen wird. Eine Aussage zur Reversibilität des untersuchten Potentials ist daher mit der DPV-Methode nicht möglich. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit sowohl Messungen nach der CV- als auch nach der DPV-Methode vorgestellt. Für die DPV-Methode wird DMF, für die CV-Methode CH_2Cl_2 als Lösemittel verwendet. Eine Abhängigkeit der Redoxpotentiale vom jeweiligen Lösemittel ist aufgrund der Referenzierung auf Ferrocen/Ferrocenium nicht zu vermuten. Allerdings können Solvateffekte nicht ausgeschlossen werden [144].

Die Anwendbarkeit der DPV-Methode auf die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe wird durch den Vergleich der erhaltenen Messdaten von **2** mit Literaturwerten bestätigt [139].

5.1.3 Substituierte Ir(ppy)₃-Komplexe

Der Einfluss elektronenschiebender und elektronenziehender Substituenten auf die chemische Verschiebung des Iridium-koordinierenden Kohlenstoffatoms C-4 konnte bereits in NMR-Experimenten am Beispiel substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe erforscht werden (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 118). Als Ergebnis wurde eine Verringerung der Elektronendichte an C-4 mit steigender elektronenziehender Wirkung des Substituenten beobachtet, wobei das Ausmaß der Änderung von der Position des Substituenten abhängt. Mittels cyclovoltammetrischer Untersuchungen können Veränderungen am gesamten elektronischen System des Komplexes analysiert werden, die durch die energetische Lage der Grenzorbitalniveaus beschrieben werden.

In Abbildung 32 (a) und (b) sind die Graphen der DPV-Messungen in DMF der substituierten, homoleptischen Ir(ppy)₃-Komplexe gezeigt. Abbildung 32 (c) und (d) stellen die Cyclovoltammogramme nach der CV-Methode in Dichlormethan als Lösemittel dar. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Graphen *para*-substituierter Komplexe (s. Abbildung 32 (a) und (c))) von den Graphen *meta*-substituierter Komplexe (s. Abbildung 32 (b) und (d)) getrennt präsentiert.

In Tabelle 33 sind Oxidationspotentiale der gemessenen Komplexe nach beiden Methoden sowie die aus den Redoxpotentialen E^0 nach Gleichung (23) berechneten HOMO-Energieniveaus aufgelistet. Die Reduktionspotentiale, die sich aus Abbildung 32 ergeben, sind mit den entsprechenden Angaben der LUMO-Energieniveaus ebenfalls in Tabelle 33 erfasst und werden weiter unten in diesem Kapitel behandelt.

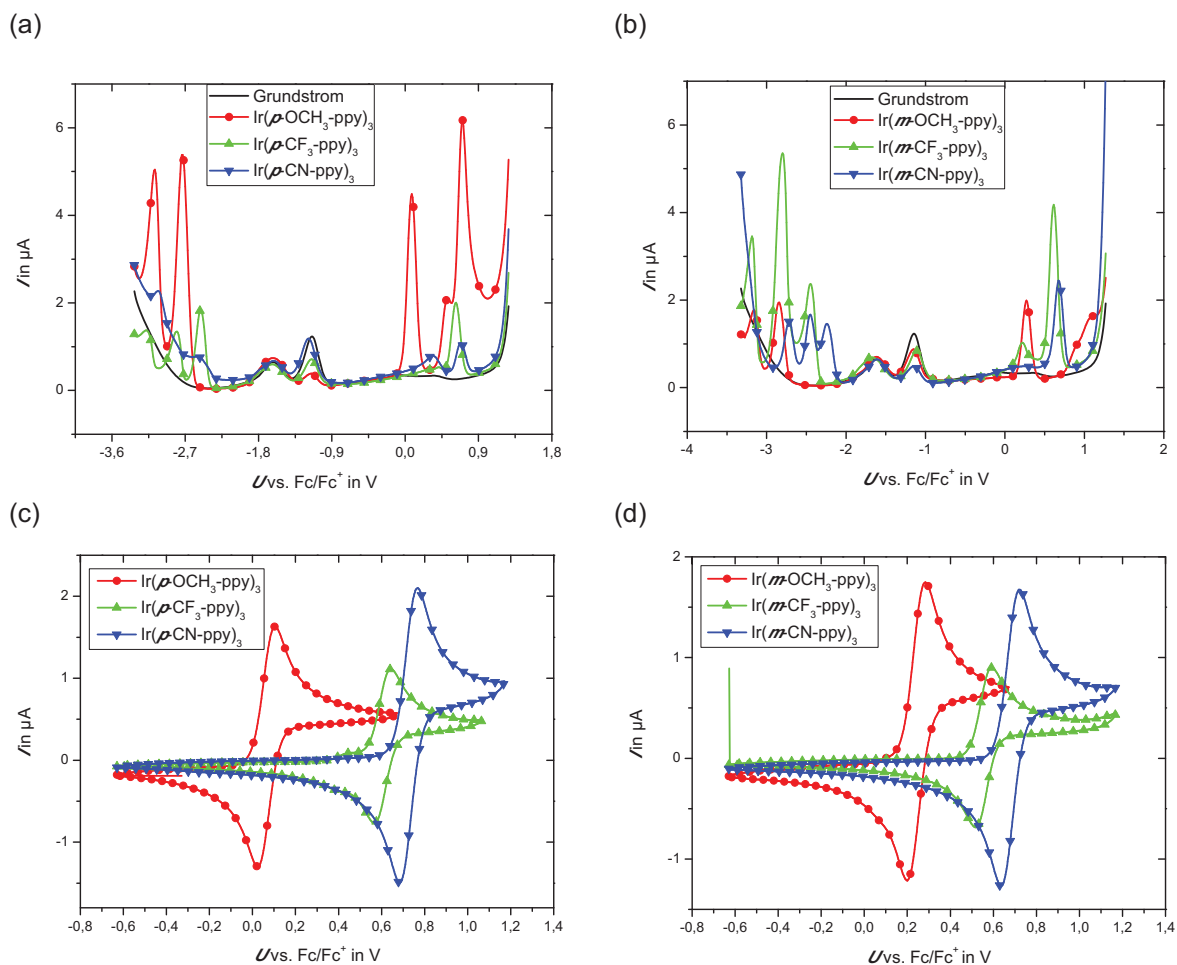
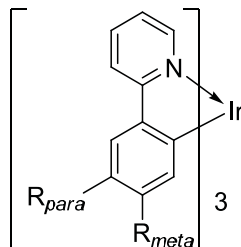


Abbildung 32 Voltammetrische Messreihen (a, c) *para*- (**105**, **43**, **46**) und (b, d) *meta*-substituierter (**106**, **42**, **47**) Ir(ppy)₃-Komplexe; (DPV-Methode in DMF, CV-Methode in CH₂Cl₂).

Das erste Oxidationspotential der untersuchten Komplexe wird nach der DPV-Methode in einem Bereich von $E^0(\text{ox}_{.1}) = 0.08 \text{ V}$ bis $E^0(\text{ox}_{.1}) = 0.68 \text{ V}$ beobachtet. Der unsubstituierte Komplex wird bei $E^0(\text{ox}_{.1}) = 0.26 \text{ V}$ erhalten. Die *meta*-ständige Methoxy-Substitution in **106** zeigt keine bemerkenswerte Änderung von $E^0(\text{ox}_{.1})$ im Vergleich zu **2**. Sein *para*-ständig substituiertes Pendant **105** wird dagegen bei $E^0(\text{ox}_{.1}) = 0.08 \text{ V}$ detektiert. Infolge der *para*-ständigen Methoxy-Substitution ist **105** demnach um 0.18 V leichter oxidierbar, wohingegen die *meta*-ständige Substitution relativ zum Ir-koordinierenden C-Atom keine Auswirkungen auf das erste Oxidationspotential hat. Bei **105** wird zudem ein zweites Oxidationspotential $E^0(\text{ox}_{.2})$ beobachtet, das um 0.62 V zu $E^0(\text{ox}_{.1})$ verschoben ist. Dieses Potential kann bei den anderen Komplexen aufgrund des begrenzten Arbeitsbereichs nicht detektiert werden.

Tabelle 33 Oxidations- $E^0(\text{ox.})$ und Reduktionspotentiale $E^0(\text{red.})$ substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** sowie daraus berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus nach Gleichung (23).



		Methoxy		Trifluormethyl		Nitril		
		2	106	105	42	43	47	46
			<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
DPV	$E^0(\text{ox.}_1)$ in V	0.26	0.27	0.08	0.61	0.62	0.68	0.68
	$E^0(\text{ox.}_2)$ in V	–	–	0.70	–	–	–	–
	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ in eV	–5.06	–5.07	–4.88	–5.41	–5.42	–5.48	–5.48
CV	$E^0(\text{ox.})$ in V	–	0.24	0.06	0.55	0.61	0.68	0.73
	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ in eV	–	–5.04	–4.86	–5.35	–5.41	–5.48	–5.53
DPV	$E^0(\text{red.}_1)$ in V	–2.73	–2.85	–2.73	–2.45	–2.51	–2.24	–2.55
	$E^0(\text{red.}_2)$ in V	–3.04	–3.16	–3.07	–2.80	–2.81	–2.45	–3.03
	$E^0(\text{red.}_3)$ in V	–	–	–	–3.18	–	–2.72	–
	$E_{\text{LUMO}}^{[a]}$ in eV	–2.07	–1.95	–2.07	–2.35	–2.29	–2.56	–2.25
$\Delta E_{\text{Gap}}^{[b]}$ in eV		2.99	3.12	2.81	3.06	3.13	2.92	3.23

DPV in DMF, CV in CH₂Cl₂, Referenz: Fc/Fc⁺; [a] Berechnet nach Gleichung (23); [b] $\Delta E_{\text{Gap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$.

Bei Trifluormethyl- und Nitril-substituierten Komplexen **42**, **43**, **46** und **47** wird nach der DPV-Methode im vorhandenen Messbereich nur ein Oxidationspotential beobachtet. Dieses zeigt keine Abhängigkeit von der Substitutionsposition: Die Substitution einer Trifluormethylgruppe im Phenylring des Liganden erhöht E^0 um 0.35 V, bei Nitril-Substitutionen wird eine Potentialerhöhung um 0.4 V gemessen. Für eine Oxidation, d.h. für die Bildung von Kationen infolge einer Abgabe von Elektronen, muss demnach bei elektronenziehender Substitution mehr Energie aufgewendet werden. Bei Substitution mit elektronenschiebenden Gruppen kann ein Elektron leichter aus dem Komplex entfernt werden.

Mit Hilfe der CV-Methode kann die Reversibilität der nach der DPV-Methode gemessenen Oxidationspotentiale überprüft werden (Abbildung 32 (c) und (d)). Die geschlossenen Kurven bestätigen die Reversibilität der Oxidation. Ein Unterschied, der auf das verwendete Lösemittel zurückzuführen ist, wird nicht beobachtet. Die Werte von E^0 geben den bereits mit der DPV-Methode beobachteten Trend wieder. Geringfügige Änderungen sind bei Trifluormethyl- und Nitril-substituierten Komplexen **42**, **43**, **46** und **47** zu erkennen. Die nach DPV erhaltenen, von der Substitutionsposition unabhängigen Potentiale sind in der CV differenziert. Der Komplex wird bei Substitution in *meta*-Position im Vergleich zur *para*-Position leichter oxidiert. Diese Ergebnisse korrelieren mit der Verteilung der Elektronendichte im Molekül, die anhand der chemischen Verschiebungen δ in Kapitel 4.2.2 (S. 118) erarbeitet wurde. Die Veränderung durch Substituenten konnte explizit an C-4 beobachtet werden, bei dem die Elektronendichte mit zunehmender Akzeptoreigenschaft des Substituenten abnahm. Der Unterschied zu elektrochemischen Messungen liegt darin, dass hier der Einfluss der Substituenten auf das gesamte Molekül betrachtet wird.

Aus den ersten Oxidationspotentialen nach Tabelle 33 können die HOMO-Energieniveaus mit Gleichung (23) berechnet werden. Die Abweichungen in Abhängigkeit von der verwendeten Messmethode sind gering. Die Stabilisierung des HOMO-Energieniveaus folgt der Reihe *p*-CN (in **46**) > *m*-CN (in **47**) > *p*-CF₃ (in **43**) > *m*-CF₃ (in **42**) > *m*-OCH₃ (in **106**) = H (in **2**) > *p*-OCH₃ (in **105**). Abbildung 33 stellt diesen Verlauf graphisch dar.

Demnach ist die Stabilisierung durch den vorherrschenden –M-Effekt der Nitril-Substituenten auf das HOMO-Niveau größer als durch den –I-Effekt der Trifluormethyl-Gruppen. Dagegen wird das HOMO-Niveau durch die elektronenschiebende Methoxy-Gruppe in *para*-Position infolge des +M-Effekts destabilisiert. Der Einfluss der Substitutionsposition auf die energetische Lage des HOMO-Niveaus ist bei elektronenziehenden Gruppen minimal, bei elektronenschiebenden Gruppen dagegen groß. Diese Abhängigkeit von der Substitutionsposition in Relation zum Iridium-kordinierenden Atom C-4 wurde bereits bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Elektronendichte an diesem beobachtet (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 118).

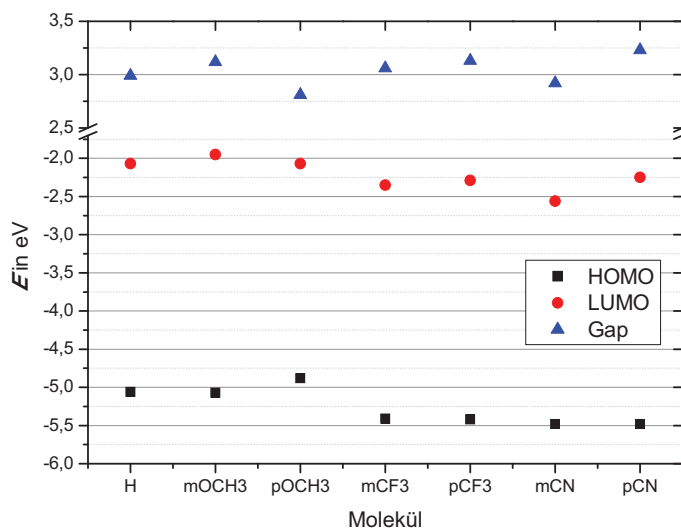


Abbildung 33 Graphische Darstellung des Verlaufs der HOMO- und LUMO-Energieniveaus in substituierten Ir(ppy)₃-Komplexen **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** sowie der sich daraus ergebende HOMO/LUMO-Abstand ΔE_{Gap} (vgl. Tabelle 33, S. 157).

Durch die Substitution am Phenylring wird folglich das HOMO-Niveau um $\Delta E_{\text{HOMO}} = 0.67$ eV beeinflusst. Die sich daraus ergebende Frage ist, ob und in welchem Umfang ebenfalls das LUMO-Energieniveau durch die Substitution am Phenylring verändert wird. Dazu sind in Tabelle 33 (S. 157) die Reduktionspotentiale und die sich nach Gleichung (23) ergebenden LUMO-Niveaus aufgelistet.

Die Reduktionspotentiale wurden nach der DPV-Methode in DMF bestimmt. Die ersten Reduktionspotentiale $E^0(\text{red.}_1)$ werden im Bereich von -2.24 V bis -2.85 V detektiert. $E^0(\text{red.}_1)$ von **2** als auch von **105** werden bei -2.73 V gemessen. Die *meta*-ständige Methoxy-Substitution in **106** erhöht das Reduktionspotential um $\Delta E^0(\text{red.}_1) = 0.12$ V. Verringerungen der Reduktionspotentiale $E^0(\text{red.}_1)$ werden bei den Trifluormethylsubstituierten Komplexen **42** und **43** um 0.25 V beobachtet. Im Falle der Nitrilsubstituierten Komplexe ist die Substitutionsposition entscheidend: Bei *para*-ständiger Substitution in **46** wird $E^0(\text{red.}_1)$ um 0.18 V verringert, bei *meta*-ständiger Substitution in **47** sogar um 0.49 V. Die Veränderungen der Reduktionspotentiale, die als Folge der Einführung der Substituenten gemessen werden, umfassen einen Bereich von 0.61 V, der dem Wert entspricht, der bei den Oxidationspotentialen beobachtet wurde.

Die Größe der Reduktionspotentiale beschreibt die Bereitschaft eines Materials, Elektronen auszunehmen und ein Anion zu bilden. Nach den Beobachtungen muss in **106** mehr Energie zur Reduktion aufgewendet werden als in **2**. Die Substitution in **105** zeigt keinen Einfluss auf $E^0(\text{red.}_1)$. Dagegen nehmen die Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten **42**, **43**, **46** und **47** im Vergleich zu **2** leichter Elektronen auf. Dabei werden die Reduktionspotentiale durch die Position der Substitution beeinflusst. Unabhängig von der Eigenschaft des Substituenten wird bei *meta*-substituierten Komplexen ein größerer Einfluss als bei *para*-substituierten beobachtet.

Aus den ersten Reduktionspotentialen lassen sich nach Gleichung (23) die LUMO-Energieniveaus der Komplexe abschätzen. In der Reihe *m*-CN (in **47**) > *m*-CF₃ (in **42**) > *p*-CF₃ (in **43**) > *p*-CN (in **46**) > H (in **2**) = *p*-OCH₃ (in **105**) > *m*-OCH₃ (in **106**) werden die LUMO-Niveaus stabilisiert. In Abbildung 33 (S. 159) ist dieser Verlauf graphisch dargestellt. Die Stabilisierung entspricht nicht dem Trend, der für die HOMO-Niveaus beobachtet wurde. Dies wird mit der unterschiedlichen Lokalisierung der Grenzorbitale auf dem Molekül begründet, die durch die Substitutionsposition in verschiedener Weise beeinflusst werden. Die Ausdehnung der Grenzorbitale kann mit Hilfe von Berechnungen (*engl. molecular modelling*) der Verteilung der Elektronendichte im Grundzustand (HOMO) und im angeregten Zustand (LUMO) untersucht werden. Für das literaturbekannte Molekül Ir(ppy)₃ (**2**) und den Heterofünfring-Komplex **72** wurden diese Berechnungen durchgeführt (s. Kapitel 5.2.2, S. 172) [145]. Demnach kann das HOMO mit der d⁶-Konfiguration des Iridium-Ions beschrieben werden, während das LUMO hauptsächlich aus den π*-Orbitalen des ppy-Liganden gebildet wird. Die Beeinflussung durch Substitution in *para*-Position zur Ir–C-Bindung wirkt stärker auf das HOMO, während das LUMO durch *meta*-ständige Substitution in höherem Maße verändert wird [146].

Der energetische Abstand von HOMO- zu LUMO-Niveau ΔE_{Gap} ist in Tabelle 33 und in Abbildung 33 angegeben. Diese Werte werden in einem späteren Kapitel im Zuge der Absorptionmessungen diskutiert (s. Kapitel 6.1.2, S. 189).

5.1.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an homoleptischen Heterofünfring-Komplexen

Im vorangegangenen Kapitel wurden Veränderungen der Redoxpotentiale durch Substituenten in $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexen untersucht. In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob die Etheno-Brücke im Heterofünfring-Liganden einen Einfluss auf die Redox Eigenschaften hat. Da sich aus den Redoxpotentialen Aussagen zur energetischen Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO und darüber zum Absorptionsverhalten ableiten lassen, ist diese Untersuchung insbesondere unter dem Aspekt der optischen Charakterisierung der Komplexe in Kapitel 6.3.1 (S. 217) und dem Vergleich mit computergestützten Berechnungen in Kapitel 5.2 (S. 169ff) von Bedeutung.

In Abbildung 34 sind die Cyclovoltammogramme der homoleptischen Heterofünfring-Komplexe, die nach der DPV- und nach der CV-Methode erhalten wurden, dargestellt. Tabelle 34 listet die gemessenen Oxidationspotentiale auf.

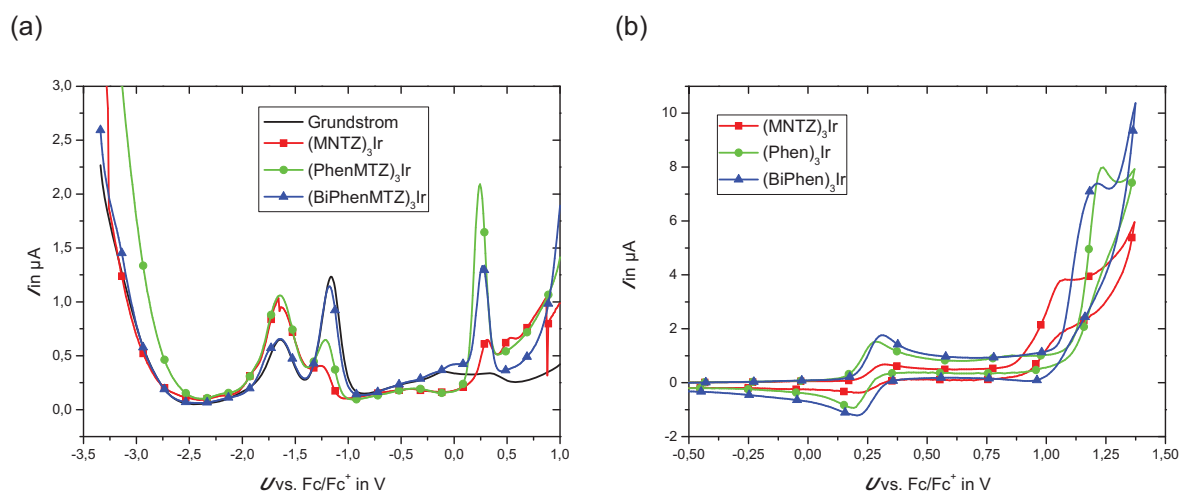
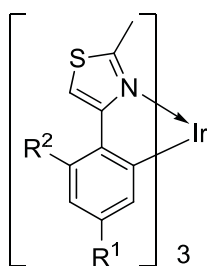


Abbildung 34 Cyclovoltammogramme homoleptischer Ir(III)-Komplexe **72**, **73** und **86** mit verbrücktem und unverbrücktem Heterofünfring-Liganden (s. Tabelle 34); (a) DPV-Methode in DMF und (b) CV-Methode in CH_2Cl_2 .

Tabelle 34 Oxidationspotentiale $E^0(\text{ox.})$ und berechnete HOMO-Niveaus homoleptischer Heterofünfring-Komplexe **72**, **73** und **86** (vgl. Abbildung 34).



			72	73	86
R^1			H	H	Phenyl
R^2			cycl.	H	H
DPV	$E^0(\text{ox.})$	in V	0.31	0.24	0.27
	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$	in eV	-5.11	-5.04	-5.07

CV	$E^0(\text{ox.}_1)$	in V	0.27	0.24	0.29
	$E(\text{ox.}_2)$	in V	1.08	1.24	1.21
	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$	in eV	-5.07	-5.04	-5.09

DPV in DMF, CV in CH_2Cl_2 , Referenz: Fc/Fc^+ , [a] Berechnet auf Basis von $E^0(\text{ox.}_1)$ nach Gleichung (23).

Nach der DPV-Methode können die Oxidationspotentiale für den verbrückten Komplex **72** zu $E^0(\text{ox.}_1) = 0.31$ V, für den unverbrückten Komplex **73** zu $E^0(\text{ox.}_1) = 0.24$ V und für den Phenyl-substituierten, unverbrückten Komplex **86** zu $E^0(\text{ox.}_1) = 0.27$ V bestimmt werden und variieren somit in einem Bereich von 0.07 V. Die Ergebnisse der CV-Methode weichen bei **72** geringfügig von diesen Werten ab und verschieben sich um 0.03 V. Eine Beeinflussung des Oxidationspotentials der Heterofünfring-Komplexe ist demnach weder durch die verbrückende Etheno-Einheit in **72** noch durch die Phenylgruppe in **86** zu beobachten.

Aus den Oxidationspotentialen lassen sich nach Gleichung (23) die HOMO-Niveaus berechnen. Sie liegen etwa bei -5.06 eV. Im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) ergibt die strukturelle Änderung des Liganden durch Austausch der Pyridyl- zur Thiazolyl-Einheit keine Veränderung des HOMO-Niveaus. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass die Grenzorbitale des Grundzustandes vorwiegend auf dem d^6 -Metallzentrum lokalisiert sind. In Kapitel 5.2.3 (S. 177) wird diese Annahme anhand computergestützter Berechnungen zur Ausdehnung der Grenzorbitale wieder aufgegriffen.

Im Arbeitsbereich der verwendeten Lösemittel wird kein Reduktionspeak der Heterofünfring-Komplexe beobachtet. Die Elektronenaufnahme der Materialien ist demnach nur unter vergleichsweise drastischen Bedingungen möglich. In Bezug auf den Einsatz der Komplexe als Emittermaterialien in OLEDs deuten diese Beobachtungen auf mäßige Elektronentransporteigenschaften hin. Dieser Vermutung wird in Kapitel 7.2.1 (S. 249) in Bezug auf den Ladungstransport im Bauteil nachgegangen. Aufgrund der Tatsache, dass Reduktionspeaks nicht beobachtet werden konnten, können keine weiteren Untersuchungen zum LUMO-Niveau und zum HOMO/LUMO-Abstand ΔE_{Gap} durchgeführt werden.

In Abbildung 34 (b) tritt neben dem ersten, reversiblen Oxidationspotential $E^0(\text{ox}_1)$ der Verbindungen ein zweites Oxidationspotential auf. Dieses als $E^0(\text{ox}_2)$ bezeichnete Maximum liegt innerhalb des Stromanstiegs des Lösemittels. Die Änderung ist mit 0.15 V abhängig vom farbgebenden Liganden. Demnach ist der verbrückte Komplex **72** leichter in den zweifach oxidierten Zustand zu überführen als die Komplexe **73** und **86** der unverbrückten Heterofünfring-Liganden.

5.1.5 Heteroleptische Iridium(III)-Komplexe

In Kapitel 4.2.2 (S. 118) und Kapitel 4.2.3 (S.133) konnte der Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf die Elektronendichte am Iridium-koordinierenden Kohlenstoffatom C-4 anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen beobachtet werden. Die Veränderung wurde mit dem Einfluss des jeweils zur Ir–C-Bindung *trans*-ständigen Atom erklärt. In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, in welchem Umfang verschiedene Sättigungsliganden die Redoxpotentiale beeinflussen. Dazu stehen Messungen der heteroleptischen Komplexe zum einen des *para*-Methoxy-substituierten 2-Phenylpyridyl-Liganden und zum anderen des verbrückten Heterofünfring-Liganden zur Verfügung.

Heteroleptische, *para*-Methoxy-substituierte Ir(ppy)₂XY-Komplexe

Tabelle 35 zeigt die Oxidations- und Reduktionspotentiale sowie daraus berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus der *para*-Methoxy-substituierten, heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Komplexe **51** – **53** und **105**. Die Messungen wurden in DMF nach der DPV-

Methode durchgeführt (s. Abbildung 35). Die Reversibilität der ersten Redoxvorgänge wurde mittels der CV-Methode in CH_2Cl_2 überprüft.

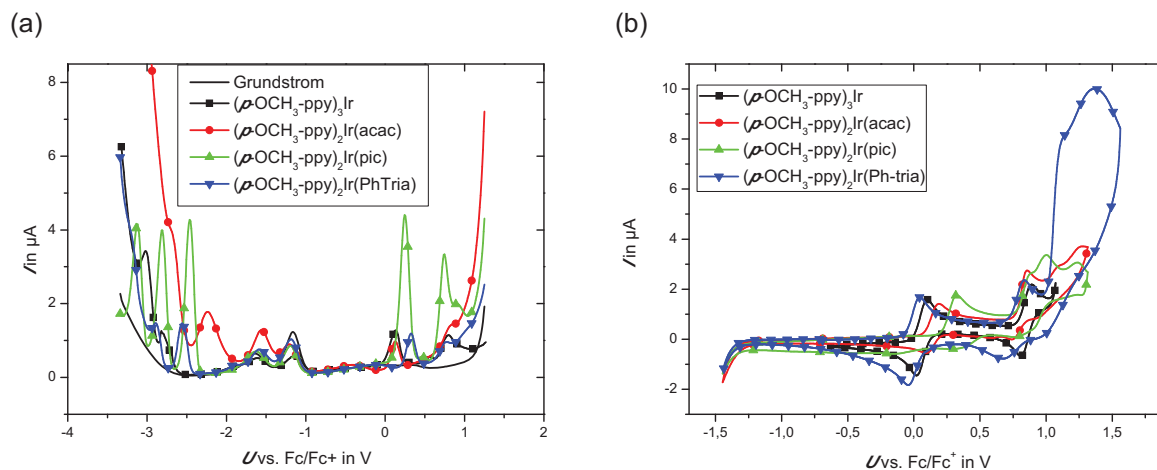
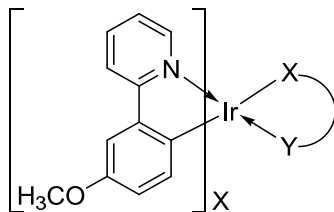


Abbildung 35 Cyclovoltammetrische Messreihen *para*-Methoxy-substituierter Ir(ppy)₂XY-Komplexe **51** – **53** und **105** (vgl. Tabelle 35, S. 165); (a) DPV-Methode in DMF und (b) CV-Methode in CH_2Cl_2 .

Die Oxidationspotentiale $E^0(\text{ox}_1)$ werden durch Einführung von Sättigungsliganden in den Komplex von 0,08 V auf 0,33 V um 0,3 V erhöht. Die daraus erhaltenen HOMO-Energieniveaus werden in der Reihe *p*-OCH₃-ppy (in **105**) < acac (in **51**) < pic (in **52**) < PhTria (in **53**) zunehmend stärker stabilisiert.

Die Reduktionspotentiale $E^0(\text{red}_1)$ der heteroleptischen Komplexe werden im Bereich von -2,24 V bis -2,56 V beobachtet. $E^0(\text{red}_1)$ des homoleptischen Pendant **105** wird im Vergleich dazu bei -2,73 V detektiert, so dass $E^0(\text{red}_1)$ insgesamt um 0,49 V verringert wird. Die sich daraus ergebenden LUMO-Niveaus werden in der Reihe *p*-OCH₃-ppy (in **105**) < PhTria (in **53**) < pic (in **52**) < acac (in **51**) zunehmend stärker stabilisiert. Der Verlauf der Redoxpotentiale ist anschaulich in Abbildung 36 unter Einbeziehung der Differenz ΔE_{Gap} dargestellt.

Tabelle 35 Oxidations- $E^0(\text{ox.}_1)$ und Reduktionspotentiale $E^0(\text{red.}_1)$ der *para*-Methoxy-substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexe **51** – **53** und **105** sowie sich daraus ergebende HOMO- und LUMO-Energieniveaus.



		105	51	52	53
XY		<i>p</i> -OCH ₃ -ppy	acac	pic	PhTria
$E^0(\text{ox.}_1)$	in V	0.08	0.13	0.25	0.33
$E^0(\text{ox.}_2)$	in V	0.70	–	0.74	0.77
$E_{\text{HOMO}}^{\text{[a]}}$	in eV	–4.88	–4.93	–5.05	–5.13
$E^0(\text{red.}_1)$	in V	–2.73	–2.24	–2.46	–2.56
$E^0(\text{red.}_2)$	in V	–3.07	–	–2.81	–2.89
$E^0(\text{red.}_3)$	in V	–	–	–3.12	–
$E_{\text{LUMO}}^{\text{[a]}}$	in eV	–2.07	–2.56	–2.34	–2.24
ΔE_{Gap}	in eV	2.81	2.37	2.71	2.89

DPV in DMF, Referenz: Fc/Fc⁺, [a] Berechnet nach Gleichung (23).

Die Änderung der Reduktionspotentiale und somit der LUMO-Energieniveaus in Abhängigkeit der Sättigungsliganden ist unter Einbeziehung des homoleptischen Komplexes **105** nahezu doppelt so groß wie die Änderung der Oxidationspotentiale bzw. der HOMO-Energieniveaus. Die Entwicklung ist dabei gegenläufig. Dies wird mit unterschiedlichen Auswirkungen der Sättigungsliganden auf die HOMO- und LUMO-Niveaus begründet und ist abhängig von den Ausdehnungen der Grenzorbitale auf dem Molekül. Das HOMO ist demnach verstärkt am Iridiumatom konzentriert und wird durch Veränderungen der Liganden nur in geringerem Maße beeinflusst als das LUMO, das sich bevorzugt auf den Liganden befindet [38,145,146]. Der Trend zur Destabilisierung des LUMO-Niveaus korreliert mit den Beobachtungen zur Änderung der Elektronendichte in NMR-spektroskopischen Messungen bei Austausch der Sättigungsliganden (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 118ff). So wurde ein Anstieg der Elektronendichte des Iridium-koordinierenden C-Atoms C-4 in **51** nach **52** beobachtet, der einhergeht mit einer Erhöhung der LUMO-Energie.

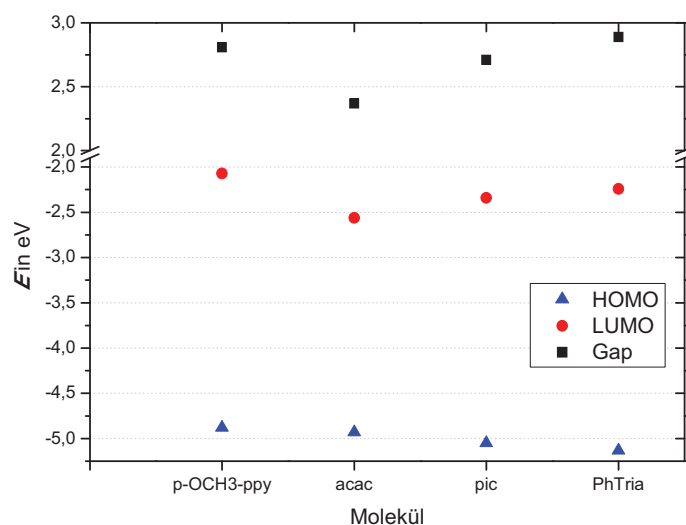


Abbildung 36 Graphische Darstellung des Verlaufs der HOMO- und LUMO-Energieniveaus in *para*-Methoxy-substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexen **51 – 53** und **105** sowie der sich daraus ergebende HOMO/LUMO-Abstand ("Gap").

In Abhängigkeit der unterschiedlichen Sättigungsliganden wird der energetische Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Niveau beeinflusst. Diese Änderungen werden in Kapitel 6.2.1 (S. 204) im Zuge der Absorptionmessungen näher diskutiert.

Heteroleptische, verbrückte Heterofünfring-Komplexe

Im Folgenden sollen die Veränderungen der Oxidationspotentiale der verbrückten Heterofünfring-Komplexe Ir(MNTZ)₂XY untersucht und mit den Ergebnissen der heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Komplexe verglichen werden. Eine Detektion der Reduktionspotentiale ist in den verwendbaren Lösemitteln nicht möglich.

In Abbildung 37 sind die Cyclovoltammogramme der heteroleptischen verbrückten Heterofünfring-Komplexe dargestellt. Tabelle 36 enthält Oxidationspotentiale $E^0(\text{ox.}_1)$ und sich daraus ergebende HOMO-Energieniveaus. Die Reversibilität der ersten Oxidationspotentiale $E^0(\text{ox.}_1)$ wurde mit Messungen nach der CV-Methode in CH₂Cl₂ bestätigt.

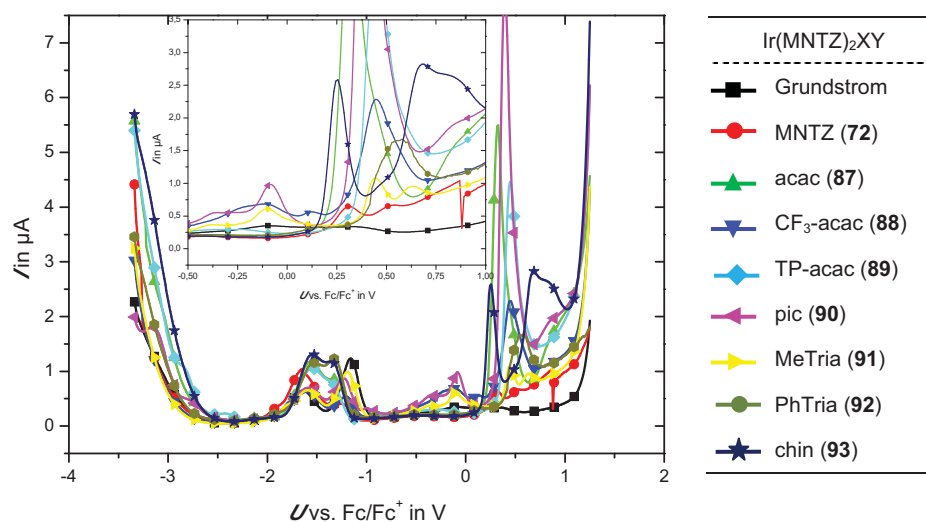
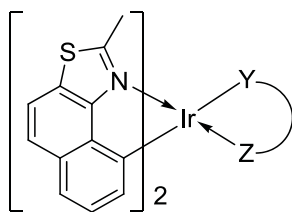


Abbildung 37 Cyclovoltammetrische Messung heteroleptischer Ir(MNTZ)₂XY-Komplexe, (DPV-Methode in DMF, s. Tabelle 36).

Tabelle 36 Oxidationspotentiale heteroleptischer Ir(MNTZ)₂XY-Komplexe **87 – 93** und **72** sowie sich daraus ergebende HOMO-Energieniveaus.



	72	87	88	89	90	91	92	93
	MNTZ	acac	CF ₃ acac	TPacac	pic	MeTria	PhTria	chin
$E^0(\text{ox.}_1)$ in V	0.31	0.32	0.45	0.45	0.39	0.45	0.55 ^[a]	0.26
$E^0(\text{ox.}_2)$ in V	–	–	–	–	–	–	–	0.68 ^[a]
$E_{\text{HOMO}}^{\text{[b]}}$ in eV	–5.11	–5.12	–5.25	–5.25	–5.19	–5.25	–5.35	–5.06

DPV in DMF, Referenz: Fc/Fc⁺; [a] breites Signal; [b] Berechnung des HOMO auf Basis eindeutiger Signale nach Gleichung (23).

Die Oxidationspotentiale $E^0(\text{ox.}_1)$ werden in einem Bereich von 0.26 V bis 0.55 V detektiert. Dies umfasst mit 0.29 V einen relativ kleinen Bereich, der in dieser Größenordnung auch bei den *para*-Methoxy-substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexen beobachtet wurde.

Aus den Oxidationspotentialen wird die energetische Lage des HOMO-Niveaus nach Gleichung (23) bestimmt. Die Stabilisierung des HOMOs durch den jeweiligen Sättigungsliganden nimmt in der Reihe chin (in **93**) < MNTZ (in **72**) \leq acac (in **87**) < pic (in **90**) < CF₃acac (in **88**) = TPacac (in **89**) = MeTria (in **91**) < PhTria (in **92**) zu (s. Abbildung 38). Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen, die an *para*-Methoxy-substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexen gewonnen wurden.

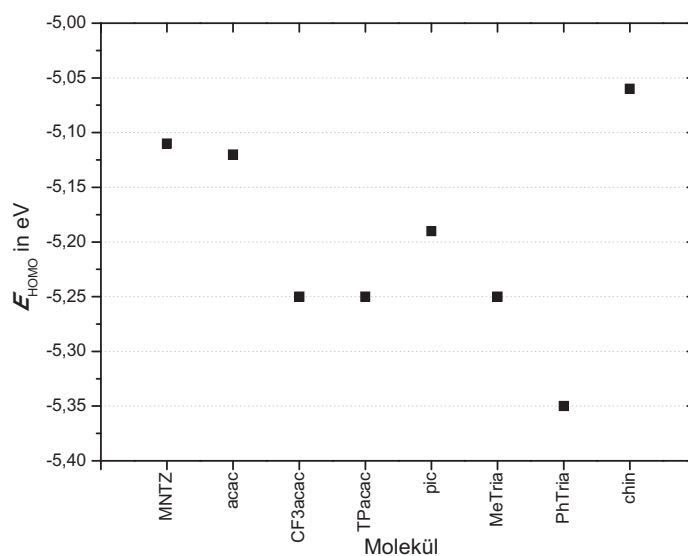


Abbildung 38 Graphische Darstellung des Verlaufs der HOMO-Energieniveaus in verbrückten heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen **87** – **93** und **72**.

Der Einfluss einer sterischen und elektronischen Veränderung am Sättigungsliganden auf das HOMO-Niveau wird besonders an den Beispielen substituierter acac- und Tria-Komplexe deutlich. Das HOMO-Niveau von **87** ist vergleichbar mit dem des homoleptischen Komplexes **72**. Dagegen stabilisiert die Substitution einer Methyl- durch eine Trifluormethyl-Gruppe in **88** das HOMO um 0.13 eV. Die zusätzliche Einführung einer Thiopheneinheit in **89** hat keinen weiteren Einfluss auf das HOMO-Niveau. Triazol-Sättigungsliganden stabilisieren das HOMO-Niveau ebenfalls im Vergleich zu **72**. Durch die Einführung einer Phenyl-Gruppe im Liganden in **92** im Vergleich zu **91** wird das HOMO-Niveau um 0.10 eV weiter abgesenkt.

5.2 Molecular Modelling

Mit Hilfe von Berechnungen (*engl. molecular modelling*) können die Energieprofile von Molekülen abgeschätzt werden. Auf dieser Grundlage sind beispielsweise Aussagen zum Energieverlauf einer untersuchten Reaktion und über den Charakter der die molekulare Wellenfunktion konstituierenden Molekülorbitale ableitbar, aus denen wiederum spektroskopische Eigenschaften der Produkte prognostiziert werden können [147,148].

In diesem Kapitel werden die neuartigen Heterofünfring-Komplexe mit Hilfe des Molecular Modelling untersucht. Nach einer kurzen Einführung zu den Grundlagen und Methoden des Molecular Modelling am Beispiel des literaturbekannten Ir(ppy)₃-Komplexes (**2**) wird das Reaktionsprofil des neuartigen, verbrückten Heterofünfring-Komplex **72** vorgestellt und mit dem Reaktionsprofil von Ir(ppy)₃ (**2**) verglichen. Abschließend werden die Energieprofile substituierter, verbrückter Heterofünfring-Komplexe präsentiert und aus den Ergebnissen spektroskopische Eigenschaften abgeleitet.

5.2.1 Hintergründe

Grundlagen

Ausgehend von der BORN-OPPENHEIMER-Näherung können Potentialhyperflächen als Funktion von Positionsvariablen formuliert werden. Die erste und zweite Ableitung (Gradientvektor und HESSE-Matrix) der Potentialhyperflächen beschreiben lokale chemische Eigenschaften eines isolierten Moleküls in der Gasphase am absoluten Nullpunkt. Auf eine reale chemische Verbindung bezogen müssen Wechselwirkungen mit der Umgebung (z.B. Lösemittel, Nachbarmoleküle) und vibronische Effekte (z.B. als Folge der Temperaturerhöhung) berücksichtigt werden [147].

Abhängig vom Rechenaufwand und dem Ziel der Berechnung werden zwei grundlegende Methoden des Molecular Modelling unterschieden: (a) Kraftfeldmethoden und (b) quantenchemisch basierte Methoden. Kraftfeldmethoden gehen davon aus, dass Moleküle aus Atomen aufgebaut sind, zwischen denen Bindungen existieren. Zwischen Atomen ohne direkte Bindung treten VAN DER WAALS-Wechselwirkungen auf. Die Geometrie des

Moleküls basiert auf „natürlichen“ Längen und Winkeln zwischen den Atomen, bei denen die Spannungsenergie minimal ist. Mittels Kraftfeldmethoden kann beispielsweise die Berechnung von Molekülgeometrien erfolgen. Der Rechenaufwand dieser Methoden ist vergleichsweise gering [147].

Neben der Ermittlung von Molekülgeometrien ist es mit Hilfe quantenmechanisch basierter Molekülorbital-Modellberechnungen möglich, die energetische Lage von Grenzorbitalen, Bindungsenergien und Energiedifferenzen zu bestimmen [147]. In Abhängigkeit des Rechenaufwands wird dabei zwischen Dichtefunktional-Verfahren (DFT) [149], *ab initio* und semiempirischen Methoden unterschieden.

Im Rahmen dieser Arbeit kam im wesentlichen das Dichtefunktional-Verfahren (DFT) zum Einsatz, für deren Entwicklung KOHN 1998 den Nobelpreis für Chemie bekam [150]. Die auf der BORN-OPPENHEIMER-Näherung beruhende Theorie beschreibt das zu berechnende System als Elektronengas, auf das anstatt Wellenfunktionen die Elektronendichtefunktion angewendet werden kann [151,152]. Der Formalismus geht auf KOHN und SHAM zurück [152]. Durch die Vereinfachung der Dichtefunktionaltheorie ist die Berechnung von Vielelektronensystemen möglich. Aus den resultierenden Funktionen können mit einer Reihe von Methoden Eigenschaften wie Grenzorbitalbetrachtungen, Ladungen und Bindungslokalisierung ermittelt werden.

DFT-Rechnungen am Beispiel Ir(ppy)₃ (2**)**

Theoretische Studien auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden u.a. von NOZAKI [153] am Beispiel des Ir(ppy)₃ (**2**) durchgeführt. Er konnte Ligandenfeldaufspaltungen (*engl. zero-field-splitting*, ZFS) und Oszillatorstärken mit experimentell erhaltenen Werten erfolgreich korrelieren.

HAY [145] berechnete ebenfalls auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie Bindungsabstände des Grundzustandes, Orbitalenergien der Singulett- und Triplettzustände sowie Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten von **2**. Er stellte die Ergebnisse denen der heteroleptischen Komplexe Ir(ppy)₂(acac) (**104**) gegenüber. Die drei höchsten besetzten Orbitale (HOMO) entsprechen nach HAY [145] der Energie der Orbitale des Ir³⁺-Ions in der d⁶-Konfiguration. Änderungen der Liganden zeigten hierbei nur einen geringen Einfluss auf die energetische Lage des HOMOs. Dagegen wurden die drei niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO) aus Kombinationen des ersten π*-Orbitals des ppy-

Liganden und ggf. dem π^* -Orbital des Sättigungsliganden gebildet, die über die Liganden delokalisiert sind. Die Ionisierungspotentiale gab HAY [145] mit $\Delta E = 5.9$ eV an, die dem Austritt des Elektrons aus dem 5d-Orbital entsprachen. Die mit $\Delta E = 0.1$ eV vergleichsweise geringe Elektronegativität wurde auf schwach gebundene Elektronen zurückgeführt. Auf Basis vertikaler Metall-Ligand-Charge-Transfer- (MLCT) $d_1 - \pi_1^*$ -Übergänge unter Beibehaltung der Grundzustandsgeometrie konnte HAY [145] die Energien der Triplettzustände zu 2.59 eV berechnen, Singulettzustände lagen 0.2 eV darüber (vgl. Kapitel 2.2, S. 17ff). Die Korrelation mit experimentellen Daten zeigte eine Übereinstimmung mit dem Onset der Absorptionsmessung. Nach Ansicht von HAY [145] konnte jedoch keine klare Abgrenzung zwischen einem MLCT- und einem LLCT-Übergang gezogen werden. Zwei Emissionsbanden stimmten zum einen mit dem Übergang aus dem T_1 -Zustand und zum anderen mit dem höher liegenden T_3 -Zustand eines energetisch tieferliegenden besetzten d-Orbitals überein. Dagegen entsprachen die experimentell ermittelten Emissionsbanden eher einem $\pi^* - \pi$ -Übergang innerhalb des ppy-Liganden. HAY [145] beschrieb dies als eine Konkurrenz der Orbitale, die sowohl Metall- als auch Ligandcharakter besitzen könnten.

LIU et al. [146] führten theoretische Untersuchungen an substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexen durch. Die Methoxy- und Nitril-Substitutionen befanden sich dabei an verschiedenen Positionen des Pyridinrings. Wie bereits bei HAY [145] berechneten LIU et al. [146] den Übergang in den angeregten Zustand als Mischung von Metall-Ligand- (MLCT) und Ligand-Ligand- (LLCT) Charge-Transfer. Auswirkungen der Substituenten beschränkten sich überwiegend auf die LUMO-Energie. Durch Nitril-Substituenten wurde das LUMO stabilisiert, die Emissionswellenlänge wurde zu größeren Werten verschoben. Dagegen wurde das LUMO durch Methoxy-Substituenten destabilisiert, wodurch die Energielücke größer wurde und die resultierende Emissionswellenlänge eine Blauverschiebung erfuhr.

Experimentelle Angaben

Die quantenchemischen Berechnungen wurden von LENNARTZ mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt [148,154]. Auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (*engl. density functional theory*, DFT) mit dem Funktional BP86 wurden Geometrien und Energien der Molekülorbitale berechnet [155,156]. Die Optimierung der Iridium-Triplett-Energien unter Beachtung der verschiedenen Spinrichtungen im Triplettzustand und der

sich daraus ergebenden unterschiedlichen Ortsraumfunktionen basiert auf der „*unrestricted*“ KOHN-SHAM-Methode (UKS) in Kombination mit dem *split-valence basis set* (SV(P)) [154,155].

Zur Kalkulation des Ionisierungspotentials und der Elektronenaffinität wurde sowohl die Geometrie des neutralen als auch des geladenen Zustandes mit dem BP86-Funktional in Kombination mit dem *split-valence basis set* (SV(P)) unter Einbeziehung der Polarisierungsfunktionen aller Schweratome optimiert [155,156]. Dielektrische Festkörpereffekte konnten dabei unter Einbeziehung von Einzelpunkt-Berechnungen unter Verwendung einer an UPS/IEPS-kalibrierten Version des COSMO-Modells berücksichtigt werden [157–160].

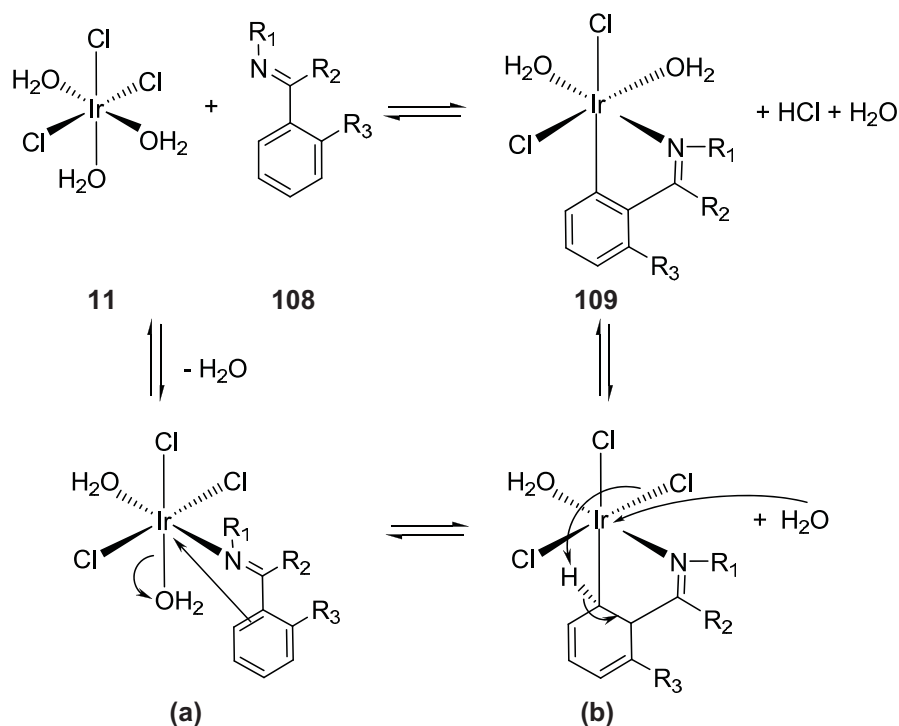
5.2.2 Mechanistische Studien zum Reaktionsverlauf verbrückter Heterofünfring-Systeme

Die neuartigen, verbrückten Heterofünfring-Komplexe sind nach Kapitel 3.3.4 (S. 77ff) ausschließlich in geringen Ausbeuten darstellbar. Dies wird mit der verbrückenden Etheno-Einheit und der daraus resultierenden Fixierung der Iridium-koordinierenden Ringe begründet. Röntgenstrukturanalytische Messungen an verbrückten und unverbrückten Heterofünfring-Komplexen in Kapitel 4.1.8 (S. 114) sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen der Elektronendichte des Iridium-koordinierenden C-4-Atoms in Kapitel 4.2.3 (S. 133) bestätigten diese Annahme. Dennoch kann der Reaktionsverlauf mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht beobachtet werden. Auf Basis von Berechnungen zur Elektronendichteverteilung mit der DFT-Methode ist eine Abschätzung der Energieprofile der einzelnen zur Reaktionsbildung notwendigen Schritte möglich, die im Folgenden vorgestellt wird. Im Anschluss werden sterische Merkmale des verbrückten Heterofünfring-Systems **72** mit Ergebnissen aus Berechnungen von Ir(ppy)₃ (**2**) verglichen.

Energiebilanz der Bildungsreaktion

Auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie wird versucht, die bei der Synthese von **72** aufzuwendende Bildungsenergie im Vergleich zur Bildung des Ir(ppy)₃ (**2**) zu bestimmen [148]. Als Edukt dient das oktaedrisch koordinierte IrCl₃(H₂O)₃ (**11**), dessen Iridium(III)-Atom mit *meridional*-angeordneten Chlor-Atomen umgeben ist. Die schrittweise Insertion

des ersten farbgebenden Liganden zeigt Schema 51, wobei der Ligand vereinfacht als **108** dargestellt ist.



Schema 51 Insertion des ersten farbgebenden Liganden an das Iridium(III) [148].

Im ersten Insertionsschritt wird ein Molekül H₂O durch **108** substituiert, es entsteht Intermediat **(a)**. Die Bindungsbildung geht vom freien Elektronenpaar des N-Atoms in **108** aus. Für das Heterofünfring-System **72** wird in diesem ersten Schritt eine Bildungsenergie von 5.8 kcal mol⁻¹ benötigt, die Reaktion verläuft endotherm. Als Vergleichsbeispiel dient der bereits vorgestellte und in sehr guten Ausbeuten synthetisierbare Komplex **2**. Hier wird bei der ersten Insertion des 2-Phenylpyridyl-Liganden **13** Bildungsenergie von -8.9 kcal mol⁻¹ freigesetzt, die Insertion verläuft demnach exotherm.

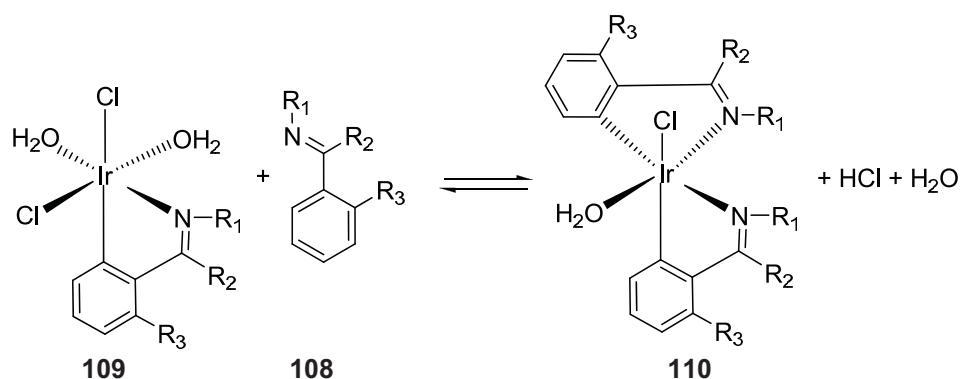
Zur Bildung des Intermediats **(b)** wird eine Bindung zwischen aromatischem Ring des Liganden **108** und Iridium(III)-Atom unter Abspaltung von einem Molekül Wasser gebildet. Im Fall des Heterofünfring-Systems **72** wird in diesem Schritt Bildungsenergie von -5.0 kcal mol⁻¹ frei, beim **2** sind es -2.6 kcal mol⁻¹.

Das aromatische System des Phenylrings ist bestrebt, seine Aromatizität wiederzuerlangen. Dies erfolgt im dritten Schritt, bei dem zunächst das Proton des Iridium-koordinierenden C-Atoms abgespalten wird und mit einem Chlorid-Liganden der Iridium-Spezies ein

Molekül Chlorwasserstoff bildet. Das im Intermediat **(a)** abgespaltene H₂O koordiniert wiederum an Iridium, welches so die oktaedrische Struktur beibehält. Für das Heterfünfring-System **72** ist dieser letzte Schritt endotherm mit einer benötigten Bildungsenergie von 1.8 kcal mol⁻¹. **2** benötigt dagegen nur 0.2 kcal mol⁻¹ in diesem letzten Schritt.

Insgesamt betrachtet summiert sich im Falle des Heterofünfring-Systems **72** die aufzuwendende Energie der einzelnen Insertionsschritte zu einer Bildungsenergie von 2.6 kcal mol⁻¹, wohingegen beim Vergleichssystem **2** Energie in Höhe von -11.3 kcal mol⁻¹ freigesetzt wird.

Die Insertion eines zweiten Liganden entspricht den einzelnen, in Schema 51 gezeigten und soeben beschriebenen Teilschritten der Insertion des ersten Liganden (s. Schema 52).



Schema 52 Insertion eines zweiten farbgebenden Liganden [148].

Zur Bildung des zweifach-substituierten Ir(III)-Komplexes **110** bedarf es für **72** einer Bildungsenergie von 10.2 kcal mol⁻¹. Der Gesamtenergiebedarf für die Bildung der zweifach-substituierten Iridium(III)-Zwischenstufe, ausgehend von **11** beläuft sich auf 12.8 kcal mol⁻¹. Im 2-Phenylpyridyl-System **2** wird bei der Insertion des zweiten Liganden eine Energie in Höhe von 0.8 kcal mol⁻¹ benötigt. Andererseits konnten im ersten Insertionsschritt -11.3 kcal mol⁻¹ freigesetzt werden, so dass der Gesamtenergieaufwand für die zweifache Substitution in **2** bei -10.5 kcal mol⁻¹ liegt.

Bereits nach der Betrachtung des zweifach-substituierten Iridium(III)-Komplexes **110** kann durch einen Vergleich zwischen Heterofünfring-System **72** und Ir(ppy)₃ **2** ein bedeutender Unterschied von 23.3 kcal mol⁻¹ im Energiebedarf der Bildungsreaktion festgestellt werden (s. Abbildung 39).

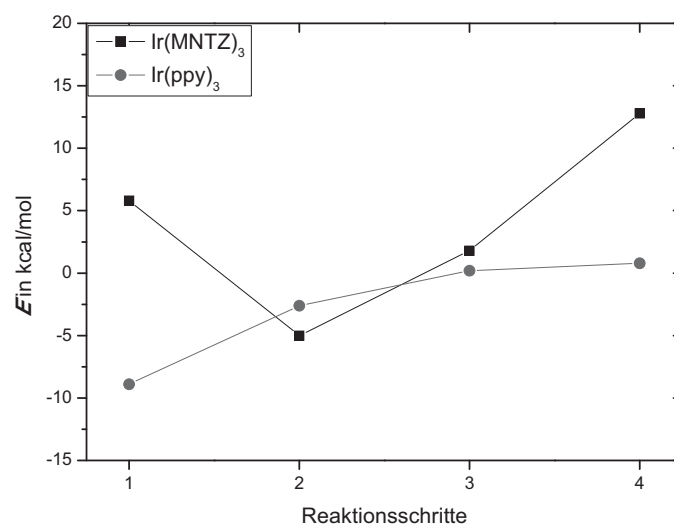


Abbildung 39 Energieprofil der Insertion zweier farbgebender Liganden zur Bildung von **72** und **2**.

Dieser Unterschied zeigt deutlich, dass Iridium(III)-Komplexe mit Heterofünfring-Liganden **72** eine geringere Bildungstendenz aufweisen als $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) und vergleichbare Derivate. Die sich daraus ergebende minimale Ausbeute bei der Synthese stimmt mit den Erfahrungen aller Komplexbildungsreaktionen mit Heterofünfring-Ligandsystemen überein (vgl. Kapitel 3.3.4, S. 77 und Kapitel 3.3.6, S. 91).

Sterische Änderungen und Variation der Elektronendichte

Neben der Untersuchung der reinen Bildungsenergie einzelner Insertionsschritte werden sterische Merkmale analysiert. Zum einen bildeten sie die Grundlage der Berechnungen des Energieprofils, zum anderen dienen sie als Verifikation der Berechnungen durch den Vergleich einzelner Kristallstrukturdaten der erhaltenen Produkte. Beispielsweise ist die sterische Umgebung des C-Atoms bezüglich Torsionswinkeländerungen im Liganden ein wichtiger Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Insertion des Liganden in den Komplex (vgl. Kapitel 4.1, S. 93 ff.).

Der Torsionswinkel der koordinierten Liganden in **2** liegt nach Berechnungen im Bereich von 17.4° [148]. Die Bindungslänge Ir–C beträgt 2.28 \AA und der direkte Abstand zwischen N-Atom und Iridium-koordinierendem C-Atom wird auf ca. 2.74 \AA bestimmt (s. Abbildung 40 (a)) [148]. Im homoleptischen Komplex der neuartigen verbrückten

Heterofünfring-Systeme $\text{Ir}(\text{MNTZ})_3$ (**72**) liegen die berechneten Werte beim Abstand Ir–C von 2.37 Å und der koordinierenden C- und N-Atome von 2.84 Å (s. Abbildung 40 (b)). Der Torsionswinkel im Liganden in **72** beträgt 7° . Die kalkulierten Werte stimmen mit den Ergebnissen, die aus der Einkristallstruktur von **87** erhalten werden, annähernd überein (vgl. Kapitel 4.1.3, S. 99).

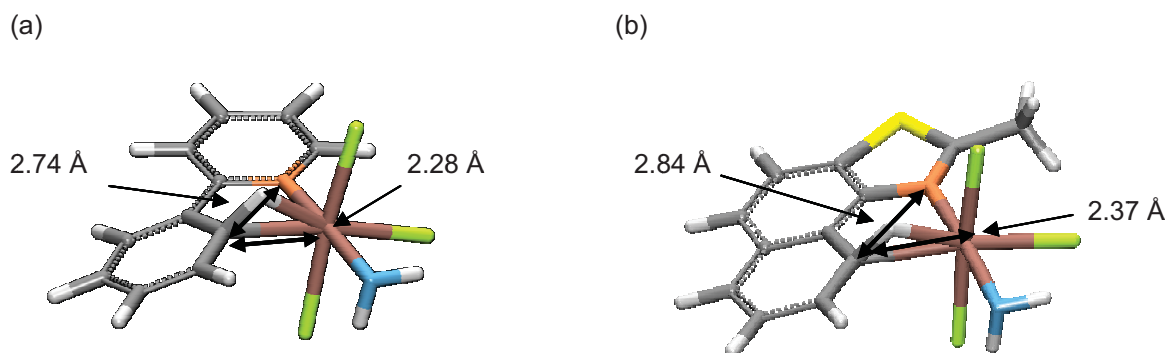


Abbildung 40 Graphische Darstellung des berechneten Übergangszustandes **(b)** (s. Schema 51) der Bildung von (a) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) und (b) $\text{Ir}(\text{MNTZ})_3$ (**72**) [148].

Demnach ist sowohl der Abstand Ir–C als auch der Abstand der Ir-koordinierenden N- und C-Atome in **72** größer als die Werte, die für **2** erhalten werden. Ein kompaktes Intermediat, wie es bei der Insertion eines ppy-Liganden an Iridium entsteht, begünstigt eine schnelle Reaktion. Die größeren Bindungsabstände im Heterofünfring-System weisen auf einen labileren Übergangszustand hin, bei dem die Reaktion nur langsam stattfindet.

Anhand des Torsionswinkels wird die Notwendigkeit der freien Drehbarkeit der Ir-koordinierenden aromatischen Ringe deutlich. Die Verminderung des Torsionswinkels von 17° in **2** um mehr als die Hälfte auf 7° in **72** belegt die aufgestellte These zu den Gründen der erschwerten Komplexbildung von **72** aufgrund der verbrückenden Etheno-Einheit.

Auf Grundlage des ermittelten Reaktionsprofils ist demnach die zusammenfassende Aussage zulässig, dass die Bildung des neuartigen Heterofünfring-Systems als Iridium(III)-Komplex **72** unter erschwerten Bedingungen verläuft. Ob die Erhöhung der aufzuwendenden Energie zur Bindungsbildung auf den Thiazolring selbst, oder auf die starre, planare Struktur des Ligandensystems zurückzuführen ist, kann basierend auf den Kalkulationen nicht beurteilt werden. Die ermittelten, für eine Komplexierung

aufzuwendenden Energien erklären jedoch die geringen Ausbeuten bei den Synthesen der verbrückten Heterofünfring-Komplexe.

5.2.3 Variation der Emission durch Substitution

Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus können durch die Einführung von Substituenten beeinflusst werden. Dies konnte bereits in Kapitel 5.1.3 (S. 155) an cyclovoltammetrischen Messungen am Beispiel substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe beobachtet werden. Zur Beurteilung des energetischen Abstands, der dem Elektronenübergang, der durch Absorptions- und Emissionsmessungen beobachtet wird, entspricht, müssen die energetischen Lagen der Grenzorbitale untersucht werden. Deren Niveau wird zum einen von der Geometrie des betrachteten Zustandes und zum anderen von der Spin-Ausrichtung der Elektronen zueinander beeinflusst. Unter Beachtung dieser Punkte ist eine Aussage der Elektronenübergänge zwischen S₀, S₁ und T₁ und somit eine Prognose der Absorptions- und Emissionseigenschaften möglich.

Die Einflüsse elektronenschiebender und elektronenziehender Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften der verbrückten, homoleptischen Heterofünfring-Komplexe werden aufgrund von Nitril- und Methoxy-Gruppen an verschiedenen Positionen am Liganden untersucht. Dazu werden im ersten Schritt auf der Basis von DFT-Rechnungen und dem Funktional BP86 die relativen energetischen Lagen von HOMO und LUMO in der S₀-Geometrie des unsubstituierten Komplexes **72** berechnet. Wichtig ist dabei vor allem die Lokalisierung der Orbitale im Molekül, die in Abbildung 41 anschaulich gezeigt ist. Tabelle 37 gibt die berechneten Werte der Energieniveaus an.

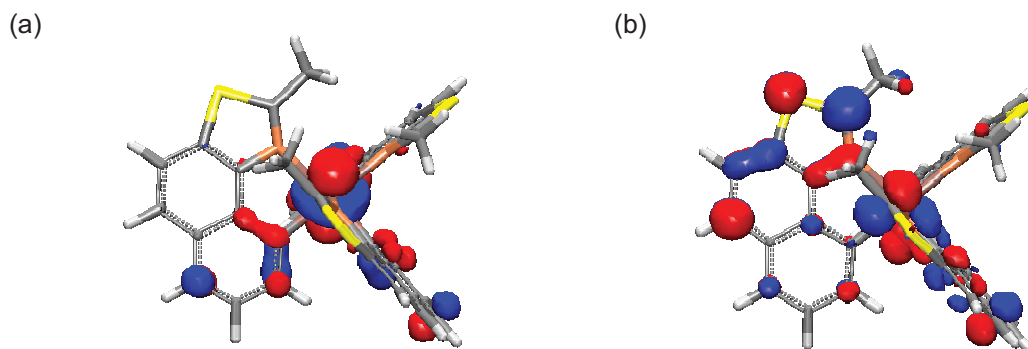


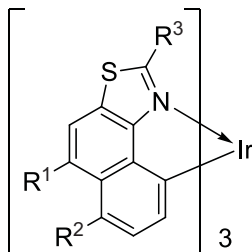
Abbildung 41 Schematische Darstellung zur berechneten Ausdehnung der Grenzorbitale von (a) HOMO und (b) LUMO von **72** [148].

In Abbildung 41 ist die Ausdehnung des HOMOs auf das Iridium und Teile des koordinierenden Phenylrings beschränkt und hat folglich einen erhöhten 5d-Metallorbitalcharakter. Das HOMO erstreckt sich zum einen auf dem Iridium-Atom selbst und zum anderen im Liganden auf dem Ir-koordinierenden C-Atom und dessen *ortho*-ständigen Nachbarn sowie auf dem zur Ir–C-Bindung *para*-ständigen C-Atom. Dagegen ist das LUMO hauptsächlich auf dem Thiazolring und der verbrückenden Ethenoeinheit des Liganden lokalisiert, so dass es größeren π^* -Ligandcharakter zeigt. Die Beeinflussung durch Substituenten ist demnach in hohem Maße von ihrer Substitutionsposition abhängig. Auf die sich ergebenden unterschiedlichen Auswirkungen in Bezug auf die Variation der Emissionswellenlänge wird später in diesem Kapitel eingegangen. Der hier für **72** beschriebene Charakter des HOMO als überwiegend 5d-Metall-zentriert und des LUMOs als überwiegend π^* -Ligand-zentriert wurde auch für **2** in vergleichbarer Form publiziert [20,60,146].

Die absolute energetische Lage des HOMOs von **72** wurde mit $E_{\text{HOMO}} = -4.45$ eV berechnet. In einem Abstand von $\Delta E_{\text{Gap}} = 2.26$ eV befindet sich das LUMO-Niveau bei $E_{\text{LUMO}} = -2.19$ eV (vgl. Tabelle 37, S. 179). Im Vergleich dazu wurden HOMO und LUMO von **2** mit $E_{\text{HOMO}} = -5.1$ eV und $E_{\text{LUMO}} = -2.6$ eV gemessen [161].

An Beispielen substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe konnte der Einfluss von Substituenten auf Emissionseigenschaften theoretisch und experimentell gezeigt werden [65,86,146]. Für Komplexe der neuartigen Heterofünfring-Systeme wurden im Vorfeld der Synthese ebenfalls Berechnungen zum Einfluss möglicher Substituenten am Beispiel der verbrückten, homoleptischen Ir(III)-Komplexe durchgeführt [148]. Tabelle 37 gibt eine Übersicht zu den Ergebnissen. Die Reihenfolge der Auflistung folgt dem Anstieg der berechneten Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$. Die angegebenen HOMO- und LUMO-Energieniveaus basieren auf der Geometrie des S₀-Zustandes. Dagegen liegt der Beschreibung der Triplett-Energie die „*unrestricted*“ KOHN-SHAM-Methode (UKS) zugrunde, die sich auf die veränderten, spin-abhängigen Eigenschaften der Elektronen im Triplett-Zustand bezieht [154,155].

Tabelle 37 HOMO- und LUMO-Energieniveaus neuartiger, substituierter und verbrückter Heterofünfring-Ir(III)-Komplexe **72**, **111** – **114** in *facialer* Konfiguration [148].



		111	72	112	113	114
R ¹		OCH ₃	H	H	CN	H
R ²		H	H	OCH ₃	H	H
R ³		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN
S₀-Geometrie (DFT)						
<i>E</i> _{HOMO}	in eV	-4.22	-4.45	-4.05	-5.15	-5.02
<i>E</i> _{LUMO}	in eV	-1.84	-2.19	-2.02	-3.19	-3.30
ΔE_{Gap}	in eV	2.38	2.26	2.03	1.96	1.72
T₁-Geometrie (UKS)						
<i>E</i> _{T1}	in eV	2.33	2.28	2.10	2.07	1.97
$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$	in nm	532	543	589	598	629

Der Bezug zur räumlichen Verteilung der Grenzorbitale HOMO und LUMO nach Abbildung 41 (S. 177) zeigt sich deutlich in der Abhängigkeit der Einflüsse des Substituenten von der Position. So destabilisiert die elektronenschiebende Methoxy-Gruppe in *para*-Position zum Ir-koordinierenden C-Atom – auf dem das HOMO z.T. lokalisiert ist – bei **112** das HOMO um $\Delta E = 0.40$ eV im Vergleich zu **72**, während das LUMO nur um $\Delta E = 0.17$ eV angehoben wird. Befindet sich die Substitution am verbrückenden mittleren Ring in **111**, der vorwiegend dem LUMO zugeordnet ist, wird entsprechend das LUMO um $\Delta E = 0.35$ eV destabilisiert und das HOMO erfährt eine Destabilisierung von $\Delta E = 0.23$ eV.

Eine größere Beeinflussung der Grenzorbitale wird bei elektronenziehenden Nitril-Gruppen in **113** und **114** beobachtet. Die Substitution wurde am mittleren Ring in 5-Position (\triangleq R¹) und am Heterofünfring in 2-Position (\triangleq R²) untersucht. Beide Positionen

sind LUMO-dominiert. In **113** wird das LUMO um $\Delta E = 1.00$ eV, in **114** sogar um bis zu $\Delta E = 1.11$ eV durch den -M-Effekt und die resultierende geringere Elektronendichte im Vergleich zu **72** stabilisiert. Das HOMO wird dagegen wesentlich schwächer abgesenkt: In **113** um $\Delta E = 0.70$ eV und in **114** nur um 0.57 eV. Die Folge der Nitril-Substitution in diesen Positionen ist somit ein bathochromer Shift der Emissionswellenlänge.

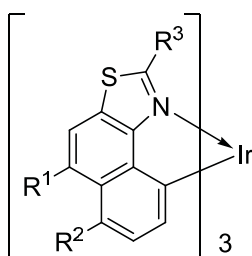
Die wichtigste Größe des Molecular Modellings ist im Fall von Triplett-Emittermaterialien der Elektronenübergang aus dem Triplett-Zustand, der der Emissionswellenlänge entspricht. Mit dem „*unrestricted*“ KOHN-SHAM Theorem (UKS) auf Basis der Dichtefunktionaltheorie kann die spin-abhängige Verteilung der Elektronen im T_1 -Zustand optimal beschrieben werden. So wird die Emission des Grundsystems **72** zu $\lambda_{\max}(\text{em}) = 543$ nm berechnet. Durch Einführung von Substituenten am unsubstituierten Komplex **72** kann die Emissionswellenlänge insgesamt innerhalb eines Bereichs von 105 nm variiert werden. Wie bereits bei der Diskussion der HOMO/LUMO-Verteilung erarbeitet verschieben Nitril-Substituenten die Emissionswellenlänge in den roten bis orange-roten Bereich. Diese im Vergleich zu **72** bathochrom verschobene Emission kommt durch die stärkere Stabilisierung des LUMOs im Verhältnis zum HOMO zustande. Anders verhalten sich die Methoxy-substituierten Komplexe **111** und **112**. Die Emissionswellenlänge von **112** wird bei $\lambda_{\max}(\text{em}) = 589$ nm angenommen, was einem bathochromen Shift von 46 nm entspricht. Durch die starke Destabilisierung des LUMOs in **111** infolge der Methoxy-Substitution am mittleren aromatischen Ring wird der angeregte Zustand und somit auch das T_1 -Niveau derart energetisch angehoben, dass ein hypsochromer Shift von 11 nm zu $\lambda_{\max}(\text{em}) = 532$ nm erwartet wird.

Zusammenfassend kann ein konsistentes Bild der Substituenten und deren Position in Relation zur Verschiebung der Energieniveaus von HOMO und LUMO und der angenommenen Emissionswellenlänge gezeichnet werden, das mit literaturbeschriebenen Berechnungen für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) übereinstimmt [146].

Für die Herstellung Organischer Leuchtdioden sind neben der Emissionswellenlänge die molekularen Größen Ionisierungspotential (IP) und Elektronenaffinität (EA) bedeutend, da sich mit ihrer Kenntnis der Schichtaufbau optimieren lassen kann. Ein effizienter Stromtransport und gute Wirkungsgrade sind die Folge. Allgemein beschreiben IP und EA die Fähigkeit eines Moleküls zur Oxidation bzw. Reduktion in der Gasphase (s. Tabelle 38). Demnach beschreibt die Ionisationsenergie, wieviel Energie aufgewendet

werden muss, um ein Elektron unter Bildung eines Radikalkations aus dem Molekül zu entfernen [145]. Die Elektronenaffinität wird dagegen als Energieaufwand betrachtet, bei dem ein Elektron unter Bildung eines Radikalanions vom Molekül aufgenommen wird [145].

Tabelle 38 Berechnete Ionisierungspotentiale E_{IP} , Elektronenaffinitäten E_{EA} und Dipolmomente μ der *facialen* Heterofünfring-Komplexe **111** – **114** und **72** (in der Gasphase sowie unter Verwendung des kalibrierten COSMO¹³-Modells) [148].



		111	72	112	113	114
R^1		OCH ₃	H	H	CN	H
R^2		H	H	OCH ₃	H	H
R^3		CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN
<i>E</i> (Gasphase)						
E_{IP}	in eV	5.69	6.04	5.48	6.68	6.55
E_{EA}	in eV	0.55	0.83	0.71	1.90	1.88
<i>E</i> (COSMO)						
E_{IP}	in eV	5.14	5.34	4.92	5.81	5.80
E_{EA}	in eV	1.58	1.82	1.75	2.66	2.92
Dipolmoment μ						
μ_{S0}	in D	6.33	5.46	2.23	10.45	3.55
μ_{T1}	in D	4.57	4.13	1.77	9.21	6.69

Die Ionisierungspotentiale der berechneten Komplexe **72** und **111** – **114** liegen in der Größenordnung von $E_{IP} = 5.5$ bis $E_{IP} = 6.7$ eV. Das IP von **72** wird auf 6.04 eV berechnet. Bei Komplexen **111** und **112** mit elektronenziehenden Substituenten verläuft eine

¹³ COSMO = „Conductor-like Screening Model“

Oxidation nur unter vergleichsweise höherem Energieaufwand, da durch den Substituenten dem System bereits Elektronendichte entzogen wird. Relativ zu **72** gesehen bilden Methoxy-substituierte Komplexe **111** und **112** dagegen bereitwilliger Radikalkationen.

Die Elektronenaffinität für **72** wird auf $E_{EA} = 0.83$ eV berechnet. Durch Substitution ergeben sich Elektronenaffinitäten für **111** – **114** von $E_{EA} = 0.6$ eV bis $E_{EA} = 1.9$ eV. Sehr hohe Werte werden für Nitril-substituierte Komplexe **113** und **114** berechnet.

Dipolmomente μ in Molekülen entstehen durch Elektronegativitätsdifferenzen der in der Verbindung enthaltenen Atome. Anhand von Symmetrieeigenschaften wie beispielsweise der Symmetrieachse kann eingeschätzt werden, wie groß die Polarität bzw. das Dipolmoment eines Moleküls sein kann [15]. Bei den berechneten Iridium(III)-Komplexen wird ausschließlich das *fac*-Isomer betrachtet, welches in einer C_3 -Symmetrie vorliegt. Demnach ist ein Kriterium für die Existenz eines Dipolmoments erfüllt. Mit Ausnahme von **114** ist der berechnete Grundzustand S_0 bei allen Komplexen polarer als der angeregte Zustand T_1 .

Der Trend des Dipolmoments μ steigt unabhängig vom betrachteten Zustand S_0 oder T_1 in der Reihe: 6-OCH₃ (in **112**) < H (in **72**) < 5-OCH₃ (in **111**) < 5-CN (in **113**) an. Die Größe des Dipolmoments μ kann demnach entscheidend durch die Art des Substituenten sowie dessen Position beeinflusst werden. Die Ausnahme im Verhalten der Dipolmomente bildet die Substitution am Thiazolring in **114**, bei dem der T_1 -Zustand ein größeres Dipolmoment aufweist ($\mu = 6.7$ D) als der S_0 -Zustand ($\mu = 3.6$ D). Dies wird mit der abweichenden Ladungsverteilung über das Molekül als Folge des elektronenziehenden Substituenten in 2-Position in **114** begründet.

Das Dipolmoment spielt insbesondere bei polaren Umgebungen eine Rolle, beispielsweise bei der Wahl der Matrixmaterialien in der Deviceherstellung oder bei der Bestimmung der Emissionswellenlänge aus einem Lösemittel. Die Beeinflussung durch polare Umgebungen und Lösemittelleffekte wird in der Berechnung der Ionisierungspotentiale E_{IP} und Elektronenaffinitäten E_{EA} mit dem COSMO-Modell [157,159] unter Einbeziehung der Dielektrizitätszahl ϵ des Mediums berücksichtigt. Der Vergleich der mit COSMO erhaltenen Werte für Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten lässt zum einen Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen Komplex und Lösemittelmolekülen zu und gibt zum anderen Hinweise auf die Polarisierbarkeit der Zustände [15].

Die mit COSMO berechneten Ionisierungspotentiale der Komplexe **72** und **111** – **114** liegen im Bereich von $E_{IP} = 4.9$ eV bis $E_{IP} = 5.8$ eV und damit um ca. 0.5 eV unterhalb der berechneten Ionisierungspotentiale der Gasphase. Dies wird mit der Stabilisierung des Grundzustandes infolge einer Polarisierung der Umgebung erklärt. Die Stabilisierung der Methoxy-substituierten Komplexe **111** und **112** durch eine polare Umgebung ist mit der Differenz $\Delta E(\text{COSMO} - \text{Gasphase}) = 0.5$ eV geringer als die Stabilisierung 5-Nitril-substituierter Komplexe **113** und **114** mit $\Delta E(\text{COSMO} - \text{Gasphase}) = 0.8$ eV. Die Differenz des unsubstituierten Komplexes liegt bei $\Delta E(\text{COSMO} - \text{Gasphase}) = 0.7$ eV. Demnach ist der Grundzustand beim 5-Nitril-substituierten Komplex **113** vergleichsweise stärker polarisierbar als beim 5-Methoxy-substituierten Komplex **111**.

Die mit COSMO berechneten Elektronenaffinitäten E_{EA} liegen im Bereich von 1.6 eV bis 2.9 eV. Aus der Berücksichtigung der Umgebungspolarisation ergibt sich ein Unterschied zu den Elektronenaffinitäten der Gasphase von durchschnittlich $\Delta E(\text{COSMO} - \text{Gasphase}) = 1.0$ eV. Abweichungen in Abhängigkeit des Substituenten treten mit Ausnahme von **111** nicht auf.

Zusammenfassend ist anhand der berechneten Werte der Grenzorbitalenergien E für HOMO und LUMO sowie der Zustände S_0 , S_1 und T_1 , der Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten sowie der Dipolmomente μ erkennbar, dass sich Grundzustand und angeregte Zustände in Abhängigkeit der Donor-/Akzeptoreigenschaften der Substituenten und deren Position unterschiedlich verhalten. Die Emissionseigenschaften der untersuchten Iridium(III)-Komplexe mit verbrückten Heterofünfring-Liganden, die als Emittermaterialien in OLEDs zum Einsatz kommen sollen, können demnach durch Substituenten in Abhängigkeit der Position im Liganden beeinflusst werden. Im nächsten Kapitel werden diese Prognosen anhand experimenteller Untersuchungen der heteroleptischen verbrückten Heterofünfring-Komplexe überprüft.

6 Optische Charakterisierung

Im vorangegangenen Kapitel zeigten Untersuchungen zu den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der synthetisierten Iridium(III)-Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, dass ihre elektronischen Eigenschaften durch zahlreiche Art und Weisen beeinflusst werden können. Hierzu zählen erstens die Einführung elektronenziehender und elektronenschiebender Substituenten in den farbgebenden Liganden, zweitens die Änderung von Sättigungsliganden im Komplex und drittens die direkte Änderungen des farbgebenden Liganden (vgl. Kapitel 2.5.3, S. 41).

Die nun aufkommende Frage nach den Auswirkungen der herausgearbeiteten Veränderungen im Molekül auf die optischen Eigenschaften wird in diesem Kapitel beantwortet. Insbesondere die Untersuchung der Emissionscharakteristik ist in Hinblick auf die Anwendung der Verbindungen als Emittermaterialien in OLEDs bedeutend.

Nach einem kurzen Überblick zu literaturbekannten Erkenntnissen der optischen Eigenschaften des Ir(ppy)₃ (**2**) werden zunächst Veränderungen der Absorptions- und Emissionsspektren substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe untersucht. Im Anschluss wird die Möglichkeit des sogenannten „Fine-Tunings“ des Emissionsspektrums durch Variation des Sättigungsliganden an substituierten heteroleptischen Ir(ppy)₂XY-Komplexen **51** – **56** beurteilt. Die Diskussion zur Übertragung der erhaltenen Kenntnisse auf die Materialklasse der Heterofünfringsysteme wird anschließend unter drei Aspekten geführt: Im ersten Schritt wird anhand der homoleptischen Komplexe die Auswirkung der Überbrückung auf das Emissionsverhalten beurteilt. Im zweiten Schritt werden anhand verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe die Einflüsse durch den Sättigungsliganden und im dritten Schritt die Einflüsse durch Substituenten an verbrückten Heterofünfring-Komplexen untersucht.

Die theoretischen Grundlagen von Absorptions- und Emissionsvorgängen wurden bereits in Kapitel 2 (S. 13ff) behandelt. In Kapitel 8.1.3 (S. 267) wird die verwendete Messtechnik ausführlich vorgestellt.

6.1 Substituierte Ir(ppy)₃-Komplexe

6.1.1 Aspekte der Literatur am Beispiel Ir(ppy)₃

Zahlreiche Arbeitsgruppen haben sich mit den Elektronenübergängen im Ir(ppy)₃ beschäftigt [63,65,146]. Im Folgenden sollen die Ergebnisse theoretischer und experimenteller Arbeiten kurz vorgestellt werden, die als Grundlage für die spätere Diskussion der erhaltenen spektroskopischen Messergebnisse dienen.

Theoretische Untersuchungen zu den elektronischen Zuständen im Ir(ppy)₃ (**2**) wurden u.a. von HAY et al. [145] und von LIU et al. [146] auf der Basis von DFT-Rechnungen publiziert. Die Elektronendichte des HOMO in **2** ist nach HAY zu 64 % auf dem Metall und nur zu 12 % auf dem ppy-Liganden konzentriert. Beim LUMO ist die Elektronendichte dagegen hauptsächlich auf dem ppy-Liganden lokalisiert. Neben dem homoleptischen Komplex **2** hat HAY auch den heteroleptischen Komplex Ir(ppy)₂(acac) (**104**) untersucht. Die Verteilung der Elektronendichte ist bei diesem Komplex mit derjenigen der homoleptischen Verbindung vergleichbar. Nach HAY können die Elektronenübergänge durch große Anteile sowohl der Liganden als auch des Metalls nicht als „reine“ MLCT- oder LLCT-Übergänge angesehen werden.

Für die Emission von **2** berechnet HAY [145] zwei Emissionsbanden bei 510 nm (bzw. 2.4 eV) und 455 nm (bzw. 2.7 eV). Die erste Bande wird einem MLCT-Übergang zugeordnet, der aus dem T₁-Zustand erfolgt. Die zweite Bande ist den Berechnungen zufolge auf Emission aus einem höherliegenden T₃-Zustand zurückzuführen. Anhand von zeitabhängigen Berechnungen (TD-DFT) sollte es sich bei dieser Emission auch um einen MLCT-Übergang handeln. Dem widersprechen experimentelle Ergebnisse, die den zweiten Übergang einem LLCT-Übergang ($\pi - \pi^*$) innerhalb der ppy-Liganden zuordnen. Die Erklärung für die Unstimmigkeit liefert die bereits erwähnte Aufhebung der „reinen“ Metall- oder Ligandeigenschaften der Orbitale.

Die Ergebnisse von LIU et al. [146] unterstreichen die Aussagen von HAY. Neben dem unsubstituierten Ir(ppy)₃ (**2**) haben LIU et al. Methoxy- und Nitrilsubstituierte Ir(ppy)₃-Komplexe berechnet, bei denen die Substituenten sich jeweils am Pyridylring befinden. Da die Elektronendichte des LUMOs insbesondere am Pyridylring lokalisiert ist, haben die Substituenten einen direkten Einfluss auf die Energie des LUMOs: Elektronenziehende Substituenten verringern die Elektronendichte, bewirken eine Stabilisierung des LUMOs und verkleinern so den HOMO/LUMO-Abstand. Dagegen erhöhen elektronenschiebende Substituenten die Elektronendichte des LUMOs. Eine Beeinflussung der Energielücke wird jedoch nicht beobachtet.

YERSIN et al. [19,20,37,64] haben sich ausführlich mit den grundlegenden Emissionseigenschaften von Organometallverbindungen beschäftigt. Anhand von Tieftemperaturmessungen haben sie die Energien der Konfigurationen des T₁-Zustands bestimmt. Diese Messungen und die erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

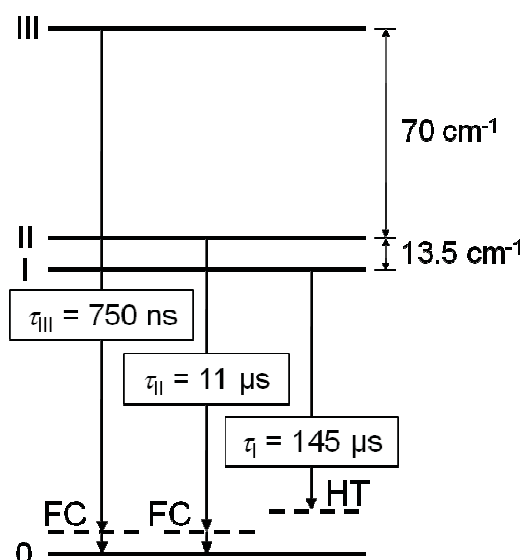


Abbildung 42 Energieniveaus der drei Triplett-Konfigurationen I, II und III mit den entsprechenden Abklingzeiten von Ir(ppy)₃ (**2**). FC und HT entsprechen FRANCK-CONDON- und HERZBERG-TELLER-Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands [20].

Die Aufspaltung des angeregten Zustands ist eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20). Es ergeben sich drei Triplett-Konfigurationen I, II und III

(Abbildung 42), die in zahlreiche Schwingungszustände weiter aufgespalten sind (vgl. Schema 3, S. 18).

Die Energiedifferenzen in **2** zwischen den einzelnen Triplettkonfigurationen können aus der Messung der Abklingzeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Die Energiedifferenz ΔE_{II-I} beträgt 13.5 cm^{-1} (bzw. $1.7 \times 10^{-3} \text{ eV}$), ΔE_{III-II} wurde zu 70 cm^{-1} (bzw. $8.7 \times 10^{-3} \text{ eV}$), bestimmt. Die Abklingzeiten unterscheiden sich um Größenordnungen: τ_I hat mit $145 \text{ }\mu\text{s}$ die längste Abklingzeit, gefolgt von τ_{II} mit $11 \text{ }\mu\text{s}$ und τ_{III} mit 750 ns . Eine lange Abklingzeit deutet auf einen weitgehend verbotenen Übergang hin. Diese Beobachtung von τ_I deckt sich mit der Regel von KASHA, nach der ein Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands T_I in den Schwingungsgrundzustand von S_0 nach der Symmetrieauswahlregel verboten ist (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20) [18].

Die nun aufkommende Frage ist, wie nun anhand dieser Übergänge die Emissionscharakteristik des Ir(ppy)_3 (**2**) erklärt werden kann. Die im Emissionsspektrum bei tiefen Temperaturen beobachteten Emissionsmaxima sind mit einer Energiedifferenz von 1100 cm^{-1} weiter voneinander entfernt als es dem Abstand der ermittelten Tripletttaufspaltung (83.5 cm^{-1}) entspricht. YERSIN et al. beschreiben die Erhöhung der Aufspaltung mit zwei verschiedenen Mechanismen, denen zum einen der HERZBERG-TELLER Effekt und zum anderen das FRANCK-CONDON-Prinzip zugrunde liegt (vgl. Kapitel 2.2.2, S. 18) [19,37,64].

Die Grundlage der Überlegungen bildet die KASHA-Regel (vgl. Kapitel 2.3.2, S. 25). Eine Erklärung für die Auflockerung des Verbots wurde von HERZBERG und TELLER entwickelt. Demnach finden Elektronen-Schwingungs-Kopplungen der Zustände statt, die durch die Bewegung der Kerne verursacht werden und eine Änderung der Symmetrie der Orbitale bewirken (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20). In der Folge werden Übergänge aus dem T_I erlaubt. Ist dagegen eine ausreichend große Anzahl elektronischer Übergänge von T_{II} und T_{III} erlaubt, dominieren die elektronischen Übergänge unter Einhaltung der Symmetrieauswahlregel von T_{II} und T_{III} nach S_0 mit den nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip auftretenden Schwingungsfeinaufspaltungen das Spektrum [20].

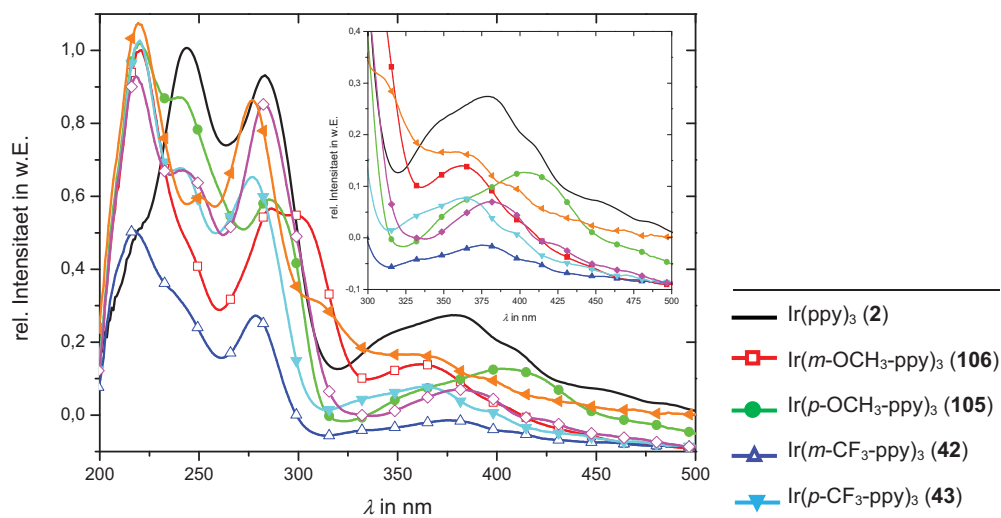
6.1.2 Absorptionseigenschaften substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe

Nach diesem kurzen Überblick zu den Beobachtungen des Triplett-Zustands am unsubstituierten Ir(ppy)₃ (**2**) werden im folgenden Kapitel die Absorptions- und Emissionseigenschaften substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe untersucht. Der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen wird mittels Absorptionsspektroskopie detektiert. Durch Betrachtung des gesamten Absorptionsspektrums lassen sich neben Aussagen zum HOMO/LUMO-Abstand auch Aussagen zur elektronischen Beschaffenheit des Grundzustands und zur Ausbildung von Charge-Transfer-Zuständen ableiten.

Die Absorptionsspektroskopie der substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** wurden zum einen in PMMA als inerte Matrix [162] mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ von 3.12 [163] und zum anderen in Dichlormethan als vergleichsweise polares Lösemittel mit $\epsilon = 8.93$ [163] durchgeführt. In Abbildung 43 sind die Absorptionsspektren gezeigt, Tabelle 39 gibt die entsprechenden Werte der Absorptionswellenlängen an.

In beiden Messverfahren werden intensive Absorptionsbanden bei $\lambda < 300$ nm beobachtet, die auf $^1\pi - \pi^*$ -Übergänge innerhalb der Liganden zurückzuführen sind [128]. Die Verschiebungen der Absorptionswellenlänge der $^1\pi - \pi^*$ -Übergänge infolge der Substitution werden in einem Bereich von lediglich 10 nm bis 20 nm detektiert. Im Folgenden wird das Absorptionsspektrum der Messung in PMMA-Matrix beschrieben. Die Werte der Spektren aus Dichlormethan entsprechen nahezu denen in PMMA-Matrix.

(a)



(b)

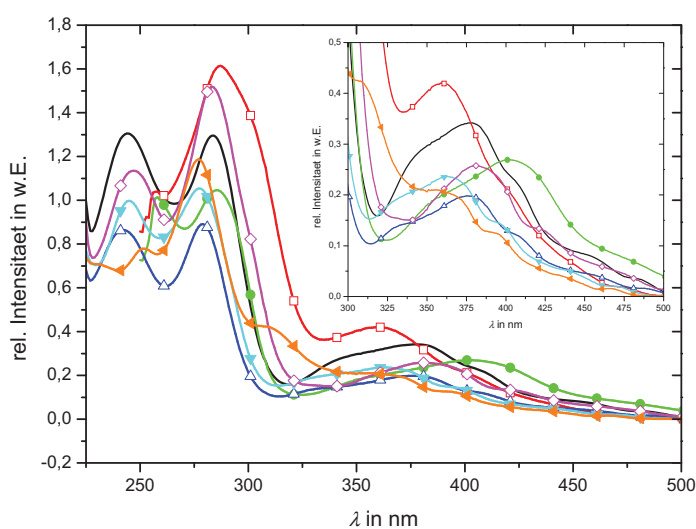
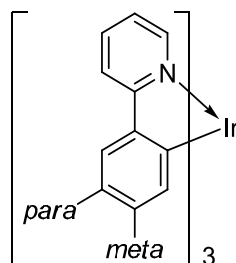


Abbildung 43 Absorptionsspektren substituierter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105**, **106** bei $T = 298 \text{ K}$ (vgl. Tabelle 39): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Neben den intensiven $^1\pi - \pi^*$ -Übergängen sind im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 450 nm schwache und sehr breite Absorptionsbanden erkennbar (s. Abbildung 43, Insets). Das deutlich erkennbare Maximum λ_{max} liegt in Abhängigkeit der Substituenten im Bereich von 362 nm bis 405 nm. Zusätzlich wird ein Wendepunkt beobachtet, der den Beginn des breit auslaufenden Teils des Absorptionsspektrums beschreibt. Dieser Wendepunkt wird als $\lambda_{\text{Schulter}}$ bezeichnet und ist auf die Überlagerung zweier Absorptionsbanden zurückzuführen.

Tabelle 39 Absorptionsmaxima λ substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105**, **106** bei $T = 298$ K in Matrix (2 % in PMMA) bzw. Lösung (CH₂Cl₂) (vgl. Abbildung 43).



		Methoxy		Trifluormethyl		Nitril		
		2	106	105	42	43	47	46
Art		–	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
in PMMA (2 %)								
$\lambda_{\text{Schulter}}$	in nm	> 404	> 401	> 448	> 402	> 394	> 419	> 388
λ_{max}	in nm	379	362	405	375	362	383	366
λ	in nm	283	299	286	279	277	283	277
λ	in nm	224	220	220	217	220	219	220
in CH ₂ Cl ₂								
$\lambda_{\text{Schulter}}$	in nm	> 407 ^[a]	> 395	> 450	> 405	> 394	> 420	> 392
λ_{max}	in nm	378 ^[a]	359	402	376	363	381	356
λ	in nm	284 ^[a]	288	286	279	277	283	277

[a] Entnommen aus [86].

Zuordnungen von Absorptionsbanden zu definierten MLCT-Übergängen werden in der Literatur durch eine Überlagerung spin-erlaubter und spin-verbotener Übergänge nur unter Vorbehalt gegeben und dienen in erster Linie als Orientierungshilfe [60,71,164,165]. So werden Übergänge aus dem Grundzustand in den spin-erlaubten ¹MLCT-Zustand in Bereichen von 350 nm bis 410 nm erwartet [38]. Spin-verbotene ³MLCT-Übergänge sind bei Übergängen im Bereich von 440 nm bis 490 nm detektierbar [59,166].

Auf die substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe bezogen wird für das als λ_{max} bezeichnete Maximum der Absorption ein spin-erlaubter ¹MLCT-Übergang vermutet [60]. Die breite Schulter deutet auf einen spin-verbotenen ³MLCT-Übergang hin, der durch starke Spin-

Bahn-Wechselwirkungen des Iridium-Metallatoms mit dem Liganden erlaubt und dadurch im Absorptionsspektrum mit geringerer Intensität sichtbar wird [60,62].

Nach dieser eher allgemein gehaltenen Einteilung stellt sich nun die Frage, inwieweit die Substituenten die Absorptionsmaxima beeinflussen. Beim unsubstituierten Komplex **2** wird λ_{\max} im Absorptionsspektrum in PMMA bei 379 nm beobachtet. Im Vergleich dazu sind λ_{\max} in **42** mit 375 nm und in **47** mit 383 nm durch die Substitution nur geringfügig verschoben. Verschiebungen zu kürzeren Wellenlängen λ_{\max} liegen bei **46** mit 366 nm sowie bei **106** und **43** mit 362 nm vor. Stark zu längeren Wellenlängen verschoben ist λ_{\max} von **105** mit 405 nm. Die Bathochromie von λ_{\max} entspricht der Reihe $m\text{-OCH}_3$ (in **106**) = $p\text{-CF}_3$ (in **43**) < $p\text{-CN}$ (in **46**) < $m\text{-CF}_3$ (in **42**) < H (in **2**) < $m\text{-CN}$ (in **47**) < $p\text{-OCH}_3$ (in **105**). Ein einheitlicher Trend bezüglich der Verschiebung von λ_{\max} in alleiniger Abhängigkeit der Substituenten ist darin nicht erkennbar.

Deshalb wird der Einfluss der Position überprüft. Beim Positionswechsel im Falle der Nitril-Substitution in **46** und **47** wird eine Differenz von 17 nm (bzw. 0.12 eV) und im Falle der Trifluormethyl-Substitution in **42** und **43** von 13 nm (bzw. 0.15 eV) beobachtet. Die Änderung der Position elektronenziehender Substituenten am Phenylring des Liganden hat demnach unabhängig vom mesomeren oder induktiven Effekt nur einen geringen Einfluss auf die Energiedifferenz des als $^1\text{MLCT}$ bezeichneten Übergangs. Bei der Methoxy-Substitution in **105** und **106** mit einer Differenz von 43 nm (bzw. 0.36 eV) ist die Veränderung durch den Positionswechsel von *meta* nach *para* dagegen mehr als doppelt so groß. Elektronenschiebende Gruppen mit positivem mesomeren Effekt am Phenylring beeinflussen demnach den $^1\text{MLCT}$ -Übergang besonders in der *para*-Position zum Irkoordinierenden C-Atom in hohem Maße.

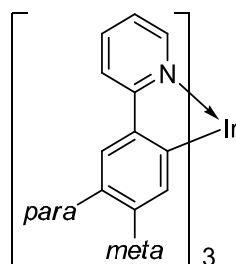
Das JABLONSKI-Diagramm (vgl. Kapitel 2.3.2, S. 25) stellt schematisch die Elektronenübergänge dar. Auf dieser Grundlage kann die längst wellige Bande des Absorptionsspektrums als energetisch geringster Übergang des Elektrons aus dem Grundzustand S_0 in den energetisch niedrigsten angeregten Zustand angesehen werden. Im Falle der Metallkomplexe entspricht dies der Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO-Niveau¹⁴). Die für diesen Schritt aufzuwendende Energie ist gleich der Differenz, die als ΔE_{Gap} ¹⁵) beschrieben wird [38]. Im Absorptionsspektrum entspricht dieser Differenz die Energie des

¹⁴ Streng genommen gibt es mehrere HOMO-Niveaus [145,146].

¹⁵ Die Bezeichnung ΔE_{Gap} entspricht dem energetischen Abstand des obersten besetzten Energieniveaus (HOMO) und des untersten unbesetzten Energieniveaus (LUMO) (vgl. Kapitel 5.1.3, S. 155).

MLCT-Übergangs, die der längst welligen Absorptionsbande $\lambda_{\text{Schulter}}$ zugeordnet wurde. Weitere Messmethoden um den Energieaufwand zu bestimmen, der bei der Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO aufgewendet werden muss, sind elektrochemische Messungen des Oxidationspotentials $E^0(\text{ox.}_1)$ (vgl. Kapitel 5.1.3, S. 155ff). Die Ergebnisse der Absorptionsmessung können demnach mit der bereits erarbeiteten Abhängigkeit der Redoxpotentiale von den Substituenten korreliert werden. Dazu sind in Tabelle 40 die gemessenen Energiedifferenzen aus Absorptionsmessungen ΔE_{opt} und elektrochemischen ΔE_{CV} Untersuchungen der substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe (vgl. Kapitel 5.1.3, S. 155) gegenübergestellt.

Tabelle 40 HOMO-LUMO-Energielücken (ΔE) substituierter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe erhalten aus Cyclovoltammetrie- und Absorptionsmessungen.



	2	Methoxy		Trifluormethyl		Nitril	
		106	105	42	43	47	46
Art	–	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$\Delta E_{\text{CV}}^{\text{[a]}}$ in eV	2.99	3.12	2.81	3.06	3.13	2.92	3.23
$\Delta E_{\text{opt}}^{\text{[b]}}$ in eV	3.05	3.14	2.76	3.06	3.15	2.95	3.16

[a] CV-Methode in CH_2Cl_2 (vgl. Tabelle 33, S. 157); [b] Berechnet aus $\lambda_{\text{Schulter}}$ der Absorptionsmessungen in CH_2Cl_2 (vgl. Tabelle 39, S. 191).

Der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO aus elektrochemischer Bestimmung mittels CV (ΔE_{CV}) und aus Absorptionsmessungen (ΔE_{opt}) korreliert für die untersuchten Komplexe gut (s. Abbildung 44). Die bereits in Kapitel 5.1.3 (S. 155) beobachtete Abhängigkeit des HOMO-Niveaus vom jeweiligen Substituenten und dessen Position im Liganden kann auch in der Verschiebung der $^3\text{MLCT}$ -Übergänge in den Absorptionsspektren wiedergefunden werden.

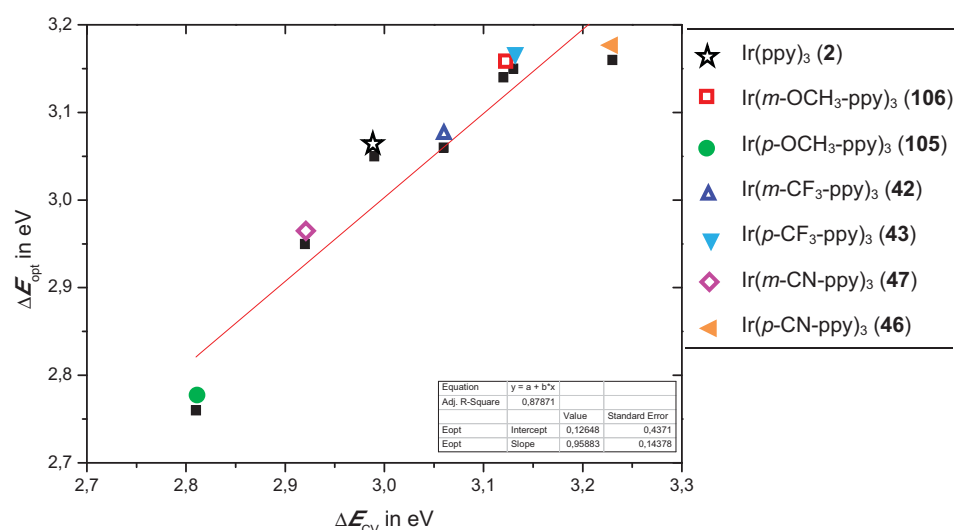


Abbildung 44 Auftragung von ΔE aus Cyclovoltammetrie- und Absorptionsmessungen der Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** nach Tabelle 40.

Zu bedenken ist, dass bei den als $^3\text{MLCT}$ beschriebenen Übergängen eine andere Abhängigkeit von der Funktionalisierung beobachtet wird als dies bei den als $^1\text{MLCT}$ beschriebenen Übergängen der Fall ist. Weiter vorn in diesem Kapitel konnte zum Verlauf von λ_{max} , der dem $^1\text{MLCT}$ -Übergang zugeordnet wurde, kein Trend herausgearbeitet werden. Dieser Beobachtung steht der Trend entgegen, der beim $^3\text{MLCT}$ -Übergang beobachtet wird (vgl. auch Kapitel 5.1.3, S. 155ff). Dies veranschaulicht, dass Triplett- und Singulett-Zustand durch Substitution in unterschiedlicher unterschiedlicher Weise beeinflusst werden.

Eine Aussage zum LUMO ist nach LI et al. [38] durch den Zusammenhang gestattet, dass die Multiplizität der längst welligen Absorption der Multiplizität des LUMOs entspricht. Da der Übergang von $\lambda_{\text{Schulter}}$ der substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe dem spin-verbotenen $^3\text{MLCT}$ -Übergang zugeordnet wird, ist der energetisch niedrigste angeregte Zustand (LUMO) mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Triplett-Energieniveau $^3\text{MLCT}$.

6.1.3 Emissionseigenschaften substituierter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe

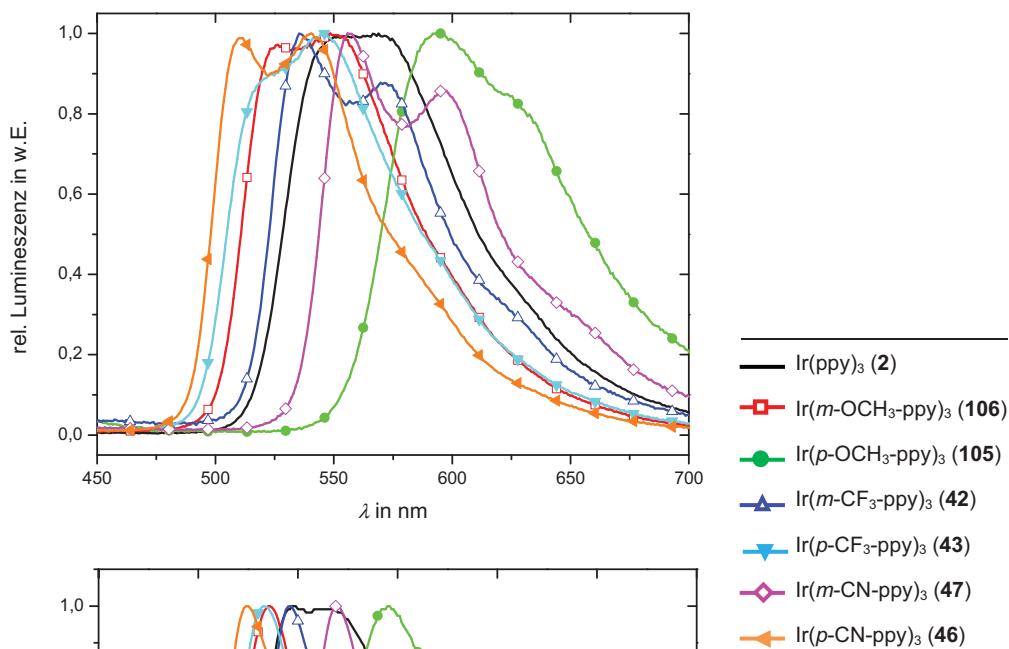
Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren wurden Abweichungen der maximalen Absorptionswellenlänge λ_{max} im Bereich $\Delta\lambda_{\text{max}} = 43$ nm und der Schulter im Absorptionsspektrum $\lambda_{\text{Schulter}}$ im Bereich von $\Delta\lambda_{\text{Schulter}} = 58$ nm beobachtet. Die Veränderung bei

$\lambda_{\text{Schulter}}$ wurde mit dem aus den Oxidationspotentialen ermittelten HOMO-Energieniveau erfolgreich korreliert. Im Zuge der Diskussion der Redoxpotentiale $E^0(\text{red.})$ konnte gezeigt werden, dass die energetische Lage des HOMOs durch Substituenten am Phenylring des Liganden in geringerem Maße beeinflusst wird als die energetische Lage des LUMO (vgl. Kapitel 5.1.3, S. 155ff). Folglich wird von den Emissionsspektren, deren längst wellige Emissionsbande λ_{max} den Übergängen aus dem LUMO entsprechen, eine stärkere Abhängigkeit von funktionellen Gruppen erwartet [60].

Untersuchungen der Emissionsspektren

Das Emissionsverhalten der substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** wird zum einen in einer PMMA-Matrix und zum anderen in Dichlormethanlösung untersucht (Abbildung 45, Tabelle 41).

(a)



(b)

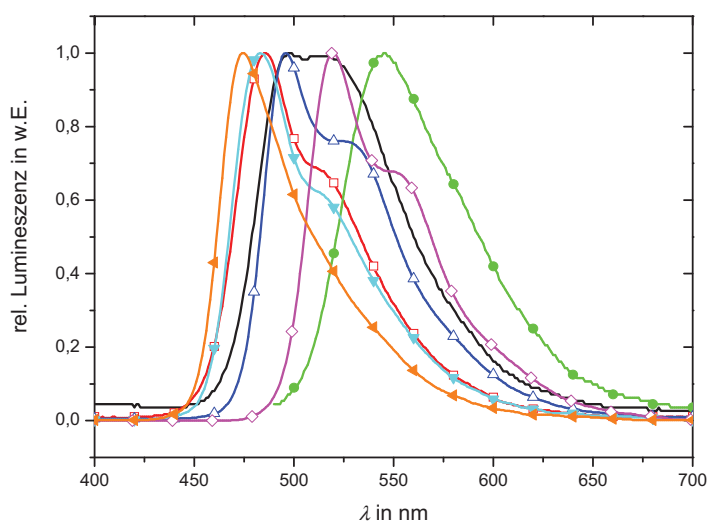
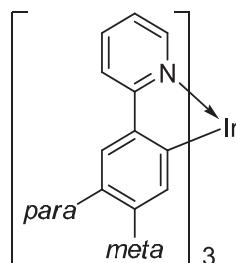


Abbildung 45 Normierte Emissionsspektren substituierter Ir(ppy)_3 -Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105**, **106** bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 41, S. 197): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Die in PMMA-Matrix gemessenen Emissionsspektren zeichnen sich durch das Vorhandensein von jeweils zwei Emissionsmaxima und einer zu größeren Wellenlängen hin weit auslaufenden Bande aus. Die Breite der Spektren wird mit einer Halbwertsbreite FWHM im Bereich von 80 nm beobachtet. Die längst welligen Emissionsmaxima, die als λ_{max} bezeichnet werden, liegen im Bereich von 540 nm bis 625 nm. Zwischen $\lambda = 511 - 595$ nm werden die zweiten Emissionsmaxima detektiert.

Tabelle 41 Emissionsmaxima λ , Halbwertsbreiten und CIE-Koordinaten substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105**, **106** in Matrix (2 % in PMMA) bzw. Lösung (CH₂Cl₂) (vgl. Abbildung 45, S. 196).



		Methoxy		Trifluormethyl		Nitril		
		2	106	105	42	43	47	46
Art		–	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
in PMMA (2 %)								
λ_{\max}	in nm	569	549	625	570	546	596	540
λ	in nm	554	526	595	535	524	556	511
FWHM	in nm	83	79	87	77	82	78	76
x_{CIE}		0.32	0.24	0.45	0.29	0.23	0.37	0.20
y_{CIE}		0.62	0.58	0.48	0.59	0.54	0.58	0.48
in CH ₂ Cl ₂								
λ_{\max}	in nm	512 ^[a]	513	546	528	512	550	474
λ	in nm	498 ^[a]	486	–	496	483	519	–
FWHM	in nm	81 ^[a]	64	72	68	61	64	49
Literaturwerte ^[b]								
λ	in nm	494	481	539	494	–	–	515 ^[c]

[a] Entnommen aus [86]; [b] [63]; [c] [88].

Zu längeren Wellenlängen breit auslaufende Emissionsspektren werden auf eine Überlagerung von Übergängen aus ³MLCT- und ³ $\pi - \pi^*$ -Zuständen zurückgeführt [59,164]. Danach ist eine Unterscheidung der Übergänge durch die Struktur des Emissionsspektrums möglich: Während die Emission aus dem ³MLCT-Zustand breit und verschwommen ist, zeigen Emissionsspektren aus ³ $\pi - \pi^*$ -Zuständen eine strukturierte Feinaufspaltung [59,164]. Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Emissionbanden der untersuchten,

substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe zu den entsprechenden elektronischen Übergängen ist jedoch aufgrund der Überlagerung der Emissionsbanden nicht möglich.

Im Folgenden soll der Frage nachgegangen werden, wie nun die Substituenten in den Liganden die Emissionsspektren der Komplexe beeinflussen. Im Emissionsspektrum des unsubstituierten Komplexes **2** in PMMA-Matrix werden Maxima bei 569 nm und 554 nm beobachtet. Im Vergleich dazu sind die Maxima der *m*-Nitril- und *p*-Methoxy-substituierten Komplexe **47** bzw. **105** um bis zu 56 nm (bzw. 0.20 eV) bathochrom verschoben. Bei *m*-Trifluormethyl-Substitution in **42** wird keine Verschiebung von λ_{\max} detektiert. Dagegen zeigen *m*-Methoxy- **106**, *p*-Trifluormethyl- **43** und insbesondere *p*-Nitril-Substitutionen **46** eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen von bis zu 29 nm (bzw. 12 eV). Zur Übertragung dieser Emissionsspektren auf das Farbempfinden des Betrachters sind die CIE-Koordinaten der Emissionsspektren der Messung in PMMA-Matrix in Abbildung 46 dargestellt.

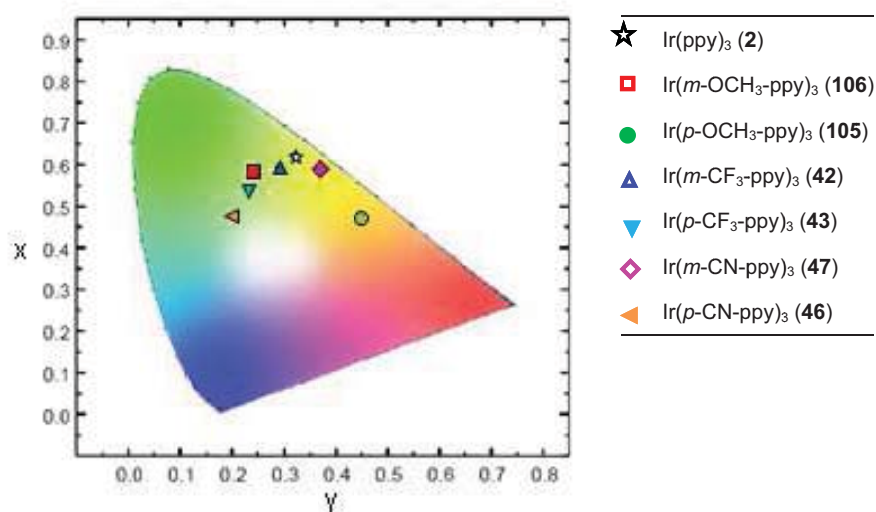


Abbildung 46 Einordnung der Emissionsfarbe substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** (vgl. Abbildung 45, Tabelle 41) ins CIE-Diagramm (2 % in PMMA).

Die vom Betrachter wahrgenommene Emissionsfarbe spannt in Abhängigkeit des Substituenten im CIE-Diagramm einen Bereich von orange über grün bis hin zu türkisblau auf. Diese Variation verdeutlicht die Möglichkeiten des „Farb-Tunings“ durch Einführung verschiedener Substituenten in den Phenylring des farbgebenden Liganden.

Die Farbänderung der Emissionsspektren basiert auf der Änderung des LUMO-Niveaus und energetisch höher liegender angeregter Zustände im Komplex. Im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **2** ($\lambda_{\max} = 569$ nm) ist besonders die Emission des *p*-Methoxy-substituierten Derivats **105** um 56 nm (bzw. 0.19 eV) bathochrom verschoben ($\lambda_{\max} = 625$ nm). GRUSHIN et al. [65,167] erklären dies mit der Destabilisierung des HOMOs infolge des starken +M-Effekts der Methoxy-Gruppe.

Die stärkste hypsochrome Farbverschiebung wird beim *p*-Nitril-substituierten Komplex **46** mit 29 nm (bzw. 0.12 eV) beobachtet. Dies wird mit dem ausgeprägten –M-Effekt der Nitril-Funktion erklärt, der bereits bei den elektrochemischen Messungen in **46** beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 5.1.3, S. 155ff). In Analogie zu GRUSHIN et al. [65] erfährt das HOMO durch die Verringerung der Elektronendichte im Phenyling eine Stabilisierung, die zu einer Aufweitung der Energielücke HOMO/LUMO und somit zu einer hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge führt [62,65,168,169].

Beide soeben untersuchten Emissionsspektren von **105** und **46** erfahren eine starke Verschiebung des Maximums λ_{\max} durch Substitution in der *para*-Position des Liganden. Bereits bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Elektronendichte des Iridium-koordinierenden Atoms (C-4) konnte die Veränderung der Elektronendichte beobachtet werden. Dies wurde mit den mesomeren Effekten dieser beiden Substituenten erklärt und anhand der Resonanzstrukturformeln veranschaulicht (vgl. Schema 50, S. 124).

Das Emissionsspektrum des *p*-Trifluormethyl-substituierten Komplexes **43** ist gegenüber **2** um 23 nm (bzw. 0.09 eV) verschoben. Diese geringere Verschiebung wird mit den induktiven Effekten der Trifluormethyl-Gruppe erklärt, die ebenfalls das HOMO stabilisieren und eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge hervorrufen, die aufgrund des alleinigen –I-Effekts im Gegensatz zu **46** mit einem –I- und –M-Effekt geringer ausfällt [62,65,168,169].

Die Substitution in *meta*-Position zum Iridium-koordinierenden C-Atom bewirkt eine Verschiebung der Emissionsmaxima der untersuchten Komplexe um 47 nm (bzw. 0.18 eV), wohingegen Substitutionen in *para*-Position das Emissionsspektrum um $\Delta\lambda_{\max} = 85$ nm (bzw. 0.31 eV) nahezu doppelt so stark beeinflussen. Diese Beobachtung entspricht wiederum den Erkenntnissen, die in Kapitel 4.2.2 (S. 118ff) zu der Elektronendichte des C-4-Atoms gemacht wurden und kann mit der Annahme erklärt werden, dass das HOMO der cyclometallierten Komplexe neben dem Metall vor allem auf

dem Phenytring lokalisiert ist. Ladungsverändernde Effekte mit direktem Einfluss auf die Ir-C-Bindung, wie dies beispielsweise bei Substituenten in *para*-Position der Fall ist, bewirken eine stärkere Änderung des HOMO-Energieniveaus, das durch π -Akzeptor-Substituenten stabilisiert und durch π -Donor-Substituenten destabilisiert wird [35]. Infolge der direkten Veränderung der Elektronendichte des koordinierenden C-Atoms durch *para*-ständige Substituenten ist demnach eine größere Beeinflussung der Emissionsspektren möglich als durch die *meta*-ständige Substitution.

Werden Substituenteneinflüsse auf die Elektronendichte und Einfluss der Substitutionsposition zusammen betrachtet, folgt die Zunahme des energetischen Abstands zwischen Grundzustand und den angeregten Zuständen der Reihe abnehmender Wellenlänge mit *p*-OCH₃ (in **105**) > *m*-CN (in **47**) > *m*-CF₃ (in **42**) = H (in **2**) > *m*-OCH₃ (in **106**) > *p*-CF₃ (in **43**) > *p*-CN (in **46**) als Folge der energetischen Stabilisierung des HOMOs.

Die bathochrome Verschiebung durch die *m*-Nitril-Substitution in **47** um $\Delta\lambda_{\max} = 56$ nm (bzw. 0.22 eV) im Vergleich zum *para*-substituierten Komplex **46** kann mit der Erklärung der Stabilisierung des HOMO durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Nitril-Substituenten dagegen nur unzureichend erklärt werden. Ebenso verhalten sich die *meta*- und *para*-Methoxy-substituierten Komplexe **106** und **105** in der Lage ihrer Emissionsmaxima entgegengesetzt. In Kapitel 5.1.3 (S. 155) wurde anhand der Redoxpotentiale in **47** eine Stabilisierung des HOMO-Niveaus festgestellt. Das LUMO-Niveau wurde bei *para*-Substitution kaum verändert. Dagegen wurde beobachtet, dass das LUMO-Niveau bei *meta*-ständiger Substitution mit elektronenziehenden Substituenten stabilisiert wird [35,62,65,168,169]. Dem entgegen wird bei *meta*-ständiger Substitution mit elektronenschiebenden Gruppen das LUMO-Niveau destabilisiert. Zusammen mit der Veränderung des HOMO-Niveaus zeigt dies den starken Positionseinfluss der Substituenten.

Aus den vorgestellten Untersuchungen wird deutlich, dass eine eindeutige Aussage zum Einfluss von Substituenten auf die Emissionscharakteristik ausschließlich auf der Basis mehrerer Messmethoden möglich ist.

Neben der Verschiebung der Emissionswellenlänge durch Substituenten ist in Abbildung 45 eine Veränderung der Form der Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Umgebung

(Matrix oder Lösung) zu erkennen. In den in Matrix aufgenommenen Spektren sind für alle Komplexe zwei Emissionsmaxima mit voneinander um ca. 20 % abweichenden Intensitäten erkennbar. Dagegen wird in Emissionsspektren aus Dichlormethan nur ein vergleichsweise schwach ausgeprägtes zweites Emissionsmaximum λ_{\max} sowie eine insgesamt schmalere Emissionsbande beobachtet. Zur Erklärung werden Erkenntnisse aus Kapitel 6.1.1 (S. 186) am Beispiel von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) herangezogen. Die detektierte langwellige, schwache Emission wird nach YERSIN et al. [19,20] auf eine vibronische Kopplung nach HERZBERG-TELLER zurückgeführt, wohingegen die kurzwelligen Emissionsmaxima anhand der FRANCK-CONDON-Aufspaltung erklärt werden. Die Veränderung der Emissionsspektren der substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe in Lösung deutet demnach auf eine verminderte vibronische Kopplung der angeregten Zustände im Vergleich zu den Verhältnissen in Matrix hin.

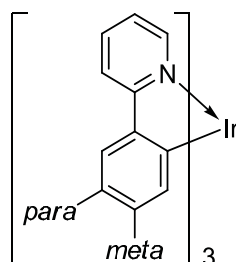
Zusätzlich zur Veränderung der Spektrenform wird eine Verschiebung der Emissionsmaxima durch Änderung der Art und der Polarität der Umgebung beobachtet. In PMMA erstreckt sich λ_{\max} von 625 nm bis 540 nm, in Dichlormethan wird λ_{\max} dagegen von 545 nm bis 474 nm gemessen. Die Reihenfolge maximaler Emission in Abhängigkeit der Substituenten wird nicht verändert. Anders als bei Absorptionsmessungen tritt demnach in den Emissionsspektren beim Wechsel von PMMA zu Dichlormethan eine hypsochrome Verschiebung auf, die vermutlich auf die steigende Umgebungspolarität zurückzuführen ist. Diese Beobachtungen könnten mit der Änderung des elektrischen Dipolmoments μ zwischen Grundzustand S_0 und angeregtem Zustand T_1 erklärt werden. Das berechnete Dipolmoment μ_{S_0} ist mit 5.7 D größer als das berechnete Dipolmoment μ_{T_1} mit 3.7 D [125,148]. Demnach wird der Grundzustand durch ein polareres Lösemittel stärker stabilisiert, während der Triplett-Zustand in seiner energetischen Lage nahezu unbeeinflusst bleibt. Die hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge bei Erhöhung der Polarität der Umgebung wird daher vermutlich durch die Stabilisierung des Grundzustandes hervorgerufen.

Quantenausbeuten Φ_{PL} und Abklingzeiten τ substituiertes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe

Im Folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluss der Substituent auf die Emissionsparameter Quantenausbeute Φ_{PL} , Abklingzeit τ und die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten k haben. Zu dieser Fragestellung konnten Φ_{PL} und τ der substituierten

Ir(ppy)₃-Komplexe anhand von Messungen in PMMA-Matrix bestimmt werden [162]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42 Quantenausbeuten Φ_{PL} , Abklingzeiten τ und Geschwindigkeitskonstanten k substituierter substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe **2**, **42**, **43**, **46**, **47**, **105** und **106** bei $T = 298 \text{ K}$ (2 % in PMMA).



R	Methoxy		Trifluormethyl		Nitril			
	2	106	105	42	43	47	46	
Art	–	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
Φ_{PL}	–	0.88	1.00	0.86	1.00	1.00	0.92	1.00
τ	in 10^{-6} s	1.4	1.8	2.2	1.6	1.5	2.0	1.4
$k_{\text{r}}^{[\text{a}]}$	in $10^5 \cdot \text{s}^{-1}$	6.3	5.5	3.9	6.4	6.6	4.5	7.1
$k_{\text{nr}}^{[\text{b}]}$	in $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	8.6	–	6.3	–	–	3.9	–

[a] $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{PL}}/\tau$ [38]; [b] $k_{\text{nr}} = (1-\Phi_{\text{PL}})/\tau$ [38].

Absolute Quantenausbeuten Φ_{PL} werden in der Größenordnung von 86 % bis 100 % in PMMA-Matrix detektiert.¹⁶⁾ Eine Abhängigkeit der Quantenausbeute Φ_{PL} vom Substituenten ist dabei nicht festzustellen.

Die Abklingzeit des unsubstituierten Komplexes in Matrix wird mit $1.4 \mu\text{s}$ gemessen. Mit Ausnahme von **46** sind die für die substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe erhaltenen Abklingzeiten um lediglich bis zu $0.8 \mu\text{s}$ in **105** länger. Die Werte für **2** stimmen mit Literaturwerten überein [59].

In Abhängigkeit der Substituenten variieren die Abklingzeiten nur in geringem Maße: Methoxy-Substituenten führen zu einer im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **2** längeren Abklingzeit, dagegen wird bei Komplexen **42** und **43** mit Trifluormethyl-Gruppen

¹⁶⁾ Die Messmethodik wird in Kapitel 8.1.3, S. 269 vorgestellt.

eine kürzere Abklingzeit gemessen. Im Falle der Nitril-Substituenten spielt wiederum die Position der Substitution eine Rolle: Im *para*-substituierten Komplex **46** wird eine um 30 % kürzere Abklingzeit im Vergleich zum *meta*-substituierten Komplex **47** detektiert.

Als Ursache veränderter Abklingzeiten können nach FINKENZELLER et al. [20] „Aufweichungen“ des Verbots von Übergängen angenommen werden. Dies korreliert mit der in Kapitel 2.4.2 (S. 31) beschriebenen Abhängigkeit der Abklingzeit vom Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung und der Ausprägung von MLCT-Übergängen. Detaillierte Aussagen zu den Veränderungen in Abhängigkeit der Substituenten können jedoch nicht getroffen werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_r der substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe liegen in der Größenordnung von $6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und stimmen mit Literaturwerten für Ir(ppy)₃ von $7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, gemessen in Matrix (1 % in Polystyrol), überein [170].

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung funktioneller Gruppen am Phenylring des farbgebenden Liganden das Emissionsspektrum der Komplexe beeinflusst werden kann. Dabei ist die resultierende Verschiebung sowohl von der Natur des Substituenten als auch von seiner Position im Phenyl-Ring abhängig. Insbesondere die Substitution in *para*-Position zur Ir-C-Bindung durch elektronenschiebende Methoxy- oder elektronenziehende Nitril-Gruppen verschiebt durch Stabilisierung/Destabilisierung insbesondere der HOMO-Energieniveaus die Emissionsbande um bis zu $\Delta\lambda = 85 \text{ nm}$ (bzw. 0.31 eV). Eine Veränderung der Emissionsbande durch die Position der Substituenten konnte auf deren Beeinflussung bezüglich der Verteilung der Grenzorbitale über den Komplex zurückgeführt werden. Die gemessenen Quantenausbeuten Φ_{PL} von bis zu 100 % und Abklingzeiten τ im Mikrosekunden-Bereich zeigen, dass die substituierten Ir(ppy)₃-Komplexe für den Einsatz in OLEDs sehr gut geeignet sind [171].

6.2 Substituierte heteroleptische Ir(ppy)₂XY-Komplexe

Nachdem die Auswirkungen verschiedener Substituenten auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften homoleptischer Ir(ppy)₃-Komplexe untersucht wurden, soll im Folgenden anhand der heteroleptischen Komplexe **51** – **53** die Auswirkung der Variation des dritten Liganden geprüft werden. Um gleichzeitig die Abhängigkeit der Änderung der Elektronenspektren von der Elektronendichte des farbgebenden Liganden zu erforschen, werden sowohl *p*-Nitril- als auch *p*-Methoxy-substituierte, heteroleptische Komplexe bearbeitet. Publierte Daten von LAMANSKY et al. [60] an heteroleptischen Komplexen mit den Sättigungsliganden acac und pic sprechen dem Sättigungsliganden nur einen geringen Einfluss auf das Emissionsspektrum zu. Dagegen konnten LI et al. [38] an einer Reihe von Bis(pyrazolyl)borat-gesättigten, heteroleptischen Ir(III)-Komplexen einen deutlichen Einfluss auf das Emissionsspektrum nachweisen.

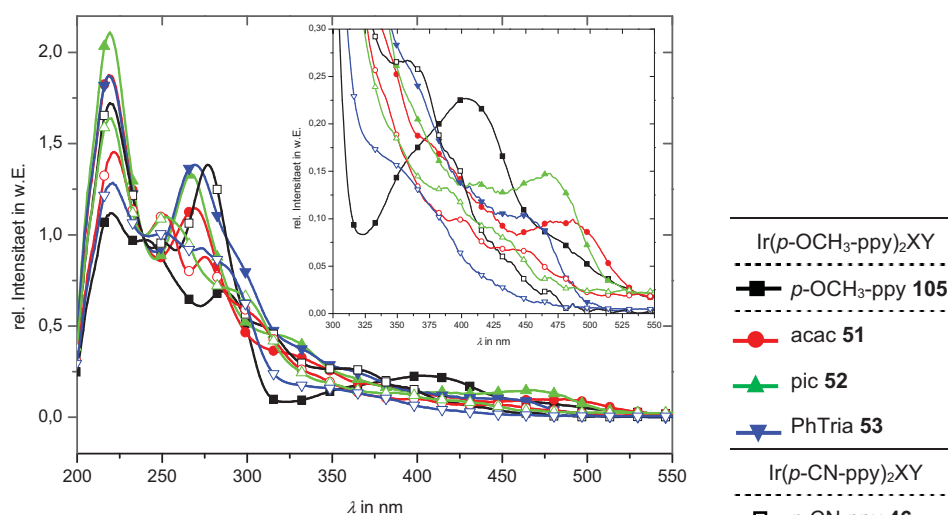
6.2.1 Absorptionseigenschaften substituierter heteroleptischer Ir(ppy)₂XY-Komplexe

Die Absorptionsspektren der heteroleptischen, substituierten Ir(ppy)₂XY-Komplexe wurden in PMMA-Matrix [162] und in Dichlormethan aufgenommen. Die resultierenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 47 gezeigt. Die Absorptionsmaxima der Spektren sind in Tabelle 43 aufgeführt.

Vergleichbar mit ihren homoleptischen Pendants **105** und **46** befinden sich die intensiven Übergänge der heteroleptischen Komplexe bei $\lambda < 300$ nm, die $^1\pi - \pi^*$ -Übergängen innerhalb der ppy-Liganden zugeordnet werden. Absorptionsbanden λ_{\max} mit geringerer Intensität werden in PMMA-Matrix bei *para*-Methoxy-substituierten Komplexen von 452 nm bis 479 nm gemessen. Dieser längst wellige Übergang wird spin-erlaubten $^1\text{MLCT}$ -Übergängen zugeordnet. Bei *para*-Nitril-substituierten Komplexen ist dieser längst wellige Übergang undeutlich im Bereich von 347 nm bis 400 nm erkennbar, da vermutlich eine Überlagerung mit den Absorptionsbanden der $^1\pi - \pi^*$ -Übergängen stattfindet. Eine auf bathochromer Seite stattfindende Überlagerung von $^3\text{MLCT}$ -Übergängen, vergleichbar $\lambda_{\text{Schulter}}$ in den homoleptischen Analoga **105** und **46**, kann bei

den heteroleptischen Komplexen nicht beobachtet werden. Dennoch ist eine Mischung von $^1\text{MLCT}$ - mit $^3\text{MLCT}$ -Übergängen aufgrund der vorhandenen Spin-Bahn-Kopplung in Ir-Komplexen nicht auszuschließen [60].

(a)



(b)

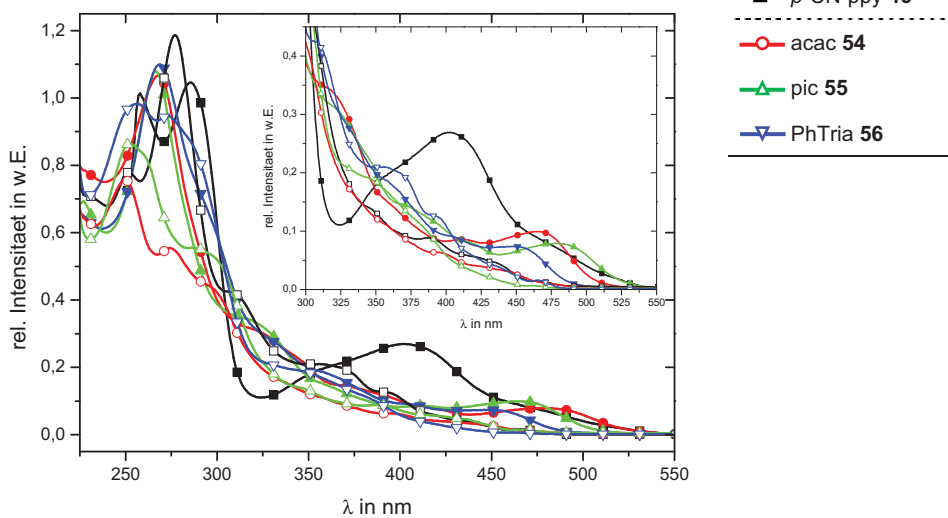
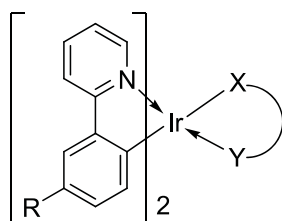


Abbildung 47 Absorptionsspektren *p*-Methoxy- (gefüllt) und *p*-Nitril-substituierter (offen) Ir(III)-Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden bei $T = 298\text{ K}$ (vgl. Tabelle 43, S. 206): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Tabelle 43 Absorptionsmaxima *p*-Methoxy- und *p*-Nitril-substituierter Ir(III)-Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden in Matrix (2 % in PMMA) und Lösung (CH₂Cl₂); vgl. Abbildung 47, S. 205).



R	Methoxy				Nitril				
	105	51	52	53	46	54	55	56	
XY	<i>p</i> -OCH ₃ -ppy	acac	pic	PhTria	<i>p</i> -CN-ppy	acac	pic	PhTria	
in PMMA (2 %)									
λ_{\max}	in nm	405	479	468	452	366	400 ^[a]	388 ^[a]	347 ^[a]
λ	in nm	286	269	267	269	277	275	253	–
λ	in nm	–	–	–	–	–	251	–	–
λ	in nm	220	219	219	219	220	222	219	220
in CH ₂ Cl ₂									
λ_{\max}	in nm	402	479	464	446	356	388	351	351
λ	in nm	286	268	266	269	277	274	286	273

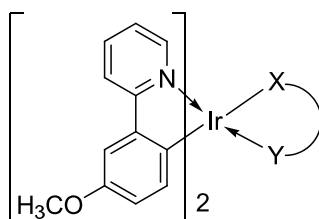
[a] Nur schwach ausgeprägt.

Die Verschiebung der Absorptionsmaxima λ_{\max} der *para*-Nitril-substituierten Komplexe durch die Variation der Sättigungsliganden folgt der Reihe abnehmender Wellenlänge λ_{\max} acac (in **53**) > pic (in **55**) > PhTria (in **56**). Der homoleptische Komplex **46** findet sich innerhalb dieser Reihe wieder. Diese Abfolge der Änderung von λ_{\max} wird auch für *para*-Methoxy-substituierte Komplexe beobachtet. Allerdings ist in diesem Fall das Absorptionsmaximum des homoleptischen Komplexes **105** stark hypsochrom verschoben. Abgesehen davon ist die Änderung der dominierenden MLCT-Absorptionen der heteroleptischen *para*-Methoxy-substituierten Komplexe untereinander mit maximal 27 nm (bzw. 0.15 eV) gering. Folglich sind die resultierenden Übergänge auf das Fragment (Ligand)₂Ir beschränkt [60]. Anders verhalten sich dagegen die *para*-Nitril-substituierten Komplexe, die mit maximal 53 nm (bzw. 0.47 eV) eine größere Beeinflussung von λ_{\max}

durch den Sättigungsliganden erfahren. Dabei muss jedoch die vergleichsweise schwache Intensität berücksichtigt werden, die vermutlich auf den –M-Effekt der Substituenten und der daraus folgenden Reduzierung der zur Ausbildung des MLCT-Übergangs benötigten Elektronendichte zurückzuführen ist.

Für die homoleptischen Komplexe in Kapitel 6.1.2 (S. 189) wurde die längst wellige Absorption λ_{\max} dem energetischen Abstand der HOMO-/LUMO-Energieniveaus ΔE_{Gap} aus Messungen der Redoxpotentiale mit der maximalen Absorptionswellenlänge λ_{\max} korreliert. Für die *para*-Methoxy-substituierten Komplexe wird dieser Vergleich anhand von Tabelle 44 und Abbildung 48 geführt [38].

Tabelle 44 HOMO-LUMO-Energielücken (ΔE) *p*-Methoxy-substituierter Ir(III)-Komplexe **51** – **53**, **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden, erhalten aus Cyclovoltammetrie- und Absorptionsmessungen (vgl. Abbildung 48, S. 208).



		105	51	52	53
XY		<i>p</i> -OCH ₃ -ppy	acac	pic	PhTria
$\Delta E_{\text{CV}}^{[a]}$	in eV	2.81	2.37	2.71	2.89
$\Delta E_{\text{opt}}^{[b]}$	in eV	2.76	2.59	2.67	2.78

[a] CV-Methode in CH₂Cl₂ (vgl. Tabelle 35, S. 165); [b] Messungen in CH₂Cl₂ auf Basis von λ_{\max} (vgl. Tabelle 43, S. 206).

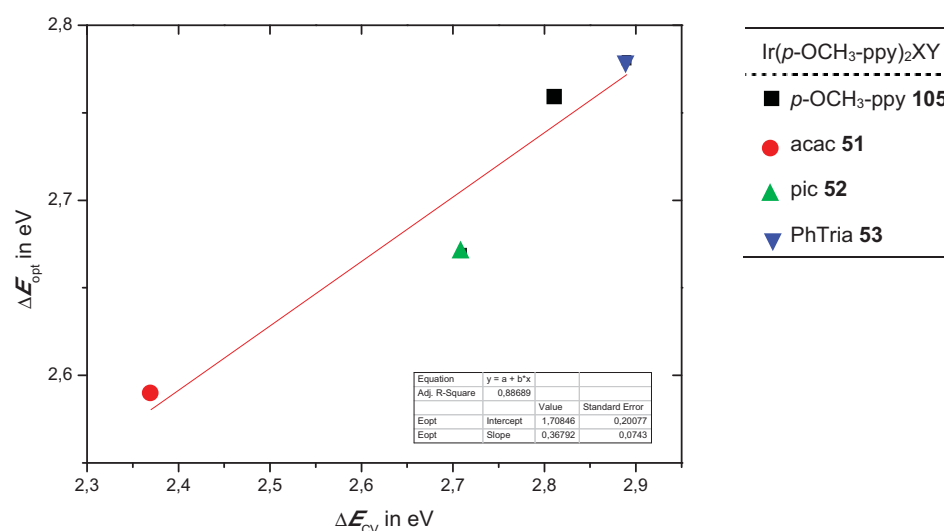


Abbildung 48 Auftragung von ΔE aus Cyclovoltammetrie- und Absorptionsmessungen der Komplexe **51** – **53** und **105** nach Tabelle 44.

Die Berechnung der optischen Energielücke ΔE_{opt} homoleptischer Komplexe basiert auf dem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{Schulter}}$. Im Falle heteroleptischer Komplexe ist diese Schulter im Absorptionsspektrum nicht vorhanden, so dass der Berechnung von ΔE_{opt} die maximale Absorptionswellenlänge λ_{max} zugrunde liegt, die einem $^1\text{MLCT}$ -Übergang mit eventueller Überlagerung durch $^3\text{MLCT}$ -Übergänge zugeordnet wurden. Der Trend steigenden Abstandes ΔE heteroleptischer Ir(III)-Komplexe wird dennoch sowohl durch elektrochemische Messungen und als auch durch Absorptionsmessungen in der Reihe acac (in **51**) < pic (in **52**) < *p*-OCH₃-ppy (in **105**) < PhTria (in **53**) wiedergegeben. Demnach wird die Energielücke ΔE bezüglich des LUMO-Niveaus durch Sättigungsliganden beeinflusst, während das HOMO-Niveau nur eine geringe Änderung erfährt. Dies wurde mit der unterschiedlichen Lokalisierung der Grenzorbitale auf dem Molekül erklärt: Während sich das HOMO hauptsächlich auf dem Metallzentrum und zum geringen Teil auf dem Phenylring erstreckt, ist das LUMO hauptsächlich auf dem Liganden lokalisiert (vgl. Kapitel 5.1.5, S. 163). Die Beeinflussung der energetischen Lage des LUMO-Niveaus ist daher durch elektronische Veränderungen der Sättigungsliganden am größten.

6.2.2 Emissionseigenschaften substituierter heteroleptischer Ir(ppy)₂XY-Komplexe

Die Beeinflussung der Energielücke ΔE_{Gap} durch verschiedene Sättigungsliganden wurde anhand der Absorptionsspektren mit ΔE_{opt} und der Redoxpotentiale ΔE_{CV} diskutiert. Die Übertragung dieser Beobachtungen auf das Emissionsverhalten der heteroleptischen Komplexe in Abhängigkeit der *para*-Methoxy- oder *para*-Nitril-Substitution ist Schwerpunkt dieses Kapitels.

Zur systematischen Untersuchung der heteroleptischen Komplexe bezüglich der drei Sättigungsliganden acac, pic und PhTria sind die normierten Emissionsspektren in Abbildung 49 gezeigt. In Tabelle 45 sind die Emissionsmaxima im Vergleich zu ihren homoleptischen Analoga aufgeführt.

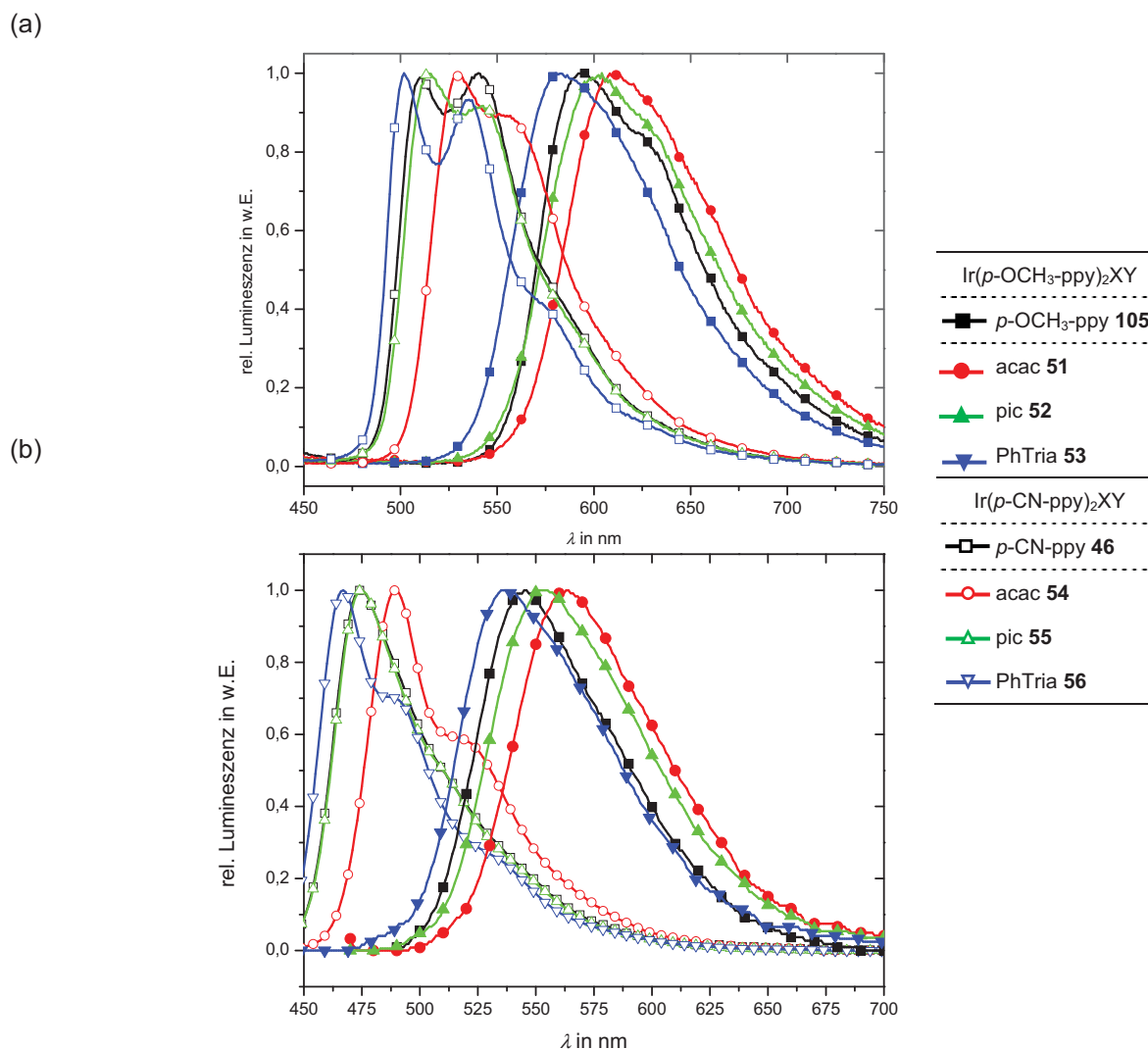
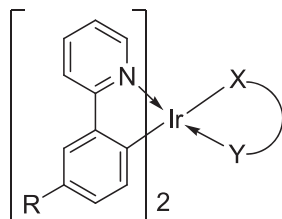


Abbildung 49 Emissionsspektren heteroleptischer *p*-Methoxy- (gefüllt) und *p*-Nitril-substituierter (offen) Ir(III)-Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 45, S. 211): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Auffällig ist die Zweiteilung der Emissionsfarbe der untersuchten heteroleptischen Komplexe (Abbildung 49). Die Emissionswellenlänge vom *para*-Methoxy-substituierten Komplexen in PMMA-Matrix liegt bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm innerhalb eines Bereichs von $\Delta\lambda_{\text{max}} = 28$ nm. Dem gegenüber liegt die Emissionswellenlänge von *para*-Nitril-substituierten Komplexen bei etwas $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm und variiert im Bereich um $\Delta\lambda_{\text{max}} = 17$ nm.

Tabelle 45 Emissionsmaximan λ , Halbwertsbreiten und CIE-Koordinaten *p*-Methoxy- und *p*-Nitril-substituierter heteroleptischer Ir(III)-Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden in Matrix (2 % in PMMA) bzw. Lösung (CH_2Cl_2) (vgl. Abbildung 49, S. 210).



R	Methoxy				Nitril				
	105	51	52	53	46	54	55	56	
XY	<i>p</i> -OCH ₃ -ppy	acac	pic	PhTria	<i>p</i> -CN-ppy	acac	pic	PhTria	
in PMMA (2 %)									
λ_{max}	in nm	594	611	602	583	540	553	542	536
λ	in nm	–	–	–	–	511	530	514	502
FWHM	in nm	88	92	94	89	76	73	72	67
x_{CIE}		0.45	0.51	0.48	0.43	0.20	0.24	0.20	0.18
y_{CIE}		0.48	0.47	0.50	0.55	0.48	0.59	0.49	0.41
in CH_2Cl_2									
λ_{max}	in nm	545	563	553	537	474	518	475	488
λ	in nm	–	–	–	–	–	489	–	467
FWHM	in nm	69	73	77	73	49	55	48	49

Neben der Verschiebung der Emissionswellenlänge wird zusätzlich ein Unterschied der Struktur der Emissionsspektren beobachtet: Nitril-substituierte Komplexe zeichnen sich durch zwei ausgeprägte Emissionsmaxima λ und λ_{max} aus, während bei Methoxy-substituierten Komplexen nur ein sehr breites Emissionsmaximum detektiert wird. Anhand der CIE-Koordinaten wird die Auswirkung dieser Besonderheit veranschaulicht (s. Abbildung 50).

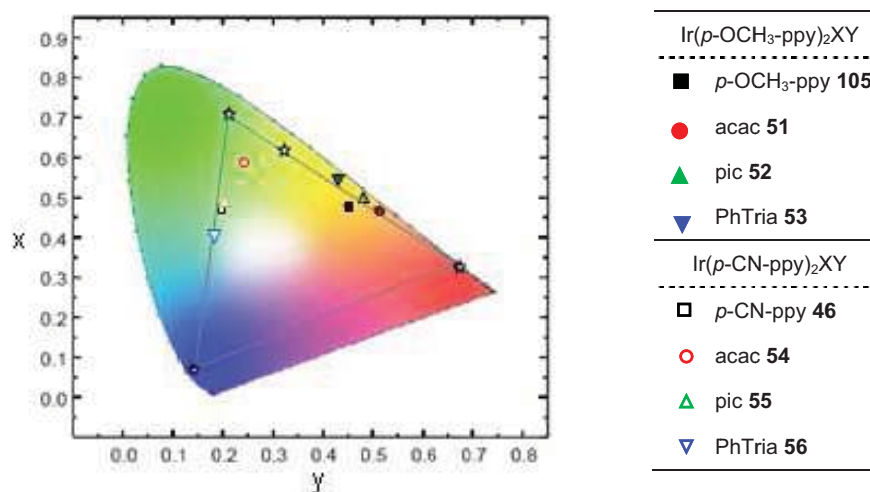


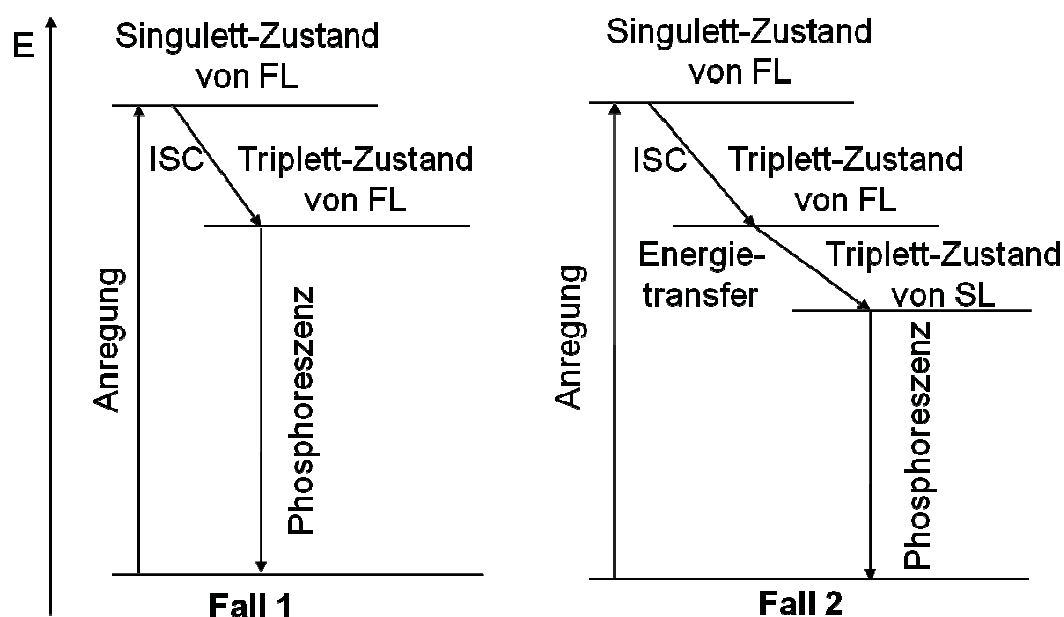
Abbildung 50 Einordnung der Emissionsfarbe heteroleptischer *p*-Methoxy- und *p*-Nitril-substituierter Ir(III)-Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden (vgl. Abbildung 49, Tabelle 45) ins CIE-Diagramm (2 % in PMMA), die Sterne kennzeichnen die Eckpunkte des NTSC-Standards und des Ir(ppy)₃ (**2**).

Die Emissionsmaxima liegen im türkisblauen Emissionsbereich eng beieinander. Der Einfluss des Sättigungsliganden auf die Farbe *para*-Nitril-substituierter Komplexe ist relativ gering. Dies wird durch die geringe Verschiebung von λ_{\max} unterstrichen. Dagegen wird bei den *para*-Methoxy-substituierten Komplexen eine größere Variation der Farbe und der Emissionsmaxima durch die Sättigungsliganden beobachtet.

Zur Interpretation der Verschiebung der Emissionsmaxima heteroleptischer Komplexe müssen nach YOU et al. [171] zwei Fälle unterschieden werden (s. Schema 53). In Abhängigkeit der energetischen Lage der Triplett-Zustände von farbgebendem Liganden und Sättigungsliganden wird die Emission aus dem jeweils tieferliegenden Triplett-Zustand beobachtet.

Die drei untersuchten Sättigungsliganden acac, pic und PhTria haben vermutlich ein im Vergleich zum farbgebenden Liganden höherliegendes Triplett-Niveau (Fall 1 in Schema 53), da sich sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsbanden in Abhängigkeit des farbgebenden Liganden untereinander und denen des jeweiligen homoleptischen Komplexes ähneln (vgl. Tabelle 43 und Tabelle 45). Dennoch wird auch die energetische Lage der Triplett-Zustände der farbgebenden Liganden in geringem Maße

durch die Anwesenheit von Sättigungsliganden in heteroleptischen Komplexen beeinflusst. Beispielsweise wird **56** infolge einer Stabilisierung des HOMO-Energieniveaus durch PhTria-Sättigungsliganden um bis zu 14 nm hypsochrom verschoben, wohingegen durch acac-Sättigungsliganden (beispielsweise in **51**) eine bathochrome Verschiebung um bis zu 18 nm beobachtet werden kann [172]. Pic-Sättigungsliganden (in **52** und **55**) verursachen einen geringen bathochromen Shift der Emissionswellenlänge.



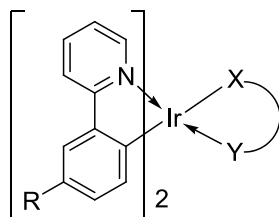
Schema 53 Schematische Darstellung möglicher photophysikalischer Prozesse in heteroleptischen Ir(III)-Komplexen, FL beschreibt den farbgebenden Liganden, SL entspricht dem Sättigungsliganden [171].

Vergleichbar mit dem veränderten Emissionsverhalten der homoleptischen Komplexe **46** und **105** wird bei den heteroleptischen Komplexen ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung um bis zu 67 nm (bzw. 0.32 eV) beim Übergang von PMMA-Matrix zu Dichlormethan als Lösemittel beobachtet. Vermutlich wird auch bei den heteroleptischen Komplexen der Grundzustand durch eine polarere Umgebung stabilisiert, in deren Folge sich der HOMO-LUMO-Abstand vergrößert und in einer hypsochromen Verschiebung der Emission resultiert [128].

Abklingzeiten τ und Quantenausbeuten Φ_{PL} substituierter heteroleptischer Ir(ppy)₂XY-Komplexe

Die Parameter der Emission wie Quantenausbeuten Φ_{PL} und Abklingzeiten τ sollen unter zwei Gesichtspunkten diskutiert werden. Die Auswirkungen verschiedener Sättigungsliganden auf der einen Seite und verschiedener farbgebender Liganden auf der anderen Seite auf die kinetischen Eigenschaften der Emission stehen im Mittelpunkt dieses Abschnitts. Zu deren Untersuchung konnten Quantenausbeuten Φ_{PL} und Abklingzeiten τ der substituierten heteroleptischen Komplexe aus PMMA-Matrix bei Raumtemperatur bestimmt werden (s. Tabelle 46) [162].

Tabelle 46 Quantenausbeuten Φ_{PL} , Abklingzeiten τ und Geschwindigkeitskonstanten k *p*-Methoxy- und *p*-Nitril-substituierter Ir(III)-Komplexe **46**, **51** – **56** und **105** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden bei $T = 298$ K in Matrix (2 % in PMMA) [162].



R	Methoxy				Nitril				
	105	51	52	53	46	54	55	56	
XY	<i>p</i> -OCH ₃ -ppy	acac	pic	PhTria	<i>p</i> -CN-ppy	acac	pic	PhTria	
$\Phi_{\text{PL}}^{[a]}$	–	0.86	0.71	0.74	0.97	1.00	1.00	0.98	0.99
$\tau^{[a]}$	in $10^{-6} \cdot \text{s}$	2.22	3.21	3.94	4.68	1.41	1.41	1.91	1.59 ^[d]
$\tau^{[a]}$	in $10^{-6} \cdot \text{s}$	–	–	–	–	–	–	–	2.91 ^[e]
$k_{\text{r}}^{[b]}$	in $10^5 \cdot \text{s}^{-1}$	3.87	2.21	1.88	2.07	7.09	7.09	5.13	6.23
$k_{\text{r}}^{[b]}$	in $10^5 \cdot \text{s}^{-1}$	–	–	–	–	–	–	–	3.40
$k_{\text{nr}}^{[c]}$	in $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	6.31	9.03	6.60	0.64	–	–	1.05	0.63
$k_{\text{nr}}^{[c]}$	in $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	–	–	–	–	–	–	–	0.34

[a] Im PMMA-Film (2 %) bei Raumtemperatur; [b] $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{PL}}/\tau$ [38]; [c] $k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{PL}})/\tau$ [38]; [d] 30 %; [e] 70 %.

Die Quantenausbeuten Φ_{PL} der heteroleptischen Komplexe sind mit Werten zwischen 71 % und 100 % auf einem hohen Niveau und entsprechen denen der homoleptischen Komplexe. Eine starke Beeinträchtigung der Effizienz infolge des Verlusts des dritten farbgebenden Liganden wird nicht beobachtet. Hervorzuheben ist die Abhängigkeit der Quantenausbeute Φ_{PL} von den Substituenten. *Para*-Methoxy-substituierte Komplexe zeigen um bis zu 29 % geringere Quantenausbeuten Φ_{PL} als die Nitril-substituierten Analoga mit 98 – 100 %. Ein Trend in Abhängigkeit des Sättigungsliganden ist dagegen nicht erkennbar.

Anders verhalten sich die Abklingzeiten. In der Reihe *homo* < *acac* < *pic* < *tria* verdoppeln sich die Abklingzeiten in Abhängigkeit des farbgebenden Liganden. Wie bereits für die substituierten homoleptischen Komplexe **105** und **46** beobachtet wurde, sind die Abklingzeiten *para*-Methoxy-substituierter Komplexe von 2.2 μs bis 4.7 μs doppelt so groß wie die Abklingzeiten *para*-Nitril-substituierter Komplexe von 1.4 μs bis 2.9 μs .

Zwei Abklingzeiten in **56** von 1.6 μs und 2.9 μs ergeben sich aus dem optimalen biexponentiellen Fit der Abklingkurve bei einer Emissionswellenlänge von 544 nm. Als Ursache kommt die im NMR-Spektrum nachgewiesene Verunreinigung durch den freien Triazol-Sättigungsliganden **18** in Frage. Dagegen spricht jedoch die vergleichsweise lange Abklingzeit im Bereich von μ -Sekunden, die eher auf Phosphoreszenz als Folge des eines Schweratomeffekts als auf Fluoreszenz zurückzuführen wäre [15]. Für weitere Erklärungsansätze können mehrere Fälle diskutiert werden [173]. Zum einen ist das Auftreten von Strukturisomeren denkbar, von denen bei heteroleptischen Komplexen vier verschiedene Konfigurationen möglich sind (vgl. Kapitel 2.5.3, S. 41). Eine Unterscheidung der Konfigurationsisomere im NMR-Spektrum ist nicht möglich. Daher kann keine Aussage zur Anzahl der tatsächlich vorliegenden Isomere getroffen werden [173]. Zum anderen wären zwei energetisch vergleichbare Triplettzustände denkbar, die unterschiedliche Lebensdauern besitzen [174]. ORSELLI et al. [172] halten in diesem Fall einen Ligand-Ligand Charge Transfer (LLCT) für möglich. Aber auch Aggregationsphänomene werden diskutiert. Da es sich im vorliegenden Fall **56** um einen heteroleptischen Komplex handelt, erscheint die Möglichkeit der Konfigurationsisomere am wahrscheinlichsten.

Die Geschwindigkeitskonstanten strahlender Prozesse k_r spiegeln den Zusammenhang zwischen Abklingzeiten und Quantenausbeuten wieder. Durchweg höhere Werte von k_r für *para*-Nitril-substituierte Komplexe im Vergleich zur *para*-Methoxy-Substitution können vermutlich in der größeren Flexibilität der Methoxy-Gruppe begründet sein. Bei der

Rotation der CH₃-O-Bindung kann Energie strahlungslos abgegeben werden und zu einer Verringerung der strahlenden Übergänge führt. Die beobachtete Reduzierung der Quantenausbeute bestätigt diese Argumentation. Zudem deuten die in *para*-Methoxy-substituierten Komplexen vergleichsweise höheren Abklingzeiten τ auf eine vermehrte Zahl verbotener Übergänge hin, die sich auch im Wert der Geschwindigkeitskonstanten widerspiegelt.

Neben der bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigten Beeinflussung des Emissionsspektrums durch elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten am Phenylring des farbgebenden Liganden konnte in diesem Kapitel die Möglichkeit des „Fine-Tunings“ der Emissionswellenlänge durch den Übergang von homo- zu heteroleptischen Komplexen gezeigt werden. Eine Beeinträchtigung der Parameter Abklingzeit τ und Quantenausbeute Φ_{PL} werden nicht beobachtet.

In der Einleitung (Kapitel 1.1, S. 9) wurden drei Möglichkeiten zur Beeinflussung des Emissionsspektrums genannt: Erstens die Einführung von Substituenten am farbgebenden Liganden, zweitens die Variation des Sättigungsliganden und drittens die Veränderung des farbgebenden Ligandensystems. Von diesen Punkten wurden die ersten beiden Punkte bereits erfolgreich am Beispiel des Ir(ppy)₃-Komplexes bearbeitet. Im folgenden Kapitel wird Punkt drei am Beispiel der neuartigen Heterofünfring-Komplexe untersucht.

6.3 Heterofünfring-Ir(III)-Komplexe

Änderungen des Absorptions- und Emissionsverhaltens heteroleptischer Ir(III)-Komplexe bei Austausch des farbgebenden Liganden werden anhand der neuartigen Heterofünfring-Komplexe untersucht. Dazu werden im ersten Schritt die Eigenschaften der homoleptischen Heterofünfring-Komplexe vorgestellt und der Einfluss der Überbrückung auf die Emissionscharakteristik herausgearbeitet. Im zweiten Schritt folgt durch den Übergang von homoleptischen zu heteroleptischen Komplexen die Beurteilung von Veränderungen im Emissionsspektrum unter dem Einfluss verschiedener Sättigungsliganden. Die Ergebnisse werden mit den Erkenntnissen aus Kapitel 6.2.2 (S. 209) verglichen. Der dritte und letzte Schritt behandelt die Möglichkeit der Beeinflussung des Emissionsverhaltens durch Substituenten am farbgebenden Heterofünfring-Ligandensystem.

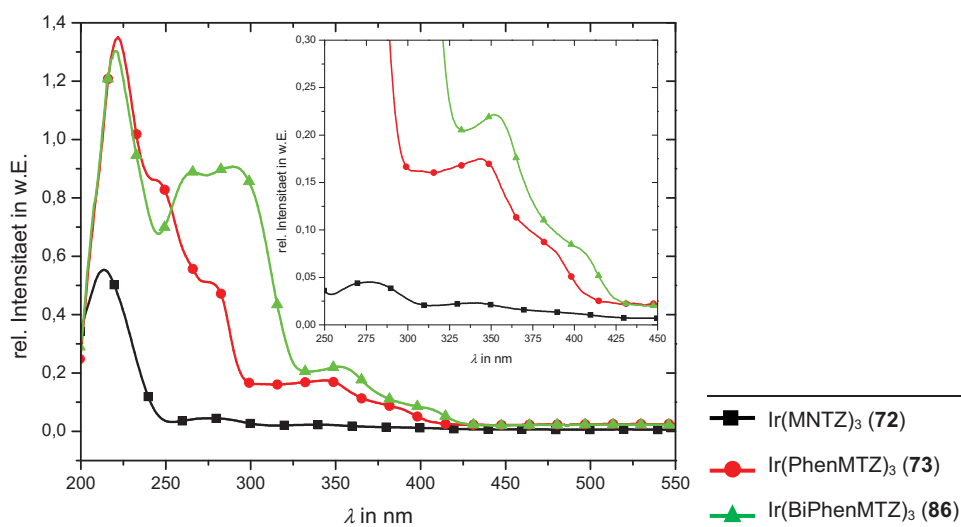
6.3.1 Homoleptische Heterofünfring-Komplexe

Anhand der homoleptischen Heterofünfring-Komplexe sollen zwei Fragestellungen geklärt werden. Zum einen werden die Veränderungen der Elektronenspektren, die durch die Etheno-Brücke in **72** hervorgerufen werden, im Vergleich zum unverbrückten Ligandensystem in **73** und **86** untersucht. Zum anderen ist der Vergleich mit dem literaturbekannten Ir(ppy)₃-Komplex **2** aufgrund der Verkleinerung vom Pyridyl- zum Thiazolyl-Ring interessant.

Absorptionseigenschaften homoleptischer Heterofünfring-Komplexe

Die Absorptionsspektren der homoleptischen, Heterofünfring-basierten Komplexe **72**, **73** und **86** sind in Abbildung 51 gezeigt. Die entsprechenden Absorptionsmaxima gibt Tabelle 47 an.

(a)



(b)

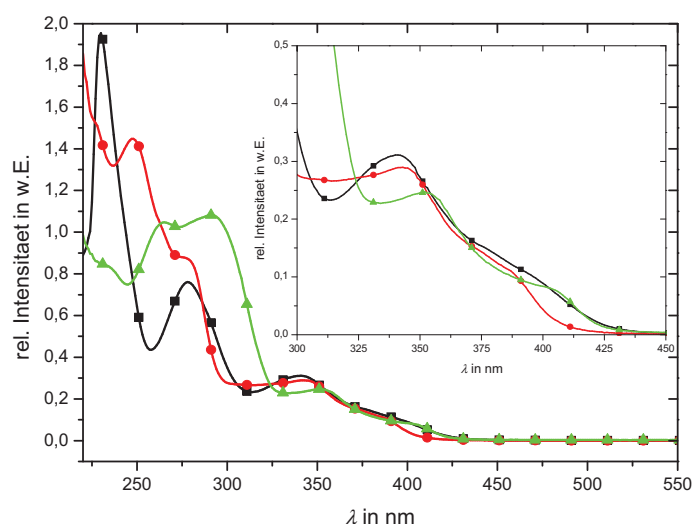
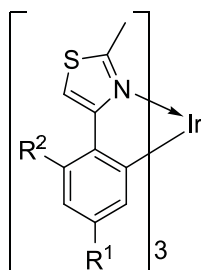


Abbildung 51 Absorptionsspektren verbrückter und unverbrückter homoleptischer Heterofünfring-Komplexe **72**, **73** und **86** bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 47, S. 219): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Die intensiven Absorptionsbanden der Spektren in PMMA-Matrix bei $\lambda = 213 - 291$ nm sind auf ${}^1\pi - \pi^*$ -Übergänge der Liganden zurückzuführen. Absorptionsübergänge bei $\lambda_{\text{max}} > 343$ nm werden dagegen in deutlich geringerer Intensität detektiert. Ihre Struktur ist zudem sehr breitbandig. Eine Schulter in der stark zu größeren Wellenlängen auslaufenden Banden ist als $\lambda_{\text{Schulter}}$ definiert und wird bei $\lambda_{\text{Schulter}} > 371$ nm beobachtet. Die Absorptionsbanden mit λ_{max} und $\lambda_{\text{Schulter}}$ werden MLCT-Übergängen zugeordnet. Eine zweifelsfreie Zuordnung in spin-erlaubte ${}^1\text{MLCT}$ - und spin-verbotene ${}^3\text{MLCT}$ -Übergänge ist nicht möglich [60,71]. Anzunehmen ist jedoch eine Überlagerung von ${}^1\text{MLCT}$ - und

³MLCT-Übergängen, bei denen der ¹MLCT-Übergang der Absorptionsbande mit λ_{\max} und der ³MLCT-Übergang der Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{Schulter}}$ entspricht.

Tabelle 47 Absorptionsmaxima homoleptischer HeterofünfringIr(III)-Komplexe **72**, **73** und **86** in Matrix (2 % in PMMA) und Lösung (CH₂Cl₂; vgl. Abbildung 51).



		72	73	86
		MNTZ	PhenMTZ	BiPhenMTZ
R ¹		H	H	Phenyl
R ²		cycl.	H	H

in PMMA (2 %)				

$\lambda_{\text{Schulter}}$	in nm	–	> 371	> 389
λ_{\max}	in nm	343	344	354
λ	in nm	276	277	291
λ	in nm	–	245	266
λ	in nm	213	222	220

in CH ₂ Cl ₂				

$\lambda_{\text{Schulter}}$	in nm	> 370	> 374	> 390
λ_{\max}	in nm	341	344	352
λ	in nm	278	277	292
λ	in nm	230	248	265

Die Einführung einer Phenyleinheit in **86** im Vergleich zu **73** verschiebt λ_{\max} bathochrom um 10 nm. Der Beginn der Schulter der Absorptionsbande $\lambda_{\text{Schulter}}$ wird um 18 nm bathochrom verschoben. Diese Beobachtungen können in Relation gesetzt werden zur Vergrößerung des π -Systems, der zu einer Annäherung der HOMO-LUMO-Niveaus und dadurch zu einer Abnahme der Anregungsenergie führt. Dagegen zeigt der Wegfall der

Etheno-Brücke in **73** im Vergleich zu **72** überraschenderweise keine Änderung der Absorptionsmaxima λ_{\max} [71].

Im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) (vgl. Tabelle 39, S. 191) ist die Absorption bei **73** hypsochrom verschoben. Zur Erklärung werden zunächst die mittels Cyclovoltammetrie gemessenen HOMO-Niveaus verglichen. Das HOMO von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) liegt bei -5.06 eV, für das HOMO von $\text{Ir}(\text{PhenMTZ})_3$ (**73**) wird ein nahezu gleicher Wert von -5.04 eV detektiert. Die beobachtete hypsochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum wäre demzufolge auf eine Destabilisierung des LUMO-Niveaus zurückzuführen. Das LUMO-Niveau von **73** konnte mittels Cyclovoltammetrie im zur Verfügung stehenden Arbeitsbereich nicht bestimmt werden, so dass die aufgestellte Vermutung der Destabilisierung des LUMO-Niveaus nicht bestätigt werden kann (vgl. Kapitel 5.1.4, S. 161).

Eine Korrelation von Absorptionsmessungen ΔE_{opt} mit dem HOMO/LUMO-Abstand aus elektrochemischen Cyclovoltammetrie-Messungen ΔE_{CV} , wie dies an den Beispielen der $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Derivate gezeigt wurde, kann aufgrund des fehlenden Reduktionssignals $E^0(\text{red.1})$ der Heterofünfring-Komplexe nicht vorgenommen werden [143].

Emissionseigenschaften homoleptischer Heterofünfring-Komplexe

Einflüsse von Substituenten auf Emissionsspektren homoleptischer $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Derivate wurden bereits in Kapitel 6.1 (S. 186) diskutiert. Bei den vorliegenden Heterofünfring-Komplexen **72**, **73** und **86** ist zum einen die Veränderung der Emissionscharakteristika, insbesondere der Quantenausbeute Φ_{PL} durch die Einführung der Ethenobrücke von **73** nach **72** und zum anderen die Änderung des Emissionsspektrums durch Einführung eines Phenyl-Rings interessant. Abbildung 52 und Tabelle 48 zeigen Emissionsspektren der homoleptischen Komplexe in PMMA-Matrix [162].

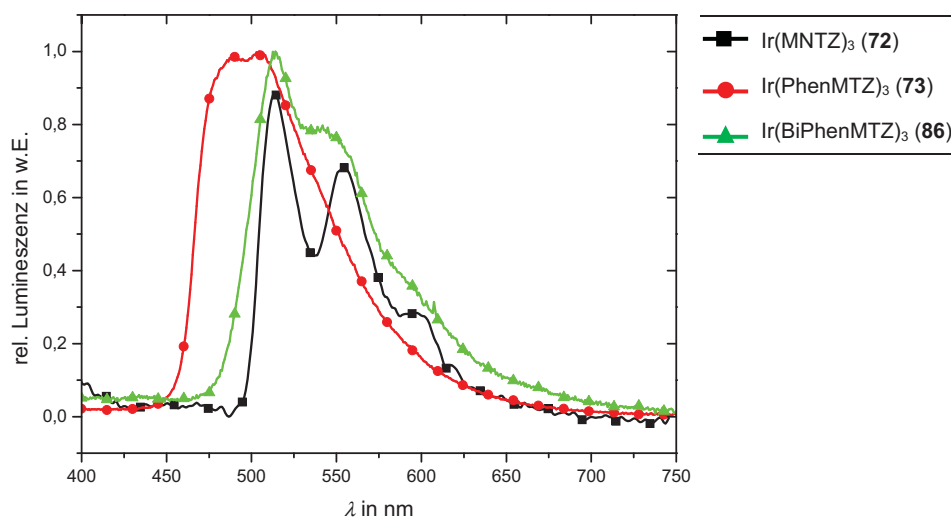
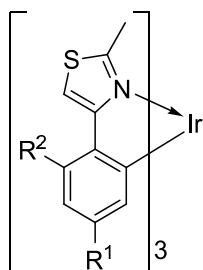


Abbildung 52 Normierte Emissionsspektren homoleptischer Heterofünfring-Komplexe **72** ($T = 77$ K, 0,5 % in PMMA) sowie **73** und **86** ($T = 298$ K, 2 % in PMMA) (vgl. Tabelle 48, S. 222).

In PMMA-Matrix emittieren die homoleptischen Heterofünfring-Komplexe **72**, **73** und **86** im grüngelben bzw. grünblauen Bereich (s. Abbildung 53). Die Emissionsmaxima des verbrückten Komplexes **72** werden bei $\lambda = 514$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 555$ nm detektiert. Die Auflösung der dritten Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 595$ nm ist nur bei tiefer Temperatur möglich, da mit sinkender Temperatur der Beitrag von Schwingungsübergängen reduziert und die Überlagerung der Emissionsbanden minimiert wird. In der Folge werden Emissionsbanden, die bei Raumtemperatur überlagert wären, separat messbar.

Tabelle 48 Emissionsmaxima λ , Halbwertsbreiten und CIE-Koordinaten homoleptischer Heterofünfring-Ir(III)-Komplexe **72**, **73** und **86** in Matrix (0.5 und 2 % in PMMA sowie bei T = 77 K bzw. 298 K) und Lösung (CH₂Cl₂) (vgl. Abbildung 52, S. 221).



	72	73	86
	MNTZ	PhenMTZ	BiPhenMTZ
R ¹	H	H	Phenyl
R ²	cycl.	H	H
<i>w</i>	%	0.5	2
T	in K	77	295
$\lambda_{\max}(\text{TT})$	in nm	595	–
λ_{\max}	in nm	555	505
λ	in nm	514	488
FWHM	in nm	67	85
x _{CIE}		0.34	0.23
y _{CIE}		0.58	0.47

Für **73** wird λ_{\max} bei 505 nm gemessen. Dem gegenüber ist das Emissionsmaximum des verbrückten Komplexes **72** um 50 nm bathochrom verschoben. In elektrochemischen DPV-Messungen (vgl. Kapitel 5.1.4, S. 161) wurde gezeigt, dass die energetische Lage des HOMO-Niveaus von **72** geringfügig erhöht ist im Vergleich zu **73**. Die weitere Verringerung des energetischen Abstands, der im Emissionsspektrum beobachtet wird, ist auf die als Vergrößerung des π -Systems anzusehende anellierende Etheno-Brücke in **72** und die daraus resultierende zusätzliche Stabilisierung des LUMO-Niveaus zurückzuführen [59].

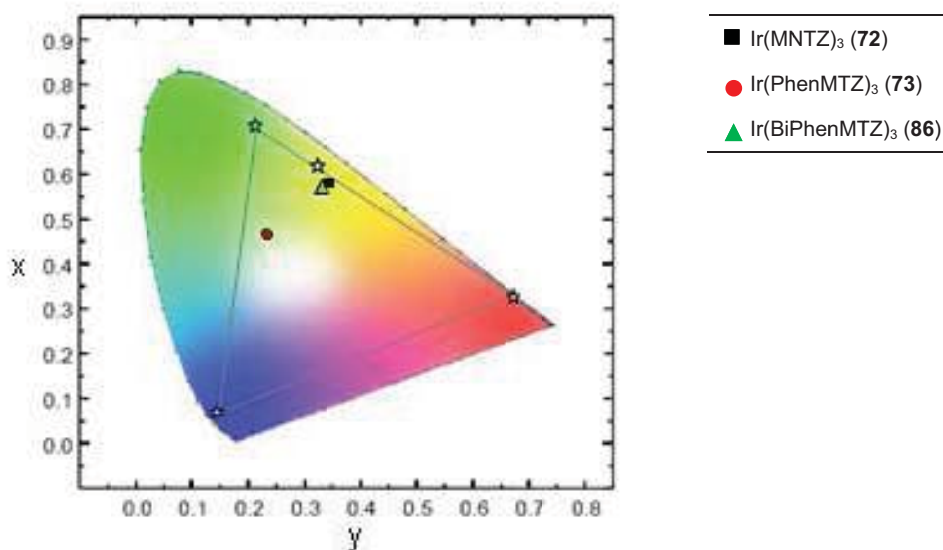


Abbildung 53 Einordnung der Emissionsfarbe homoleptischer Heterofünfring-Komplexe **72**, **73** und **86** (vgl. Tabelle 48, S. 222) ins CIE-Diagramm (2 % in PMMA); die Sterne kennzeichnen die Eckpunkte des NTSC-Standards und des Ir(ppy)₃ (**2**).

Das Emissionsmaximum λ_{\max} in **86** wird bei 543 nm, das intensive Maximum bei $\lambda = 514$ nm detektiert. Dies entspricht einer bathochromen Verschiebung durch den Einfluss der Phenylgruppe in *meta*-Position zum Ir-koordinierenden C-Atom. Erklärt wird diese Beobachtung mit der Erhöhung des Anteils der π -Elektronen im Liganden, wodurch der HOMO/LUMO-Abstand verringert wird [41].

Unter veränderten Messbedingungen werden Abweichungen der Emissionsspektren beobachtet. Daher wurden für die unverbrückten Komplexe **73** und **86** zusätzliche Emissionsmessungen in DMSO bei erhöhter Umgebungspolarität ($\epsilon_{\text{DMSO}} = 47$ [163]) durchgeführt. Zum Vergleich sind in Abbildung 54 die Emissionsspektren von (a) **73** und (b) **86** sowohl in PMMA-Matrix als auch in Dichlormethan- und DMSO-Lösung dargestellt (s. Tabelle 49).

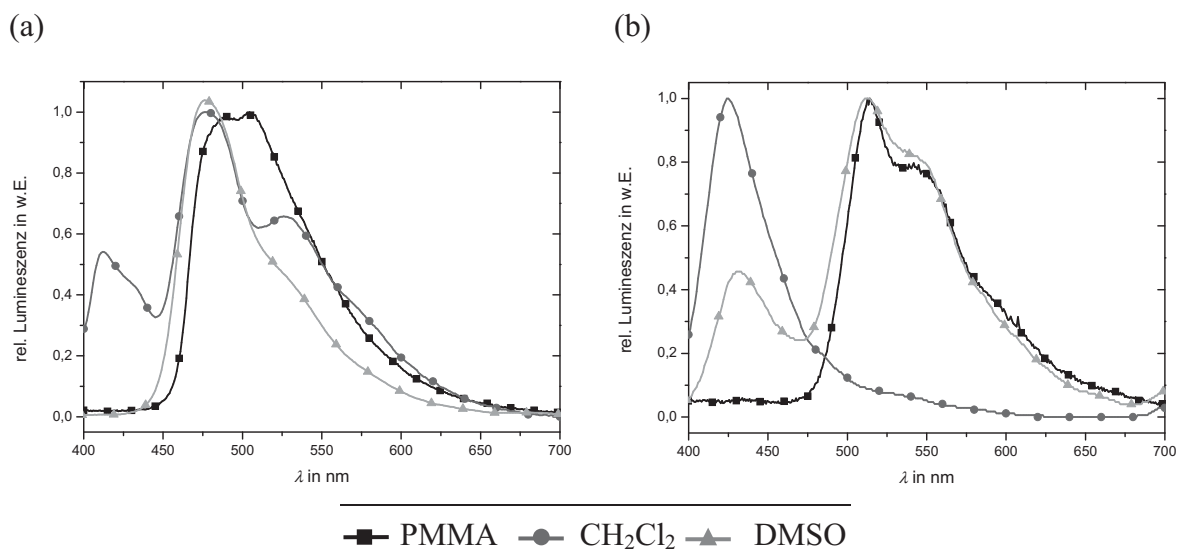
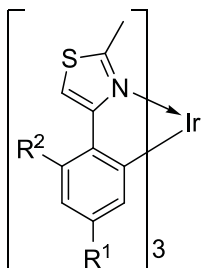


Abbildung 54 Emissionsspektren unverbrückter homoleptischer Heterofünfring-Komplexe in Abhängigkeit von der Umgebungspolarität (vgl. Tabelle 49, S. 225): (a) **73**; (b) **86**.

Das Emissionsspektrum von **73** wird durch Unterschiede in der Art und der Polarität der Umgebung verändert (s. Abbildung 54 (a)). In Matrix treten zwei Emissionsmaxima mit nahezu gleicher Intensität auf. Die Erhöhung der Umgebungspolarität auf der einen und gleichzeitig der Wechsel von Matrix auf Lösung verschiebt λ_{max} bathochrom, während die zweite Emissionsbande λ hypsochrom verschoben wird. Desweiteren wird eine zusätzliche Bande bei 412 nm beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der Umgebungspolarität durch DMSO wird diese zusätzliche Bande nicht beobachtet. Die Lage der zwei Emissionsmaxima λ und λ_{max} ist im Vergleich zu Dichlormethan als Lösemittel nicht verändert.

In Abbildung 54 (b) sind die Emissionsspektren von **86** gezeigt. Die langwelligeren Emissionsmaxima λ_{max} und λ sind in PMMA-Matrix und DMSO-Lösung nahezu identisch. Zudem erscheint in DMSO eine Bande im kurzwelligeren Emissionsbereich bei 441 nm. In Dichlormethan wird die kurzwellige Emissionsbande bei 424 nm zum alleinigen Emissionsübergang.

Tabelle 49 Emissionsmaxima λ und Halbwertsbreiten homoleptischer Heterofünfring-Ir(III)-Komplexe **72**, **73** und **86** in Lösung (CH_2Cl_2 und DMSO) (vgl. Abbildung 54, S. 224).



		72	73	86
		MNTZ	PhenMTZ	BiPhenMTZ
R^1		H	H	Phenyl
R^2		cycl.	H	H

in CH_2Cl_2				
λ_{max}	in nm	547	527	424
λ	in nm	519	477	–
λ	in nm	–	412	–
FWHM	in nm	78	94	49

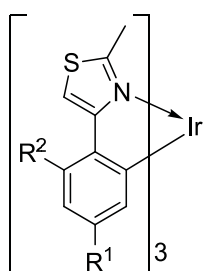
in DMSO				
$\lambda_{\text{Schulter}}$	in nm	–	523	543
λ_{max}	in nm	–	476	512
λ	in nm	–	–	441
FWHM	in nm	–	61	81

in PMMA (s. Tabelle 48)				
λ_{max}	in nm	555	505	543
λ	in nm	514	488	514

Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind die kurzwelligen Emissionsbanden bei **73** mit 412 nm in Dichlormethan und bei **86** mit 424 nm in Dichlormethan und 441 nm in DMSO auf LLCT-Übergänge zurückzuführen. Welcher Parameter für die Ausbildung dieser Banden ausschlaggebend ist, die Art oder die Polarität der Umgebung, darüber ist keine Aussage möglich.

Quantenausbeuten Φ_{PL} und Abklingzeiten τ der homoleptischen Heterofünfring-Komplexe konnten in PMMA-Matrix und von **73** und **86** auch als Film (100 % Substanz auf Substrat) aufgenommen werden (s. Tabelle 50). Daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten k strahlender und nicht-strahlender Prozesse sind ebenfalls in Tabelle 50 aufgeführt [38].

Tabelle 50 Quantenausbeuten Φ_{PL} und Abklingzeiten τ und Geschwindigkeitskonstanten k homoleptischer Heterofünfring-Komplexe **72**, **73** und **86** bei $T = 298 \text{ K}$ in Matrix (0,5 bzw. 2 %) und im Film [162].



		72	73	86
		MNTZ	Phen	BiPhen
R^1		H	H	Phenyl
R^2		cycl.	H	H

w	%	0.5	2	2
T	in K	77	295	295

Φ_{PL}	–	0.46	0.80	0.26
$\Phi_{\text{PL}}^{[\text{a}]}$	–	–	0.25	0.003
τ	in $10^{-6} \cdot \text{s}$ (%)	37.92 (99)	35.82 (93)	65.30 (97)
τ	in $10^{-6} \cdot \text{s}$ (%)	3.63 (1)	12.34 (7)	15.61 (3)
$k_{\text{r}}^{[\text{b}]}$	in $10^5 \cdot \text{s}^{-1}$	0.12	0.22	0.04
$k_{\text{r}}^{[\text{b}]}$	in $10^5 \cdot \text{s}^{-1}$	1.27	0.65	0.17
$k_{\text{nr}}^{[\text{c}]}$	in $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	1.42	0.56	1.13
$k_{\text{nr}}^{[\text{c}]}$	in $10^4 \cdot \text{s}^{-1}$	14.88	1.62	4.74

[a] im Film (100 %); [b] $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{PL}}/\tau$ [38]; [c] $k_{\text{nr}} = (1-\Phi_{\text{PL}})/\tau$ [38].

Die Quantenausbeute Φ_{PL} des unverbrückten Heterofünfring-Komplexes **73** beträgt 80 %. Im verbrückten System **72** beläuft sich Φ_{PL} auf 46 % und ist somit um 34 % gegenüber der Quantenausbeute des unverbrückten Komplexes **73** reduziert.

Im Phenyl-substituierten Komplex **86** beträgt die Quantenausbeute $\Phi_{\text{PL}} = 26\%$. Diese Verringerung gegenüber **73** wird auf die freie Drehbarkeit der Phenylgruppe und die daraus resultierende Erhöhung der Zahl strahlungsloser Übergänge zurückgeführt.

Die Etheno-Einheit in **72** minimiert die Quantenausbeute Φ_{PL} im Vergleich zu **73** ebenfalls. Diese Beobachtung steht im Widerspruch mit der eingangs gemachten Annahme, dass die Fixierung der Iridium-koordinierenden Ringe eine Erhöhung der Quantenausbeute Φ hervorruft. Bevor diese Beobachtung der Erniedrigung von Φ_{PL} gedeutet wird, soll zunächst die Abklingzeit τ untersucht werden, um einen möglichen Zusammenhang feststellen zu können.

Die Abklingzeiten τ der Heterofünfring-Komplexe **72**, **73** und **86** werden bei **72** mit $\tau = 38 \mu\text{s}$, bei **73** mit $\tau = 36 \mu\text{s}$ und bei **86** mit $\tau = 65 \mu\text{s}$ gemessen. Diese Werte beschreiben eine um teilweise mehr als eine Größenordnung längere Abklingzeit der Heterofünfring-Komplexe gegenüber den Werten, die für substituierte $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexe bestimmt wurden (vgl. Kapitel 6.1.3, S. 194). In Tieftemperaturmessungen hinunter bis zu 4 K soll im folgenden Exkurs die Abklingzeit des verbrückten Komplexes $\text{Ir}(\text{MNTZ})_3$ (**72**) sowie die Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Temperatur eingehender untersucht werden.

Tieftemperaturmessungen am Beispiel $\text{Ir}(\text{MNTZ})_3$ (72**)**

Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen [175] sind in Abbildung 55 graphisch dargestellt. Der verwendete Messaufbau ist in Kapitel 8.1.3, S. 267 beschrieben.

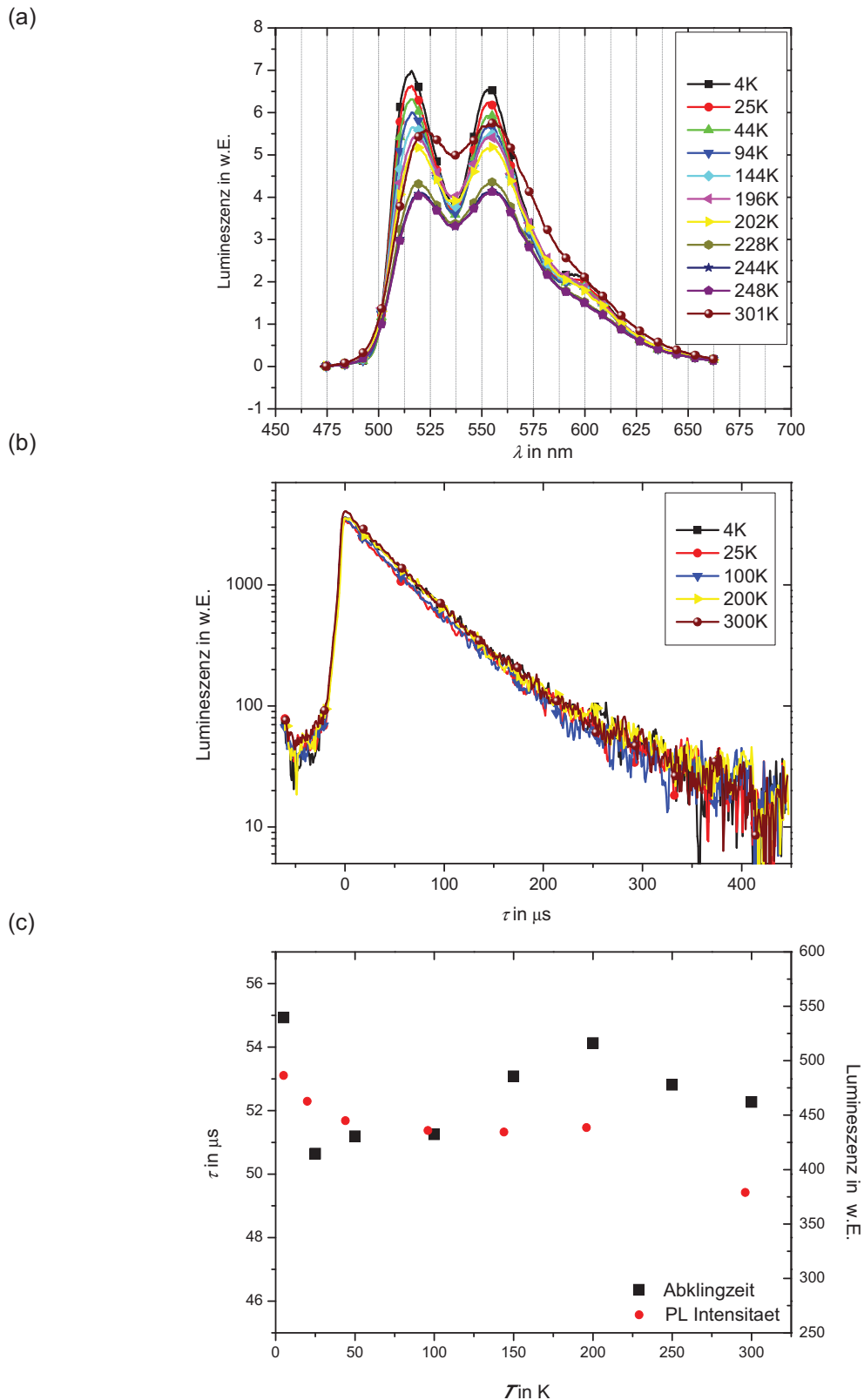


Abbildung 55 Ergebnisse von Photolumineszenzmessungen des verbrückten homoleptischen Heterofünfring-Komplexes **72** in Abhängigkeit von der Umgebungstemperaturpolarität (2 % in PMMA): (a) Emissionsspektren; (b) Abklingzeiten τ , (c) Abhängigkeit der Abklingzeit und der maximalen Intensität der PL von der Temperatur [175].

Abbildung 55 (a) stellt den Verlauf der Emissionsspektren bei sinkender Temperatur dar. Das bei $T = 301$ K relativ unstrukturierte Emissionsspektrum wird bei fortschreitender Temperaturerniedrigung durch die Verringerung von Schwingungsübergängen detaillierter und schmalbandiger detektiert, wobei die Emissionsmaxima nahezu unverändert bei $\lambda = 518$ nm und $\lambda_{\max} = 555$ nm zu finden sind. Die längst wellige Emissionsbande bei $\lambda_{\max} = 595$ nm tritt im Tieftemperaturspektrum ab $T < 200$ K in Erscheinung. Während bei 301 K diese Bande nur schwach durch Überlagerung mehrerer Emissionsübergänge als weit auslaufende Schulter im Emissionsspektrum zu erkennen ist, bewirkt Temperaturerniedrigung bis 200 K die Ausbildung eines Wendepunktes im Emissionsspektrum, der sich bei weiterer Abkühlung bis 4 K zu einem deutlichen Maximum ausbildet. Vergleichbare Untersuchungen führten FINKENZELLER et al. [20] u.a. am Beispiel $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ durch. Sie beschreiben den längst welligen Emissionsübergang λ_{\max} als Schwingungsübergang auf der Grundlage von sogenannten HERZBERG-TELLER-Kopplungen (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20 und Kapitel 6.1, S. 186) [35].

Die längst wellige Emissionsbande in **72** bei $\lambda_{\max} = 595$ nm ist mit diesen Beobachtungen vergleichbar und daher vermutlich auf Emissionsübergängen auf der Basis von HERZBERG-TELLER-Kopplungen der T_1 -Konfiguration mit höher liegenden Schwingungsniveaus v' von S_0 zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 20) [176].

Die relativen Intensitäten der Maxima zueinander sowie die Gesamtintensität der Photolumineszenz sind von der Temperatur nahezu unabhängig (Abbildung 55 (c)) [166]. Mit einer relativen Quantenausbeute von $\Phi_{\text{PL}} = 46\%$ ¹⁷⁾ finden demnach nur annähernd die Hälfte der Emissionsübergänge in den Grundzustand S_0 strahlungslos statt. Die ursprünglich geplante Verringerung strahlungsloser Schwingungsübergänge durch die Verwendung des starren, planaren Liganden **59** kann experimentell nicht bestätigt werden.

Im Fall von **72** konnten lediglich geringe temperaturabhängige Unterschiede der Abklingzeit von $\tau = 51 - 55$ μs festgestellt werden (s. Abbildung 55 (b) und (c)). Der Ursprung der Emission ist daher von der Temperatur nahezu unabhängig, wie sowohl die gleichbleibenden Abklingzeiten als auch die minimalen Änderungen der PL-Intensität zeigen.

Die im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) mit $\tau \approx 2$ μs um eine Größenordnung kürzere Abklingzeit von $\tau = 52$ μs bei Raumtemperatur konnte durch Messungen der Abklingzeit bei der

¹⁷⁾ Die Quantenausbeute wurde bei der BASF SE, dotiert zu 0.5 % in PMMA-Matrix, bei Raumtemperatur bestimmt.

Emission von $\lambda = 520$ nm mit $\tau = 38$ μ s bestätigt werden.¹⁸⁾ Ein Anstieg der Abklingzeit kann nach FINKENZELLER et al. [20] in einer Zunahme sogenannter verbotener Übergänge begründet sein. Hierzu zählen auch die, die durch vibronische Kopplungen (HT-Kopplungen) entstehen.

Zur Erklärung der langen Abklingzeiten der Heterofünfring-Komplexe müssen die Faktoren, die die Abklingzeit beeinflussen, untersucht werden. In Kapitel 2.4.2 (S. 31) wurde die Abklingzeit τ aus dem Triplett-Zustand T_1 im ersten Schritt mit der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung in Beziehung gesetzt [34]. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Iridium als Zentralatom in den untersuchten Komplexen eingesetzt wird, kann der Unterschied der Abklingzeiten nicht mit einer Änderung des Ausmaßes der Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden. Im zweiten Schritt wurde die Abklingzeit mit der Zahl verbotener Übergänge korreliert [20]. Demnach wird die Abklingzeit aus dem Triplett-Zustand T_1 kleiner, je weniger "verbotene" Übergänge vorhanden sind. Dies gilt vor allem für die Zahl an MLCT-Übergängen, die eine ausreichende Überlappung der Wellenfunktionen des Liganden Ψ_L mit den Wellenfunktionen des Metalls Ψ_M voraussetzen. Im Idealfall wäre dann die Elektronendichte des HOMO auf dem Metall lokalisiert, wohingegen sich die Elektronendichte des LUMO auf dem Liganden befindet. Für diesen Fall ist die Abklingzeit τ sehr kurz. Mit zunehmender Abweichung vom Idealfall, d.h. mit Erhöhung der Zahl verbotener Übergänge infolge geringerer lokaler Überlappung der Orbitale, d.h. Reduzierung von 3 MCLT-Übergängen, wird die Abklingzeit τ größer.

Die anschauliche Betrachtung des 3 MLCT-Übergangs als chemische Bindung unter Beteiligung von 2 Elektronen würde im Idealfall einer Bindung mit der gesamten Elektronendichte im Grundzustand auf dem Metall und im angeregten Zustand auf dem Liganden entsprechen [34]. Die Abweichung von diesem Idealfall wird mittels Orbital-basierter Populationsanalyse untersucht. Für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) mit einer Abklingzeit τ im einstelligen Mikrosekundenbereich wird diese Verteilung der Elektronen auf die an der Bindung beteiligten Orbitale auf 1.1 Elektronen auf dem Metall berechnet. Für den verbrückten, homoleptischen Heterofünfring-Komplex **72** ergibt die Berechnung eine Verteilung von 0.7 Elektronen auf dem Iridium [148].

¹⁸⁾ Im Rahmen der Tieftemperaturuntersuchungen an der LMU München wurde $\tau(T = 300 \text{ K}) = 52$ μ m erhalten [175]. Vergleichbare Untersuchungen bei der BASF SE ergaben bei Raumtemperatur $\tau = 38$ μ m [162].

Demnach scheint die Ausbildung des $^3\text{MLCT}$ -Übergangs und der damit verbundene Übergang der Elektronen auf das Metall durch das Heterofünfring-Ligandensystem beeinträchtigt. Diese Beobachtung korreliert mit der Aufweitung der Bindungslängen zwischen Iridium und dem koordinierenden C-Atom der Liganden beim Vergleich von 2-Phenylpyridin- und Heterofünfring-basierten Komplexen (vgl. Kapitel 4.1.8, S. 114). Die daraus resultierende unzureichende Überlappung der an der Bindung beteiligten Molekülorbitale infolge der Überbrückung der aromatischen Ringe des Liganden erklärt sowohl die verminderte Ausbildung von $^3\text{MLCT}$ -Übergängen in **72** als auch die sich daraus ergebende Verlängerung der Abklingzeit τ .

Zusammenfassend lässt sich zeigen, dass die Heterofünfring-basierten homoleptischen Komplexe über den gesamten grünen Spektralbereich emittieren. Der verbrückte Komplex **72** zeigt dabei weder in der Intensität der Emission noch in der Abklingzeit eine Temperaturabhängigkeit. Die Abklingzeit der homoleptischen Heterofünfring-Komplexe ist mit $\tau = 35 - 65 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Komplexen vergleichsweise lang. Dies wird mit der reduzierten Ausbildung von $^3\text{MLCT}$ -Übergängen als Folge der verminderten Überlappung von Metall- und Ligandorbitalen erklärt.

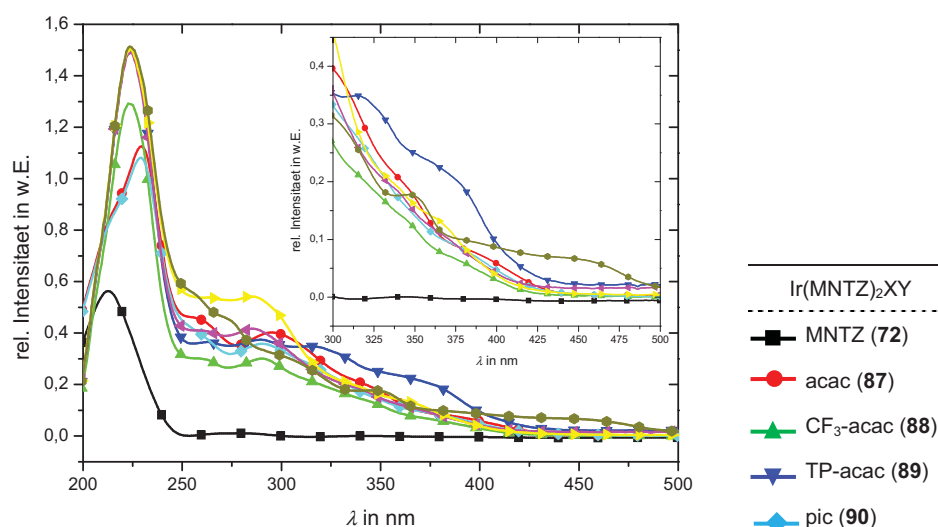
6.3.2 Verbrückte, heteroleptische Heterofünfring-Komplexe

In Kapitel 6.2 (S. 204) wurde bereits die Möglichkeit des „Fine-Tunings“ der Emissionswellenlänge durch die Einführung von Sättigungsliganden an substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{XY}$ -Komplexen beschrieben. Die Übertragbarkeit dieses Prinzips auf die verbrückten Heterofünfring-Komplexe soll im Folgenden untersucht werden.

Absorptionseigenschaften verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe

Die Absorptionsspektren der heteroleptischen Heterofünfring-Komplexe **87** – **93** konnten in PMMA-Matrix bei tiefen Temperaturen [162] und in Dichlormethanlösung untersucht werden. Abbildung 56 zeigt die erhaltenen Spektren, Tabelle 51 gibt die Absorptionswellenlängen der Komplexe an.

(a)



(b)

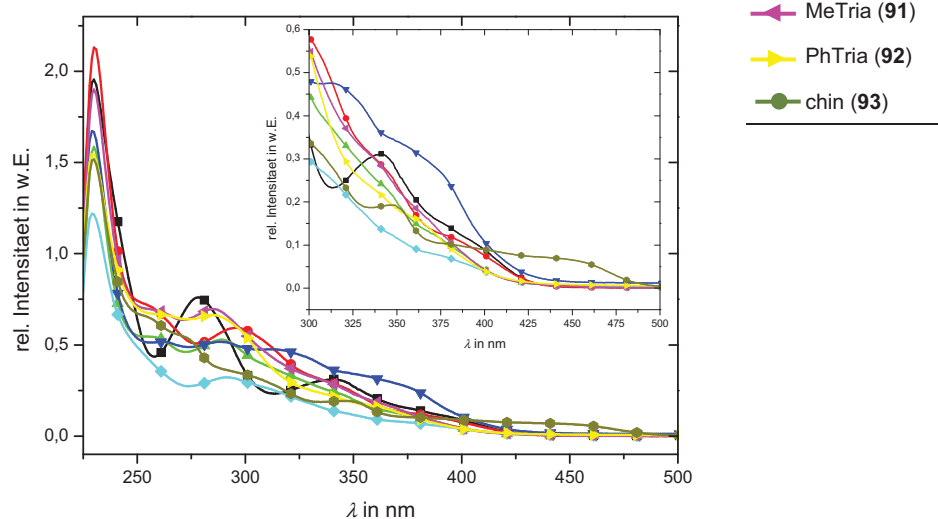
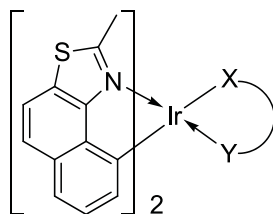


Abbildung 56 Absorptionsspektren verbrückter, heteroleptischer, Heterofünfring-basierter Ir(III)-Komplexe **72**, **87** – **93** bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 51, S. 233): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Die intensiven Absorptionsbanden bei $\lambda < 300$ nm sind auf ${}^1\pi-\pi^*$ -Übergänge innerhalb des Heterofünfring-Liganden zurückzuführen und entsprechen denen des freien Liganden. Im Bereich von 300 nm bis 400 nm werden die Absorptionsbanden eher als lang auslaufende Schulter mit deutlich geringerer Intensität gemessen. Im Vergleich zu den Beobachtungen an heteroleptischen $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{XY}$ -Derivaten sind die in Abbildung 56 gemessenen Absorptionsübergänge wesentlich schwächer ausgeprägt. Diese Übergänge werden vermutlich ${}^1\text{MLCT}$ -Übergängen zugeordnet [38].

Tabelle 51 Absorptionsmaxima heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe mit unterschiedlichen Sättigungsliganden **72**, **87**–**93** in Matrix (2 % in PMMA [162]) und Lösung (CH₂Cl₂; vgl. Abbildung 56, S. 232).



		72	87	88	89	90	91	92	93
	XY	MNTZ	acac	CF ₃ acac	TPacac	pic	MeTria	PhTria	chin
in PMMA (2 %)									
λ_{\max}	in nm	343	343	339	373	372	351	362	350
λ	in nm	276	295	290	289	290	286	286	299
λ	in nm	213	229	223	224	229	223	224	224
in CH ₂ Cl ₂									
$\lambda_{\text{Schulter}}$	in nm	> 370	> 373	> 364	> 354	–	–	–	> 380
λ_{\max}	in nm	341	339	342	315	374	337	359	347
λ	in nm	278	296	289	288	292	285	285	279
λ	in nm	230	230	230	229	229	230	229	230

Interessant ist die sehr lang auslaufende Absorptionsbande in **93**, die bei $\lambda_{\max} = 350\text{--}460\text{ nm}$ beobachtet wird und innerhalb der kein Maximum erkennbar ist. Erklärt werden könnte dieser Übergang mit einer Absorption als ³MLCT-Übergang in den Triplett-Zustand des Sättigungsliganden chin. Dieser ist aus einem aromatischen System aufgebaut und hat vermutlich ein tiefliegendes Triplett-Niveau, das dem Fall 2 aus Schema 53 (S. 213) entspricht [171]. Diese Überlegung wird anhand der Emissionsspektren nochmals aufgegriffen.

Mit Ausnahme von **93** können keine markanten Veränderungen als Folge der Variation von Sättigungsliganden auf das Absorptionsspektrum beobachtet werden. Die Absorptionsübergänge sind daher auf das in allen heteroleptischen Komplexen vorhandene Fragment (Ligand)₂Ir beschränkt [60].

Änderungen der Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Umgebungspolarität können nicht beobachtet werden. Die einzige Ausnahme stellt **72** dar, bei der das Maximum bei

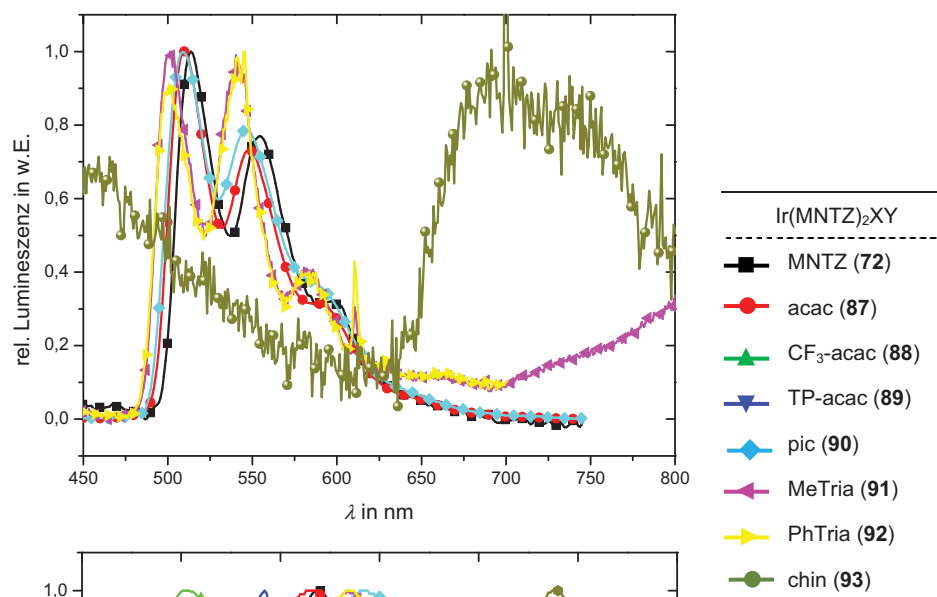
$\lambda = 278$ nm in Dichlormethan eine deutliche Intensitätserhöhung erfährt. Ein abweichendes Verhalten des homoleptischen Komplexes im Vergleich zu den heteroleptischen Komplexen wurde bereits in NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet. Demnach ist die Elektronendichte des homoleptischen Komplexes am C-4-Atom geringer als diejenige in den heteroleptischen Komplexen. Ob es Zusammenhänge gibt, die diesen Beobachtungen zugrunde liegen, ist jedoch unklar.

Emissionseigenschaften verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe

Der Einfluss von Sättigungsliganden auf das Emissionsverhalten heteroleptischer Komplexe konnte in Kapitel 6.2.1 (S. 204) bei unterschiedlichen farbgebenden Liganden als gering eingestuft werden [60]. Verbrückte, heteroleptische Heterofünfring-Komplexe **87** – **93** konnten in Dichlormethan und z.T. in inerter PMMA-Matrix [162] auf ihre Emissionseigenschaften hin untersucht werden (s. Abbildung 57 und Tabelle 52).

Die in PMMA-Matrix bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Emissionsspektren enthalten neben den beiden Emissionsmaxima λ_{\max} und λ ein weiteres, nur bei tiefen Temperaturen beobachtetes Maximum bei $\lambda_{\max}(\text{TT}) = 587$ nm. Da die längst wellige Emissionsbande aufgrund der Messbedingungen bei tiefen Temperaturen als Maximum erscheint und deshalb mit Messwerten, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, nicht übereinstimmt, wird dieses Maximum in der folgenden Argumentation als $\lambda_{\max}(\text{TT})$ separat betrachtet. Die Bandenstruktur der heteroleptischen Komplexe ähnelt stark der des homoleptischen Komplexes **72**. Im Vergleich zu **72** sind alle Emissionsmaxima bei tiefen Temperaturen $\lambda_{\max}(\text{TT})$ um $\Delta\lambda = 8 - 12$ nm hypsochrom verschoben. Aufgrund der geringen Änderung der Emissionswellenlänge in Abhängigkeit des Sättigungsliganden wird eine Emission aus einem MLCT-Niveau des farbgebenden Liganden vermutet.

(a)



(b)

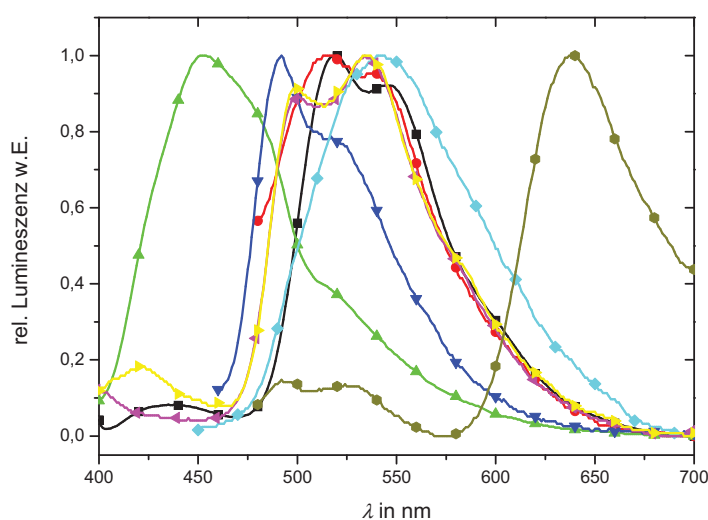
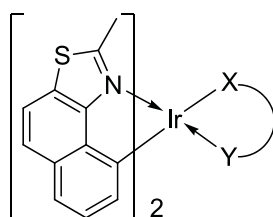


Abbildung 57 Normierte Emissionsspektren verbrückter heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe **72**, **87** – **93** bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 52, S. 236): (a) 2 % in PMMA [162]; (b) in CH_2Cl_2 .

Die Beobachtungen der Verschiebung der Emissionsmaxima $\lambda_{\text{max}}(\text{TT})$ in Relation zu den Veränderungen der Elektronendichte nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.2.3, S. 133) der heteroleptischen Komplexe im Vergleich zum homoleptischen Komplex **72** stehen im Widerspruch zueinander. Ausgehend von einer Verringerung der Elektronendichte an C-4 in **72** wird eine Stabilisierung des HOMO-Niveaus und somit eine hypsochrome Verschiebung des homoleptischen Komplexes angenommen. Jedoch wird beim Vergleich der Emissionsspektren das Gegenteil beobachtet. Dies zeigt, dass eine

direkte Korrelation der Eigenschaften homoleptischer Komplexe mit denen heteroleptischer Komplexe nicht zweifelsfrei möglich ist.

Tabelle 52 Emissionsmaxima λ und Halbwertsbreiten homoleptischer Heterofünfring-Komplexe mit unterschiedlichen Sättigungsliganden **72**, **87** – **93** in Matrix (0.5 und 2 % in PMMA) bei $T = 77$ K [162] und Lösung (CH_2Cl_2) (vgl. Abbildung 57, S. 235).



		72	87	88	89	90	91	92	93
	XY	MNTZ	acac	CF_3acac	TPacac	pic	MeTria	PhTria	chin
in PMMA (2 %)									
$\lambda_{\text{max}}(\text{TT})$	in nm	595	591	– ^[a]	– ^[a]	585	583	583	–
λ_{max}	in nm	555	548	–	–	546	541	541	694
λ	in nm	518	511	–	–	509	502	500	646
FWHM	in nm	67	65	–	–	70	65	65	122
in CH_2Cl_2									
λ_{max}	in nm	547	538	512	518	542	535	535	638
λ	in nm	519	516	452	492	–	501	499	–
FWHM	in nm	78	97	79	71	99	89	91	76

[a] Eine Emission konnte nicht beobachtet werden.

Die Ausnahme bei diesen Beobachtungen bildet **93**. Das gesamte Spektrum ist in PMMA-Matrix um 91 nm bathochrom im Vergleich zu dem von **72** verschoben. Eine Sonderstellung des Komplexes **93** wurde bereits im Absorptionsspektrum detektiert, die ihren Ursprung im chromophoren Sättigungsliganden hat [171]. Vermutlich findet eine Neuorientierung in der Reihenfolge der Triplett-Energieniveaus statt, bei der das Triplett-Energieniveau des Sättigungsliganden im Vergleich zum Triplett-Niveau des (Ligand)₂Ir-Fragments stabilisiert ist. Die Emission findet demnach aus dem Sättigungsligand-basierten Triplett-Niveau statt (Fall 2 in Schema 53, S. 213) [171]. Das

Emissionsspektrums ähnelt sehr stark dem von KAPPAUN et al. [90] publizierten, einfach Methoxy-substituiertem Ir(chin)₃, das mit einer Emissionswellenlänge bei $\lambda = 605$ nm und einer Schulter bei $\lambda_{\max} = 645$ nm beschrieben wird.

Die Emissionsmaxima in Lösung sind im Vergleich zu denen in PMMA um bis zu 10 nm hypsochrom verschoben. Eine Abhängigkeit der Lage der Emissionsspektren von der Art und Polarität der Umgebung kann an diesen Beispielen nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den Tieftemperaturmessungen werden in Lösung Emissionsbanden aller drei β -Diketonat-Komplexe **87** – **89** beobachtet (vgl. Abbildung 57, S. 235 und Tabelle 52, S. 236). Bezogen auf λ_{\max} des Komplexes **87** mit dem unsubstituierten acac-Sättigungsliganden verschiebt die Trifluormethyl-Gruppe die Emissionsbande in **88** hypsochrom um 26 nm auf $\lambda_{\max} = 512$ nm. Die zusätzliche Thienyl-Einheit im Sättigungsliganden in **89** bewirkt in Relation zu **87** eine hypsochrome Verschiebung um 20 nm. Diese Beobachtungen werden zum einen erklärt mit der anhand der Oxidationspotentiale $E^{\circ}(\text{ox}_1)$ bestimmten Stabilisierung der HOMO-Niveaus, die sowohl in **88** als auch in **89** zueinander gleich sind (vgl. Kapitel 5.1.5, S. 163). Zum anderen wirkt vermutlich die Thienyl-Einheit in **89** auf das LUMO im Gegensatz zu **88** stabilisierend.

Emissionsspektren der Triazolyl-Komplexe **91** und **92** wurden sowohl in PMMA-Matrix als auch in Lösung aufgenommen. Beim Austausch der Methyl- (in **91**) gegen eine Phenyl-Gruppe in 3-Position des Triazolyl-Rings des Sättigungsliganden (in **92**) tritt keine Verschiebung des Emissionsspektrums auf. Dies bestätigt den zu Beginn dieses Kapitels angenommenen Ursprung des Elektronenübergangs im Triplettniveau des (Ligand)₂Ir-Fragment [172].

Messtechnisch bedingt konnten Quantenausbeuten Φ_{PL} und Abklingzeiten τ in Matrix nur bei Raumtemperatur bestimmt werden. Da von den heteroleptischen Heterofünfring-Komplexen **87** – **93** mit Ausnahme von **93** keine Emission bei Raumtemperatur detektiert werden konnte, ist eine Messung von Φ_{PL} und τ nicht möglich. Von **72** wurde bereits die Quantenausbeute und die Abklingzeit im vorangegangenen Kapitel (S. 217) diskutiert. Die Quantenausbeute Φ_{PL} von **93** beträgt lediglich 2 %. Dadurch ist eine Messung der Abklingzeit τ nicht möglich, da die emittierte Strahlungsintensität zu gering ist.

Eine Erklärung der geringen Quantenausbeute Φ_{PL} heteroleptischer Heterofünfring-Komplexe bei Raumtemperatur einerseits und akzeptabler Emission bei tiefer Temperatur andererseits kann in thermisch zugänglichen, nicht-strahlenden Übergängen zu finden sein,

die auf Metall-zentrierten (MC) angeregten Zuständen beruhen [177–179]. Ein Einfluss des Sättigungsliganden kann in diesen Fällen nicht ausgeschlossen werden, da die Intensität der Photolumineszenz des homoleptischen Komplexes **72** als temperatur-unabhängig beobachtet wurde (vgl. Kapitel 6.3.1, S. 217). Experimentell bestätigt werden kann diese Annahme mit den zur Verfügung stehenden Messaufbauten nicht.

Für die heteroleptischen Heterofünfring-Komplexe gilt zusammenfassend die Aussage, dass die Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Polarität der Umgebung nur geringfügig verschoben werden. Ein „Fine-Tuning“ ist im Bereich von maximal 10 nm möglich.

6.3.3 Substitution am farbgebenden Heterofünfring-Liganden

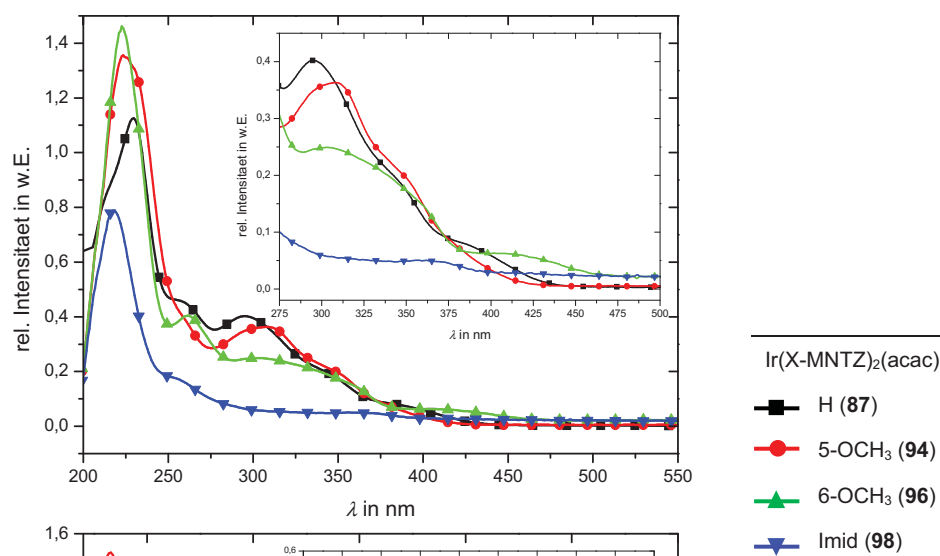
Der Einfluss von Substituenten am farbgebenden 2-Phenylpyridin-Liganden in **2** wurde bereits in Kapitel 6.1 (S. 186) beschrieben. Im Falle der Heterofünfring-Komplexe werden die heteroleptischen acac-Komplexe mit Methoxy-substituierten Heterofünfring-Liganden **94** und **96** im Folgenden mit dem unsubstituierten acac-Komplex **87** verglichen.

Eine weitere Variation im Heterofünfring-Liganden wurde durch den Austausch vom Thiazolyl- zum Imidazolyl-Ring sowie der Anellierung eines Benzol-Rings durchgeführt, was im Komplex **98** resultiert. Dieser Komplex wird im folgenden Kapitel in die Betrachtungen der Absorptions- und Emissionsspektren substituierter Heterofünfring-Komplexe einbezogen.

Absorptionseigenschaften substituierter, verbrückter Heterofünfring-Komplexe

Die Absorptionsspektren der Methoxy-substituierten acac-Heterofünfring-Komplexe **94** und **96** sowie des Imidazol-Komplexes **98** wurden in Matrix und in Lösung aufgenommen und sind in Abbildung 58 dargestellt (s. auch Tabelle 53).

(a)



(b)

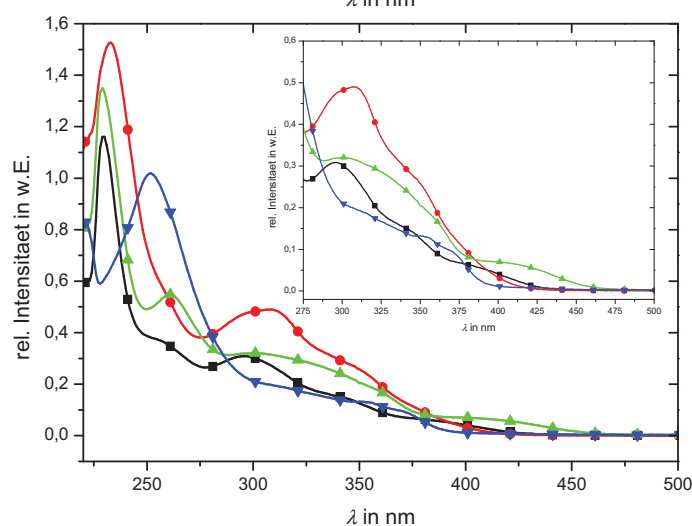
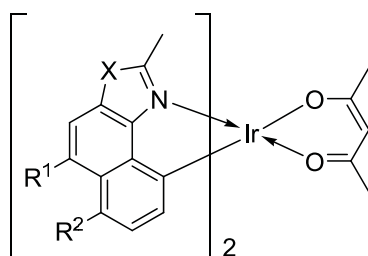


Abbildung 58 Absorptionsspektren substituierter, verbrückter, heteroleptischer Heterofünfring-basierter-Komplexe **87**, **94**, **96** und **98** bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 53, S. 240): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Im Bereich von 261 nm bis 218 nm werden in PMMA-Matrix intensive Absorptionsbanden beobachtet, die ${}^1\pi - \pi^*$ -Übergängen der Liganden zugeordnet werden. Die als λ_{max} bezeichneten Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda_{\text{max}} = 295$ nm bis 308 nm in **87**, **94** und **96** basieren ebenfalls auf ${}^1\pi - \pi^*$ -Übergängen der Liganden. Diese Banden werden zu größeren Wellenlängen hin von weiteren Banden überlagert, die anhand der Wendepunkte, die als $\lambda_{\text{Schulter}}$ bezeichnet werden. Sie können, vergleichbar den Verhältnissen im unsubstituierten Komplex **87**, auf MLCT-Übergänge zurückgeführt werden [60,71]. Besonders ausgeprägt ist dieser Übergang bei **87** als $\lambda_{\text{Schulter}} > 372$ nm und **96** als $\lambda_{\text{Schulter}} > 387$ nm erkennbar. Die infolge der *para*-ständigen Substitution zum Iridium-

koordinierenden Kohlenstoffatom bathochrom um $\Delta\lambda_{\text{Schulter}} = 15$ nm verschobene Bande wird als MLCT-Übergang charakterisiert. Eine vergleichbare Beobachtung wurde in Kapitel 6.1.2 (S. 189) an Methoxy-substituierten Ir(ppy)₃-Komplexen **105** und **106** beobachtet.

Tabelle 53 Absorptionsmaxima substituiertes, verbrückter, heteroleptischer, Heterofünfring-basierter Ir(III)-Komplexe **87**, **94**, **96** und **98** mit acac-Sättigungsliganden bei $T = 298$ K in Matrix (2 % in PMMA) [162] und Lösung (CH₂Cl₂) (vgl. Abbildung 58, S. 239).



	87	94	96	98
	MNTZ	5-OCH ₃	6-OCH ₃	Imid
R ¹	H	OCH ₃	H	cycl. ^[a]
R ²	H	H	OCH ₃	H
X	S	S	S	N

in PMMA (2 %)				

$\lambda_{\text{Schulter}}$ in nm	> 372	> 371	> 387	–
λ_{max} in nm	343	342	–	361
λ in nm	295	308	304	–
λ in nm	–	–	262	254
λ in nm	229	224	223	218

in CH ₂ Cl ₂				

$\lambda_{\text{Schulter}}$ in nm	> 373	> 345	> 389	> 366
λ_{max} in nm	339	307	301	350
λ in nm	296	–	261	252
λ in nm	230	233	229	–

[a] Entspricht anelliertem Ring an C-9/C-10.

Im Imidazol-basierten Heterofünfring-Komplex **98** wird in PMMA-Matrix neben der intensiven Absorptionsbande des $^1\pi - \pi^*$ -Übergangs der Liganden eine sehr schwache, breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 361$ nm beobachtet, die einem MLCT-Übergang zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu Komplex **87** ist diese Absorptionsbande $\lambda_{\text{Schulter}}$ zuzuordnen und hypsochrom verschoben. Dies wird in erster Linie auf die Erweiterung des π -Systems zurückgeführt [59].

Die Abweichungen der Absorptionsspektren bei einem Vergleich der Messungen in PMMA-Matrix und in Lösung sind vernachlässigbar.

Einflüsse auf die Absorptionsspektren infolge der Einführung von Substituenten wirken sich demnach nur in der konjugierten Position zum Iridium-koordinierenden C-Atom aus. Im folgenden Kapitel werden die Emissionsspektren auf die Beeinflussung infolge der Substitution untersucht.

Emissionseigenschaften substituierter, verbrückter Heterofünfring-Komplexe

Die bereits anhand der Absorptionsspektren beobachtete Veränderung durch den Substituenten in *para*-Position zum Iridium-koordinierenden C-Atom soll in diesem Kapitel näher betrachtet werden. Zudem wird der Einfluss einer Substitution an der Ethenobrücke in **94** auf die Emissionseigenschaften untersucht.

Die Emissionsspektren substituierter Heterfünfring-Ligandsysteme können am Beispiel der heteroleptischen acac-Komplexe durch Messungen in PMMA-Matrix bei tiefen Temperaturen miteinander verglichen werden (s. Abbildung 59) [162]. Von **98** war die Aufnahme von Emissionsspektren in Matrix selbst bei tiefen Temperaturen nicht möglich. Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 54 aufgeführt.

(a)

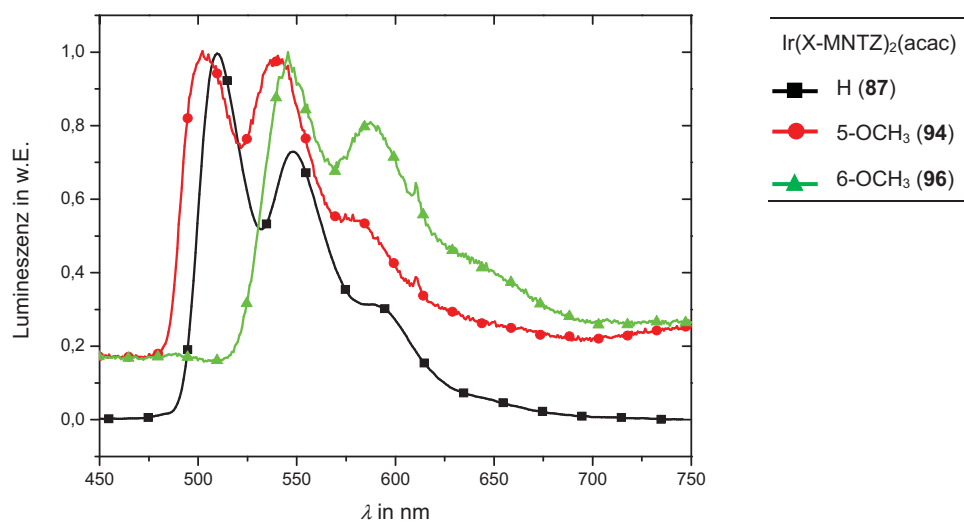
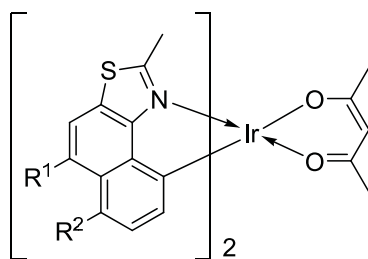


Abbildung 59 Normierte Emissionsspektren substituierter, verbrückter, heteroleptischer, Heterofünfring-basierter Ir(III)-Komplexe **87**, **94** und **96** bei $T = 298$ K (vgl. Tabelle 54, S. 242): (a) 2 % in PMMA; (b) in CH_2Cl_2 .

Tabelle 54 Emissionsmaxima λ und Halbwertsbreiten substituierter, verbrückter, heteroleptischer, Heterofünfring-basierter Ir(III)-Komplexe **87**, **94** und **96** mit unterschiedlichen Sättigungsliganden in Matrix (2 % in PMMA; vgl. Abbildung 59, S. 242) [162].



		87	94	96
		MNTZ	5-OCH ₃	6-OCH ₃
R ¹		H	OCH ₃	H
R ²		H	H	OCH ₃

in PMMA (2 %)				

λ_{max}	in nm	591	580	637
λ	in nm	548	540	587
λ	in nm	511	502	546
FWHM	in nm	65	99	91

Die Emission der Methoxy-substituierten Heterofünfring-Komplexe **94** und **96** wird in PMMA-Matrix im grünen bis grünlich-blauen Spektralbereich beobachtet. Es werden jeweils drei Emissionsmaxima detektiert, von denen das längst wellige aufgrund der Messung bei tiefen Temperaturen als Maximum erkennbar wird. Ausgehend vom unsubstituierten Komplex **87** ist diese längst wellige Emissionsbande in **94** um 11 nm hypsochrom verschoben, wohingegen für **96** eine bathochrome Verschiebung um 46 nm detektiert wird. Für die weiteren Emissionsmaxima wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Diese Beeinflussung durch Methoxy-Substituenten wurde im Vorfeld an homoleptischen Komplexen **111** und **112** berechnet (vgl. Tabelle 37, S. 179). Die experimentell beobachteten Verschiebungen stimmen mit den Berechnungen überein. Die bathochrome Verschiebung in **96** ist demnach auf eine Destabilisierung des HOMOs durch den starken +M-Effekt des Methoxy-Substituenten auf das am Phenylring lokalisierte HOMO-Niveau zurückzuführen [65]. Hinter der Funktionalisierung der Substitutionsposition an der Etheno-Brücke in **94** und sich daraus ergebender minimaler hypsochromer Verschiebung kann dagegen eine Destabilisierung des angeregten Zustands vermutet werden.

Zusammenfassend wurde das hochgesteckte Ziel der Maximierung der Quantenausbeute durch die Fixierung des Liganden in Ir(III)-Komplexen anhand von Φ_{PL} nicht erreicht. Dennoch konnten in Bezug auf die Heterofünfring-Komplexe bemerkenswerte Beobachtungen gemacht werden. So wurde bei der Variabilität der Emissionswellenlänge durch Funktionalisierung eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen computergestützter Berechnungen beobachtet. Die gemessenen, im Vergleich zu Ir(ppy)₃ (**2**) vergleichsweise langen Abklingzeiten τ wurden mit der Stärke von MLCT-Übergängen korreliert, die bei den Heterofünfring-Komplexen **72**, **73** und **86** schwächer ausgeprägt ist als in **2**.

Die erfolgversprechenden homoleptischen Verbindungen **72**, **73** und **86** der neuartigen Heterofünfring-Komplexe wurden in OLEDs getestet. Die daraus erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

7 Organische Leuchtdioden

Die Verwendung der neuartigen Heterofünfring-Komplexe in OLEDs wurde in Zusammenarbeit mit den Ingenieuren des interdisziplinären Arbeitskreises durch Einbringen der homoleptischen Komplexe **72**, **73** und **86** in Devices untersucht [180,181].

Nach einer kurzen Einführung in die Devicecharakterisierung werden zunächst die aus den jeweiligen Komplexen hergestellten Bauteile vorgestellt und anschließend anhand ihrer Kenndaten miteinander verglichen. Den Abschluss bildet die Vorstellung einer weiß-emittierenden OLED.

7.1 Messtechnik und Kenngrößen

Zur Charakterisierung einer OLED sind neben dem Emissionsspektrum die Strom-Spannungs- und die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien elementar [40]. Aus ihnen können die für OLEDs relevanten Größen wie beispielsweise Effizienz ermittelt werden. In einem in Abbildung 60 gezeigten Messaufbau werden der Strom, die Spannung und die Leuchtdichte in Abhängigkeit voneinander gemessen, wobei zur Bestimmung der Leuchtdichte eine Si-Photodiode zum Einsatz kommt. Das Emissionsspektrum muss gesondert mit einem Faser-gekoppelten Spektrometer aufgenommen werden. Für weitere Details zum Messaufbau sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von GARGOURI und HOPING verwiesen [50,51].

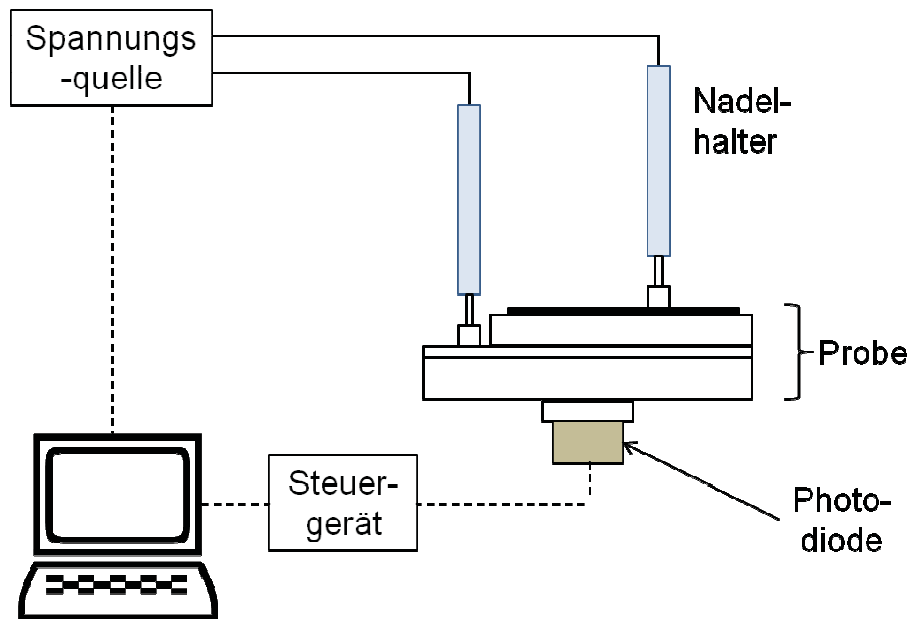


Abbildung 60 Schematischer Aufbau des Messplatzes zur Aufnahme von Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien [182].

Das menschliche Auge nimmt emittiertes Licht in Abhängigkeit seiner Wellenlänge λ mit unterschiedlicher Intensität wahr. Grüne Farben werden sehr intensiv wahrgenommen, während rote und blaue Farben einen schwächeren Helligkeitseindruck hinterlassen. Diese Unzulänglichkeit des menschlichen Auges erfordert eine Umrechnung radiometrischer in photometrische Größen. Der spektrale Hellempfindlichkeitsgrad des menschlichen Auges $V(\lambda)$ berücksichtigt diese Abhängigkeit und setzt sie in Bezug zur Wellenlänge des von der OLED emittierten Spektrums $S(\lambda)$. Mit Hilfe des Umrechnungsfaktors k kann so die physikalische Leistung Φ_R in die Lichtleistung Φ_{lum} umgerechnet werden. Die Integration erfolgt dabei über den gesamten, für das menschliche Auge sichtbaren Wellenlängenbereich von 380 nm bis 780 nm (Gleichung (1)).

$$\Phi_{\text{lum}} = k \int V(\lambda)S(\lambda)d\lambda \quad (24)$$

Der Umrechnungsfaktor k zwischen physikalischen und photometrischen Größen wird als photometrisches Strahlungsäquivalent bezeichnet, dessen Maximalwert bei $\lambda = 555$ nm mit

$k = 683 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ definiert ist. Bei einer konstant ausgestrahlten physikalischen Lichtleistung Φ_R hängt demnach das Helligkeitsempfinden des Auges von der Wellenlänge ab. Die Lichtleistung Φ_{lum} ist folglich das photometrische Äquivalent zur physikalischen Strahlungsleistung Φ_R . Die Zusammenhänge photometrischer und radiometrischer Größen sind in Tabelle 55 gegenübergestellt.

Tabelle 55 Gegenüberstellung photometrischer und radiometrischer Basisgrößen [183].

Photometrische Größe	Einheit	Radiometrische Größe	Einheit
Lichtstärke I_{lum}	cd	Strahlstärke I_R	$\text{W} \cdot \text{sr}^{-1}$
Lichtleistung Φ_{lum}	$\text{lm} = \text{cd} \cdot \text{sr}$	Strahlungsleistung Φ_R	W
Leuchtdichte L	$\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$	Strahldichte L_R	$\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Die in der Basiseinheit Candela angegebene Lichtstärke I_{lum} ist definiert als Ableitung der winkelabhängigen Lichtleistung Φ_{lum} nach dem zugehörigen Raumwinkel Ω (Gleichung (25)) [182].

$$I_{\text{lum}}/\text{cd} = \frac{d\Phi_{\text{lum}}/\text{cd} \cdot \text{sr}}{d\Omega/\text{sr}} \quad (25)$$

Die Leuchtdichte L beschreibt das Verhältnis von Lichtstärke I_{lum} zur beleuchteten Fläche A (Gleichung (26)).

$$L/\text{cd} \cdot \text{m}^{-2} = \frac{I_{\text{lum}}/\text{cd}}{A/\text{m}^2} \quad (26)$$

Der Zusammenhang zwischen Lichtstärke I_{lum} und Lichtstrom Φ_{lum} liegt daher in der räumlichen Abstrahlcharakteristik. OLEDs werden im Allgemeinen als LAMBERTSche Strahler behandelt. Dies setzt voraus, dass die Lichtstärke I_{lum} über den Kosinus des Winkels φ zwischen der Normalen der strahlenden Fläche und der Abstrahlrichtung nach

$I(\varphi) = \cos(\varphi) \cdot I_0$ bestimmt ist. Bei Änderung des Betrachtungswinkels φ verändert sich durch die Abhängigkeit vom Kosinus auch die effektive Fläche des Strahlers, wodurch die Leuchtdichte als richtungsunabhängig angesehen werden kann [40].

Neben den vorgestellten photometrischen Größen ist bei der Charakterisierung von OLEDs die Effektivität des Bauteils bedeutend. Der Photometrische Wirkungsgrad η_{ph} beschreibt die Stromeffizienz als Quotienten von abgestrahlter Leuchtdichte L zur injizierten Stromdichte j (Gleichung (27)).

$$\eta_{\text{ph}}/\text{cd} \cdot \text{A}^{-1} = \frac{L/\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}}{j/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}} \quad (27)$$

Die Leistungseffizienz wird durch den Quotienten aus abgestrahlter Lichtleistung Φ_{lum} und eingebrachter elektrischer Leistung P als Luminanzwirkungsgrad η_{lum} angegeben (Gleichung (28)) [40].

$$\eta_{\text{lum}}/\text{lm} \cdot \text{W}^{-1} = \frac{\Phi_{\text{lum}}/\text{lm}}{P/\text{W}} \quad (28)$$

Das Verhältnis von emittierten Photonen zu injizierten Elektronen wird durch die externe Quanteneffizienz η_{ext} ausgedrückt (Gleichung (29)).

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\text{Photonen}}{\text{Elektronen}} \quad (29)$$

Aufgrund von Auskopplungseffekten ist die externe Quanteneffizienz stets kleiner als die interne Quanteneffizienz [40]. Nach ADACHI et al. [184] liegt der Maximalwert für η_{ext} bei $\sim 20\%$.

7.2 Optimierte Devices

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Untersuchung von Auswirkungen struktureller Veränderungen der synthetisierten homoleptischen Heterofünfring-Komplexe auf die Kennlinien einer die synthetisierten Komplexe enthaltenden OLED. Dazu wird im ersten Schritt der unverbrückte und unsubstituierte Komplex **73** auf sein Verhalten in unterschiedlichen Matrices geprüft und in Relation zu Ergebnissen der Lumineszenzmessungen (vgl. Kapitel 6.3.1, S. 217ff) gesetzt. Daran anschließend wird im zweiten Schritt der Einfluss des Phenyl-Substituenten am Beispiel **86** auf die Kenndaten der OLED untersucht. Auswirkungen der Fixierung des Ligandensystems auf die Kenndaten werden an **72** im dritten Schritt erforscht.

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich optimierte Test-Devices vorgestellt. Die notwendigen Optimierungsprozesse können in Arbeiten von GARGOURI und HOPING nachgelesen werden [50,51].

7.2.1 Unverbrückter, unsubstituierter Heterfünfring-Komplex **73** als Emittermaterial

In zahlreichen Aufbauten konnten Devices mit dem unverbrückten, unsubstituierten Heterofünfring-Komplex **73** optimiert werden (s. Abbildung 61) [50,180]. Zur Lochinjektion aus der transparenten ITO-Anode wird PEDOT:PSS verwendet. Die Elektroneninjektion aus der Aluminium-Kathode wird durch Lithiumfluorid erleichtert. Der Lochtransport zur Emissionsschicht wird von DPBIC, der Elektronentransport durch TPBI unterstützt (s. Anhang). Auf die Zusammensetzung der Emitterzone wird weiter unten in diesem Kapitel eingegangen.

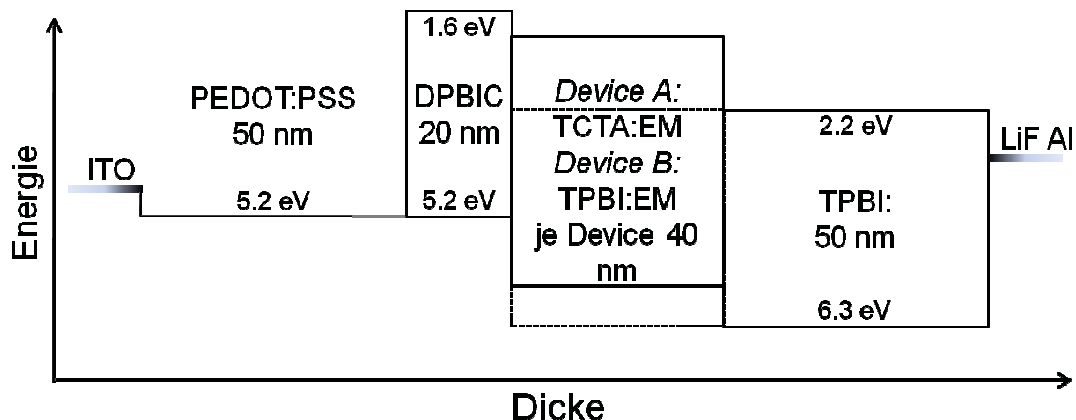


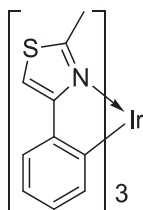
Abbildung 61 Optimierte Devicestrukturen des unverbrückten homoleptischen Ir(III)-Komplex **73** (= EM) unter Berücksichtigung der energetischen Niveaus der Transport- und Matrixmaterialien (TCTA: $E(\text{IP}) = 5.9 \text{ eV}$, $E(\text{EA}) = 1.9 \text{ eV}$; Strukturformeln der Transportmaterialien s. Anhang [40,49,51]).

Anhand der Emissionsspektren von **73** in Matrix und aus Lösung (vgl. Kapitel 6.3.1, S. 217) konnte bereits eine starke Abhängigkeit des Emissionsspektrums des Emitters von seiner Umgebung beobachtet werden. Daher wird zunächst der Einfluss der Polarität der Matrixmaterialien auf die Emissionseigenschaften im Device untersucht. Dazu wurden zwei Bauteile mit folgender Zusammensetzung der Emitterzone hergestellt:

- (1) *Device A*: TCTA dotiert mit $w = 6 - 8 \%$ Emitter **73**,
- (2) *Device B*: TPBI dotiert mit $w = 8 \%$ Emitter **73**.

Die erhaltenen Emissionsspektren sind in Abbildung 62 (a), Veränderungen der CIE-Koordinaten in Abbildung 62 (b) dargestellt. Tabelle 56 fasst die experimentellen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 56 OLED-Kenndaten der Devices (s. Abbildung 62) mit dem unverbrückten, unsubstituierten Heterofünfring-Komplex **73**.



	λ_{\max} (λ)	FWHM	CIE	U_{Einsatz}	$\eta_{\text{Ph}}^{[\text{a}]}$	$\eta_{\text{lum}}^{[\text{a}]}$	$\eta_{\text{ex}}^{[\text{a}]}$
	in nm	in nm	x / y	in V	in $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$	in $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$	in %
Device A	512	88	0.28 / 0.52	3.9	2.2	0.8	0.7
Device B	576 (545)	89	0.46 / 0.51	2.5	7.8	5.0	2.6

[a] Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

Die intensivsten Emissionsmaxima unterscheiden sich um $\Delta\lambda = 33 \text{ nm}$. Die bereits in Lumineszenzspektren beobachtete Abhängigkeit der Lage der Emissionsmaxima von der Polarität der Umgebung ist demnach auch im Bauteil nachweisbar.

Zur Beschreibung einer OLED sind neben dem Emissionsverhalten die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien entscheidend (s. Abbildung 62 (c)). Bei Dotierung des Emittiermaterials in dem als Lochtransportmaterial fungierenden Matrixmaterial TCTA erhöht sich die Einsatzspannung im Vergleich zur Dotierung in der als Elektronentransportmaterial fungierenden Matrix TPBI um 1.4 V.

Ähnliche Verhältnisse sind auch bei Betrachtung des Photometrischen Wirkungsgrades η_{Ph} erkennbar: Während Device A mit einer Dotierung von **73** in TCTA bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ lediglich einen Wirkungsgrad η_{Ph} von $2.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ zeigt, steigt der Wert bei Verwendung von TPBI in Device B um mehr als das 3-fache an (s. Abbildung 62 (d)). Ähnlich verhält es sich mit dem Luminanzwirkungsgrad η_{lum} , der um mehr als das 6-fache erhöht werden kann. Die externe Quanteneffizienz η_{ex} erfährt eine 3-fache Steigerung.

Eine Erklärung liefert die Betrachtung der Eigenschaften der Matrixmaterialien: TCTA werden vorwiegend Lochtransportierende Eigenschaften zugeschrieben. Dagegen hat TPBI vorwiegend Elektronentransportierende Eigenschaften. Nach den Kennlinien ist der Ladungstransport in Device B effizienter als in Device A. Dies deutet darauf hin, dass der Elektronentransport von der Matrix übernommen werden muss, das Material **73** selbst demnach nur geringe Elektronentransporteigenschaften besitzt. Diese Beobachtung stimmt

mit elektrochemischen Untersuchungen überein (vgl. Kapitel 5.1.4, S. 161), bei denen im Arbeitsbereich kein Reduktionspeak, d.h. keine Aufnahme von Elektronen, detektiert wurde. Ein Transport der Ladungsträger in einer Lochtransportierenden Matrix findet demnach nur unzureichend statt, was sich in einer höheren Einsatzspannung und geringeren Effizienzen widerspiegelt.

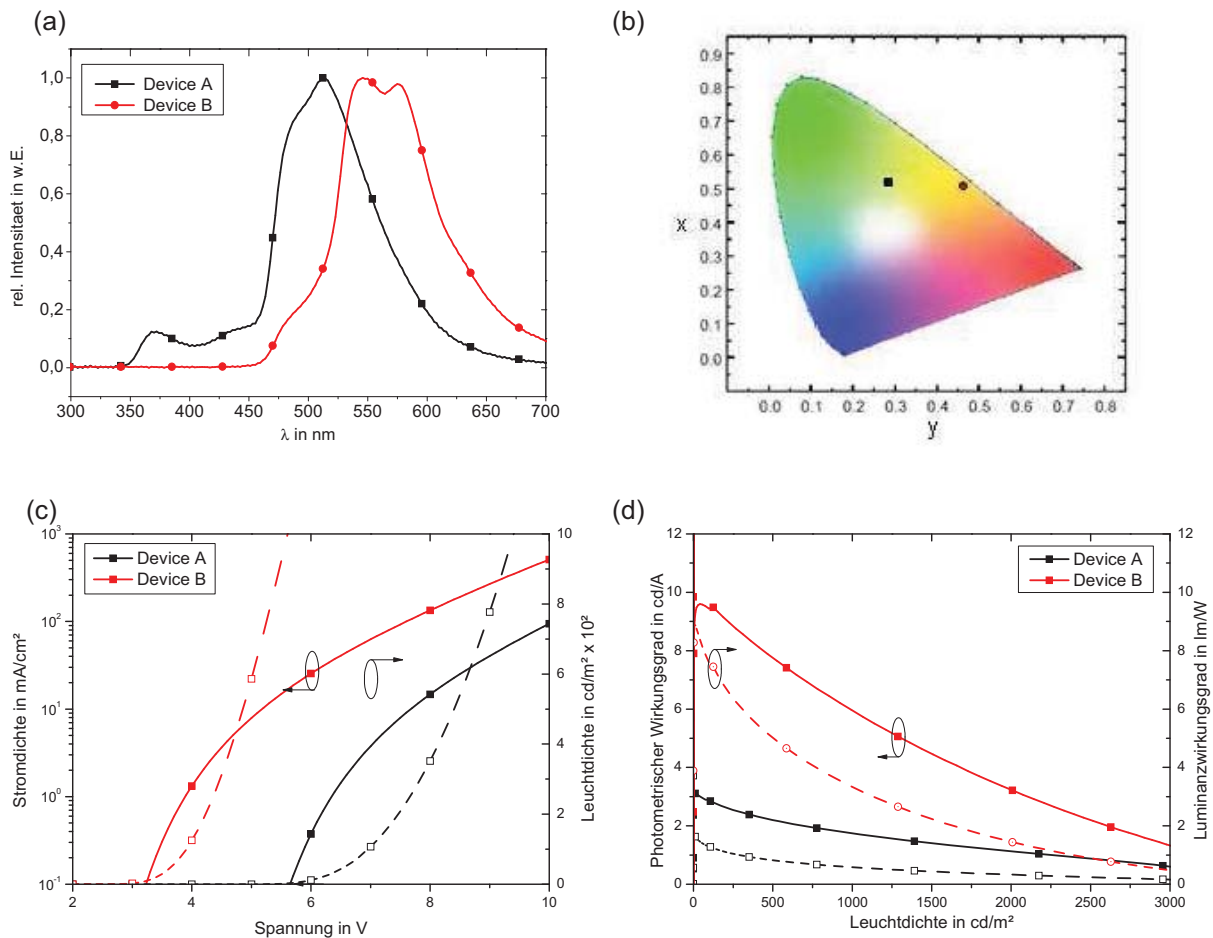


Abbildung 62 (a) Emissionsspektren, (b) CIE-Koordinaten, (c) Stromdichte-Spannung- bzw. Leuchtdichte-Spannung-Kennlinien, (d) Korrelation der Effizienzen η_{ph} und η_{lum} über der Leuchtdichte der Devices mit **73** als Emittiermaterial (vgl. Tabelle 56).

Zusammenfassend ist die Charakteristik des Bauteils mit dem Emittiermaterial **73** in hohem Maße vom Aufbau und den verwendeten Materialien abhängig. Zum einen werden die Emissionsbanden infolge der Matrixabhängigkeit (*Solvatochromie*) von **73** bathochrom beim Austausch des Matrixmaterials TCTA durch TPBI verschoben. Zum anderen wird

der Ladungstransport und somit die Effizienz des Bauteils in Elektronentransportierender Umgebung um das 3-fache erhöht.

7.2.2 Phenylsubstituierter, unverbrückter Heterofünfring-Komplex **86**

Der Einfluss einer Phenylgruppe in *meta*-Position zum Ir-koordinierenden C-Atom auf die Effizienz einer OLED wird am Beispiel von **86** untersucht [50,180]. Der optimierte Deviceaufbau ist in Abhängigkeit der Schichtdicke und der energetischen Niveaus der Materialien in Abbildung 63 dargestellt.

Die Lochinjektion aus der transparenten ITO-Anode wird von PEDOT:PSS übernommen. Daran schließen sich eine Lochtransportierende Schicht reinen DPBICs sowie eine mit 8 % des Emittersmaterials **86** dotierte Schicht DPBIC an. Die Elektronen aus der LiF/Al-Kathode werden durch eine TPBI-Schicht zur zweiten Emitterschicht transportiert, die aus TPBI dotiert mit 8 % des Emittersmaterials besteht. In diesem Bauteil liegen demnach zwei Emitterschichten vor, die sowohl den Loch- als auch den Elektronentransport gewährleisten. Die Ergebnisse dieses Bauteils sind in Abbildung 64 und Tabelle 57 dargestellt.

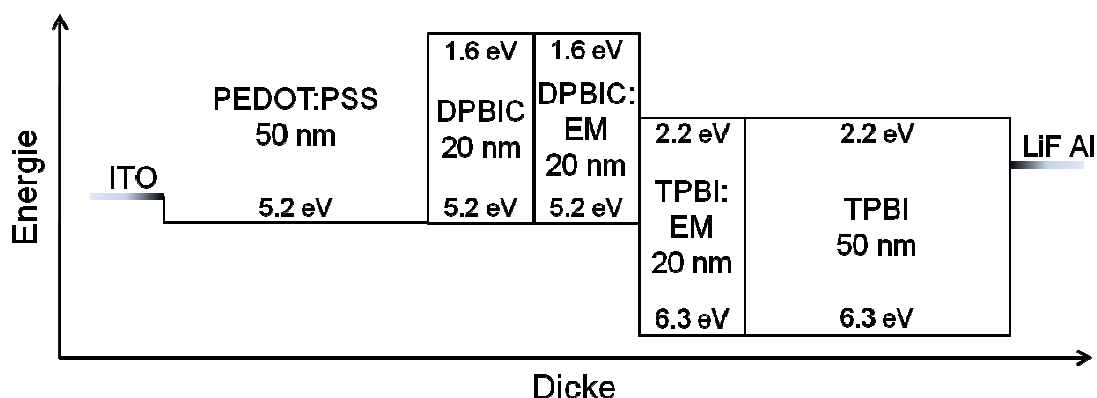
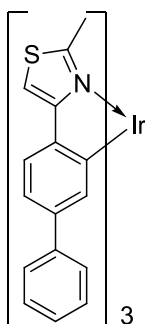


Abbildung 63 Optimierte Devicestruktur des Phenyl-Substituierten, unverbrückten Ir(III)-Komplexes **86** (= EM) unter Berücksichtigung der energetischen Niveaus der Transport- und Matrixmaterialien; Strukturformeln der Transportmaterialien s. Anhang).

Tabelle 57 OLED-Kenn Daten des Devices (s. Abbildung 64) mit dem unverbrückten, unsubstituierten Heterofünfring-Komplex **86**.



	$\lambda_{\max} (\lambda)$	FWHM	CIE	U_{Einsatz}	$\eta_{\text{Ph}}^{[\text{a}]}$	$\eta_{\text{lum}}^{[\text{a}]}$	$\eta_{\text{ex}}^{[\text{a}]}$
	in nm	in nm	x / y	in V	in $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$	in $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$	in %
86	554 (520)	84	0.40 / 0.57	2.5	1.7	0.7	0.5

[a] Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

Die in Abhängigkeit der Stromdichte aufgenommenen Spektren zeigen intensive Emissionsbanden bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ und $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$ (s. Abbildung 64 (a)), die mit dem Lumineszenzspektrum aus PMMA-Matrix übereinstimmen. Bei steigender Stromdichte wird die Intensität der Emissionsspektren erhöht. Eine Farbverschiebung in Abhängigkeit von j wird nicht beobachtet. Die Emissionsfarbe mit CIE-Koordinaten von $x = 0.40 / y = 0.57$ liegt im gelbgrünen Bereich des Farbspektrums (s. Abbildung 64 (b)).

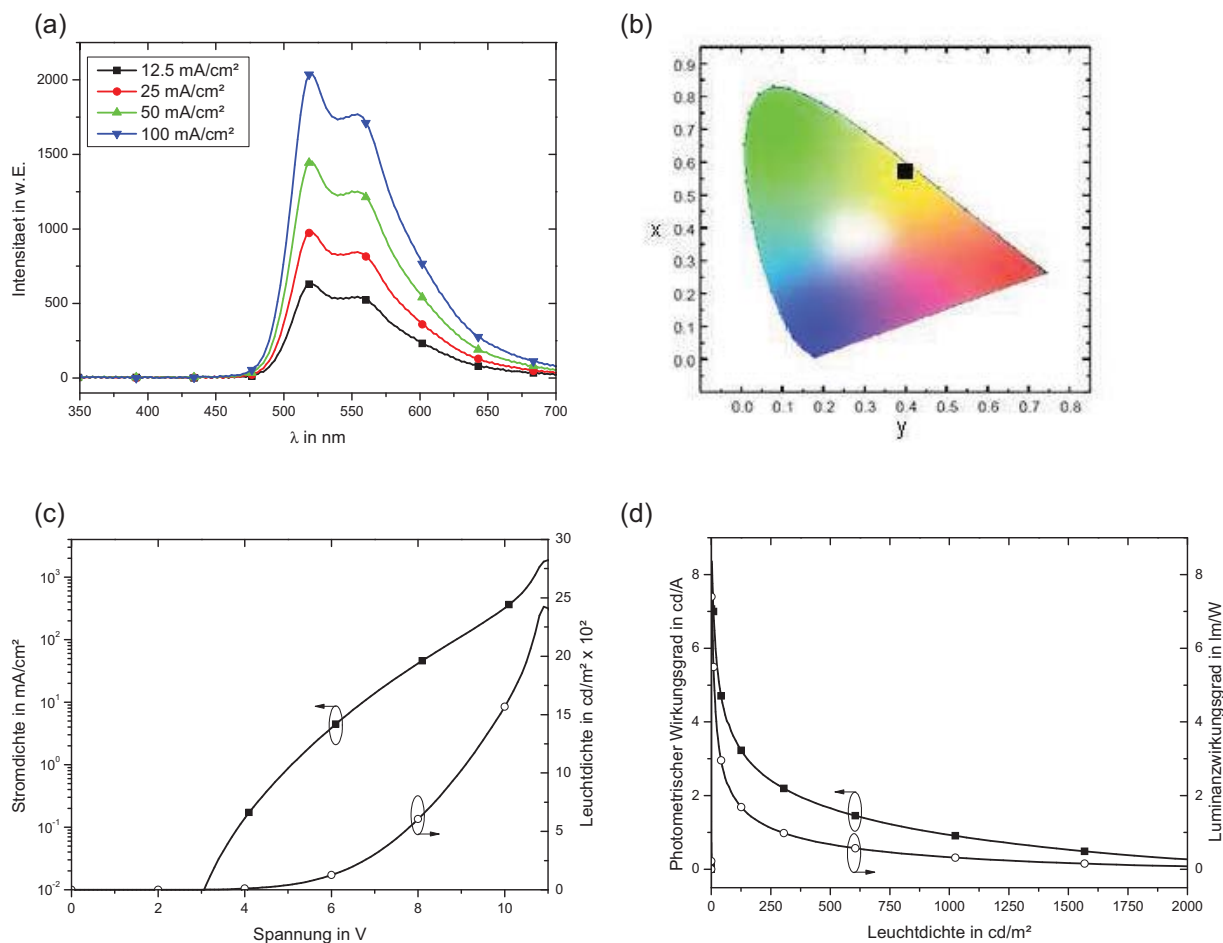


Abbildung 64 (a) Emissionsspektren in Abhängigkeit der Stromdichte, (b) CIE-Koordinaten, (c) Stromdichte-Spannungs- bzw. Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien, (d) Korrelation der Effizienzen η_{ph} und η_{lum} über der Leuchtdichte (vgl. Tabelle 57) des optimierten Aufbaus mit **86** als Emittiermaterial.

Die Einsatzspannung des vorliegenden Diodenaufbaus liegt bei 2.5 V und ist für ein grün-gelb emittierendes Material akzeptabel (s. Abbildung 64 (c)). Allerdings sind die Effizienzen des Devices mit dem Emittiermaterial Ir(BiPhen)₃ (**86**) sehr niedrig (s. Abbildung 64 (d)). Wie bereits in Kapitel 6.3.1 (S. 217) vermutet, kann die freie Drehbarkeit des Phenylringes als Ursache für die schlechten Effizienzen von **86** angenommen werden. Infolge der erleichterten innermolekularen Beweglichkeit stehen zusätzliche Wege zur strahlungslosen Desaktivierung zur Verfügung, die die Effizienz des Materials herabgesetzt.

7.2.3 Verbrückter, homoleptischer Heterofünfring-Komplex 72

Im vorhergehenden Kapitel (7.2.2) wurde gezeigt, dass durch Erhöhung der innermolekularen Beweglichkeit die Effizienz der OLED verringert wird. Der umgekehrte Fall, d.h. die Fixierung der Iridium-koordinierenden aromatischen Ringe und dessen Auswirkungen auf die Effizienz des Bauteils, wird in diesem Kapitel anhand des verbrückten, homoleptischen Heterofünfring-Komplexes **72** untersucht.

In Abhängigkeit der Schichtdicke ist der optimierte Deviceaufbau in Abbildung 65 gezeigt [51,181].

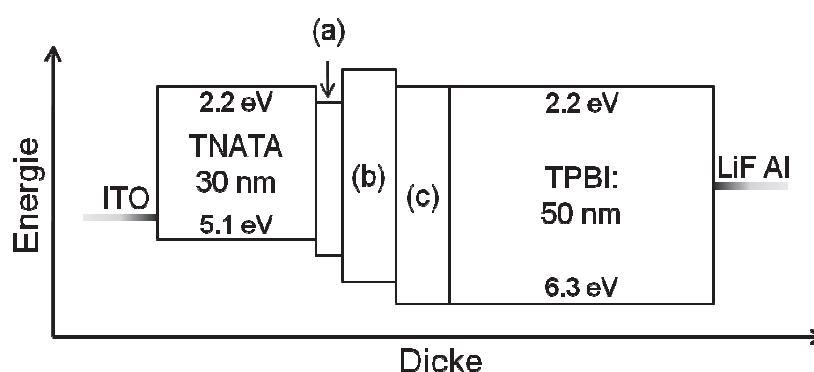


Abbildung 65 Optimierte Devicestruktur des verbrückten Ir(III)-Komplexes **72** (= EM) unter Berücksichtigung der energetischen Niveaus der Transport- und Matrixmaterialien; (a) α -NPD (5 nm, E_{HOMO} : 5.4 eV, E_{LUMO} : 2.5 eV); (b) TCTA : EM (10 nm, E_{HOMO} (TCTA): 5.9 eV, E_{LUMO} (TCTA): 1.9 eV); (c) TPBI : EM (10 nm, E_{HOMO} (TPBI): 6.3 eV, E_{LUMO} (TPBI): 2.2 eV); Strukturformeln der Transportmaterialien s. Anhang.

An der transparenten ITO-Anode sorgt 1-TNATA sowohl für eine gute Lochinjektion als auch für den Lochtransport. Um den Transport der Löcher vom HOMO-Niveau von 1-TNATA (5.1 eV) auf das HOMO-Niveau von TCTA (5.9 eV) zu erleichtern, wird eine 5 nm dicke Schicht α -NPD eingefügt. Der Elektronentransport wird von TPBI übernommen. Die Emitterzone setzt sich aus zwei Schichten, bestehend aus TCTA und TPBI, zusammen, in die das Emittermaterial jeweils zu 5 % dotiert ist. Die Kenndaten der OLED sind in Abbildung 66 sowie Tabelle 58 zusammengefasst.

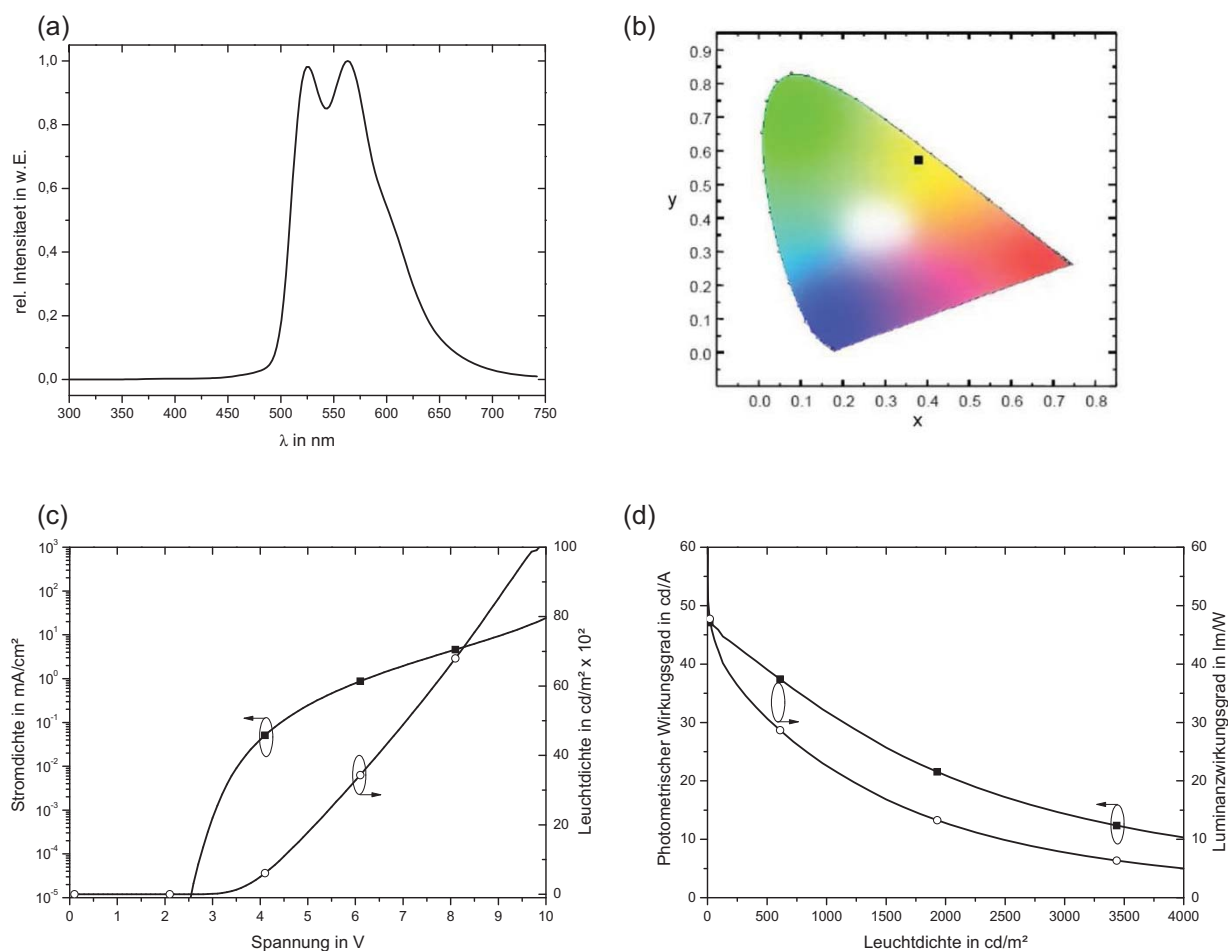
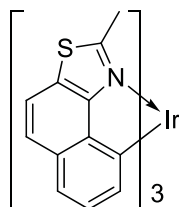


Abbildung 66 (a) Emissionsspektrum, (b) CIE-Koordinaten, (c) Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien, (d) Wirkungsgrade η_{ph} und η_{lum} über der Leuchtdichte (s. Tabelle 58) des Deviceaufbaus mit Ir(MNTZ)₃ (**72**) als Emittiermaterial.

Tabelle 58 OLED-Kenndaten des Devices (vgl. Abbildung 66) mit dem verbrückten Heterofünfring-Komplex **72**.



	λ_{max} (λ)	FWHM	CIE	U_{Einsatz}	$\eta_{\text{ph}}^{[a]}$	$\eta_{\text{lum}}^{[a]}$	$\eta_{\text{ex}}^{[a]}$
	in nm	in nm	x / y	in V	in $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$	in $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$	in %
72	564 (525)	95	0.38 / 0.57	2.2	39.0	30.6	11.2

[a] Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

Das Emissionsspektrum weist zwei Emissionsmaxima bei $\lambda = 525$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 564$ nm auf, die eine nahezu gleiche Intensität besitzen. Von der Lage der Emissionsmaxima her ist das Spektrum mit Lumineszenzmessungen in Dichlormethan (vgl. Kapitel 6.3.1, S. 217) vergleichbar. Demnach wird bei **72** keine Verschiebung des Emissionsspektrums in Abhängigkeit der Polarität der Umgebung beobachtet. Die CIE-Koordinaten liegen mit $x = 0.38$ und $y = 0.57$ im gelbgrünen Farbbereich.

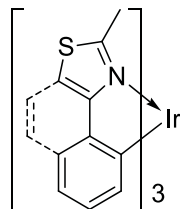
Die Einsatzspannung ist mit 2.2 V akzeptabel (s. Abbildung 66 (c)). Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ werden Effizienzen von $\eta_{\text{ph}} = 39 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ und $\eta_{\text{lum}} = 31 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ erreicht (s. Abbildung 66 (d)). Diese Werte sind im Vergleich zu publizierten Daten bekannter Triplet-Emitter bemerkenswert. Beispielsweise wird für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**2**) eine PIN-OLED mit ca. $20 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ bei $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ beschrieben [185]. Der verbrückte, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -analoge Benzo[*h*]chinolin-Komplex **57** (vgl. Kapitel 3.3.1, S. 67) erreicht Luminanzwirkungsgrade von $17 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ bei $600 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ [186]. Allein durch die Verwendung des verengten Heterofünfring-Ligandensystems ist demnach eine Verdoppelung der Effizienz möglich.

7.2.4 Einfluss der Fixierung des Liganden im Devicevergleich

Um den Einfluss der Überbrückung des Ligandensystems durch die Etheno-Brücke in **72** (Kapitel 7.2.3, S. 256) im Vergleich zum unverbrückten Komplex **73** (Kapitel 7.2.1, S. 249) herauszuarbeiten, sind die Kenndaten der optimierten OLEDs in Tabelle 59 einander gegenübergestellt. Dabei ist zu bedenken, dass der Aufbau der Devices aufgrund individueller Optimierungsschritte voneinander abweicht.

Das Emissionsspektrum des Devices mit dem verbrückten Komplex **72** ist im Vergleich zum Device mit dem unverbrückten Komplex **73** hypsochrom verschoben. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Lumineszenzmessungen in Matrix und Lösung (vgl. Kapitel 6.3.1, S. 217), bei denen die Emission von **72** im Vergleich zu **73** bathochrom verschoben ist. Dies wurde mit der Destabilisierung des LUMO-Niveaus infolge der Vergrößerung des π -Elektronensystems durch die Überbrückung erklärt. Allerdings ist aufgrund der beobachteten Abhängigkeit der Emissionsmaxima von **73** von der Polarität der Umgebung an dieser Stelle ein vertiefender Vergleich nicht angebracht.

Tabelle 59 Vergleich der OLED-Kenndaten der Devices mit unverbrücktem **73** und verbrücktem Heterofünfring-Komplex **72** (vgl. Abbildung 62 (S. 252) und Abbildung 65 (S. 256)).



		λ_{\max} (λ)	FWHM	CIE	U_{Einsatz}	$\eta_{\text{Ph}}^{[\text{a}]}$	$\eta_{\text{lum}}^{[\text{a}]}$
		in nm	in nm	x / y	in V	in $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$	in $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$
73	unverbrückt	576 (545)	89	0.39 / 0.44	2.5	7.8	5.0
72	verbrückt	564 (525)	95	0.38 / 0.57	2.2	39.0	30.6

[a] Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

Die Einsatzspannung ist in beiden vorgestellten Devices mit 2.5 V bzw. 2.2 V bemerkenswert. Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ kann allerdings ein entscheidender Unterschied in den Effizienzen der Devices beobachtet werden: Der Photometrische Wirkungsgrad η_{Ph} wird durch den Emitter mit Verbrückung um das 4-fache, der Luminanzwirkungsgrad η_{lum} sogar um das 6-fache erhöht.

Die in PMMA-Matrix bestimmten und in Kapitel 6.3.1 (S. 217) vorgestellten Photolumineszenzquantenausbeuten Φ_{PL} der Emittermaterialien lagen für den unverbrückten Komplex **73** bei 80 % und für den verbrückten Komplex **72** bei 46 %. Dies lässt auch im Device eine höhere Effizienz von **73** erwarten. Der gemessene Anstieg der Effizienz η_{lum} von **72** im Bauteil ist folglich auf die Einschränkung der innermolekularen Beweglichkeit zurückzuführen, wodurch sich die Zahl nicht-strahlender Übergänge verringert. Somit kann die in Kapitel 3.3.1 (S. 67) postulierte Steigerung der Effizienz durch Verbrückung der Iridium-kordinierenden aromatischen Ringe bestätigt werden.

7.3 Weiß-emittierende OLED

Die Herstellung weiß-emittierender OLEDs (WOLED) ist für die Industrie aus zwei Gründen interessant. Zum einen können weiße OLEDs in der Beleuchtungsindustrie in Form einer Feststoff-Lichtquelle angewendet werden. Zum anderen ist der Einsatz von OLEDs als Background-Beleuchtung in herkömmlichen LC-Displays aufgrund der bereits vorhandenen Technologie denkbar [187].

Im Folgenden soll zunächst eine kurze Einführung zu weiß-emittierenden OLEDs gegeben werden. Abschließend wird eine WOLED mit dem neuartigen Heterofünfring-Komplex **72** vorgestellt.

7.3.1 Realisierung weißer Emission einer OLED

Eine weiß-emittierende OLED kann nach zwei grundlegenden Verfahren aufgebaut werden: Zum einen als Zweifarbweiß aus der Addition einander gegenüberliegenden Farben des Farbkreises, beispielsweise durch Verwendung eines orange-emittierenden und eines türkisblau-emittierenden Materials (s. Abbildung 67 (a)). Zum anderen besteht die Möglichkeit, in Anlehnung an die Darstellung in Displays, beispielsweise nach dem NTSC-Standard¹⁹⁾, eine weiß-emittierende OLED aus den drei Farben rot, grün und blau (RGB) aufzubauen (s. Abbildung 67 (b)). Beide Verfahren haben Vor- und Nachteile, die nach einer kurzen Einführung zur Charakterisierung der Farbreinheit vorgestellt werden.

Im CIE-Koordinatensystem liegt der optimale Weißpunkt beim Koordinatenpaar $x = 0.33 / y = 0.33$. Abweichungen zum blauen Farbraum ergeben ein „kaltes“ Weiß, Verschiebungen zum roten Farbraum hin werden als „warmes“ Weiß bezeichnet.

Neben den CIE-Koordinaten ist der Farbwiedergabeindex CRI (*engl.: color rendering index*) eine wichtige Größe für Beleuchtungsanwendungen [187]. Er beschreibt die Farbwiedergabe beleuchteter Flächen. Je höher der Zahlenwert, desto natürlicher ist die Farbwiedergabe und desto angenehmer empfindet der Mensch das Licht [188]. Das Sonnenlicht erreicht beispielsweise einen CRI von 100, d.h. der Mensch empfindet mit

¹⁹ NTSC = National Television System Committee.

Sonnenlicht bestrahlte Flächen als „echt“. Ab einem CRI von weniger als 80 dagegen werden die bestrahlten Flächen als unangenehm empfunden, sie wirken „künstlich“.

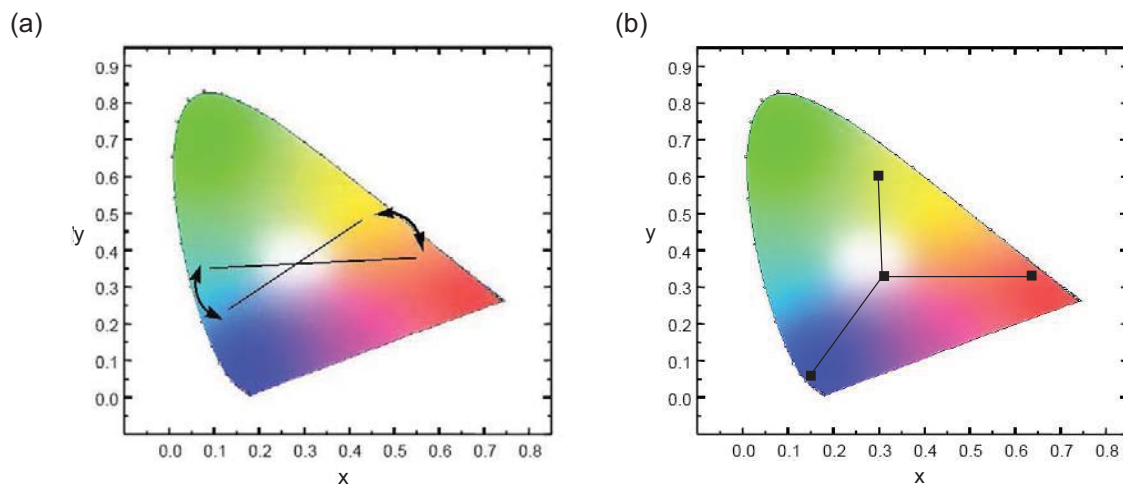


Abbildung 67 CIE-Diagramme zur Veranschaulichung von weiß-emittierenden organischen Leuchtdioden aus (a) Zweifarbwweiß und (b) Dreifarbwweiß nach NTSC-Standard.

Die grundlegenden Unterschiede im Deviceaufbau weiß-emittierender OLEDs ergeben sich aus dem Herstellungsprozess und der späteren Anwendung. Nass-chemisch prozessierte WOLEDs bestehen aufgrund der geringen Haftung der bereits aufgetragenen Schichten gegenüber Lösemitteln meist aus einer einzigen Emissionszone, in der die Emitter – dotiert in einer Matrix – vorliegen. Zusätzliche Transportschichten sowie die Metallkathode werden durch Vakuumtechnologie aufgebracht [40,189]. Der Vorteil dieses einfachen Aufbaus liegt in der vergleichsweise kostengünstigen Herstellung, zum Beispiel durch Drehschleuderverfahren (*engl. spin-coating*) oder Tintenstrahldruckverfahren (*engl. inkjet-printing*). Als Nachteil liegt die geringe Effizienz der Devices aufgrund der einfachen Struktur auf der Hand. Außerdem beeinträchtigen die im Bauteil verbleibenden Lösemittelreste die Lebensdauer [189].

Im Bereich der Vakuum-Technologien können durch vielfältigere und vor allem mehrschichtige Device-Architekturen deutlich effizientere WOLEDs realisiert werden. Allerdings beeinträchtigen hohe Produktionskosten die Vielfalt der anwendungsrelevanten Schichten. Die Emittermaterialien werden meist in separaten Schichten nacheinander auf das Substrat aufgebracht, wobei eine Optimierung des Ladungsträgertransports durch

zusätzliche Loch- und Elektronentransportschichten eine große Rolle für die Verbesserung der Effizienz spielt. Desweiteren ist allein über die Vakuum-Technologie eine gezielte Ansteuerung einzelner Emissionsschichten durch die Verwendung der Maskentechnologie möglich, die beispielsweise zur Farbregulierung oder zur direkten Ansteuerung im Display erforderlich ist. Diese Technologie wurde auch zur Herstellung des Test-Devices mit **72** verwendet.

7.3.2 Optimierte, weiß-emittierende OLED mit Ir(MNTZ)₃ (**72**)

Die weiß-emittierende OLED wurde mit dem im gelbgrünen Farbspektrum emittierenden Emittermaterial **72** zusammen mit dem tiefblau-emittierenden Material CN-PMBIC **115** [190] in einem weiß-emittierenden OLED-Aufbau realisiert (s. Abbildung 68).

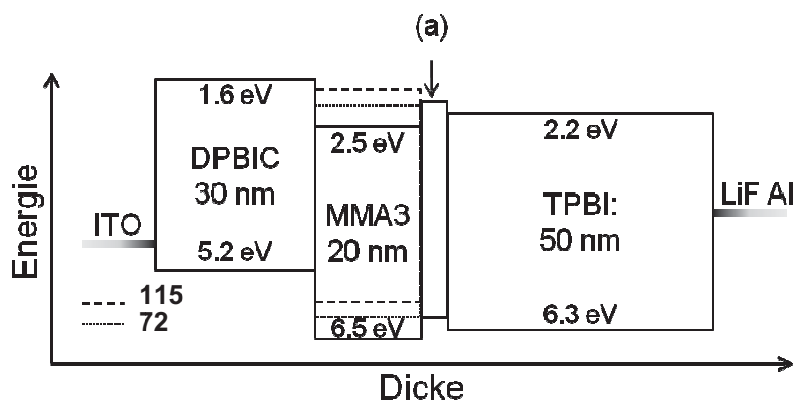


Abbildung 68 Optimierte Devicestruktur der weiß-emittierenden OLED mit den Emittermaterialien **72** und **115** dotiert in MMA3 (w (**72** in MMA3) = 2 %, w (**115** in MMA3) = 28 %) unter Berücksichtigung der energetischen Niveaus der Transport- und Matrixmaterialien; (a) SO₂MCP (4 nm, E_{HOMO} : 6.1 eV, E_{LUMO} : 2.0 eV); Strukturformeln der Transportmaterialien s. Anhang.

Von der transparenten ITO-Anode wird der Lochtransport vom DPBIC gewährleistet. Nach der Elektroneninjektion an der Kathode aus LiF/Al fungiert TPBI als Elektronentransportmaterial. Die Matrix der Emissionsmaterialien bildet MMA3, in der **72** mit einem Massenanteil w von 2 % und **115** mit einem Massenanteil w von 28 % vorliegen. Das

SO2MCP dient mit einem LUMO-Niveau von 2.0 eV als „Treppe für Elektronen“, die vom LUMO-Level des TPBI (2.2 eV) auf das LUMO-Level des blauen Emittermaterials **115** mit 1.8 eV gelangen müssen. Die dort gebildeten Excitonen können entweder strahlend relaxieren oder strahlungslos über einen FÖRSTER-Transfer auf das LUMO-Niveau des gelbgrün emittierenden Materials **72** (2.1 eV) übergehen und anschließend von dort aus unter Aussendung eines Photons zerfallen. Die Kenndaten der resultierenden WOLED sind in Abbildung 69 und Tabelle 60 dargestellt.

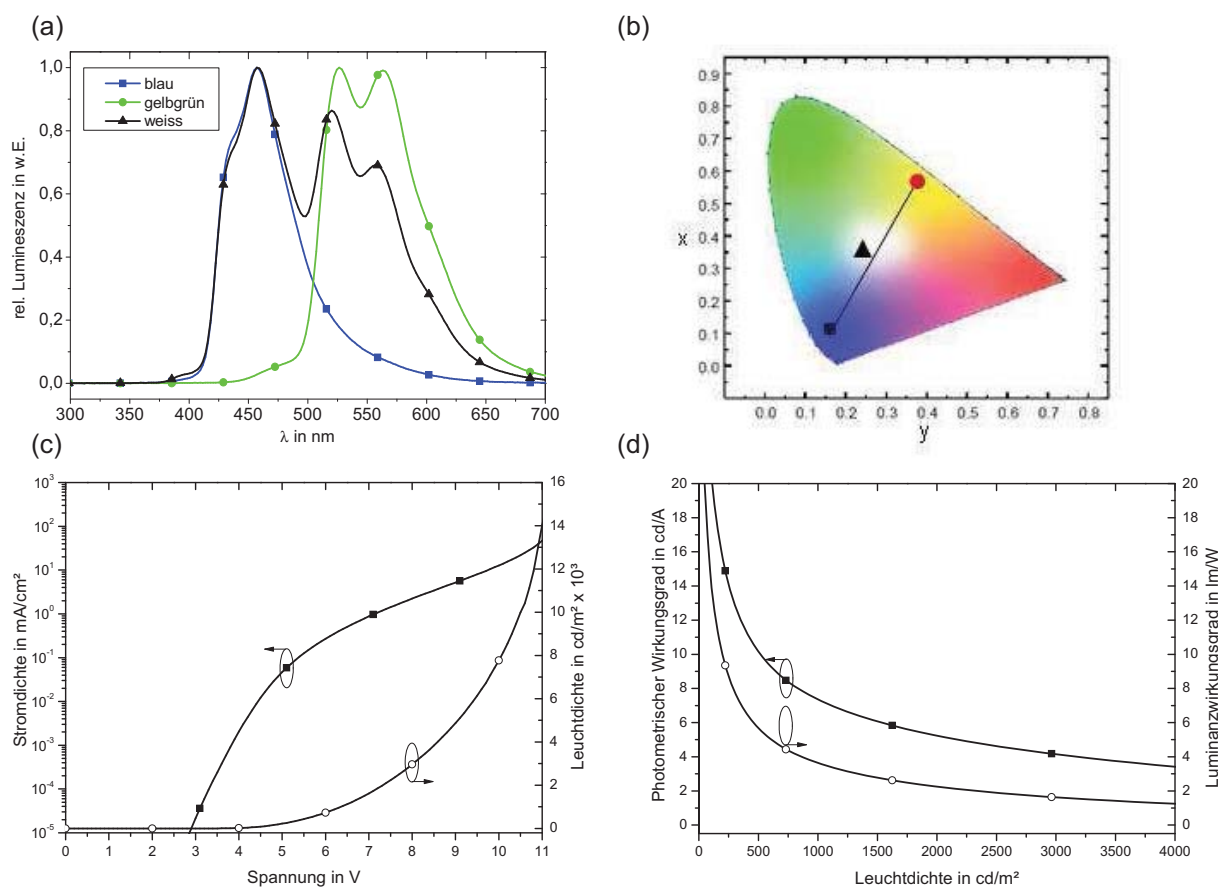


Abbildung 69 (a) Emissionsspektren des reinen blauen Emittermaterials CN-PMBIC (**115**) (■), des gelbgrün-emittierenden Materials **72** (●) und das Emissionsspektrum der weiß-emittierenden OLED (▲), (b) CIE-Koordinatensystem, (c) Strom-Spannungs- und Strom-Leuchtdichte-Kennlinie der weiß-emittierenden OLED mit **72** und **115** als Emittermaterialien, (d) Auftragung der Wirkungsgrade η_{ph} und η_{lum} über der Leuchtdichte; s. Tabelle 60.

Tabelle 60 Kenndaten der WOLED (vgl. Abbildung 69) mit **72** als gelbgrün-emittierendes und **115** als tiefblau-emittierendes Material^[a].

	λ_{\max} (λ) in nm	CIE x / y	U_{Einsatz} in V	$\eta_{\text{Ph}}^{[b]}$ in $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$	$\eta_{\text{lum}}^{[b]}$ in $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$	$\eta_{\text{eff}}^{[b]}$ in %
72 (w = 2 %) und 115 (w = 28 %)	556 (519, 457)	0.24 / 0.36	2.5	10.3	5.8	4.8

[a] Die Lebensdauer der WOLED liegt aufgrund des verwendeten blauen Emittermaterials im Sekundenbereich. Die angegebenen Kenndaten spiegeln daher lediglich eine Momentaufnahme wieder. [b] Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

Abbildung 69 (a) zeigt die Emissionsspektren der reinen Emittermaterialien sowie der weiß-emittierenden OLED. Im breiten Emissionsspektrum der weißen OLED sind deutlich die separierten Maxima der einzelnen Elektronenübergänge der Emittermaterialien zu erkennen. Aufgrund der Überlagerung der blauen und gelbgrünen Emissionsbande erscheint dem Betrachter die OLED in der Summe als weiß-emittierend.

Das Verhältnis der Intensitäten von 100 % des blauen und 86 % des gelb-grünen Anteils zeigt, dass vor allem bei der Herstellung weiß-emittierender Devices die Hellempfindlichkeitskurve beachtet werden muss. Um beim Betrachter einen weißen Farbeindruck zu erzeugen, muss der blaue Farbanteil im Emissionsspektrum gegenüber dem gelbgrünen Farbanteil eine höhere Intensität besitzen. Dies ist über ein gezielt eingestelltes Massenverhältnis der Emittermaterialien möglich.

Die CIE-Koordinaten werden mit $x = 0.24$ und $y = 0.36$ angegeben. Die Einsatzspannung der WOLED liegt bei 2.5 V (s. Abbildung 69 (c)). Bei einer Leuchtdichte von $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ betragen die Effizienzen $\eta_{\text{Ph}} = 10.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ und $\eta_{\text{lum}} = 5.8 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ (s. Abbildung 69 (d)). Aufgrund der niedrigen Dotierkonzentration von **72** von lediglich 2 % im Gegensatz zu 28 % von **115** sind die Effizienzen des weißen Bauteils stark von den niedrigen Effizienzen des blauen Emittermaterials beeinflusst.

Die Möglichkeit der Herstellung weißer OLEDs unter Verwendung des neuartigen Heterofünfring-Komplexes **72** konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Angaben

8.1.1 Allgemeine Angaben zur Arbeitstechnik

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen SIGMA-ALDRICH (München) und ACROS ORGANICS (Schwerte) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Katalysatoren sowie Iridium-Ausgangsverbindungen wurden von den Firmen CHEM PUR (Karlsruhe) oder BASF SE (Ludwigshafen) eingesetzt. Wasserfreie Lösemittel wurden von der Firma FLUKA (SIGMA-ALDRICH, München) erworben und über eine Einwegspritze im Stickstoffgegenstrom in die Reaktionsapparatur überführt.

Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden unter Stickstoffatmosphäre in zuvor evakuierten und ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. Der erreichte Kolbeninnendruck lag zumeist bei ca. 10^{-1} mbar. Der Stickstoff wurde von der Firma LINDE AG (Pullach) geliefert und ohne weitere Reinigung oder Trocknung verwendet.

Die Trocknung der Endprodukte im Hochvakuum wurde bei einem Kolbeninnendruck von ca. 10^{-1} mbar durchgeführt.

Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt. Dazu wurden DC-Plastikfolien „Polygram Sil G/UV254“ der Firma MACHEREY-NAGEL & Co. (Düren) verwendet. Als Säulenmaterial für die *Flash*-Säulenchromatographie (FC) wurde Kieselgel „60 M“ (0.04 – 0.063 mm / 230 – 400 mesh ASTM) der Firma MERCK KGAA (Darmstadt) benutzt. Das Lösemittel für die FC wurde als technisches Lösemittel geliefert und vor dem Gebrauch destilliert. In Ausnahmefällen wurde Lösemittel der Qualität „HPLC-grade“ eingesetzt. Für die präparative Reversed-Phase Säulenchromatographie (RP) wurde Kieselgel „100 C₁₈ Umkehrphase“ der Firma FLUKA verwendet. Als Lösemittel dienten hier ausschließlich Produkte der Qualität „HPLC-

grade“. Für die wässrige Aufarbeitung von Reaktionsgemischen wurden deionisiertes Wasser und einfach destillierte Lösemittel verwendet.

Zur Sublimation wurde eine RETTBERG-Sublimationsapparatur in Verbindung mit einer Turbomolekularpumpe mit Vorpumpe der Firma PFEIFFER VACUUM (Asslar) betrieben. Der erreichte Kolbeninnendruck konnte durch eine Vakuummessröhre der Firma ILMVAC (Ilmenau) kontrolliert werden. Im Allgemeinen wurde ein Druck von 10^{-7} mbar erreicht. Erhitzt wurde die Sublimationsapparatur im Öl- oder Sandbad. Die Kühlung des Sublimationsfingers auf eine konstante Kühltemperatur von 40 °C erfolgte mit Hilfe eines Kryostaten F32 der Firma JULABO (Seelbach).

8.1.2 Nomenklatur

Die Nomenklatur der synthetisierten Verbindungen erfolgt in Anlehnung an die IUPAC-Nomenklatur. Dem entgegen weicht die Numerierung der einzelnen Atome im folgenden experimentellen Teil der Arbeit von der IUPAC-Nomenklatur ab. Die Numerierung der Atome wurde so gewählt, dass ein Vergleich von Atomen verschiedener Verbindungen und auch unterschiedlicher Grundstrukturen in Bezug auf ihre chemische und elektronische Umgebung möglich ist (vgl. Kapitel 4.2, S. 117ff). Entsprechend erhält das Iridiumkoordinierende Stickstoffatom grundsätzlich die Nummer eins. Die weitere Numerierung folgt zunächst dem Metall-enthaltenen Fünfring (s. Abbildung 70), so dass das Iridiumkoordinierende Kohlenstoffatom durchgehend als C-4 bezeichnet wird.

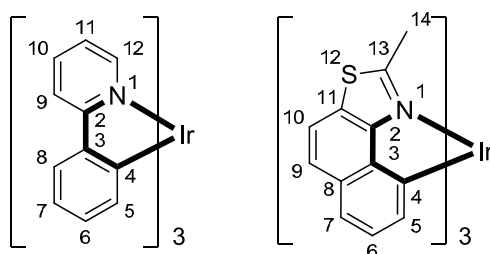


Abbildung 70 Beispiele zur Nummerierung der Moleküle im Rahmen der Zuordnung der NMR-Signale.

8.1.3 Allgemeine Angaben zur analytischen Messtechnik

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden ausschließlich in Lösung gemessen. Als Lösemittel dienten deuteriertes Chloroform (CDCl_3), deuteriertes Dichlormethan (CD_2Cl_2) und deuteriertes Dimethylsulfoxid ($[\text{d}_6]$ -DMSO) der Firma DEUTERO (Kastellaun). Die chemischen Verschiebungen δ wurden wie folgt referenziert: für CDCl_3 wurde im ^1H -Spektrum dem Lösemittel zugesetztes Tetramethylsilan (TMS, ca. 0.05 Vol.-%) und im ^{13}C -Spektrum der Lösemittelpeak als Referenz verwendet; bei $[\text{d}_6]$ -DMSO und CD_2Cl_2 wurde sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -Spektrum auf den Lösemittelpeak referenziert. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in parts per million (ppm).

Aufgenommen wurden die NMR-Daten mit einem „Oxford 200“ (^1H -NMR: 200.1 MHz, ^{13}C -NMR: 50.3 MHz) der Firma VARIAN (Palo Alto, USA) am Institut für Hochfrequenztechnik, einem „DRX-400“- (^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz) oder einem „DPX-600“-Spektrometer (^1H -NMR: 600.1 MHz, ^{13}C -NMR: 150.9 MHz) der Firma BRUKER (Rheinstetten) am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig. Die eindeutige Zuordnung der Signale wurde durch die Aufnahme von 2 D-NMR-Spektren (H,H-COSY, HSQC, HMBC, in Einzelfällen auch NOESY) gesichert.

Die Signalmultiplizitäten sind im ^1H -NMR-Spektrum als „s“ (Singulett), „d“ (Dublett), „dd“ (Dublett vom Dublett), „ddd“ (Dublett vom Dublett vom Dublett), „t“ (Triplet) und „q“ (Quartett) angegeben. Ein Multiplett, bei dem eine Signalmultiplizität nicht eindeutig aufgelöst werden konnte, wird mit „m“ gekennzeichnet.

Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte ^1H -breitbandentkoppelt. Der Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome wurde durch Aufnahme von DEPT-Spektren (*engl. Distortionless Enhanced by Polarisation Transfer*, DEPT) bestimmt und mit „s“ (quartär), „d“ (tertiär), „t“ (sekundär) und „q“ (primär) gekennzeichnet. Kursiv gekennzeichnete Verschiebungen können den entsprechenden Atomen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Massenspektrometrie

Zur Bestimmung der Massenspektren wurden verschiedene Verfahren verwendet: Die Elektronenstoß Ionisation (EI) wurde am „MAT 90“-Spektrometer der Firma FINNIGAN

(Waltham, USA) am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt. Die Bestimmung der Chlorodimere erfolgte mittels Elektronenspray-Ionisation (ESI) mit dem „MAT 95 XL“-Spektrometer der Firma FINNIGAN ebenfalls an der TU Braunschweig. Als Lösemittel wurde dabei ein Methanol-Toluol-Gemisch im Volumenverhältnis 1:1 verwendet. Die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) mit Time-of-Flight-Detektion (TOF) wurde bei der BASF SE durchgeführt.

Ein grundlegendes Element in dieser Arbeit ist das Element Iridium. Aufgrund seines individuellen Isotopenmusters von 191 (58 %) und 193 (100 %) ist die Massenspektrometrie ein guter Indikator für das Vorhandensein von Iridium. Im Rahmen der Auswertung wurde zum Zwecke der vereinfachten Darstellung lediglich der intensivste Peak des Isotopenmusters angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem „Cary 100 Bio“-UV/Vis-Spektrometer der Firma VARIAN unter Verwendung von verschleißbaren 1 cm-Quarzküvetten am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig erstellt. Als Lösemittel dienten "Uvasole" der Firma MERCK KGAA. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ wird in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ angegeben.

Infrarot-Spektroskopie

FT-IR-Spektren wurden an einem „ATR Diamant Tensor 27“-Spektrometer der Firma BRUKER am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig aus Feststoff aufgenommen. Die Intensität der Banden wird mit „w“ (schwach), „m“ (mittel), „s“ (stark) und „vs“ (sehr stark) angegeben.

Elementaranalysen

Elementaranalysen der homonuklearen Verbindungen und der Liganden wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt. Dagegen wurden die Elementaranalysen der Chlorodimere mit zusätzlicher Bestimmung des Iridium(III)-Gehaltes bei der BASF SE (Ludwigshafen) gemessen und weichen in den Angaben von denen homonuklearer Verbindungen ab.

Kristallstrukturanalyse

Die Struktur der erhaltenen Einkristalle wurde am Institut für Anorganische Chemie der TU Braunschweig mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Sie wurden dazu in Inertöl aufgenommen, auf einem Glasfaden im Kaltgasstrom fixiert und die Intensitäten auf verschiedenen Flächenzählern der Firmen BRUKER (Karlsruhe) bzw. OXFORD DIFFRACTION (Yarnton, England) gemessen. Die Messtemperatur betrug dabei 100 bzw. 133 K, gemessen wurde mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å. Für alle Strukturen wurden, soweit nicht anders angegeben, die Absorptionskorrekturen mit der Multiscan-Methode durchgeführt und nach der Lösung per *full-matrix-least-squares*-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturdaten wurden mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 [191] durchgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Zur Berechnung der Wasserstoffatomlagen wurden idealisierte starre Gruppen (CH₃-Gruppen) oder ein Reitermodell mit idealisierten Auslenkungsparametern benutzt. Im Fall von ungeordneten Lösemittelmolekülen wurde gegebenenfalls im Anschluss an die Strukturverfeinerung die mathematische Funktion SQUEEZE zur Entfernung der Moleküle angewendet.

Die kristallographischen Daten der untersuchten Verbindungen sind im Anhang aufgeführt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind mit Standardabweichungen entsprechend den vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie zur Verfügung gestellten Daten angegeben. Der Abstand der Iridium-koordinierenden N- und C-Atome sowie der Torsionswinkel und der Winkel ε (vgl. Schema 46, S. 94) werden mit dem Programm Mercury 1.4.1 [192] individuell ermittelt.

Lumineszenzspektroskopie

Zur Messung der Emissionswellenlänge der untersuchten Verbindungen standen verschiedene Messmethoden zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Emission aus Lösung wurden die synthetisierten Komplexverbindungen in Dichlormethan²⁰⁾ gelöst und bei Raumtemperatur an einem „SFM 25“-Spektrometer der Firma KONTRON INSTRUMENTS (Groß-Zimmern) mit einer

²⁰⁾ Von RIEDEL DE HÄEN, Firma SIGMA-ALDRICH, als Lösemittel „für spektroskopische Zwecke geeignet“ gekennzeichnet.

Auflösung von 1 nm am Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig bestimmt. Eine quantitative Einwaage konnte aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Dichlormethan wurde bei allen Verbindungen zur besseren Vergleichbarkeit und zur Vermeidung von Solvatochromieeffekten benutzt. Zudem sind nahezu alle untersuchten Komplexverbindungen in Dichlormethan einigermaßen löslich.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Verbindungen aus einer Matrix wurde bei der BASF SE [162] durchgeführt. Als inerte Matrix wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Zur Probenpräparation wurden die Materialien zunächst in Dichlormethan gelöst und anschließend auf einen Objektträger gerakelt. Mit diesen Proben konnten Absorptions- und Emissionsmessungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Für die Durchführung von Tieftemperaturmessungen wurde der Objektträger mit einem zuvor in flüssigem Stickstoff gekühlten Metallblock von der nicht-beschichteten Seite gekühlt. Die Probe erreichte dabei eine Temperatur von annähernd 77 K. Die Quantenausbeute wurde mit einer Methode zur Absolutbestimmung gemessen. Dazu befand sich die Probe in einer ULBRICH-Kugel. Die Abklingzeiten wurden durch zeitaufgelöstes Photon-Counting bestimmt. Die Anregung erfolgte mit repetierlichen Laserpulsen ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, Pulsbreite 1.3 ns, Pulsfrequenz 1kHz). Die Detektion wurde mit einem Photomultiplier und die anschließende Signalverarbeitung nach der Multichannel-scaling Technik (MCS) realisiert.

Tieftemperaturmessungen von **72** an der LMU München wurden ebenfalls in PMMA-Matrix durchgeführt [175]. Dazu wurde **72** in Dichlormethan gelöst und auf ein SiO₂-Substrat durch Spin-Coating in einer N₂-Atmosphäre aufgebracht. Die Kühlung wurde unter Hochvakuum mit einem He-Kryostaten realisiert. Die Anregung zur Emission wurde mit einem gepulsten N₂-Laser ($\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$, Intensität 0.5 μJ pro Puls) vorgenommen, die Detektion der Strahlung erfolgte mit einer CCD-Kamera. Abklingzeiten wurden mit einer HAMAMATSU Streak-Kamera gemessen.

Cyclovoltammetrie

Bestimmungen der Redox-Potentiale der Verbindungen wurden in wasserfreien Lösemitteln der Firma FLUKA an einem „ μ -Autolab Typ 3“-Potentiostaten der Firma METROHM (Filderstadt) am Institut für Hochfrequenztechnik aufgenommen und mit dem Programm „GEPS“ der Firma METHROM ausgewertet.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der Liganden wurden mit einem „Stuart SMP 3“ der Firma BIBBY STERLIN (SIGMA-ALDRICH, München) bestimmt und sind nicht korrigiert.

8.2 Verwendete Abkürzungen

FC	<i>Flash</i> -Säulenchromatographie
DC	Dünnschichtchromatographie
RP	Reversed-Phase-Chromatographie
R _f	Retentionsfaktor
Schmp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidinon
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DME	1,2-Dimethoxyethan
ber.	berechnet
gef.	gefunden

8.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

8.3.1 Synthesevorschrift zur einstufigen Herstellung homoleptischer Iridium(III)-Komplexe (AAV 1)

Nach einer Vorschrift von DEDEIAN et al. [63] wird eine Suspension aus $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (**10**) und sechs Äquivalenten des entsprechenden Liganden in wasserfreiem Glycerin entgast und für ca. 12 h im Heizpilz auf ca. 280 °C erhitzt. Nach Fällung des Rohproduktes mit 1M Salzsäure im Eisbad wird dieses *Flash*-säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Eluent gereinigt. Die Produktfraktionen werden am Rotationsverdampfer auf ca. 20 mL eingengt. Anschließend wird durch Zugabe von Methanol und weiteres Entfernen des Dichlormethans aus dem Lösemittelgemisch am Rotationsverdampfer und Trocknen am Hochvakuum das Produkt kristallisiert.

8.3.2 Synthesevorschrift zur Herstellung von Chlorodimeren (AAV 2)

Nach einer Vorschrift von SPROUSSE et al. [69] wird Iridium(III)trichlorid Trihydrat (**11**) zusammen mit 2.05 bis 2.5 Äquivalenten des Liganden in einem Gemisch von 2-Ethoxyethanol und Wasser im Volumenverhältnis von 3:1 suspendiert. Nach dreifachem Entgasen der Suspension wird diese bei 120 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch klart bei ca. 80 °C auf. Der im weiteren Reaktionsverlauf entstehende Niederschlag wird nach Abkühlen der Reaktionslösung über einem Büchner-Trichter abfiltriert, mit Diethylether und *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Noch im Filtrat enthaltenes Produkt wird durch Zugabe von Wasser gefällt, ebenfalls abfiltriert, gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Entsprechend der angegebenen Literatur wird das erhaltene Produkt ohne weitere Aufreinigung in den folgenden Reaktionen verwendet.

8.3.3 Synthesevorschrift zur zweistufigen Herstellung homoleptischer Iridium(III)-Komplexe über die Chlorodimer-Zwischenstufe (AAV 3)

In Anlehnung an eine Vorschrift von COLOMBO et al. [71] werden zu einem Äquivalent Chlorodimer und vier Äquivalenten Ligand zwei Äquivalente Silber(I)-Salz gegeben und in der Reibschale homogenisiert. Unter Ausschluß von Licht wird die Reaktionsmischung bei 160 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Eine direkt anschließende FC mit Dichlormethan als Eluent und darauf folgende Kristallisation unter Zugabe von Methanol sowie anschließendem Entfernen des Dichlormethans (s. unter Kapitel 8.3.1) ergibt das Produkt.

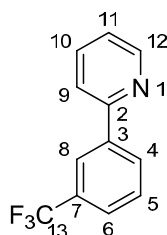
8.3.4 Synthesevorschrift zur Herstellung heteroleptischer Iridium(III)-Komplexe (AAV 4)

Angelehnt an eine Vorschrift von COPPO et al. [73] werden in einem Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol im Volumenverhältnis 4:1 ein Äquivalent Chlorodimer mit drei Äquivalenten des jeweiligen Sättigungsliganden und drei Äquivalenten KO^tBu gelöst und bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre für mehrere Tage gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels und einer *Flash*-säulenchromatographischen Aufreinigung mit anschließender Trocknung am Hochvakuum wird das Produkt erhalten.

8.4 Synthese substituierter 2-Phenylpyridin-Verbindungen

8.4.1 Synthese substituierter 2-Phenylpyridin-Ligandsysteme

2-(3-Trifluormethylphenyl)pyridin (**34**) [81]



In Anlehnung an eine Vorschrift von MALM et al. [78] werden zu einer Suspension von Ag_2O (12.59 g, 54.33 mmol) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ (1.88 g, 1.63 mmol) in wasserfreiem DMF (120 mL) 3-Brombenzotrifluorid (**31**) (36.38 g, 163.00 mmol) und 2-Tributylstannylpyridin (**33**) (20.00 g, 54.33 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für ca. 12 h bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt und das Lösemittel anschließend im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester (250 mL) aufgenommen und unlösliches Ag_2O abfiltriert. Das Filtrat wird mit 10%iger wässriger KF-Lsg. (40 mL) versetzt und bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Der gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert, die organische Phase aus dem Filtrat abgetrennt und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Reinigung des Rohprodukts durch eine FC mit Dichlormethan als Eluent ($R_f = 0.31$) wird **34** (6.16 g, 27.61 mmol) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 51 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 8.71 (dd, $^3J_{12,11} = 4.8$, $^4J_{12,10} = 1.3$ Hz, 1 H; 12-H), 8.29 (s, 1 H; 8-H), 8.19 - 8.12 (m, 1 H; 4-H), 7.77 - 7.72 (m, 2 H; 9-, 10-H), 7.70 - 7.62 (m, 1 H; 6-H), 7.61 - 7.51 (m, 1 H; 5-H), 7.26 (ddd, $^3J_{11,10} = 5.9$, $^3J_{11,12} = 4.8$, $^4J_{11,9} = 2.7$ Hz, 1 H; 11-H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 156.0 (s, C-2), 150.1 (d, C-12), 140.3 (s, C-3), 137.2 (d, C-10), 131.4 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32$ Hz, C-7), 130.2 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 1.1$ Hz, C-5)²¹), 129.4 (d, C-4), 125.7 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, C-6), 124.4 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 272.4$ Hz, C-13)²¹), 124.0 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.9$ Hz, C-8), 123.1 (d, C-11), 120.8 (d, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 223.0 (100) $[M]^+$, 203.0 (35) $[M(-\text{HF})]^+$, 154.0 (68) $[M(-\text{CF}_3)]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ/nm (ϵ) = 274 (11000), 245 (13100).

IR:

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3073 (w), 3055 (w), 3011 (w), 1586 (m), 1570 (w), 1464 (m), 1437 (m), 1418 (m), 1334 (vs), 1262 (s), 1163 (s), 1117 (vs), 1094 (s), 1066 (vs), 1040 (m), 990 (m), 919 (w), 901 (w), 826 (w), 812 (w), 773 (vs), 740 (s), 696 (s), 662 (s), 640 (m), 615 (m).

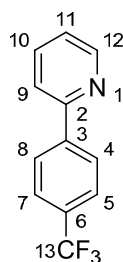
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NF}_3$ (223.19):

ber.: C 64.58 H 3.61 N 6.28

gef.: C 64.48 H 3.71 N 6.37.

²¹ Die äußeren Signale des erwarteten Quartetts konnten nicht beobachtet werden.

2-(4-Trifluormethylphenyl)pyridin (**35**) [80]



Wie für **35** beschrieben werden Ag_2O (12.59 g, 54.33 mmol) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ (1.88 g, 1.63 mmol) in wasserfreiem DMF (120 mL) mit 4-Brombenzotrifluorid (**30**) (36.38 g, 163.00 mmol) und 2-Tributylstannylpyridin (**33**) (20.00 g, 54.33 mmol) versetzt und für ca. 12 h bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Behandlung mit 10%iger KF-Lsg. und anschließender FC (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 3:1 (V/V), $R_f = 0.31$) wird **35** (7.354 g, 32.95 mmol, Schmp.: 77 °C) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 60 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 8.72 (dd, $^3J_{12,11} = 4.8$, $^4J_{12,10} = 1.6$ Hz, 1 H; 12-H), 8.11 (AA'XX', 2 H; 4-, 8-H), 7.81 – 7.74 (m, 2 H; 9-, 10-H), 7.72 (AA'XX', 2 H; 5-, 7-H), 7.28 (ddd, $^3J_{11,10} = 7.1$, $^3J_{11,12} = 4.4$, $^4J_{11,9} = 2.0$ Hz, 1 H; 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 155.8 (s, C-2), 149.9 (d, C-12), 142.7 (s, C-3), 136.9 (d, C-10), 130.8 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32.4$ Hz, C-6), 127.2 (d, C-4, -8), 125.6 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, C-5, -7), 124.2 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 272.0$ Hz, C-13)²², 122.9 (d, C-11), 120.8 (d, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 366.0 (97) [**33**]⁺⁺, 223.0 (100) [M]⁺, 203.0 (24) [$M(-\text{HF})$]⁺⁺, 154.0 (50) [$M(-\text{CF}_3)$]⁺⁺, 57.0 (72) [C_4H_9 aus **33**]⁺⁺.

²² Die erwarteten äußeren Linien des Quartetts konnten nicht beobachtet werden.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 276 (12200), 248 (13600).

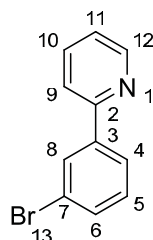
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3059 (w), 3015 (w), 1613 (m), 1584 (m), 1566 (m), 1467 (m), 1439 (w),
1403 (m), 1326 (vs), 1156 (s), 1127 (s), 1104 (vs), 1069 (vs), 1010 (s),
988 (m), 853 (s), 780 (vs), 732 (vs), 656 (m), 614 (m), 598 (s).

C₁₂H₈NF₃ (223.19):

ber.:	C 64.58	H 3.61	N 6.28
gef.:	C 64.78	H 3.66	N 6.17.

2-(3-Bromphenyl)pyridin (**36**) [82,83]



Entsprechend der Vorschrift zu **35** werden Ag₂O (5.79 g, 25.00 mmol) und [(Ph₃P)₄Pd] (867 mg, 0.750 mmol) mit 1,3-Dibrombenzol (**32**) (17.69 g, 75.00 mmol) und 2-Tributylstannylpyridin (**33**) (9.20 g, 25.00 mmol) in wasserfreiem DMF (50 mL) für ca. 12 h bei 100 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach einer zu **35** analogen Aufarbeitung und FC mit Dichlormethan als Eluent (R_f = 0.45) wird **36** als gelbliches Öl (3.62 g, 15.45 mmol) in einer Ausbeute von 62 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 8.65 (dd, $^3J_{12,11} = 4.9$, $^4J_{12,10} = 1.2$ Hz, 1 H; 12-H), 8.15 (dd, $^4J_{8,4} = ^4J_{8,6} = 1.8$ Hz, 1 H; 8-H), 7.85 (ddd, $^3J_{4,5} = 7.8$, $^4J_{4,8} = 1.5$, $^4J_{4,6} = 1.3$ Hz, 1 H; 4-H), 7.71 – 7.57 (m, 2 H; 9-, 10-H), 7.49 (ddd, $^3J_{6,5} = 7.9$, $^4J_{6,8} = 1.9$, $^4J_{6,4} = 1.1$ Hz, 1 H; 6-H), 7.27 (dd, $^3J_{5,6} = ^3J_{5,4} = 7.9$ Hz, 1 H; 5-H), 7.17 (ddd, $^3J_{11,10} = 6.7$, $^3J_{11,12} = 4.8$, $^4J_{11,9} = 1.8$ Hz, 1 H; 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 155.9 (s, C-2), 150.0 (d, C-12), 141.6 (s, C-3), 137.1 (d, C-10), 132.1 (d, C-6), 130.5 (d, C-5), 130.2 (d, C-8), 125.6 (d, C-4), 123.3 (s, C-7), 123.0 (d, C-11), 120.8 (d, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 235 (72) / 233 (65) [M]⁺, 154 (100) [$M(-Br)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

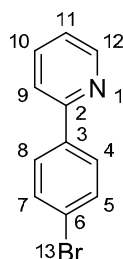
λ /nm (ϵ) = 276 (10900), 249 (13200), 227 (13500).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3062 (w), 3008 (w), 2959 (w), 2929 (w), 2855 (w), 1585 (m), 1557 (m), 1458 (m), 1435 (m), 1403 (m), 1297 (w), 1277 (m), 1258 (w), 1152 (w), 1092 (w), 1064 (m), 1036 (w), 992 (m), 881 (w), 784 (m), 762 (vs), 741 (s), 672 (s), 614 (m), 573 (m).

C₁₁H₈BrN (234.09):

ber.:	C 56.44	H 3.44	N 5.98
gef.:	C 56.72	H 3.54	N 5.95.

2-(4-Bromphenyl)pyridin (40) [85]

In Anlehnung an SUZUKI et al. [79] werden zu einer Suspension aus 4-Bromphenylborsäure (**41**) (3.00 g, 14.94 mmol) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]$ (518 mg, 0.448 mmol) in DME (85 mL) wässrige 2M Na_2CO_3 -Lösung (21 mL) und 2-Brompyridin (**37**) (2.83 g, 17.93 mmol) gegeben und der Ansatz für ca. 12 h zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Wasser (150 mL) und Dichlormethan (150 mL) versetzt, die wässrige Phase nochmals mit Dichlormethan (150 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. (ca. 150 mL) gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phasen mit MgSO_4 und Entfernen der Lösemittel am Rotationsverdampfer wird **40** mittels FC mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester als Eluent im Volumenverhältnis von 3:1 ($R_f = 0.48$) als farbloses Öl (2.92 g, 12.46 mmol) in einer Ausbeute von 83 % erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 8.68 (dd, $^3J_{12,11} = 4.7$, $^4J_{12,10} = 1.5$ Hz, 1 H; 12-H), 7.87 (AA'XX', 2 H; 4-, 8-H), 7.77 – 7.66 (m, 2 H; 9-, 10-H), 7.60 (AA'XX', 2 H; 5-, 7-H), 7.25 (ddd, $^3J_{11,10} = 6.8$, $^3J_{11,12} = 4.6$, $^4J_{11,9} = 1.7$ Hz, 1 H; 11-H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 156.5 (s, C-2), 150.0 (d, C-12), 138.5 (s, C-3), 137.1 (d, C-10), 132.1 (d, C-4, -8), 128.7 (d, C-5, -7), 123.7 (s, C-6), 122.7 (d, C-11), 120.6 (d, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 233 (68) / 235 (68) $[M]^+$, 154.0 (27) $[M(-\text{Br})]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 279 (16200), 256 (16200).

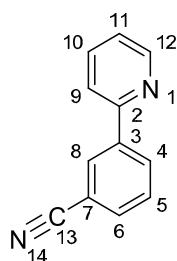
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3086 (w), 3051 (w), 3007 (w), 1584 (s), 1560 (m), 1488 (m), 1459 (s), 1430 (m), 1391 (m), 1305 (w), 1260 (w), 1184 (w), 1152 (m), 1097 (m), 1066 (s), 1031 (m), 1002 (s), 989 (s), 839 (s), 771 (vs), 738 (s), 702 (m), 663 (m), 632 (m), 614 (w), 545 (m).

C₁₁H₈BrN (234.09):

ber.:	C 56.44	H 3.44	N 5.98
gef.:	C 56.63	H 3.48	N 6.02.

2-(3-Cyanophenyl)pyridin (**39**) [80]



In Anlehnung an die Vorschrift zu **40** werden 3-Cyanophenylborsäure (**38**) (4.50 g, 30.65 mmol), 2-Brompyridin (**37**) (5.81 g, 36.78 mmol), [(Ph₃P)₄Pd] (1.06 g, 0.92 mmol) und Na₂CO₃ (9.74 g, 91.95 mmol) in einem Lösemittelgemisch aus Toluol (90 mL), Ethanol (90 mL) und Wasser (60 mL) für ca. 12 h zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Wasser (200 mL) und Chloroform (200 mL) versetzt. Die organische Phase wird mit 2N NaOH-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Reinigung mittels FC mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 1:1 als Eluent ($R_f = 0.56$) fällt das Produkt ohne weiteres Einengen aus dem Laufmittel in Form weißer Kristalle (3.19 g, 17.76 mmol, Schmp.: 50 °C) aus. Nach Trocknung am Hochvakuum wird **39** in einer Ausbeute von 58 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 8.72 (dd, $^3J_{12,11} = 4.8$, $^4J_{12,10} = 1.7$ Hz, 1 H; 12-H), 8.32 (dd, $^4J_{8,4} = ^4J_{8,6} = 1.7$ Hz, 1 H; 8-H), 8.24 ($^3J_{4,5} = 7.9$, $^4J_{4,6} = ^4J_{4,8} = 1.7$ Hz, 1 H; 4-H), 7.81 (ddd, $^3J_{10,9} = 8.0$, $^3J_{10,11} = 7.4$, $^4J_{10,12} = 1.9$ Hz, 1 H; 10-H), 7.74 (dd, $^3J_{9,10} = 8.0$, $^4J_{9,11} = 1.1$ Hz, 1 H; 9-H), 7.69 (ddd, $^3J_{6,5} = 7.8$, $^4J_{6,4} = ^4J_{6,8} = 1.4$ Hz, 1 H; 6-H), 7.58 (dd, $^3J_{5,4} = ^3J_{5,6} = 7.8$ Hz, 1 H; 5-H), 7.31 (ddd, $^3J_{11,10} = 7.4$, $^3J_{11,12} = 4.8$, $^4J_{11,9} = 1.2$ Hz, 1 H; 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 154.9 (s, C-2), 150.0 (d, C-12), 140.5 (s, C-3), 137.1 (d, C-10), 132.2 (d, C-6), 131.0 (d, C-4), 130.6 (d, C-8), 129.5 (d, C-5), 123.1 (d, C-11), 120.5 (d, C-9), 118.7 (s, C-13), 113.0 (s, C-7).

MS (EI):

m/z (%): 180 (100) [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 276 (11500), 247 (11800), 229 (23200), 222 (14800).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3053 (w), 3007 (w), 2227 (m, C \equiv N), 1584 (s), 1569 (m), 1460 (s), 1449 (m), 1409 (m), 1287 (w), 1165 (m), 1063 (w), 991 (m), 921 (m), 851 (w), 809 (w), 768 (vs), 741 (s), 712 (m), 676 (vs), 609 (s), 567 (m).

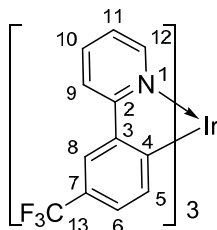
C₁₂H₈N₂ (180.21):

ber.: C 79.98 H 4.47 N 15.55

gef.: C 79.85 H 4.57 N 15.43.

8.4.2 Synthese substituierter Ir(ppy)₃-Derivate

fac-Tris[4-trifluormethyl-2-(2-pyridyl-κN)phenyl]iridium(III) (**43**) [65]



Nach AAV 1 werden in Glycerin (210 mL) 2-(3-Trifluormethylphenyl)-pyridin (**35**) (6.00 g, 6.88 mmol) und Ir(acac)₃ (**10**) (2.09 g, 4.27 mmol) für 4 d erhitzt. Nach FC und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **43** (183 mg, 0.213 mmol, Zersetzung ab 360 °C) als bräunlich gelber Feststoff in einer Ausbeute von 5 % erhalten.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.43 (d, ³J_{9,10} = 8.3 Hz, 1 H; 9-H), 8.13 (d, ⁴J_{8,6} = 1.2 Hz, 1 H; 8-H), 7.92 (ddd, ³J_{10,9} = 8.2, ³J_{10,11} = 7.6, ⁴J_{10,12} = 1.6 Hz, 1 H; 10-H), 7.54 - 7.52 (m, 1 H; 12-H), 7.29 - 7.25 (m, 1 H; 11-H), 7.06 (dd, ³J_{6,5} = 8.1, ⁴J_{6,8} = 1.5 Hz, 1 H; 6-H), 6.78 (d, ³J_{5,6} = 7.9 Hz, 1 H; 5-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 165.9 (s, C-4), 163.7 (s, C-2), 147.1 (d, C-12), 144.8 (s, C-3), 137.9 (d, C-10), 136.3 (d, C-5), 125.4 (q, ¹J_{C,F} = 271.1 Hz, C-13), 125.2 (q, ³J_{C,F} = 3.5 Hz, C-6), 124.2 (d, C-11), 121.2 (q, ²J_{C,F} = 31.3 Hz, C-7), 120.4 (q, ³J_{C,F} = 3.4 Hz, C-8), 120.2 (d, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 859.0 (100) [M]⁺, 637.1 (18) [M(-Ligand)]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

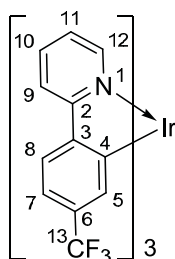
λ /nm (ϵ) = 363 (12800), 277 (57200), 245 (54200), 222 (43300).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3051 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1600 (s), 1564 (w), 1543 (w), 1477 (m),
1459 (w), 1412 (m), 1332 (vs), 1307 (s), 1262 (vs), 1165 (s), 1101 (vs),
1072 (vs), 1026 (vs), 889 (m), 834 (s), 782 (vs), 748 (s), 735 (m), 682 (m),
639 (s).

C₃₆H₂₁F₉N₃Ir (858.77):

ber.:	C 50.35	H 2.46	N 4.89
gef.:	C 50.45	H 2.49	N 4.52.

***fac*-Tris[5-trifluormethyl-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (**42**) [63]**

Nach AAV 1 werden 2-(4-Trifluormethylphenyl)-pyridin (**34**) (6.00 g, 26.88 mmol) und Ir(acac)₃ (**10**) (2.09 g, 4.27 mmol) in Glycerin (210 mL) umgesetzt. Nach FC und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **42** als gelber, feinpulvriger Feststoff (1.53 g, 1.78 mmol, Zersetzung ab 340 °C) in einer Ausbeute von 42 % erhalten.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 8.34 (d, ³*J*_{9,10} = 8.2 Hz, 1 H; 9-H), 8.01 (d, ³*J*_{8,7} = 8.2 Hz, 1 H; 8-H), 7.94 (ddd, ³*J*_{10,9} = 8.2, ³*J*_{10,11} = 7.6, ⁴*J*_{10,12} = 1.6 Hz, 1 H; 10-H), 7.58 (dd, ³*J*_{12,11} = 5.6, ⁴*J*_{12,10} = 1.5 Hz, 1 H; 12-H), 7.33 – 7.28 (m, 1 H; 11-H), 7.16 (dd, ³*J*_{7,8} = 8.6, ⁴*J*_{7,5} = 1.9 Hz, 1 H; 7-H), 6.81 (d, ⁴*J*_{5,7} = 1.8 Hz, 1 H; 5-H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 163.7 (s, C-2), 159.1 (s, C-4), 148.1 (s, C-3), 147.3 (d, C-12), 138.0 (d, C-10),
131.2 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.8$ Hz, C-5), 128.9 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 30.0$ Hz, C-6)²³, 124.6 (d, C-11),
124.5 (d, C-8), 124.4 (s, $^1J_{\text{C,F}} = 272.6$ Hz, C-13)²³, 120.5 (d, C-9), 116.9 (q,
 $^3J_{\text{C,F}} = 3.3$ Hz, C-7).

MS (EI):

m/z (%): 859.0 (100) [M]⁺, 637.1 (26) [$M(-\text{Ligand})$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ / nm (ϵ) = 376 (12500), 279 (56300), 242 (54500), 224 (45500), 222 (45600).

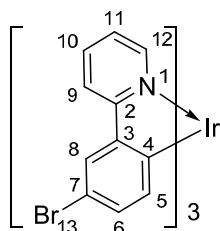
IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3065 (w), 1603 (m), 1566 (w), 1474 (m), 1435 (w), 1386 (m), 1316 (vs),
1256 (m), 1155 (s), 1105 (vs), 1070 (vs), 1031 (m), 896 (m), 817 (m),
779 (s), 745 (m), 732 (s), 686 (m), 647 (m).

C₃₆H₂₁F₉N₃Ir (858.77):

ber.:	C 50.35	H 2.46	N 4.89
gef.:	C 50.33	H 2.39	N 4.65.

²³ Die äußeren Linien des erwarteten Quartetts konnten nicht beobachtet werden.

fac-Tris[4-brom-2-(2-pyridyl-κN)phenyl]iridium(III) (45) [88]

Ir(acac)₃ (**10**) (637 mg, 1.301 mmol) und 2-(3-Bromphenyl)-pyridin (**36**) (2.06 g, 8.81 mmol) werden nach AAV 1 in Glycerin (60 mL) für 4 d erhitzt. **45** wird nach FC mit Dichlormethan als Eluent ($R_f = 0.92$) als gelber, feinpulvriger Feststoff (847 mg, 0.953 mmol) in einer Ausbeute von 77 % erhalten.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.26 (d, $^3J_{9,10} = 8.3$ Hz, 1 H; 9-H), 7.96 (d, $^4J_{8,6} = 2.1$ Hz, 1 H; 8-H), 7.84 (ddd, $^3J_{10,9} = 8.3$, $^3J_{10,11} = 7.6$, $^4J_{10,12} = 1.5$ Hz, 1 H; 10-H), 7.47 (dd, $^3J_{12,11} = 5.5$, $^4J_{12,10} = 1.0$ Hz, 1 H; 12-H), 7.25 – 7.15 (m, 1 H; 11-H), 6.88 (dd, $^3J_{6,5} = 8.1$, $^4J_{6,8} = 2.1$ Hz, 1 H; 6-H), 6.52 (d, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, 1 H; 5-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 164.4 (s, C-2), 158.8 (s, C-4), 147.8 (d, C-12), 147.4 (s, C-3), 138.6 (d, C-5), 138.2 (d, C-10), 132.5 (d, C-6), 127.4 (d, C-8), 124.6 (d, C-11), 120.6 (d, C-9), 114.1 (s, C-7).

MS (ESI):

m/z (%): 889 (55) / 891 (100) / 893 (74) [M]²⁺, 154.0 (27) [Ligand(-Br)]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

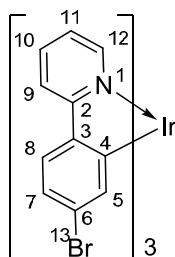
λ /nm (ϵ) = 381 (8600), 283 (40600), 246 (41600).

IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3044 \text{ (w)}, 2925 \text{ (w)}, 2855 \text{ (w)}, 2039 \text{ (w)}, 1905 \text{ (w)}, 1600 \text{ (s)}, 1560 \text{ (m)}, 1529 \text{ (w)}, 1467 \text{ (vs)}, 1414 \text{ (vs)}, 1387 \text{ (m)}, 1307 \text{ (m)}, 1252 \text{ (s)}, 1234 \text{ (m)}, 1157 \text{ (w)}, 1131 \text{ (m)}, 1081 \text{ (m)}, 1059 \text{ (m)}, 1024 \text{ (vs)}, 1012 \text{ (s)}, 868 \text{ (m)}, 821 \text{ (s)}, 781 \text{ (vs)}, 748 \text{ (vs)}, 718 \text{ (m)}, 692 \text{ (m)}, 637 \text{ (m)}, 571 \text{ (s)}.$

$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{IrN}_3$ (891.47):

ber.:	C 44.46	H 2.37	N 4.71
gef.:	C 44.43	H 2.38	N 4.16.

***fac*-Tris[5-brom-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (44)**

Nach AAV 1 werden 2-(4-Bromphenyl)-pyridin (**40**) (2.80 g, 11.96 mmol) und $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (**10**) (976 mg, 1.993 mmol) in Glycerin (87 mL) für ca. 12 h erhitzt. Nach der Fällung mit 1M HCl löste sich das Rohprodukt für die FC nicht vollständig im Laufmittel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mittels Heißextraktion mit Dichlormethan gereinigt. Das Filtrat wurde an Kieselgel präadsorbiert, mittels FC gereinigt und anschließend aus Dichlormethan/Methanol kristallisiert. Als Produkt **44** wird ein gelber, feinpulvriger Feststoff (34 mg, 0.038 mmol) in einer Ausbeute von 2 % erhalten. Aus der Heißextraktion erhaltenes Produkt **44** wird ebenfalls mit Dichlormethan/Methanol kristallisiert (795 mg, 0.892 mmol). Es hat für die folgende Reaktion ausreichende Reinheit. Die Summe aller Fraktionen ergibt eine Ausbeute von 47 %.

 $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta = 8.21 \text{ (d, } ^3J_{9,10} = 8.3 \text{ Hz, 1 H; 9-H)}, 7.89 - 7.85 \text{ (m, 1 H; 10-H)}, 7.78 \text{ (d, } ^3J_{8,7} = 8.4 \text{ Hz, 1 H; 8-H)}, 7.45 \text{ (d, } ^3J_{12,11} = 5.6 \text{ Hz, 1 H; 12-H)}, 7.22 - 7.19 \text{ (m, 1 H; 11-H)}$

11-H), 7.05 (dd, $^3J_{7,8} = 8.4$, $^4J_{7,5} = 2.1$ Hz, 1 H; 7-H), 6.64 (d, $^4J_{5,7} = 2.1$ Hz, 1 H; 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 164.0 (s, C-2), 162.1 (s, C-4), 147.0 (d, C-12), 143.3 (s, C-3), 137.7 (d, C-10), 137.3 (d, C-5), 126.4 (d, C-8), 124.1 (s, C-6), 123.6 (d, C-11), 123.0 (d, C-7), 119.8 (d, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 889 (52) / 891 (100) / 893 (76) $[M]^{++}$, 659 (36) / 657 (34) $[M(-\text{Ligand})]^{++}$, 154.0 (27) $[\text{Ligand}(-\text{Br})]^{+}$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

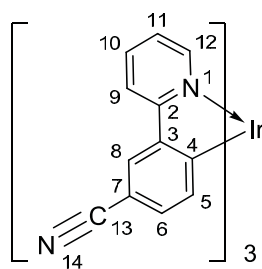
λ/nm (ϵ) = 802 (200), 366 (10400), 285 (45000), 244 (34600).

IR:

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3132 (w), 3040 (w), 2970 (w), 2920 (w), 2851 (w), 1600 (s), 1563 (vs), 1525 (s), 1467 (vs), 1415 (s), 1364 (m), 1292 (m), 1253 (m), 1229 (m), 1158 (m), 1067 (s), 1046 (s), 1025 (m), 1004 (m), 876 (m), 811 (m), 766 (vs), 746 (vs), 720 (m), 690 (m), 571 (w).

$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{IrN}_3$ (891.47):

ber.:	C 44.46	H 2.37	N 4.71
gef.:	C 44.53	H 2.34	N 4.12.

fac-Tris[4-Cyan-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (**46**) [88]

Nach einer Patentschrift von STÖSSEL et al. [88] werden der Komplex **45** (380 mg, 0.426 mmol) und CuCN (230 mg, 2.568 mmol) in NMP (8 mL) gelöst und bei 140 °C Ölbadtemperatur für 60 h erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird anschließend in eine heiße Lösung aus NaCN (333 mg, 6.794 mmol) in Wasser/Ethanol im Volumenverhältnis von 1:1 (45 mL) gegossen und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Glasfritte (Pore 4) abfiltriert und mit Ethanol/Wasser 1:1 (V/V) sowie Ethanol gewaschen. Eine FC mit Dichlormethan als Eluent ($R_f = 0.17$) und anschließende Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt das Produkt als gelben, feinpulvrigen Feststoff (60 mg, 0.082 mmol) in einer Ausbeute von 19 %. Neben dem dreifach Nitril-substituierten Produkt **46** konnte auch das zweifach Nitril-substituierte Produkt ($R_f = 0.35$, 120 mg, 0.153 mmol) Massen- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

 $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 8.39 (d, $^3J_{9,10} = 8.3$ Hz, 1 H; 9-H), 8.29 (d, $^4J_{8,6} = 1.7$ Hz, 1 H; 8-H), 7.95 (ddd, $^3J_{10,9} = 8.2$, $^3J_{10,11} = 7.7$, $^4J_{10,12} = 1.6$ Hz, 1 H; 10-H), 7.53 – 7.50 (m, 1 H; 12-H), 7.32 – 7.28 (m, 1 H; 11-H), 7.10 (dd, $^3J_{6,5} = 7.9$, $^4J_{6,8} = 1.7$ Hz, 1 H; 6-H), 6.70 (d, $^3J_{5,6} = 7.9$ Hz, 1 H; 5-H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 168.6 (s, C-4), 163.0 (s, C-2), 147.3 (d, C-12), 145.7 (s, C-3), 142.4 (s, C-13), 138.5 (d, C-10), 136.7 (d, C-5), 131.7 (d, C-6), 127.3 (d, C-8), 124.7 (d, C-11), 120.5 (d, C-9), 102.7 (s, C-7).

MS (EI):

m/z (%): 730 (100) $[M]^{++}$, 551 (40) $[M(-Ligand)]^{++}$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 466 (1100), 356 (14200), 351 (14200), 277 (80200), 252 (52600).

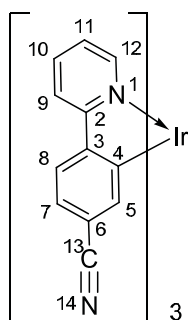
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3395 (w), 3170 (w), 3063 (w), 3034 (w), 2925 (w), 2214 (s, C≡N), 1601 (m), 1583 (vs), 1565 (s), 1474 (s), 1455 (m), 1421 (s), 1266 (m), 1228 (m), 1181 (m), 1158 (m), 1053 (m), 1026 (s), 883 (m), 828 (m), 783 (vs), 747 (vs), 649 (m), 601 (vs), 578 (m), 539 (m).

C₃₆H₂₁IrN₆ (729.81):

ber.:	C 59.25	H 2.90	N 11.52
gef.:	C 58.67	H 2.71	N 11.06.

***fac*-Tris[5-Cyan-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]iridium(III) (47)**



Analog zur Synthese von **46** werden der Komplex **44** (300 mg, 0.337 mmol) und CuCN (181 mg, 2.019 mmol) in NMP (7 mL) gelöst und für 2 d bei 140 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend in eine heiße Lösung von NaCN (263 mg, 5.366 mmol) in dest. Wasser/Ethanol im Volumenverhältnis von 1:1 (36 mL) gegossen und

für 2 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über einen Hirschtrichter mit Schwarzbandfilter abfiltriert und mit dest. Wasser/Ethanol 1:1 (V/V) sowie Ethanol gewaschen. Eine FC mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Essigsäureethylester 10:1 als Eluent ($R_f = 0.63$) und anschließender Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **47** als orangefarbenen, kristallinen Feststoff (69 mg, 0.095 mmol) in einer Ausbeute von 28 %. Das zweifach Nitril-substituierte Produkt ($R_f = 0.83$, 80 mg, 1.021 mmol, Schmp.: > 370 °C) wurde ebenfalls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 8.40 (d, $^3J_{9,10} = 8.3$ Hz, 1 H; 9-H), 8.06 (d, $^3J_{8,7} = 8.2$ Hz, 1 H; 8-H), 7.97 (dd, $^3J_{10,9} = 8.2$, $^3J_{10,11} = 7.6$, $^4J_{10,12} = 1.6$ Hz, 1 H; 10-H), 7.58 – 7.56 (m, 1 H; 12-H), 7.33 (dd, $^3J_{7,8} = 8.0$, $^4J_{7,5} = 1.7$ Hz, 1 H; 7-H), 7.33 – 7.31 (m, 1 H; 11-H), 6.69 (d, $^4J_{5,7} = 1.8$ Hz, 1 H; 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 162.9 (s, C-2), 158.1 (s, C-4, -6), 149.2 (s, C-3), 147.5 (d, C-12), 138.2 (d, C-10), 137.8 (d, C-5), 125.1 (d, C-11), 124.7 (d, C-8), 124.2 (d, C-7), 121.1 (d, C-9), 119.5 (s, C-13), 111.2 (s, C-4, -6).

MS (EI):

m/z (%): 730.3 (100) $[M]^{++}$, 551.1 (32) $[M(-\text{Ligand})]^{+}$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ/nm (ϵ) = 381 (12100), 283 (71500), 247 (53400).

IR:

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3047 (w), 2216 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1730 (w), 1599 (s), 1578 (m), 1560 (m), 1468 (vs), 1422 (s), 1372 (m), 1302 (w), 1261 (s), 1236 (m), 1183 (m),

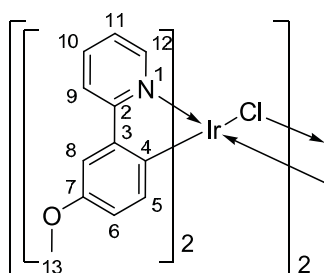
1160 (m), 1140 (w), 1056 (m), 891 (m), 831 (m), 778 (vs), 748 (s), 723 (s),
677 (m), 609 (m), 573 (w), 533 (m).

$C_{36}H_{21}IrN_6$ (729.81):

ber.:	C 59.25	H 2.90	N 11.52
gef.:	C 57.62	H 2.87	N 10.71.

8.4.3 Synthese substituierter Tetrakis[2-(2-pyridyl- κN)phenyl]-bis(μ -chloro)diiridium(III)-Verbindungen

Tetrakis[4-methoxy-2-(2-pyridyl- κN)phenyl]bis(μ -chloro)diiridium(III) (**49**)



Entsprechend AAV 2 werden $IrCl_3 \times 3 H_2O$ (**11**) (1.50 g, 5.02 mmol) und der Ligand **48** (2.33 g, 12.56 mmol) im Lösemittelgemisch (60 mL) für ca. 12 h umgesetzt. **49** wird als orangeroter, feinpulvriger Feststoff (2.15 g, 1.80 mmol) in einer Ausbeute von 72 % erhalten.

1H -NMR ($[d_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 9.80 (dd, $^3J_{12,11} = 5.9$, $^4J_{12,10} = 1.0$ Hz, 1 H; 12-H), 9.52 (dd, $^3J_{12',11'} = 5.8$, $^4J_{12',10'} = 1.0$ Hz, 1 H; 12'-H), 8.30 (d, $^3J_{9',10'} = 7.9$ Hz, 1 H; 9'-H), 8.21 (d, $^3J_{9,10} = 8.3$ Hz, 1 H; 9-H), 8.07 (ddd, $^3J_{10',9'} = 8.1$, $^3J_{10',8'} = 7.6$, $^4J_{10',12'} = 1.5$ Hz, 1 H; 10'-H), 7.99 (ddd, $^3J_{10,9} = 8.1$, $^3J_{10,11} = 7.5$, $^4J_{10,12} = 1.5$ Hz, 1 H; 10-H), 7.55 (m, 1 H; 11'-H), 7.42 (m, 2 H; 11-, 8'-H), 7.35 (d, $^4J_{8,6} = 2.7$ Hz, 1 H; 8-H), 6.50 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.4$, $^4J_{6',8'} = 2.7$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.41 (dd, $^3J_{6,5} = 8.4$, $^4J_{6,8} = 2.6$ Hz,

1 H; 6-H), 6.07 (d, $^3J_{5',6'} = 8.4$ Hz, 1 H; 5'-H), 5.50 (d, $^3J_{5,6} = 8.4$ Hz, 1 H; 5-H), 3.67 (s, 3 H) und 3.66 (s, 3 H; 13-, 13'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 167.3 (s, C-2'), 166.9 (s, C-2), 155.8 (s, C-7), 155.5 (s, C-7'), 152.1 (d, C-12), 150.7 (d, C-12'), 143.8 (s, C-3'), 143.4 (s, C-3), 142.0 (s, C-4), 139.0 (d, C-10'), 137.9 (d, C-10), 134.4 (s, C-4'), 131.4 (d, C-5'), 129.9 (d, C-5), 123.5 (d, C-11'), 122.8 (d, C-11), 120.3 (d, C-9'), 119.6 (d, C-9), 117.1 (d, C-6'), 116.0 (d, C-6), 109.9 (d, C-8'), 109.1 (d, C-8), 55.0 (q, C-13, -13').

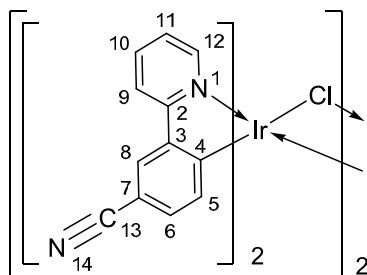
MS (ESI):

m/z (%): 1192.2 (40) $[M]^+$, 596.1 (100) $[(\text{Ligand})_2\text{IrCl}]^+$, 561.1 (95) $[(\text{Ligand})_2\text{Ir}]^+$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (1192.20):

ber.:	C 48.4	H 3.4	N 4.7	Ir 32.3	Cl 6.0
gef.:	C 48.2	H 3.3	N 4.8	Ir 32.0	Cl 6.0.

Tetrakis[4-Cyan-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl]bis(μ -chloro)diiridium(III) (50**)** [193]



Nach AAV 2 werden $\text{IrCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) (440 mg, 1.998 mmol) und der Ligand **39** (900 mg, 4.994 mmol) im Lösemittelgemisch (29 mL) für ca. 12 h umgesetzt. **50** fällt als gelber, feinpulvriger Feststoff (754 mg, 0.643 mmol) in einer Ausbeute von 64 % an.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 9.76 (dd, $^3J_{12',11'} = 5.8$, $^4J_{12',10'} = 0.8$ Hz, 1 H; 12'-H), 9.52 (dd, $^3J_{12,11} = 5.8$, $^4J_{12,10} = 0.9$ Hz, 1 H; 12-H), 8.49 (d, $^3J_{9,10} = 8.0$ Hz, 1 H; 9-H), 8.42 (d, $^3J_{9',10'} = 7.8$ Hz, 1 H; 9'-H), 8.35 (d, $^4J_{8,6} = 1.7$ Hz, 1 H; 8-H), 8.30 (d, $^4J_{8',6'} = 1.6$ Hz, 1 H; 8'-H), 8.24 – 8.21 (m, 1 H; 10-H), 8.16 – 8.12 (m, 1 H; 10'-H), 7.71 (ddd, $^3J_{11,10} = 7.4$, $^3J_{11,12} = 5.8$, $^4J_{11,9} = 1.4$ Hz, 1 H; 11-H), 7.62 (ddd, $^3J_{11',10'} = 7.4$, $^3J_{11',12'} = 5.9$, $^4J_{11',9'} = 1.4$ Hz, 1 H; 11'-H), 7.16 (dd, $^3J_{6,5} = 8.0$, $^4J_{6,8} = 1.8$ Hz, 1 H; 6-H), 7.10 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.0$, $^4J_{6',8'} = 1.7$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.42 (d, $^3J_{5,6} = 8.0$ Hz, 1 H; 5-H), 5.80 (d, $^3J_{5',6'} = 8.0$ Hz, 1 H; 5'-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 165.1 (s, C-2), 164.7 (s, C-2'), 159.4 (s, C-4'), 153.9 (s, C-4), 152.1 (d, C-12'), 150.8 (d, C-12), 145.2 (s, C-3), 144.6 (s, C-3'), 140.0 (d, C-10), 139.0 (d, C-10'), 132.3 (d) und 132.3 (d, C-5, -6), 131.4 (d, C-6'), 130.5 (d, C-5'), 127.8 (d, C-8), 126.8 (d, C-8'), 125.0 (d, C-11), 124.4 (d, C-11'), 121.2 (d, C-9), 120.6 (d, C-9'), 119.5 (s, C-13), 119.4 (s, C-13'), 105.2 (s, C-7'), 104.6 (s, C-7).

MS (ESI):

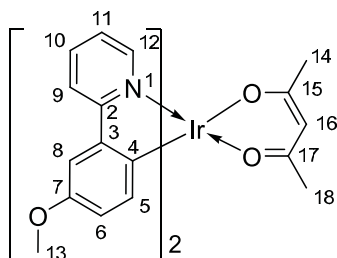
m/z (%): 551 (13) [(*Ligand*)₂Ir]⁺, 335 (100) [Ligand + ACN + Tol + Na]⁺.

C₄₈H₂₈Cl₂Ir₂N₈ (1172.13):

ber.:	C 49.2	H 2.4	N 9.6	Ir 32.8	Cl 6.1
gef.:	C 44.9	H 3.0	N 8.1	Ir 30.0	Cl 8.2.

8.4.4 Synthese substituierter heteroleptischer Bis(2-(2-pyridyl- κN)phenyl-iridium(III)-Komplexe

Bis(4-methoxy-2-(2-pyridyl- κN)phenyl)(2,4-dioxo- $\kappa^2 O$ -pentan-3-yl)iridium(III) (**51**)



Abweichend von AAV 4 wird in Anlehnung an LAMANSKY et al. [60] das Chlorodimer **49** (500 mg, 0.419 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (105 mg, 1.048 mmol) mit Na_2CO_3 (500 mg, 4.718 mmol) in 2-Ethoxyethanol (25 mL) bei 140 °C Ölbadtemperatur für ca. 12 h erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Essigsäureethylester (100 mL) versetzt und mit Wasser ($3 \times$ je 100 mL) sowie ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase mit MgSO_4 und Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt mittels FC mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 10:1 als Eluent ($R_f = 0.48$) gereinigt. **51** wird als orangefarbener, feinpulvriger Feststoff (50 mg, 0.076 mmol) in einer Ausbeute von 9 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 8.39 (dd, $^3J_{12,11} = 5.7$, $^4J_{12,10} = 0.8$ Hz, 2 H; 12-H), 8.15 (d, $^3J_{9,10} = 8.0$ Hz, 2 H; 9-H), 7.90 (dd, $^3J_{10,9} = 8.1$, $^3J_{10,11} = 7.6$ Hz, 2 H; 10-H), 7.34 (ddd, $^3J_{11,10} = 7.2$, $^3J_{11,12} = 5.7$, $^4J_{11,9} = 1.4$ Hz, 2 H; 11-H), 7.32 (d, $^4J_{8,6} = 2.7$ Hz, 2 H; 8-H), 6.34 (dd, $^3J_{6,5} = 8.4$, $^4J_{6,8} = 2.7$ Hz, 2 H; 6-H), 5.87 (d, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz, 2 H; 5-H), 5.22 (s, 1 H; 16-H), 3.65 (s, 6 H; 13-H), 1.69 (s, 6 H; 14-, 18-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 184.0 (s, C-15, -17), 167.7 (s, C-2), 154.9 (s, C-7), 147.9 (d, C-12), 145.2 (s, C-3),
137.9 (d, C-10), 136.4 (s, C-4), 132.8 (d, C-5), 122.7 (d, C-11), 119.3 (d, C-9),
116.0 (d, C-6), 109.6 (d, C-8), 100.5 (d, C-16), 55.3 (q, C-13), 28.4 (q, C-14, -18).

MS (EI):

m/z (%): 660 (95) [M]⁺, 561 (100) [$M(-acac)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 479 (3100), 268 (41400), 225 (31000), 221 (33100).

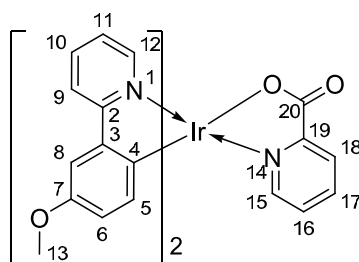
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3047 (w), 2993 (w), 2928 (w), 2828 (w, O-CH₃), 2034 (m), 1718 (m),
1675 (w), 1604 (m), 1577 (s), 1548 (m), 1512 (m), 1477 (s), 1458 (s),
1421 (vs), 1398 (s), 1320 (m), 1290 (m), 1241 (s), 1211 (vs), 1173 (s),
1158 (s), 1096 (m), 1065 (m), 1019 (vs), 923 (w), 874 (m), 809 (s), 777 (vs),
754 (vs), 725 (m), 644 (m), 585 (s).

C₂₉H₂₇IrN₂O₄ (659.75):

ber.: C 52.79 H 4.25 N 4.12

gef.: C 51.81 H 4.39 N 4.23.

Bis(4-methoxy-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl)(picolinoyloxy- κ N)iridium(III) (52)


In Anlehnung an die Synthese zu **51** wird das Chlorodimer **49** (500 mg, 0.419 mmol) mit Picolinsäure (**21**) (134 mg, 1.010 mmol) und Na₂CO₃ (49 mg, 0.461 mmol) in 2-Ethoxyethanol (30 mL) bei 140 °C Ölbadtemperatur für 2 d erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Essigsäureethylester (100 mL) versetzt und Wasser (3 × je 100 mL) und ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Eine anschließende FC mit Essigsäureethylester/Methanol im Verhältnis 4:1 als Eluent (R_f = 0.48) ergibt **52** als orangefarbenen Feststoff (463 mg, 0.678 mmol) in einer Ausbeute von 81 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 8.52 (dd, ³J_{12,11} = 5.8, ⁴J_{12,10} = 0.9 Hz, 1 H; 12-H), 8.26 (d, ³J_{9',10'} = 8.0 Hz, 1 H; 9'-H), 8.23 (d, ³J_{9,10} = 8.1 Hz, 1 H; 9-H), 8.12 (dd, ³J_{18,17} = 7.8, ⁴J_{18,16} = 1.8 Hz, 1 H; 18-H), 8.08 (ddd, ³J_{17,18} = 7.8, ³J_{17,16} = 7.3, ⁴J_{17,15} = 1.5 Hz, 1 H; 17-H), 7.96 - 7.87 (m, 2 H; 10-, 10'-H), 7.71 (dd, ³J_{15,16} = 5.3, ⁴J_{15,17} = 1.4 Hz, 1 H; 15-H), 7.61 (ddd, ³J_{16,17} = 7.2, ³J_{16,15} = 5.4, ⁴J_{16,18} = 1.8 Hz, 1 H; 16-H), 7.54 (dd, ³J_{12',11'} = 5.8, ⁴J_{12',10'} = 1.5 Hz, 1 H; 12'-H), 7.48 (d, ⁴J_{8,6} = 2.7 Hz, 1 H; 8-H), 7.46 (d, ⁴J_{8',6'} = 2.7 Hz, 1 H; 8'-H), 7.36 (ddd, ³J_{11,10} = 7.3, ³J_{11,12} = 5.8, ⁴J_{11,9} = 1.3 Hz, 1 H; 11-H), 7.20 (ddd, ³J_{11',10'} = 7.3, ³J_{11',12'} = 5.8, ⁴J_{11',9'} = 1.4 Hz, 1 H; 11'-H), 6.54 (dd, ³J_{6,5} = 8.4, ⁴J_{6,8} = 2.7 Hz, 1 H; 6-H), 6.48 (dd, ³J_{6',5'} = 8.3, ⁴J_{6',8'} = 2.7 Hz, 1 H; 6'-H), 6.10 (d, ³J_{5,6} = 8.3 Hz, 1 H; 5-H), 5.91 (d, ³J_{5',6'} = 8.3 Hz, 1 H; 5'-H), 3.73 (q, 3 H; 13-H), 3.70 (q, 3 H; 13'-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 171.7 (s, C-20), 167.8 (s, C-2'), 166.9 (s, C-2), 155.3 (s, C-7'), 154.9 (s, C-7), 151.2 (s, C-19), 148.2 (d, C-15), 148.2 (d, C-12'), 147.6 (d, C-12), 144.6 (s, C-3'), 144.1 (s, C-3), 139.3 (s, C-4'), 138.5 (d, C-17), 137.8 und 137.8 (d, C-10, -10'), 136.0 (s, C-4), 132.1 (d, C-5'), 131.8 (d, C-5), 128.9 (d, C-16), 127.4 (d, C-18), 123.2 (d, C-11'), 122.9 (d, C-11), 119.5 (d, C-9'), 119.5 (d, C-9), 117.1 (d, C-6), 116.4 (d, C-6'), 110.0 (d, C-8), 109.6 (d, C-8'), 55.1 (q, C-13'), 55.0 (q, C-13).

MS (EI):

m/z (%): 683 (100) [M]⁺, 561 (28) [$M(-pic)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 464 (4000), 410 (3500), 266 (43900), 227 (28200), 221 (28600).

IR:

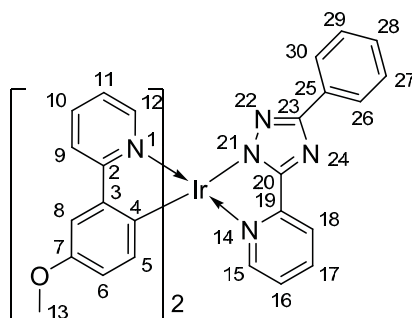
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3382 (w), 3066 (w), 2935 (w), 2831 (w, O-CH₃), 1632 (vs), 1599 (vs), 1565 (m), 1549 (s), 1478 (vs), 1462 (vs), 1424 (vs), 1334 (s), 1289 (s), 1269 (s), 1214 (vs), 1161 (s), 1131 (m), 1068 (m), 1043 (s), 1021 (vs), 873 (m), 845 (m), 817 (m), 781 (s), 756 (vs), 728 (m), 697 (s), 647 (m), 595 (s).

C₃₀H₂₄IrN₃O₄ (682.75):

ber.: C 52.78 H 3.54 N 6.15

gef.: C 51.72 H 3.79 N 5.61.

Bis(4-methoxy-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl)(3-phenyl-5-(2-pyridyl- κ N)1,2,4-1*H*-triazol-1-yl)iridium(III) (53)



Nach AAV 4 werden das Chlorodimer **49** (300 mg, 0.252 mmol) und das Triazol **18** (167 mg, 0.503 mmol) mit KO^tBu (85 mg, 0.755 mmol) im Lösemittelgemisch (10 mL) bei Raumtemperatur für ca. 12 h gerührt. Zur Fällung des Produktes wird die Reaktionslösung in *n*-Hexan (50 mL) gegossen, der entstandene Niederschlag über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan (350 mL) suspendiert, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat durch Zugabe von Methanol (50 mL) kristallisiert. **53** wird als gelber, feinpulvriger Feststoff (174 mg, 0.222 mmol) in einer Ausbeute von 44 % erhalten. Das Triazol **18** wurde nach einer Vorschrift von CASE et al. [75,76] hergestellt.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 8.29 – 8.24 (m, 2 H; 9-, 9'-H), 8.22 (dd, ³*J*_{18,17} = 7.9, ⁴*J*_{18,16} = 1.2 Hz, 1 H; 18-H), 8.08 (dd, ³*J*_{17,18} = 7.9, ³*J*_{17,16} = 7.7 Hz, 1 H; 17-H), 8.03 – 8.01 (m, 2 H; 26-, 30-H), 7.86 – 7.91 (m, 2 H; 10-, 10'-H), 7.74 (dd, ³*J*_{15,16} = 5.5, ⁴*J*_{15,17} = 1.5 Hz, 1 H; 15-H), 7.72 – 7.71 (m 1 H; 12-H), 7.65 – 7.64 (m, 1 H; 12'-H), 7.54 (d, ⁴*J*_{8,6} = 2.7 Hz, 1 H; 8-H), 7.51 (d, ⁴*J*_{8',6'} = 2.7 Hz, 1 H; 8'-H), 7.43 – 7.38 (m, 3 H; 16-, 27-, 29-H), 7.32 (dd, ³*J*_{28,27} = ³*J*_{28,29} = 7.4 Hz, 1 H; 28-H), 7.22 (ddd, ³*J*_{11,10} = 7.3, ³*J*_{11,12} = 6.0, ⁴*J*_{11,9} = 1.3 Hz, 1 H; 11-H), 7.17 (ddd, ³*J*_{11',10'} = 7.3, ³*J*_{11',12'} = 6.0, ⁴*J*_{11',9'} = 1.3 Hz, 1 H; 11'-H), 6.66 (dd, ³*J*_{6,5} = 8.3, ⁴*J*_{6,8} = 2.7 Hz, 1 H; 6-H), 6.57 (dd, ³*J*_{6',5'} = 8.3, ⁴*J*_{6',8'} = 2.7 Hz, 1 H; 6'-H), 6.12 (d, ³*J*_{5,6} = 8.3 Hz, 1 H; 5-H), 6.11 (d, ³*J*_{5',6'} = 8.3 Hz, 1 H; 5'-H), 3.78 (s, 3 H) und 3.78 (s, 3 H; 13-, 13'-H).

 ^{13}C -NMR ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 167.5 (s, C-2'), 167.2 (s, C-2), 163.7 (s, C-23), 163.1 (s, C-20), 155.3 (s, C-7), 154.8 (s, C-7'), 150.9 (s, C-19), 149.1 (d, C-15), 149.0 (d, C-12), 148.4 (d, C-12'), 144.7 (s, C-3), 143.8 (s, C-3'), 142.9 (s, C-4), 139.2 (s, C-4'), 139.1 (d, C-17), 137.7 (d, C-10), 137.2 (d, C-10'), 133.0 (s, C-25), 131.5 (d, C-5), 131.4 (d, C-5'), 128.2 (d, C-27, -29), 127.4 (d, C-28), 125.3 (d, C-26, -30), 124.9 (d, C-16), 123.4 (d, C-11), 123.0 (d, C-11'), 120.7 (d, C-18), 119.6 (d, C-9), 119.5 (d, C-9'), 117.0 (d, C-6), 116.5 (d, C-6'), 110.0 (d, C-8), 109.4 (d, C-8'), 54.9 (q) und 54.9 (q, C-13, -13').

MS (EI):

m/z (%): 782.0 (100) $[M]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ /nm (ϵ) = 446 (3700), 269 (55400), 222 (34000).

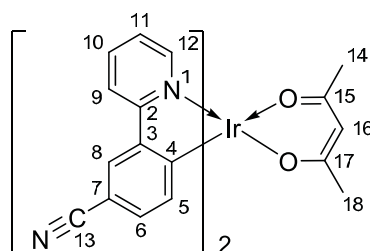
IR:

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3047 (w), 2992 (w), 2955 (w), 2928 (w), 2827 (w, O-CH₃), 1604 (s), 1547 (m), 1502 (w), 1480 (vs), 1457 (vs), 1423 (vs), 1324 (m), 1289 (m), 1266 (s), 1215 (vs), 1178 (s), 1159 (s), 1107 (m), 1067 (m), 1041 (m), 1021 (s), 874 (m), 848 (m), 815 (m), 778 (vs), 753 (s), 726 (vs), 696 (s), 663 (m), 644 (m), 596 (m).

C₃₇H₂₉IrN₆O₂ (781.88):

ber.:	C 56.84	H 3.74	N 10.75
gef.:	C 55.16	H 3.51	N 10.19.

Bis(4-Cyan-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl)(2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III) (54**) [194]**



Im Lösemittelgemisch (100 mL) werden nach AAV 4 das Chlorodimer **50** (300 mg, 0.256 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (77 mg, 0.768 mmol) mit KO^tBu (86 mg, 0.768 mmol) für ca. 12 h gerührt. Das Rohprodukt wird anschließend direkt aus dem Reaktionsgemisch an Kieselgel präadsorbiert. Anschließende FC (Eluent: Dichlormethan/Essigsäureethylester 10:1 (V/V), $R_f = 0.59$) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **54** als gelben, flockigen Feststoff (25 mg, 0.038 mmol) in einer Ausbeute von 8 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.42 (dd, $^3J_{12,11} = 5.7$, $^4J_{12,10} = 0.7$ Hz, 2 H; 12-H), 8.38 (d, $^3J_{9,10} = 8.0$ Hz, 2 H; 9-H), 8.22 (d, $^4J_{8,6} = 1.7$ Hz, 2 H; 8-H), 8.07 (dd, $^3J_{10,9} = 8.1$, $^3J_{10,11} = 7.9$ Hz, 2 H; 10-H), 7.53 (ddd, $^3J_{11,10} = 7.3$, $^3J_{11,12} = 5.7$, $^4J_{11,9} = 1.4$ Hz, 2 H; 11-H), 6.97 (dd, $^3J_{6,5} = 8.0$, $^4J_{6,8} = 1.7$ Hz, 2 H; 6-H), 6.22 (d, $^3J_{5,6} = 8.0$ Hz, 2 H; 5-H), 5.31 (s, 1 H, 16-H), 1.74 (s, 6 H; 14-, 18-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 184.4 (s, C-15, -17), 165.1 (s, C-2), 156.8 (s, C-4), 147.9 (d, C-12), 146.5 (s, C-3), 138.8 (d, C-10), 133.2 (d, C-5), 130.6 (d, C-6), 126.6 (d, C-8), 123.9 (d, C-11), 119.9 (d, C-9), 119.9 (s, C-13), 102.8 (s, C-7), 100.3 (d, C-16), 27.9 (q, C-14, -18).

MS (EI):

m/z (%): 650 (39) [M]⁺⁺, 551 (100) [$M(-acac)$]⁺⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 274 (32100), 250 (43900), 221 (42000).

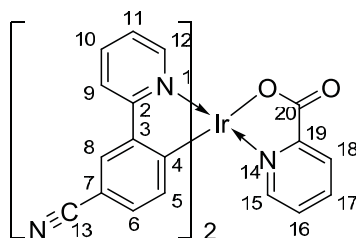
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3523 (w), 3459 (w), 3051 (w), 2957 (w), 2921 (w), 2851 (w), 2216 (s, C≡N), 1606 (m), 1573 (vs), 1514 (s), 1479 (s), 1425 (s), 1388 (vs), 1264 (m), 1221 (w), 1204 (w), 1181 (m), 1159 (m), 1065 (m), 1029 (s), 963 (m), 927 (m), 891 (m), 822 (m), 763 (vs), 682 (m), 646 (m), 601 (vs).

C₂₉H₂₁IrN₄O₂ (649.72):

Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

Bis(4-Cyan-2-(2-pyridyl- κ N)phenyl)(picolinoyloxy- κ N)iridium(III) (55**) [89]**



Nach AAV 4 werden das Chlorodimer **50** (500 mg, 0.427 mmol) und Picolinsäure (**21**) (158 mg, 1.281 mmol) mit KO^tBu (143 mg, 1.281 mmol) im Lösemittelgemisch (100 mL) für ca. 12 h gerührt. Eine FC mit Dichlormethan/Aceton im Volumenverhältnis 1:1 (R_f = 0.33) und anschließender Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **55** als gelben Feststoff (146 mg, 0.217 mmol) in einer Ausbeute von 26 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.54 (d, $^3J_{12,11} = 5.8$ Hz, 1 H; 12-H), 8.47 (d, $^3J_{9',10'} = 8.2$ Hz, 1 H; 9'-H), 8.44 (dd, $^3J_{9,10} = 8.3$, $^4J_{9,11} = 1.6$ Hz, 1 H; 9-H), 8.38 (d, $^4J_{8,6} = 1.8$ Hz, 1 H; 8-H), 8.35 (d, $^4J_{8',6'} = 1.7$ Hz, 1 H; 8'-H), 8.15 – 8.13 (m, 2 H; 15-, 16-, 17- und/oder 18-H), 8.08 (dd, $^3J_{10',9'} = 8.1$, $^3J_{10',11'} = 7.6$ Hz, 1 H; 10'-H), 8.04 (dd, $^3J_{10,9} = 8.2$, $^3J_{10,11} = 7.6$ Hz, 1 H; 10-H), 7.66 – 7.63 (m, 2 H; 15-, 16-, 17- und/oder 18-H), 7.62 (dd, $^3J_{12',11'} = 5.7$, $^4J_{12',10'} = 1.4$ Hz, 1 H; 12'-H), 7.53 (ddd, $^3J_{11,10} = 7.4$, $^3J_{11,12} = 5.8$, $^4J_{11,9} = 1.4$ Hz, 1 H; 11-H), 7.37 (ddd, $^3J_{11',10'} = 7.4$, $^3J_{11',12'} = 5.8$, $^4J_{11',9'} = 1.4$ Hz, 1 H; 11'-H), 7.16 (dd, $^3J_{6,5} = 8.0$, $^4J_{6,8} = 1.8$ Hz, 1 H; 6-H), 7.10 (dd, $^3J_{6',5'} = 7.9$, $^4J_{6',8'} = 1.8$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.42 (d, $^3J_{5,6} = 8.0$ Hz, 1 H; 5-H), 6.21 (d, $^3J_{5',6'} = 8.0$ Hz, 1 H; 5'-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 171.9 (s, C-20), 165.8 (s, C-2'), 165.0 (s, C-2), 158.8 (s, C-13'), 157.0 (s, C-13), 150.6 (s, C-19), 149.1 (d, C-12'), 148.7 (d, C-15, -16, -17 oder -18), 148.1 (d, C-12), 146.5 (s, C-3'), 146.0 (s, C-3), 139.7 (d, C-15, -16, -17 oder -18), 139.5 und 139.5 (d, C-10, -10'), 133.2 (d, C-5), 133.1 (d, C-5'), 132.3 (d, C-6), 131.7 (d, C-6'), 129.8 (d, C-15, -16, -17 oder -18), 128.1 (d, C-15, -16, -17 oder -18), 128.0 (d, C-8), 127.4 (d, C-8'), 125.2 (d, C-11'), 124.9 (d, C-11), 120.9 (d, C-9'), 120.8 (d, C-9), 120.3 und 120.3 (s, C-4, -4'), 104.2 (s, C-7'), 103.9 (s, C-7).

MS (EI):

m/z (%): 673.2 (80) $[M]^+$, 629.2 (95) $[M(-CO_2)]^+$, 551.1 (100) $[M(-pic)]^+$, 180.1 (75) $[Ligand]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 386 (4900), 351 (7200), 286 (30600), 253 (47700).

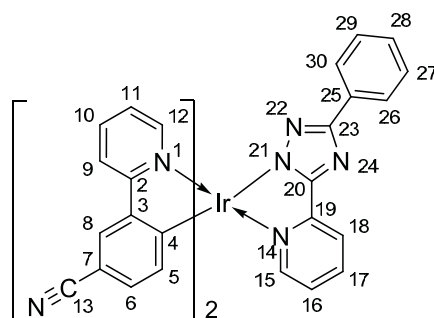
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3407 (w), 3070 (w), 2219 (s, C≡N), 1633 (vs), 1587 (vs), 1564 (s), 1478 (s), 1425 (m), 1339 (s), 1289 (w), 1269 (w), 1224 (w), 1181 (w), 1161 (m), 1056 (m), 1029 (s), 888 (w), 825 (m), 782 (s), 756 (s), 694 (m), 648 (m), 603 (s).

C₃₀H₁₈IrN₅O₂ (672.71):

Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

Bis(4-Cyan-2-(2-pyridyl-κN)phenyl)(3-phenyl-5-(2-pyridyl-κN)-1,2,4-1H-triazol-1-yl)iridium(III) (56)



Im Lösemittelgemisch (100 mL) werden nach AAV 4 das Chlorodimer **50** (500 mg, 0.427 mmol) und Triazol **18** (284 mg, 1.280 mmol) mit KO^tBu (143 mg, 1.280 mmol) bei Raumtemperatur für ca. 12 h gerührt. Nach *Flash*-säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan/Aceton 1:1 (V/V), R_f = 0.56) wird **56** als gelber Feststoff (101 mg, 0.131 mmol) in einer Ausbeute von 15 % erhalten. Das Triazol **18** wurde nach einer Vorschrift von CASE et al. [75,76] hergestellt.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 8.46 – 8.42 (m, 2 H; 9-, 9'-H), 8.42 (d, $^4J_{8,6} = 1.7$ Hz, 1 H; 8-H), 8.38 (d, $^3J_{8',6'} = 1.7$ Hz, 1 H; 8'-H), 8.21 (dd, $^3J_{18,17} = 8.0$, $^4J_{18,16} = 1.2$ Hz, 1 H; 18-H), 8.10 – 8.08 (m, 1 H; 17-H), 8.01 – 7.97 (m, 2 H; 10-, 10'-H), 7.95 – 7.93 (m, 2 H; 26-, 30-H), 7.70 – 7.68 (m, 1 H; 12-H), 7.66 (dd, $^3J_{12',11'} = 5.9$, $^4J_{12',10'} = 0.8$ Hz, 1 H; 12'-H), 7.61 (dd, $^3J_{15,16} = 5.6$, $^4J_{15,17} = 1.4$ Hz, 1 H; 15-H), 7.41 (ddd, $^3J_{16,15} = ^3J_{15,17} = 5.6$, $^4J_{16,18} = 1.7$ Hz, 1 H; 16-H), 7.37 – 7.34 (m, 3 H; 27-, 29-, 11'-H), 7.31 – 7.28 (m, 2 H; 11-, 28-H), 7.26 (dd, $^3J_{6,5} = 7.8$, $^4J_{6,8} = 1.7$ Hz, 1 H; 6-H), 7.16 (dd, $^3J_{6',5'} = 8.0$, $^4J_{6',8'} = 1.8$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.41 (d, $^3J_{5,6} = 7.8$ Hz, 1 H; 5-H), 6.36 (d, $^3J_{5',6'} = 8.0$ Hz, 1 H; 5'-H).

Im NMR-Spektrum sind neben den angegebenen Signalen zusätzlich Signale des freien Sättigungsliganden 18 detektierbar.

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 163.9 (s) und 163.9 (s, C-2, -2'), 162.8 (s, C-23), 161.5 (s, C-20), 161.4 (s, C-13), 157.4 (s, C-13'), 148.0 (d, C-15), 147.8 (d, C-12'), 147.7 (d, C-12), 144.9 (s, C-3), 144.2 (s, C-3'), 138.7 (d, C-17), 137.7 (d) und 137.3 (d, C-10, -10'), 131.3 (s, C-25), 131.1 (d, C-5), 131.0 (d, C-6), 130.9 (d, C-5'), 130.1 (d, C-6'), 127.0 (d, C-27, -29), 126.4 (d, C-28), 126.3 (d, C-8), 125.8 (d, C-8'), 124.2 (d, C-16), 124.1 (d, C-26, -30), 123.7 (d) und 123.4 (d, C-11, -11'), 119.9 (d, C-18), 119.3 (d) und 119.2 (d, c-9, -9'), 118.8 (s, C-4'), 118.6 (s, C-4), 103.1 (s, C-7), 102.2 (s, C-7').

MS (ESI):

m/z (%): 772 (100) [M]⁺, 551 (29) [$M-(Ph-tria)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 351 (10300), 273 (53000), 256 (54900).

IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3397 (w), 3052 (w), 2923 (w), 2852 (w), 2219 (s, C \equiv N), 1607 (s), 1588 (s),
1563 (m), 1527 (w), 1479 (s), 1461 (s), 1422 (s), 1384 (m), 1267 (w),
1223 (w), 1181 (w), 112 (m), 1109 (w), 1065 (m), 1028 (s), 1007 (m),
889 (w), 826 (w), 783 (s), 754 (s), 726 (vs), 694 (s), 647 (w), 603 (s).

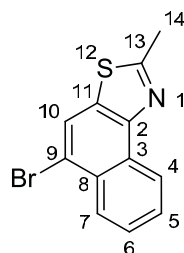
C₃₇H₂₃IrN₈ (771.85):

Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

8.5 Synthese von Heterofünfring-Verbindungen

8.5.1 Synthese verbrückter Heterofünfring-Liganden

5-Brom-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol (**61**) [92]



In Anlehnung an eine Vorschrift von VYAS et al. [96] wird zu einer Lösung von 2-Methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol (**59**) (10.00 g, 50.19 mmol) in Dichlormethan (153 mL) und dest. Wasser (17 mL) Bromwasserstoffsäure (48 %ig, 8.72 mL, 75.28 mmol) getropft. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Reaktionslösung wird im Eisbad auf ca. 10 °C abgekühlt. Beim langsamen Zutropfen von Wasserstoffperoxid (30%ig, 5 mL, 50.19 mmol) ist eine Farbänderung nach orange erkennbar. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur für ca. 12 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit ges. NaCl-Lsg. (100 mL) versetzt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan (je ca. 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nochmals mit ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine Umkristallisation aus Methanol ergibt **61** als farblose, nadelförmige Kristalle (11.00 g, 39.54 mmol, Schmp.: 105 °C) in einer Ausbeute von 79 %. Die NMR-Spektren weisen eine für die folgende Umsetzung ausreichende Reinheit aus.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ= 8.79 – 8.73 (m, 1 H; 4-H), 8.34 – 8.27 (m, 1 H; 7-H), 8.13 (s, 1 H; 10-H), 7.74 – 7.60 (m, 2 H; 5-, 6-H), 2.91 (s, 3 H; 14-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 166.6 (s, C-13), 149.5 (s, C-2), 132.2 (s, C-11), 130.3 (s, C-8), 129.1 (s, C-3),
127.9 (d) und 127.8 (d, C-6, -5), 127.3 (d, C-7), 124.5 (d, C-4), 122.7 (d, C-10),
119.7 (s, C-9).

MS (EI):

m/z (%): 279.0 (98) / 277.0 (100) [*M*]⁺, 198.0 (32) [*M(-Br)*]⁺, 157 (25) [*M(-Br,*
-CH₃CN)]⁺, 113 (38) [*M(-Br,-CH₃CN,-CS)*]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 327 (2300), 293 (13100), 238 (84100), 225 (53700), 221 (52600).

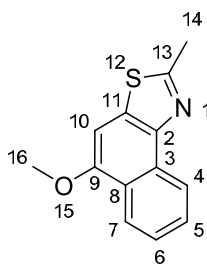
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3050 (w), 2921 (w), 2848 (w), 1512 (s), 1430 (m), 1392 (w), 1363 (s),
1210 (m), 1176 (s), 1157 (s), 1022 (m), 992 (m), 958 (m), 898 (m), 873 (w),
802 (vs), 779 (s), 738 (vs), 681 (vs), 657 (s), 640 (vs), 581 (m).

C₁₂H₈BrNS (278.17):

ber.:	C 51.81	H 2.90	N 5.04
gef.:	C 51.64	H 3.01	N 4.97.

5-Methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol (**62**) [101]



In Anlehnung an eine Vorschrift von AALTEN et al. [99] wird das Bromid **61** (3.00 g, 10.78 mmol) in wasserfreiem Methanol (50 mL) suspendiert, mit NaOCH₃ (11.65 g, 21.57 mmol) und CuBr (309 mg, 2.157 mmol) versetzt und bei 100 °C Ölbadtemperatur für ca. 4 h erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Wasser (100 mL) und Dichlormethan (200 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (2 × 50 mL) und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine Abtrennung nicht umgesetzten Edukts vom Produkt gelang durch eine FC mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester 2:1 (V/V) ($R_f = 0.36$) als Eluent nicht. Aus dem nach Entfernen der Lösemittel zurückgewonnenen Rohprodukt wurde mittels Reversed-Phase-(RP) Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus Methanol/Wasser/THF im Volumenverhältnis von 70:20:10 das Produkt ($R_f = 0.50$) als weißer, flockenartiger Niederschlag aus dem Wasser des Lösemittelgemisches isoliert. Aufgrund der hohen Verluste bei der RP-Säulenchromatographie, die wegen der gegenüber herkömmlicher FC mit deutlich geringeren Beladungen durchgeführt werden muss, kann die tatsächliche Ausbeute nur abgeschätzt werden. So werden aus 50 mg Rohprodukt lediglich 10 mg sauberes Produkt erhalten. Anhand dieser Ausbeute und dem zurückgewonnenen Rohprodukt nach der ersten FC von 2.42 g (10.56 mmol, 98 %) kann die Ausbeute an sauberem Produkt **62** (484 mg, 2.11 mmol, Schmp.: 97–99 °C) mit ca. 20 % angegeben werden.

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta =$ 8.70 – 8.65 (m, 1 H; 4-H), 8.31 (dd, ³ $J_{7,6} = 8.3$, ⁴ $J_{7,5} = 1.3$ Hz, 1 H; 7-H), 7.66 (ddd, ³ $J_{5,4} = 8.2$, ³ $J_{5,6} = 6.9$, ⁴ $J_{5,7} = 1.3$ Hz, 1 H; 5-H), 7.55 (ddd, ³ $J_{6,7} = 8.3$, ³ $J_{6,5} = 6.9$, ⁴ $J_{6,4} = 1.3$ Hz, 1 H; 6-H), 7.13 (s, 1 H; 10-H), 4.02 (s, 3 H; 16-H), 2.88 (s, 3 H; 14-H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 162.7 (s, C-13), 153.5 (s, C-9), 143.9 (s, C-2), 132.3 (s, C-11), 128.6 (s, C-3),
127.4 (d, C-5), 125.3 (d, C-6), 124.8 (s, C-8), 123.5 (d, C-4), 122.5 (d, C-7),
96.5 (d, C-10), 55.8 (q, C-16), 19.9 (q, C-14).

MS (EI):

m/z (%): 229 (88) $[M]^+$, 214 (100) $[M(-\text{CH}_3)]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ/nm (ϵ) = 332 (5300), 317 (7000), 306 (8200), 251 (42600), 243 (40200).

IR:

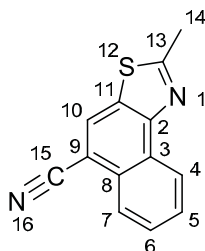
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3028 (w), 2993 (w), 2963 (w), 2933 (w), 2915 (w), 2830 (w, O- CH_3),
1620 (w), 1585 (m), 1553 (m), 1509 (m), 1450 (s), 1421 (m), 1401 (s),
1371 (s), 1335 (m), 1268 (m), 1249 (vs), 1209 (m), 1172 (s), 1152 (m),
1110 (vs), 1021 (m), 975 (s), 893 (m), 829 (s), 811 (s), 772 (vs), 685 (vs),
633 (m), 613 (m), 562 (m), 544 (m).

 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NOS}$ (229.30):

ber.: C 68.12 H 4.80 N 6.11

gef.: C 67.69 H 4.89 N 6.14.

5-Cyan-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol (**63**)



In Anlehnung an eine Vorschrift von NEWMAN et al. [102] werden 5-Bromo-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol (**61**) (10.00 g, 36.11 mmol) und CuCN (19.59 g, 220.25 mmol) in NMP (150 mL) bei 160 °C Ölbadtemperatur für ca. 12 h erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (3 × 300 mL) und ges. NaCl-Lsg. (300 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine anschließende FC mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester im Volumenverhältnis von 1:1 und folgender Umkristallisation aus Ethanol ergibt **63** als gelbliche, nadelförmige Kristalle (5.46 g, 24.38 mmol) in einer Ausbeute von 68 % und einem Schmelzpunkt von 158 °C.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 8.79 - 8.74 (m, 1 H; 4-H), 8.29 - 8.25 (m, 1 H; 7-H), 8.23 (s, 1 H; 10-H),
7.76 - 7.69 (m, 2 H; 5-, 6-H), 2.95 (s, 3 H; 14-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 170.5 (s, C-13), 152.4 (s, C-2), 130.5 (s, C-11), 130.4 (s, C-8), 128.2 (d) und
128.0 (d, C-5, -6), 127.7 (s, C-3), 126.2 (d, C-10), 125.4 (d, C-7), 124.5 (d, C-4),
117.7 (s, C-15), 107.0 (s, C-9), 20.4 (q, C-14).

MS (EI):

m/z (%): 224 (100) [M]⁺, 183 (20) [$M(-CH_3CN)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 341 (6300), 325 (10100), 313 (13500), 258 (25800), 234 (44000).

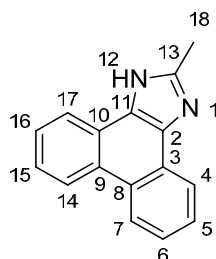
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3055 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2215 (m, C≡N), 1576 (w), 1545 (w), 1493 (s), 1399 (m), 1366 (s), 1322 (m), 1236 (m), 1167 (s), 1155 (s), 1086 (m), 1019 (w), 983 (w), 887 (s), 804 (m), 764 (vs), 691 (s), 635 (s), 620 (m), 559 (m).

C₁₃H₈N₂S (224.28):

ber.: C 69.62 H 3.60 N 12.49

gef.: C 69.75 H 3.67 N 12.87.

2-Methyl-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (65) [111,112]

In Anlehnung an TIAN et al. [113] wird zu einer Suspension von 9,10-Diaminophenanthren (**64**) (800 mg, 3.841 mmol) in Ethanol (60 mL) 5M HCl (16 mL) gegeben. Dabei findet eine Farbänderung hin zu hellgrün statt. Zu diesem Gemisch wird bei leichtem Erhitzen auf ca. 50 °C 2,4-Pentandion (769 mg, 7.681 mmol) getropft, was eine Farbänderung über orange zu hell zur Folge hat. Nach ca. 70-minütigem Erhitzen unter Rückfluß wird die abgekühlte Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Chloroform (3 × je 80 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Bei der Umkristallisation aus Ethanol fällt **65** als weißer Feststoff (815 mg, 3.512 mmol, R_f(Dichlormethan/Aceton 1:1) = 0.33) mit einem Schmelzpunkt von 262 °C in einer Ausbeute von 91 % an.

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta =$ 8.74 (d, $^3J_{7,6} = ^3J_{14,15} = 6.6$ Hz, 2 H; 7-, 14-H), 8.35 (d, $^3J_{4,5} = ^3J_{17,16} = 6.6$ Hz, 2 H; 4-, 17-H), 7.60 (m, 4 H; 5-, 6-, 15-, 16-H), 3.75 (q, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$ Hz, 2 H; CH₃CH₂OH), 2.71 (s, 3 H; 18-H), 1.26 (t, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$ Hz, 3 H; CH₃CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta =$ 148.2 (s, C-13), 128.0 (s, C-3, -8, -9, -10), 127.0 (d, C-5, -6, -15, -16), 125.0 (d, C-5, -6, -15, -16), 123.7 (d, C-7, -14), 121.4 (d, C-4, -17), 58.5 (t, CH₃CH₂OH), 18.4 (q, CH₃CH₂OH), 14.9 (q, C-18).

Die Signale von C-2 und C-11 konnten im Spektrum nicht detektiert werden.

MS (EI):

m/z (%): 232.1 (100) [M]⁺, 190.1 (14) [M-(NHCCH₃)]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

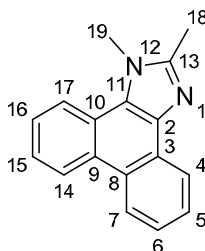
λ /nm (ϵ) = 358 (1700), 341 (1400), 307 (9200), 281 (15000), 257 (68000).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3642 (w), 3050 (w), 2971 (w), 2922 (w), 2851 (w), 2819 (w), 2773 (w), 2700 (w), 2633 (w), 1613 (w), 1574 (w), 1552 (m), 1510 (m), 1453 (w), 1404 (w), 1384 (w), 1356 (s), 1326 (w), 1284 (w), 1235 (w), 1186 (w), 1124 (w), 1067 (w), 1032 (m), 860 (w), 795 (w), 750 (vs), 719 (s), 665 (m), 612 (m), 530 (m).

C₁₆H₁₂N₂ × C₂H₆O (232.28 × 46.07):

Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

1,2-Dimethyl-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazol (60**)** [111,112]


In Anlehnung an eine Vorschrift von KREBS et al. [105,106] wird das Imidazol **65** (1.65 g, 7.11 mmol) mit KO^tBu (2.39 g, 21.34 mmol) in THF (90 mL) gelöst und für ca. 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Iodmethan (3.03 g, 21.34 mmol) wird für ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit THF gewaschen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingedunstet, der Rückstand in Chloroform (ca. 350 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen. Nach Trocknung mit MgSO₄ wird **60** als weißer Feststoff (1.31 g, 5.32 mmol, R_f(Essigsäureethylester/Methanol 4:1 V/V) = 0.54, Schmp.: Zersetzung bei 187 – 189 °C) in einer Ausbeute von 75 % in einer zur weiteren Synthese ausreichenden Reinheit (laut NMR) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 8.80 (dd, ³J_{14,15} = 7.9, ⁴J_{14,16} = 1.7 Hz, 1 H; 14-H), 8.68 (d, ³J_{7,6} = 8.0 Hz, 1 H; 7-H), 8.65 (d, ³J_{4,5} = 7.9 Hz, 1 H; 4-H), 8.35 (dd, ³J_{17,16} = 7.7, ⁴J_{17,15} = 1.7 Hz, 1 H; 17-H), 7.68 (dd, ³J_{6,7} = 8.0, ³J_{6,5} = 7.0 Hz, 1 H; 6-H), 7.64 – 7.56 (m, 3 H; 5-, 15-, 16-H), 4.16 (s, 3 H; 19-H), 2.71 (s, 3 H; 18-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 149.3 (s, C-13), 136.5 (s, C-2), 128.7 (s, C-9), 127.7 (s, C-8, -10), 127.2 (s, C-3), 127.1 (d, C-6), 126.5 (d, C-15), 126.4 (s, C-11), 125.1 (d, C-5), 124.4 (C-16), 124.3 (d, C-14), 123.5 (s, C-8, -10), 123.0 (d, C-7), 122.2 (d, C-4), 120.1 (d, C-17), 34.1 (q, C-19), 14.3 (q, C-18).

MS (EI):

m/z (%): 246.1 (100) $[M]^+$, 231.1 (18) $[M(-CH_3)]^+$, 204.1 (7) $[M(-CH_3CCH_3)]^+$,
190.1 (14) $[M(-CH_3NCCH_3)]^+$, 176.1 (10) $[Phenanthren]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 359 (1950), 343 (1650), 309 (8200), 282 (15500), 258 (72000),
230 (20200).

IR:

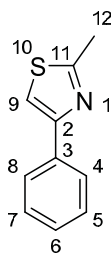
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3048 (w), 3013 (w), 2955 (w), 2923 (w), 1606 (m), 1573 (m), 1533 (s),
1501 (m), 1469 (m), 1437 (m), 1388 (s), 1359 (s), 1328 (m), 1234 (m),
1155 (m), 1123 (m), 1090 (w), 1027 (m), 994 (m), 951 (m), 866 (w),
823 (w), 758 (vs), 722 (vs), 702 (s), 654 (s), 611 (s), 534 (s).

C₁₇H₁₄N₂ (246.31):

ber.:	C 82.90	H 5.73	N 11.37
gef.:	C 82.42	H 5.89	N 10.85.

8.5.2 Synthese unverbrückter Heterofünfring-Liganden

2-Methyl-4-phenyl-thiazol (66) [115]



Nach einer Vorschrift für die SUZUKI-Kupplung [79] werden Phenylborsäure (**67**) (2.47 g, 20.22 mmol) und [(Ph₃P)₄Pd] (584 mg, 0.505 mmol) mit wässriger 2M Na₂CO₃-Lsg. (24 mL) in DME (96 mL) unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Hierzu wird

2-Methyl-4-bromthiazol (**68**) (3.00 g, 16.85 mmol) gegeben und der Ansatz für 2.5 h zum Sieden erhitzt, wobei sich ein weißer Feststoff in der orangefarbenen Lösung bildet. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit Wasser und Dichlormethan (je 150 mL) versetzt und die wässrige Phase zwei weitere Male mit Dichlormethan (je 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. (150 mL) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. **66** wird nach FC mit Dichlormethan ($R_f = 0.58$) zunächst als zähes, leicht gelbes Öl (2.05 mg, 11.70 mmol) mit einer Ausbeute von 69 % erhalten. Beim Umfüllen erstarrt das Öl zu einem metastabilen, farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 64 – 66 °C.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 7.80 – 7.76 (m, 2 H; 4-, 8-H), 7.34 – 7.28 (m, 2 H; 5-, 7-H), 7.25 (s, 1 H; 9-H), 7.21 (dddd, $^3J_{6,5} = 7.4$, $^3J_{6,7} = 7.3$, $^4J_{6,4} = ^4J_{6,8} = 1.3$ Hz, 1 H; 6-H), 2.64 (s, 3 H; 12-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 166.2 (s, C-11), 155.3 (s, C-2), 135.1 (s, C-3), 129.1 (d, C-5, -7), 128.3 (d, C-6), 126.6 (d, C-4, -8), 112.7 (d, C-9), 19.5 (q, C-12).

MS (EI):

m/z (%): 175 (62) [M]⁺, 134 (100) [$M(-C_2H_3N)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 261 (13000), 226 (8500).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3106 (w), 3059 (w), 3019 (w), 2923 (w), 1499 (m), 1466 (m), 1439 (m), 1323 (w), 1293 (w), 1269 (w), 1169 (s), 1148 (m), 1072 (m), 1026 (m),

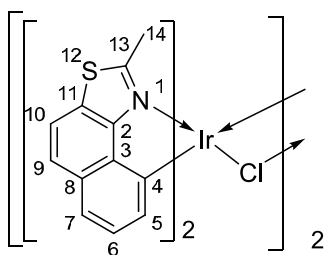
978 (m), 919 (m), 852 (m), 782 (m), 737 (vs), 691 (s), 674 (s), 644 (m),
573 (w), 533 (m).

C₁₀H₉NS (175.25):

ber.:	C 68.53	H 5.18	N 7.99
gef.:	C 68.55	H 5.14	N 7.60.

8.5.3 Synthese von Chlorodimeren verbrückter Heterofünfring-Verbindungen

Tetrakis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl-κN)bis(μ-chloro)diiridium(III) (74)



Nach AAV 2 werden **11** (5.00 g, 16.75 mmol) und das Naphthothiazol **59** (6.84 g, 34.33 mmol) im Lösemittelgemisch (230 mL) für 1 – 3 d bei 120 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Das Produkt **74**, bestehend aus dem ersten Niederschlag der Reaktionslösung und dem mit dest. Wasser gefällten Produkt, ist ein braungelber, feinpulvriger Feststoff (8.60 g, 6.89 mmol), der in einer Ausbeute von ca. 82 % erhalten wird.

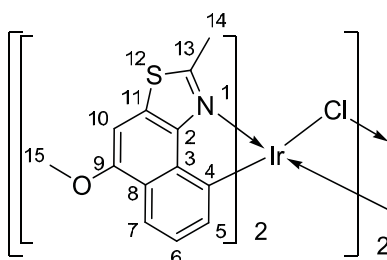
MS (ESI):

m/z (%): 624 (15) [(*Ligand*)₂IrCl]⁺, 589 (100) [(*Ligand*)₂Ir]⁺,
100 (92) [*Ligand*(+H)]⁺.

C₄₈H₃₂Cl₂Ir₂N₄S₄ (1248.39):

ber.:	C 46.22	H 2.6	N 4.5	Ir 30.8	Cl 5.7	S 10.3
gef.:	C 42.8	H 3.2	N 3.7	Ir 28.0	Cl 8.0	S 8.4.

Tetrakis(5-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)bis(μ -chloro)-diiridium(III) (75)



$\text{IrCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) (1.91 g, 6.38 mmol) und das Naphthothiazol **62** (3.00 g, 13.08 mmol) ergeben nach AAV 2 bei Erhitzen im Lösemittelgemisch (96 mL) für ca. 12 h **75** als braunen Feststoff (1.64 g, 1.20 mmol) in einer Ausbeute von 38 %.

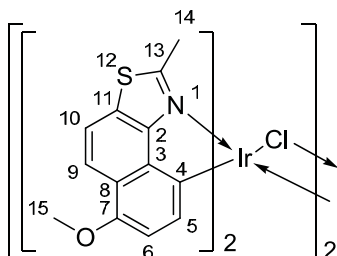
MS (ESI):

m/z (%): Ein Massenspektrum konnte aufgrund geringer Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$ (1368.50):

ber.:	C 45.6	H 3.0	N 4.1	Ir 28.1	Cl 5.2	S 9.4	O 4.7
gef.:	C 45.9	H 3.5	N 3.9	Ir 21.4	Cl 7.6	S 8.8	O 6.8.

Tetrakis(6-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)bis(μ -chloro)-diiridium(III) (76)



Nach AAV 2 ergeben $\text{IrCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) (1.80 g, 5.23 mmol) und 6-Methoxy-2-methyl-naphth[1,2-*d*]thiazol (**67**) (3.00 g, 13.08 mmol) im Lösemittelgemisch (80 mL)

bei einer Reaktionsdauer von 16 h **76** als braunen Feststoff (2.98 g, 2.17 mmol) in einer Ausbeute von 83 %.

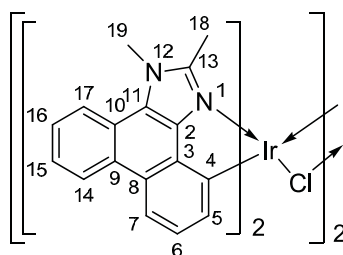
MS (ESI):

m/z (%): Ein Massenspektrum konnte aufgrund geringer Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

$C_{52}H_{40}Cl_2Ir_2N_4O_4S_4$ (1368.50):

ber.:	C 45.6	H 3.0	N 4.1	Ir 28.1	Cl 5.2	S 9.4	O 4.7
gef.:	C 38.7	H 3.5	N 3.1	Ir 26.0	Cl 8.5	S 7.9	O 8.7.

Tetrakis(1,2-Dimethyl-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazol-4-yl- κ N)bis(μ -chloro)-diiridium(III) (81**)**



Das Imidazol **60** (1.50 g, 6.09 mmol) und $IrCl_3 \times 3 H_2O$ (**11**) (859 mg, 2.436 mmol) ergeben nach AAV 2 im Lösemittelgemisch (75 mL) bei einer Reaktionsdauer von 3 d **81** als einen schwarzen, feinpulvrigen Feststoff (829 mg, 0.577 mmol) in einer Ausbeute von 47 %.

MS (MALDI-TOF):

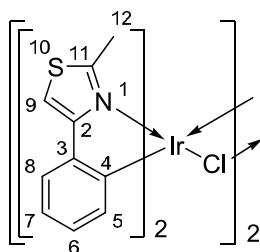
m/z (a.i.): 718 (2100) $[(Ligand)_2IrCl]^+$, 638 (2400) $[(Ligand)_2Ir]^+$,
246.1 (3400) $[Ligand]^+$.

$C_{68}H_{52}Cl_2Ir_2N_8$ (1436.53):

ber.:	C 56.9	H 3.7	N 7.8	Ir 26.8	Cl 4.9
gef.:	C 50.0	H 3.7	N 6.6	Ir 25.0	Cl 8.3.

8.5.4 Synthese von Chlorodimeren unverbrückter Heterofünfringsysteme

Tetrakis(2-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)phenyl)bis(μ -chloro)diiridium(III) (82**)**



Nach AAV 2 werden $IrCl_3 \times 3 H_2O$ (**11**) (1.71 g, 4.85 mmol) und das Thiazol **66** (1.79 g, 10.19 mmol) im Lösemittelgemisch (125 mL) für ca. 12 h erhitzt. **82** wird ein brauner Feststoff (1.31 g, 1.13 mmol) in einer Ausbeute von 47 % erhalten.

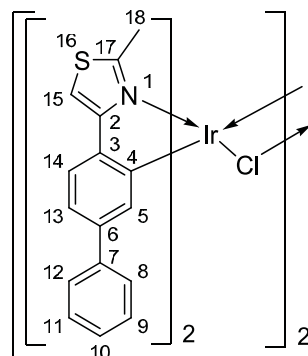
MS (ESI):

m/z (%): Ein Massenspektrum konnte aufgrund geringer Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

$C_{40}H_{32}Cl_2Ir_2N_4S_4$ (1152.31):

ber.:	C 41.7	H 2.8	N 4.9	Cl 6.2	Ir 33.4
gef.:	C 28.0	H 2.6	N 3.6	Cl 10.8	Ir 37.0.

Tetrakis[4-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)]biphenyl-3-yl]bis(μ -chloro)diiridium(III) (83**)**



$\text{IrCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ (**11**) (1.00 g, 2.84 mmol) und der Ligand **71** (1.28 g, 7.090 mmol) werden im Lösemittelgemisch (80 mL) nach AAV 2 für ca. 12 h umgesetzt. **83** ist ein orangebrauner, feinpulvriger Feststoff (441 mg, 0.303 mmol), der in einer Ausbeute von 21 % erhalten wird.

MS (ESI):

m/z (%): 1421 (2) $[\text{M}(-\text{Cl})]^+$, 693 (100) $[(\text{Ligand})_2\text{Ir}]^+$.

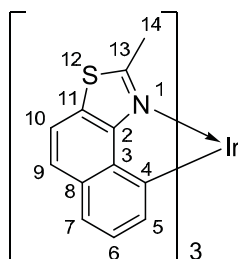
$\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{S}_4$ (1456.69):

ber.: C 52.8 H 3.3 N 4.9 Ir 26.4 Cl 4.9 S 8.8

gef.: C 45.4 H 3.3 N 2.9 Ir 27.7 Cl 7.5 S 8.2.

8.5.5 Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe mit verbrückten Heterofünfring-Liganden

fac-Tris(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)iridium(III) (**72**)



In Anlehnung an AAV 3 werden das Chlorodimer **74** (2.00 g, 1.60 mmol) und das Naphthothiazol **59** (1.28 g, 6.40 mmol) mit Silbertrifluoracetat (**84**) (707 mg, 3.201 mmol) zunächst in Dichlormethan (20 mL) suspendiert und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Hochvakuum vorsichtig entfernt und das Reaktionsgemisch bei 140 °C für 2 d umgesetzt. Nach anschließender FC und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **72** als blassgelber, feinpulvriger Feststoff (132 mg, 0.168 mmol, 5 %) erhalten. Eine für weiterführende Untersuchungen durchgeführte Sublimation des Produktes bei 10^{-7} mbar und einer Temperatur von ca. 320°C lieferte das Produkt als hellgelben Feststoff, der bei Umgebungsdruck einen Schmelzpunkt bei 367 °C besitzt.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 7.88 (d, $^3J_{10,9} = 8.7$ Hz, 1 H; 10-H), 7.78 (d, $^3J_{9,10} = 8.7$ Hz, 1 H; 9-H), 7.35 (d, $^3J_{7,6} = 8.0$ Hz, 1 H; 7-H), 6.91 (dd, $^3J_{6,7} = 7.8$, $^3J_{6,5} = 7.3$ Hz, 1 H; 6-H), 6.34 (d, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, 1 H; 5-H), 2.15 (s, 3 H; 14-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 168.5 (s, C-13), 157.5 (s, C-2), 143.3 (s, C-4), 138.4 (s, C-3), 131.4 (d, C-5), 130.3 (s, C-8), 127.1 (d, C-6), 126.1 (d, C-9), 124.8 (s, C-11), 117.9 (d, C-10), 117.8 (d, C-7), 16.6 (q, C-14).

MS (ESI):

m/z (%): 787.1 (100) $[M]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 341 (16900), 278 (41200), 230 (106000).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3034 (w), 1542 (m), 1492 (m), 1427 (m), 1405 (m), 1350 (m), 1324 (m), 1239 (w), 1184 (s), 1106 (m), 1009 (m), 929 (m), 891 (w), 818 (s), 786 (s), 756 (s), 729 (w), 690 (m), 670 (m), 614 (m), 558 (m).

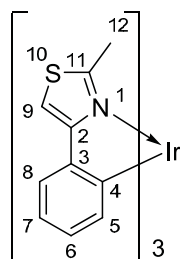
C₃₆H₂₄IrN₃S₃ (787.08):

ber.: C 54.94 H 3.07 N 5.34

gef.: C 54.91 H 3.17 N 5.31.

8.5.6 Synthese homoleptischer Ir(III)-Komplexe mit unverbrückten Heterofünfring-Liganden

fac-Tris[2-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)phenyl]iridium(III) (**73**)



Das Chlorodimer **82** (500 mg, 0.434 mmol) wird mit Silbertrifluoracetat (**84**) (240 mg, 1.085 mmol) und 2-Methyl-4-phenylthiazol (**66**) (304 mg, 1.736 mmol) nach AAV 3 für 5 d umgesetzt. Eine anschließende FC mit Dichlormethan als Eluent ($R_f = 0.77$) und darauf folgende Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **73** als leuchtend-gelben

feinkristallinen Feststoff (100 mg, 0.140 mmol, Zersetzung ab 323 °C) in einer Ausbeute von 32 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 7.76 (s, 1 H; 9-H), 7.50 (dd, ³J_{8,7} = 7.6, ⁴J_{8,6} = 1.3 Hz, 1 H; 8-H), 6.72 (ddd, ³J_{7,8} = 7.5, ³J_{7,6} = 7.3, ⁴J_{7,5} = 1.2 Hz, 1 H; 7-H), 6.52 (ddd, ³J_{6,5} = 7.4, ³J_{6,7} = 7.3, ⁴J_{6,8} = 1.3 Hz, 1 H; 6-H), 6.33 (dd, ³J_{5,6} = 7.6, ⁴J_{5,7} = 1.1 Hz, 1 H; 5-H), 2.00 (s, 3 H; 12-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 165.7 (s, C-11), 164.2 (s, C-2), 151.7 (s, C-4), 140.0 (s, C-3), 135.4 (d, C-5), 126.9 (d, C-6), 121.6 (d, C-8), 120.1 (d, C-7), 108.1 (d, C-9), 16.3 (q, C-12).

MS (EI):

m/z (%): 715.3 (100) [M]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

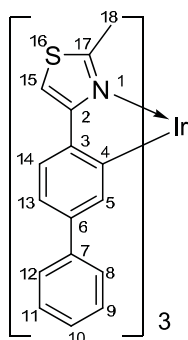
λ /nm (ϵ) = 343 (10800), 247 (53900).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3108 (w), 3030 (w), 2978 (w), 1580 (m), 1536 (m), 1430 (s), 1306 (m), 1268 (m), 1211 (m), 1178 (s), 1156 (m), 1066 (m), 1025 (m), 909 (w), 850 (m), 776 (m), 738 (vs), 716 (s), 666 (s), 646 (m).

C₃₀H₂₄IrN₃S₃ (714.94):

ber.:	C 50.40	H 3.38	N 5.88
gef.:	C 50.40	H 3.38	N 5.65.

***fac*-Tris[4-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)biphenyl-3-yl]iridium(III) (**86**)**

Die Umsetzung des Thiazols **71** (300 mg, 0.206 mmol) mit dem Chlorodimer **83** (207 mg, 0.824 mmol) nach AAV 3 mit Silbertrifluoracetat (**84**) (91 mg, 0.412 mmol) ergibt nach einer Reaktionsdauer von 16 h, anschließender FC und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol **86** als einen rotbraunen, feinpulvrigen Feststoff (45 mg, 0.049 mmol, Zersetzung bei 341 – 348 °C) in einer Ausbeute von 12 %.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 7.94 (d, $^3J_{14,13} = 7.9$ Hz, 1 H; 14-H), 7.33 - 7.32 (m, 2 H; 8-, 12-H), 7.22 - 7.20 (m, 2 H; 9-, 11-H), 7.16 (s, 1 H; 15-H), 7.14 - 7.12 (m, 1 H; 10-H), 7.11 (dd, $^3J_{13,14} = 7.9$, $^4J_{13,5} = 1.9$ Hz, 1 H; 13-H), 6.91 (d, $^4J_{5,13} = 1.8$ Hz, 1 H; 5-H), 2.07 (s, 3 H; 18-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 165.5 (s, C-2), 165.0 (s, C-17), 152.0 (s, C-4), 142.4 (s, C-7), 139.4 (s, C-6), 139.2 (s, C-3), 134.6 (d, C-5), 128.2 (d, C-9, -11), 126.9 (d, C-8, -12), 126.1 (d, C-10), 121.8 (d, C-14), 119.7 (d, C-13), 106.1 (d, C-15), 17.1 (q, C-18).

MS (EI):

m/z (%): 943.1 (100) [*M*]⁺, 692.0 (40) [*M*(-*Ligand*)]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 352 (16400), 291 (71300), 265 (69100).

IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3108 \text{ (w)}, 3022 \text{ (w)}, 2923 \text{ (w)}, 1583 \text{ (m)}, 1538 \text{ (s)}, 1491 \text{ (w)}, 1437 \text{ (s)}, 1374 \text{ (s)}, 1307 \text{ (w)}, 1282 \text{ (w)}, 1216 \text{ (m)}, 1180 \text{ (s)}, 1071 \text{ (m)}, 1040 \text{ (m)}, 1018 \text{ (m)}, 997 \text{ (w)}, 897 \text{ (m)}, 855 \text{ (m)}, 816 \text{ (m)}, 771 \text{ (m)}, 750 \text{ (vs)}, 722 \text{ (s)}, 695 \text{ (vs)}, 672 \text{ (s)}, 636 \text{ (m)}, 608 \text{ (m)}, 531 \text{ (m)}.$

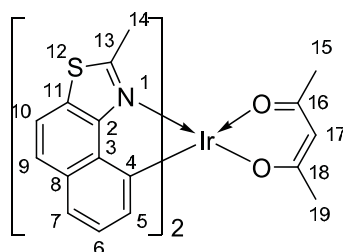
$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{IrN}_3\text{S}_3$ (943.23):

ber.: C 61.12 H 3.85 N 4.45

gef.: C 60.84 H 3.96 N 4.39.

8.5.7 **Synthese verbrückter und unsubstituierter Heterofünfring-Liganden zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen**

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III)
(**87**)



Nach AAV 4 werden das Chlorodimer **74** (1.00 g, 0.80 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (241 mg, 2.40 mmol) mit KO^tBu (270 mg, 2.403 mmol) für 8 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionszeit ergab sich aus einem Vergleichsansatz zur Isomerenbildung (vgl. Kapitel 4.2.3, S. 133). Nach FC (Dichlormethan, $R_f = 0.51$) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **87** als gelber, feinkristalliner Feststoff (93 mg, 0.135 mmol, Zersetzung ab 312 °C) in einer Ausbeute von 8 % erhalten.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 7.65 (d, $^3J_{9,10} = 8.7$ Hz, 2 H; 9-H), 7.58 (d, $^3J_{10,9} = 8.7$ Hz, 2 H; 10-H), 7.24 – 7.22 (m, 2 H; 7-H), 6.90 (dd, $^3J_{6,7} = 8.1$, $^3J_{6,5} = 7.1$ Hz, 2 H; 6-H), 6.22 (d, $^3J_{5,6} = 7.1$ Hz, 2 H; 5-H), 5.38 (s, 1 H; 17-H), 2.99 (s, 6 H; 14-H), 1.72 (s, 6 H; 15-, 19-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 185.4 (s, C-16, -18), 167.5 (s, C-13), 161.2 (s, C-2), 139.8 (s, C-3), 132.6 (s, C-4), 130.4 (s, C-8), 129.8 (d, C-5), 127.0 (d, C-6), 126.6 (d, C-9), 123.0 (s, C-11), 118.6 (d, C-7), 117.0 (d, C-10), 101.4 (d, C-17), 28.4 (q, C-15, -19), 16.9 (q, C-14).

MS (EI):

m/z (%): 688.0 (50) [M]⁺, 589.0 (100) [$M(-acac)$]⁺, 199.0 (18) [$Ligand$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 296 (23900), 229 (89700).

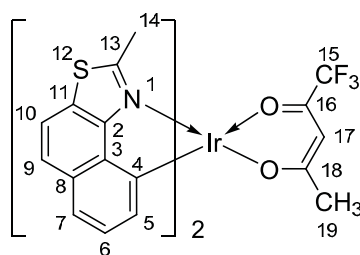
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3028 (w), 2960 (w), 2915 (w), 2018 (w), 1583 (m), 1562 (s), 1514 (s), 1419 (m), 1393 (vs), 1351 (s), 1328 (m), 1255 (m), 1187 (s), 1152 (w), 1015 (m), 931 (s), 815 (vs), 784 (vs), 747 (s), 686 (s), 671 (m), 615 (w), 588 (s), 555 (s).

C₂₉H₂₃IrN₂O₂S₂ (687.85):

ber.:	C 50.64	H 3.37	N 4.07
gef.:	C 50.58	H 3.49	N 3.92.

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(1,1,1-trifluor-2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)-iridium(III) (88**)**



Nach AAV 4 werden das Chlorodimer **74** (1.00 g, 0.80 mmol) und 1,1,1-Trifluoracetylaceton (**28**) (500 mg, 2.400 mmol) mit KO^tBu (270 mg, 2.403 mmol) im Lösemittelgemisch (100 mL) für 9 d gerührt. Nach der FC (Dichlormethan, $R_f = 0.82$) wird das Produkt im Laufmittel mit Methanol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die daraus erhaltenen orangefarbenen Kristalle (64 mg, 0.080 mmol, Zersetzung ab 290 °C) entsprechen dem Produkt **88** in einer Ausbeute von 5 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 7.67 – 7.65 (m, 2 H; 9-, 9'-H), 7.64 (d, $^3J_{10,9} = 8.7$ Hz, 1 H; 10-H), 7.63 (d, $^3J_{10',9'} = 8.7$ Hz, 1 H; 10'-H), 7.26 – 7.23 (m, 2 H, 7-, 7'-H), 6.85 (dd, $^3J_{6,7} = 8.1$, $^3J_{6,5} = 7.1$ Hz, 1 H; 6-H), 6.85 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.1$, $^3J_{6',5'} = 7.1$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.12 (dd, $^3J_{5,6} = 7.1$, $^4J_{5,7} = 0.7$ Hz, 1 H; 5-H), 6.12 (dd, $^3J_{5',6'} = 7.1$, $^4J_{5',7'} = 0.7$ Hz, 1 H; 5'-H), 5.79 (s, 1 H; 17-H), 2.92 (s, 3 H) und 2.87 (s, 3 H; 14-, 14'-H), 1.89 (s, 3 H; 19-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 192.9 (s, C-18), 169.8 (s) und 169.0 (s, C-13, -13'), 166.2 (q, $^2J_{C,F} = 31.6$ Hz, C-16), 160.7 (s) und 160.7 (s, C-2, -2'), 139.6 (s) und 139.6 (s, C-3, -3'), 130.7 (s) und 130.6 (s, C-4, -4'), 130.3 (d) und 130.2 (d, C-5, -5'), 129.9 (s), und 129.3 (s, C-8, -8'), 127.3 (d) und 127.2 (d, C-6, -6'), 127.0 (d) und 126.9 (d, C-9, -9'), 124.2 (s), und 124.1 (s, C-11, -11'), 118.9 (d, $^1J_{C,F} = 285.2$ Hz, C-15)²⁴, 119.6 (d) und 119.6 (d, C-7, -7'), 118.1 (d) und 118.0 (d, C-10, -10'), 97.5 (d, $^3J_{C,F} = 1.6$ Hz, C-17)^[24], 29.9 (q, C-19), 17.4 (q) und 17.1 (q, C-14, -14').

²⁴ Die äußeren Signale des erwarteten Quartetts konnten nicht beobachtet werden.

MS (EI):

m/z (%): 742.1 (50) $[M]^+$, 589.1 (100) $[M(-CF_3-acac)]^{++}$,
219.0 (40) $[Ligand(+HF)]^+$, 69.0 (56) $[CF_3]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 289 (24600), 230 (73900), 221 (39400).

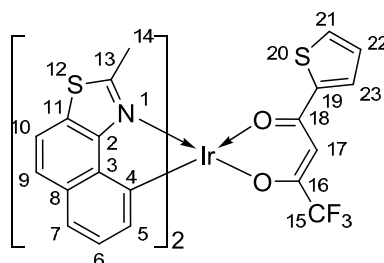
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3036 (w), 2968 (w), 2920 (w), 1607 (vs), 1551 (m), 1493 (m), 1476 (m),
1425 (m), 1408 (m), 1356 (m), 1281 (vs), 1185 (vs), 1134 (vs), 1015 (m),
935 (s), 862 (m), 813 (vs), 780 (vs), 751 (s), 730 (m), 686 (m), 617 (m),
579 (m), 555 (s).

C₂₉H₂₀F₃IrN₂O₂S₂ (741.82):

ber.:	C 46.95	H 2.72	N 3.78
gef.:	C 47.08	H 2.64	N 3.62.

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)[4,4,4-trifluor-1-(2-thienyl)1,3-dioxo- κ^2 O-butan-2-yl]iridium(III) (89)



2-Thenoyltrifluoracetone (**29**) (534 mg, 2.403 mmol) und das Chlorodimer **74** (1.00 g, 0.80 mmol) werden nach AAV 4 mit KO^tBu (270 mg, 2.403 mmol) im Lösemittelgemisch (100 mL) für 6 d gerührt. Eine anschließende FC (Dichlormethan, R_f = 0.90) mit folgender Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **89** als roten, feinpulvrigen Feststoff (190 mg, 0.235 mmol, Zersetzung ab 326 °C) in einer Ausbeute von 15 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.00 (d, $^3J_{21,22} = 3.9$ Hz, 1 H; 21-H), 7.97 (d, $^3J_{10,9} = 8.6$ Hz, 1 H; 10-H), 7.96 (d, $^3J_{10',9'} = 8.6$ Hz, 1 H; 10'-H), 7.84 (dd, $^3J_{23,22} = 5.0$, $^4J_{23,21} = 1.0$ Hz, 1 H; 23-H), 7.78 (d, $^3J_{9,10} = 8.8$ Hz, 1 H; 9-H), 7.78 (d, $^3J_{9',10'} = 8.8$ Hz, 1 H; 9'-H), 7.32 (d, $^3J_{7,6} = 8.1$ Hz, 1 H; 7-H), 7.31 (d, $^3J_{7',6'} = 8.0$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.11 (dd, $^3J_{22,23} = 5.0$, $^3J_{22,21} = 3.9$ Hz, 1 H; 22-H), 6.91 (dd, $^3J_{6,7} = 8.1$, $^3J_{6,5} = 7.1$ Hz, 1 H; 6-H), 6.88 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.1$, $^3J_{6',5'} = 7.1$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.54 (s, 1 H; 17-H), 6.10 (d, $^3J_{5,6} = 7.1$ Hz, 1 H; 5-H), 6.04 (d, $^3J_{5',6'} = 7.1$ Hz, 1 H; 5'-H), 3.00 (s, 3 H; 14-H), 2.89 (s, 3 H; 14'-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 176.8 (s, C-18), 170.1 (s) und 169.6 (s, C-13, -13'), 165.0 (q, $^2J_{C,F} = 31.1$ Hz, C-16), 159.5 (s) und 159.5 (s, C-2, -2'), 144.6 (s, C-19), 138.7 (s) und 138.7 (s, C-3, -3'), 133.8 (d, C-23), 130.0 (d, C-21), 129.8 (s) und 129.7 (s, C-8, -8'), 129.3 (s) und 129.1 (s, C-4, -4'), 129.2 (d) und 129.2 (d, C-5, -5'), 129.1 (d, C-22), 126.8 (d) und 126.7 (d, C-6, -6'), 126.0 (d) und 126.0 (d, C-9, -9'), 123.5 (s) und 123.5 (s, C-11, -11'), 118.8 (d, C-7, -7'), 118.7 (d, C-10, -10'), 118.3 (d, $^1J_{C,F} = 285.4$ Hz, C-15)²⁵), 92.8 (d, C-17), 16.8 (q) und 16.3 (q, C-14, -14').

MS (EI):

m/z (%): 810.1 (60) [M]⁺, 589.1 (100) [$M(-TP-acac)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 312 (24600), 289 (26700), 262 (26600), 229 (86300).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3075 (w), 3033 (w), 2965 (w), 2918 (w), 1590 (vs), 1551 (m), 1533 (s), 1492 (m), 1408 (vs), 1351 (s), 1302 (vs), 1249 (s), 1232 (m), 1184 (vs),

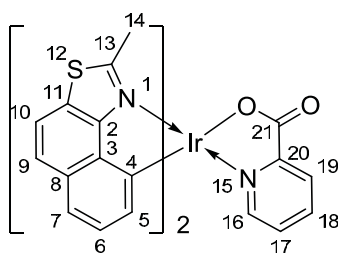
²⁵ Die äußeren Signale des erwarteten Quartetts konnten nicht beobachtet werden.

1151 (vs), 1136 (vs), 1123 (vs), 1058 (m), 1027 (m), 1010 (m), 932 (s), 858 (m), 815 (vs), 780 (vs), 752 (s), 713 (s), 687 (vs), 664 (s), 611 (m), 585 (m), 556 (s).

$C_{32}H_{20}F_3IrN_2S_3O_2$ (809.92):

ber.:	C 47.45	H 2.49	N 3.46
gef.:	C 47.24	H 2.47	N 3.39.

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κN)(picolinoyloxy- κN)iridium(III) (**90**)



Wie in AAV 4 beschrieben werden das Chlorodimer **74** (1.00 g, 0.80 mmol) und Picolinsäure (**21**) (296 mg, 2.403 mmol) mit KO^tBu (270 mg, 2.403 mmol) im Lösemittelgemisch (100 mL) bei Raumtemperatur für 16 d gerührt. Nach einer FC (Essigsäureethylester/Methanol 4:1 (V/V), $R_f = 0.63$) und folgender Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **90** als gelber, feinpulvriger Feststoff (148 mg, 0.208 mmol, Zersetzung ab 276 °C) in einer Ausbeute von 13 % erhalten.

Eine weitere Darstellungsmethode zu **90** erfolgt in Anlehnung an KWON et al. [195]. Dabei werden das Chlorodimer **74** (2.00 g, 1.60 mmol) und Picolinsäure (**21**) (493 mg, 4.00 mmol) mit 2N K₂CO₃-Lösung (17 mL) in Ethanol (32 mL) bei 90 °C Ölbadtemperatur für 4 d erhitzt. Nach Versetzen der abgekühlten Reaktionslösung mit Wasser (80 mL), Abfiltrieren des resultierenden Niederschlags und Waschen mit Wasser und *n*-Hexan folgt eine FC mit Dichlormethan/Aceton 2:1 (V/V) als Eluent ($R_f = 0.25$). Die Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **90** als einen gelbbraunen, feinpulvrigen Feststoff (134 mg, 0.189 mmol) in einer Ausbeute von 6 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.16 (dd, $^3J_{19,18} = 7.8$, $^4J_{19,17} = 1.5$ Hz, 1 H; 19-H), 8.07 (dd, $^3J_{16,17} = 5.6$, $^4J_{16,18} = 1.6$ Hz, 1 H; 16-H), 7.97 (d, $^3J_{10',9'} = ^3J_{10,9} = 8.7$ Hz, 2 H; 10-, 10'-H), 7.81 (d, $^3J_{9,10} = ^3J_{9',10'} = 8.8$ Hz, 2 H; 9-, 9'-H), 7.74 – 7.74 (m, 1 H; 18-H), 7.56 - 7.51 (m, 1 H; 17-H), 7.40 (d, $^3J_{7,6} = 7.7$ Hz, 1 H; 7-H), 7.37 (d, $^3J_{7',6'} = 7.8$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.00 (dd, $^3J_{6,7} = 8.0$, $^3J_{6,5} = 7.0$ Hz, 1 H; 6-H), 6.96 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.0$, $^3J_{6',5'} = 7.1$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.30 (d, $^3J_{5,6} = 7.1$ Hz, 1 H; 5-H), 6.12 (d, $^3J_{5',6'} = 7.0$ Hz, 1 H; 5'-H), 3.00 (s, 3 H; 14-H), 2.13 (s, 3 H; 14'-H).

Im Spektrum sind weitere Signale erkennbar. Aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen für 87 und 94 (vgl. Kapitel 4.1, S. 93ff) handelt es sich bei den weiteren Signalen vermutlich um Isomere des Produktes. Durch unterschiedliche Integralhöhen können die Signalgruppen unterschieden werden.

$\delta =$ 8.13 (dd, $^3J_{16,17} = 5.3$, $^4J_{16,18} = 1.4$ Hz, 1 H; 16-H), 8.08 - 8.11 (m, 1 H; 17-, 18-H), 8.04 (dd, $^3J_{19,18} = 7.8$, $^4J_{19,17} = 1.5$ Hz, 1 H; 19-H), 8.00 (d, $^3J_{10',9'} = 8.7$ Hz, 1 H; 10'-H), 7.91 (d, $^3J_{10,9} = 8.7$ Hz, 1 H; 10-H), 7.86 (d, $^3J_{9,10} = 8.8$ Hz, 1 H; 9-H), 7.81 (d, $^3J_{9',10'} = 8.8$ Hz, 1 H; 9'-H), 7.54 (dd, $^3J_{7',6'} = 8.3$, $^4J_{7',5'} = 0.7$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.54 – 7.51 (m, 1 H; 17-, 18-H), 7.34 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.1$, $^3J_{6',5'} = 7.0$ Hz, 1 H; 6'-H), 7.34 (dd, $^3J_{5',6'} = 8.2$, $^4J_{5',7'} = 0.7$ Hz, 1 H; 5'-H), 7.17 (d, $^3J_{7,6} = 6.9$ Hz, 1 H; 7-H), 6.86 (dd, $^3J_{6,7} = 7.0$, $^3J_{6,5} = 8.0$ Hz, 1 H; 6-H), 6.04 (dd, $^3J_{5,6} = 7.0$, $^4J_{5,7} = 0.8$ Hz, 1 H; 5-H), 2.33 (s, 3 H) und 2.09 (s, 3 H; 14-, 14'-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 172.5 (s, C-21), 170.3 (s, C-13), 169.2 (s, C-13'), 160.6 (s, C-2'), 159.2 (s, C-2), 152.1 (s, C-20), 138.9 (d, C-16), 138.4 (s, C-3'), 137.8 (s, C-3), 137.5 (s, C-4'), 132.8 (s, C-4), 130.1 (s, C-8), 130.0 (s, C-8'), 128.9 und 128.8 (d, C-17, -5, -5'), 127.4 (d, C-6), 127.2 (d, C-19), 127.1 (d, C-6'), 126.1 und 126.1 (d, C-9, -9'), 124.0 (s, C-11), 123.4 (s, C-11'), 119.0 (d, C-10), 118.8 (d, C-7'), 118.6 (d, C-7), 118.6 (d, C-10'), 16.8 (q, C-14'), 15.8 (q, C-14).

Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale des möglichen Isomers war nicht möglich.

MS (EI):

m/z (%): 711.0 (100) $[M]^{+}$, 588.0 (88) $[M(-pic)]^{+}$, 468.0 (24) $[M(-Ligand-CO_2)]$,
199.1 (25) $[Ligand]^{+}$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ/nm (ϵ) = 291 (21400), 229 (81000).

IR:

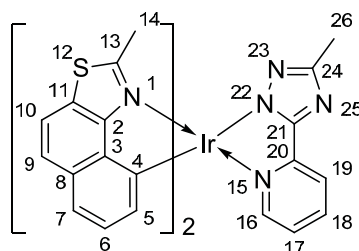
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3445 (w), 3034 (w), 2973 (w), 2922 (w), 1633 (vs), 1597 (s), 1550 (m),
1491 (m), 1428 (m), 1407 (m), 1336 (s), 1289 (m), 1243 (m), 1187 (s),
1164 (m), 1153 (m), 1109 (w), 1049 (w), 1027 (w), 935 (m), 890 (w),
843 (m), 817 (s), 784 (m), 763 (m), 730 (s), 694 (s), 674 (m), 563 (m).

C₃₀H₂₀IrN₃O₂S₂ (710.85):

ber.: C 50.69 H 2.84 N 5.91

gef.: C 49.20 H 3.12 N 5.69.

**Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(3-methyl-5-(2-pyridyl- κ N)-1,2,4-1*H*-
triazol-1-yl)iridium(III) (91)**



Das Triazol **22** (193 mg, 1.202 mmol) und das Chlorodimer **74** (500 mg, 0.401 mmol) werden mit KO^tBu (135 mg, 1.202 mmol) nach AAV 4 im Lösemittelgemisch für 6 d umgesetzt. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer, anschließender FC (Dichlormethan/Aceton 1:1 (V/V), $R_f = 0.23$) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **91** als gelbes Pulver (110 mg, 0.147 mmol, Zersetzung ab 291 °C) in einer

Ausbeute von 18 % erhalten. Das Triazol **22** konnte nach einer Vorschrift von LIANG et al. [74] synthetisiert werden.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.08 (dd, $^3J_{19,18} = 8.0$, $^4J_{19,17} = 1.1$ Hz, 1 H; 19-H), 7.96 (ddd, $^3J_{18,19} = 7.9$, $^3J_{18,17} = 7.8$, $^4J_{18,16} = 1.6$ Hz, 1 H; 18-H), 7.93 (d, $^3J_{9,10} = ^3J_{9',10'} = 8.7$ Hz, 2 H; 9-, 9'-H), 7.81 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H) und 7.80 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 1 H; 10-, 10'-H), 7.67 (dd, $^3J_{16,17} = 5.6$, $^4J_{16,18} = 1.4$ Hz, 1 H; 16-H), 7.44 (d, $^3J_{7,6} = 7.9$ Hz, 1 H; 7-H), 7.36 (d, $^3J_{7',6'} = 7.9$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.19 (ddd, $^3J_{17,18} = 7.3$, $^3J_{17,16} = 5.6$, $^4J_{17,19} = 1.4$ Hz, 1 H; 17-H), 7.07 (dd, $^3J_{6,7} = 8.1$, $^3J_{6,5} = 7.0$ Hz, 1 H; 6-H), 6.96 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.1$, $^3J_{6',5'} = 7.0$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.31 (d, $^3J_{5,6} = 6.6$ Hz, 1 H; 5-H), 6.17 (d, $^3J_{5',6'} = 7.0$ Hz, 1 H; 5'-H), 5.76 (s, 2 H; $\underline{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$), 2.17 (s, 6 H) und 2.14 (s, 3 H; 14-, 14'-, 26-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 170.1 (s) und 168.3 (s, C-13, -13'), 162.7 (s, C-21), 161.2 (s, C-24), 160.6 (s, C-2'), 160.4 (s, C-2), 152.4 (s, C-20), 149.7 (d, C-16), 142.4 (s, C-4), 139.3 (d, C-18), 138.1 (s, C-3, C-3'), 137.4 (s, C-4'), 130.2 (s, C-8), 130.0 (s, C-8'), 128.8 (d, C-5), 128.0 (d, C-5'), 127.6 (d, C-6), 127.2 (d, C-6'), 126.2 (d) und 126.0 (d, C-9, -9'), 124.2 (d, C-17), 123.8 (s, C-11), 123.2 (s, C-11'), 120.4 (d, C-19), 119.1 (d, C-7), 118.8 (d) und 118.4 (d, C-10, -10'), 118.2 (d, C-7'), 54.8 (t, $\underline{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$), 16.0 (q) und 15.4 (q) und 14.1 (q, C-14, -14', -26).

MS (EI):

m/z (%): 748.0 (100) [M]⁺.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ /nm (ϵ) = 285 (28500), 230 (77700).

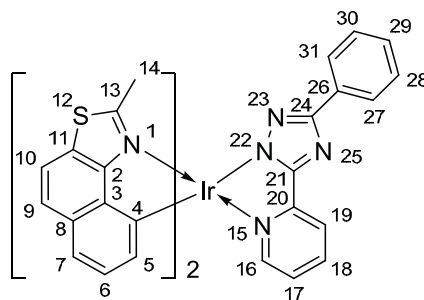
IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3607$ (w), 3205 (w), 3033 (w), 2922 (w), 1604 (m), 1550 (m), 1518 (m), 1491 (w), 1466 (m), 1433 (s), 1407 (s), 1353 (m), 1328 (m), 1183 (s), 1149 (m), 1103 (w), 1025 (s), 933 (m), 817 (vs), 786 (s), 755 (vs), 719 (m), 687 (s), 672 (s), 561 (s).

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{IrN}_6\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (747.91 · 84.93):

ber.:	C 47.59	H 3.03	N 10.09
gef.:	C 48.59	H 3.60	N 10.01.

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)[3-phenyl-5-(2-pyridyl- κ N)-1,2,4-1*H*-triazol-1-yl]iridium(III) (92**)**



Nach AAV 4 werden Chlorodimer **74** (1.00 g, 0.80 mmol) und Triazol **18** (445 mg, 2.003 mmol) mit KO^tBu (225 mg, 2.003 mmol) im Lösemittelgemisch (25 mL) für ca. 12 h gerührt. Eine FC (Dichlormethan/Aceton 2:1 (V/V), $R_f = 0.58$) und anschließende Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **92** als gelben, feinpulvrigen Feststoff (120 mg, 0.148 mmol, Zersetzung ab 344 °C) in einer Ausbeute von 9 %. Das Triazol **18** wurde nach einer Vorschrift von CASE et al. [75,76] hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{d}_6]$ -DMSO):

$\delta = 8.28$ (d, $^3J_{19,18} = 7.9$ Hz, 1 H; 19-H), 8.02 (ddd, $^3J_{18,19} = ^3J_{18,17} = 7.7$, $^4J_{18,16} = 1.5$ Hz, 1 H; 18-H), 7.93 – 7.87 (m, 4 H; 10-, 10'-, 27-, 31-H), 7.81 (d, $^3J_{9,10} = 8.8$ Hz, 1 H; 9-H), 7.78 (d, $^3J_{9',10'} = 8.8$ Hz, 1 H; 9'-H), 7.72 (dd, $^3J_{16,17} = 5.6$, $^4J_{16,18} = 1.5$ Hz, 1 H; 16-H), 7.45 (d, $^3J_{7,6} = 7.7$ Hz, 1 H; 7-H), 7.38 (d,

$^3J_{7',6'} = 8.3$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.34 – 7.28 (m, 2 H; 28-, 30-H), 7.28 – 7.23 (m, 2 H; 17-, 29-H), 7.06 (dd, $^3J_{6,7} = 8.2$, $^3J_{6,5} = 7.0$ Hz, 1 H; 6-H), 6.99 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.1$, $^3J_{6',5'} = 7.0$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.27 (d, $^3J_{5,6} = 6.9$ Hz, 1 H; 5-H), 6.22 (d, $^3J_{5',6'} = 6.9$ Hz, 1 H; 5'-H), 2.22 (s, 3 H; 14-H), 2.15 (s, 3 H; 14'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 170.2 (s, C-13), 168.7 (s, C-13'), 160.6 (s, C-2'), 160.3 (s, C-2), 151.6 (s, C-20), 149.9 (d, C-16), 139.5 (d, C-18), 138.0 (s, C-3), 137.9 (s, C-3'), 130.2 (s, C-8), 130.0 (s, C-8'), 128.6 (d, C-5), 128.3 (d, C-28, -30), 128.1 (d, C-5'), 127.6 (d, C-29, -17), 127.5 (d, C-6), 127.3 (d, C-6'), 126.3 (d, C-9), 126.1 (d, C-9'), 125.4 (d, C-27, -31), 124.9 (d, C-17, -29), 123.8 (s, C-11), 123.3 (s, C-11'), 121.2 (d, C-19), 119.3 (d, C-7), 118.8 (d, C-10), 118.5 (d, C-27, -31), 118.4 (d, C-10'), 16.0 (q, C-14'), 15.5 (q, C-14).

Die Signale von C-21, -24 und -26 konnten nicht zugeordnet werden.

MS (EI):

m/z (%): 810.0 (100) [M]⁺, 199.0 (18) [$Ligand$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 285 (40400), 229 (94200).

IR:

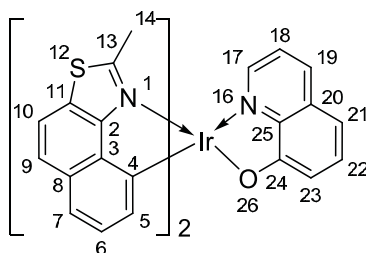
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3032 (w), 2964 (w), 2921 (w), 1603 (m), 1550(m), 1523 (w), 1502 (w), 1493 (w), 1456 (m), 1422 (s), 1408 (s), 1353 (m), 1328 (m), 1184 (s), 1142 (m), 1106 (m), 1026 (m), 1007 (m), 934 (s), 892 (m), 818 (vs), 783 (s), 757 (s), 728 (vs), 690 (vs), 673 (s), 644 (m), 613 (m), 559 (s).

$C_{37}H_{25}IrN_6S_2$ (809.98):

ber.: C 54.86 H 3.11 N 10.38

gef.: C 54.65 H 3.19 N 9.95.

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(chinolin-8-yloxy- κ N)iridium(III) (93)



8-Hydroxychinolin (**23**) (349 mg, 2.404 mmol) und das Chlorodimer **74** (1.00 g, 0.80 mmol) werden nach AAV 4 mit KO^tBu (260 mg, 2.404 mmol) im Lösemittelgemisch (175 mL) für 3 d gerührt. Aus FC (Dichlormethan/Aceton 2:1 (V/V), $R_f = 0.76$) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol wird **93** als gelbbrauner, feinpulvriger Feststoff (40 mg, 0.055 mmol, Zersetzung ab 313 °C) in einer Ausbeute von 4 % erhalten.

1H -NMR ($[d_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 8.19 (dd, $^3J_{17,18} = 8.5$, $^4J_{17,19} = 1.4$ Hz, 1 H; 17-H), 7.95 (d, $^3J_{10,9} = 8.7$ Hz, 1 H; 10-H), 7.94 (d, $^3J_{10',9'} = 8.7$ Hz, 1 H; 10'-H), 7.81 (d, $^3J_{9,10} = ^3J_{9',10'} = 8.8$ Hz, 2 H; 9-, 9'-H), 7.63 (dd, $^3J_{19,18} = 4.8$, $^4J_{19,17} = 1.4$ Hz, 1 H; 19-H), 7.40 (d, $^3J_{7',6'} = 7.9$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.36 – 7.39 (m, 2 H; 22-, 7-H), 7.25 (dd, $^3J_{18,17} = 8.4$, $^3J_{18,19} = 4.8$ Hz, 1 H; 18-H), 7.02 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.1$, $^3J_{6',5'} = 7.0$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.97 (dd, $^3J_{6,7} = 8.1$, $^3J_{6,5} = 7.0$ Hz, 1 H; 6-H), 6.82 (dd, $^3J_{21,22} = 8.0$, $^4J_{21,23} = 1.0$ Hz, 1 H; 21-H), 6.67 (dd, $^3J_{23,22} = 8.0$, $^4J_{23,21} = 1.1$ Hz, 1 H; 23-H), 6.40 (d, $^3J_{5',6'} = 7.0$ Hz, 1 H; 5'-H), 6.22 (d, $^3J_{5,6} = 7.0$ Hz, 1 H; 5-H), 2.97 (s, 3 H; 14'-H), 1.95 (s, 3 H; 14-H).

^{13}C -NMR ($[d_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 170.5 (s, C-24), 169.5 (s, C-13'), 168.3 (s, C-13), 161.1 (s, C-2), 159.9 (s, C-2'), 146.6 (d, C-19), 144.8 (s, C-25), 139.7 (s, C-4), 138.8 (s, C-3), 138.4 (s, C-3'),

137.3 (d, C-17), 136.6 (s, C-4'), 131.0 (s, C-20), 130.0 (s, C-8'), 130.0 (s, C-8), 129.9 (d, C-22), 129.1 (d, C-5'), 128.9 (d, C-5), 127.4 (d, C-6'), 127.1 (d, C-6), 126.0 und 126.0 (d, C-9, -9'), 123.8 und 123.2 (s, C-11, -11'), 121.8 (d, C-18), 118.8 (d, C-10'), 118.4 (d, C-10), 118.3 (d, C-7), 118.2 (d, C-7'), 115.7 (d, C-23), 109.8 (d, C-21), 16.2 (q, C-14'), 15.6 (q, C-14).

MS (EI):

m/z (%): 733.0 (100) [*M*]⁺, 589.0 (100) [*M(-Chin)*]⁺, 199.1 (23) [*Ligand*]⁺, 145.1 (25) [*Chin*]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ε) = 349 (11100), 230 (86900).

IR:

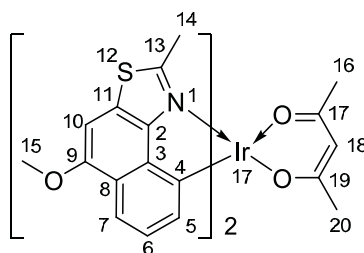
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3030 (w), 2958 (w), 2916 (w), 1732 (w), 1561 (m), 1548 (s), 1491 (s), 1452 (s), 1407 (m), 1378 (s), 1358 (m), 1323 (s), 1240 (w), 1216 (m), 1183 (m), 1106 (m), 1009 (w), 933 (m), 816 (vs), 783 (vs), 746 (s), 687 (s), 672 (m), 620 (m), 559 (m).

C₃₃H₂₂IrN₃OS₂ (732.89):

ber.:	C 54.08	H 3.03	N 5.73
gef.:	C 53.54	H 3.24	N 5.80.

8.5.8 Synthese verbrückter substituierter Heterofünfring-Liganden zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen

Bis(5-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κN)(2,4-dioxo- $\kappa^2 O$ -pentan-3-yl)-iridium(III) (**94**)



Nach AAV 4 werden das Chlorodimer **75** (505 mg, 0.369 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (111 mg, 1.107 mmol) mit KO^tBu (124 mg, 1.107 mmol) im Lösemittelgemisch (100 mL) für 14 d gerührt. Eine FC mit Dichlormethan/Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 10:1 ($R_f = 0.87$) ergibt **94** als gelbbraunen, feinpulvrigen Feststoff (32 mg, 0.043 mmol, Zersetzung ab 298 °C) in einer Ausbeute von 6 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 7.39 (d, $^3J_{7,6} = 8.2$ Hz, $^4J_{7,5} = 0.5$ Hz, 2 H; 7-H), 6.97 (s, 2 H; 10-H), 6.79 (dd, $^3J_{6,7} = 8.2$, $^3J_{6,5} = 7.0$ Hz, 2 H; 6-H), 6.16 (dd, $^3J_{5,6} = 7.0$, $^4J_{5,7} = 0.5$ Hz, 2 H; 5-H), 5.37 (s, 1 H; 18-H), 3.95 (s, 6 H; 15-H), 2.86 (s, 6 H; 14-H), 1.67 (s, 6 H; 16-, 20-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 185.8 (s, C-17, -19), 165.6 (s, C-13), 156.5 (s, C-9), 155.8 (s, C-2), 140.1 (s, C-3), 132.5 (s, C-4), 130.9 (d, C-5), 126.5 (d, C-6), 123.6 (s, C-11), 123.4 (s, C-8), 114.2 (d, C-7), 101.8 (d, C-18), 95.4 (d, C-10), 56.5 (q, C-15), 28.3 (q, C-16, -20), 16.8 (q, C-14).

Eine Kristallstruktur dieser Verbindung als unsymmetrisches Molekül ist in Kapitel 4.1.5 (S. 104) und im Anhang näher beschrieben. Die Kristallisation erfolgte direkt aus der Analysenlösung für die NMR-Spektroskopie ([d₆]-DMSO) einer anderen als der hier

geschilderten Reaktion, bei der die Reaktionszeit lediglich 1 d betrug. Das zur Kristallstruktur gehörige NMR-Spektrum wird in Kapitel 4.2.3 (S. 133ff) näher beschrieben.

MS (EI):

m/z (%): 748.1 (83) $[M]^{+}$, 649.1 (100) $[M(-acac)]^{+}$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ /nm (ϵ) = 307 (24800), 233 (77100).

IR:

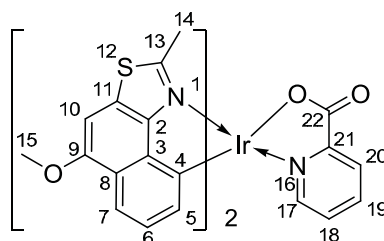
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3067 (w), 3000 (w), 2962 (w), 2934 (w), 2831 (w, O-CH₃), 1734 (w), 1574 (s), 1510 (m), 1488 (s), 1461 (s), 1423 (s), 1394 (vs), 1362 (s), 1327 (s), 1243 (vs), 1201 (m), 1118 (s), 1014 (s), 996 (s), 930 (w), 891 (m), 849 (s), 796 (vs) 768 (vs), 691 (m), 672 (m), 646 (m), 584 (s), 538 (w).

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{IrN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (748.10):

ber.: C 49.78 H 3.64 N 3.75

gef.: C 49.71 H 3.75 N 3.76.

**Bis(5-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(picolinoyloxy- κ N)-
iridium(III) (**95**)**



Das Chlorodimer **75** (500 mg, 0.365 mmol) und Picolinsäure (**21**) (135 mg, 1.096 mmol) werden nach AAV 4 mit KO^tBu (123 mg, 1.096 mmol) im Lösemittelgemisch (100 mL)

für 2 d gerührt. Eine FC (Essigsäureethylester/Methanol 4:1 (V/V), $R_f = 0.62$) ergibt **95** als grünlich braunen Feststoff (44 mg, 0.057 mmol) in einer Ausbeute von 8 %.

Gemäß einer anderen Darstellungsmethode nach KWON et al. [195] wurden das Chlorodimer **75** (1.50 g, 1.10 mmol) und Picolinsäure (**21**) (337 mg, 2.740 mmol) unter Zusatz von 2N K_2CO_3 -Lösung (15 mL) in Ethanol (240 mL) bei 80 °C Ölbadtemperatur für 2 d umgesetzt. Nach Versetzen des Produktes mit dest. Wasser (100 mL), Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und Waschen des Feststoffs mit Wasser und *n*-Hexan folgt eine FC mit Dichlormethan/Aceton im Volumenverhältnis 2:1 ($R_f = 0.33$). **95** wird aus der Kristallisation mit Dichlormethan/Methanol als gelber, feinpulvriger Feststoff (77 mg, 0.100 mmol, Zersetzung ab 312 °C) in einer Ausbeute von 9 % erhalten.

1H -NMR ([d_6]-DMSO):

$\delta =$ 8.10 – 8.03 (m, 3 H; 17-, 18-, 19-, 20-H), 7.62 (dd, $^3J_{7',6'} = 8.2$, $^4J_{7',5'} = 0.5$ Hz, 1 H; 7'-H), 7.54 – 7.51 (m, 2 H; 17-, 18-, 19-, 20-, 10-H), 7.45 (dd, $^3J_{7,6} = 8.2$, $^4J_{7,5} = 0.7$ Hz, 1 H; 7-H), 7.35 (s, 1 H; 10'-H), 7.30 (dd, $^3J_{6',7'} = 8.2$, $^3J_{6',5'} = 7.1$ Hz, 1 H; 6'-H), 7.20 (d, $^3J_{5',6'} = 6.9$ Hz, 1 H; 5'-H), 6.86 (dd, $^3J_{6,7} = 8.2$, $^3J_{6,5} = 7.1$ Hz, 1 H; 6-H), 6.10 (dd, $^3J_{5,6} = 7.0$, $^4J_{5,7} = 0.7$ Hz, 1 H; 5-H), 4.03 (s, 3 H) und 4.01 (s, 3 H; 15-, 15'-H), 2.26 (s, 3 H; 14-H), 2.05 (s, 3 H; 14'-H).

^{13}C -NMR ([d_6]-DMSO):

$\delta =$ 174.8 (s, C-22), 167.1 (s, C-13), 165.4 (s, C-13'), 155.4 (s, C-9'), 155.2 (s, C-2'), 155.0 (s, C-9), 152.0 (s, C-2), 149.5 (s, C-21), 149.1 (d, C-17), 139.3 (s, C-3), 138.8 (s, C-4'), 138.4 (s, C-3'), 138.3 (d, C-18, -19, -20), 137.7 (s, C-4), 134.4 (d, C-5), 129.1 (d, C-18, -19, -20), 127.5 (d, C-5'), 127.1 (d, C-18, -19, -20), 126.7 (d, C-6'), 125.8 (s, C-11), 125.6 (d, C-6), 123.4 (s, C-11'), 122.8 (s, C-8), 122.6 (s, C-8'), 114.5 (d, C-7), 114.0 (d, C-7'), 96.6 (d, C-10'), 96.1 (d, C-10), 56.2 und 56.2 (q, C-15, -15'), 16.3 (q, C-14), 15.8 (q, C-14').

MS (EI):

m/z (%): 771 (22) [M] $^{+}$, 648 (24) [$M(-pic)$] $^{+}$, 229 (90) [$Ligand$] $^{+}$,
214 (100) [$Ligand(-CH_3)$] $^{+}$, 186 (50) [$Ligand(-CH_3OCH_3)$] $^{+}$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 333 (16700), 234 (72100).

IR:

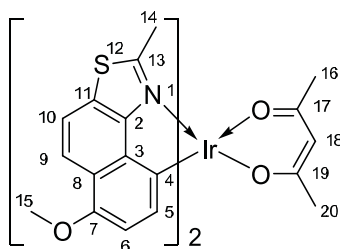
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3419 (w), 3063 (w), 2964 (w), 2935 (w), 2832 (w, O-CH₃), 1634 (s), 1597 (s), 1551 (m), 1484 (s), 1459 (s), 1422 (s), 1385 (m), 1342 (s), 1326 (s), 1289 (m), 1244 (vs), 1198 (m), 1183 (m), 1161 (m), 1116 (s), 1029 (m), 1008 (s), 891 (w), 847 (m), 821 (m), 805 (s), 768 (vs), 712 (m), 690 (s), 672 (m), 645 (m), 572 (m).

C₃₂H₂₄IrN₃O₄S₂ · CH₂Cl₂ (770.90 · 84.93):

ber.: C 46.31 H 3.06 N 4.91

gef.: C 46.26 H 3.03 N 4.97.

**Bis(6-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)-
iridium(III) (**96**)**



Das Chlorodimer **76** (500 mg, 0.365 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (110 mg, 1.096 mmol) werden nach AAV 4 mit KO^tBu (123 mg, 1.096 mmol) im Lösemittelgemisch (75 mL) für 12 d gerührt. **96** wird nach FC (Dichlormethan/Essigsäureethylester 10:1 (V/V), R_f = 0.70) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol als gelber Feststoff (44 mg, 0.059 mmol, Zersetzung ab 277 °C) in einer Ausbeute von 8 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 8.01 (d, $^3J_{9,10}$ = 8.8 Hz, 2 H; 9-H), 7.61 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.8 Hz, 2 H; 10-H), 6.42 (d, $^3J_{6,5}$ = 7.7 Hz, 2 H; 6-H), 6.06 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.6 Hz, 2 H; 5-H), 5.37 (s, 1 H; 18-H), 3.78 (s, 6 H; 15-H), 3.00 (s, 6 H; 14-H), 1.72 (s, 6 H; 16-, 20-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 185.3 (s, C-17, -19), 167.2 (s, C-13), 160.8 (s, C-2), 150.7 (s, C-7), 140.1 (s, C-3), 128.7 (d, C-5), 123.9 (s, C-11), 122.8 (s, C-8), 121.5 (d, C-9), 120.3 (s, C-4), 116.3 (d, C-10), 106.4 (d, C-6), 101.4 (d, C-18), 55.3 (q, C-15), 28.5 (q, C-16, -20), 17.0 (q, C-14).

MS (EI):

m/z (%): 748.0 (76) [M]⁺, 649.0 (100) [$M(-acac)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 300 (16300), 261 (27900), 229 (68700).

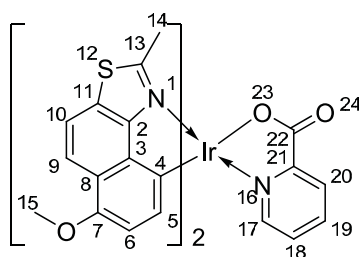
IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3060 (w), 2951 (w), 2930 (w), 2829 (w, O-CH₃), 1732 (m), 1577 (vs), 1516 (s), 1461 (m), 1426 (m), 1400 (vs), 1368 (s), 1316 (m), 1236 (vs), 1193 (m), 1171 (s), 1140 (m), 1061 (vs), 1017 (m), 933 (s), 851 (w), 803 (vs), 779 (s), 694 (m), 631 (s), 587 (s).

C₃₁H₂₇IrN₂O₄S₂ (748.00):

ber.:	C 49.78	H 3.64	N 3.75
gef.:	C 50.90	H 4.24	N 3.52.

**Bis(6-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(picolinoyloxy- κ N)iridium(III)
(97)**



In Anlehnung an LAMANSKY et al. [60] werden das Chlorodimer **76** (526 mg, 0.384 mmol) und Picolinsäure (**21**) (123 mg, 0.999 mmol) mit Na₂CO₃ (90 mg, 0.846 mmol) in 2-Ethoxyethanol (35 mL) bei 140 °C Ölbadtemperatur für 6 d erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum wird der Rückstand in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und mit ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen. Die entstehende Emulsion bei der Extraktion mit Wasser (100 mL) wird mit ges. NaCl-Lsg. gebrochen. Die organische Phase wird anschließend mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine FC mit Dichlormethan/Aceton im Volumenverhältnis 2:1 (R_f = 0.32) und anschließender Kristallisation mit Dichlormethan und *n*-Hexan ergibt **97** als braunen, feinpulvrigen Feststoff (31 mg, 0.040 mmol, Zersetzung ab 262 °C) in einer Ausbeute von 5 %.

¹H-NMR (CDCl₃):

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz in dem gewählten Lösemittel und der geringen vorhandenen Substanzmengen war es nicht möglich, 2D-Spektren aufzunehmen. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand von Kopplungskonstanten und durch Vergleich mit Spektren ähnlicher Verbindungen. Die Zugehörigkeit zu den nicht-äquivalenten Naphthothiazol-Substrukturen konnte nicht geprüft werden.

δ = 8.28 (dd, ³J_{20,19} = 7.8, ⁴J_{20,18} = 1.3 Hz, 1 H; 20-H), 8.02 (d, ³J_{10,9} = 8.8 Hz, 1 H; 10-H), 7.97 (d, ³J_{10',9'} = 8.8 Hz, 1 H; 10'-H), 7.84 (dd, ³J_{17,18} = 5.4, ⁴J_{17,19} = 1.5 Hz, 1 H; 17-H), 7.77 (ddd, ³J_{19,20} = ³J_{19,18} = 7.7, ⁴J_{19,17} = 1.5 Hz, 1 H; 19-H), 7.58 (d, ³J_{9,10} = 8.8 Hz, 1 H; 9-H), 7.52 (d, ³J_{9',10'} = 8.8 Hz, 1 H, 9'-H), 7.15 (ddd, ³J_{18,19} = 7.6, ³J_{18,17} = 5.3, ⁴J_{18,20} = 1.5 Hz, 1 H; 18-H), 6.45 (d, ³J_{6,5} = 7.7 Hz, 1 H; 6-H), 6.42 (d, ³J_{6',5'} = 7.7 Hz, 1 H; 6'-H), 6.19 (d, ³J_{5,6} = 7.6 Hz, 1 H; 5-H), 6.01 (d,

$^3J_{5',6'} = 7.6$ Hz, 1 H; 5'-H), 3.79 (s, 3 H; 15-H), 3.74 (s, 3 H; 15'-H), 3.02 (s, 3 H; 14-H), 2.05 (s, 3 H; 14'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta =$ 173.7 (s, C-22), 169.1 (s) und 166.6 (s, C-13, -13'), 161.1 (s), 159.7 (s), 153.4 (s), 151.2 (s), 150.9 (s), 149.5 (d), 139.5 (s), 138.9 (s), 137.6 (d), 128.7 (d), 128.6 (d), 127.8 (d), 127.7 (d), 124.8 (s), 124.2 (s), 124.1 (s), 123.1 (s), 123.1 (s), 121.9 (d), 121.7 (d), 119.9 (s), 116.9 (d), 116.2 (d), 106.8 (d), 106.8 (d), 55.4 (q) und 55.3 (q, C-15, -15'), 17.8 (q) und 16.5 (q, C-14, -14').

MS (EI):

m/z (%): 771 (40) $[M]^+$, 648 (13) $[M(-pic)]^+$, 229 (50) $[Ligand]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ / nm (ϵ) = 296 (18200), 229 (69700).

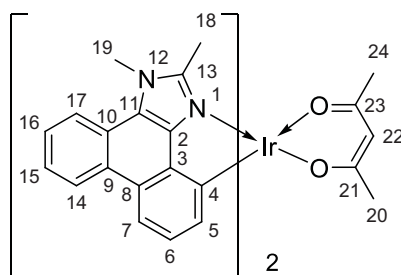
IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3420 (w), 3064 (w), 3013 (w), 2934 (w), 2830 (w, O-CH₃), 1632 (vs), 1598 (s), 1501 (m), 1428 (m), 1403 (s), 1353 (s), 1317 (m), 1254 (s), 1235 (vs), 1189 (m), 1171 (s), 1169 (s), 1142 (m), 1063 (vs), 937 (m), 848 (m), 808 (vs), 768 (s), 697 (s), 632 (m), 591 (m).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{IrN}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (771.08):

ber.:	C 49.86	H 3.14	N 5.45
gef.:	C 48.46	H 3.39	N 4.79.

Bis(1,2-dimethyl-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazol-4-yl- κ N)-(2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III) (98**)**



Das Chlorodimer **81** (800 mg, 0.557 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (167 mg, 1.671 mmol) werden nach AAV 4 mit KO^tBu (187 mg, 1.671 mmol) im Lösemittelgemisch (120 mL) für 56 d gerührt. Nach der FC mit Dichlormethan/Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 10:1 ($R_f = 0.72$) und Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol wird **98** als hellgelber, feinpulvriger Feststoff (12 mg, 0.015 mmol) in einer Ausbeute von 1.4 % erhalten.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 8.73 (d, $^3J_{14,15} = 8.5$, $^4J_{14,16} = 0.6$ Hz, 2 H; 14-H), 8.54 (dd, $^3J_{17,16} = 8.3$, $^4J_{17,15} = 0.9$ Hz, 2 H; 17-H), 7.80 (d, $^3J_{7,6} = 8.1$ Hz, 2 H; 7-H), 7.70 (ddd, $^3J_{16,17} = 8.3$, $^3J_{16,15} = 7.1$, $^4J_{16,14} = 1.2$ Hz, 2 H; 16-H), 7.59 (ddd, $^3J_{15,14} = 8.3$, $^3J_{15,16} = 7.1$, $^4J_{15,17} = 1.2$ Hz, 2 H; 15-H), 6.77 (dd, $^3J_{6,7} = 8.0$, $^3J_{6,5} = 7.2$ Hz, 2 H; 6-H), 6.20 (d, $^3J_{5,6} = 7.1$ Hz, 2 H; 5-H), 5.37 (s, 1 H; 22-H), 4.35 (s, 6 H; 19-H), 2.79 (s, 6 H; 18-H), 1.68 (s, 6 H; 20-, 24-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 183.7 (s, C-21, -23), 149.6 (s, C-13), 148.1 (s, C-2), 138.1 (s, C-3), 133.4 (s, C-4), 131.1 (d, C-5), 130.5 (s, C-9), 126.1 (d, C-16), 125.0 (d, C-6), 124.8 (d, C-14), 124.4 (s, C-8), 124.3 (d, C-15), 123.1 (s, C-10), 121.8 (s, C-11), 121.2 (d, C-17), 114.0 (d, C-7), 33.9 (q, C-19), 28.0 (q, C-18), 10.7 (q, C-20, -24).

Das Signal C-22 konnte im ¹³C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden.

MS (EI):

m/z (%): 782.2 (10) $[M]^{+}$, 683.2 (12) $[M(-acac)]^{+}$, 246.1 (100) $[Ligand]^{+}$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 350 (12200), 252 (93700).

IR:

$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3045 (w), 2956 (w), 2917 (w), 1577 (s), 1510 (s), 1467 (m), 1434 (m), 1397 (s), 1358 (s), 1327 (m), 1260 (w), 1202 (m), 1112 (m), 1016 (m), 781 (m), 750 (vs), 737 (vs), 683 (m), 619 (s), 596 (m).

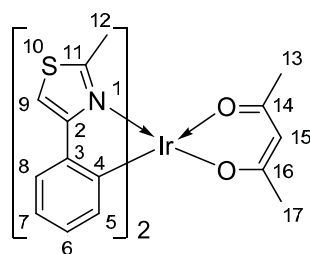
C₃₉H₃₃IrN₄O₂ · 0.5 CH₂Cl₂ (781.92 · 0.5 84.93):

ber.: C 57.55 H 4.16 N 6.80

gef.: C 58.33 H 4.14 N 6.80.

8.5.9 Synthese unverbrückter Heterofünfring-Liganden zu heteroleptischen Ir(III)-Komplexen

Bis[2-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)phenyl](2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III) (99)



Das Chlorodimer **82** (500 mg, 0.434 mmol) wird nach AAV 4 im Lösemittelgemisch (70 mL) mit 2,4-Pentandion (**20**) (130 mg, 1.301 mmol) und KO^tBu (146 mg, 1.301 mmol) für 29 h gerührt. Eine anschließende FC mit Dichlormethan/Essigsäureethylester im

Volumenverhältnis 10:1 als Eluent ($R_f = 0.70$) ergibt **99** als einen gelblichen Feststoff (28 mg, 0.044 mmol, Zersetzung ab 250 °C) in einer Ausbeute von 5 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2):

$\delta =$ 7.34 (dd, $^3J_{8,7} = 7.6$, $^4J_{8,6} = 1.4$ Hz, 2 H; 8-H), 7.23 (s, 2 H; 9-H), 6.80 (ddd, $^3J_{7,8} = 7.5$, $^3J_{7,6} = 7.3$, $^4J_{7,5} = 1.2$ Hz, 2 H; 7-H), 6.66 (ddd, $^3J_{6,5} = 7.5$, $^3J_{6,7} = 7.4$, $^4J_{6,8} = 1.4$ Hz, 2 H; 6-H), 6.16 (m, 2 H; 5-H), 5.37 (s, 1 H; 15-H), 2.75 (s, 6 H; 12-H), 1.73 (s, 6 H; 13-, 17-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2):

$\delta =$ 186.0 (s, C-14, -16), 167.1 (s, C-11), 166.4 (s, C-2), 141.5 (s, C-3), 139.7 (s, C-4), 134.3 (d, C-5), 127.4 (d, C-6), 121.7 (d, C-7), 121.6 (d, C-8), 106.3 (d, C-9), 101.8 (d, C-15), 28.4 (q, C-13, -17), 17.0 (q, C-12).

MS (EI):

m/z (%): 640.2 (50) $[M]^+$, 541.1 (100) $[M(-acac)]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ/nm (ϵ) = 383 (5000), 258 (36700).

IR:

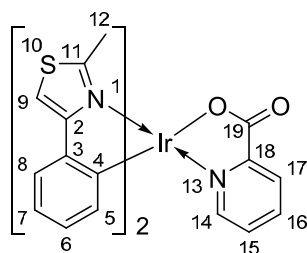
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} =$ 3109 (w), 3086 (w), 3045 (w), 2960 (w), 2915 (w), 2853 (w), 2012 (m), 1584 (s), 1562 (vs), 1514 (s), 1434 (s), 1389 (vs), 1312 (w), 1252 (m), 1219 (m), 1188 (m), 1073 (m), 1047 (m), 1026 (s), 919 (m), 853 (m), 793 (m), 734 (vs), 670 (s), 650 (m), 582 (s).

$C_{25}H_{23}IrN_2O_2S_2$ (639.81):

ber.: C 46.93 H 3.62 N 4.38

gef.: C 46.90 H 3.73 N 4.05.

Bis[2-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)phenyl](picolinoyloxy- κ N)iridium(III) (100)



Nach AAV 4 ergeben das Chlorodimer **82** (730 mg, 0.634 mmol) und Picolinsäure (**21**) (234 mg, 1.901 mmol) mit KO^tBu (213 mg, 1.901 mmol) nach 16-stündigem Rühren, anschließender FC (Dichlormethan/Aceton 2:1 (V/V), $R_f = 0.35$) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol **100** als einen gelben Feststoff (262 mg, 0.395 mmol, Zersetzung ab 315 °C) in einer Ausbeute von 31 %.

1H -NMR ($[d_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 8.07 (dd, $^3J_{17,16} = 7.8$, $^4J_{17,15} = 1.8$ Hz, 1 H; 17-H), 8.05 (ddd, $^3J_{16,17} = 7.8$, $^3J_{16,15} = 7.3$, $^4J_{16,14} = 1.6$ Hz, 1 H; 16-H), 7.93 (s, 1 H; 9'-H), 7.90 (s, 1 H; 9-H), 7.75 (dd, $^3J_{14,15} = 5.4$, $^4J_{14,16} = 1.5$ Hz, 1 H; 14-H). 7.61 – 7.55 (m, 3 H; 15-, 8-, 8'-H), 6.86 (ddd, $^3J_{7,8} = 7.5$, $^3J_{7,6} = 7.4$, $^4J_{7,5} = 1.2$ Hz, 1 H; 7-H), 6.82 (ddd, $^3J_{7',8'} = 7.5$ Hz, $^3J_{7',6'} = 7.4$, $^4J_{7',5'} = 1.2$ Hz, 1 H; 7'-H), 6.71 (ddd, $^3J_{6,5} = 7.6$, $^3J_{6,7} = 7.4$, $^4J_{6,8} = 1.5$ Hz, 1 H; 6-H), 6.67 (ddd, $^3J_{6',5'} = 7.5$, $^3J_{6',7'} = 7.4$, $^4J_{6',8'} = 1.4$ Hz, 1 H; 6'-H), 6.17 (dd, $^3J_{5,6} = 7.6$, $^4J_{5,7} = 0.7$, 1 H; 5-H), 6.03 (dd, $^3J_{5',6'} = 7.6$, $^4J_{5',7'} = 1.1$ Hz, 1 H; 5'-H), 2.65 (s, 3 H; 12-H), 1.83 (s, 3 H; 12'-H).

^{13}C -NMR ($[d_6]$ -DMSO):

$\delta =$ 171.9 (s, C-19), 166.9 (s, C-11), 166.0 (s, C-11'), 165.6 (s, C-2'), 163.7 (s, C-2), 152.1 (s, C-18), 147.9 (d, C-14), 142.5 (s, C-4'), 140.7 (s, C-3'), 139.8 (s, C-3), 139.2 (s, C-4), 138.6 (d, C-16), 132.7 (d) und 132.7 (d, C-5, -5'), 128.6 (d, C-15),

127.4 (d, C-6), 126.9 (d, C-17), 126.9 (d, C-6'), 121.9 (d, C-8), 121.4 (d, C-7'),
121.4 (d, C-8'), 121.2 (d, C-7), 109.2 (d, C-9), 108.3 (d, C-9'), 16.8 (q, C-12),
16.1 (q, C-12').

MS (EI):

m/z (%): 663.0 (100) $[M]^+$, 619.0 (24) $[M(-CO_2)]^+$, 541.0 (68) $[M(-pic)]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 372 (5600), 252 (41800).

IR:

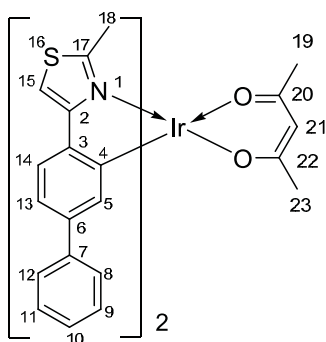
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3067 (m), 2976 (w), 2923 (w), 1632 (vs), 1585 (vs), 1557 (s), 1466 (w),
1435 (s), 1343 (vs), 1280 (m), 1244 (w), 1220 (m), 1192 (m), 1151 (m),
1075 (m), 1046 (m), 1026 (s), 916 (w), 843 (s), 746 (vs), 693 (s), 668 (m),
647 (m).

C₂₆H₂₀IrN₃O₂S₂ (662.80):

ber.: C 47.11 H 3.04 N 6.34

gef.: C 46.66 H 3.22 N 6.12.

**Bis[4-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)biphenyl-3-yl](2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)-
iridium(III) (**101**)**



Nach AAV 4 werden das Chlorodimer **83** (300 mg, 0.206 mmol) und 2,4-Pentandion (**20**) (62 mg, 0.618 mmol) mit KO^tBu (69 mg, 0.618 mmol) im Lösemittelgemisch (60 mL) für 4 d gerührt. FC (Dichlormethan, $R_f = 0.54$) und anschließende Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **101** als einen gelben, kristallinen Feststoff (136 mg, 0.172 mmol, Schmp.: 277 – 285 °C) in einer Ausbeute von 42 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 7.88 (s, 2 H; 15-H), 7.54 (d, $^3J_{14,13} = 7.8$ Hz, 2 H; 14-H), 7.36 – 7.23 (m, 10 H; 8-, 9-, 10-, 11-, 12-H), 7.00 (dd, $^3J_{13,14} = 7.9$, $^4J_{13,5} = 1.9$ Hz, 2 H; 13-H), 6.22 (d, $^4J_{5,13} = 1.7$ Hz, 2 H; 5-H), 5.76 (s, 1 H; $\underline{\text{CH}}_2\text{Cl}_2$), 5.38 (s, 1 H; 21-H), 2.77 (s, 6 H; 18-H), 1.67 (s, 6 H; 19-, 23-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

$\delta =$ 184.9 (s, C-20, -22), 166.6 (s, C-17), 164.7 (s, C-2), 141.1 (s, C-7), 140.7 (s, C-3), 139.8 (s, C-4), 138.0 (s, C-6), 131.2 (d, C-5), 128.7 (d), 126.8 (d) und 126.1 (d, C-8, -9, -10, -11, -12), 121.6 (d, C-14), 120.0 (d, C-13), 108.2 (d, C-15), 101.2 (d, C-21), 54.9 (s, $\underline{\text{CH}}_2\text{Cl}_2$), 28.0 (q, C-19, -23), 16.3 (q, C-18).

MS (EI):

m/z (%): 792 (45) [M]⁺, 693 (100) [$M(-acac)$]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 397 (6000), 280 (60000), 226 (36700), 223 (37200), 221 (37900).

IR:

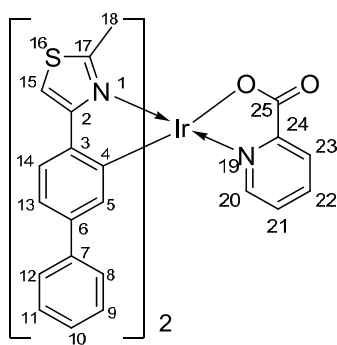
$\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3076 (w), 3026 (w), 2996 (w), 2962 (w), 2920 (w), 1580 (s), 1557 (s), 1516 (s), 1441 (s), 1391 (vs), 1312 (w), 1259 (m), 1226 (w), 1192 (m), 1078 (m), 1043 (m), 1019 (m), 929 (w), 877 (w), 856 (m), 815 (m), 785 (m), 750 (vs), 722 (m), 697 (vs), 674 (m), 637 (w), 581 (s).

C₃₇H₃₁IrN₂O₂S₂ × 0.5 CH₂Cl₂ (834.12 × 0.5 84.93):

ber.: C 53.97 H 3.87 N 3.36

gef.: C 54.65 H 3.93 N 3.37.

Bis[4-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)biphenyl-3-yl]-(picolinoyloxy- κ N)-iridium(III) (102)



Picolinsäure (**21**) (254 mg, 2.059 mmol) und das Chlorodimer **83** (1.00 g, 0.69 mmol) werden nach AAV 4 mit KO^tBu (231 mg, 2.059 mmol) im Lösemittelgemisch (250 mL) für 2 d gerührt. Eine FC mit Dichlormethan/Aceton im Volumenverhältnis 2:1 (R_f = 0.21) als Eluent und anschließende Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergibt **102** als einen gelben, flockigen Feststoff (1.071 g, 0.131 mmol, Zersetzung: 340 – 343 °C) in einer Ausbeute von 96 %.

¹H-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 8.12 – 8.10 (m, 1 H; 20-H), 8.07 (ddd, $^3J_{21,20} = 7.8$, $^3J_{21,22} = 7.6$, $^4J_{21,23} = 1.5$ Hz, 1 H; 21-H), 7.98 (s, 1 H; 15-H), 7.97 (s, 1 H; 15'-H), 7.89 – 7.87 (m, 1 H; 23-H), 7.68 (d, $^3J_{14,13} = 7.9$ Hz, 1 H; 14-H), 7.66 (d, $^3J_{14',13'} = 7.8$ Hz, 1 H; 14'-H), 7.62 (ddd, $^3J_{22,21} = 7.3$, $^3J_{22,23} = 5.4$, $^4J_{22,20} = 1.7$ Hz, 1 H; 22-H), 7.37 – 7.29 (m, 8 H; 8-, 9-, 11-, 12-, 8'-, 9'-, 11'-, 12'-H), 7.28 – 7.24 (m, 2 H; 10-, 10'-H), 7.16 (dd, $^3J_{13,14} = 7.9$, $^4J_{13,5} = 1.8$ Hz, 1 H; 13-H), 7.10 (dd, $^3J_{13',14'} = 7.9$, $^4J_{13',5'} = 1.9$ Hz, 1 H; 13'-H), 6.37 (d, $^4J_{5,13} = 1.8$ Hz, 1 H; 5-H), 6.24 (d, $^4J_{5',13'} = 1.8$ Hz, 1 H; 5'-H), 2.74 (s, 3 H; 18-H), 1.91 (s, 3 H; 18'-H).

¹³C-NMR ([d₆]-DMSO):

δ = 172.0 (s, C-25), 167.3 (s, C-17), 166.4 (s, C-17'), 165.3 (s, C-2'), 163.4 (s, C-2), 152.1 (s, C-24), 148.3 (d, C-23), 143.1 (s, C-4'), 141.0 (s, C-7'), 140.6 (s, C-7), 140.2 (s, C-3'), 139.8 (s, C-4), 139.4 (s, C-3), 138.8 (s, C-6), 138.7 (d, C-21), 138.6 (s, C-6'), 130.6 (d, C-5'), 130.3 (d, C-5), 128.8 (d, C-22), 128.7 (d) und 128.7 (d) und 126.2 (d) und 126.1 (d, C-8, -9, -11, -12, -8', -9', -11', -12'), 127.0 (d, C-20), 126.8 (d, C-10, -10'), 122.4 (d, C-14), 121.9 (d, C-14'), 120.7 (d, C-13'), 120.3 (d, C-13), 109.6 (d, C-15), 108.8 (d, C-15'), 16.9 (q, C-18), 16.2 (q, C-18').

MS (EI):

m/z (%): 815.0 (49) [M]⁺, 692.0 (34) [(*Ligand*)₂Ir]⁺, 251.1 (90) [*Ligand*]⁺, 210.1 (100) [*Ligand* – ACN]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂):

λ /nm (ϵ) = 388 (7400), 351 (5400), 274 (56600), 224 (39800).

IR:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 3602 (w), 3378 (w), 3062 (w), 3023 (w), 2925 (w), 2816 (w), 1648 (s),
1629 (s), 1587 (s), 1547 (m), 1492 (m), 1441 (s), 1381 (m), 1335 (s),
1313 (m), 1285 (m), 1228 (w), 1189 (m), 1076 (m), 1039 (m), 1018 (m),
884 (w), 842 (m), 825 (m), 766 (s), 751 (vs), 721 (m), 700 (vs), 674 (m),
604 (w), 536 (m).

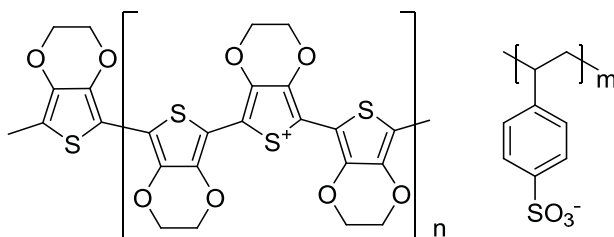
$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{IrN}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (814.99):

ber.:	C 56.00	H 3.46	N 5.16	S 7.87
gef.:	C 54.94	H 3.61	N 5.21	S 7.47.

Anhang A – Transport- und Matrixmaterialien

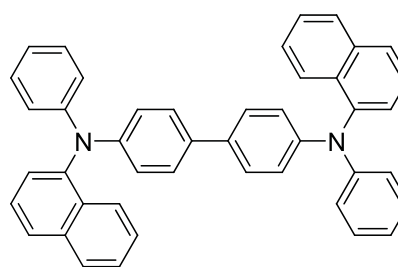
Lochtransportmaterialien

PEDOT:PSS



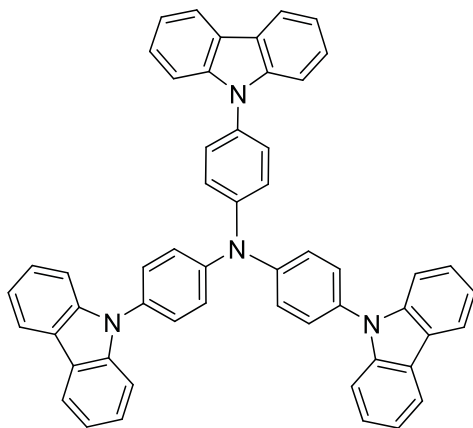
Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)poly(styrolsulfonat)

α-NPD



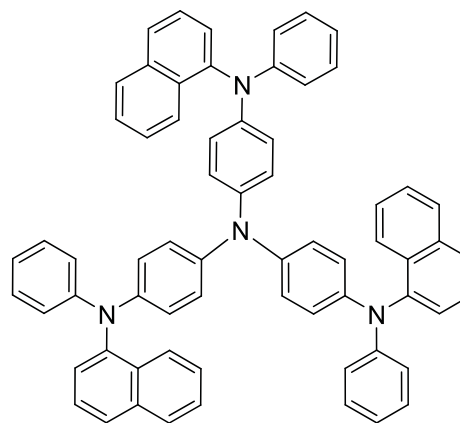
N,N'-Di(naphthalin-1-yl)-*N,N'*-diphenylbiphenyl-4,4'-diamin

TCTA

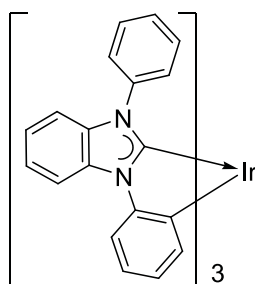


Tris[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]amin

1-TNATA

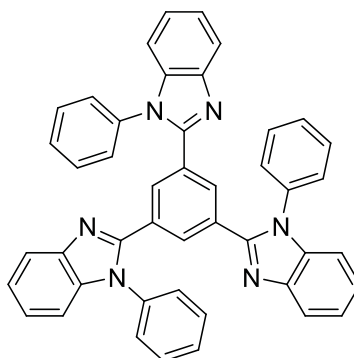


4,4',4''-Tris[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]-triphenylamin

Ir(DPBIC)₃

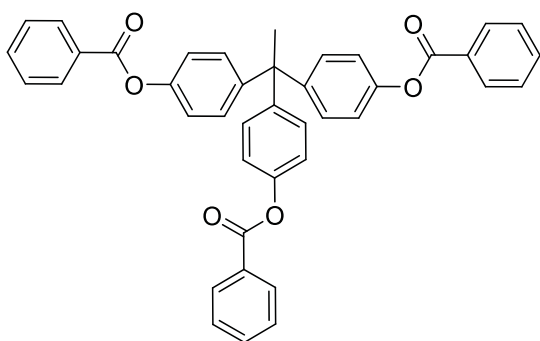
fac-Tris(*N,N'*-diphenylbenzimidazol-2-yliden-*C*²,*C*^{2'})iridium(III)

Elektronentransportmaterial

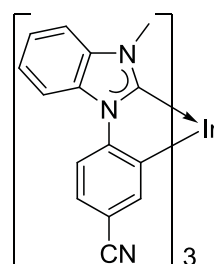
TPBI

1,3,5-Tris(1-phenyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)benzol

Matrix- /Emittermaterialien

MMA3

4,4',4''-(Ethan-1,1,1-triyl)-
tris(benzol-4,1-diyl)tribenzoat

Ir(CN-PMBIC)₃

mer-Tris[*N*-(4'-cyanophenyl)-*N'*-methyl-
benzimidazol-2-yliden-*C*²,*C*^{2'}]iridium(III)

Anhang B – Kristallstrukturdaten

5-Methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol (62)

(vgl. Abbildung 14, S. 97)

Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ NOS
Molmasse	229.29
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	a = 7.5883(3) Å α = 90° b = 13.5939(3) Å β = 96.076(3)° c = 10.5827(3) Å γ = 90°
Zellvolumen	1085.52(6) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.403 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.273 mm ⁻¹
F(000)	480
Kristallgröße	0.35 x 0.30 x 0.20 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	3.00 to 31.51°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	33849
Unabhängige Reflexe	3577 [R(int) = 0.0285]
Vollständigkeit zu Θ	99.2 %
Absorptionskorrektur	None
Strukturverfeinerung	Voll-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3577 / 0 / 147
Goodness-of-Fit an F ²	1.088
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.1019
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1054
Größtes Maximum und Minimum	0.654 und -0.235 e.Å ⁻³

Tabelle 61 Gemessene Bindungslängen von **62**.

Bindung	Bindungslänge in Å	Bindung	Bindungslänge in Å
N(1)-C(13)	1.2998(14)	C(7)-C(8)	1.4132(13)
N(1)-C(2)	1.3869(12)	C(8)-C(9)	1.4371(13)
C(2)-C(11)	1.3835(13)	C(9)-O(15)	1.3656(12)
C(2)-C(3)	1.4273(13)	C(9)-C(10)	1.3712(14)
C(3)-C(4)	1.4106(13)	C(10)-C(11)	1.4186(14)
C(3)-C(8)	1.4199(13)	C(11)-S(12)	1.7232(10)
C(4)-C(5)	1.3768(14)	S(12)-C(13)	1.7481(12)
C(5)-C(6)	1.4077(15)	C(13)-C(14)	1.4934(15)
C(6)-C(7)	1.3768(14)	O(15)-C(16)	1.4268(12)

Tabelle 62 Gemessene Bindungswinkel von **62**.

Bindung	Bindungswinkel in °	Bindung	Bindungswinkel in °
C(13)-N(1)-C(2)	110.23(9)	C(3)-C(8)-C(9)	119.75(8)
C(11)-C(2)-N(1)	116.05(8)	O(15)-C(9)-C(10)	124.35(9)
C(11)-C(2)-C(3)	119.55(9)	O(15)-C(9)-C(8)	114.09(8)
N(1)-C(2)-C(3)	124.39(9)	C(10)-C(9)-C(8)	121.56(9)
C(4)-C(3)-C(8)	119.25(8)	C(9)-C(10)-C(11)	117.67(9)
C(4)-C(3)-C(2)	122.46(9)	C(2)-C(11)-C(10)	123.02(9)
C(8)-C(3)-C(2)	118.28(8)	C(2)-C(11)-S(12)	109.05(7)
C(5)-C(4)-C(3)	120.58(9)	C(10)-C(11)-S(12)	127.91(7)
C(4)-C(5)-C(6)	120.39(9)	C(11)-S(12)-C(13)	89.51(5)
C(7)-C(6)-C(5)	119.94(9)	N(1)-C(13)-C(14)	124.08(10)
C(6)-C(7)-C(8)	120.93(10)	N(1)-C(13)-S(12)	115.14(8)
C(7)-C(8)-C(3)	118.85(9)	C(14)-C(13)-S(12)	120.75(9)
C(7)-C(8)-C(9)	121.40(9)	C(9)-O(15)-C(16)	116.53(8)

Tabelle 63 Gemessene Torsionswinkel von **62**.

Bindung	Torsionswinkel in °	Bindung	Torsionswinkel in °
C(13)-N(1)-C(2)-C(11)	-0.24(12)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-175.27(9)
C(13)-N(1)-C(2)-C(3)	178.87(9)	C(3)-C(8)-C(9)-C(10)	4.61(15)
C(11)-C(2)-C(3)-C(4)	178.56(9)	O(15)-C(9)-C(10)-C(11)	177.55(9)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.53(15)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.24(15)
C(11)-C(2)-C(3)-C(8)	-0.45(13)	N(1)-C(2)-C(11)-C(10)	-177.94(8)
N(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-179.53(8)	C(3)-C(2)-C(11)-C(10)	2.90(15)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	2.14(14)	N(1)-C(2)-C(11)-S(12)	0.74(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.86(9)	C(3)-C(2)-C(11)-S(12)	-178.42(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.25(15)	C(9)-C(10)-C(11)-C(2)	-1.54(15)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.48(16)	C(9)-C(10)-C(11)-S(12)	-179.96(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.28(15)	C(2)-C(11)-S(12)-C(13)	-0.75(7)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	0.62(14)	C(10)-C(11)-S(12)-C(13)	177.84(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.50(9)	C(2)-N(1)-C(13)-C(14)	177.95(9)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-2.31(14)	C(2)-N(1)-C(13)-S(12)	-0.38(11)
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	176.73(8)	C(11)-S(12)-C(13)-N(1)	0.69(8)
C(4)-C(3)-C(8)-C(9)	177.81(8)	C(11)-S(12)-C(13)-C(14)	-177.70(9)
C(2)-C(3)-C(8)-C(9)	-3.16(14)	C(10)-C(9)-O(15)-C(16)	-7.72(15)
C(7)-C(8)-C(9)-O(15)	4.92(14)	C(8)-C(9)-O(15)-C(16)	172.08(9)
C(3)-C(8)-C(9)-O(15)	-175.19(8)		

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III) (87)

(vgl. Abbildung 15, S. 99)

Summenformel	C ₃₁ H ₂₉ IrN ₂ O ₃ S ₃	
Molmasse	765.94	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P(-1)	
Zelldimensionen	a = 9.1217(8) Å	α = 100.872(4)°
	b = 12.2747(12) Å	β = 93.027(4)°
	c = 13.3420(12) Å	γ = 97.065(4)°

Zellvolumen	1451.5(2) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.753 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.851 mm ⁻¹
F(000)	756
Kristallgröße	0.40 x 0.35 x 0.20 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	1.56 to 30.51°
Indexbereich	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -19<=l<=19
Anzahl der gemessenen Reflexe	31016
Unabhängige Reflexe	8783 [R(int) = 0.0226]
Vollständigkeit zu Θ	99.2 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Maximale und minimale Transmission	0.4437 und 0.3367
Strukturverfeinerung	Voll-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	8783 / 65 / 384
Goodness-of-Fit an F ²	1.056
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0168, wR2 = 0.0384
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0397
Größtes Maximum und Minimum	1.108 und -0.606 e.Å ⁻³

Tabelle 64 Gemessene Bindungslängen von **87**.

Bindung	Bindungslänge in Å	Bindung	Bindungslänge in Å
Ir-C(26)	2.0152(17)	C(15)-C(16)	1.511(3)
Ir-C(6)	2.0160(17)	C(16)-C(17)	1.399(3)
Ir-N(23)	2.0601(15)	C(17)-C(18)	1.410(3)
Ir-N(3)	2.0675(15)	C(18)-C(19)	1.509(2)
Ir-O(2)	2.1309(12)	S(21)-C(33)	1.740(2)
Ir-O(1)	2.1320(13)	S(21)-C(22)	1.7421(19)
S(1)-C(2)	1.738(2)	C(22)-N(23)	1.315(2)
S(1)-C(13)	1.7397(18)	C(22)-C(34)	1.482(3)
O(1)-C(16)	1.273(2)	N(23)-C(24)	1.390(2)
O(2)-C(18)	1.270(2)	C(24)-C(33)	1.371(3)
C(2)-N(3)	1.317(2)	C(24)-C(25)	1.399(3)
C(2)-C(14)	1.489(3)	C(25)-C(30)	1.413(2)
N(3)-C(4)	1.389(2)	C(25)-C(26)	1.419(3)
C(4)-C(13)	1.369(2)	C(26)-C(27)	1.388(3)
C(4)-C(5)	1.403(2)	C(27)-C(28)	1.423(3)

Tabelle 64 Fortsetzung: Gemessene Bindungslängen von **87**.

Bindung	Bindungslänge in Å	Bindung	Bindungslänge in Å
C(5)-C(10)	1.410(2)	C(28)-C(29)	1.367(3)
C(5)-C(6)	1.421(2)	C(29)-C(30)	1.416(3)
C(6)-C(7)	1.393(2)	C(30)-C(31)	1.432(3)
C(7)-C(8)	1.419(3)	C(31)-C(32)	1.376(3)
C(8)-C(9)	1.375(3)	C(32)-C(33)	1.424(3)
C(9)-C(10)	1.419(2)	S(99)-O(99)	1.501(2)
C(10)-C(11)	1.430(3)	S(99)-C(99)	1.775(3)
C(11)-C(12)	1.378(3)	S(99)-C(98)	1.778(3)
C(12)-C(13)	1.422(3)		

Tabelle 65 Gemessene Bindungswinkel von **87**.

Bindung	Bindungswinkel in °	Bindung	Bindungswinkel in °
C(26)-Ir-C(6)	89.83(7)	N(23)-Ir-O(1)	88.33(5)
C(26)-Ir-N(23)	82.71(7)	N(3)-Ir-O(1)	95.79(5)
C(6)-Ir-N(23)	93.20(6)	O(2)-Ir-O(1)	88.68(5)
C(26)-Ir-N(3)	93.81(7)	C(2)-S(1)-C(13)	90.68(9)
C(6)-Ir-N(3)	82.56(6)	C(16)-O(1)-Ir	125.00(11)
N(23)-Ir-N(3)	174.55(6)	C(18)-O(2)-Ir	125.05(11)
C(26)-Ir-O(2)	176.19(6)	N(3)-C(2)-C(14)	126.14(18)
C(6)-Ir-O(2)	92.99(6)	N(3)-C(2)-S(1)	113.92(14)
N(23)-Ir-O(2)	94.57(5)	C(14)-C(2)-S(1)	119.94(14)
N(3)-Ir-O(2)	89.11(5)	C(2)-N(3)-C(4)	110.37(15)
C(26)-Ir-O(1)	88.58(6)	C(2)-N(3)-Ir	139.23(13)
C(6)-Ir-O(1)	177.63(6)	C(4)-N(3)-Ir	110.37(11)
C(13)-C(4)-N(3)	117.22(15)	N(23)-C(22)-S(21)	113.29(14)
C(13)-C(4)-C(5)	123.92(17)	C(34)-C(22)-S(21)	120.45(14)
N(3)-C(4)-C(5)	118.79(16)	C(22)-N(23)-C(24)	110.97(15)
C(4)-C(5)-C(10)	117.60(16)	C(22)-N(23)-Ir	138.70(12)
C(4)-C(5)-C(6)	115.93(16)	C(24)-N(23)-Ir	110.31(12)
C(10)-C(5)-C(6)	126.38(16)	C(33)-C(24)-N(23)	117.06(17)

Tabelle 65 Fortsetzung: Gemessene Bindungswinkel von **87**.

Bindung	Bindungswinkel in °	Bindung	Bindungswinkel in °
C(7)-C(6)-C(5)	114.30(16)	C(33)-C(24)-C(25)	124.28(17)
C(7)-C(6)-Ir	133.36(14)	N(23)-C(24)-C(25)	118.59(16)
C(5)-C(6)-Ir	112.33(11)	C(24)-C(25)-C(30)	117.61(18)
C(6)-C(7)-C(8)	121.17(18)	C(24)-C(25)-C(26)	116.30(15)
C(9)-C(8)-C(7)	122.70(17)	C(30)-C(25)-C(26)	126.04(18)
C(8)-C(9)-C(10)	119.17(17)	C(27)-C(26)-C(25)	115.07(16)
C(5)-C(10)-C(9)	116.25(17)	C(27)-C(26)-Ir	133.10(15)
C(5)-C(10)-C(11)	118.52(16)	C(25)-C(26)-Ir	111.80(13)
C(9)-C(10)-C(11)	125.21(17)	C(26)-C(27)-C(28)	120.5(2)
C(12)-C(11)-C(10)	122.45(18)	C(29)-C(28)-C(27)	122.8(2)
C(11)-C(12)-C(13)	118.40(17)	C(28)-C(29)-C(30)	119.75(18)
C(4)-C(13)-C(12)	119.09(16)	C(25)-C(30)-C(29)	115.81(19)
C(4)-C(13)-S(1)	107.81(14)	C(25)-C(30)-C(31)	118.03(19)
C(12)-C(13)-S(1)	133.07(14)	C(29)-C(30)-C(31)	126.13(18)
O(1)-C(16)-C(17)	127.18(17)	C(32)-C(31)-C(30)	123.06(18)
O(1)-C(16)-C(15)	114.29(16)	C(31)-C(32)-C(33)	118.08(19)
C(17)-C(16)-C(15)	118.52(17)	C(24)-C(33)-C(32)	118.9(2)
C(16)-C(17)-C(18)	126.93(18)	C(24)-C(33)-S(21)	107.63(14)
O(2)-C(18)-C(17)	127.03(16)	C(32)-C(33)-S(21)	133.39(16)
O(2)-C(18)-C(19)	115.17(16)	O(99)-S(99)-C(99)	106.25(17)
C(17)-C(18)-C(19)	117.79(17)	O(99)-S(99)-C(98)	106.78(18)
C(33)-S(21)-C(22)	91.03(9)	C(99)-S(99)-C(98)	97.7(2)
N(23)-C(22)-C(34)	126.26(17)		

Bis(2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)(1,1,1-trifluor-2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III) (88)

(vgl. Abbildung 16, S. 102)

Summenformel	C ₃₀ H ₂₂ Cl ₂ F ₃ IrN ₂ O ₂ S ₂
Molmasse	826.72
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P 21/n
Zelldimensionen	a = 13.5846(3) Å α = 90° b = 14.5954(3) Å β = 112.864(3)° c = 15.8262(3) Å γ = 90°
Zellvolumen	2891.36(10) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	1.899 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.999 mm ⁻¹
F(000)	1608
Kristallgröße	0.30 x 0.24 x 0.20 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	2.79 bis 31.00°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -212 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	90696
Unabhängige Reflexe	9201 [R(int) = 0.0314]
Vollständigkeit zu Θ	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Maximale und minimale Transmission	1.00000 und 0.79317
Strukturverfeinerung	Voll-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	9201 / 0 / 382
Goodness-of-Fit an F ²	1.070
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0672
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0695
Größtes Maximum und Minimum	1.986 und -1.759 e.Å ⁻³

Tabelle 66 Gemessene Bindungslängen von **88**.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
	in Å		in Å
Ir-C(4')	2.008(3)	C(6)-C(7)	1.369(4)
Ir-C(4)	2.015(3)	C(7)-C(8)	1.411(4)
Ir-N(1')	2.062(2)	C(8)-C(9)	1.433(4)
Ir-N(1)	2.064(2)	C(9)-C(10)	1.362(5)
Ir-O(2)	2.1417(18)	C(10)-C(11)	1.425(4)
Ir-O(1)	2.1491(19)	C(13)-C(14)	1.489(4)
O(1)-C(18)	1.258(3)	C(2')-C(11')	1.368(4)
O(2)-C(16)	1.264(3)	C(2')-C(3')	1.394(4)
F(1)-C(15)	1.332(4)	C(3')-C(4')	1.406(4)
F(2)-C(15)	1.346(3)	C(3')-C(8')	1.414(4)
F(3)-C(15)	1.322(3)	C(4')-C(5')	1.395(4)

Tabelle 66 Fortsetzung: Gemessene Bindungslängen von **88**.

Bindung	Bindungslänge in Å	Bindung	Bindungslänge in Å
S(1)-C(13)	1.737(3)	C(5')-C(6')	1.426(4)
S(1)-C(11)	1.738(3)	C(6')-C(7')	1.368(5)
S(1')-C(13')	1.736(3)	C(7')-C(8')	1.417(5)
S(1')-C(11')	1.742(3)	C(8')-C(9')	1.429(4)
N(1)-C(13)	1.315(3)	C(9')-C(10')	1.364(5)
N(1)-C(2)	1.390(3)	C(10')-C(11')	1.415(4)
N(1')-C(13')	1.313(4)	C(13')-C(14')	1.482(4)
N(1')-C(2')	1.387(3)	C(15)-C(16)	1.543(4)
C(2)-C(11)	1.366(4)	C(16)-C(17)	1.384(4)
C(2)-C(3)	1.404(4)	C(17)-C(18)	1.419(4)
C(3)-C(8)	1.407(4)	C(18)-C(19)	1.512(4)
C(3)-C(4)	1.420(4)	Cl(1)-C(99)	1.726(4)
C(4)-C(5)	1.389(4)	Cl(2)-C(99)	1.760(5)
C(5)-C(6)	1.412(4)		

Tabelle 67 Gemessene Bindungswinkel von **88**.

Bindung	Bindungswinkel in °	Bindung	Bindungswinkel in °
C(4')-Ir-C(4)	93.22(10)	C(6)-C(7)-C(8)	119.2(3)
C(4')-Ir-N(1')	82.28(10)	C(3)-C(8)-C(7)	116.3(3)
C(4)-Ir-N(1')	91.63(10)	C(3)-C(8)-C(9)	117.3(3)
C(4')-Ir-N(1)	92.15(10)	C(9)-C(10)-C(11)	118.7(3)
C(4)-Ir-N(1)	82.87(10)	C(2)-C(11)-C(10)	118.2(3)
N(1')-Ir-N(1)	171.97(9)	C(2)-C(11)-S(1)	107.9(2)
C(4')-Ir-O(2)	89.05(9)	C(10)-C(11)-S(1)	133.8(2)
C(4)-Ir-O(2)	177.68(8)	N(1)-C(13)-C(14)	125.6(2)
N(1')-Ir-O(2)	89.12(8)	N(1)-C(13)-S(1)	113.3(2)
N(1)-Ir-O(2)	96.60(8)	C(14)-C(13)-S(1)	121.0(2)
C(4')-Ir-O(1)	177.68(8)	C(11')-C(2')-N(1')	116.9(3)
C(4)-Ir-O(1)	89.09(9)	C(11')-C(2')-C(3')	124.4(3)
N(1')-Ir-O(1)	97.90(8)	N(1')-C(2')-C(3')	118.7(2)

Tabelle 67 Fortsetzung: Gemessene Bindungswinkel von **88**.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
	in °		in °
N(1)-Ir-O(1)	87.91(8)	C(2')-C(3')-C(4')	116.0(2)
O(2)-Ir-O(1)	88.64(7)	C(2')-C(3')-C(8')	117.7(3)
C(18)-O(1)-Ir	125.90(17)	C(4')-C(3')-C(8')	126.2(3)
C(16)-O(2)-Ir	122.36(17)	C(5')-C(4')-C(3')	115.2(2)
C(13)-S(1)-C(11)	90.91(13)	C(5')-C(4')-Ir	132.2(2)
C(13')-S(1')-C(11')	90.73(14)	C(3')-C(4')-Ir	112.5(2)
C(13)-N(1)-C(2)	111.1(2)	C(4')-C(5')-C(6')	120.3(3)
C(13)-N(1)-Ir	138.82(18)	C(7')-C(6')-C(5')	122.5(3)
C(2)-N(1)-Ir	110.09(17)	C(6')-C(7')-C(8')	119.7(3)
C(13')-N(1')-C(2')	110.9(2)	C(3')-C(8')-C(7')	115.9(3)
C(13')-N(1')-Ir	138.8(2)	C(3')-C(8')-C(9')	117.6(3)
C(2')-N(1')-Ir	110.19(18)	C(7')-C(8')-C(9')	126.5(3)
C(11)-C(2)-N(1)	116.7(2)	C(10')-C(9')-C(8')	123.1(3)
C(11)-C(2)-C(3)	124.3(2)	C(9')-C(10')-C(11')	118.8(3)
N(1)-C(2)-C(3)	119.0(2)	C(2')-C(11')-C(10')	118.4(3)
C(2)-C(3)-C(8)	118.0(2)	C(2')-C(11')-S(1')	107.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	116.0(2)	C(10')-C(11')-S(1')	133.8(2)
C(8)-C(3)-C(4)	126.0(3)	N(1')-C(13')-C(14')	125.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	114.6(2)	N(1')-C(13')-S(1')	113.7(2)
C(5)-C(4)-Ir	133.1(2)	C(14')-C(13')-S(1')	121.1(2)
C(3)-C(4)-Ir	112.10(18)	F(3)-C(15)-F(1)	107.6(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(3)	F(3)-C(15)-F(2)	107.4(2)
C(7)-C(6)-C(5)	123.0(3)	F(1)-C(15)-F(2)	106.8(2)
C(7)-C(8)-C(9)	126.4(3)	F(3)-C(15)-C(16)	114.2(2)
C(10)-C(9)-C(8)	123.5(3)	F(1)-C(15)-C(16)	111.0(2)
F(2)-C(15)-C(16)	109.5(2)	O(1)-C(18)-C(17)	125.6(3)
O(2)-C(16)-C(17)	130.8(2)	O(1)-C(18)-C(19)	116.3(2)
O(2)-C(16)-C(15)	111.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)	118.1(2)
C(17)-C(16)-C(15)	117.8(2)	Cl(1)-C(99)-Cl(2)	113.4(2)
C(16)-C(17)-C(18)	126.2(3)		

Tabelle 68 Gemessene Torsionswinkel von **88**.

Bindung	Torsionswinkel	Bindung	Torsionswinkel
	in °		in °
C(4')-Ir-O(1)-C(18)	1(2)	O(2)-Ir-N(1')-C(13')	98.6(3)
C(4)-Ir-O(1)-C(18)	-172.7(2)	O(1)-Ir-N(1')-C(13')	10.1(3)
N(1')-Ir-O(1)-C(18)	95.7(2)	C(4')-Ir-N(1')-C(2')	3.32(17)
N(1)-Ir-O(1)-C(18)	-89.9(2)	C(4)-Ir-N(1')-C(2')	96.35(18)
O(2)-Ir-O(1)-C(18)	6.8(2)	N(1)-Ir-N(1')-C(2')	49.7(7)
C(4')-Ir-O(2)-C(16)	177.3(2)	O(2)-Ir-N(1')-C(2')	-85.84(17)
C(4)-Ir-O(2)-C(16)	9(2)	O(1)-Ir-N(1')-C(2')	-174.35(17)
N(1')-Ir-O(2)-C(16)	-100.4(2)	C(13)-N(1)-C(2)-C(11)	-1.5(3)
N(1)-Ir-O(2)-C(16)	85.3(2)	Ir-N(1)-C(2)-C(11)	-179.92(19)
O(1)-Ir-O(2)-C(16)	-2.4(2)	C(13)-N(1)-C(2)-C(3)	178.3(2)
C(4')-Ir-N(1)-C(13)	-84.2(3)	Ir-N(1)-C(2)-C(3)	-0.2(3)
C(4)-Ir-N(1)-C(13)	-177.1(3)	C(11)-C(2)-C(3)-C(8)	-2.5(4)
N(1')-Ir-N(1)-C(13)	-130.0(6)	N(1)-C(2)-C(3)-C(8)	177.8(2)
O(2)-Ir-N(1)-C(13)	5.1(3)	C(11)-C(2)-C(3)-C(4)	179.0(3)
O(1)-Ir-N(1)-C(13)	93.5(3)	N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(3)
C(4')-Ir-N(1)-C(2)	93.65(17)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	176.8(2)
C(4)-Ir-N(1)-C(2)	0.68(17)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.5(4)
N(1')-Ir-N(1)-C(2)	47.8(7)	C(2)-C(3)-C(4)-Ir	1.2(3)
O(2)-Ir-N(1)-C(2)	-177.05(17)	C(8)-C(3)-C(4)-Ir	-177.1(2)
O(1)-Ir-N(1)-C(2)	-88.67(17)	C(4')-Ir-C(4)-C(5)	92.7(3)
C(4')-Ir-N(1')-C(13')	-172.3(3)	N(1')-Ir-C(4)-C(5)	10.4(3)
C(4)-Ir-N(1')-C(13')	-79.2(3)	N(1)-Ir-C(4)-C(5)	-175.5(3)
N(1)-Ir-N(1')-C(13')	-125.9(6)	O(2)-Ir-C(4)-C(5)	-99(2)
O(1)-Ir-C(4)-C(5)	-87.5(3)	Ir-N(1')-C(2')-C(11')	-178.1(2)
C(4')-Ir-C(4)-C(3)	-92.79(19)	C(13')-N(1')-C(2')-C(3')	175.9(2)
N(1')-Ir-C(4)-C(3)	-175.15(19)	Ir-N(1')-C(2')-C(3')	-1.0(3)
N(1)-Ir-C(4)-C(3)	-1.03(18)	C(11')-C(2')-C(3')-C(4')	173.6(3)
O(2)-Ir-C(4)-C(3)	76(2)	N(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-3.4(4)
O(1)-Ir-C(4)-C(3)	86.97(18)	C(11')-C(2')-C(3')-C(8')	-2.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(4)	N(1')-C(2')-C(3')-C(8')	-179.6(2)
Ir-C(4)-C(5)-C(6)	173.2(2)	C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	-175.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	2.4(4)	C(8')-C(3')-C(4')-C(5')	-0.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.8(4)	C(2')-C(3')-C(4')-Ir	6.1(3)
C(2)-C(3)-C(8)-C(7)	-175.3(2)	C(8')-C(3')-C(4')-Ir	-178.1(2)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	3.0(4)	C(4)-Ir-C(4')-C(5')	86.2(3)

Tabelle 68 Fortsetzung: Gemessene Torsionswinkel von **88**.

Bindung	Torsionswinkel	Bindung	Torsionswinkel
	in °		in °
C(2)-C(3)-C(8)-C(9)	2.3(4)	N(1')-Ir-C(4')-C(5')	177.4(3)
C(4)-C(3)-C(8)-C(9)	-179.4(3)	N(1)-Ir-C(4')-C(5')	3.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-1.7(4)	O(2)-Ir-C(4')-C(5')	-93.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.1(3)	O(1)-Ir-C(4')-C(5')	-88(2)
C(3)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.2(4)	C(4)-Ir-C(4')-C(3')	-96.29(19)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	176.1(3)	N(1')-Ir-C(4')-C(3')	-5.07(18)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(4)	N(1)-Ir-C(4')-C(3')	-179.27(19)
N(1)-C(2)-C(11)-C(10)	-178.9(2)	O(2)-Ir-C(4')-C(3')	84.16(19)
C(3)-C(2)-C(11)-C(10)	1.4(4)	O(1)-Ir-C(4')-C(3')	90(2)
N(1)-C(2)-C(11)-S(1)	1.8(3)	C(3')-C(4')-C(5')-C(6')	-1.1(4)
C(3)-C(2)-C(11)-S(1)	-177.9(2)	Ir-C(4')-C(5')-C(6')	176.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(2)	-0.1(4)	C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	1.3(5)
C(9)-C(10)-C(11)-S(1)	179.0(2)	C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	0.0(5)
C(13)-S(1)-C(11)-C(2)	-1.2(2)	C(2')-C(3')-C(8')-C(7')	177.0(2)
C(13)-S(1)-C(11)-C(10)	179.6(3)	C(4')-C(3')-C(8')-C(7')	1.2(4)
C(2)-N(1)-C(13)-C(14)	178.8(3)	C(2')-C(3')-C(8')-C(9')	-0.8(4)
Ir-N(1)-C(13)-C(14)	-3.4(5)	C(4')-C(3')-C(8')-C(9')	-176.6(3)
C(2)-N(1)-C(13)-S(1)	0.4(3)	C(6')-C(7')-C(8')-C(3')	-1.1(4)
Ir-N(1)-C(13)-S(1)	178.19(16)	C(6')-C(7')-C(8')-C(9')	176.5(3)
C(11)-S(1)-C(13)-N(1)	0.5(2)	C(3')-C(8')-C(9')-C(10')	2.7(4)
C(11)-S(1)-C(13)-C(14)	-178.0(2)	C(7')-C(8')-C(9')-C(10')	-174.8(3)
C(13')-N(1')-C(2')-C(11')	-1.3(3)	C(8')-C(9')-C(10')-C(11')	-1.2(5)
N(1')-C(2')-C(11')-C(10')	-178.9(2)	Ir-O(2)-C(16)-C(17)	-1.7(4)
C(3')-C(2')-C(11')-C(10')	4.2(4)	Ir-O(2)-C(16)-C(15)	178.20(16)
N(1')-C(2')-C(11')-S(1')	1.2(3)	F(3)-C(15)-C(16)-O(2)	172.4(2)
C(3')-C(2')-C(11')-S(1')	-175.7(2)	F(1)-C(15)-C(16)-O(2)	50.5(3)
C(9')-C(10')-C(11')-C(2')	-2.1(4)	F(2)-C(15)-C(16)-O(2)	-67.2(3)
C(9')-C(10')-C(11')-S(1')	177.8(3)	F(3)-C(15)-C(16)-C(17)	-7.7(4)
C(13')-S(1')-C(11')-C(2')	-0.7(2)	F(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-129.6(3)
C(13')-S(1')-C(11')-C(10')	179.5(3)	F(2)-C(15)-C(16)-C(17)	112.8(3)
C(2')-N(1')-C(13')-C(14')	-177.2(3)	O(2)-C(16)-C(17)-C(18)	3.7(5)
Ir-N(1')-C(13')-C(14')	-1.6(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-176.2(3)
C(2')-N(1')-C(13')-S(1')	0.7(3)	Ir-O(1)-C(18)-C(17)	-7.3(4)
Ir-N(1')-C(13')-S(1')	176.22(17)	Ir-O(1)-C(18)-C(19)	173.9(2)

Tabelle 68 Fortsetzung: Gemessene Torsionswinkel von **88**.

Bindung	Torsionswinkel in °	Bindung	Torsionswinkel in °
C(11')-S(1')-C(13')-N(1')	0.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)-O(1)	1.5(5)
C(11')-S(1')-C(13')-C(14')	177.9(3)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-179.8(3)

Bis(5-methoxy-2-methylnaphtho[1,2-*d*]thiazol-9-yl- κ N)-(2,4-dioxo- κ^2 O-pentan-3-yl)iridium(III) (94)

(vgl. Abbildung 17, S. 105)

Summenformel	C ₃₁ H ₂₇ IrN ₂ O ₄ S ₂	
Molmasse	747.87	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 10.5563(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.6098(11) Å	$\beta = 107.438(3)^\circ$
	c = 16.4883(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2758.2(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte	1.801 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.033 mm ⁻¹	
F(000)	1472	
Kristallgröße	0.13 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Gemessener Θ -Bereich	2.36 to 33.15°	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 25, -25 ≤ l ≤ 25	
Anzahl der gemessenen Reflexe	130643	
Unabhängige Reflexe	10505 [R(int) = 0.0549]	
Vollständigkeit zu Θ	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten	
Maximale und minimale Transmission	0.7522 und 0.6386	
Strukturverfeinerung	Voll-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	10505 / 0 / 367	
Goodness-of-Fit an F ²	1.064	

Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0570
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0609
Größtes Maximum und Minimum	2.123 und $-1.067 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 69 Gemessene Bindungslängen von **94**.

Bindung	Bindungslänge in \AA	Bindung	Bindungslänge in \AA
Ir-C(6)	2.012(2)	C(16)-C(17)	1.508(3)
Ir-C(26)	2.019(2)	C(17)-O(3)	1.278(3)
Ir-O(3)	2.0201(17)	C(17)-C(18)	1.394(4)
Ir-N(3)	2.073(2)	C(18)-C(19)	1.411(4)
Ir-O(4)	2.1330(16)	C(19)-O(4)	1.267(3)
Ir-N(23)	2.210(2)	C(19)-C(20)	1.509(3)
S(1)-C(13)	1.737(2)	S(21)-C(33)	1.731(2)
S(1)-C(2)	1.745(3)	S(21)-C(22)	1.743(3)
C(2)-N(3)	1.309(3)	C(22)-N(23)	1.307(3)
C(2)-C(14)	1.492(4)	C(22)-C(34)	1.494(3)
N(3)-C(4)	1.386(3)	N(23)-C(24)	1.380(3)
C(4)-C(13)	1.370(3)	C(24)-C(33)	1.375(3)
C(4)-C(5)	1.407(3)	C(24)-C(25)	1.413(3)
C(5)-C(10)	1.400(3)	C(25)-C(30)	1.411(3)
C(5)-C(6)	1.417(3)	C(25)-C(26)	1.423(3)
C(6)-C(7)	1.387(3)	C(26)-C(27)	1.389(3)
C(7)-C(8)	1.410(4)	C(27)-C(28)	1.412(3)
C(8)-C(9)	1.377(4)	C(28)-C(29)	1.382(3)
C(9)-C(10)	1.413(3)	C(29)-C(30)	1.413(3)
C(10)-C(11)	1.451(3)	C(30)-C(31)	1.439(3)
C(11)-O(1)	1.355(3)	C(31)-O(2)	1.352(3)
C(11)-C(12)	1.379(3)	C(31)-C(32)	1.384(3)
C(12)-C(13)	1.426(4)	C(32)-C(33)	1.425(3)
C(15)-O(1)	1.435(3)	C(35)-O(2)	1.428(3)

Tabelle 70 Gemessene Bindungswinkel von **94**.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
	in °		in °
C(6)-Ir-C(26)	90.91(9)	O(3)-Ir-N(23)	83.06(7)
C(6)-Ir-O(3)	92.78(8)	N(3)-Ir-N(23)	101.29(7)
C(26)-Ir-O(3)	87.99(8)	O(4)-Ir-N(23)	96.09(7)
C(6)-Ir-N(3)	82.50(8)	C(13)-S(1)-C(2)	90.94(12)
C(26)-Ir-N(3)	89.44(8)	N(3)-C(2)-C(14)	125.9(2)
O(3)-Ir-N(3)	174.59(7)	N(3)-C(2)-S(1)	113.54(18)
C(6)-Ir-O(4)	91.20(8)	C(14)-C(2)-S(1)	120.59(18)
C(26)-Ir-O(4)	177.89(8)	C(2)-N(3)-C(4)	110.6(2)
O(3)-Ir-O(4)	91.86(7)	C(2)-N(3)-Ir	139.56(17)
N(3)-Ir-O(4)	90.88(7)	C(4)-N(3)-Ir	109.77(15)
C(6)-Ir-N(23)	171.70(8)	C(13)-C(4)-N(3)	117.6(2)
C(26)-Ir-N(23)	81.80(8)	C(13)-C(4)-C(5)	123.3(2)
N(3)-C(4)-C(5)	119.0(2)	C(34)-C(22)-S(21)	121.65(19)
C(10)-C(5)-C(4)	118.6(2)	C(22)-N(23)-C(24)	110.8(2)
C(10)-C(5)-C(6)	125.8(2)	C(22)-N(23)-Ir	142.01(17)
C(4)-C(5)-C(6)	115.6(2)	C(24)-N(23)-Ir	106.79(14)
C(7)-C(6)-C(5)	115.1(2)	C(33)-C(24)-N(23)	116.7(2)
C(7)-C(6)-Ir	132.50(18)	C(33)-C(24)-C(25)	122.5(2)
C(5)-C(6)-Ir	112.40(16)	N(23)-C(24)-C(25)	120.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.8(2)	C(30)-C(25)-C(24)	117.9(2)
C(9)-C(8)-C(7)	122.6(2)	C(30)-C(25)-C(26)	124.9(2)
C(8)-C(9)-C(10)	119.2(2)	C(24)-C(25)-C(26)	117.1(2)
C(5)-C(10)-C(9)	116.5(2)	C(27)-C(26)-C(25)	115.0(2)
C(5)-C(10)-C(11)	117.8(2)	C(27)-C(26)-Ir	131.83(17)
C(9)-C(10)-C(11)	125.6(2)	C(25)-C(26)-Ir	113.18(16)
O(1)-C(11)-C(12)	124.0(2)	C(26)-C(27)-C(28)	121.5(2)
O(1)-C(11)-C(10)	113.5(2)	C(29)-C(28)-C(27)	122.3(2)
C(12)-C(11)-C(10)	122.5(2)	C(28)-C(29)-C(30)	118.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	118.1(2)	C(25)-C(30)-C(29)	117.4(2)
C(4)-C(13)-C(12)	119.6(2)	C(25)-C(30)-C(31)	118.9(2)
C(4)-C(13)-S(1)	107.29(18)	C(29)-C(30)-C(31)	123.7(2)
C(12)-C(13)-S(1)	133.09(19)	O(2)-C(31)-C(32)	123.8(2)
O(3)-C(17)-C(18)	127.8(2)	O(2)-C(31)-C(30)	113.8(2)
O(3)-C(17)-C(16)	112.6(2)	C(32)-C(31)-C(30)	122.4(2)
C(18)-C(17)-C(16)	119.5(2)	C(31)-C(32)-C(33)	117.4(2)

Tabelle 70 Fortsetzung: Gemessene Bindungswinkel von **94**.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
	in °		in °
C(17)-C(18)-C(19)	127.3(2)	C(24)-C(33)-C(32)	120.8(2)
O(4)-C(19)-C(18)	125.9(2)	C(24)-C(33)-S(21)	108.20(17)
O(4)-C(19)-C(20)	115.8(2)	C(32)-C(33)-S(21)	130.94(19)
C(18)-C(19)-C(20)	118.3(2)	C(11)-O(1)-C(15)	118.1(2)
C(33)-S(21)-C(22)	90.31(11)	C(31)-O(2)-C(35)	117.1(2)
N(23)-C(22)-C(34)	124.4(2)	C(17)-O(3)-Ir	123.96(16)
N(23)-C(22)-S(21)	113.96(18)	C(19)-O(4)-Ir	122.59(16)

***fac*-Tris[4-(2-methylthiazol-4-yl- κ N)biphenyl-3-yl]-iridium(III) (86)**

(vgl. Abbildung 18, S. 111)

Summenformel	C _{48.50} H _{36.50} Cl _{11.50} Ir N ₃ S ₃	
Molmasse	1002.86	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	P $\bar{3}$	
Zelldimensionen	a = 14.1275(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.1275(9) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 12.7662(9) Å	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	2206.6(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte	1.509 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.295 mm ⁻¹	
F(000)	998	
Kristallgröße	0.30 x 0.15 x 0.04 mm ³	
Gemessener Θ -Bereich	2.88 bis 26.37°	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -15 ≤ l ≤ 10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29849	
Unabhängige Reflexe	3002 [R(int) = 0.0511]	
Vollständigkeit zu Θ	99.3 %	

Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten
Maximale und minimale Transmission	1.00000 und 0.6682
Strukturverfeinerung	Voll-matrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	3002 / 0 / 167
Goodness-of-Fit an F^2	0.959
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0538
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0550
Größtes Maximum und Minimum	1.380 und $-1.529 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 71 Gemessene Bindungslängen von **86**.

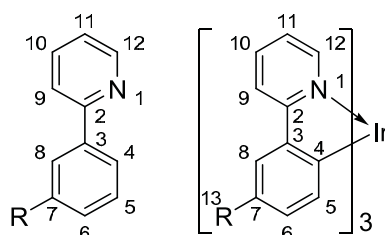
Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
	in \AA		in \AA
Ir-C(13)	2.008(3)	C(5)-C(15)	1.391(4)
Ir-C(13)#1	2.008(3)	C(6)-C(16)	1.394(4)
Ir-C(13)#2	2.008(3)	C(7)-C(17)	1.394(5)
Ir-N(1)#1	2.157(2)	C(7)-C(8)	1.394(5)
Ir-N(1)	2.157(2)	C(8)-C(9)	1.372(5)
Ir-N(1)#2	2.157(2)	C(9)-C(10)	1.376(5)
N(1)-C(2)	1.324(4)	C(10)-C(11)	1.385(5)
N(1)-C(14)	1.394(4)	C(11)-C(17)	1.392(5)
C(2)-C(18)	1.483(4)	C(12)-C(16)	1.401(4)
C(2)-S(3)	1.709(3)	C(12)-C(13)	1.406(4)
S(3)-C(4)	1.710(3)	C(13)-C(15)	1.418(4)
C(4)-C(14)	1.356(4)	C(14)-C(15)	1.455(4)
C(5)-C(6)	1.372(4)	C(16)-C(17)	1.492(4)

Tabelle 72 Gemessene Bindungswinkel von **86**.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
	in °		in °
C(13)-Ir-C(13)#1	93.92(11)	C(6)-C(5)-C(15)	121.0(3)
C(13)-Ir-C(13)#2	93.92(11)	C(5)-C(6)-C(16)	119.8(3)
C(13)#1-Ir-C(13)#2	93.92(11)	C(17)-C(7)-C(8)	120.3(3)
C(13)-Ir-N(1)#1	91.05(10)	C(9)-C(8)-C(7)	120.2(3)
C(13)#1-Ir-N(1)#1	79.57(10)	C(8)-C(9)-C(10)	119.9(3)
C(13)#2-Ir-N(1)#1	172.08(10)	C(9)-C(10)-C(11)	120.7(3)
C(13)-Ir-N(1)	79.57(10)	C(10)-C(11)-C(17)	120.2(3)
C(13)#1-Ir-N(1)	172.08(10)	C(16)-C(12)-C(13)	122.9(3)
C(13)#2-Ir-N(1)	91.05(10)	C(12)-C(13)-C(15)	115.6(3)
N(1)#1-Ir-N(1)	95.93(8)	C(12)-C(13)-Ir	128.1(2)
C(13)-Ir-N(1)#2	172.08(10)	C(15)-C(13)-Ir	116.3(2)
C(13)#1-Ir-N(1)#2	91.05(10)	C(4)-C(14)-N(1)	114.0(3)
C(13)#2-Ir-N(1)#2	79.57(10)	C(4)-C(14)-C(15)	130.4(3)
N(1)#1-Ir-N(1)#2	95.92(8)	N(1)-C(14)-C(15)	115.6(3)
N(1)-Ir-N(1)#2	95.92(8)	C(5)-C(15)-C(13)	121.6(3)
C(2)-N(1)-C(14)	111.9(3)	C(5)-C(15)-C(14)	122.8(3)
C(2)-N(1)-Ir	135.6(2)	C(13)-C(15)-C(14)	115.5(3)
C(14)-N(1)-Ir	112.23(18)	C(6)-C(16)-C(12)	119.1(3)
N(1)-C(2)-C(18)	126.7(3)	C(6)-C(16)-C(17)	121.7(3)
N(1)-C(2)-S(3)	112.9(2)	C(12)-C(16)-C(17)	119.2(3)
C(18)-C(2)-S(3)	120.4(2)	C(11)-C(17)-C(7)	118.7(3)
C(2)-S(3)-C(4)	91.00(15)	C(11)-C(17)-C(16)	121.1(3)
C(14)-C(4)-S(3)	110.2(2)	C(7)-C(17)-C(16)	120.2(3)

Anhang C – NMR-spektroskopische Daten

Tabelle 73 Chemische Verschiebungen δ *para*-substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe und deren Liganden.



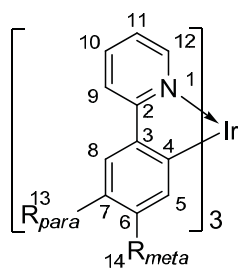
		Art	δ (5-H)	δ (6-H)	δ (8-H)	δ (9-H)	δ (10-H)	δ (11-H)	δ (12-H)
			in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm
2	H ^[a]	K	6.63	6.80	7.73	8.11	7.78	7.12	7.47
48		L	7.36	6.95	7.60	6.69	7.69	7.18	8.67
105	OCH ₃ ^[a]	K	6.54	6.45	7.39	8.14	7.77	7.09	7.50
		CIS	-0.82	-0.50	0.21	0.45	0.08	-0.09	-1.17
35		L	7.56	7.66	8.29	7.75	7.75	7.26	8.71
43	CF ₃	K	6.78	7.06	8.13	8.43	7.92	7.27	7.53
		CIS	-0.78	-0.60	-0.16	0.68	0.17	0.01	-1.18
39		L	7.58	7.69	8.32	7.74	7.81	7.31	8.72
46	CN	K	6.70	7.10	8.29	8.39	7.95	7.30	7.52
		CIS	-0.88	-0.59	-0.03	0.65	0.14	-0.01	-1.20

Tabelle 73 Fortsetzung: Chemische Verschiebungen δ *para*-substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe und deren Liganden.

	Art	δ (C-2)	δ (C-3)	δ (C-4)	δ (C-5)	δ (C-6)	δ (C-7)	δ (C-8)	δ (C-12)	
		in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	
2	H ^[a]	K	165.7	143.9	160.8	136.4	119.8	129.2	124.3	146.9
48		L	157.1	140.7	119.9	129.6	114.9	160.0	111.9	149.4
105	OCH ₃ ^[a]	K	165.7	143.9	150.0	136.5	116.8	154.0	109.2	146.8
		CIS	8.6	3.2	30.1	6.9	1.9	-6.0	-2.7	-2.6
35		L	156.0	140.3	129.4	130.2	125.7	131.4	124.0	150.1
43	CF ₃	K	163.7	144.8	165.9	136.3	125.2	121.2	120.4	147.3
		CIS	7.7	4.5	36.5	6.1	-0.5	-10.2	-3.6	-2.6
39		L	154.9	140.5	131.0	129.5	132.2	113.0	130.6	150.0
46	CN	K	163.0	145.7	168.6	136.7	131.7	102.7	127.3	147.3
		CIS	8.1	5.2	37.6	7.2	-0.5	-10.3	-3.3	-2.7

[a] Entnommen aus: [86].

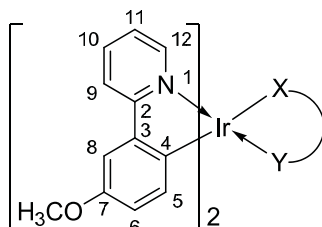
Tabelle 74 Chemische Verschiebungen δ *para*- und *meta*-substituierter Ir(ppy)₃-Komplexe.



	Art	$\delta(5\text{-H})$	$\delta(6\text{-H})$	$\delta(7\text{-H})$	$\delta(8\text{-H})$	$\delta(9\text{-H})$	$\delta(10\text{-H})$	$\delta(11\text{-H})$	$\delta(12\text{-H})$	
										in ppm
2	H ^[a]	K	6.63	6.80	6.68	7.73	8.11	7.78	7.12	7.47
42	<i>meta</i> -CF ₃	K	6.81	–	7.16	8.01	8.34	7.94	7.31	7.58
43	<i>para</i> -CF ₃	K	6.78	7.06	–	8.13	8.43	7.92	7.27	7.53
46	<i>meta</i> -CN	K	6.69	–	7.33	8.06	8.40	7.97	7.32	7.56
47	<i>para</i> -CN	K	6.70	7.10	–	8.29	8.39	7.95	7.30	7.52
			$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{C-4})$	$\delta(\text{C-5})$	$\delta(\text{C-6})$	$\delta(\text{C-7})$	$\delta(\text{C-8})$	
			in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	in ppm	
2	H ^[a]	K	165.7	143.9	160.8	136.4	119.8	129.2	124.3	
42	<i>meta</i> -CF ₃	K	163.7	148.1	159.1	131.2	128.9	116.9	124.5	
43	<i>para</i> -CF ₃	K	163.7	144.8	165.9	136.3	125.2	121.2	120.4	
46	<i>meta</i> -CN	K	162.9	149.2	158.1 ^[b]	137.8	111.2 ^[b]	124.2	124.7	
47	<i>para</i> -CN	K	163.0	145.7	168.6	136.7	131.7	102.7	127.3	

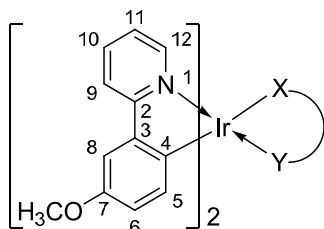
[a] Entnommen aus [86]

Tabelle 75 Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf ausgewählte chemische Verschiebungen *para*-Methoxy-substituierter Ir(III)-Komplexe **51** – **53** und **105**.



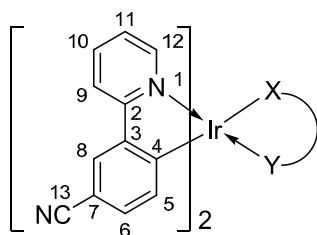
	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(8\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(11\text{-H})$ in ppm	$\delta(12\text{-H})$ in ppm
48	L	7.36	6.95	7.60	7.69	7.69	7.18	8.67
105	<i>p</i> -OCH ₃ -ppy K	6.54	6.45	7.39	8.14	7.77	7.09	7.50
49	K	5.50	6.41	7.35	8.21	7.99	7.42	9.80
49	μ -chloro CIS	-1.86	-0.54	-0.25	0.52	0.30	0.24	1.13
	K	6.07	6.50	7.42	8.30	8.07	7.55	9.52
51	acac CIS	-1.29	-0.45	-0.18	0.61	0.38	0.37	0.85
	K	5.87	6.34	7.32	8.15	7.90	7.34	8.39
52	pic CIS	-1.49	-0.61	-0.28	0.46	0.21	0.16	-0.28
	K	6.10	6.54	7.48	8.23	7.90	7.36	8.52
52	pic CIS	-1.26	-0.41	-0.12	0.54	0.21	0.18	-0.15
	K	5.91	6.48	7.46	8.26	7.90	7.20	7.54
53	Ph-tria CIS	-1.45	-0.47	-0.14	0.57	0.21	0.02	-1.13
	K	6.12	6.66	7.54	8.27	7.88	7.22	7.72
53	Ph-tria CIS	-1.24	-0.29	-0.06	0.58	0.19	0.04	-0.95
	K	6.11	6.57	7.51	8.27	7.89	7.17	7.65
	CIS	-1.25	-0.38	-0.09	0.58	0.20	-0.01	-1.02

Tabelle 75 Fortsetzung: Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf ausgewählte chemische Verschiebungen *para*-Methoxy-substituierter Ir(III)-Komplexe **51** – **53** und **105**.



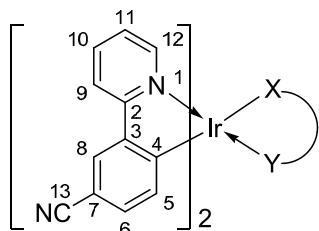
	Art	$\delta(C-2)$ in ppm	$\delta(C-3)$ in ppm	$\delta(C-4)$ in ppm	$\delta(C-5)$ in ppm	$\delta(C-6)$ in ppm	$\delta(C-7)$ in ppm	$\delta(C-8)$ in ppm	$\delta(C-12)$ in ppm
48	L	157.1	140.7	119.9	129.6	114.9	160.0	111.9	149.4
105	<i>p</i> -OCH ₃ -ppy K	165.7	143.9	150.0	136.5	116.8	154.0	109.2	146.8
49	K	166.9	143.4	142.0	129.9	116.0	155.8	109.1	152.1
49	μ -chloro CIS	9.8	2.7	22.1	0.3	1.1	-4.2	-2.8	2.7
	K	167.3	143.8	134.4	131.4	117.1	155.5	109.9	150.7
51	acac K	167.7	145.2	136.4	132.8	116.0	154.9	109.6	147.9
	CIS	10.6	4.5	16.5	3.2	1.1	-5.1	-2.3	-1.5
52	K	166.9	144.1	136.0	131.8	117.1	154.9	110.0	147.6
	CIS	9.8	3.4	16.1	2.2	2.2	-5.1	-1.9	-1.8
52	pic K	167.8	144.6	139.3	132.1	116.4	155.3	109.6	148.2
	CIS	10.7	3.9	19.4	2.5	1.5	-4.7	-2.3	-1.2
53	K	167.2	144.7	142.9	131.5	117.0	155.3	110.0	149.0
	CIS	10.1	4.0	23.0	1.9	2.1	-4.7	-1.9	-0.4
53	Ph-tria K	167.5	143.8	139.2	131.4	116.5	154.8	109.4	148.4
	CIS	10.4	3.1	19.3	1.8	1.6	-5.2	-2.5	-1.0

Tabelle 76 Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf ausgewählte chemische Verschiebungen *para*-Nitril-substituierter Ir(III)-Komplexe **46**, **54** – **56**.



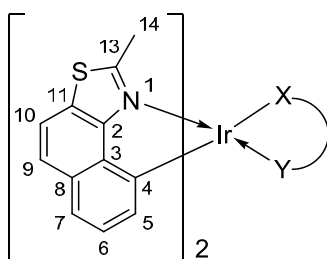
	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(8\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(11\text{-H})$ in ppm	$\delta(12\text{-H})$ in ppm
39	L	7.58	7.69	8.32	7.74	7.81	7.31	8.72
46	<i>p</i> -CN-ppy K	6.70	7.10	8.29	8.39	7.95	7.30	7.52
50	K	6.42	7.16	8.35	8.49	8.23	7.71	9.52
	μ -chloro CIS	-1.16	-0.53	0.03	0.75	0.42	0.40	0.8
50	K	5.80	7.10	8.30	8.42	8.14	7.62	9.76
	CIS	-1.78	-0.59	-0.02	0.68	0.33	0.31	1.04
54	acac K	6.22	6.97	8.22	8.38	8.07	7.53	8.42
	CIS	-1.36	-0.72	-0.10	0.64	0.26	0.22	-0.30
55	K	6.42	7.16	8.38	8.44	8.04	7.53	8.54
	CIS	-1.16	-0.53	0.06	0.70	0.23	0.22	-0.18
55	pic K	6.21	7.10	8.35	8.47	8.08	7.37	7.62
	CIS	-1.37	-0.59	0.03	0.73	0.27	0.06	-1.10
56	K	6.41	7.26	8.42	8.44	7.99	7.3	7.69
	CIS	-1.17	-0.43	0.10	0.70	0.18	-0.01	-1.03
56	Ph-tria K	6.36	7.16	8.38	8.44	7.99	7.36	7.66
	CIS	-1.22	-0.53	0.06	0.70	0.18	0.05	-1.06

Tabelle 76 Fortsetzung: Einfluss verschiedener Sättigungsliganden auf ausgewählte chemische Verschiebungen *para*-Nitril-substituierter Ir(III)-Komplexe **46**, **54** – **56**.



	Art	$\delta(\text{C-2})$ in ppm	$\delta(\text{C-3})$ in ppm	$\delta(\text{C-4})$ in ppm	$\delta(\text{C-5})$ in ppm	$\delta(\text{C-6})$ in ppm	$\delta(\text{C-7})$ in ppm	$\delta(\text{C-8})$ in ppm
39	L	154.9	140.5	131.0	129.5	132.2	113.0	130.6
46	<i>p</i> -CN-ppy K	163.0	145.7	168.6	136.7	131.7	102.7	127.3
50	K	165.1	145.2	153.9	132.3	132.3	104.6	127.8
50	μ -chloro CIS	10.2	4.7	22.9	2.8	0.1	-8.4	-2.8
50	K	164.7	144.6	159.4	130.5	131.4	105.2	126.8
50	CIS	9.8	4.1	28.4	1.0	-0.8	-7.8	-3.8
54	acac K	165.1	146.5	119.9	133.2	130.6	102.8	126.6
54	CIS	10.2	6.0	-11.1	3.7	-1.6	-10.2	-4.0
55	K	165.0	146.0	120.3	133.2	132.3	103.9	128.0
55	pic CIS	10.1	5.5	-10.7	3.7	0.1	-9.1	-2.6
55	K	165.8	146.5	120.3	133.1	131.7	104.2	127.4
55	CIS	10.9	6.0	-10.7	3.6	-0.5	-8.8	-3.2
56	K	163.9	144.9	118.6	131.1	131.0	103.1	126.3
56	CIS	9.0	4.4	-12.4	1.6	-1.2	-9.9	-4.3
56	Ph-tria K	163.9	144.2	118.8	130.9	130.1	102.2	125.8
56	CIS	9.0	3.7	-12.2	1.4	-2.1	-10.8	-4.8

Tabelle 77 Vergleich chemischer Verschiebungen der H-Atome heteroleptischer, verbrückter, unsubstituierter Heterofünfring-Komplexe **72**, **87** – **93**.^[a]



	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(14\text{-H})$ in ppm
72	MNTZ K	6.34	6.91	7.35	7.78	7.88	2.15
	CIS	-1.31	-0.74	-0.70	-0.11	-0.21	-0.76
87	acac K	6.22	6.90	7.24	7.65	7.58	2.99
	CIS	-1.43	-0.75	-0.81	-0.24	-0.51	0.08
88	CF ₃ -acac K	6.10	6.91	7.32	7.78	7.97	3.00
	CIS	-1.55	-0.74	-0.73	-0.11	-0.12	0.09
88	acac K	6.04	6.88	7.31	7.78	7.96	2.89
	CIS	-1.61	-0.77	-0.74	-0.11	-0.13	-0.02
89	TP-acac K	6.10	6.91	7.32	7.78	7.97	3.00
	CIS	-1.55	-0.74	-0.73	-0.11	-0.12	0.09
89	acac K	6.04	6.88	7.31	7.78	7.96	2.89
	CIS	-1.61	-0.77	-0.74	-0.11	-0.13	-0.02
90	pic K	6.30	7.00	7.40	7.81	7.97	3.00
	CIS	-1.35	-0.65	-0.65	-0.08	-0.12	0.09
90	pic K	6.12	6.96	7.37	7.81	7.97	2.13
	CIS	-1.53	-0.69	-0.68	-0.08	-0.12	-0.78
91	Me-tria K	6.31	7.07	7.44	8.80	7.93	2.17
	CIS	-1.34	-0.58	-0.61	0.91	-0.16	-0.74
91	Me-tria K	6.17	6.96	7.36	8.80	7.93	2.17
	CIS	-1.48	-0.69	-0.69	0.91	-0.16	-0.74

Tabelle 77 Fortsetzung: Vergleich chemischer Verschiebungen der H-Atome heteroleptischer, verbrückter, unsubstituierter Heterofünfring-Komplexe **72**, **87** – **93**.^[a]

	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(14\text{-H})$ in ppm
92	K	6.27	7.06	7.45	7.81	7.90	2.22
	CIS	-1.38	-0.59	-0.60	-0.08	-0.19	-0.69
92	K	6.22	6.99	7.38	7.78	7.90	2.15
	CIS	-1.43	-0.66	-0.67	-0.11	-0.19	-0.76
93	K	6.22	6.97	7.37	7.81	7.95	1.95
	CIS	-1.43	-0.68	-0.68	-0.08	-0.14	-0.96
93	K	6.40	7.02	7.40	7.81	7.94	2.97
	CIS	-1.25	-0.63	-0.65	-0.08	-0.15	0.06

[a] Als Werte δ des Liganden **59** werden zur Berechnung des CIS Daten der $[d_6]$ DMSO-Messungen verwendet.

Tabelle 78 Vergleich chemischer Verschiebungen der C-Atome heteroleptischer, verbrückter, unsubstituierter Heterofünfring-Komplexe **72**, **87** – **93**.^[a]

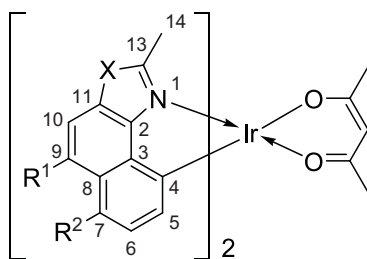
	Art	δ (C-2) in ppm	δ (C-3) in ppm	δ (C-4) in ppm	δ (C-5) in ppm	δ (C-6) in ppm	δ (C-7) in ppm	δ (C-8) in ppm	δ (C-9) in ppm	δ (C-10) in ppm	δ (C-11) in ppm	δ (C-13) in ppm	δ (C-14) in ppm
72	K	157.5	138.4	143.3	131.4	127.1	117.8	130.3	126.1	117.9	124.8	168.5	16.6
	CIS	8.2	10.2	19.4	3.7	0.4	-11.1	-2.0	0.3	-2.3	-7.4	1.3	-3.9
87	K	161.2	139.8	132.6	129.8	127.0	118.6	130.4	126.6	117.0	123.0	167.5	16.9
	CIS	11.9	11.6	8.7	2.1	0.3	-10.3	-1.9	0.8	-3.2	-9.2	0.3	-3.6
88	K	159.8	138.9	130.7	129.5	127.0	119.1	129.9	126.2	119.0	123.8	170.3	17.0
	CIS	10.5	10.7	6.8	1.8	0.3	-9.8	-2.4	0.4	-1.2	-8.4	3.1	-3.5
88	K	159.7	138.9	130.7	129.4	127.0	119.1	129.9	126.2	119.0	123.8	169.9	16.5
	CIS	10.4	10.7	6.8	1.7	0.3	-9.8	-2.4	0.4	-1.2	-8.4	2.7	-4.0

Tabelle 78 Fortsetzung: Vergleich chemischer Verschiebungen der C-Atome heteroleptischer, verbrückter, unsubstituierter Heterofünfring-Komplexe **72**, **87** – **93**.^[a]

	Art	δ (C-2) in ppm	δ (C-3) in ppm	δ (C-4) in ppm	δ (C-5) in ppm	δ (C-6) in ppm	δ (C-7) in ppm	δ (C-8) in ppm	δ (C-9) in ppm	δ (C-10) in ppm	δ C-11 in ppm	δ (C-13) in ppm	δ (C-14) in ppm	
89	K	159.5	138.7	129.2	129.2	126.7	118.8	129.7	126.0	118.7	123.5	170.1	16.8	
	CIS	10.2	10.5	5.3	1.5	0.0	-10.1	-2.6	0.2	-1.5	-8.7	2.9	-3.7	
89	TP-acac	K	159.5	138.7	129.2	129.2	126.7	118.8	129.7	126.0	118.7	123.5	169.6	16.3
	CIS	10.2	10.5	5.3	1.5	0.0	-10.1	-2.6	0.2	-1.5	-8.7	2.4	-4.2	
90	pic	K	159.2	137.8	132.8	128.9	127.4	118.6	130.1	126.1	119.0	124.0	170.3	15.8
	CIS	9.9	9.6	8.9	1.1	0.7	-10.3	-2.2	0.3	-1.2	-8.2	3.1	-4.7	
90	pic	K	160.6	138.4	137.5	128.9	127.1	118.8	130.0	126.1	118.6	123.4	169.2	16.8
	CIS	11.3	10.2	13.6	1.1	0.4	-10.1	-2.3	0.3	-1.6	-8.8	2.0	-3.7	
91	Me-Tria	K	160.4	138.1	142.4	128.8	127.6	119.1	130.2	126.1	118.7	123.8	169.2	15.5
	CIS	11.1	9.9	18.5	1.1	0.9	-9.8	-2.1	0.3	-1.6	-8.4	2.0	-5.0	
91	Me-Tria	K	160.6	138.1	137.4	128.0	127.2	118.2	130.0	126.1	118.7	123.2	169.2	15.5
	CIS	11.3	9.9	13.5	0.3	0.5	-10.7	-2.3	0.3	-1.6	-9.0	2.0	-5.0	
92	Ph-Tria	K	160.3	138.0	–	128.6	127.5	119.3	130.2	126.3	118.8	123.8	170.2	15.5
	CIS	11.0	9.8	–	0.9	0.8	-9.6	-2.1	0.5	-1.4	-8.4	3.0	-5.0	
92	Ph-Tria	K	160.6	137.9	–	128.1	127.3	–	130.0	126.1	118.4	123.3	168.7	16.0
	CIS	11.3	9.7	–	0.4	0.6	–	-2.3	0.3	-1.8	-8.9	1.5	-4.5	
93	chin	K	161.1	138.8	139.7	128.9	127.1	118.3	130.0	126.0	118.4	123.5	168.3	15.6
	CIS	11.8	10.6	15.8	1.2	0.4	-10.6	-2.3	0.2	-1.8	-8.7	1.1	-4.9	
93	chin	K	159.9	138.4	136.6	129.1	127.4	118.2	130.0	126.0	118.8	123.5	169.5	16.2
	CIS	10.6	10.2	12.7	1.4	0.7	-10.7	-2.3	0.2	-1.4	-8.7	2.3	-4.3	

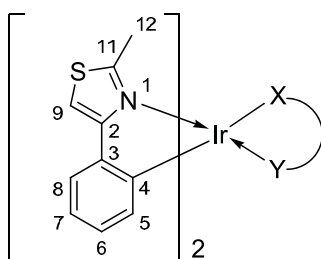
[a] Als Werte δ des Liganden **59** werden zur Berechnung des CIS Daten der $[d_6]$ DMSO-Messungen verwendet.

Tabelle 79 Chemische Verschiebungen substituierter, heteroleptischer, verbrückter Heterofünfring-Komplexe **94**, **95**, **96** und **98**.



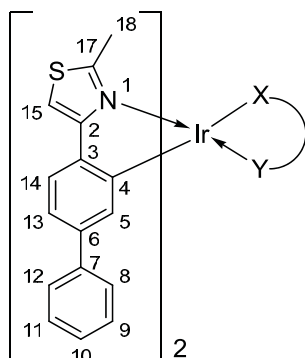
		Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(10\text{-H})$ in ppm	$\delta(14\text{-H})$ in ppm						
94	acac	K	6.16	6.79	7.39	–	6.97	2.86						
		CIS	–1.50	–0.76	–0.92	–	–0.16	–0.02						
95	pic	K	6.10	6.86	7.45	–	7.53	2.26						
		CIS	–1.56	–0.69	–0.86	–	0.40	–0.62						
95	pic	K	7.20	7.30	7.62	–	7.35	2.05						
		CIS	–0.46	–0.25	–0.69	–	0.22	–0.83						
96	acac	K	6.06	6.42	–	8.01	7.61	3.00						
		CIS	–1.50	–0.51	–	–0.21	–0.21	0.07						
98	acac	K	6.20	6.77	7.80	–	–	2.79						
		CIS	–1.39	–0.91	–0.88	–	–	0.08						
Art		δ (C-2) in ppm	δ (C-3) in ppm	δ (C-4) in ppm	δ (C-5) in ppm	δ (C-6) in ppm	δ (C-7) in ppm	δ (C-8) in ppm	δ (C-9) in ppm	δ (C-10) in ppm	δ (C-11) in ppm	δ (C-13) in ppm	δ (C-14) in ppm	
94	acac	K	155.8	140.1	132.5	130.9	126.5	114.2	123.4	156.5	95.4	123.6	165.6	16.8
		CIS	11.9	11.5	9.0	3.5	1.2	–8.3	–1.4	3.0	–1.1	–8.7	2.9	–3.1
95	pic	K	152.0	139.3	137.7	134.4	125.6	114.5	122.8	155.0	96.1	125.8	167.1	16.3
		CIS	8.1	10.7	14.2	7.0	0.3	–8.0	–2.0	1.5	–0.4	–6.5	4.4	–3.6
95	pic	K	155.2	138.4	138.8	127.5	126.7	114.0	122.6	155.4	96.6	123.4	165.4	15.8
		CIS	11.3	9.8	15.3	0.1	1.4	–8.5	–2.2	1.9	0.1	–8.9	2.7	–4.1
96	acac	K	160.8	140.1	120.3	128.7	106.4	150.7	122.8	121.5	116.3	123.9	167.2	17.0
		CIS	11.6	10.7	4.3	1.6	2.0	–5.0	–0.8	2.2	–1.7	–8.8	1.5	–3.1
98	acac	K	148.1	138.1	133.4	131.1	125.0	114.0	124.4	130.5	123.1	121.8	149.6	28.0
		CIS	11.6	10.9	11.2	6.0	–2.1	–9.0	–3.3	1.8	–4.6	–4.6	0.3	13.7

Tabelle 80 Vergleich chemischer Verschiebungen unverbrückter Heterofünfring-Verbindungen **66**, **73**, **99** und **100**.



	Art	$\delta(5\text{-H})$ in ppm	$\delta(6\text{-H})$ in ppm	$\delta(7\text{-H})$ in ppm	$\delta(8\text{-H})$ in ppm	$\delta(9\text{-H})$ in ppm	$\delta(12\text{-H})$ in ppm				
66	L	7.31	7.21	7.31	7.78	7.25	2.64				
73	Phen- K	6.33	6.52	6.72	7.50	7.76	2.00				
	MTZ CIS	-0.98	-0.69	-0.59	-0.28	0.51	-0.64				
99	acac K	6.16	6.66	6.80	7.34	7.23	2.75				
	CIS	-1.15	-0.55	-0.51	-0.44	-0.02	0.11				
100	K	6.17	6.71	6.86	7.58	7.90	2.65				
	pic CIS	-1.14	-0.50	-0.45	-0.20	0.65	0.01				
100	K	6.03	6.67	6.82	7.58	7.93	1.83				
	CIS	-1.28	-0.54	-0.49	-0.20	0.68	-0.81				
	Art	δ (C-2) in ppm	δ (C-3) in ppm	δ (C-4) in ppm	δ (C-5) in ppm	δ (C-6) in ppm	δ (C-7) in ppm	δ (C-8) in ppm	δ (C-9) in ppm	δ (C-11) in ppm	δ (C-12) in ppm
66	L	155.3	135.1	126.6	129.1	128.3	129.1	126.6	112.7	166.2	19.5
73	Phen- K	164.2	140.0	151.7	135.4	126.9	120.1	121.6	108.1	165.7	16.3
	MTZ CIS	8.9	4.9	25.1	6.3	-1.4	-9.0	-5.0	-4.6	-0.5	-3.2
99	acac K	166.4	141.5	139.7	134.3	127.4	121.7	121.6	106.3	167.1	17.0
	CIS	11.1	6.4	13.1	5.2	-0.9	-7.4	-5.0	-6.4	0.9	-2.5
100	K	163.7	139.8	139.2	132.7	127.4	121.2	121.9	109.2	166.9	16.8
	pic CIS	8.4	4.7	12.6	3.6	-0.9	-7.9	-4.7	-3.5	0.7	-2.7
100	K	165.6	140.7	142.5	132.7	126.9	121.4	121.4	108.3	166.0	16.1
	CIS	10.3	5.6	15.9	3.6	-1.4	-7.7	-5.2	-4.4	-0.2	-3.4

Tabelle 81 Vergleich chemischer Verschiebungen unverbrückter Heterofünfring-Verbindungen **86**, **101**, **102**.



	Art	$\delta(5\text{-H})$		$\delta(13\text{-H})$		$\delta(14\text{-H})$		$\delta(15\text{-H})$		$\delta(18\text{-H})$		
		in ppm		in ppm		in ppm		in ppm		in ppm		
71	L	7.70	7.70	7.70	7.70	8.01	8.01	7.96	7.96	2.71	2.71	
86	BiPhen-	K	6.91	7.11	7.11	7.79	7.79	7.16	7.16	2.07	2.07	
	MTZ	CIS	-0.79	-0.59	-0.59	-0.22	-0.22	-0.80	-0.80	-0.64	-0.64	
101	acac	K	6.22	7.00	7.00	7.54	7.54	7.88	7.88	2.77	2.77	
		CIS	-1.48	-0.70	-0.70	-0.47	-0.47	-0.08	-0.08	0.06	0.06	
102	pic	K	6.37	7.16	7.16	7.68	7.68	7.98	7.98	2.74	2.74	
		CIS	-1.33	-0.54	-0.54	-0.33	-0.33	0.02	0.02	0.03	0.03	
102		K	6.24	7.10	7.10	7.66	7.66	7.97	7.97	1.91	1.91	
		CIS	-1.46	-0.60	-0.60	-0.35	-0.35	0.01	0.01	-0.80	-0.80	
	Art	δ (C-2)	δ (C-3)	δ (C-4)	δ (C-5)	δ (C-6)	δ (C-13)	δ (C-14)	δ (C-15)	δ (C-17)	δ (C-18)	
		in ppm										
71	L	154.1	134.0	127.6	127.2	140.2	127.2	127.6	114.6	166.3	19.7	
86	BiPhen-	K	165.5	139.2	152.0	134.6	139.4	119.7	121.8	106.1	165.0	17.1
	MTZ	CIS	11.4	5.2	24.4	7.4	-0.8	-7.5	-5.8	-8.5	-1.3	-2.6
101	acac	K	164.7	140.7	139.8	131.2	138.0	120.0	121.6	108.2	166.6	16.3
		CIS	10.6	6.7	12.2	4.0	-2.2	-7.2	-6.0	-6.4	0.3	-3.4
102	pic	K	163.4	139.4	139.8	130.3	138.8	120.3	122.4	109.6	167.3	16.9
		CIS	9.3	5.4	12.2	3.1	-1.4	-6.9	-5.2	-5.0	1.0	-2.8
102	pic	K	165.3	140.2	143.1	130.6	138.6	120.7	121.9	108.8	166.4	16.2
		CIS	11.2	6.2	15.5	3.4	-1.6	-6.5	-5.7	-5.8	0.1	-3.5

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Labor für Elektrotechnik des Instituts für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig. Diese interdisziplinär ausgerichtete Arbeit hätte nicht ohne die großzügige Unterstützung zahlreicher Kollegen und Projektpartner angefertigt werden können. Daher möchte ich den folgenden Personen herzlich danken:

Herrn Prof. Dr. A. HANGLEITER danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Erstgutachtens sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. W. KOWALSKY für die Aufnahme in sein Institut und die Übernahme des Koreferats. Ganz besonderer Dank gilt meinem „kleinen Chef“ Herrn Dr. H.-H. JOHANNES für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung, die ausgezeichnete Betreuung und vor allem für sein außerordentliches Vertrauen.

Von unserem Projektpartner im Rahmen des Forschungsvorhabens „Erforschung hocheffizienter OLED-Materialien für Anwendungen im Lichtmarkt“ (OPAL), der BASF SE, danke ich den Herren Dr. P. ERK, Dr. I. MÜNSTER, insbesondere aber den Herren Dr. K. KAHLE und Dr. O. MOLT für zahlreiche Diskussionen in Hinblick auf Synthesoptimierungen, die Bereitstellung von Edukten und die Möglichkeit, einen Einblick in das Alltagsgeschäft eines großen Chemieunternehmens zu erlangen. Außerdem bedanke ich mich für die Messungen von Elementaranalysen und MALDI-TOF-Massenspektren der Chlorodimere. Zudem gilt mein herzlicher Dank Herrn Dr. C. LENNARTZ für die Durchführung der DFT-Rechnungen und anregende Diskussionen sowie Herrn Dr. G. WAGENBLAST für die Durchführung der PL-Messungen in Matrix.

Bei Herrn S. HANEDER von der LMU München bedanke ich mich für die Durchführung der Tieftemperaturmessungen an **72**.

Frau P. HOLBA-SCHULZ danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Prof. L. ERNST für die Unterstützung bei der Auswertung einzelner Spektren. Frau K. KADHIM danke ich für die Aufnahme der UV/Vis und IR-Spektren sowie den Mitarbeiterinnen des

Analysenlabors der Pharmazeutischen Chemie der TU Braunschweig für die Durchführung der Elementaranalysen. Bei Herrn Dr. U. PAPKE bedanke ich mich für die Aufnahme der ESI-Massenspektren sowie bei Frau D. DÖRING und Frau C. MLYNEK für die Aufnahme der EI-Massenspektren. Für die Durchführung und Unterstützung bei der Auswertung der Kristallstrukturanalysen danke ich Herrn Prof. Dr. P. JONES und Herrn A. WEINKAUF. Dem Trio des Chemikalienlagers, Herrn T. KASCHNER, Herrn K.-H. MATTHIS und Herrn R. GRUSS danke ich für die stets freundliche Versorgung mit Chemikalien.

Bei Herrn Prof. Dr. M. TAMM und seinem Arbeitskreis möchte ich mich ganz herzlich für die freundliche Atmosphäre und die anregenden Diskussionen bedanken.

Allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen am Institut für Hochfrequenztechnik, besonders denen im Labor für Elektrooptik, möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Diskussionen danken. Allen voran seien an dieser Stelle erwähnt: Frau Dr. G. DOBREVA, die Herren Dr. S. AMMERMANN, J. FLACHSBARTH, Dr. M. ZÖLLNER, M. DEBEAUX und S. MOZER sowie Frau J. RODZIEWICZ. Den Herren Dr. H. GARGOURI und Dr. M. HOPING danke ich für die Anfertigung der OLEDs. Ein ganz herzliches Dankeschön geht an Herrn Dr. U. LAWRENTZ, der trotz der Entfernung diese Arbeit Korrektur gelesen hat.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsprojekts OPAL.

Meinen Eltern H. und S. FROST sowie meiner Familie danke ich von ganzem Herzen. Sie haben mich während meines gesamten Bildungswegs fortwährend unterstützt und mich in meinen Entscheidungen bestärkt. Zuletzt und doch vor allen anderen möchte ich mich bei meinem Freund Herrn M. TSCHAMPKE bedanken, der in den zurückliegenden Jahren auf viel gemeinsame Zeit verzichten musste und dabei nicht aufgehört hat an uns zu glauben.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Braun: *Über ein Verfahren zur Demonstration und zum Studium des zeitlichen Verlaufs variabler Ströme*. Annalen der Physik und Chemie **60**, 552-559 (1897).
- [2] J. Plücker: *Über die Einwirkung des Magneten auf die elektrische Entladung in verdünnten Gasen*. Annalen der Physik und Chemie **103**, 88-106 (1857).
- [3] G. W. Gray: *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. Academic Press, London (1962).
- [4] D. L. Bitzer: *Versatile display teaching system*. US Patent 3 405 457 (1968).
- [5] www.zdnet.de/news/, gefunden 10.05.2009.
- [6] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante: *Electroluminescence in Organic Crystals*. J. Chem. Phys. **38**, 2042-2043 (1963).
- [7] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett. **51** (12), 913-915 (1987).
- [8] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts: *Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium(III) complex*. J. Am. Chem. Soc. **107** (5), 1431-1432 (1985).
- [9] www.chemie-macht-zukunft.de/screen/ChemiemachtZukunft/, gefunden 10.05.2009.
- [10] <http://www.lighting.philips.com/>, gefunden 10.05.2009.
- [11] J. N. Bardsley: *International OLED Technology Roadmap*. IEEE Journal of selected topics in quantum electronics **10** (1), 3-9 (2004).
- [12] www.olla-project.org, gefunden 10.05.2009.
- [13] <http://www.elektroniknet.de/home/optoelektronik/news/n/d/markt-fuer-oleds-leuchtende-zukunftsansichten-1/>, gefunden 10.05.2009.
- [14] H.-H. Johannes, W. Kowalsky, S. Ammermann, M. Kröner, U. J. Weinaug: *Triplet emitter having condensed five-membered rings*. PCT WO 2007/028822 A1, (2005).
- [15] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*. 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996).

-
- [16] M. Klessinger: *Elektronenstruktur organischer Moleküle: Grundbegriffe quantenchemischer Betrachtungsweisen*. Band 1, Verlag Chemie, Weinheim (1982).
- [17] J. Reinhold: *Quantentheorie der Moleküle, Eine Einführung*. 3. Auflage, B. C. Teubner Verlag, Wiesbaden (2006).
- [18] M. Klessinger, J. Michl: *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. Band 3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989).
- [19] H. Yersin: *Organometallic triplet emitters for OLED applications: controlling emission properties by chemical variation*. Proc. SPIE **5214**, 124-132 (2004).
- [20] W. J. Finkenzeller, H. Yersin: *Emission of Ir(ppy)₃. Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties*. Chem. Phys. Lett. **377** (3-4), 299-305 (2003).
- [21] E. U. Condon: *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*. Phys. Rev. **32** (6), 858-872 (1928).
- [22] E. U. Condon: *A Theory of Intensity Distribution in Band Systems*. Phys. Rev. **28** (6), 1182-1201 (1926).
- [23] J. Franck, E. G. Dymond: *Elementary processes of photochemical reactions*. Trans. Faraday Soc. **21**, 536-542 (1926).
- [24] H. Haken, H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [25] H. Wegener: *Physik für Hochschulanfänger*. 3. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1991).
- [26] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3*. 3. Auflage, Springer-Lehrbuch Verlag, Heidelberg (2005).
- [27] M. Kreye: *Optische Spektroskopie zur Untersuchung der Reaktivität komplexer Oxide*. Dissertation, TU Braunschweig (2004).
- [28] K.-H. Gericke: *Skript zur Vorlesung Physikalische Chemie 4: Molekülspektroskopie und Quantenchemie*. TU Braunschweig (2009).
- [29] H.-H. Johannes: *Skript zur Vorlesung Organische Materialien*. TU Braunschweig (2008).
- [30] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter: *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 2. Auflage, de Gruyter & Co., Berlin (1995).
- [31] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2000).

-
- [32] K. Mütze, L. Foitzik, W. Krug, G. Schreiber: *ABC der Optik*. Verlag Werner Dausien, Hanau/Main (1960).
- [33] J. M. Hollas: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden (1995).
- [34] persönliche Mitteilung C. LENNARTZ, BASF SE, Ludwigshafen (2009).
- [35] H. Yersin: *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2008).
- [36] W.J. Finkenzeller, P. Stöbel, H. Yersin: *Emission and absorption of Ir(ppy)₂(CO)(Cl) – temperature dependence, phosphorescence decay dynamics, and assignment of excited states*. Chem. Phys. Lett. **397** (4-6), 289-295 (2004).
- [37] H. Yersin: *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*. Top. Curr. Chem. **241**, 1-26 (2004).
- [38] J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. Ch. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson: *Synthetic Control of Excited-State Properties in Cyclometalated Ir(III) Complexes Using Ancillary Ligands*. Inorg. Chem. **44** (6), 1713-1727 (2005).
- [39] J. R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2. Edition, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- [40] C. Schildknecht: *Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden*. Dissertation, TU Braunschweig (2006).
- [41] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz: *Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung*. Chem. Unserer Zeit **39** (5), 336-347 (2005).
- [42] P. Görrn: *Transparente Elektronik für Aktiv-Matrix-Displays*. Dissertation, TU Braunschweig (2008).
- [43] A. Heeger: *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials*. Nobel lecture, Rev. Mod. Phys. **73**, 681-700 (2001).
- [44] H. Shirakawa: *The discovery of polyacetylen film: The dawning of an era of conducting polymers*. Nobel lecture, Rev. Mod. Phys. **73** 713-718 (2001).
- [45] A. MacDiarmid: *Synthetic metals: A novel role for organic polymers*. Nobel lecture, Rev. Mod. Phys. **73**, 701-712 (2001).
- [46] Q. Le, L. Yan, Y. Gao, M. Mason, D. Giesen, C. Tang: *Photoemission study of aluminum/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and aluminum/LiF/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces*. J. Appl. Phys. **87** (1), 375-379 (2000).
- [47] T. Benstem: *Lumineszenz-Dynamik und stimulierte Emission von organischen Dünnschichten*. Dissertation, TU Braunschweig (2002).
- [48] D. Ammermann: *Organische Leuchtdioden*. Dissertation, TU Braunschweig (1997).

-
- [49] G. Ginev: *Optical Properties of Thin Organic Films and Structures for Display Applications*. Dissertation, TU Braunschweig (2005).
- [50] H. GARGOURI, geplante Dissertation, TU Braunschweig (2009).
- [51] M. HOPING, geplante Dissertation, TU Braunschweig (2009).
- [52] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen: *Electroluminescence of doped organic films*. J. Appl. Phys. **85** (9), 3610-3616 (1989).
- [53] K. Meerholz, D. C. Müller: *Outsmarting Waveguide Losses in Thin-Film Light-Emitting Diodes*. Adv. Funct. Mater. **11** (4), 251-253 (2001).
- [54] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo: *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*. Nature **459**, 234-238 (2009).
- [55] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*. Nature **395**, 151-154 (1998).
- [56] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*. Appl. Phys. Lett **75** (1), 4-6 (1999).
- [57] D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Improved energy transfer in electrophosphorescent devices*. Appl. Phys. Lett. **74** (3), 442-444 (1999).
- [58] A. F. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin (1995).
- [59] S. Lamansky, P. I. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. Forrest, M. E. Thompson, *Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light-emitting Diodes*, J. Am. Chem. Soc. **123** (18), 4304-4312 (2001).
- [60] S. Lamansky, P. I. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson: *Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes*. Inorg. Chem. **40** (7), 1704-1711 (2001).
- [61] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials*. Appl. Phys. Lett. **79** (13), 2082-2084 (2001).
- [62] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson: *Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes*. J. Am. Chem. Soc. **125** (24), 7377-7387 (2003).

- [63] K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, C. Carlson, R. J. Watts: *A New Synthetic Route to the Preparation of a Series of Strong Photoreducing Agents: fac Tris-Ortho-Metalated Complexes of Iridium(III) with Substituted 2-Phenylpyridine*. Inorg. Chem. **30** (8), 1687-1688 (1991).
- [64] H. Yersin, W. Humbs, J. Strasser: *Characterization of excited electronic and vibronic states of platinum metal compounds with chelate ligands by highly frequency-resolved and time-resolved spectra*. Top. Curr. Chem. **191**, 153-249 (1997).
- [65] V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang: *New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes*. Chem. Commun. 1494-1495 (2001).
- [66] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros: *Synthesis of homoleptic tris(organo-chelate)iridium(III) complexes by spontaneous ortho-metallation of electron-rich olefin-derived N,N'-Diarylcarbene ligands and the X-ray structures of fac-[Ir{CN(C₆H₄Me-p)(CH₂)₂NC₆H₃Me-p}₃] and mer-[Ir{CN(C₆H₄Me-p)(CH₂)₂NC₆H₃Me-p}₂{CN(C₆H₄Me-p)(CH₂)₂NC₆H₃Me-p}]Cl (a product of cleavage)*. J. Organomet. Chem. **239**, C26-C30 (1982).
- [67] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1999).
- [68] C.-H. Chien, S. Fujita, S. Yamoto, T. Hara, T. Yamagata, M. Watanabe, K. Mashima: *Stepwise and one-pot syntheses of Ir(III) complexes with imidazolium-based carbene ligands*. Dalton Trans., 916-923 (2008).
- [69] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts: *Photophysical Effects of Metal-Carbon σ Bonds in Ortho-Metalated Complexes of Ir(III) and Rh(III)*. J. Am. Chem. Soc. **106** (22), 6647-6653 (1984).
- [70] M. Nonoyama: *Benzo[h]quinolin-10-yl-N Iridium(III) Complexes*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **47** (3), 767-768 (1974).
- [71] M. G. Colombo, Th. C. Brunold, T. Riedener, H- U. Güdel: *Facial Tris Cyclometalated Rh³⁺ and Ir³⁺ Complexes: Their Synthesis, Structure, and Optical Spectroscopic Properties*. Inorg. Chem **33** (3), 545-550 (1994).
- [72] S.-J. Park, K.-H. Lee, J.-I. Kim, J.-K. Lee, J.-H. Kwon: *Red Luminescent Compound and Organic Electroluminescent Device Using the same*. PCT US 2004 0127710 A1 (2004).
- [73] P. Coppo, E. A. Plummer, L. De Cola: *Tuning iridium(III) phenylpyridine complexes in the "almost blue" region*. Chem. Commun. 1774-1775 (2004).
- [74] B. Liang, L. Wang, Y. Xu, H. Shi, Y. Cao: *High-Efficiency Red Phosphorescent Iridium Dendrimers with Charge-Transporting Dendrons: Synthesis and Electroluminescent Properties*. Adv. Funct. Mater. **17**, 3580-3589 (2007).

-
- [75] F. H. Case: *The Preparation of Hydrazidines and Triazines Related to Substituted 2-Cyanopyridines*. *J. Org. Chem.* **30**, 931-933 (1965).
- [76] F. H. Case: *The Preparation of 1,2,4-Triazines and 1,2,4-Triazolines from Substituted Carboxamide Hydrazones*. *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 1001-1005 (1970).
- [77] D. Milstein, J. K. Stille: *A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium*. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3636-3638 (1978).
- [78] J. Malm, P. Björk, S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt: *Palladium-Catalyzed Coupling of Heteroaryl Alkylstannanes with Heteroaryl Halides in the Presence of Silver(I)oxide*. *Tetrahedron Letters* **33**, 2199-2202 (1992).
- [79] A. Suzuki, N. Miyaura: *Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 866-867 (1979).
- [80] S. Napier, S. M. Marcuccio, H. Tye, M. Whittaker: *Palladium-catalysed cross-coupling of 2-trimethylsilylpyridine with aryl halides*. *Tetrahedron Letters* **49** (44), 6314-6315 (2008).
- [81] K. L. Billingsley, S. L. Buchwald: *A General and Efficient Method for the Suzuki-Miyaura Coupling of 2-Pyridyl Nucleophiles*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (25), 4695-4698 (2008).
- [82] F. Mongin, A.-S. Rebstock, F. Trécourt, G. Quéguiner, F. Marsais: *Synthesis and Deprotonation of 2-(Halophenyl)pyridines and 1-(Halophenyl)isoquinolines*. *J. Org. Chem.* **69** (20), 6766-6771 (2004).
- [83] Y. You, C.-G. An, D.-S. Lee, J.-J. Kim, S. Y. Park: *Silicon-containing dendritic tris-cyclometalated Ir(III) complex and its electrophosphorescence in a polymer host*. *J. Mater. Chem.*, **16** (48), 4706-4713 (2006).
- [84] P. B. Hodgson, F. H. Salingue: *The preparation of a stable 2-pyridylboronate and its reactivity in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction*. *Tetrahedron Letters* **45** (4), 685-687 (2004).
- [85] T. Nokami, Y. Tomida, T. Kamei, K. Itami, J. Yoshida: *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of (2-Pyridyl)allyldimethylsilanes with Aryl Iodides*. *Org. Lett.* **8** (4), 729-731 (2006).
- [86] U. J. Weinaug: *Spektroskopische Untersuchungen an Funktionalisierten Ir(III)-Komplexen für Elektrolumineszenzanwendungen*. Diplomarbeit, TU Braunschweig (2004).
- [87] P. Stöbel, H. Vestweber, H. Heil, A. Parham, R. Fortte, E. Breuning: *Verfahren zur Herstellung ortho-metallierter Metallverbindungen*. PCT DE 102005057963 (2005).

-
- [88] P. Stößel, I. Bach, H. Spreitzer, H. Becker: *Rhodium- und Iridium-Komplexe*. PCT WO 2003084972 (2003).
- [89] T. Motoyama, Y. Agata, J. Kido: *Syntheses and Application of Novel Blue Phosphorescent Iridium Complexes to OLEDs*. J. Photopolym. Sci. Technol. **19** (5), 663-667 (2006).
- [90] S. Kappaun, S. Sax, S. Eder, K. C. Möller, K. Waich, F. Niedermair, R. Saf, K. Mereiter, J. Jacob, K. Müllen, E. J. W. List, C. Slugovc: *8-Quinolinolates as Ligands for Luminescent Cyclometalated Iridium Complexes*. Chem. Mater. **19** (6), 1209-1211 (2007).
- [91] H.-H. Johannes, W. Kowalsky, S. Ammermann, M. Kröner, U. J. Weinaug: *Triplet emitter having condensed five-membered rings*. PCT WO 2007/028417 A1, (2005).
- [92] R. Paramasivam, S. Muthusamy, V. T. Ramakrishnan: *Photochemical synthesis of naphthothiazoles*. Indian J. Chem. Sec. B **28B**, 597-598 (1989).
- [93] S. C. Roy, C. Guin, K. K. Rana, G. Maiti: *An efficient Chemo and regioselective oxidative nuclear bromination of activated aromatic compounds using lithium bromide and ceric ammonium nitrate*. Tetrahedron Lett. **42**, 6941-6942 (2001).
- [94] F. Radner: *Lower Nitrogen Oxide Species as Catalysts in a Convenient Procedure for the Iodination of Aromatic Compounds*. J. Org. Chem. **53**, 3548-3553 (1988).
- [95] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Shiri: *Direct and regioselective iodination and bromination of benzene, naphthalene and other activated aromatic compounds using iodine and bromine or their sodium salts in the presence of the $Fe(NO_3)_3 \cdot 1.5 N_2O_4$ /charcoal system*. Tetrahedron Lett. **44**, 8781-8785 (2003).
- [96] P. V. Vyas, A. K. Bhatt, G. Ramachandraiah, A. V. Bedekar: *Environmentally benign chlorination and bromination of aromatic amines, hydrocarbons and naphthols*. Tetrahedron Lett. **44**, 4085-4088 (2003).
- [97] H.-H. Johannes: *Cyanine: Direkte Funktionalisierung, Oligomerisierung, linear und nichtlinear optische Eigenschaften*. Dissertation, TU Braunschweig (2000).
- [98] Berechnung mit MOPAC, Cerius², Version 2.0 (1995).
- [99] H. L. Aalten, G. van Koten, D. M. Grove, T. Kuilman, O. G. Poekstra, L. A. Hulshof, R. A. Sheldon: *The copper catalysed reaction of sodium methoxide with aryl bromides. A mechanistic study leading to a facile synthesis of anisole derivatives*. Tetrahedron **45**, 5565-5578 (1989).
- [100] R. G. R. Bacon, S. C. Rennison: *Metal Ions and Complexes in Organic Reactions. Part IX. Copper(I)-catalysed Conversion of Aryl Halides into Alkyl Aryl Ethers*. J. Chem. Soc. (C), 312-315 (1969).
- [101] E. B. Knott: *Polycyclic thiazoles*. J. Chem. Soc. 455-460 (1945).

-
- [102] M. S. Newman, H. Boden: *N-Methylpyrrolidone as Solvent for Reaction of Aryl Halides with Cuprous Cyanide*. *J. Org. Chem.* **26**, 2525 (1961).
- [103] G. P. Ellis, T. M. Romney-Alexander: *Cyanation of Aromatic Halides*. *Chem. Rev.* **87**, 779-794 (1987).
- [104] E. A. Steck, A. R. Day: *Reactions of Phenanthraquinone and Retenequinone with Aldehydes and Ammonium Acetate in Acetic Acid Solution*. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 452-456 (1943).
- [105] F. C. Krebs, M. Jorgensen: *A New Versatile Receptor Platform*. *J. Org. Chem.* **66**, 6169-6173 (2001).
- [106] F. C. Krebs, H. Spanggaard: *An Exceptional Red Shift of Emission Maxima upon Fluorine Substitution*. *J. Org. Chem.* **67**, 7185-7192 (2002).
- [107] H. Brederick, R. Gompper, D. Hayer: *Imidazole aus α -Diketonen*. *Chem. Ber.* **92**, 338-343 (1959).
- [108] H. Brederick, R. Gompper, H. G. v. Schuh, G. Theilig: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II, 16. Synthesen mit Säure-amiden, insbesondere mit Formamid*. *Angew. Chem.* **71**, 753-774 (1959).
- [109] D. M. D. Fouchard, L. M. V. Tillekeratne, R. A. Hudson: *Synthesis of Imidazolo Analogues of the Oxidation-Reduction Cofactor Pyrroloquinoline Quinone (PQQ)*. *J. Org. Chem.* **69**, 2626-2629 (2004).
- [110] D. M. D. Fouchard, L. M. V. Tillekeratne, R. A. Hudson: *An Efficient One-Pot Synthesis of Aminobenzimidazoles*. *Synthesis*, 17-18 (2005).
- [111] Y. Ito, Y. Kusunaga, K. Tabata, H. Arai, J.-B. Meng, T. Matsuura: *Oxetane formation by addition of N-substituted imidazoles to benzophenone and poly(4-vinylbenzophenone)s*. *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (11), 1989-1998 (1993).
- [112] Yoshikatsu Ito, Teruo Matsuura: *Photochemical reaction of imidazoles with unsaturated nitriles. Chemistry of encounter complex and ion pair*. *J. Org. Chem.* **44** (1), 41-49 (1979).
- [113] W. Tian, S. Grivas: *A Useful Methodology for the Synthesis of 2-Methyl-4-nitrobenzimidazoles*. *Synthesis*, 1283-1286 (1992).
- [114] J. Akiike, Y. Yamamoto, H. Togo: *Efficient Conversion of Ketones to α -Tosyloxyketones with m-Chloroperbenzoic Acid and p-Toluenesulfonic Acid in the Presence of Catalytic Amount of IL-Supported PhI in [emim]OTs*. *Synlett* **14**, 2168-2172 (2007).
- [115] M. Ueno, H. Togo: *Environmentally Benign Preparation of Heteroaromatics from Ketones or Alcohols, with Macroporous Polystyrenesulfonic Acid and (Diacetoxy-iodo)benzene, Followed by Thioamide, Amidine, and 2-Aminopyridine*. *Synthesis* **16**, 2673-2677 (2004).

-
- [116] M. Narender, M. S. Reddy, R. Sridhar, Y.V.D. Nageswar, K. Rama Rao: *Aqueous phase synthesis of thiazoles and aminothiazoles in the presence of β -cyclodextrin*. *Tetrahedron Letters* **46** (35), 5953-5955 (2005).
- [117] T. M. Potewar, S. A. Ingale, K. V. Srinivasan: *Efficient synthesis of 2,4-disubstituted thiazoles using ionic liquid under ambient conditions: a practical approach towards the synthesis of Fanetizole*. *Tetrahedron* **63** (45), 11066-11069 (2007).
- [118] Die Verbindungen **67** – **69** wurden von Dr. K. KAHLE, BASF SE, und die Verbindung **70** von Dr. O. MOLT, BASF SE, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt (2006/2007).
- [119] persönliche Mitteilung Dr. K. KAHLE, BASF SE (2007).
- [120] persönliche Mitteilung Dr. O. MOLT, BASF SE (2007).
- [121] persönliche Mitteilung Dr. E. FUCHS, BASF SE (2007).
- [122] F. O. Garces, R. J. Watts: *^1H and ^{13}C NMR Assignments with Coordination-Induced Shift Calculations of Carbon σ -Bonded Ortho-Metalated Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes*. *Magn. Reson. Chem.* **31**, 529-536 (1993).
- [123] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995).
- [124] Die zweistufige Synthese nach COLOMBO wurde zuerst von Dr. S. AMMERMANN im Rahmen der gemeinsamen Projektarbeit durchgeführt. Die weitere Optimierung der Synthese sowie die Untersuchung der Einflüsse von Substituenten wurden wie beschrieben von mir entwickelt.
- [125] persönliche Mitteilung Dr. C. LENNARTZ, BASF SE (2007).
- [126] Die heteroleptischen Heterofünfring-Komplexe **87**, **90** und **92** wurden im Rahmen der gemeinsamen Projektarbeit auch von Dr. S. AMMERMANN synthetisiert.
- [127] J. Breu, P. Stössel, S. Schrader, A. Starukhin, W. J. Finkenzeller, H. Yersin: *Crystal Structure of $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ and Emission Properties under Ambient Conditions and at High Pressure*. *Chem. Mater.* **17** (7), 1745-1752 (2005).
- [128] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno: *Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode*. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (42), 12971–12979 (2003).
- [129] Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge (2001).
- [130] B. J. Coe, S. J. Glenwright: *Trans-effects in octahedral transition metal complexes*. *Coord. Chem. Rev.* **203** (1), 5-80 (2000).

-
- [131] F. A. Carey, R. J. Sundberg: *Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995).
- [132] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds: *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker Inc., New York (1998).
- [133] M. C. DeRosa, D. J. Hodgson, G. D. Enright, B. Dawson, C. E. B. Evans, R. J. Crutchley: *Iridium Luminophore Complexes for Unimolecular Oxygen Sensors*. J. Am. Chem. Soc. **126** (24), 7619-7626 (2004).
- [134] P. J. Spellane, R. J. Watts, C. J. Curtis: *Analysis of the proton and carbon-13 NMR spectra of $[Ir(Hbpy-C3,N')(bpy-N,N')_2]^{3+}$: evidence for a carbon-bonded structure*. Inorg. Chem. **22** (26), 4060-4062 (1983).
- [135] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski: *Chemie der Heterocyclen: Theoretische Grundlagen, Darstellungsmethoden, Reaktionen*. Springer-Verlag, Berlin (1968).
- [136] O. Molt, K. Kahle: *Verfahren zur Isomerisierung cyclometallierter, Carbenliganden enthaltender Übergangsmetallkomplexe*. PCT DE 102005027548 (2005)
- [137] B. Speiser: *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. Chem. Unserer Zeit **15** (2), 62-67 (1981).
- [138] B. Speiser: *Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie*. Chem. Unserer Zeit **15** (1), 21-26 (1981).
- [139] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson: *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors*. Org. Electron. **6** (1), 11-20 (2005).
- [140] W. Tang, L. Ke, Z.-K. Chen: *Incorporating Perylene Moiety into Poly(phenothiazine-co-bithiophene) Backbone for Higher Charge Transport*. J. Phys. Chem. B **112** (12), 3590-3596 (2008).
- [141] K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. A. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen B. M. W. Langeveld: *Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules*. J. Am. Chem. Soc. **126** (19), 6035-6042 (2004).
- [142] J. Pommerene, H. Vestweber, W. Gun, R. E. Muhrt, H. Bassler, M. Porsch, J. Daub: *Efficient Two Layer LEDs on a Polymer Blend Basis*. Adv Mater **7** (6), 551-554 (1995).
- [143] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson: *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*. Org. Electron. **10** (3), 515-520 (2009).

-
- [144] D. T. Sawyer, J. L. Roberts: *Experimental electrochemistry for chemists*. Wiley, New York (1974).
- [145] P. J. Hay: *Theoretical Studies of the Ground and Excited Electronic States in Cyclometalated Phenylpyridine Ir(III) Complexes Using Density Functional Theory*. J. Phys. Chem. A **106** (8), 1634-1641 (2002).
- [146] X. Liu, J. Feng, A. Ren, L. Yang, B. Yang, Y. Ma: *Theoretical studies of electronic structures, absorption and emission spectra in cyclometalated phenylpyridine Ir(III) complex and its derivatives using density functional theory*. Opt. Mater. **29** (2-3), 231-238 (2006).
- [147] R. W. Kunz: *Molecular Modellung für Anwender*. B. G. Teubner, Stuttgart (1991).
- [148] Die vorgestellten quantenchemischen Berechnungen wurden dankenswerterweise von Dr. C. LENNARTZ, BASF SE durchgeführt.
- [149] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr: *Density Functional Theory of Electronic Structure*. J. Phys. Chem. **100** (31), 12974-12980 (1996).
- [150] W. Kohn: *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*. Rev. Mod. Phys. **71** (5), 1253 - 1266 (1999).
- [151] P. Hohenberg, W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. **136** (3B), B864 - B871 (1964).
- [152] W. Kohn, L. J. Sham: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. **140** (4A), A1133-A1138 (1965).
- [153] K. Nozaki: *Theoretical Studies on Photophysical Properties and Mechanism of Phosphorescence in [fac-Ir(2-phenylpyridine)₃]*. J. Chin. Chem. Soc. **53** (1), 101-112 (2006).
- [154] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Cölmel: *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole*. Chem. Phys. Lett. **162** (3), 165-169 (1989).
- [155] J. P. Perdew: *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B **33** (12), 8822-8824 (1986).
- [156] A. D. Becke: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A **38** (6), 3098-3100 (1988).
- [157] A. Klamt, G. Schüürmann: *COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 799-805 (1993).

-
- [158] R. H. Hertwig, W. Koch: *On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?* Chem. Phys. Lett. 268 (5-6), 345-351 (1997).
- [159] A. Klamt: *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena.* J. Phys. Chem. **99** (7), 2224-2235 (1995).
- [160] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz: *Refinement and Parametrization of COSMO-RS.* J. Phys. Chem. A **102** (26), 5074-5085 (1998).
- [161] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest: *White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting.* Adv. Mater. **16** (18), 1585-1595 (2004).
- [162] Alle Messungen in PMMA-Matrix (Absorptions- und Emissionsmessungen sowie Bestimmung von Quantenausbeute Φ_{PL} und Abklingzeiten τ) wurden von Dr. G. WAGENBLAST bei der BASF SE durchgeführt.
- [163] D. R. Lide: *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data.* 82. Auflage, CRC Press (2001).
- [164] W. J. Finkenzeller, T. Hofbeck, M. E. Thompson, H. Yersin: *Triplet State Properties of the OLED Emitter Ir(btpp)₂(acac): Characterization by Site-Selective Spectroscopy and Application of High Magnetic Fields.* Inorg. Chem. **46** (12), 5076-5083 (2007).
- [165] M. G. Colombo, A. Hauser, H. U. Güdel: *Evidence for Strong Mixing between the LC and MLCT Excited States in Bis(2-phenylpyridinato-C²,N') (2,2'-bipyridine)iridium(III).* Inorg. Chem. **32** (14), 3088-3092 (1993).
- [166] K. Goushi, Y. Kawamura, H. Sasabe, C. Adachi: *Unusual Phosphorescence Characteristics of Ir(ppy)₃ in a Solid Matrix at Low Temperatures.* Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L937-L939 (2004).
- [167] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft: *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters.* Chem. Rev. **91** (2), 165-195 (1991).
- [168] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium.* Top. Curr. Chem. **281**, 143-203 (2007).
- [169] R. Ragni, E. A. Plummer, K. Brunner, J. W. Hofstraat, F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, L. De Cola: *Blue emitting iridium complexes: synthesis, photophysics and phosphorescent devices.* J. Mater. Chem. **16**, 1161-1170 (2006).
- [170] W. Holzer, A. Penzkofer, T. Tsuboi: *Absorption and emission spectroscopic characterization of Ir(ppy)₃.* Chem. Phys. **308** (1-2), 93-102 (2005).

-
- [171] Y. You, J. Seo, S. H. Kim, K. S. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, S. Y. Park: *Highly Phosphorescent Iridium Complexes with Chromophoric 2-(2-Hydroxyphenyl)oxazole-Based Ancillary Ligands: Interligand Energy-Harvesting Phosphorescence*. Inorg. Chem. **47** (5), 1476-1487 (2008).
- [172] E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Fröhlich, L. De Cola, A. van Dijken, M. Büchel, H. Börner: *Blue-Emitting Iridium Complexes with Substituted 1,2,4-Triazole Ligands: Synthesis, Photophysics, and Devices*. Inorg. Chem. **46** (26), 11082-11093 (2007).
- [173] persönliche Mitteilung, Dr. O. MOLT, BASF SE (2009).
- [174] W. J. Finkenzeller, P. Stössel, M. Kulikova, H. Yersin: *Emission properties of Ir(ppy)₃ and Ir(ppy)₂(CO)(Cl): compounds with different transition types*. Proc. SPIE **5214**, 356-367 (2004).
- [175] Die Tieftemperaturuntersuchungen an **72** wurden dankenswerterweise von S. HANEDER, LMU München, durchgeführt.
- [176] J. Schmidt, H. Wiedenhofer, A. von Zelewsky, H. Yersin: *Time-resolved vibrational structures of the triplet sublevel emission of Pd(2-thpy)₂*. J. Phys. Chem. **99** (1), 226–229 (1995).
- [177] S. Takizawa, J. Nishida, T. Tsuzuki, S. Tokito, Y. Yamashita: *Phosphorescent Iridium Complexes Based on 2-Phenylimidazo[1,2-a]pyridine Ligands: Tuning of Emission Color toward the Blue Region and Application to Polymer Light-Emitting Devices*. Inorg. Chem. **46** (10), 4308-4319 (2007).
- [178] J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson: *Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes*. Inorg. Chem. **41** (12), 3055-3066 (2002).
- [179] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel: *Highly Phosphorescence Iridium Complexes and Their Application in Organic Light-Emitting Devices*. J. Am. Chem. Soc. **125** (29), 8790-8797 (2003).
- [180] Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise von H. GARGOURI durchgeführt.
- [181] Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise von M. HOPING durchgeführt.
- [182] A. Böhler: *Organische Elektrolumineszenz-Displays*. Dissertation, TU Braunschweig (1998).
- [183] G. Sauter, A. Sperling: *Grundlagen der Photometrie und Colorimetrie*. Vortrag im Rahmen des "Haus der Technik", TU Braunschweig, 23./24. November 2004.

-
- [184] C. Adachi, M. Baldo, M. Thompson, S. Forrest: *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device*. J. Appl. Phys. **90** (10) 5048-5051 (2001).
- [185] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, A. B. Chwang: *Operational stability of electrophosphorescent devices containing p and n doped transport layers*. Appl. Phys. Lett. **83** (19), 3858-3860 (2003).
- [186] S. Igawa, S. Okada, T. Takiguchi, M. Furugori: *Phenanthroline compound and light-emitting device*. PCT US 2006/0115676 (2005).
- [187] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest: *White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting*. Adv. Mater. **16** (18), 1585-1595 (2004).
- [188] <http://www.itwissen.info/definition/lexikon/color-rendering-index-CRI-CRI-Wert.html>, gefunden 09.05.2009.
- [189] A. Kammoun: *Organische Leuchtdioden aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen für großflächige OLED-Anzeigen*. Dissertation, TU Braunschweig (2008).
- [190] **115** wurde für Untersuchungen im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes OPAL (EMMI-DORO) zur Verfügung gestellt.
- [191] G. M. Sheldrick: *A short history of SHELX*. Acta Cryst. **A64**, 112-122 (2008).
- [192] Programm Mercury, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge (2001).
- [193] K. Junji, S. Kazushi, O. Takahito: *Cyanophenylpyridine Iridium Complex, Luminescent Material comprising the same and organic EL device containing the same*. PCT JP 2006241046 (2005).
- [194] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, K. Raymond: *Organic light emitting materials and devices*. PCT WO 2004016711.
- [195] T.-H. Kwon, H. S. Cho, M. K. Kim, J.-W. Kim, J.-J. Kim, K. H. Lee, S. J. Park, I.-S. Shin, H. Kim, D. M. Shin, Y. K. Chung, J.-I. Hong: *Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes through Modification of Phenylpyrazole Derivatives and Ancillary Ligand Based on ab Initio Calculations*. Organometallics **24** (7), 1578-1585 (2005).

