

(19)



(11)

**EP 3 621 969 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**20.04.2022 Patentblatt 2022/16**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C07F 1/08** <sup>(2006.01)</sup>      **C09K 11/06** <sup>(2006.01)</sup>  
**H01L 51/00** <sup>(2006.01)</sup>      **H01L 51/50** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **18725441.2**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C07F 1/08; C09K 11/06; H01L 51/009;**  
**H01L 51/0091; C09K 2211/188; H01L 51/5016**

(22) Anmeldetag: **08.05.2018**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2018/061905**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2018/206595 (15.11.2018 Gazette 2018/46)**

(54) **CUPRATVERBINDUNGEN SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN**

CUPRATE COMPOUNDS, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND POSSIBLE USES

LIAISONS CUPRATE ET LEUR PROCÉDÉ DE PRODUCTION, ET POSSIBILITÉS D'APPLICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **09.05.2017 DE 102017207804**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.03.2020 Patentblatt 2020/12**

(73) Patentinhaber: **Universität Bremen**  
**28359 Bremen (DE)**

(72) Erfinder:  

- **BECKMANN, Jens**  
**28203 Bremen (DE)**
- **VOGT, Matthias**  
**28193 Bremen (DE)**
- **OLARU, Marian**  
**28215 Bremen (DE)**

(74) Vertreter: **Maikowski & Ninnemann**  
**Patentanwälte Partnerschaft mbB**  
**Postfach 15 09 20**  
**10671 Berlin (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

- **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**
- **YI JIANG ET AL: "Novel electrochemi-/photo-luminescence of Ag 3 Cu 5 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**
- **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**

**EP 3 621 969 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, die Verwendung einer solchen Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 8, eine organische Leuchtdiode gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 9 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 10.

**[0002]** Organische Leuchtdioden (OLEDs) werden als kostengünstige und effiziente Technologie für 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 sind.

**[0003]** Chen et al. beschreiben eine Reihe von  $\text{Cu}_4\text{X}_4(\text{PPh}_2\text{py})_2$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{Br}$  (2),  $\text{I}$  (3),  $\text{PPh}_2\text{py} = 2$ -(Diphenylphosphino)pyridin), die mittels Röntgenkristallographie, NMR, UV-VIS und Lumineszenzspektroskopie charakterisiert wurden (Chen, Kelly, Jason Shearer, and Vincent J. Catalano. "Subtle modulation of  $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_2$  phosphine cluster cores leads to changes in luminescence." *Inorganic chemistry* 54.13 (2015): 6245-6256).

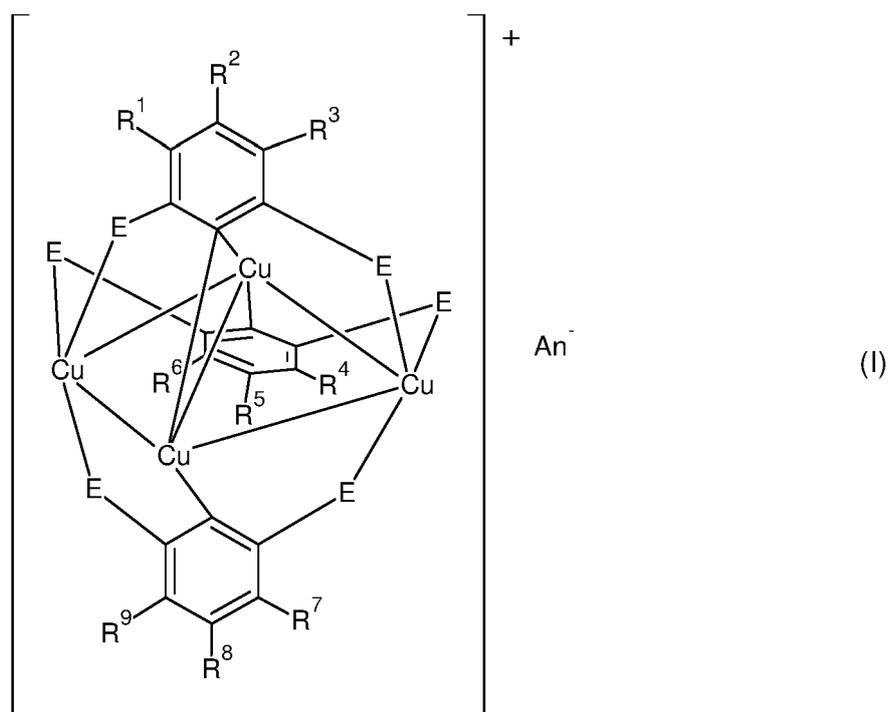
**[0004]** Jiang et al. beschreiben zwei windmühlenartige  $\text{Ag}_3\text{Cu}_5$ -Alkynyl-Cluster, die neuartige Photolumineszenz- und Elektrochemilumineszenz-Eigenschaften aufweisen, die durch Änderung des Substituenten an den Alkynyl-Liganden modifiziert werden konnten (Jiang, Yi, et al. "Novel electrochemi-/photo-luminescence of  $\text{Ag}_3\text{Cu}_5$  heterometallic alkynyl clusters." *Dalton Transactions* 44.9 (2015): 3941-3944).

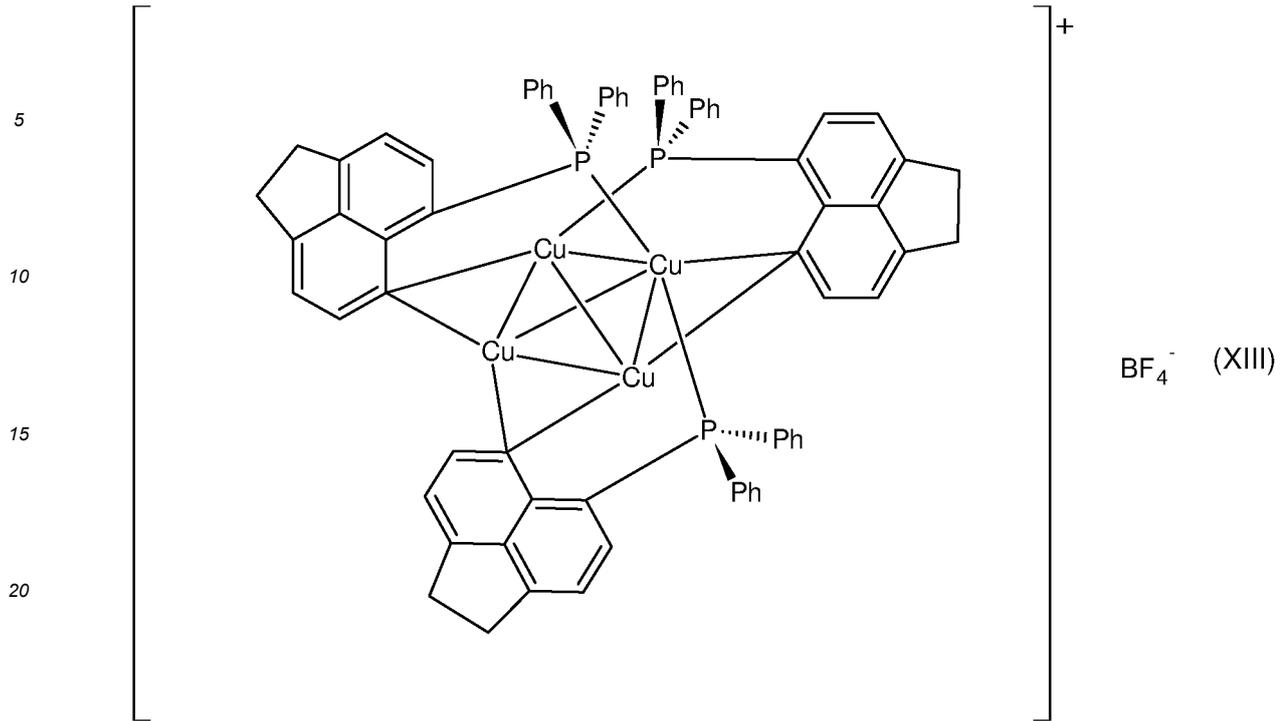
**[0005]** Schnepf et al. beschreiben, dass die Disproportionierungsreaktion von Ge(I)-Halogeniden einen Weg zu Clusterverbindungen mit einer mittleren Oxidationsstufe der Germaniumatome innerhalb des Clusterkerns zwischen 0 und 1 eröffnet, wobei gleichzeitig Verbindungen mit Germanium in einer Oxidationsstufe größer als I gebildet werden. (Schnepf, Andreas, and Christian Drost. "Ge 8 R 6: The ligands define the bonding situation within the cluster core." *Dalton Transactions* 20 (2005): 3277-3280).

**[0006]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neuartige Verbindungen anzugeben, die zur Verwendung in einer organischen Leuchtdiode geeignet sind.

**[0007]** Diese Aufgabe wird mit einer Cupratverbindung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

**[0008]** Eine solche Cupratverbindung entspricht einer der nachstehenden Formeln (I) oder (XIII):





**[0009]** Dabei haben die in diesen Formeln angegebenen Reste folgende Bedeutungen:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> bedeutet H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

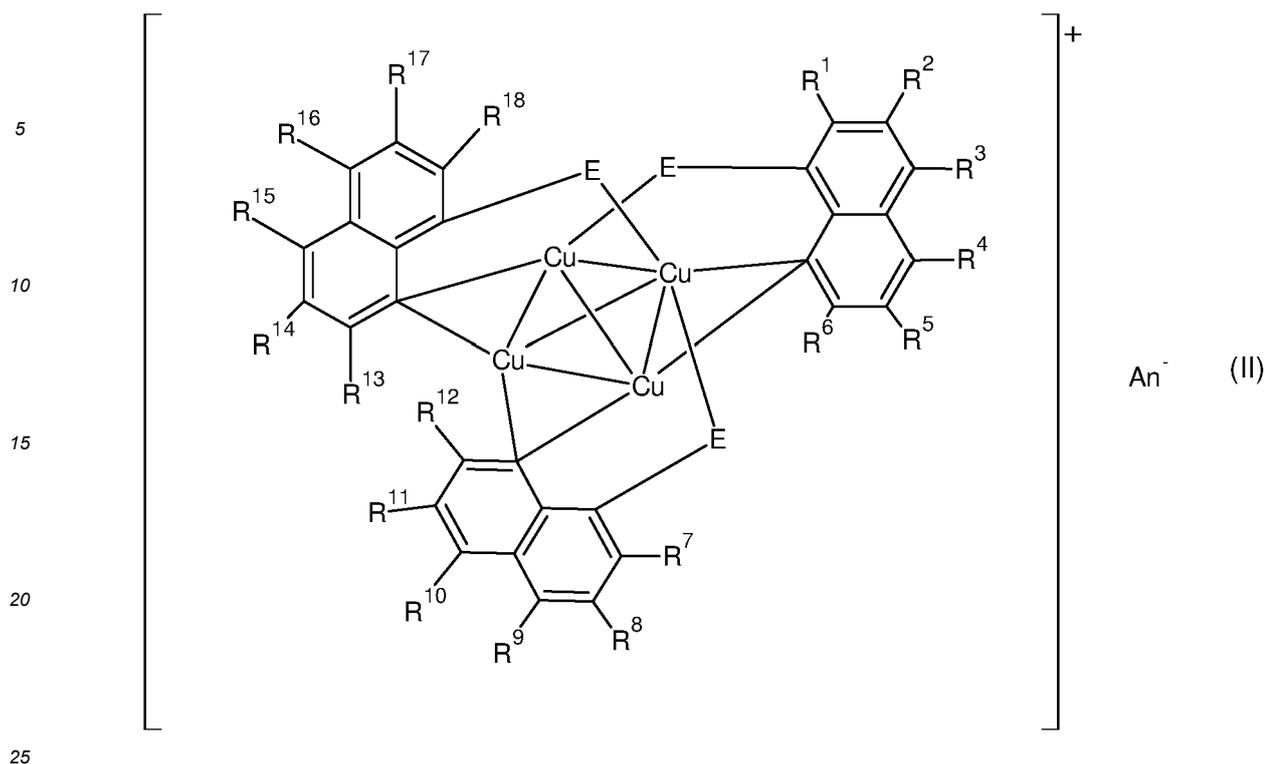
X bedeutet F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig von anderen Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-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 NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> oder OR, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

Ph ein Phenylrest und

An<sup>-</sup> ist ein beliebiges Anion.

**[0010]** Ferner wird eine Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II) offenbart:



[0011] Dabei haben die in dieser Formel angegebenen Reste folgende Bedeutungen:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> bedeutet H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

[0012] Die weiteren Reste haben die zur Formel (I) angegebene Bedeutung.

[0013] 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.

[0014] Ein Beispiel für ein substituiertes C<sub>1</sub>-Alkyl ist eine Methoxygruppe oder eine Methylolgruppe.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] Gemeinsames Strukturmerkmal der Cupratverbindungen ist ein zentrales Cu<sub>4</sub>-Cluster, wobei Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen (Cu-C-Bindungen) ausgebildet sind. Trotz unterschiedlicher möglicher Synthesewege lassen sich durch die vorliegende Erfindung Substanzen des Typs [R<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>]<sup>+</sup> An<sup>-</sup> herstellen.

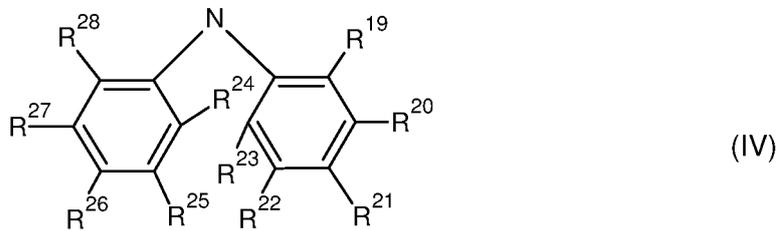
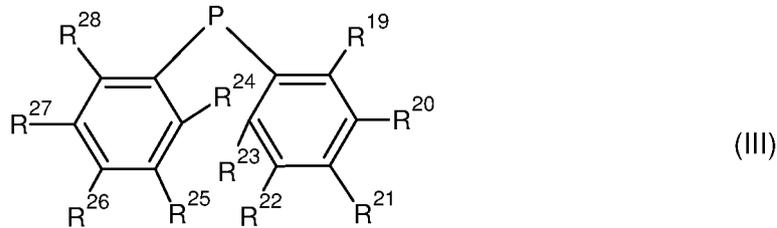
[0019] Die Cupratverbindungen sind kationisch und weisen eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln auf. Das Besondere der erfindungsgemäßen Cupratverbindungen ist darin zu sehen, dass das Strukturmotiv des Cuprats, also eine eigentlich labile und empfindliche Cu-C-Bindung, mittels einer sterischen Abschirmung der Cu-Atome durch große organische Liganden/Reste geschützt ist, sodass dieses Motiv als robustes Strukturmerkmal überraschenderweise für photolumineszente Kupfercluster nutzbar wird.

[0020] Das Gegenanion ist für die Funktion der Cupratverbindungen unerheblich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Synthese der Cupratverbindungen bei Verwendung bestimmter Gegenanion besonders einfach durchgeführt werden

kann, da das Gegenanion die Löslichkeit der Cupratverbindungen beeinflusst.

**[0021]** Die konkrete Ausgestaltung der organischen Liganden, die das Kupfer-Cluster umgeben, spielt für die Funktionalität der Cupratverbindungen ebenso nur eine untergeordnete Rolle. Hier sind insbesondere sterische und elektrostatische Beschränkungen bei der Auswahl möglicher Reste zu berücksichtigen, wie dies dem Fachmann allgemein geläufig ist.

**[0022]** 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 Formel (V) dargestellte Sauerstoffatom ausgebildet sind,

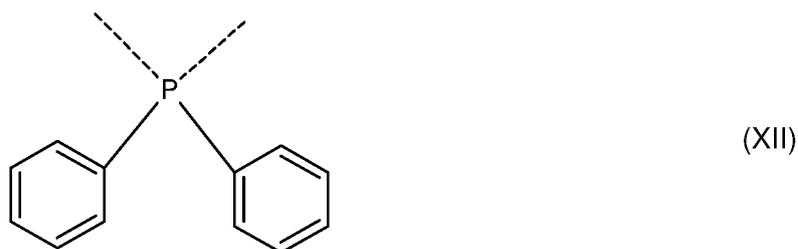


wobei

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

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  $C_6-C_{26}$ -Aryl bedeutet, wobei das  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, das  $C_1-C_{10}$ -Alkenyl und das  $C_6-C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

**[0023]** 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:



**[0024]** In einer Variante entspricht die Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I).

**[0025]** 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 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.

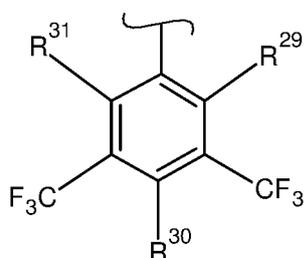
**[0026]** Hierdurch offenbart wird die Möglichkeit, dass in der Formel (II) die Reste  $R^1$ ,  $R^7$  und  $R^{13}$  eine erste Bedeutung, die Reste  $R^2$ ,  $R^8$  und  $R^{14}$  eine zweite Bedeutung, die Reste  $R^3$ ,  $R^9$  und  $R^{15}$  eine dritte Bedeutung, die Reste  $R^4$ ,  $R^{10}$  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 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 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.

**[0027]** In einer weiteren Variante weisen alle in der Cupratverbindung vorhandenen Reste  $R^1$  bis  $R^9$  und  $R^{19}$  bis  $R^{28}$  dieselbe Bedeutung auf. Beispielsweise kann allen in der Cupratverbindung vorhandenen Resten  $R^1$  bis  $R^9$  und  $R^{19}$  bis  $R^{28}$  die Bedeutung H zukommen. In diesem Fall liegen die organischen Gruppen in der Cupratverbindung unsubstituiert vor.

**[0028]** Auch für die Formel (II) wird die Möglichkeit offenbart, dass alle in der Cupratverbindung vorhandenen Reste  $R^1$  bis  $R^{28}$  dieselbe Bedeutung aufweisen. Beispielsweise kann allen in der Cupratverbindung der Formel (II) vorhandenen Resten  $R^1$  bis  $R^{28}$  die Bedeutung H zukommen. In diesem Fall liegen die organischen Gruppen in der Cupratverbindung der Formel (II) unsubstituiert vor.

**[0029]** In einer Variante ist das Gegenanion  $An^-$  ein schwach-kordinierendes Anion.

**[0030]** 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:



(VI)

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  $C_6$ - $C_{26}$ -Aryl bedeutet, wobei das  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, das  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkenyl und das  $C_6$ - $C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

**[0031]**  $[BF_4]^-$  ist dabei als Gegenion besonders gut geeignet, da es für eine hohe Löslichkeit der Cupratverbindungen sorgt.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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

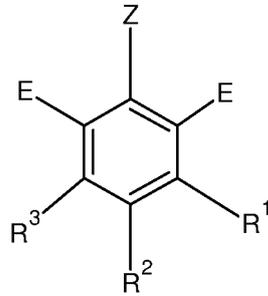
Leuchtdiode eingesetzt.

**[0034]** Die Cupratverbindungen lassen sich aus günstig bereitgestellten Warenrohstoffen in einer sehr einfachen Synthesereaktion herstellen. Die vorliegende Erfindung betrifft in einem Aspekt auch zwei unterschiedliche Herstellungsverfahren für derartige Cupratverbindungen.

5 **[0035]** Gemäß einem ersten Herstellungsverfahren wird der folgende Schritt zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) durchgeführt:

**[0036]** Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (VII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (IX) mit  $[(CH_3CN)_4Cu][An^-]$ , wobei  $An^-$  ein beliebiges Anion ist:

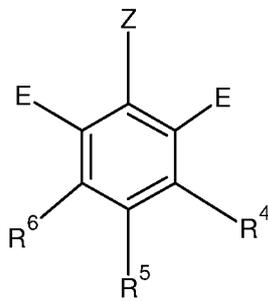
10



(VII)

15

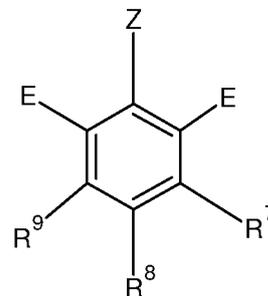
20



(VIII)

25

30



(IX)

35

40

wobei

45  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  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  $C_6-C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

50 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  $C_6-C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

55

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  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,

substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,  
 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder Sn((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bedeutet.

5 Z

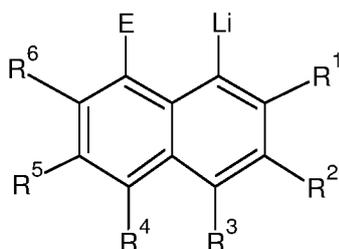
**[0037]** Der Tributylzinnrest Sn((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> kann auch verkürzt als SnBu<sub>3</sub> bezeichnet werden.

**[0038]** 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<sub>4</sub>-Clusters mit der in der allgemeinen Strukturformel (I) dargestellten sterischen Abschirmung der Cu-Atome durch große organische Liganden/Reste.

**[0039]** 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.

**[0040]** Gemäß einem nicht beanspruchten weiteren Herstellungsverfahren werden die folgenden Schritte zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II) durchgeführt: Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (X)

25



(X)

30

wobei

35

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

40 X

F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) bedeutet, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig von anderen Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

45 E

unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> oder OR ist, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

50

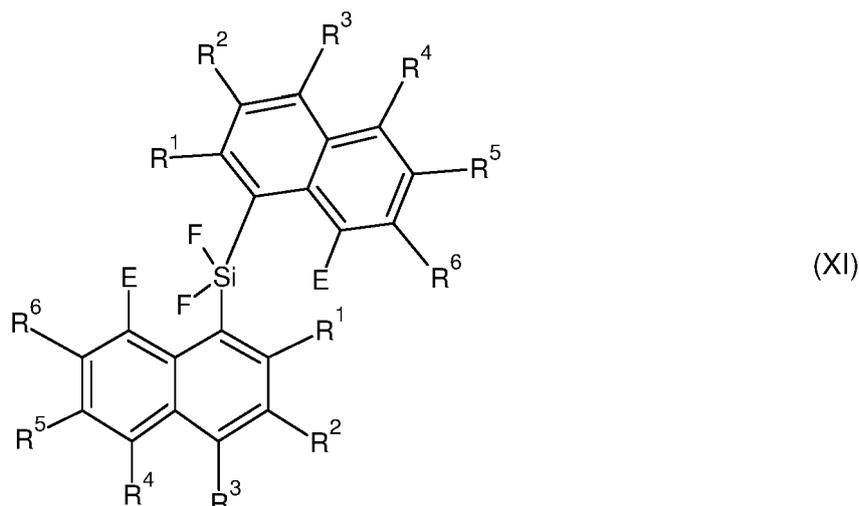
**[0041]** mit SiCl<sub>4</sub> und ZnF<sub>2</sub>, um ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XI) zu erhalten:

55

5

10

15



20

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

**[0042]** 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.

25

**[0043]** Die Umsetzung des Zwischenproduktes mit der allgemeinen Formel (XI) zu der erfindungsgemäßen Cupratverbindung kann beispielsweise in Dichlormethan 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.

30

**[0044]** 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.

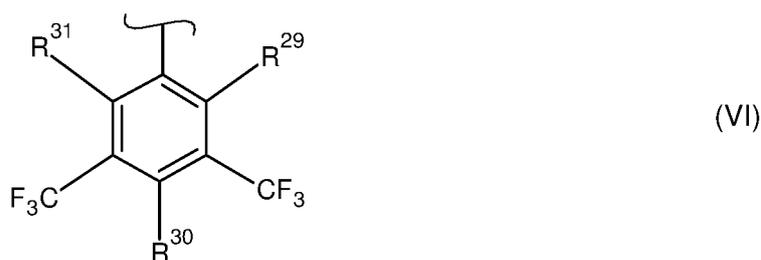
**[0045]** In einer Variante wird als Anion  $[\text{BF}_4]^-$  eingesetzt. Es hat sich herausgestellt, dass die Cupratverbindungen mit diesem Anion eine besonders hohe Löslichkeit aufweisen und sich besonders leicht herstellen lassen.

35

**[0046]** 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  $[\text{Kat}^+][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  umzusetzen, wobei  $\text{Ar}^{\text{F}}$  ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:

40

45



wobei

50

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

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  $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ -Aryl bedeutet, wobei das  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, das  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkenyl und das  $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und

55

$\text{Kat}^+$  ein beliebiges Kation bedeutet.

**[0047]** Als Kation besonders geeignet sind einwertige Alkalimetalle wie Natrium und Kalium, insbesondere Natrium.

**[0048]** Sämtliche Varianten der beschriebenen Cupratverbindungen sind in beliebiger Kombination auf die beschrie-

bene 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. **[0049]** Details der vorliegenden Erfindung werden anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- 5
- Figur 1 ein erstes Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I);
- Figur 2 ein Reaktionsschema für einen Austausch des Gegenanions der Cupratverbindung aus der Figur 1;
- 10 Figur 3 ein Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der Formel (XIII);
- Figur 4 ein Fluoreszenz-Emissionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der Figur 1 hergestellten Cupratverbindung;
- 15 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;
- 20 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);
- 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);
- 25 Figur 8 ein erstes Reaktionsschema zur Darstellung eines zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) geeigneten Edukts;
- Figur 9 ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des gemäß dem Reaktionsschema der Figur 8 hergestellten Edukts;
- 30 Figur 10 ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des gemäß dem Reaktionsschema der Figur 8 hergestellten Edukts;
- Figur 11 ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des gemäß dem Reaktionsschema der Figur 8 hergestellten Edukts;
- 35 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).

40 **[0050]** Die Figur 1 zeigt ein erstes Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I).

#### Synthese der Substanz 1

45 **[0051]** 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<sub>2</sub>PCl) (33,9 g, 153 mmol) langsam mittels 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<sub>2</sub>PCl-Lösung wurde 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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.; Dunogues, P. Babin, Tetrahedron, 1993, 49, 10843-10854.

50 **[0052]** 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<sub>3</sub>CN (150 ml) wurde zu dem halbfesten braunen 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.

**[0053]** Nachdem alle flüchtigen Bestandteile durch Rotationsverdampfung entfernt wurden, wurde der erhaltene graue

## EP 3 621 969 B1

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<sub>3</sub>CN und Hexan (bei Raumtemperatur). Demgegenüber ist sie in halogenierten Lösungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform), aromatischen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol), THF und Diethylether löslich.

Schmelzpunkt: 128 bis 130 °C

### [0054]

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7,36 - 7,28 (m, 12H), 7,29 - 7,19 (m, 8H), 7,12 - 7,09 (m, 3H), 0,57 ppm (t,  $J$  = 2,6 Hz, 9H);

**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 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,);

**<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -6,43 ppm (s);

**<sup>29</sup>Si NMR (72 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -2,99 (t,  $J$  = 8 Hz).

### Synthese von 2·BF<sub>4</sub>

**[0055]** Unter inerten Bedingungen wurde eine Mischung der Verbindung 1 (6,22 g, 12 mmol) und [((CH<sub>3</sub>)CN)<sub>4</sub>Cu][BF<sub>4</sub>] (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·BF<sub>4</sub> (3,60 g, 54 % Rohausbeute) wurde als leuchtend grünes Pulver isoliert. Die Verbindung 2·BF<sub>4</sub> ist schwach löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von CH<sub>3</sub>CN und einigen halogenierten Lösungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform), in denen sie sich langsam zersetzt.

Schmelzpunkt: über 220 °C.

### [0056]

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 7,50 - 6,95 (m, br, 45H), 6,76 (t,  $J$  = 8 Hz, br, 12H), 6,54 ppm (s, br, 12H);

**<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  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);

**<sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 7,66 ppm (s);

**<sup>19</sup>F NMR (188 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = -154,62 ppm (br).

### Synthese von 2·BArF<sub>4</sub>

**[0057]** Das Reaktionsschema dieser Synthese ist in der Figur 2 dargestellt.

**[0058]** Unter inerten Bedingungen wurde eine Mischung von 2·BF<sub>4</sub> (200 mg, 0,12 mmol) und NaBArF<sub>4</sub> (106 mg, 0,12 mmol) in Toluol (10 ml) bei Raumtemperatur gerührt. Dabei löste sich das 2·BF<sub>4</sub> 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·BArF<sub>4</sub> (231 mg, 78 %) wurden als leuchtend grüner Feststoff isoliert. Die Verbindung 2·BArF<sub>4</sub> ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme aliphatischer Lösungsmittel wie Pentan oder Hexan.

Schmelzpunkt: über 220 °C.

### [0059]

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, THF-*d*8):**  $\delta$  = 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);

**<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, THF-*d*8):**  $\delta$  = 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), 129,07 (s), 125,02 (q,  $J$  = 272 Hz), 117,71 (quint,  $J$  = 4 Hz);

**<sup>31</sup>P NMR (81 MHz, THF-*d*8):**  $\delta$  = 7,81 (s) ppm;

**<sup>19</sup>F NMR (188 MHz, THF-*d*8):**  $\delta$  = -64,58 (s) ppm.

**[0060]** Die nähere Charakterisierung der beiden in diesen Reaktionen erhaltenen Produkte 2·BF<sub>4</sub> und 2·BArF<sub>4</sub> ist

mithilfe der Figuren 4 bis 7B dargestellt.

### Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{Ph}_2\text{PacNaph})_3]\text{BF}_4$

5 **[0061]** Zunächst wird jedoch ein weiteres Reaktionsschema erläutert, das in der Figur 3 dargestellt ist. Zunächst wurde  $(\text{Ph}_2\text{PacNaph})_2\text{SiF}_2$  (mittlere Formel im Reaktionsschema der Figur 2) (100 mg, 0,14 mmol) in 10 ml Dichlormethan gelöst. Sorgfältig zerkleinertes  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  (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  $\mu\text{m}$  Porosität) filtriert. Das Filtrat wurde mit *n*-Hexan (10 ml) überschichtet. Nach langsamer Diffusion kristallisierte das  $\text{Cu}_4$ -Cluster  $[\text{Cu}_4(\text{Ph}_2\text{PacNaph})_3]\text{BF}_4$  langsam in Form gelblicher Blöcke aus, die für eine nachfolgende Röntgenbeugungsanalyse geeignet waren. Die Ausbeute des kristallinen Materials betrug 40 %.

**[0062]** Die Figur 4 zeigt ein Fluoreszenz-Emissionsspektrum einer Lösung von  $2\cdot\text{BF}_4$  in THF. Dabei erfolgte eine Anregung bei drei verschiedenen Wellenlängen. Das Emissionsmaximum lag bei 525 nm.

15 **[0063]** Die Figur 5 zeigt ein UV-Absorptionsspektrum von  $2\cdot\text{BF}_4$  in THF, wobei drei Maxima bei 454 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.

**[0064]** Die Figur 6 zeigt ein weiteres Emissionsspektrum von  $2\cdot\text{BF}_4$ , 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.

20 **[0065]** Um die Lebensdauer des angeregten Zustandes der Substanz  $2\cdot\text{BArF}_4$  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  $\mu\text{s}$  ermittelt, während die Halbwertszeit bei 77 K bei 100  $\mu\text{s}$  lag.

**[0066]** 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.

30 **[0067]** 10 mL *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) (2,5 M in *n*-Hexan, 25 mmol, 1 eq.) wurden langsam bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  zu 2,85 g 1,3-Difluorbenzol (25 mmol, 1 eq.) **1a** in 20 mL THF hinzugegeben und für 45 Minuten gerührt. Es wurden 8,14 g  $n\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (25 mmol, 6,78 mL, 1 eq.) tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 Minuten bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden ca. 70 mL Wasser und 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  hinzugefügt und das Produkt wässrig aufgearbeitet. Die organische Phase wurde zwei weitere Male mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach der Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

35 **[0068]** 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  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugegeben. 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** hinzugegeben. 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 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 %).

40 **[0069]** In den Figuren 9, 10 und 11 sind  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Produkts **5** gezeigt, wobei folgende NMR-Linien beobachtet werden konnten:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.31 (m, 20 H), 7.14 (m, 3 H), 1.34 (m, 18 H), 0.84 (t, 9 H) ppm.

50  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 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.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 91 MHz): -1.99 (s) ppm.

55 **[0070]** 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.

**[0071]** Zur Darstellung des Lithiumdiphenylphosphids wurden 8,86 g Diphenylphosphinchlorid (40 mmol, 7,38 mL, 2

eq.) zu 0.56g Lithiumdraht (80 mmol, 4 eq.) in 35 mL trockenen THF bei -10 °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.

5 **[0072]** In einem separaten Kolben wurden 8 mL n-BuLi (20 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan, 1 eq.) bei -78 °C langsam zu 2.92 g 1,3-Dichlorobenzol (20 mmol, 2.27 mL, 1 eq.) **3** in 35 mL trockenem THF hinzuge tropft. Es wurde für 1.5 Stunden gerührt.

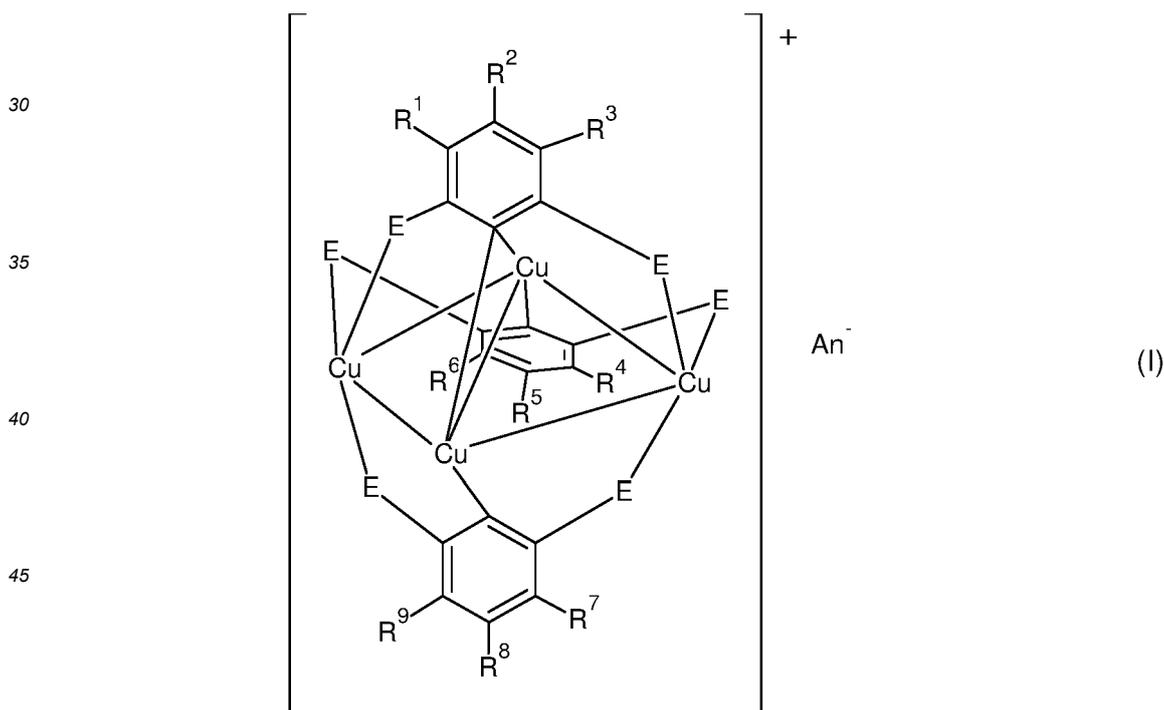
10 **[0073]** Die Reaktionslösung wurde bei -78 °C langsam zur beschriebenen Lösung des Lithiumdiphenylphosphids gegeben und bis zum Farbwechsel (dunkelbraun) gerührt. 6.51 g Tributylzinnchlorid (20 mmol, 5.43 mL, 1 eq.) wurden langsam bei -78°C hinzuge tropft. Innerhalb von 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch 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 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 %).

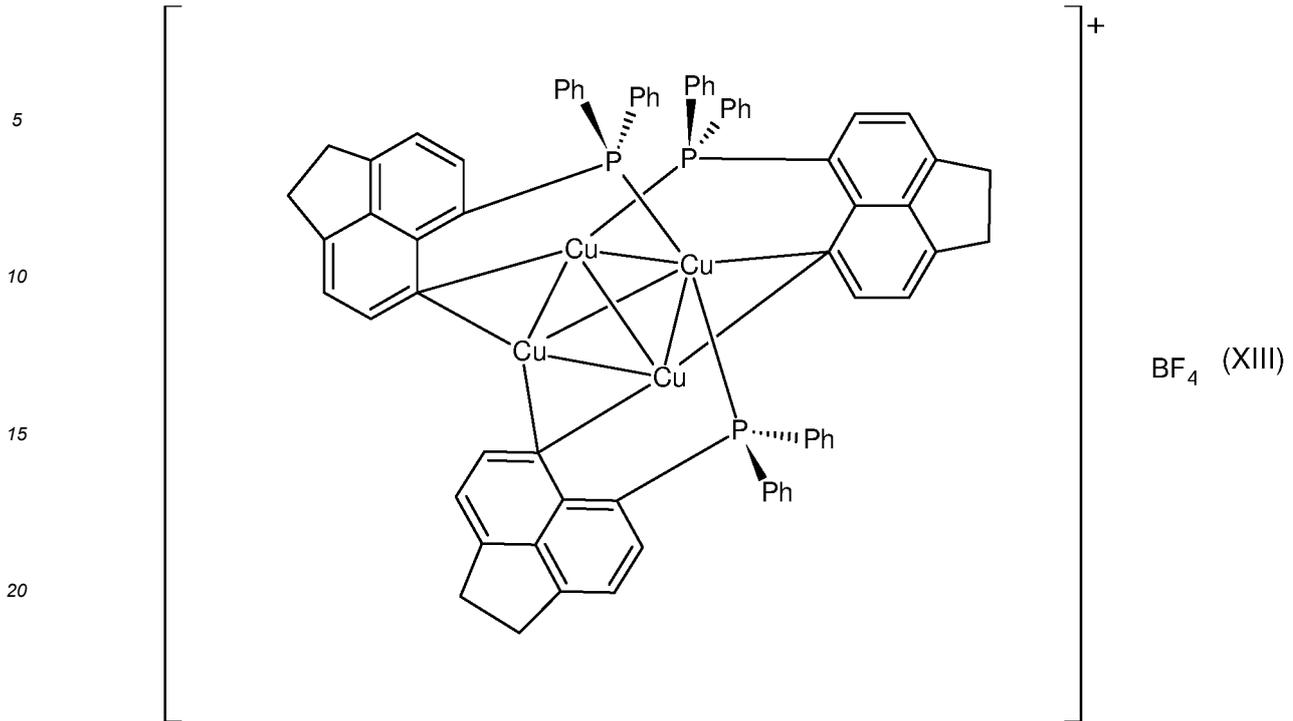
15 **[0074]** Das gemäß dem in Figur 8 bzw. Figur 12 abgebildeten Reaktionsschema hergestellte Produkt **5** diente nachfolgend als Edukt zur Darstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I). Das entsprechende Reaktionsschema ist in der Figur 13 gezeigt.

20 **[0075]** 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 wurde. Die Ausbeute betrug 60 %.

### Patentansprüche

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





wobei

30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

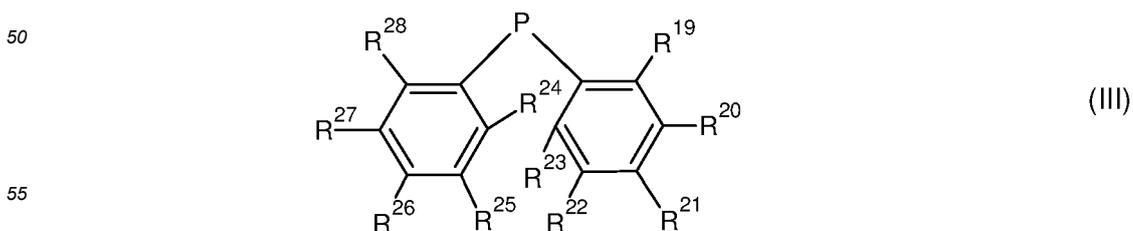
35 X F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) bedeutet, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig von anderen Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> im selben Molekül H, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

40 E unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> oder OR ist, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

Ph ein Phenylrest und

An<sup>-</sup> ein beliebiges Anion ist.

- 45 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:



wobei

## EP 3 621 969 B1

R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

5

3. Cupratverbindung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie der allgemeinen Formel (I) entspricht.

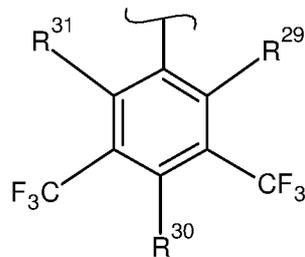
10 4. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Formel (I) die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>7</sup> eine erste Bedeutung, die Reste R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> eine zweite Bedeutung sowie die Reste R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> eine dritte Bedeutung aufweisen.

15 5. Cupratverbindung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Formeln (I) und (III) alle Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> dieselbe Bedeutung aufweisen.

6. Cupratverbindung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** alle Reste H bedeuten.

20 7. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** An<sup>-</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>-</sup>, (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup>, [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup> und [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>, wobei Ar<sup>F</sup> ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:

25



(VI)

30

wobei

35

R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>

H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann.

40

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

45

9. Organische Leuchtdiode, **gekennzeichnet durch** eine Cupratverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

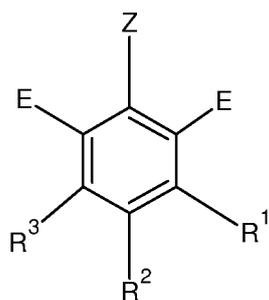
10. Verfahren zur Herstellung einer Cupratverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:

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

50

55

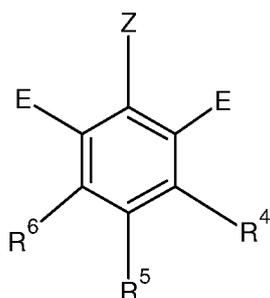
5



(VII)

10

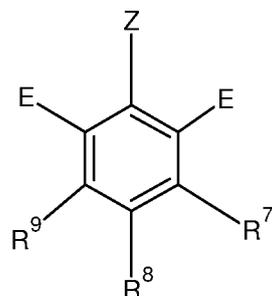
15



(VIII)

20

25



(IX)

30

wobei

35

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  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  $C_6-C_{26}$ -Aryl bedeutet, wobei das  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, das  $C_1-C_{10}$ -Alkenyl und das  $C_6-C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

40

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  $C_6-C_{26}$ -Aryl bedeutet, wobei das  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, das  $C_1-C_{10}$ -Alkenyl und das  $C_6-C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

45

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  $C_6-C_{26}$ -Aryl bedeutet, wobei das  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, das  $C_1-C_{10}$ -Alkenyl und das  $C_6-C_{26}$ -Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

50

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

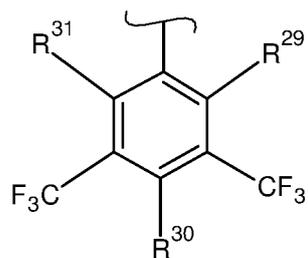
mit  $[(CH_3CN)_4Cu][An^-]$ , wobei  $An^-$  ein beliebiges Anion ist.

55

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $An^- [BF_4]^-$  bedeutet.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erhaltene Produkt mit  $[Kat^+][BAR^F_4]$  umgesetzt wird, wobei  $Ar^F$  ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:

5



(VI)

10

wobei

15

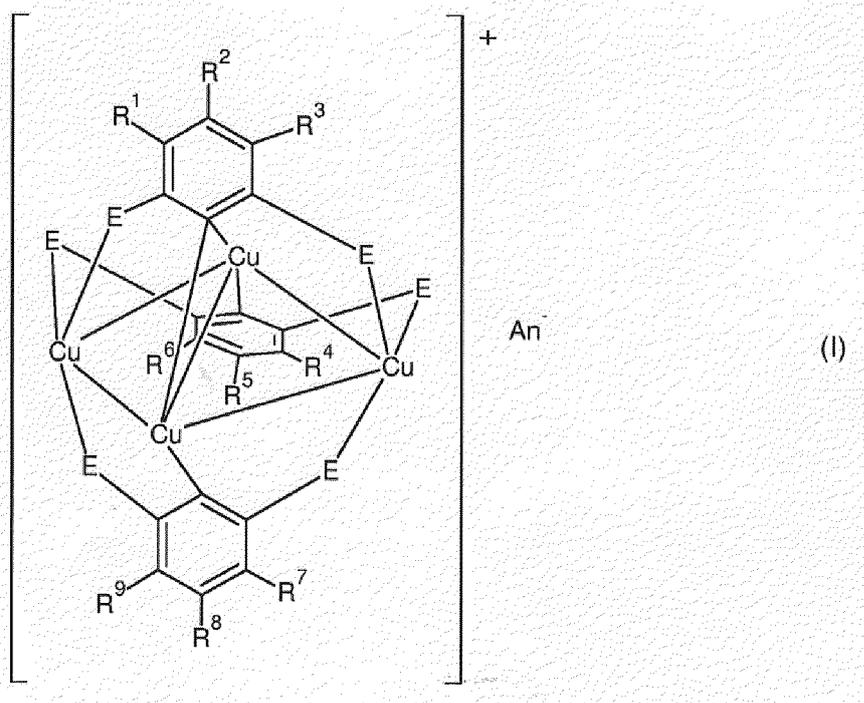
R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl bedeutet, wobei das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl und das C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und Kat<sup>+</sup> ein beliebiges Kation bedeutet.

20

**Claims**

1. A cuprate compound according to one of the following formulae (I) or (XIII)

25



30

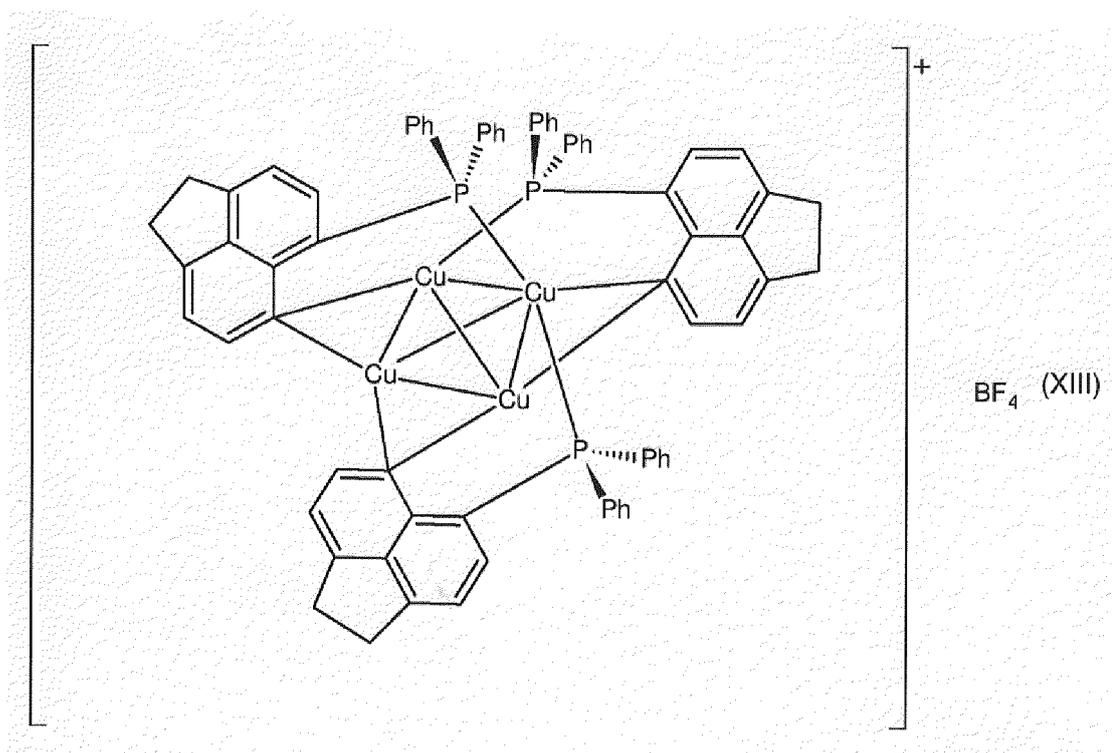
35

40

45

50

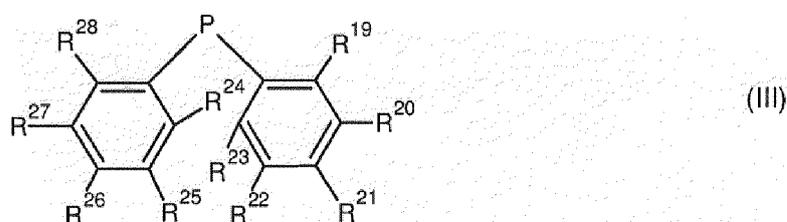
55

5  
10  
15  
20  
25

wherein

30  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  H, X, means substituted or unsubstituted  $C_1-C_{10}$ -alkyl, substituted or unsubstituted  $C_1-C_{10}$ -alkenyl or substituted or unsubstituted  $C_6-C_{20}$ -aryl, wherein the  $C_1-C_{10}$ -alkyl, the  $C_1-C_{10}$ -alkenyl and the  $C_6-C_{20}$ -aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, X means F, Cl, Br, I,  $NO_2$ ,  $N(R^1R^2)$ , wherein  $R^1, R^2$ , independently of other radicals  $R^1, R^2$  in the same molecule H, means substituted or unsubstituted  $C_1-C_{10}$ -alkyl, substituted or unsubstituted  $C_1-C_{10}$ -alkenyl or substituted or unsubstituted  $C_6-C_{20}$ -aryl, wherein the  $C_1-C_{10}$ -alkyl, the  $C_1-C_{10}$ -alkenyl and the  $C_6-C_{20}$ -aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, E independently of other radicals E in the same molecule, is a radical of the general formula  $NR_2, PR_2$  or  $OR$ , wherein each radical R, independently of other radicals R in the same molecule H, X, means substituted or unsubstituted  $C_1-C_{10}$  alkyl, substituted or unsubstituted  $C_1-C_{10}$  alkenyl or substituted or unsubstituted  $C_6-C_{20}$  aryl, wherein the  $C_1-C_{10}$  alkyl, the  $C_1-C_{10}$  alkenyl and the  $C_6-C_{20}$  aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, Ph is a phenyl radical and  $An^-$  is any kind of anion.

2. The cuprate compound according to claim 1, **characterized in that** E corresponds to the general formula (III), wherein one or more covalent bonds to the radical E are formed via the phosphorus atom represented in formula (III):

50  
55

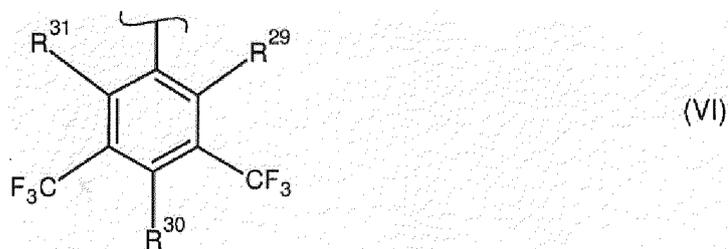
wherein

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

EP 3 621 969 B1

H, X, means substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl or substituted or unsubstituted C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, wherein the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl and the C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms.

- 5 3. The cuprate compound according to claim 1 or 2, **characterized in that** it corresponds to the general formula (I).
- 10 4. The cuprate compound according to any of the preceding claims, **characterized in that** in formula (I) the radicals R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>7</sup> have a first meaning, the radicals R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>8</sup> have a second meaning and the radicals R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>9</sup> have a third meaning.
- 15 5. The cuprate compound according to claim 2, **characterized in that** in formulae (I) and (III) all radicals R<sup>1</sup> to R<sup>9</sup> and R<sup>19</sup> to R<sup>28</sup> have the same meaning.
- 20 6. The cuprate compound according to claim 5, **characterized in that** all radicals mean H.
- 25 7. The cuprate compound according to any of the preceding claims, **characterized in that** An<sup>-</sup> is selected from the group consisting of [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>-</sup>, (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup>, [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup> and [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>, wherein Ar<sup>F</sup> is a radical of the general formula (VI):



30 wherein

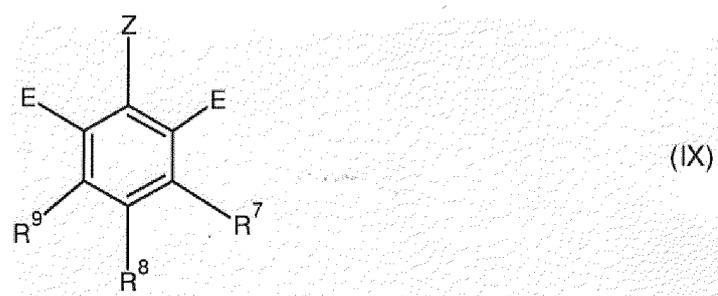
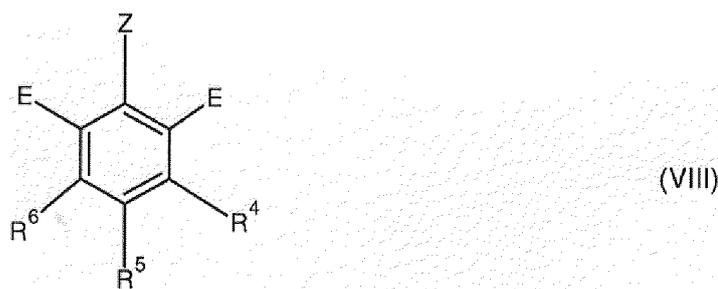
R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>

H, X, means substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl or substituted or unsubstituted C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, wherein the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl and the C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms.

- 35 8. Use of a cuprate compound according to any of the previous claims as an illuminant in an organic light-emitting diode.
- 40 9. An organic light-emitting diode, **characterized by** a cuprate compound according to any of claims 1 to 7.
- 45 10. A method for producing a cuprate compound according to any of claims 1 to 7, **characterized by** the following steps: reacting a compound of the general formula (VII) and/or a compound of the general formula (VIII) and/or a compound of the general formula (IX)



55



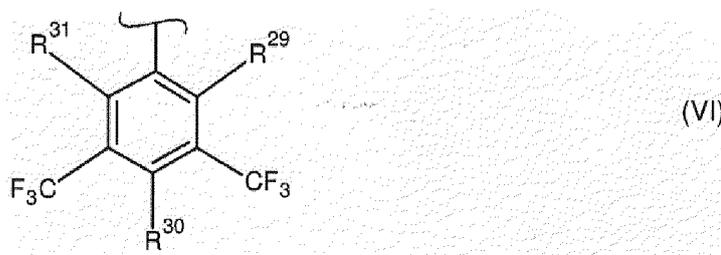
wherein

25 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> H, X, means substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl or substituted or unsubstituted C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, wherein the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl and the C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, X means F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, independently of other radicals R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> in the same molecule H, means substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl or substituted or unsubstituted C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, wherein the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl and the C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, E independently of other radicals E in the same molecule, is a radical of the general formula NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> or OR, wherein each radical R, independently of other radicals R in the same molecule H, X, means substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkenyl or substituted or unsubstituted C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, wherein the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkenyl and the C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, Z means Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> or Sn((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

with [(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Cu][An<sup>-</sup>], wherein An<sup>-</sup> is any kind of anion.

40 11. The method according to claim 10, **characterized in that** An<sup>-</sup> means [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

12. The method according to claim 10 or 11, **characterized in that** the product obtained is reacted with [Cat<sup>+</sup>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>], where Ar<sup>F</sup> is a radical of the general formula (VI):



wherein

R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> H, X, means substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl

or substituted or unsubstituted C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl, wherein the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl and the C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-aryl can each be interrupted by one or more nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms, and Cat<sup>+</sup> means any kind of cation.

5

Revendications

1. Composé de cuprate selon l'une des formules (I) ou (XIII) suivantes :

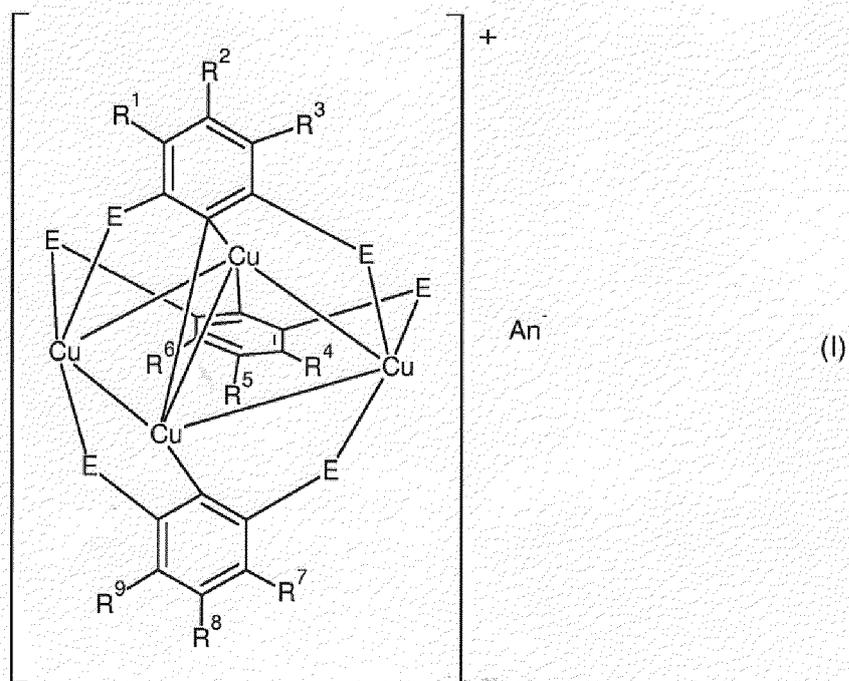
10

15

20

25

30



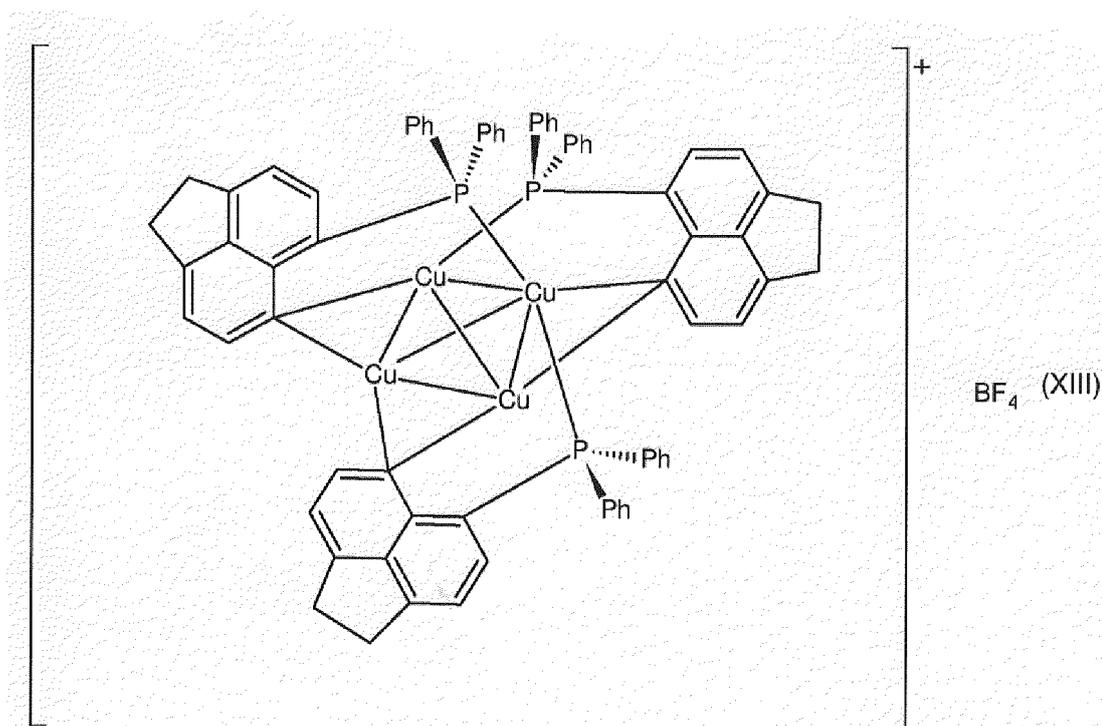
35

40

45

50

55



dans lequel

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> signifie H, X, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre,

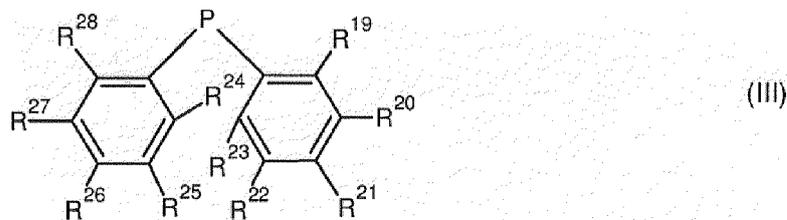
X représente F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>1'</sup>R<sup>2'</sup>), où R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, indépendamment des autres radicaux R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> dans la même molécule signifie H, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre,

E indépendamment des autres radicaux E dans la même molécule est un radical de la formule générale NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> ou OR, chaque radical R, indépendamment des autres radicaux R dans la même molécule H, X, signifiant un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre,

Ph représente un radical phényle et

An<sup>-</sup> représente un anion quelconque.

2. Composé de cuprate selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** E correspond à la formule générale (III), dans laquelle une ou plusieurs liaisons covalentes au reste E sont formées par l'intermédiaire de l'atome de phosphore représenté dans la formule (III) :

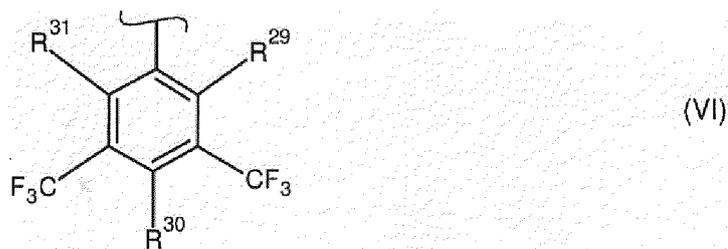


dans laquelle

R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup> signifie

H, X, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre.

3. Composé de cuprate selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** correspond à la formule générale (I).
4. Composé de cuprate selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la formule (I), les radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>7</sup> ont une première signification, les radicaux R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>8</sup> ont une deuxième signification et les radicaux R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>9</sup> ont une troisième signification.
5. Composé de cuprate selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** dans les formules (I) et (III), tous les radicaux R<sup>1</sup> à R<sup>9</sup> et R<sup>19</sup> à R<sup>28</sup> ont la même signification.
6. Composé de cuprate selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** tous les radicaux signifient H.
7. Composé de cuprate selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** An<sup>-</sup> est choisi dans le groupe constitué par [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup>, CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>-</sup>, (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup>, [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup>, [B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup> et [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>, où Ar<sup>F</sup> est un radical de la formule générale (VI) :



10

dans laquelle

R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> signifie

15

H, X, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre.

20

8. Utilisation d'un composé de cuprate selon l'une quelconque des revendications précédentes comme moyen lumineux dans une diode électroluminescente organique.

9. Diode électroluminescente organique, **caractérisée par** un composé de cuprate selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

25

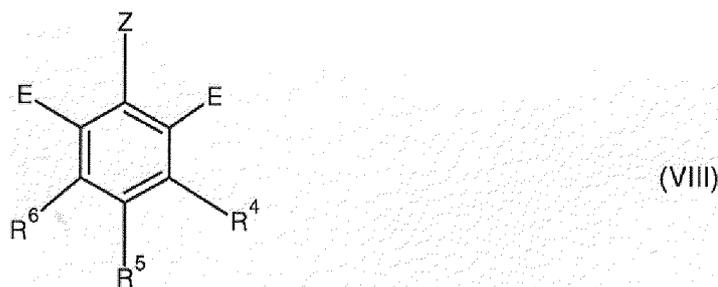
10. Procédé de préparation d'un composé de cuprate selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé par** les étapes suivantes :  
réaction d'un composé de la formule générale (VII) et/ou d'un composé de la formule générale (VIII) et/ou d'un composé de la formule générale (IX)

30



35

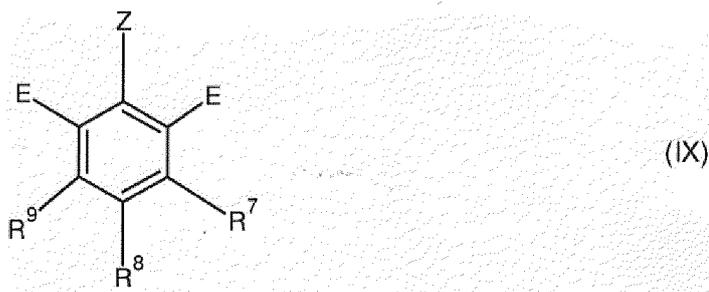
40



45

50

55



dans laquelle

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> signifie H, X, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre,

20 X signifie F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), où R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, indépendamment des autres radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> dans la même molécule signifie H, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre,

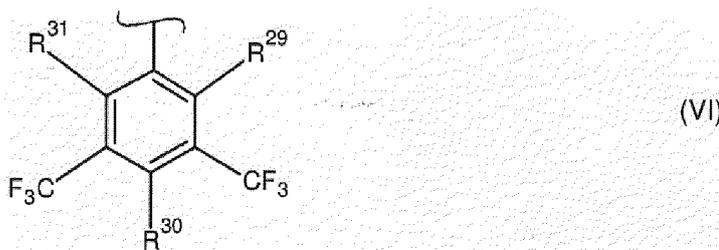
25 E indépendamment des autres radicaux E dans la même molécule est un radical de la formule générale NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> ou OR, chaque radical R, indépendamment des autres radicaux R dans la même molécule signifiant H, X, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre,

Z signifie Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ou Sn((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

avec [(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Cu][An<sup>-</sup>], où An<sup>-</sup> est un anion quelconque.

30 11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** An<sup>-</sup> signifie [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

35 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** le produit obtenu est mis à réagir avec [Cat<sup>+</sup>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>], où Ar<sup>F</sup> est un radical de la formule générale (VI) :



dans laquelle

50 R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> signifie H, X, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué, un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> substitué ou non substitué ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non substitué, l'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, l'alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> pouvant être interrompus chacun par un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre, Cat<sup>+</sup> signifie un cation quelconque.

FIG 1

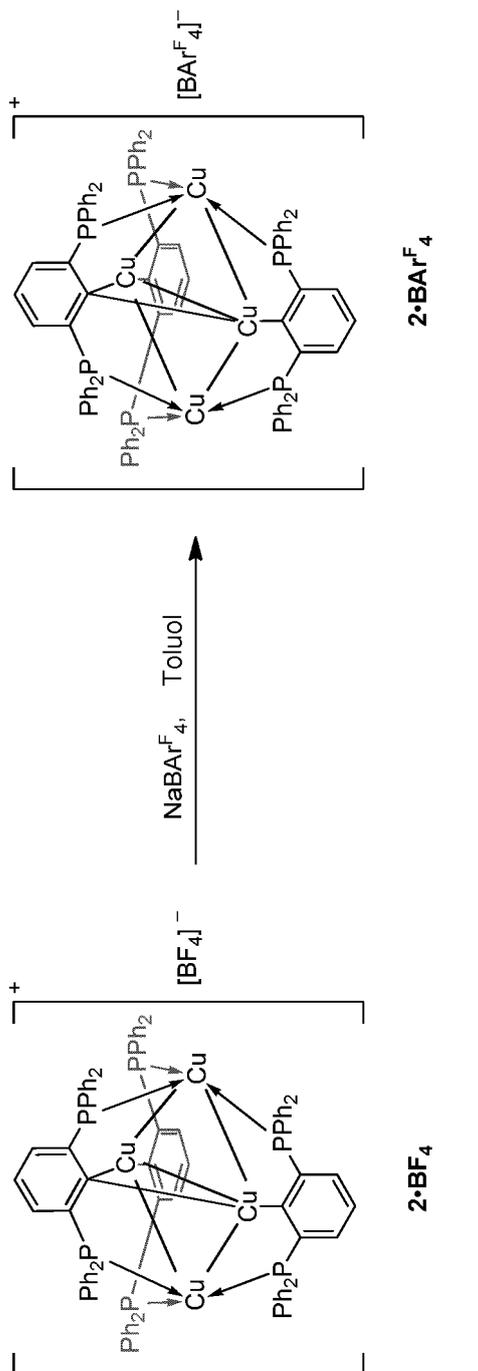
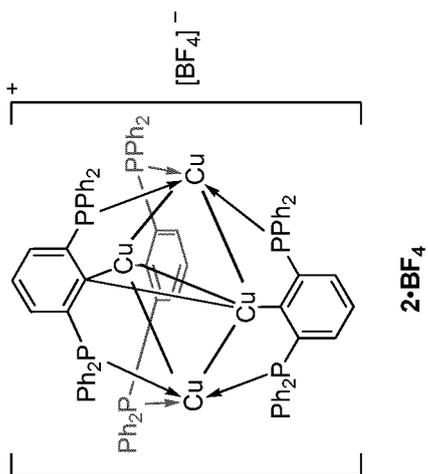


FIG 2

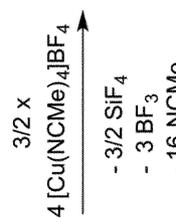
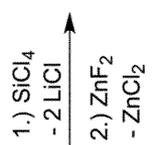
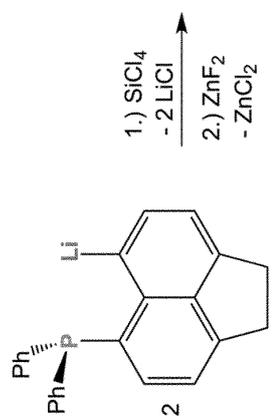
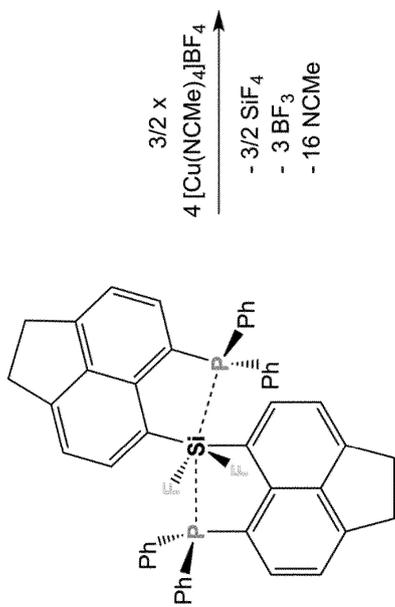
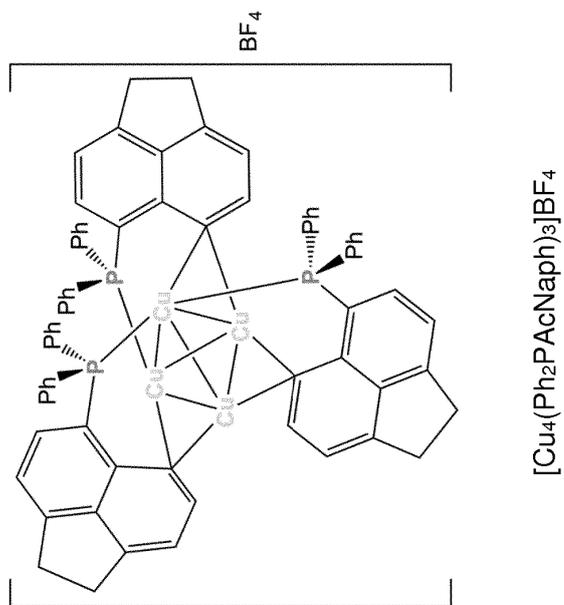


FIG 3

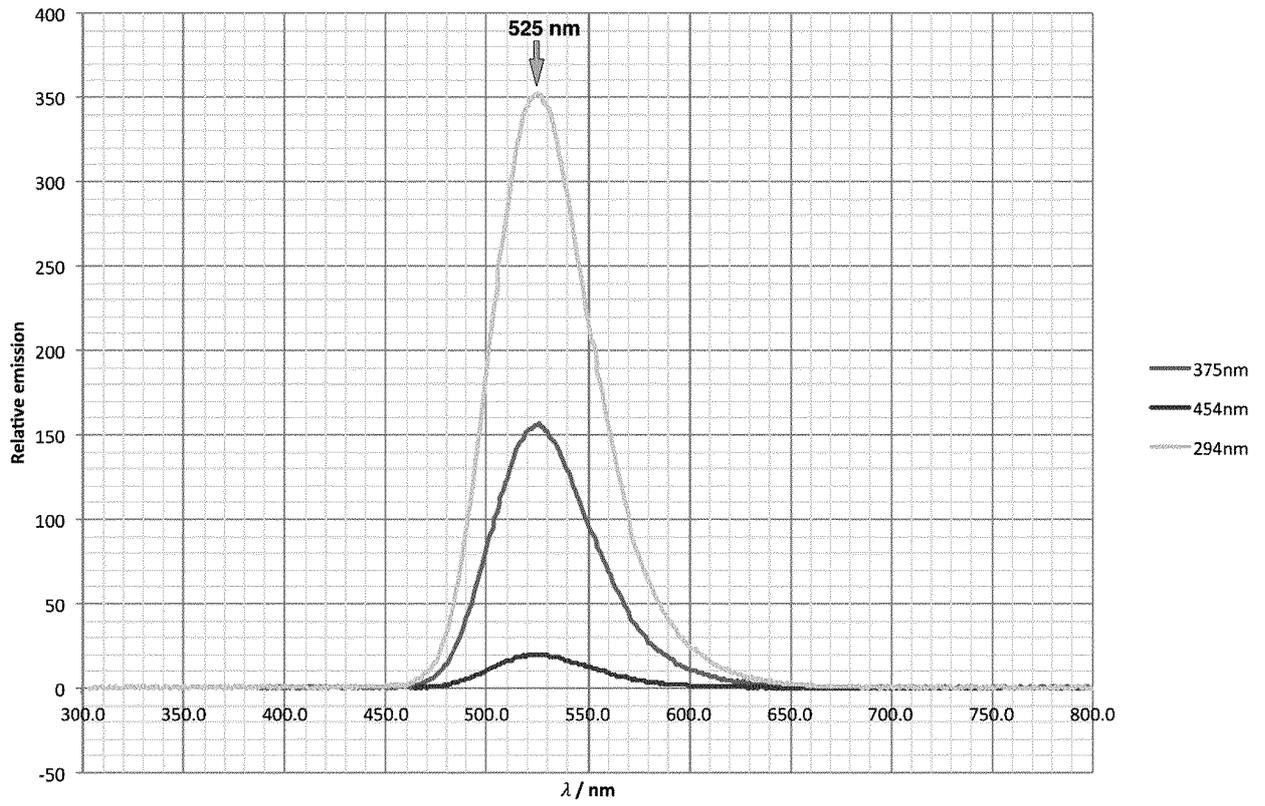


FIG 4

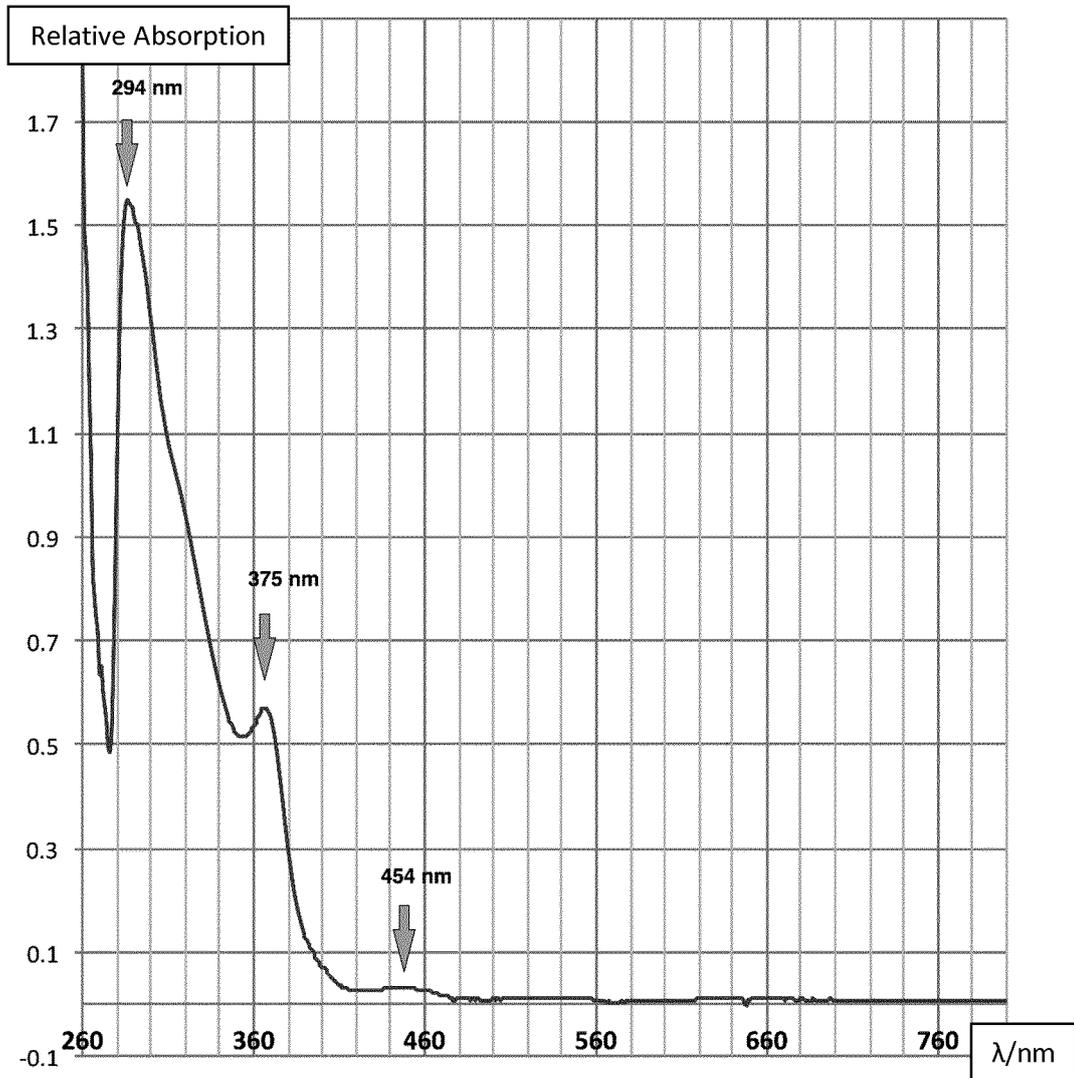


FIG 5

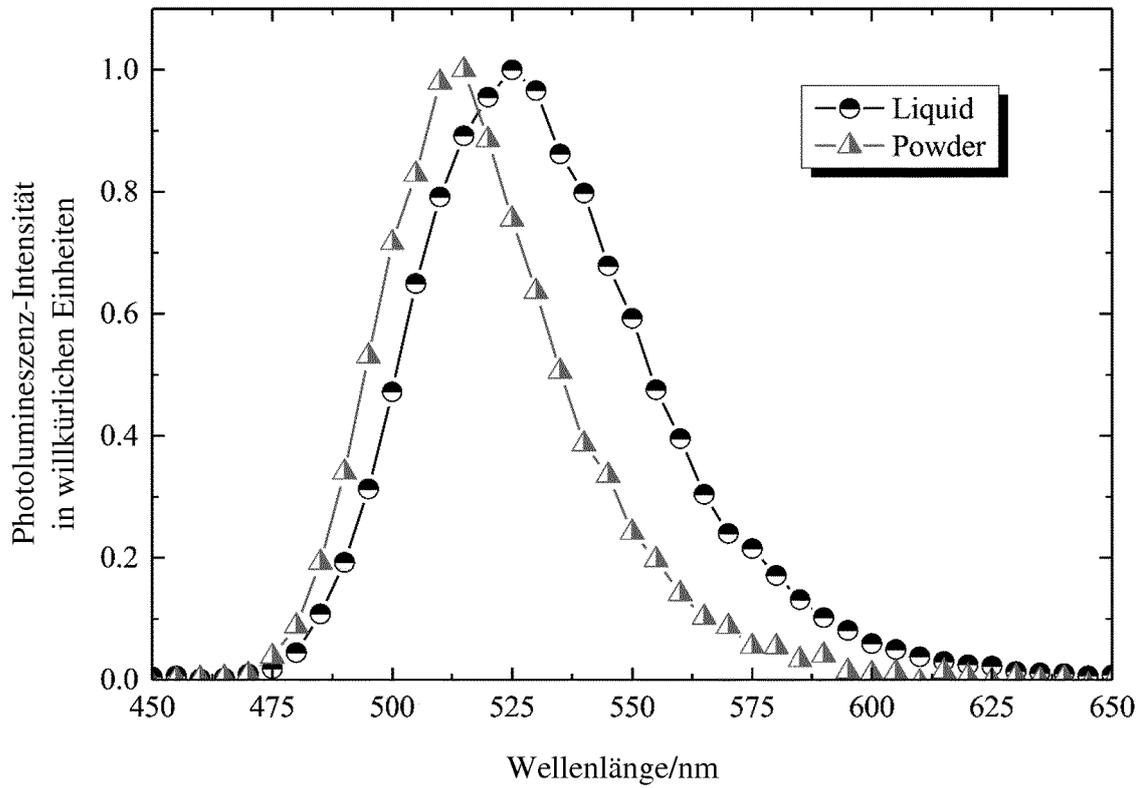


FIG 6

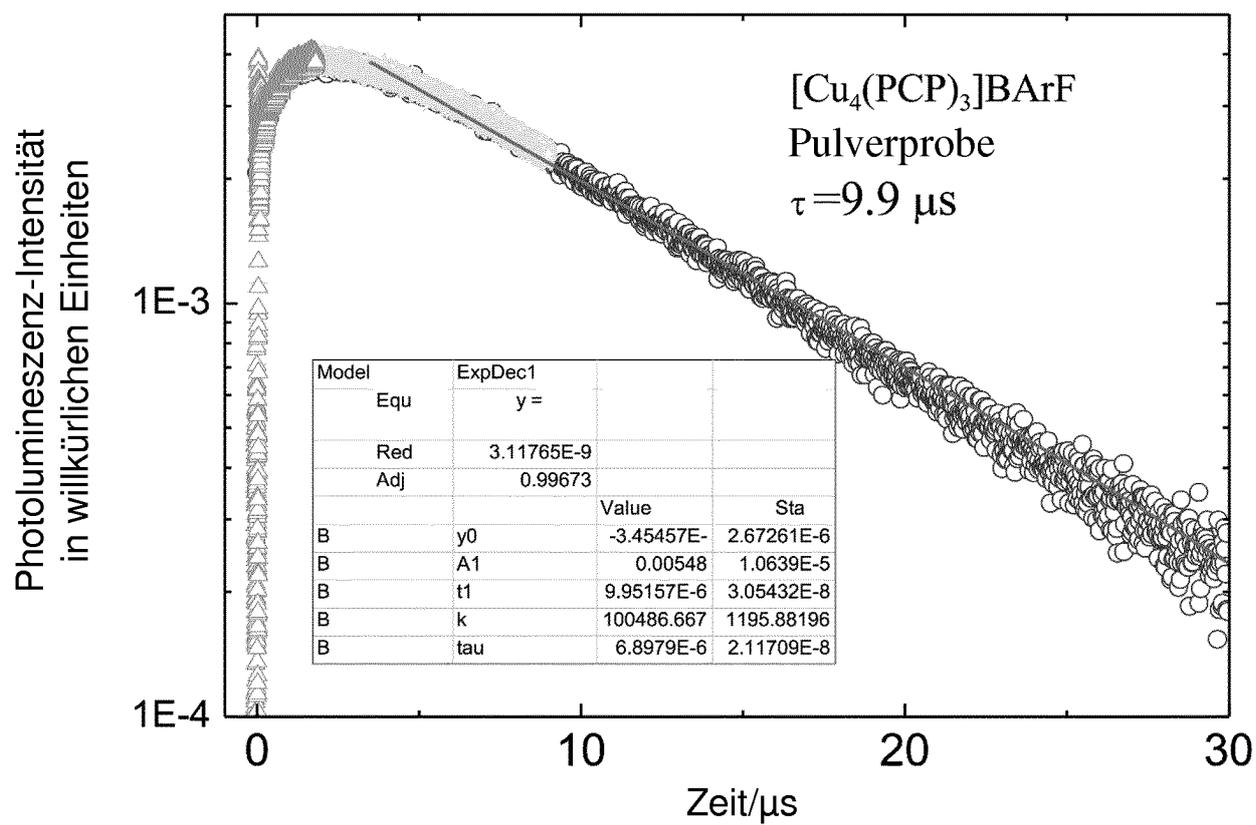


FIG 7A

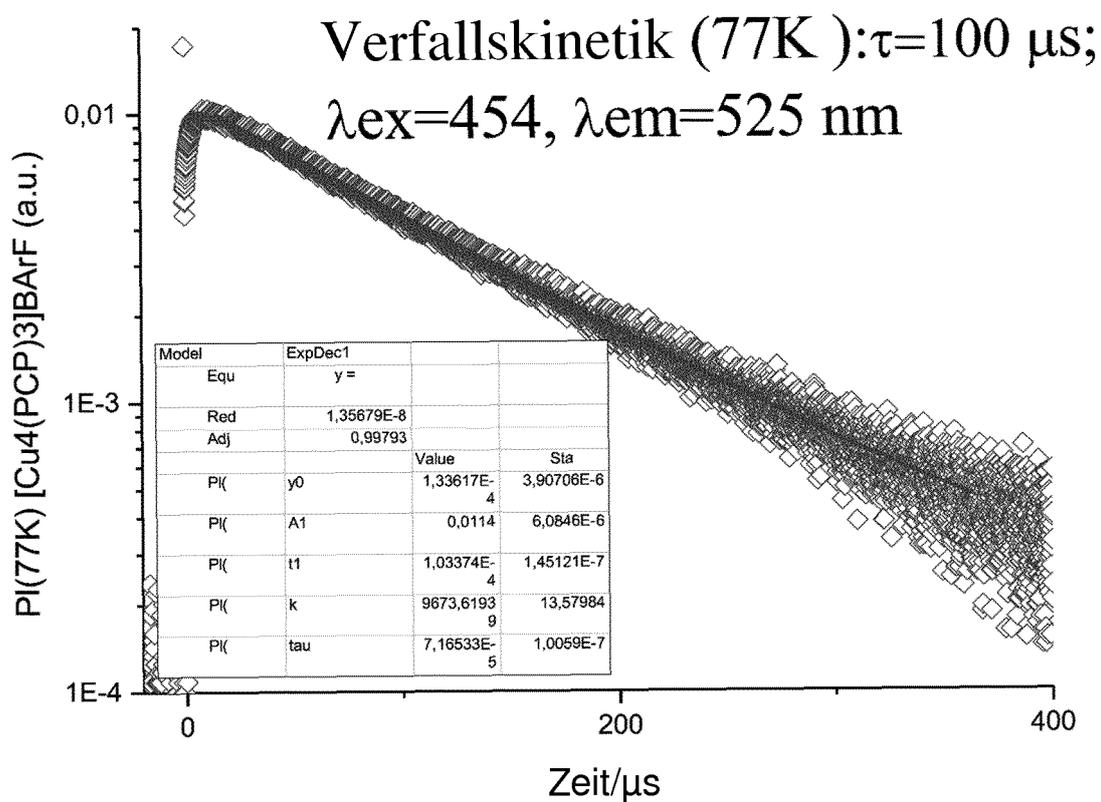


FIG 7B

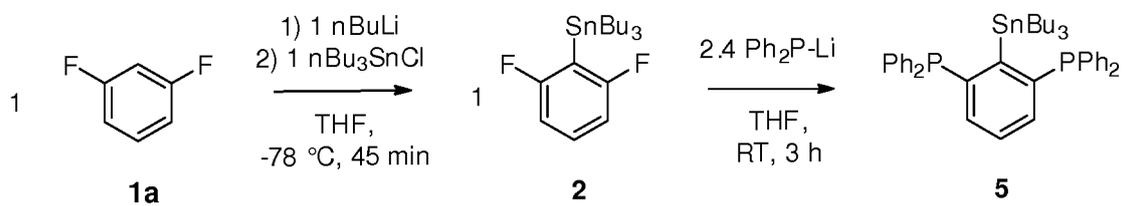


FIG 8

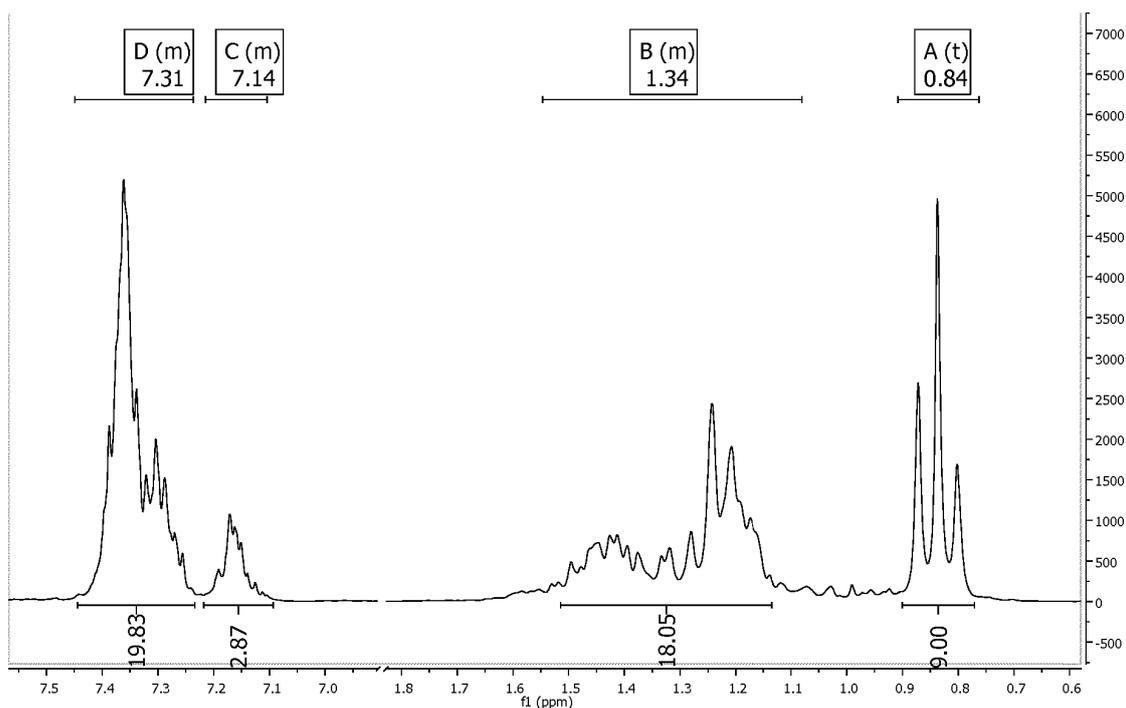


FIG 9

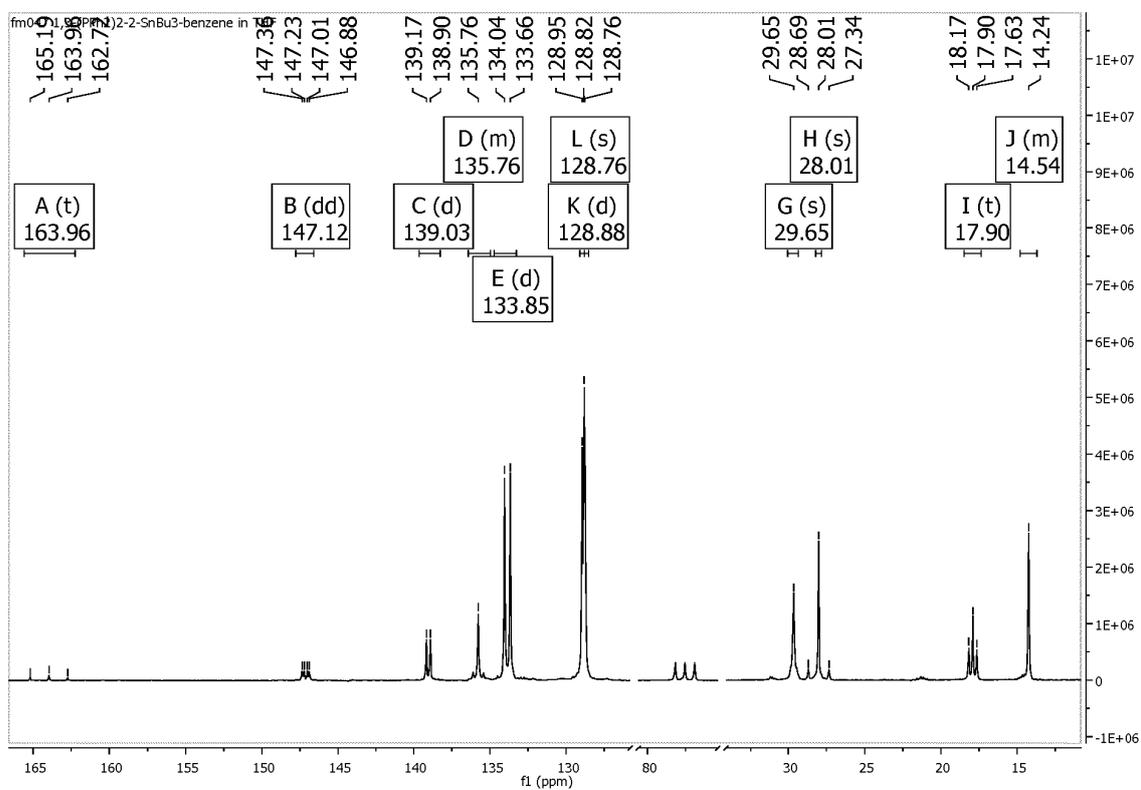


FIG 10

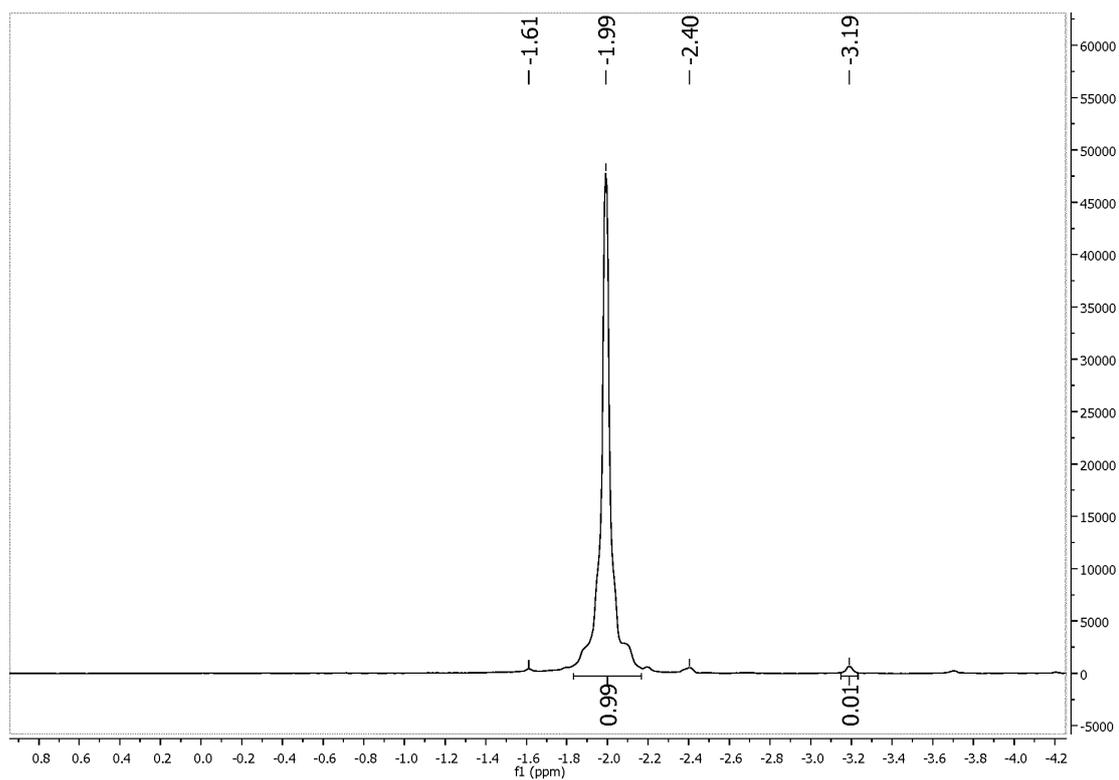


FIG 11

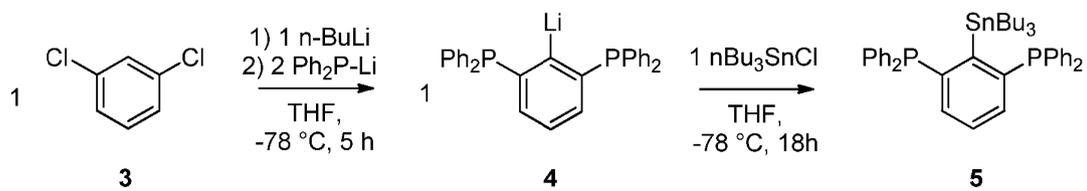


FIG 12

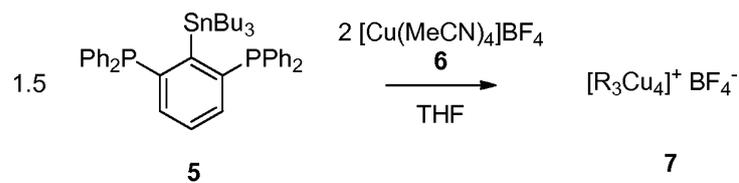


FIG 13

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **CHEN, KELLY ; JASON SHEARER ; VINCENT J. CATALANO.** Subtle modulation of Cu<sub>4</sub>X<sub>4</sub>L<sub>2</sub> phosphine cluster cores leads to changes in luminescence. *Inorganic chemistry*, 2015, vol. 54 (13), 6245-6256 [0003]
- **JIANG, YI et al.** Novel electrochemi-/photo-luminescence of Ag<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub> heterometallic alkynyl clusters. *Dalton Transactions*, 2015, vol. 44 (9), 3941-3944 [0004]
- **SCHNEPF, ANDREAS ; CHRISTIAN DROST.** Ge 8 R 6: The ligands define the bonding situation within the cluster core. *Dalton Transactions*, 2005, vol. 20, 3277-3280 [0005]
- **T. D. YARWOOD ; A. J. WARING ; P. LE. COE.** *J. Fluor. Chem.*, 1996, vol. 78, 113-119 [0051]
- **B. BENNETAU, F. ; RAJARISON, J. ; DUNOGUES, P. BABIN.** *Tetrahedron*, 1993, vol. 49, 10843-10854 [0051]