

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2018 (15.11.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/206595 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 1/08 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/061905

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. Mai 2018 (08.05.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 207 804.9
09. Mai 2017 (09.05.2017) DE

(71) Anmelder: UNIVERSITÄT BREMEN [DE/DE]; Bibliothekstraße 1, 28359 Bremen (DE).

(72) Erfinder: BECKMANN, Jens; Schönhausenstraße 62, 28203 Bremen (DE). VOGT, Matthias; Diepenau 13, 28193 Bremen (DE). OLARU, Marian; Langemarckstraße 295, 28199 Bremen (DE).

(74) Anwalt: MAIKOWSKI & NINNEMANN PATENTANWÄLTE PARTNERSCHAFT MBB; 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

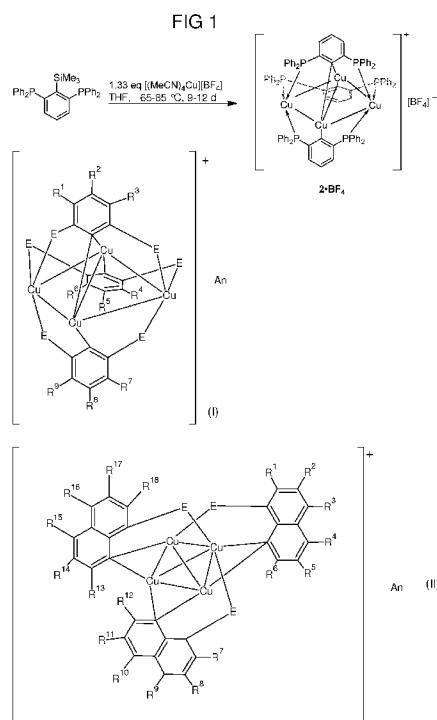
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CUPRATE COMPOUNDS, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND POSSIBLE USES

(54) Bezeichnung: CUPRATVERBINDUNGEN SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN



(57) Abstract: The invention relates to novel cuprate compounds which are suitable as luminous substances in an organic light emitting diode (OLED). The invention further relates to methods for producing said novel cuprate compounds, and to organic light emitting diodes containing said cuprate compounds.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Cupratverbindungen, die als Leuchtmittel in einer organischen Leuchtdiode (OLED) geeignet sind. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung dieser neuartigen Cupratverbindungen sowie organische Leuchtdioden mit derartigen Cupratverbindungen.

WO 2018/206595 A1

**Cupratverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung und
Anwendungsmöglichkeiten**

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, die Verwendung einer solchen Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des
10 Anspruchs 9, eine organische Leuchtdiode gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 10 sowie zwei Verfahren zur Herstellung einer solchen Cupratverbindung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 11 und 12.

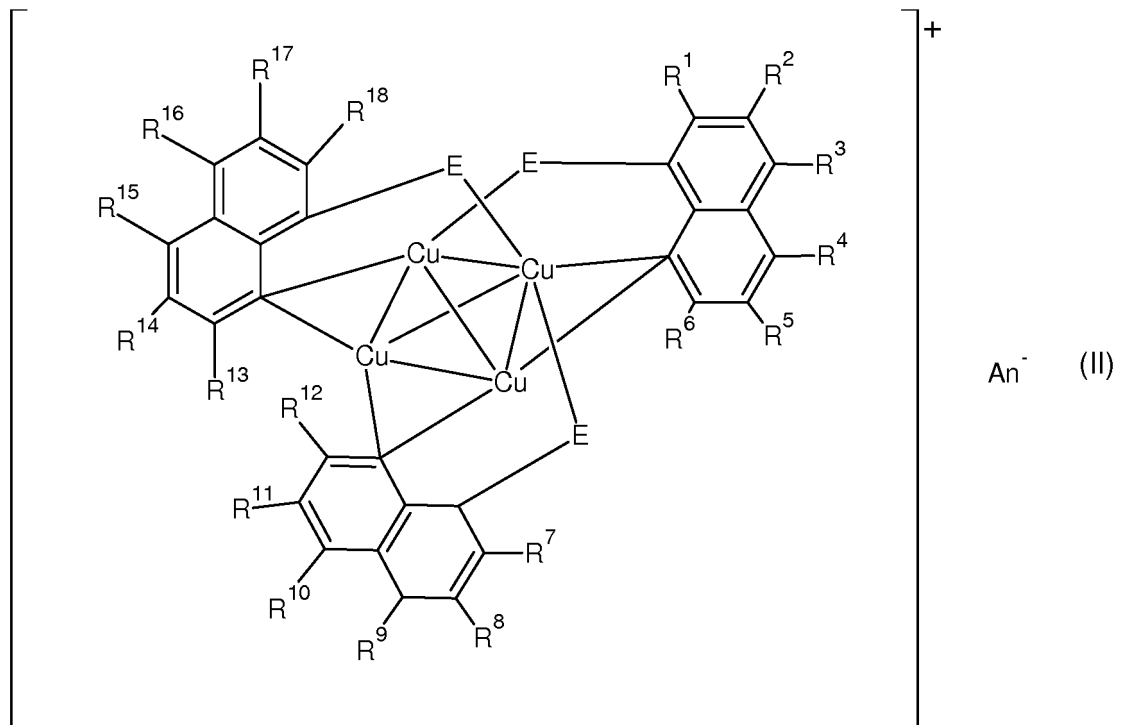
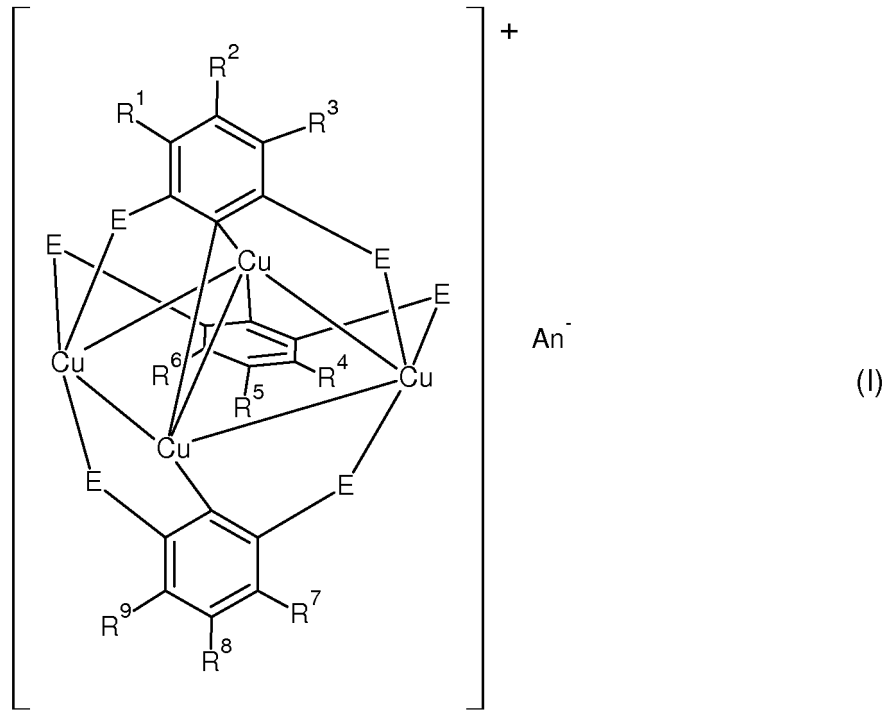
Organische Leuchtdioden (OLEDs) werden als kostengünstige und effiziente Technologie für
15 flexible Displays oder innovative Flächenbeleuchtung diskutiert. Eine signifikante Problemstellung ist es dabei, Materialien zu verwenden, die frei von seltenen, und somit teuren, Edelmetallen sind. Neue optoelektronische Substanzen müssen dabei eine hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser aufweisen, da diese im Herstellungsprozess (insbesondere während der Beschichtung und des Druckens) der Dioden nicht zu vermeiden
20 sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neuartige Verbindungen anzugeben, die zur Verwendung in einer organischen Leuchtdiode geeignet sind.

25 Diese Aufgabe wird mit einer Cupratverbindung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Eine solche Cupratverbindung entspricht einer der nachstehenden Formeln (I) oder (II):

2



5

Dabei haben die in diesen Formeln angegebenen Reste folgende Bedeutungen:

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$

bedeutet H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

X bedeutet F, Cl, Br, I, NO₂, N(R¹R²),

wobei R¹, R² unabhängig von anderen Resten R¹, R² im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

E ist unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR₂, PR₂ oder OR, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und

An⁻ ist ein beliebiges Anion.

Einige Kohlenstoffatome in den dargestellten Cupratverbindungen weisen eine höhere Koordinationszahl als die für kohlenstofftypische Koordinationszahl 4 auf. Dies ist bei Cupraten jedoch üblich und im Stand der Technik bereits hinlänglich beschrieben.

Ein Beispiel für ein substituiertes C₁-Alkyl ist eine Methoxygruppe oder eine Methylolgruppe.

Eine derartige Cupratverbindung erfüllt die folgenden grundsätzlichen Anforderungen an ein OLED-Materialien: A) eine intensive Lumineszenz, B) eine leicht zugängliche Synthese aus günstigen Ausgangsstoffen, C) eine hohe Löslichkeit und D) eine sehr gute Stabilität, die eine industrielle Verarbeitung zulässt.

Die erfindungsgemäßen Cupratverbindungen zeigen eine besondere Effizienz in ihrer Lumineszenz und können aus relativ günstigen Ausgangsstoffen (Kupfersalze und einfache

organische Liganden) hergestellt werden. Die Cupratverbindungen weisen dabei eine sterische Abschirmung der Cu-Atome durch große organische Liganden/Reste auf.

5 So befinden sich die Kupferatome im Inneren der Moleküle, während die organischen Liganden die Kupferatome umgeben. Dies führt zu einer guten Stabilisierung der Kupferatome und zu einer hohen Komplexstabilität insgesamt. Die Cupratverbindungen sind insbesondere gegenüber einer Oxidation und einer Hydrolyse stabil. Ihre lumineszierenden Eigenschaften bleiben auch in Lösung erhalten. Damit eignen sich diese Cupratverbindungen als robuste und kostengünstige Materialien für OLEDs.

10

Gemeinsames Strukturmerkmal der Cupratverbindungen ist ein zentrales Cu₄-Cluster, wobei Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen (Cu-C-Bindungen) ausgebildet sind. Trotz unterschiedlicher möglicher Synthesewege lassen sich durch die vorliegende Erfindung Substanzen des Typs [R₃Cu₄]⁺ An⁻ herstellen.

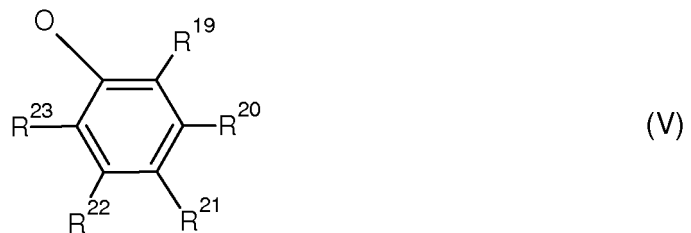
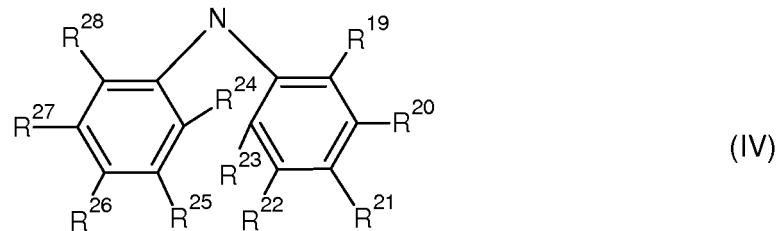
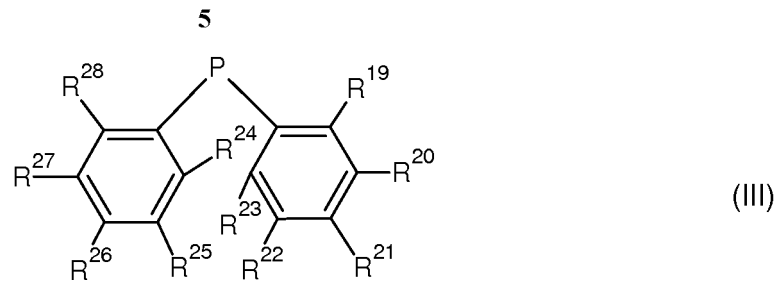
15

Die Cupratverbindungen sind kationisch und weisen eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln auf. Das Besondere der erfindungsgemäßen Cupratverbindungen ist darin zu sehen, dass das Strukturmotiv des Cuprats, also eine eigentlich labile und empfindliche Cu-C-Bindung, mittels einer sterischen Abschirmung der Cu-Atome durch große organische Liganden/Reste geschützt ist, sodass dieses Motiv als robustes Strukturmerkmal
20 überraschenderweise für photolumineszente Kupfercluster nutzbar wird.

Das Gegenanion ist für die Funktion der Cupratverbindungen unerheblich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Synthese der Cupratverbindungen bei Verwendung bestimmter
25 Gegenanion besonders einfach durchgeführt werden kann, da das Gegenanion die Löslichkeit der Cupratverbindungen beeinflusst.

Die konkrete Ausgestaltung der organischen Liganden, die das Kupfer-Cluster umgeben, spielt für die Funktionalität der Cupratverbindungen ebenso nur eine untergeordnete Rolle. Hier sind
30 insbesondere sterische und elektrostatische Beschränkungen bei der Auswahl möglicher Reste zu berücksichtigen, wie dies dem Fachmann allgemein geläufig ist.

In einer Variante ist der Rest E ein Rest der allgemeinen Formel (III), (IV) oder (V), wobei eine oder mehrere kovalente Bindungen zum Rest E über das in der Formel (III) dargestellte Phosphoratom, über das in der Formel (IV) dargestellte Stickstoffatom oder über das in der
35 Formel (V) dargestellte Sauerstoffatom ausgebildet sind,

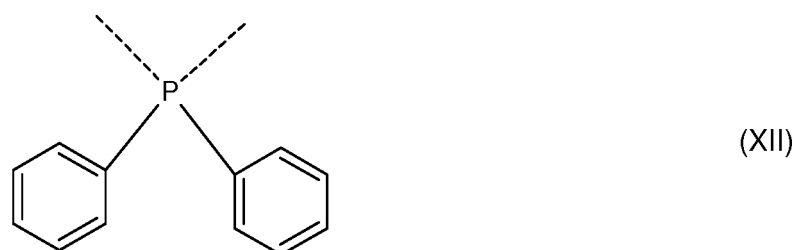


wobei

R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28}

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1 - C_{10} -Alkyl, das C_1 - C_{10} -Alkenyl und das C_6 - C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

In einer Variante entspricht der Rest E der allgemeinen Formel PR_2 (wie etwa $P(CH_3)_2$) oder der allgemeinen Formel (III), ist also ein Phosphanrest. Beispielsweise kann es sich um einen unsubstituierten organischen Phosphanrest handeln, der der allgemeinen Formel (XII) entspricht und der über die gestrichelt dargestellten Bindungen mit dem restlichen Molekül der allgemeinen Formel (I) oder (II) verbunden ist:



In einer Variante entspricht die Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I). In einer anderen Variante entspricht die Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II).

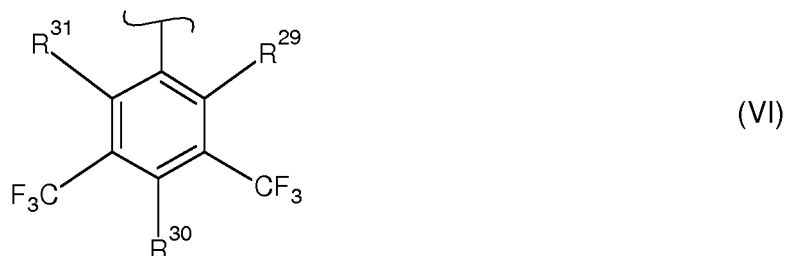
5 In einer Variante weisen in der Formel (I) die Reste R^1 , R^4 und R^7 eine erste gemeinsame Bedeutung, die Reste R^2 , R^5 und R^8 eine zweite gemeinsame Bedeutung sowie die Reste R^3 , R^6 und R^9 eine dritte Bedeutung auf. Dabei können die erste Bedeutung, die zweite Bedeutung und die dritte Bedeutung identisch, teilweise identisch oder aber unterschiedlich sein. „Teilweise identisch“ bedeutet dabei, dass zwei der drei Bedeutungen identisch sind, während
10 die dritte Bedeutung von den anderen beiden Bedeutungen abweicht. Beispielsweise ist es möglich, dass die erste Bedeutung und die dritte Bedeutung H ist, während die zweite Bedeutung ein substituiertes oder nichtsubstituiertes Alkyl gemäß den obigen Definitionen ist.

In einer Variante weisen in der Formel (II) die Reste R^1 , R^7 und R^{13} eine erste Bedeutung, die
15 Reste R^2 , R^8 und R^{14} eine zweite Bedeutung, die Reste R^3 , R^9 und R^{15} eine dritte Bedeutung, die Reste R^4 , R^{10} und R^{16} eine vierte Bedeutung, die Reste R^5 , R^{11} und R^{17} eine fünfte Bedeutung sowie die Reste R^6 , R^{12} und R^{18} eine sechste Bedeutung auf. Dabei können die erste Bedeutung, die zweite Bedeutung, die dritte Bedeutung, die vierte Bedeutung, die fünfte Bedeutung und die sechste Bedeutung identisch, teilweise identisch oder aber unterschiedlich
20 sein. „Teilweise identisch“ bedeutet dabei, dass mindestens zwei der drei Bedeutungen identisch sind, während die verbliebenen Bedeutungen von den anderen, untereinander identischen Bedeutungen abweicht. Dabei ist es auch möglich, dass Gruppen identischer Bedeutungen gebildet werden, beispielsweise also die erste und dritte Bedeutung identisch sind, die zweite und vierte Bedeutung identisch sind und die fünfte und sechste Bedeutung
25 identisch sind. Es ist beispielsweise auch möglich, dass die erste Bedeutung, die dritte Bedeutung und die fünfte Bedeutung H ist, während die zweite Bedeutung, vierte Bedeutung und sechste Bedeutung ein substituiertes oder nichtsubstituiertes Alkyl gemäß den obigen Definitionen ist.

30 In einer weiteren Variante weisen alle in der Cupratverbindung vorhandenen Reste der Reste R^1 bis R^{28} dieselbe Bedeutung auf. Beispielsweise kann allen in der Cupratverbindung vorhandenen Resten der Reste R^1 bis R^{28} die Bedeutung H zu kommen. In diesem Fall liegen die organischen Gruppen in der Cupratverbindung unsubstituiert vor.

35 In einer Variante ist das Gegenanion An^- ein schwach-kordinierendes Anion.

In einer Variante ist das Gegenanion An^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $[BF_4]^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $O_3SCF_3^-$, $CB_{11}H_{12}^-$, $(B_{12}H_{12})^{2-}$, $[B(C_6F_5)]_4^-$, $[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)]_4^-$, $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ und $[BAr^F_4]^-$, wobei Ar^F ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:



5

wobei

R^{29} , R^{30} , R^{31}

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1 - C_{10} -Alkyl, das C_1 - C_{10} -Alkenyl und das C_6 - C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

10

$[BF_4]^-$ ist dabei als Gegenion besonders gut geeignet, da es für eine hohe Löslichkeit der Cupratverbindungen sorgt.

15

Wie bereits erläutert, eignen sich die Cupratverbindungen besonders gut zur Verwendung in einer organischen Leuchtdiode. In einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher die Verwendung dieser Cupratverbindungen als Leuchtmittel in einer organischen Leuchtdiode.

20

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einer organischen Leuchtdiode, die eine Cupratverbindung gemäß den vorherigen Erläuterungen aufweist. Dabei wird die Cupratverbindung als Leuchtmittel in der organischen Leuchtdiode eingesetzt.

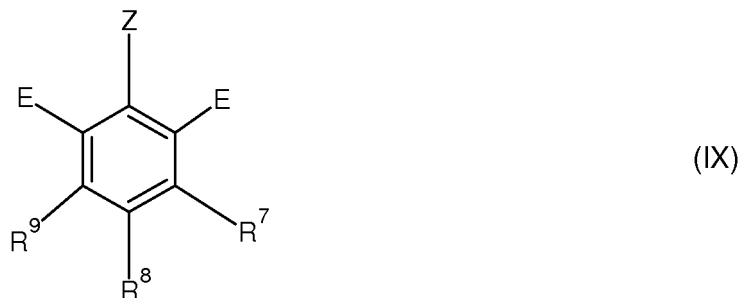
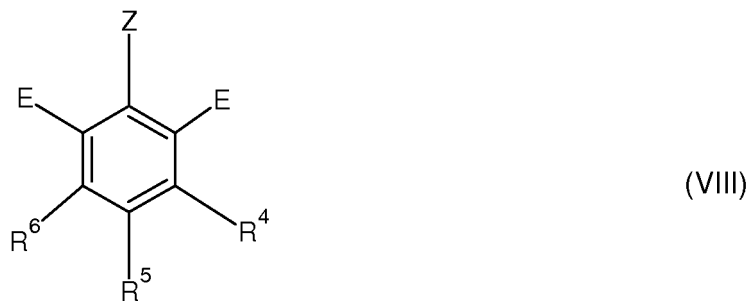
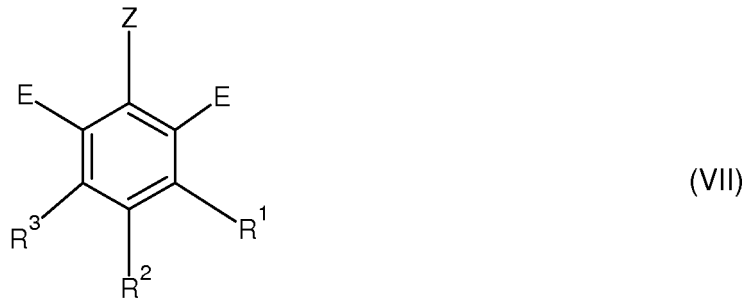
25

Die Cupratverbindungen lassen sich aus günstig bereitgestellten Warenrohstoffen in einer sehr einfachen Synthesereaktion herstellen. Die vorliegende Erfindung betrifft in einem Aspekt auch 2 unterschiedliche Herstellungsverfahren für derartige Cupratverbindung.

Gemäß einem ersten Herstellungsverfahren wird der folgende Schritt zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) durchgeführt:

30

Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (VII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (IX) mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}][\text{An}^-]$, wobei An^- ein beliebiges Anion ist:



5

wobei

10 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl bedeutet, wobei das $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, das $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkenyl und das $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

15

X F, Cl, Br, I, NO_2 , $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)$ bedeutet,

wobei R^1 , R^2 unabhängig von anderen Resten R^1 , R^2 im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1 - C_{10} -Alkyl, das C_1 - C_{10} -Alkenyl und das C_6 - C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

5

E unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR_2 , PR_2 oder OR ist, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1 - C_{10} -Alkyl, das C_1 - C_{10} -Alkenyl und das C_6 - C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

10

Z $Si(CH_3)_3$ oder $Sn((CH_2)_3CH_3)_3$ bedeutet.

15

Der Tributylzinnrest $Sn((CH_2)_3CH_3)_3$ kann auch verkürzt als $SnBu_3$ bezeichnet werden.

Die entsprechende Synthesereaktion kann als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Dabei wird die in den allgemeinen Formeln (VII), (VIII) und (IX) dargestellte Trimethylsilan-Gruppe durch das Carbanion des eingesetzten organischen Liganden abgespalten. Anschließend kommt es zu einer Selbstorganisation des Cu_4 -Clusters mit der in der allgemeinen Strukturformel (I) dargestellten sterischen Abschirmung der Cu-Atome durch große organische Liganden/Reste.

20

Die Reaktion kann beispielsweise in Tetrahydrofuran (THF) oder einem vergleichbaren organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 95 °C, insbesondere 55 bis 90 °C, insbesondere 60 bis 85 °C, insbesondere 65 bis 80 °C, insbesondere 70 bis 75 °C. Geeignete Reaktionsdauern liegen im Bereich von 1 bis 20 Tage, insbesondere 2 bis 19 Tage, insbesondere 3 bis 18 Tage, insbesondere 4 bis 17 Tage, insbesondere 5 bis 16 Tage, insbesondere 6 bis 15 Tage, insbesondere 7 bis 14 Tage, insbesondere 8 bis 13 Tage, insbesondere 9 bis 12 Tage, insbesondere 10 bis 11 Tage. Besonders geeignete Reaktionsbedingungen sind eine Umsetzungstemperatur von 65 °C bis 85 °C bei einer Reaktionsdauer von 9 bis 12 Tagen.

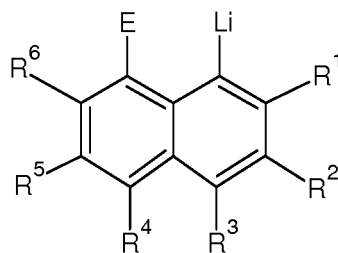
25

30

Gemäß einem zweiten Herstellungsverfahren werden die folgenden Schritte zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II) durchgeführt:

35

Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (X)

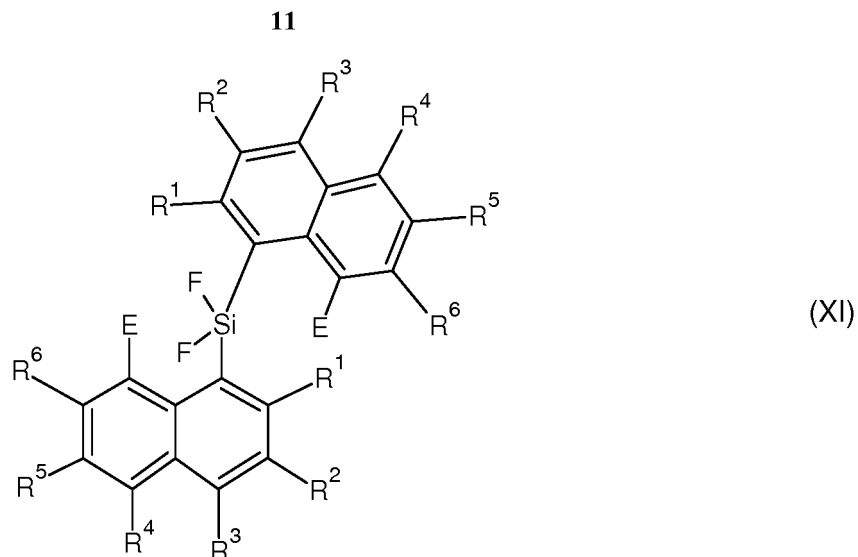


(X)

wobei

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$

- 5 H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6-C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1-C_{10} -Alkyl, das C_1-C_{10} -Alkenyl und das C_6-C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- 10 X F, Cl, Br, I, NO_2 , $N(R^1R^2)$ bedeutet, wobei R^1, R^2 unabhängig von anderen Resten R^1, R^2 im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6-C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1-C_{10} -Alkyl, das C_1-C_{10} -Alkenyl und das C_6-C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- 15 E unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR_2, PR_2 oder OR ist, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6-C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1-C_{10} -Alkyl, das C_1-C_{10} -Alkenyl und das C_6-C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- 20 mit $SiCl_4$ und ZnF_2 , um ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XI) zu erhalten:
- 25



und Umsetzen des Zwischenproduktes der allgemeinen Formel (XI) mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}][\text{An}^-]$, wobei An^- ein beliebiges Anion ist.

- 5 Alternativ ist es auch möglich, mit dem Zwischenprodukt als Ausgangsmaterial zu starten. Das heißt, der Schritt der Synthese des Zwischenproduktes mit der allgemeinen Formel (XI) muss nicht notwendigerweise Teil des beanspruchten Verfahrens sein.

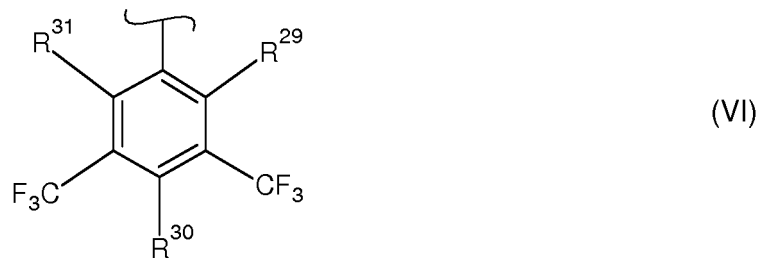
Die Umsetzung des Zwischenproduktes mit der allgemeinen Formel (römisch 11) zu der erfindungsgemäßen Cupratverbindung kann beispielsweise in die krummen Terrain als Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 0 °C bis 100 °C, insbesondere von 10 °C bis 90 °C, insbesondere von 20 °C bis 80 °C, insbesondere von 30 °C bis 70 °C, insbesondere von 40 °C bis 60 °C insbesondere von 50 °C bis 55 °C. Die Reaktion kann insbesondere in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 30 °C, beispielsweise bei Raumtemperatur von 25 °C durchgeführt werden.

Geeignete Reaktionsdauern liegen im Bereich von 1 bis 6 Tagen, insbesondere 2 bis 5 Tagen, insbesondere 3 bis 4 Tagen. Dabei ist eine Reaktionsdauer von 3 bis 4 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 30 °C besonders geeignet.

20 In einer Variante wird als Anion $[\text{BF}_4]^-$ eingesetzt. Es hat sich herausgestellt, dass die Cupratverbindungen mit diesem Anion eine besonders hohe Löslichkeit aufweisen und sich besonders leicht herstellen lassen.

25 In einer Variante wird das nach der Synthese in der Cupratverbindung vorhandene Gegenanion durch ein anderes Gegenanion ausgetauscht. Beispielsweise ist vorgesehen, das

zunächst erhaltene Produkt mit $[\text{Kat}^+][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ umzusetzen, wobei Ar^{F} ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:



wobei

5 $\text{R}^{29}, \text{R}^{30}, \text{R}^{31}$

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl bedeutet, wobei das $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, das $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkenyl und das $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und

10 Kat^+ ein beliebiges Kation bedeutet.

Als Kation besonders geeignet sind einwertige Alkalimetalle wie Natrium und Kalium, insbesondere Natrium.

15 Sämtliche Varianten der beschriebenen Cupratverbindungen sind in beliebiger Kombinationen auf die beschriebene Verwendung, die organische Leuchtdiode und die beiden Herstellungsverfahren übertragbar, und umgekehrt. Ferner sind die Varianten der Verfahren jeweils von einem auf das andere Verfahren in beliebiger Weise übertragbar.

20 Details der vorliegenden Erfindung werden anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 ein erstes Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I);

25

Figur 2 ein Reaktionsschema für einen Austausch des Gegenanions der Cupratverbindung aus der Figur 1;

Figur 3 ein Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II);

30

- Figur 4 ein Fluoreszenz-Emissionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der Figur 1 hergestellten Cupratverbindung;
- 5
Figur 5 ein UV-Absorptionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der Figur 1 hergestellten Cupratverbindung;
- Figur 6 ein Emissionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der Figur 1 hergestellten Cupratverbindung nach einer Anregung bei 375 nm;
- 10
Figur 7A eine graphische Darstellung der Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes der gemäß dem Reaktionsschema der Figur 2 hergestellten Cupratverbindung bei 300 K (26,85 °C);
- 15
Figur 7B eine graphische Darstellung der Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes der gemäß dem Reaktionsschema der Figur 2 hergestellten Cupratverbindung bei 77 K (-196,15 °C);
- Figur 8 ein erstes Reaktionsschema zur Darstellung eines zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) geeigneten Edukts;
- 20
Figur 9 ein ^1H -NMR-Spektrum des gemäß dem Reaktionsschema der Figur 8 hergestellten Edukts;
- Figur 10 ein ^{13}C -NMR-Spektrum des gemäß dem Reaktionsschema der Figur 8 hergestellten Edukts;
- 25
Figur 11 ein ^{31}P -NMR-Spektrum des gemäß dem Reaktionsschema der Figur 8 hergestellten Edukts;
- 30
Figur 12 ein zweites Reaktionsschema zur Darstellung eines zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) geeigneten Edukts und
- Figur 13 ein zweites Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I).

Die Figur 1 zeigt ein erstes Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I).

Synthese der Substanz 1

5

Zur Synthese des Edukts 1 wurde ein 250-ml-Dreihalsrundkolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Argoneinlass ausgestattet war, mit Lithium (2,15 g, 307 mmol) und wasserfreiem THF (120 ml) befüllt. Der Inhalt der Flasche wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Chlordiphenylphosphan (Ph_2PCI) (33,9 g, 153 mmol) langsam mittels
10 einer Spritze hinzugefügt. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von 0 bis 14 °C über 10 Stunden gerührt. Nach 50 Minuten schlug die Farbe der Mischung nach blutrot um. Zu der Ph_2PCI -Lösung wurde 2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ hinzugegeben (9,0 g, 48 mmol). Diese Verbindung ist beispielsweise in folgenden Publikationen beschrieben: T. D. Yarwood, A. J. Waring, P. Le. Coe, *J. Fluor. Chem.*, **1996**, *78*, 113–119; B. Bennetau, F.; Rajarison, J.; Dunoguès, P. Babin,
15 *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 10843–10854.

Anschließend erfolgte über die nächsten 48 Stunden bei einer Temperatur des umgebenden Ölbad von 90 bis 95 °C eine Reaktion unter Rückfluss. Alle flüchtigen Bestandteile wurden bei reduziertem Druck entfernt, und CH_3CN (150 ml) wurde zu dem halbfesten braunen
20 Rückstand hinzugefügt. Die erhaltene Suspension wurde in Luft über einen Glasfilter gefiltert. Der Feststoff wurde von der Fritte gesammelt und in Chloroform (ca. 150 ml) suspendiert. Die graue Suspension wurde mittels einer Kieselgur-Filterhilfe gefiltert, um Lithiumsalze zu entfernen.

25 Nachdem alle flüchtigen Bestandteile durch Rotationsverdampfung entfernt wurden, wurde der erhaltene graue Feststoff (16,3 g) durch eine Flash-Chromatographie mit Chloroform gereinigt, wobei Silicagel als stationäre Phase verwendet wurde. Es wurden 14,0 g (54 %) der Substanz 1 als weißer Feststoff erhalten. Die Substanz 1 ist schwach löslich in CH_3CN und Hexan (bei Raumtemperatur). Demgegenüber ist sie in halogenierten Lösungsmitteln (Dichlormethan,
30 Chloroform), aromatischen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol), THF und Diethylether löslich.

Schmelzpunkt: 128 bis 130 °C

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,36 - 7,28$ (m, 12H), $7,29 - 7,19$ (m, 8H), $7,12 - 7,09$ (m, 3H),
35 $0,57$ ppm (t, $J = 2,6$ Hz, 9H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155,47$ (t, $J = 41$ Hz), $145,23$ (dd, $J = 19; 13$ Hz), $138,98 - 138,67$ (m), $135,94$ (s), $133,60$ (d, $J = 20$ Hz), $128,70 - 128,34$ (multiple signals overlapped), $6,52$ ppm (t, $J = 14$ Hz);

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -6,43$ ppm (s);

5 ^{29}Si NMR (72 MHz, CDCl_3): $\delta = -2,99$ (t, $J = 8$ Hz).

Synthese von 2-BF₄

Unter inerten Bedingungen wurde eine Mischung der Verbindung 1 (6,22 g, 12 mmol) und
10 $[((\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu})[\text{BF}_4]]$ (5,03 g, 16 mmol) in THF (100 ml) über 12 Tage bei 65 bis 85 °C gerührt.
Der grüne Feststoff wurde gefiltert und anschließend mit wasserfreiem THF (2 x 50 ml) und
Toluol (1 x 60 ml) gewaschen. Der Feststoff wurde unter reduziertem Druck getrocknet. Das
Produkt 2-BF₄ (3,60 g, 54 % Rohausbeute) wurde als leuchtend grünes Pulver isoliert. Die
Verbindung 2-BF₄ ist schwach löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit
15 Ausnahme von CH₃CN und einigen halogenierten Lösungsmitteln (Dichlormethan,
Chloroform), in denen sie sich langsam zersetzt.

Schmelzpunkt: über 220 °C.

20 ^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,50 - 6,95$ (m, br, 45H), $6,76$ (t, $J = 8$ Hz, br, 12H), $6,54$ ppm
(s, br, 12H);

^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): $\delta 146,10$ (s, br), $136,31 - 134,89$ (m, br), $134,30 - 133,63$ (m, br),
 $133,17 - 132,48$ (m, br), $132,45 - 131,76$ (m), $130,92$ (s), $129,65$ (s, br), $129,56$ (s), $129,05$ (s,
br), $128,35$ (s, br);

25 ^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7,66$ ppm (s);

^{19}F NMR (188 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -154,62$ ppm (br).

Synthese von 2-BAr^F₄

30

Das Reaktionsschema dieser Synthese ist in der Figur 2 dargestellt.

Unter inerten Bedingungen wurde eine Mischung von 2-BF₄ (200 mg, 0,12 mmol) und NaBAr^F₄
(106 mg, 0,12 mmol) in Toluol (10 ml) bei Raumtemperatur gerührt. Dabei löste sich das 2-BF₄
35 schrittweise, wodurch die Lösung hellgrün wurde. Nach 15 Stunden wurde die Suspension
filtriert und das braune Präzipitat verworfen. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck
aus dem Filtrat entfernt. Das Produkt 2-BAr^F₄ (231 mg, 78 %) wurden als leuchtend grüner

Feststoff isoliert. Die Verbindung **2-BAr^F₄** ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme aliphatischer Lösungsmittel wie Pentan oder Hexan.

Schmelzpunkt: über 220 °C.

5

¹H NMR (200 MHz, THF-*d*8): δ = 7,81 (s, br, 8H), 7,58 (s, 4H), 7,50 – 7,00 (m, 45H), 6,79 (t, J = 8 Hz, 12H), 6,58 ppm (s, 12H);

¹³C NMR (50 MHz, THF-*d*8): δ = 166,38 – 159,33 (m), 146,77 (s, br), 135,11 (s), 136,17 (s, br), 134,68 – 134,33 (m, br), 133,46 (m, br), 130,14 (m, br), 129,63 (s, br), 129,37 (q, br),
10 129,07 (s), 125,02 (q, J = 272 Hz), 117,71 (quint, J = 4 Hz);

³¹P NMR (81 MHz, THF-*d*8): δ = 7,81 (s) ppm;

¹⁹F NMR (188 MHz, THF-*d*8): δ = –64,58 (s) ppm.

Die nähere Charakterisierung der beiden in diesen Reaktionen erhaltenen Produkte **2-BF₄** und
15 **2-BAr^F₄** ist mithilfe der Figuren 4 bis 7B dargestellt.

Synthese von [Cu₄(Ph₂PAcNaph)₃]BF₄

Zunächst wird jedoch ein weiteres Reaktionsschema erläutert, das in der Figur 3 dargestellt
20 ist. Zunächst wurde (Ph₂PAcNaph)₂SiF₂ (mittlere Formel im Reaktionsschema der Figur 2) (100 mg, 0,14 mmol) in 10 ml Dichlormethan gelöst. Sorgfältig zerkleinertes [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (116 mg, 0,37 mmol) wurde anschließend in kleinen Portionen zu der klaren gelben Lösung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde durch einen PTFE-Spritzenfilter (0,45 μ m Porosität) filtriert. Das
25 Filtrat wurde mit n-Hexan (10 ml) überschichtet. Nach langsamer Diffusion kristallisierte das Cu₄-Cluster [Cu₄(Ph₂PAcNaph)₃]BF₄ langsam in Form gelblicher Blöcke aus, die für eine nachfolgende Röntgenbeugungsanalyse geeignet waren. Die Ausbeute des kristallinen Materials betrug 40 %.

30 Die Figur 4 zeigt ein Fluoreszenz-Emissionsspektrum einer Lösung von **2-BF₄** in THF. Dabei erfolgte eine Anregung bei drei verschiedenen Wellenlängen. Das Emissionsmaximum lag bei 525 nm.

Die Figur 5 zeigt ein UV-Absorptionsspektrum von **2-BF₄** in THF, wobei drei Maxima bei 454
35 nm, 375 nm und 294 nm ermittelt wurden. Diese Wellenlängen wurden verwendet, um eine Anregung der Substanz zum Erhalt des in der Figur 4 gezeigten Fluoreszenz-Emissionsspektrums zu erreichen.

Die Figur 6 zeigt ein weiteres Emissionsspektrum von **2**-BF₄, und zwar in Form eines Feststoffs (Dreiecke) und in Lösung (Kreise) nach einer Anregung bei 375 nm. Dabei ist zu sehen, dass das Emissionsmaximum des Feststoffes leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist.

5

Um die Lebensdauer des angeregten Zustandes der Substanz **2**-BArF₄ zu ermitteln, wurde eine zeitabhängige Bestimmung des aufgrund der Photolumineszenz dieser Substanz emittierten Lichts durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Figuren 7A und 7B dargestellt. Es wurde jeweils der Feststoff untersucht, wobei die Figur 7A die Ergebnisse bei einer Temperatur von 300 K und die Figur 7B die Ergebnisse bei einer Temperatur von 77 K darstellt („a.u.“ steht für willkürliche Einheiten). Bei 300 K wurden eine Halbwertszeit und damit eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von 9,9 µs ermittelt, während die Halbwertszeit bei 77 K bei 100 µs lag.

10

Die Figur 8 zeigt ein erstes Reaktionsschema zur Darstellung eines zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) geeigneten Edukts. Die entsprechende Reaktion wird nachfolgend näher beschrieben.

15

10 mL *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) (2.5 M in *n*-Hexan, 25 mmol, 1 eq.) wurden langsam bei -80 °C zu 2,85 g 1,3-Difluorbenzol (25 mmol, 1 eq.) **1a** in 20 mL THF hinzuge tropft und für 45 Minuten gerührt. Es wurden 8.14 g *n*Bu₃SnCl (25 mmol, 6.78 mL, 1 eq.) tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 Minuten bei -80 °C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden ca. 70 mL Wasser und 50 mL Et₂O hinzugefügt und das Produkt wässrig aufgearbeitet. Die organische Phase wurde zwei weitere Male mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach der Trocknung über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt **2** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

20

25

Zur Darstellung des Lithiumdiphenylphosphids wurden 10.84 g Diphenylphosphinchlorid (48.92 mmol, 8.82 mL, 2.4 eq.) langsam zu 0.685 g Lithiumdraht (97.86 mmol, 4.8 eq.) in 60 mL trockenen THF bei -10 °C hinzuge tropft. Es wurde für 3 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 18 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Es erfolgte ein Farbwechsel nach tiefrot. Zu dieser Reaktionslösung wurden langsam 8.06 g Tributyl-2,6-difluorphenyl-stannan (20 mmol, 1 eq.) **2** hinzuge tropft. Es wurde mit Hilfe eines kalten Wasserbades gekühlt und für 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein schwarzer, öliges Rückstand erhalten, welcher anschließend mit ca. 300 mL trockenem und entgastem *n*-Hexan extrahiert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und der milchige, viskose Rückstand wurde

30

35

mehrmals unter starkem Rühren und mildem Erhitzen mit trockenem, entgastem Methanol und Acetonitril gewaschen. Als Produkt **5** wurde ein farbloser, klebriger Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 8.82 g (12 mmol, 60 %).

- 5 In den Figuren 9, 10 und 11 sind ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren des Produkts **5** gezeigt, wobei folgende NMR-Linien beobachtet werden konnten:

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 7.31 (m, 20 H), 7.14 (m, 3 H), 1.34 (m, 18 H), 0.84 (t, 9 H) ppm.

- 10 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): 163.96 (t), 147.12 (dd), 139.03 (d), 135.76 (s), 133.85 (d), 128.88 (d), 128.76 (s), 29.65 (s), 28.01 (s), 17.90 (t), 14.54 (s) ppm.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 91 MHz): -1.99 (s) ppm.

- 15 Die Figur 12 zeigt ein zweites Reaktionsschema zur Darstellung eines zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) geeigneten Edukts. Die entsprechende Reaktion wird nachfolgend näher beschrieben.

Zur Darstellung des Lithiumdiphenylphosphids wurden 8.86 g Diphenylphosphinchlorid
20 (40 mmol, 7.38 mL, 2 eq.) zu 0.56g Lithiumdraht (80 mmol, 4 eq.) in 35 mL trockenen THF bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ langsam hinzugegeben. Es wurde für 3 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 18 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Es erfolgte ein Farbwechsel nach tiefrot.

- 25 In einem separaten Kolben wurden 8 mL *n*-BuLi (20 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan, 1 eq.) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu 2.92 g 1,3-Dichlorobenzol (20 mmol, 2.27 mL, 1 eq.) **3** in 35 mL trockenem THF hinzugegeben. Es wurde für 1.5 Stunden gerührt.

Die Reaktionslösung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zur beschriebenen Lösung des
30 Lithiumdiphenylphosphids gegeben und bis zum Farbwechsel (dunkelbraun) gerührt. 6.51 g Tributylzinnchlorid (20 mmol, 5.43 mL, 1 eq.) wurden langsam bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Innerhalb von 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde ein schwarzes, viskoses Öl erhalten, welches mit trockenem und entgastem Methanol gewaschen wurde. Abschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit dem
35 Laufmittel *n*-Hexan gereinigt. Durch Auskristallisieren aus Methanol konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Ausbeute betrug 1.32 g (1.8 mmol, 9 %).

Das gemäß dem in Figur 8 bzw. Figur 12 abgebildeten Reaktionsschema hergestellte Produkt 5 diente nachfolgend als Edukt zur Darstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I). Das entsprechende Reaktionsschema ist in der Figur 13 gezeigt.

5

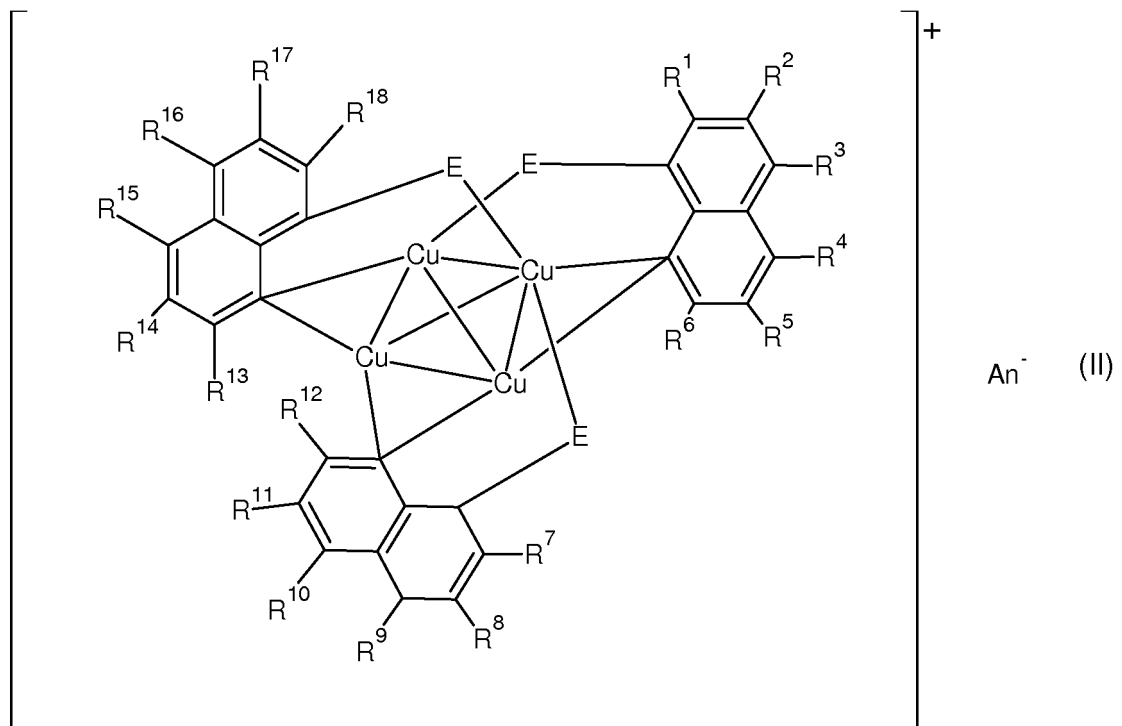
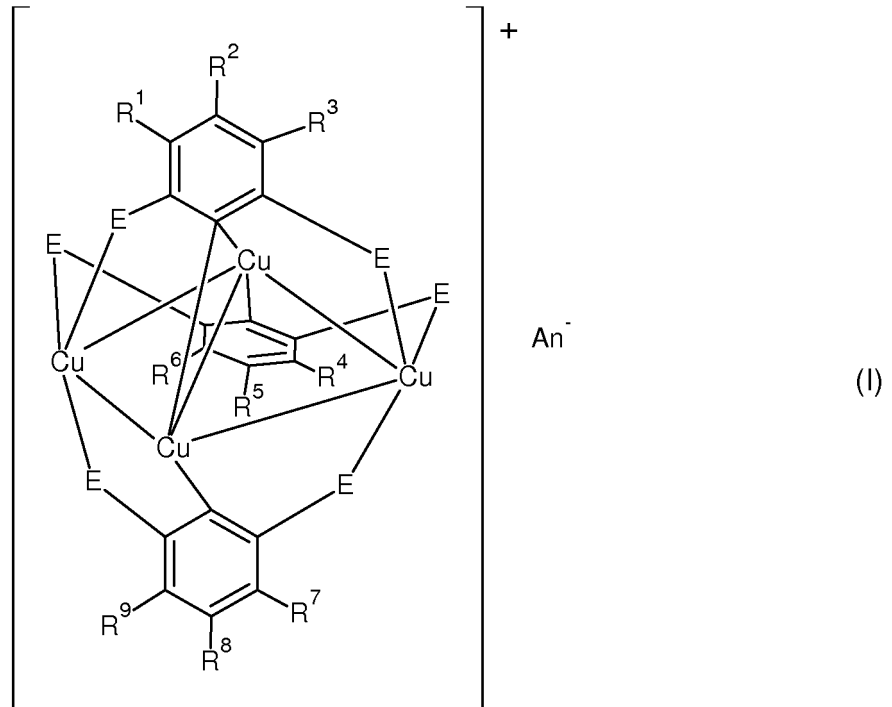
Es wurden 74 mg des (2-(Tributylstannyl)-1,3-phenyl)-bis(diphenylphosphins) (0.1 mmol, 1.5 eq.) **5** zu 42 mg des Tetraacetonitrilkupfer(II)-tetrafluoroborans (0.13 mmol, 2 eq.) **6** in 0.6 mL trockenem THF hinzugegeben und für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt **7** fiel als grüner Feststoff aus, welcher mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet

10

wurde. Die Ausbeute betrug 60 %.

Patentansprüche

1. Cupratverbindung gemäß einer der nachstehenden Formeln (I) oder (II)



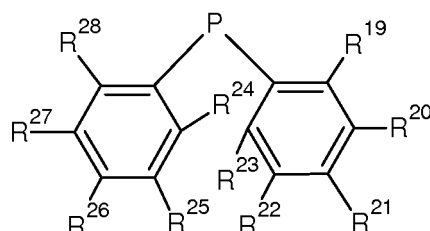
5

wobei

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸

- H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- 5 X F, Cl, Br, I, NO₂, N(R¹R²) bedeutet, wobei R¹, R² unabhängig von anderen Resten R¹, R² im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- 10 E unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR₂, PR₂ oder OR ist, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und
- 15 An⁻ ein beliebiges Anion ist.
- 20 2. Cupratverbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass E der allgemeinen Formel (III) entspricht, wobei eine oder mehrere kovalente Bindungen zum Rest E über das in der Formel (III) dargestellte Phosphoratom ausgebildet sind:

25



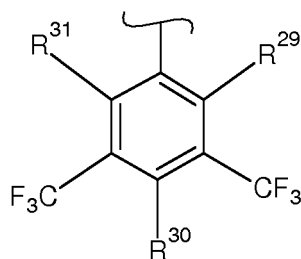
wobei

R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸

- H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch
- 30

ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

3. Cupratverbindung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie der
5 allgemeinen Formel (I) entspricht.
4. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Formel (I) die Reste R^1 , R^4 und R^7 eine erste Bedeutung, die Reste R^2 , R^5 und R^8 eine zweite Bedeutung sowie die Reste R^3 , R^6 und R^9 eine dritte
10 Bedeutung aufweisen.
5. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Formel (II) die Reste R^1 , R^7 und R^{13} eine erste Bedeutung, die Reste R^2 , R^8 und R^{14} eine zweite Bedeutung, die Reste R^3 , R^9 und R^{15} eine dritte
15 Bedeutung, die Reste R^4 , R^{10} und R^{16} eine vierte Bedeutung, die Reste R^5 , R^{11} und R^{17} eine fünfte Bedeutung sowie die Reste R^6 , R^{12} und R^{18} eine sechste Bedeutung aufweisen.
6. Cupratverbindung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den Formeln (I) und (III) alle Reste R^1 bis R^9 und R^{19} bis R^{28} dieselbe Bedeutung aufweisen oder dass in
20 den Formeln (II) und (III) alle Reste R^1 bis R^{28} dieselbe Bedeutung aufweisen.
7. Cupratverbindung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass alle Reste H bedeuten.
- 25 8. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass An^- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $[BF_4]^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $O_3SCF_3^-$, $CB_{11}H_{12}^-$, $(B_{12}H_{12})^{2-}$, $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$, $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$ und $[BAr^F_4]^-$, wobei Ar^F ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:



(VI)

- 30 wobei
 R^{29} , R^{30} , R^{31}

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

5

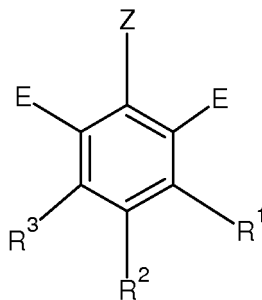
9. Verwendung einer Cupratverbindung nach einem der vorherigen Ansprüche als Leuchtmittel in einer organischen Leuchtdiode.

10. Organische Leuchtdiode, gekennzeichnet durch eine Cupratverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

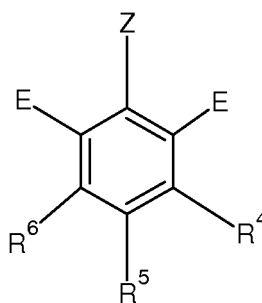
11. Verfahren zur Herstellung einer Cupratverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

15

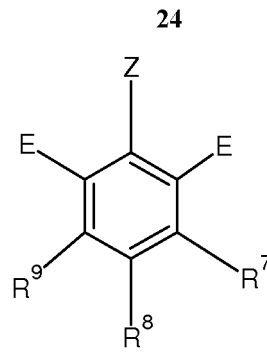
Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (VII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (IX)



(VII)



(VIII)



wobei

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$

5 H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6-C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1-C_{10} -Alkyl, das C_1-C_{10} -Alkenyl und das C_6-C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

X F, Cl, Br, I, NO_2 , $N(R^1R^2)$ bedeutet,

10 wobei R^1, R^2 unabhängig von anderen Resten R^1, R^2 im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6-C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1-C_{10} -Alkyl, das C_1-C_{10} -Alkenyl und das C_6-C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

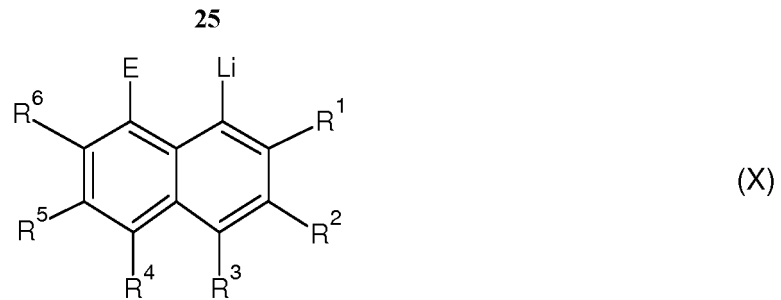
15 E unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR_2, PR_2 oder OR , wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1-C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6-C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1-C_{10} -Alkyl, das C_1-C_{10} -Alkenyl und das C_6-C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

Z $Si(CH_3)_3$ oder $Sn((CH_2)_3CH_3)_3$ bedeutet, mit $[(CH_3CN)_4Cu][An^-]$, wobei An^- ein beliebiges Anion ist.

25

12. Verfahren zur Herstellung einer Cupratverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (X)



wobei

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶

5

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

X F, Cl, Br, I, NO₂, N(R¹R²) bedeutet,

10

wobei R¹, R² unabhängig von anderen Resten R¹, R² im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

15

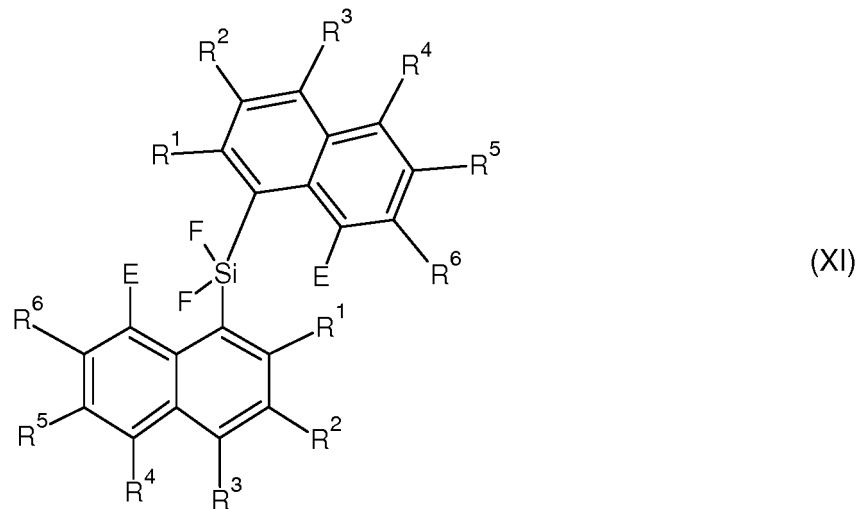
E unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR₂, PR₂ oder OR, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

20

mit SiCl₄ und ZnF₂, um ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XI) zu erhalten

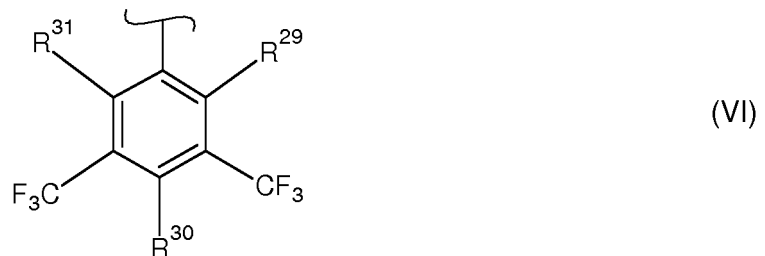
25

26



und Umsetzen des Zwischenproduktes der allgemeinen Formel (XI) mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}][\text{An}^-]$, wobei An^- ein beliebiges Anion ist.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass An^- $[\text{BF}_4]^-$ bedeutet.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das erhaltene Produkt mit $[\text{Kat}^+][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ umgesetzt wird, wobei Ar^{F} ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:



10

wobei

R^{29} , R^{30} , R^{31}

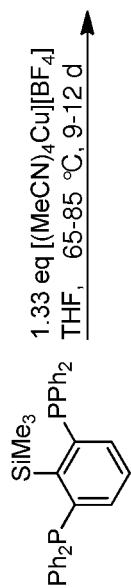
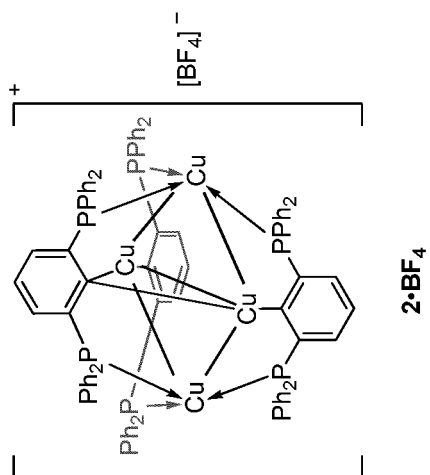
H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1 - C_{10} -Alkyl, das C_1 - C_{10} -Alkenyl und das C_6 - C_{20} -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und

15

Kat^+ ein beliebiges Kation bedeutet.

20

FIG 1



1

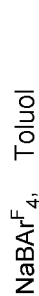
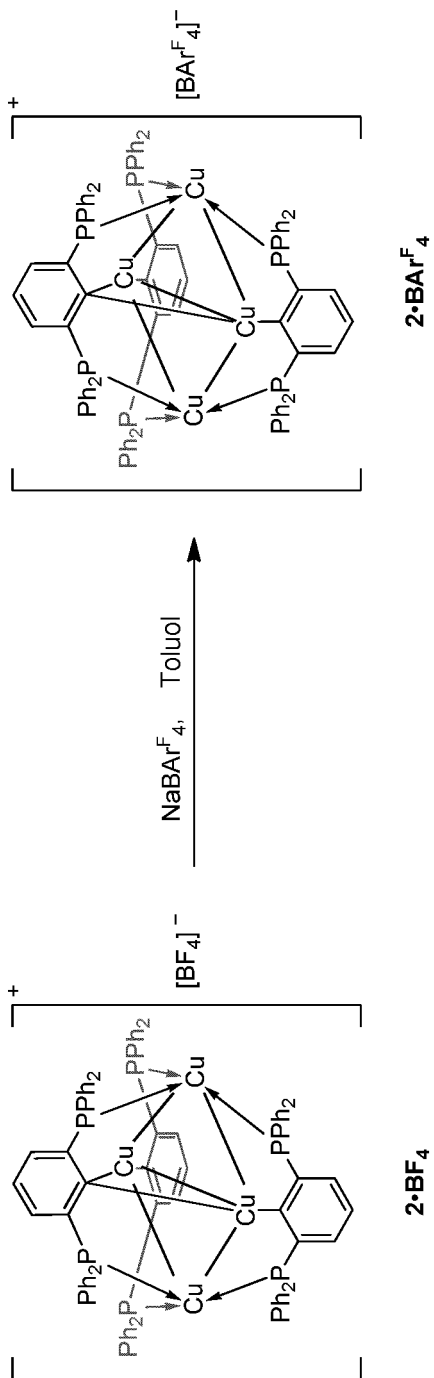
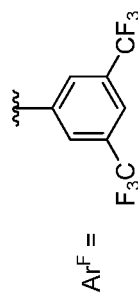


FIG 2



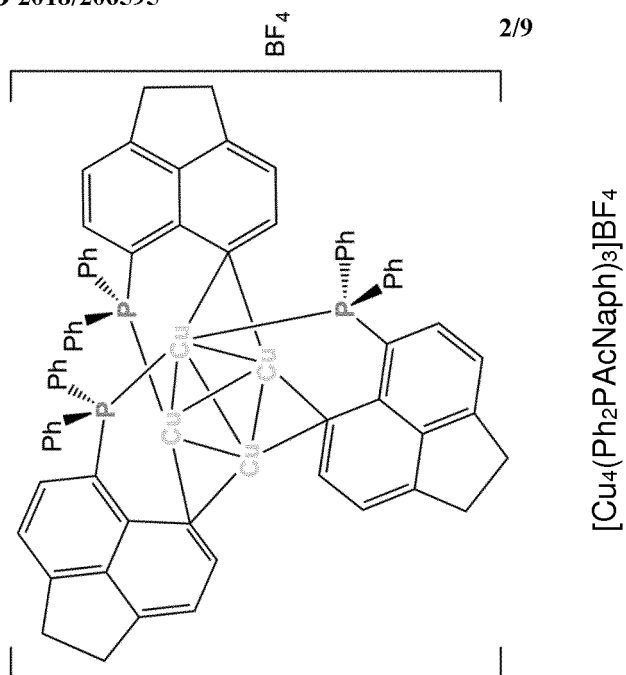


FIG 3

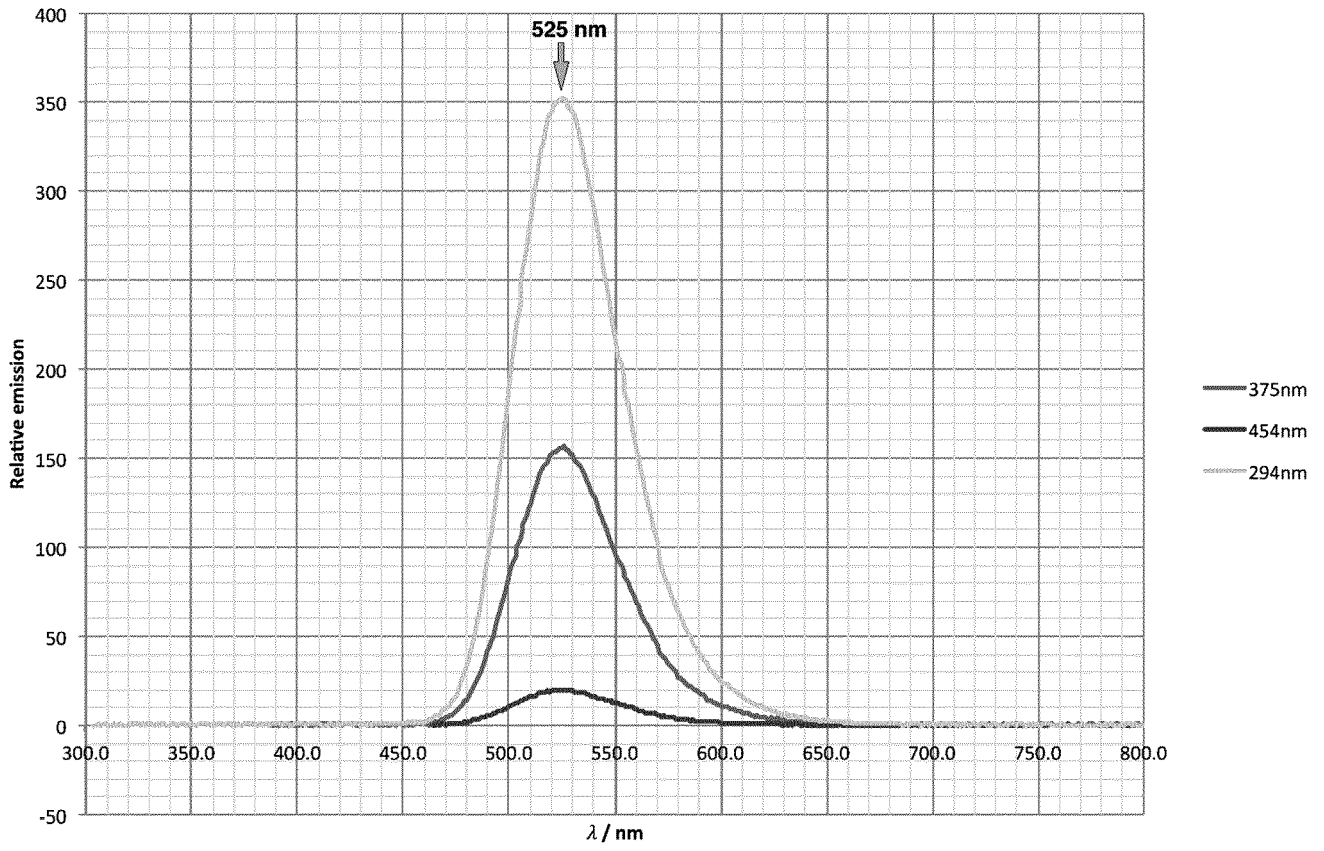


FIG 4

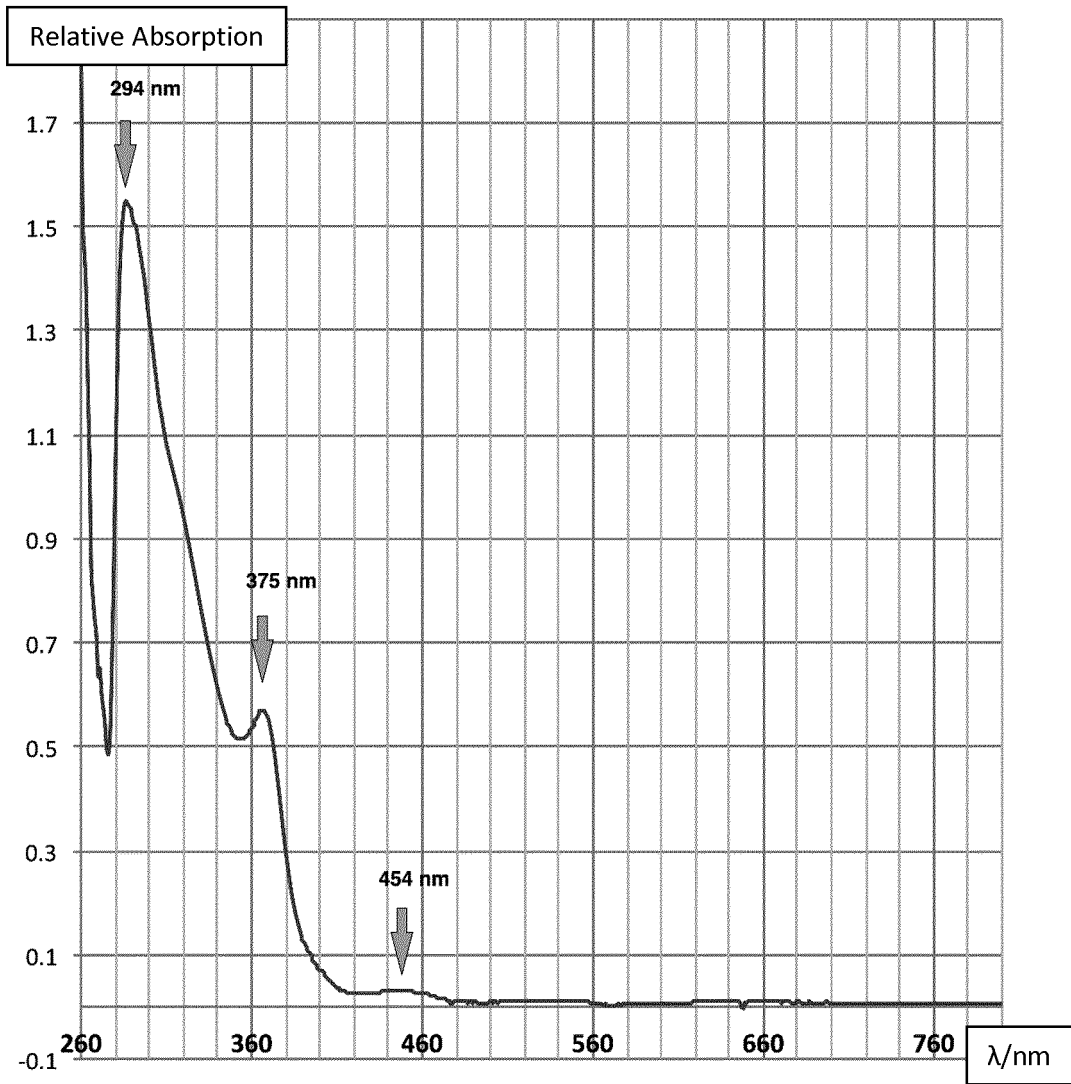


FIG 5

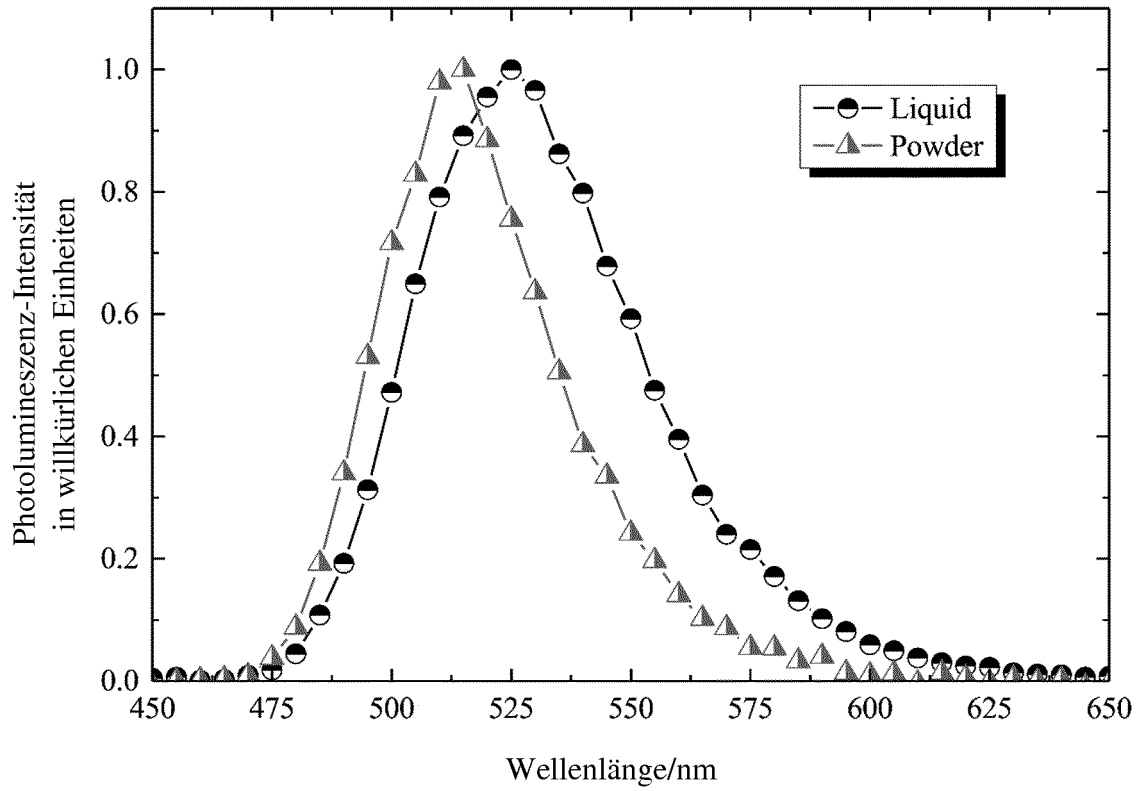


FIG 6

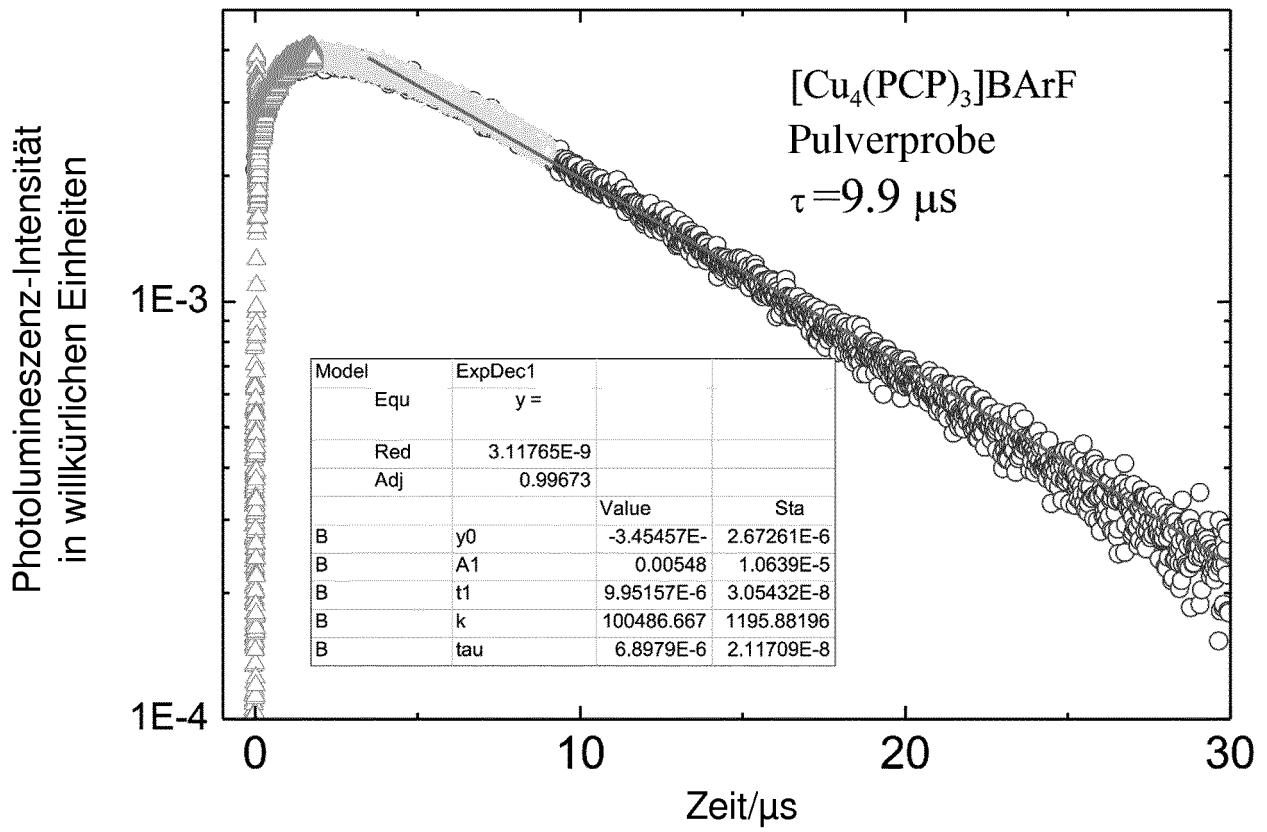


FIG 7A

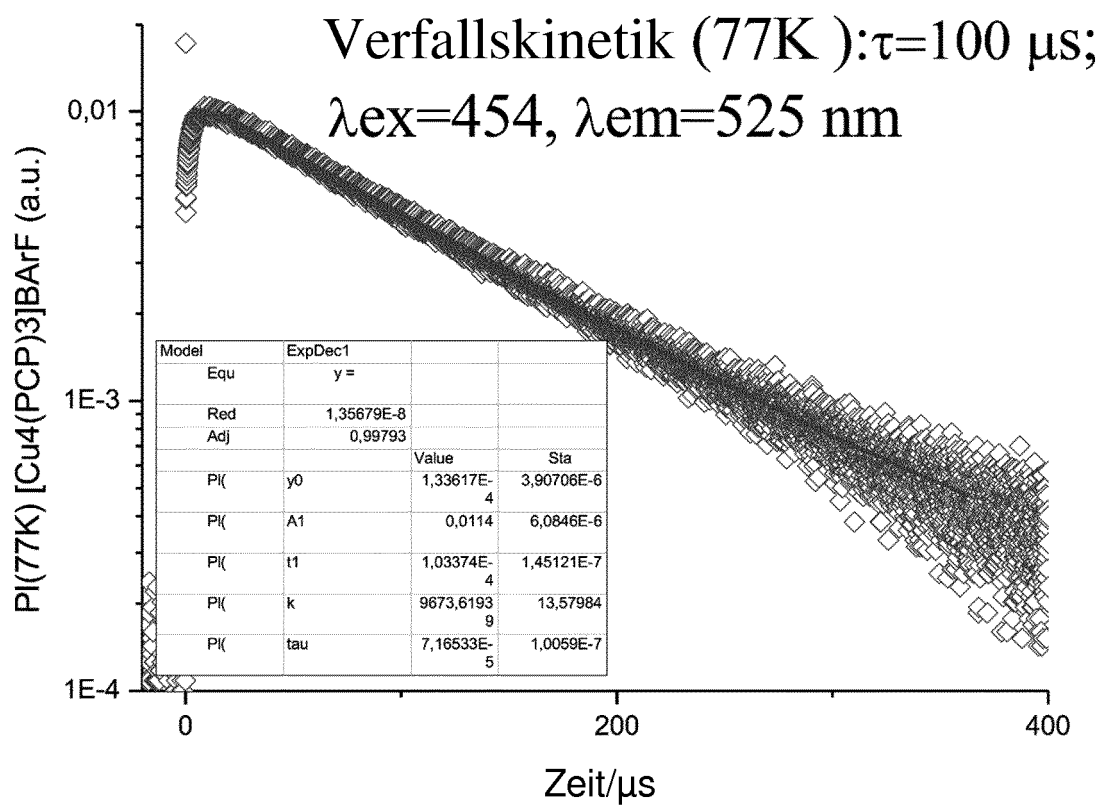


FIG 7B

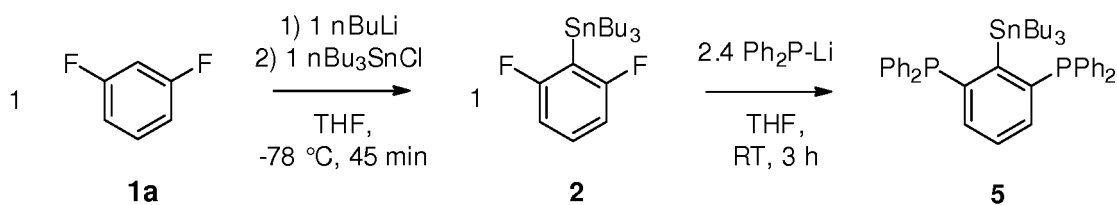


FIG 8

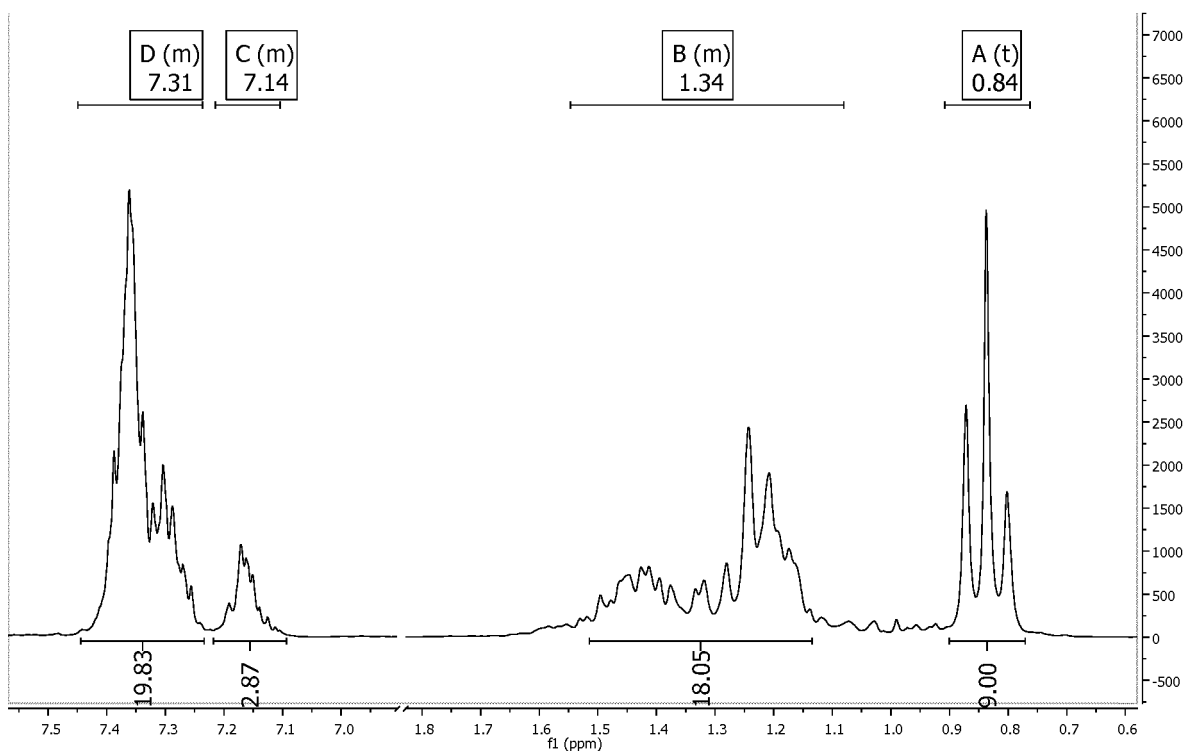


FIG 9

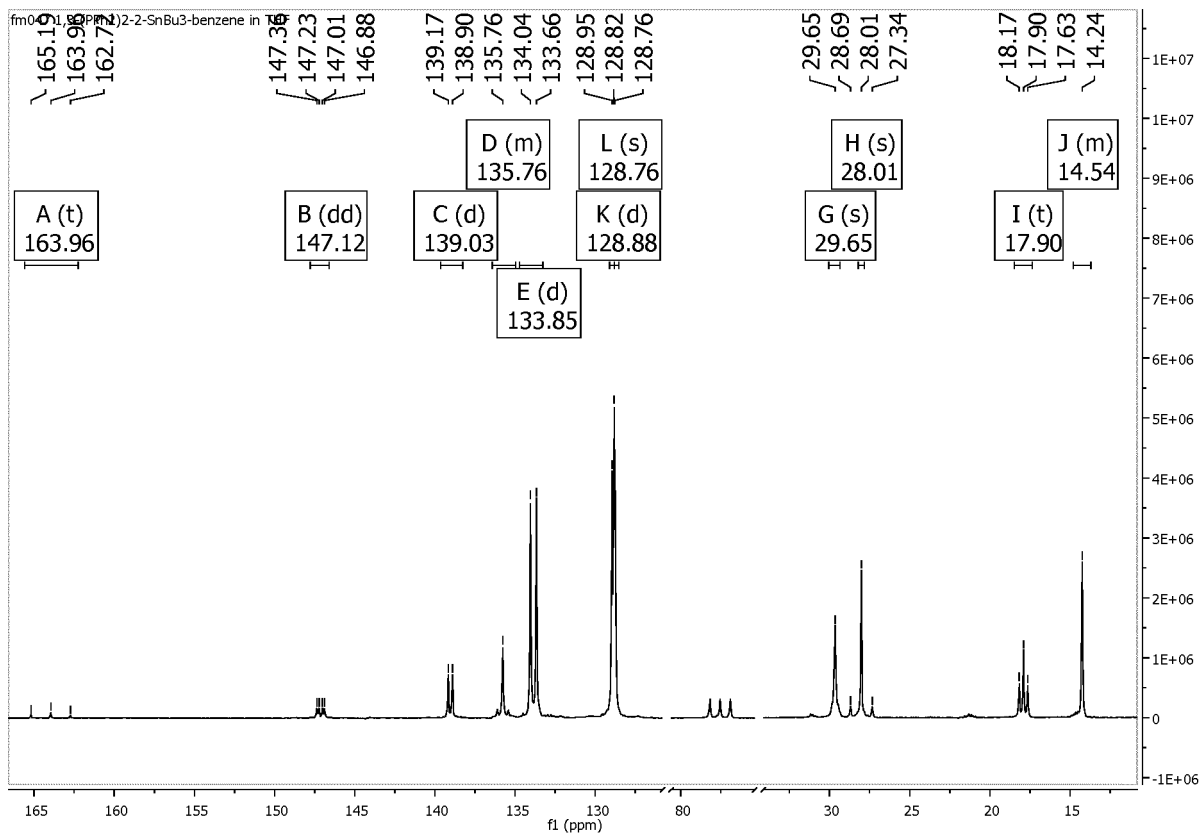


FIG 10

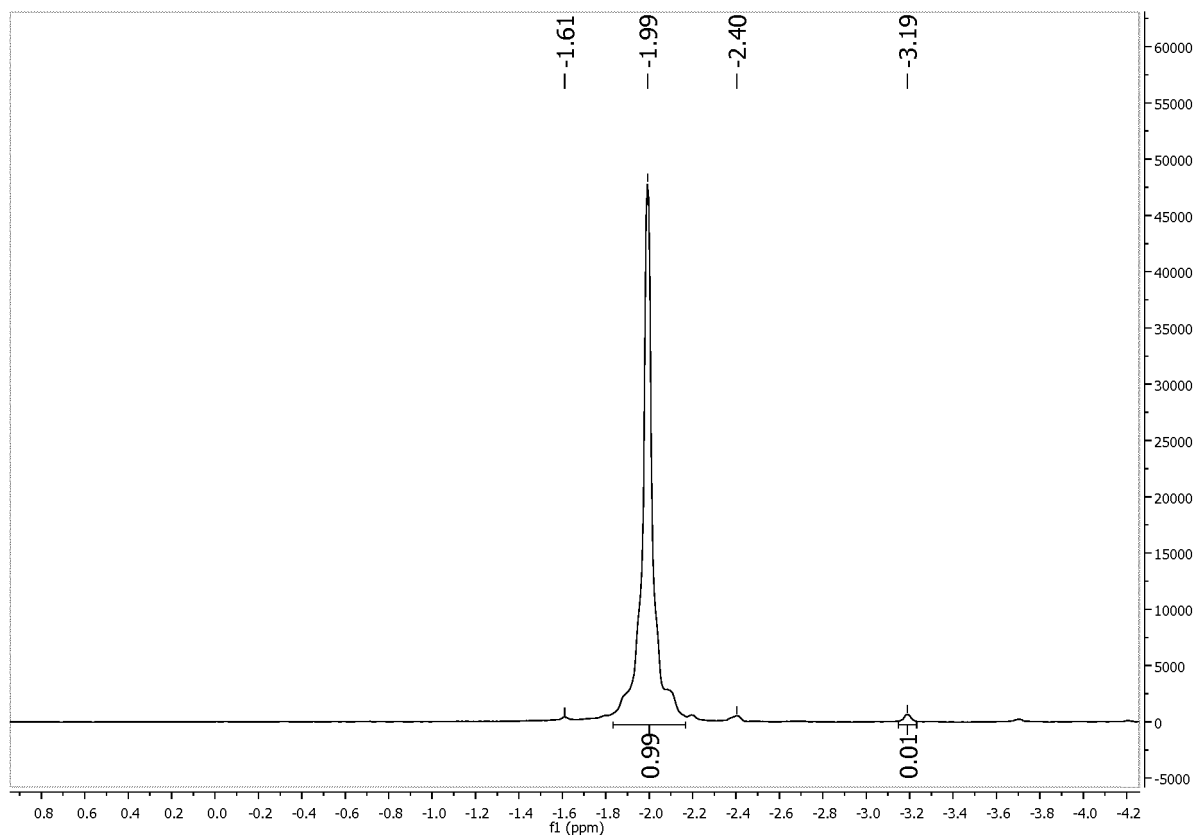


FIG 11

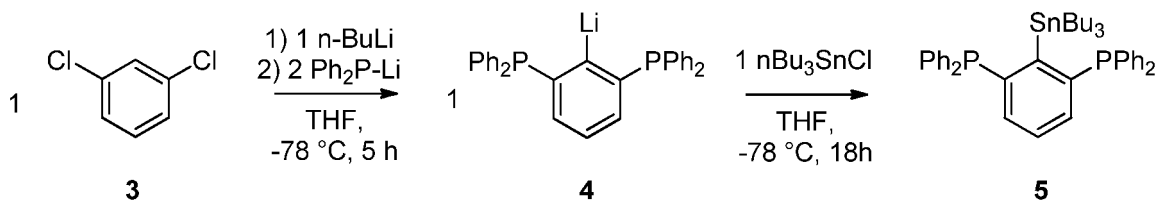


FIG 12

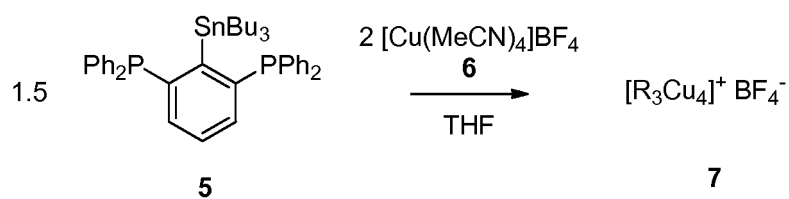


FIG 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/061905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F1/08 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KELLY CHEN ET AL: "Subtle Modulation of Cu 4 X 4 L 2 Phosphine Cluster Cores Leads to Changes in Luminescence", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 54, no. 13, 6 July 2015 (2015-07-06), pages 6245-6256, XP055485475, EASTON, US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00443 abstract * Schemata 1-3 * paragraph [Einleitung]</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 June 2018	Date of mailing of the international search report 19/07/2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Eberhard, Michael
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/061905

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YI JIANG ET AL: "Novel electrochemi-/photo-luminescence of Ag₃Cu₅ heterometallic alkynyl clusters", DALTON TRANSACTIONS, vol. 44, no. 9, 1 January 2015 (2015-01-01), pages 3941-3944, XP055485473, GB ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/C4DT03369H figure 1 abstract</p>	1-14
A	<p>ANDREAS SCHNEPF ET AL: "Ge₈R₆: The ligands define the bonding situation within the cluster core", DALTON TRANSACTIONS, no. 20, 1 January 2005 (2005-01-01), page 3277, XP055485956, GB ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/b508379f figures 1,2 paragraph [Introduction]</p>	1-14

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F1/08 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C09K H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KELLY CHEN ET AL: "Subtle Modulation of Cu 4 X 4 L 2 Phosphine Cluster Cores Leads to Changes in Luminescence", INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 54, Nr. 13, 6. Juli 2015 (2015-07-06), Seiten 6245-6256, XP055485475, EASTON, US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00443 Zusammenfassung * Schemata 1-3 * Absatz [Einleitung] ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
26. Juni 2018	19/07/2018	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Eberhard, Michael	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>YI JIANG ET AL: "Novel electrochemi-/photo-luminescence of Ag₃Cu₅ heterometallic alkynyl clusters", DALTON TRANSACTIONS, Bd. 44, Nr. 9, 1. Januar 2015 (2015-01-01), Seiten 3941-3944, XP055485473, GB ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/C4DT03369H Abbildung 1 Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>ANDREAS SCHNEPF ET AL: "Ge₈R₆: The ligands define the bonding situation within the cluster core", DALTON TRANSACTIONS, Nr. 20, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seite 3277, XP055485956, GB ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/b508379f Abbildungen 1,2 Absatz [Introduction]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14