



(10) **DE 10 2017 207 804 A1** 2018.11.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 207 804.9**

(22) Anmeldetag: **09.05.2017**

(43) Offenlegungstag: **15.11.2018**

(51) Int Cl.: **C07F 1/08 (2006.01)**

H01L 51/54 (2006.01)

C09K 11/58 (2006.01)

(71) Anmelder:

Universität Bremen, 28359 Bremen, DE

(74) Vertreter:

**Maikowski & Ninnemann Patentanwälte
Partnerschaft mbB, 10707 Berlin, DE**

(72) Erfinder:

**Beckmann, Jens, Prof. Dr., 28203 Bremen, DE;
Vogt, Matthias, Dr., 28195 Bremen, DE; Olaru,
Marian, 28199 Bremen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

WO 2010/ 086 089 A1

**GERNERT, Markus [et al.]: A Cyclic Alkyl
(amino)carbene as Two-Atom pi-Chromophore
Leading to the First Phosphorescent Linear CuI
Complexes. In: Chemistry - A European Journal,
2017, Vol. 23, S. 2206 - 2216.**

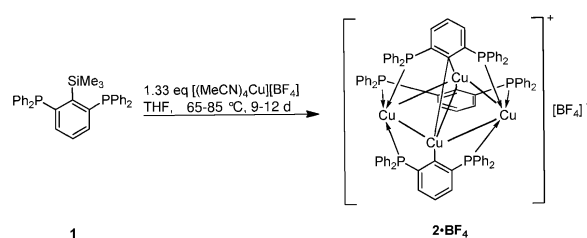
**STOLLENZ, Michael [et. al.]: Highly
Luminescent Linear Complex Arrays of up
to Eight Cuprous Centers. In: Chemistry - A
European Journal, 2016, Vol. 22, S. 2396 - 2405.**

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Cupratverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten**

(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.



Beschreibung

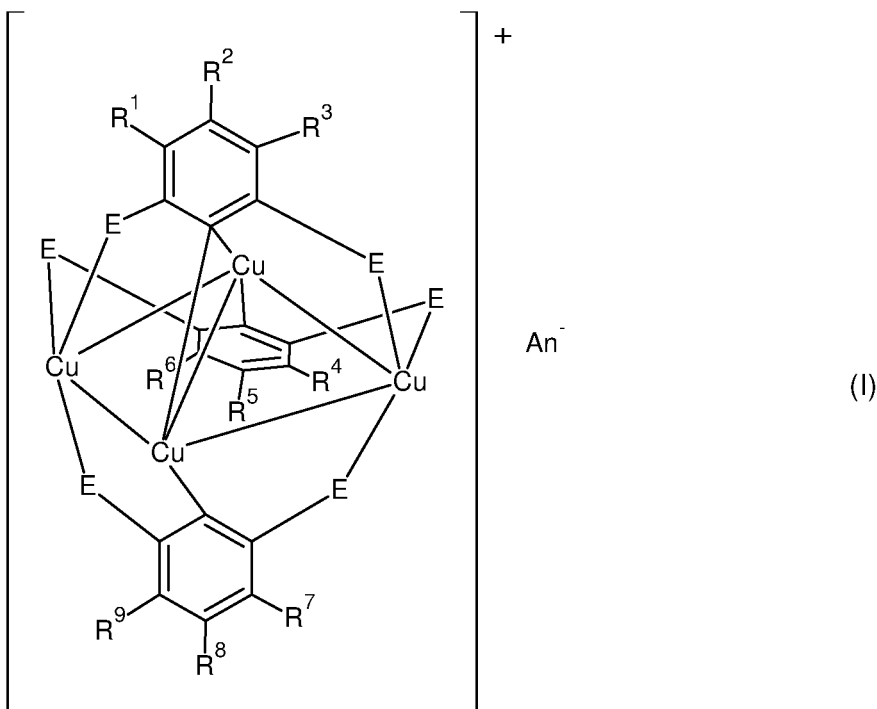
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, die Verwendung einer solchen Cupratverbindung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 9, eine organische Leuchtdiode gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 10 sowie zwei Verfahren zur Herstellung einer solchen Cupratverbindung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 11 und 12.

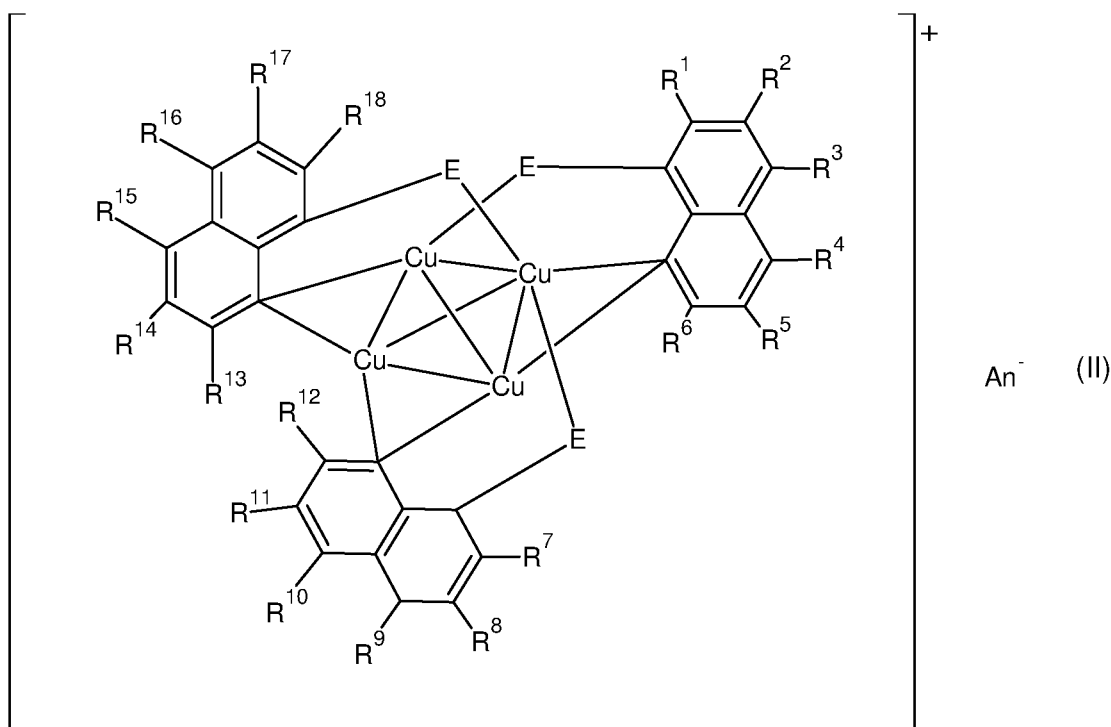
[0002] Organische Leuchtdioden (OLEDs) werden als kostengünstige und effiziente Technologie für flexible Displays oder innovative Flächenbeleuchtung diskutiert. Eine signifikante Problemstellung ist es dabei, Materialien zu verwenden, die frei von seltenen, und somit teuren, Edelmetallen sind. Neue optoelektronische 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] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neuartige Verbindungen anzugeben, die zur Verwendung in einer organischen Leuchtdiode geeignet sind.

[0004] Diese Aufgabe wird mit einer Cupratverbindung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0005] Eine solche Cupratverbindung entspricht einer der nachstehenden Formeln (I) oder (II):





[0006] Dabei haben die in diesen Formeln angegebenen Reste folgende Bedeutungen:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷,
R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³,
D¹⁴, R¹⁵, D¹⁶, R¹⁷, D¹⁸

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.

[0007] 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.

[0008] Ein Beispiel für ein substituiertes C₁-Alkyl ist eine Methoxygruppe oder eine Methylolgruppe.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

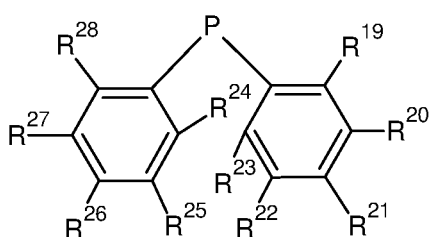
[0012] Gemeinsames Strukturmerkmal der Cupratverbindungen ist ein zentrales Cu_4 -Cluster, wobei Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen (Cu-C-Bindungen) ausgebildet sind. Trotz unterschiedlicher möglicher Synthesewege lassen sich durch die vorliegende Erfindung Substanzen des Typs $[\text{R}_3\text{Cu}_4]^+ \text{An}^-$ herstellen.

[0013] 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.

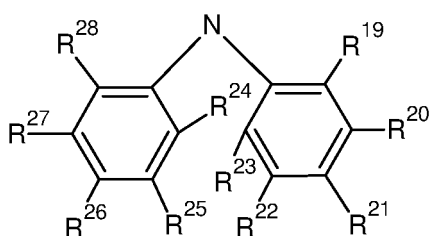
[0014] Das Gegenanion ist für die Funktion der Cupratverbindungen unerheblich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Synthese der Cupratverbindungen bei Verwendung bestimmter Gegenanion besonders einfach durchgeführt werden kann, da das Gegenanion die Löslichkeit der Cupratverbindungen beeinflusst.

[0015] 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.

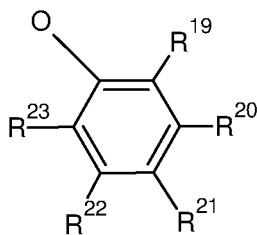
[0016] In einer Variante ist der Rest E ein Rest der allgemeinen Formel (III), (IV) oder (V), wobei eine oder mehrere kovalente Bindungen zum Rest E über das in der Formel (III) dargestellte Phosphoratom, über das in der Formel (IV) dargestellte Stickstoffatom oder über das in der Formel (V) dargestellte Sauerstoffatom ausgebildet sind,



(III)



(IV)



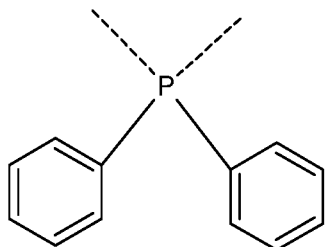
(V)

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.

[0017] In einer Variante entspricht der Rest E der allgemeinen Formel PR₂ (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:



(XII)

[0018] In einer Variante entspricht die Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I). In einer anderen Variante entspricht die Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II).

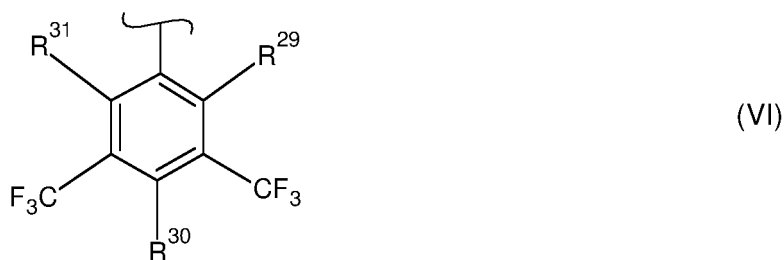
[0019] In einer Variante weisen in der Formel (I) die Reste R^1 , R^4 und R^7 eine erste gemeinsame Bedeutung, die Reste R^2 , R^5 und R^8 eine zweite gemeinsame Bedeutung sowie die Reste R^3 , R^6 und R^9 eine dritte Bedeutung auf. Dabei können die erste Bedeutung, die zweite Bedeutung und die dritte 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.

[0020] In einer Variante weisen 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.

[0021] 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.

[0022] In einer Variante ist das Gegenanion An^- ein schwach-koordinierendes Anion.

[0023] 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:



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.

[0024] $[BF_4]^-$ ist dabei als Gegenion besonders gut geeignet, da es für eine hohe Löslichkeit der Cupratverbindungen sorgt.

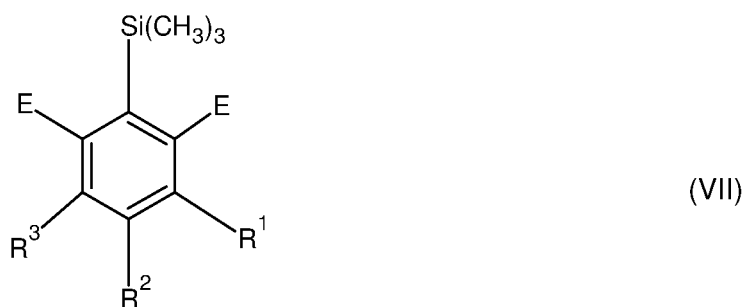
[0025] Wie bereits erläutert, eignen sich die Cupratverbindungen besonders gut zur Verwendung in einer organischen Leuchtdiode. In einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher die Verwendung dieser Cupratverbindungen als Leuchtmittel in einer organischen Leuchtdiode.

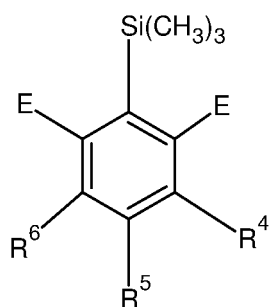
[0026] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einer organischen Leuchtdiode, die eine Cupratverbindung gemäß den vorherigen Erläuterungen aufweist. Dabei wird die Cupratverbindung als Leuchtmittel in der organischen Leuchtdiode eingesetzt.

[0027] 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 Cupratverbindungen.

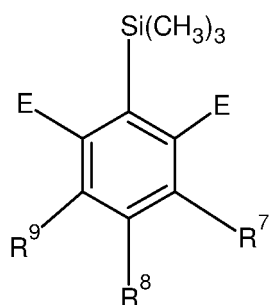
[0028] Gemäß einem ersten Herstellungsverfahren wird der folgende Schritt zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I) durchgeführt:

[0029] 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:





(VIII)



(IX)

wobei

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

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_{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, 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,

E

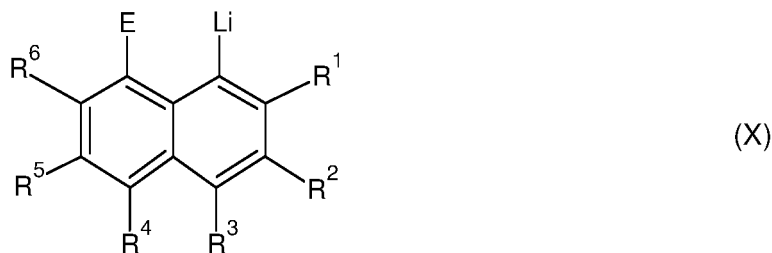
unabhängig von anderen Resten E im selben Molekül ein Rest der allgemeinen Formel NR_2, PR_2 oder OR ist, wobei jeder Rest R unabhängig von anderen Resten R im selben Molekül H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] Gemäß einem zweiten Herstellungsverfahren werden die folgenden Schritte zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (II) durchgeführt:

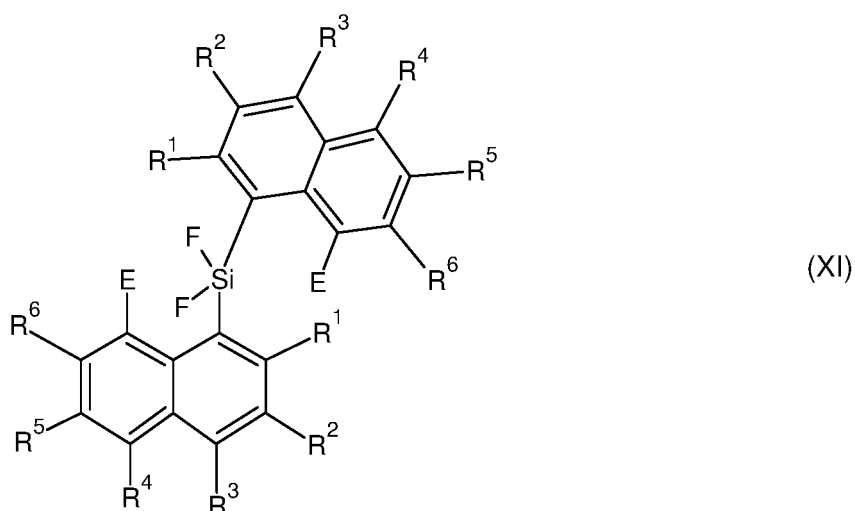
Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (X)



wobei

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

mit $SiCl_4$ und ZnF_2 , um ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XI) zu erhalten:



und Umsetzen des Zwischenproduktes der allgemeinen Formel (XI) mit $[(CH_3CN)_4Cu][An^-]$, wobei An^- ein beliebiges Anion ist.

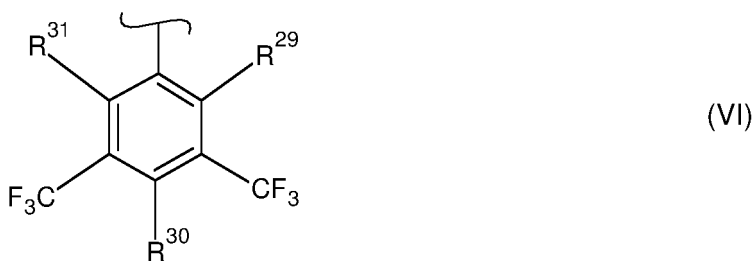
[0033] Alternativ ist es auch möglich, mit dem Zwischenprodukt als Ausgangsmaterial zu starten. Das heißt, der Schritt der Synthese des Zwischenproduktes mit der allgemeinen Formel (XI) muss nicht notwendigerweise Teil des beanspruchten Verfahrens sein.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] 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

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

Kat^+ ein beliebiges Kation bedeutet.

[0038] Als Kation besonders geeignet sind einwertige Alkalimetalle wie Natrium und Kalium, insbesondere Natrium.

[0039] 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.

[0040] Details der vorliegenden Erfindung werden anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I);

Fig. 2 ein Reaktionsschema für einen Austausch des Gegenanions der Cupratverbindung aus der **Fig. 1**;

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

Fig. 4 ein Fluoreszenz-Emissionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der **Fig. 1** hergestellten Cupratverbindung;

Fig. 5 ein UV-Absorptionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der **Fig. 1** hergestellten Cupratverbindung;

Fig. 6 ein Emissionsspektrum der gemäß dem Reaktionsschema der **Fig. 1** hergestellten Cupratverbindung nach einer Anregung bei 375 nm;

Fig. 7A eine graphische Darstellung der Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes der gemäß dem Reaktionsschema der **Fig. 2** hergestellten Cupratverbindung bei 300 K (26,85 °C) und

Fig. 7B eine graphische Darstellung der Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes der gemäß dem Reaktionsschema der **Fig. 2** hergestellten Cupratverbindung bei 77 K (-196,15 °C).

[0041] Die **Fig. 1** zeigt ein Reaktionsschema zur Herstellung einer Cupratverbindung der allgemeinen Formel (I).

Synthese der Substanz 1

[0042] 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 (**Ph2PCI**) (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 Ph₂PCI-Lösung wurde 2,6-F₂C₆H₃Si(CH₃)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.; Dunogues, P. Babin, Tetrahedron, 1993, 49, 10843-10854.

[0043] 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 CH₃CN (150 ml) wurde zu dem halbfesten braunen Rückstand hinzugefügt. Die erhaltene Suspension wurde in Luft über einen Glasfilter gefiltert.

[0044] 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.

[0045] 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 CH₃CN 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

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 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);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 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);

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -6,43 ppm (s);

²⁹Si NMR (72 MHz, CDCl₃): δ = -2,99 (t, J = 8 Hz).

Synthese von 2·BF₄

[0046] Unter inerten Bedingungen wurde eine Mischung der Verbindung **1** (6,22 g, 12 mmol) und [((CH₃)₃CN)₄Cu][BF₄] (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 × 50 ml) und Toluol (1 × 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 Ausnahme von CH₃CN und einigen halogenierten Lösungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform), in denen sie sich langsam zersetzt.

Schmelzpunkt: über 220 °C.

[0047] ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 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): δ 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);

^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7,66 ppm (s);

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

Synthese von $2\cdot\text{BAr}^{\text{F}}_4$

[0048] Das Reaktionsschema dieser Synthese ist in der **Fig. 2** dargestellt.

[0049] Unter inerten Bedingungen wurde eine Mischung von $2\cdot\text{BF}_4$ (200 mg, 0,12 mmol) und $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ (106 mg, 0,12 mmol) in Toluol (10 ml) bei Raumtemperatur gerührt. Dabei löste sich das $2\cdot\text{BF}_4$ 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 $2\cdot\text{BAr}^{\text{F}}_4$ (231 mg, 78 %) wurden als leuchtend grüner Feststoff isoliert. Die Verbindung $2\cdot\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme aliphatischer Lösungsmittel wie Pentan oder Hexan.

Schmelzpunkt: über 220 °C.

^1H NMR (200 MHz, THF-d8): 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);

^{13}C NMR (50 MHz, THF-d8): 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), 129,07 (s), 125,02 (q, J= 272 Hz), 117,71 (quint, J= 4 Hz);

^{31}P NMR (81 MHz, THF-d8): δ = 7,81 (s) ppm;

^{19}F NMR (188 MHz, THF-d8): δ = -64,58 (s) ppm.

[0050] Die nähere Charakterisierung der beiden in diesen Reaktionen erhaltenen Produkte $2\cdot\text{BF}_4$ und $2\cdot\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ist mithilfe der **Fig. 4** bis **Fig. 7B** dargestellt.

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

[0051] Zunächst wird jedoch ein weiteres Reaktionsschema erläutert, das in der **Fig. 3** dargestellt ist. Zunächst wurde $(\text{Ph}_2\text{PacNaph})_2\text{SiF}_2$ (mittlere Formel im Reaktionsschema der **Fig. 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 μm Porosität) filtriert. Das Filtrat wurde mit n-Hexan (10 ml) überschichtet. Nach langsamer Diffusion kristallisierte das 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 %.

[0052] Die **Fig. 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.

[0053] Die **Fig. 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 **Fig. 4** gezeigten Fluoreszenz-Emissionsspektrums zu erreichen.

[0054] Die **Fig. 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.

[0055] Um die Lebensdauer des angeregten Zustandes der Substanz $2\cdot\text{BAr}^{\text{F}}_4$ zu ermitteln, wurde eine zeitabhängige Bestimmung des aufgrund der Photolumineszenz dieser Substanz emittierten Lichts durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den **Fig. 7A** und **Fig. 7B** dargestellt. Es wurde jeweils der Feststoff untersucht, wobei die **Fig. 7A** die Ergebnisse bei einer Temperatur von 300 K und die **Fig. 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.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

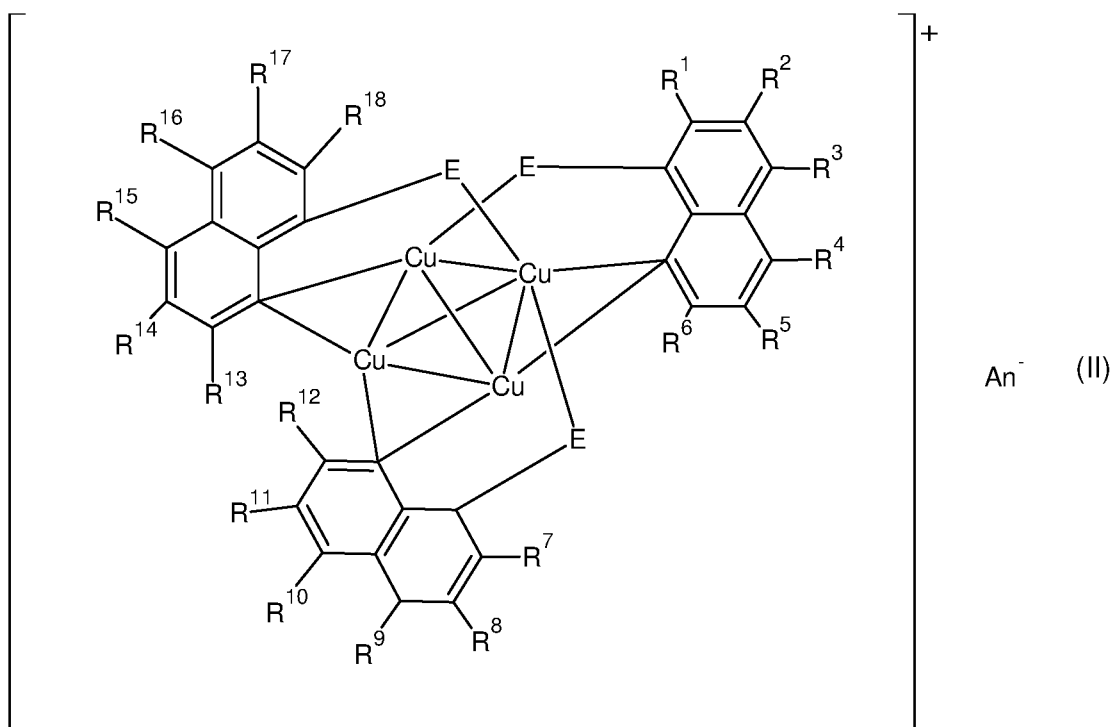
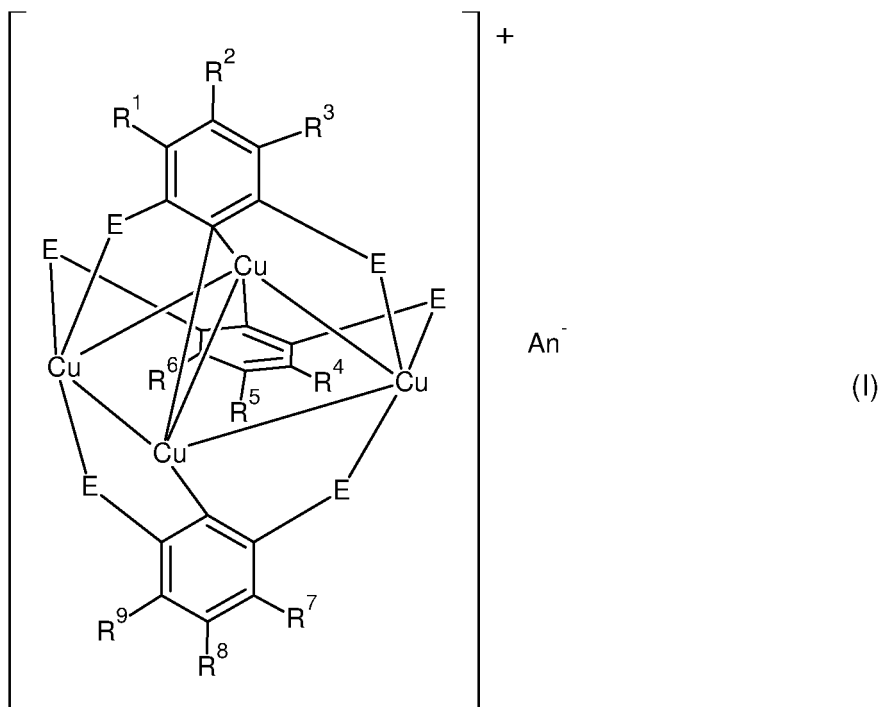
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- 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
[0042]

Patentansprüche

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



wobei

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ 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, 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 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 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 An⁻ ein beliebiges Anion ist.

2. Cupratverbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass E der allgemeinen Formel (III) entspricht.

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

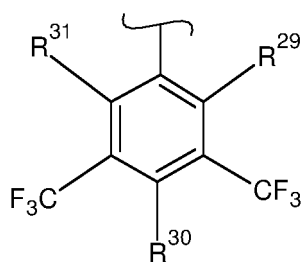
4. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Formel (I) die Reste R¹, R⁴ und R⁷ eine erste Bedeutung, die Reste R², R⁵ und R⁸ eine zweite Bedeutung sowie die Reste R³, R⁶ und R⁹ eine dritte Bedeutung aufweisen.

5. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Formel (II) die Reste R¹, R⁷ und R¹³ eine erste Bedeutung, die Reste R², R⁸ und R¹⁴ eine zweite Bedeutung, die Reste R³, R⁹ und R¹⁵ eine dritte Bedeutung, die Reste R⁴, R¹⁰ und R¹⁶ eine vierte Bedeutung, die Reste R⁵, R¹¹ und R¹⁷ eine fünfte Bedeutung sowie die Reste R⁶, R¹² und R¹⁸ eine sechste Bedeutung aufweisen.

6. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass alle Reste R¹ bis R²⁸ dieselbe Bedeutung aufweisen.

7. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass alle Reste R¹ bis R²⁸ H bedeuten.

8. Cupratverbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass An⁻ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus [BF₄]⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, O₃SCF₃⁻, CB₁₁H₁₂⁻, (B₁₂H₁₂)²⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄]⁻, Al[OC(CF₃)₃]₄⁻ und [BAr^F]₄⁻, wobei Ar^F ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:



(VI)

wobei

R²⁹, R³⁰, R³¹

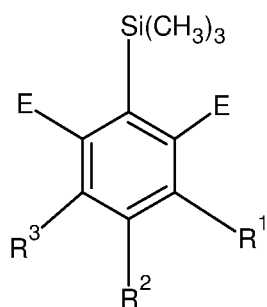
H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₁-C₁₀-Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₂₀-Aryl bedeutet, wobei das C₁-C₁₀-Alkyl, das C₁-C₁₀-Alkenyl und das C₆-C₂₀-Aryl jeweils durch ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff-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

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

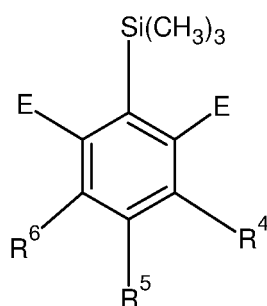
10. Organische Leuchtdiode, **gekennzeichnet durch** eine Cupratverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

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

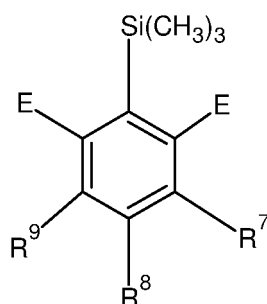
Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (VII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (IX)



(VII)



(VIII)



(IX)

wobei

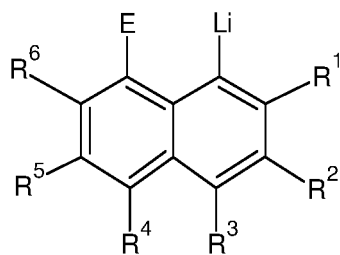
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ H, X, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - C_{10} -Alkenyl oder substituiertes oder nicht substituiertes C_6 - C_{20} -Aryl bedeutet, wobei das C_1 - C_{10} -Alkyl, das C_1 - C_{10} -Alkenyl und das C_6 - C_{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, 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,

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

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)



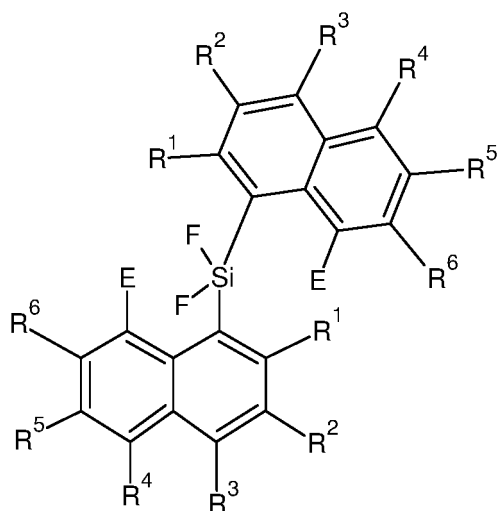
(X)

wobei

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

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, mit $SiCl_4$ und ZnF_2 , um ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XI) zu erhalten

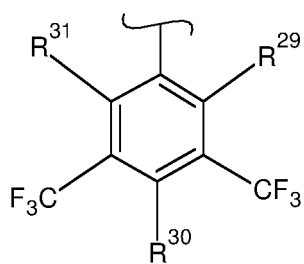


(XI)

und Umsetzen des Zwischenproduktes der allgemeinen Formel (XI) mit $[(CH_3CN)_4Cu][An^-]$, wobei An^- ein beliebiges Anion ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass $An^- [BF_4]^-$ bedeutet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das erhaltene Produkt mit $[Kat^+][BAr^F_4]$ umgesetzt wird, wobei Ar^F ein Rest der allgemeinen Formel (VI) ist:



(VI)

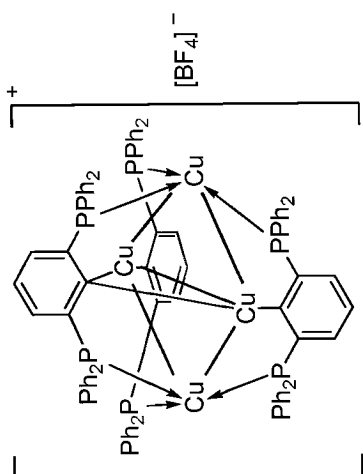
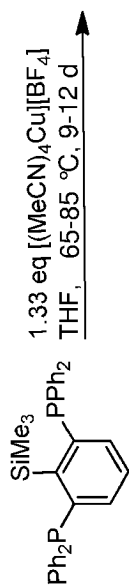
wobei

R²⁹, R³⁰, R³¹ 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 Kat⁺ ein beliebiges Kation bedeutet.

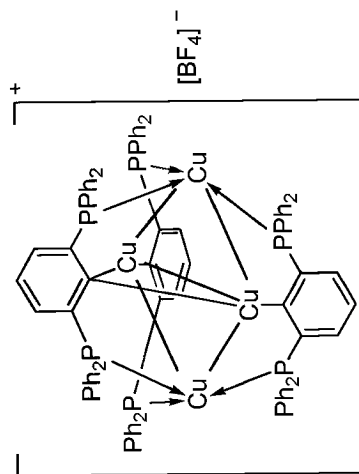
Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1



1



NaBAR^F₄, Toluol

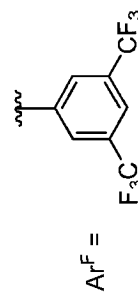
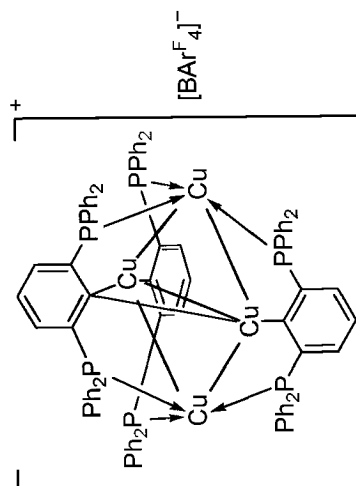


FIG 2

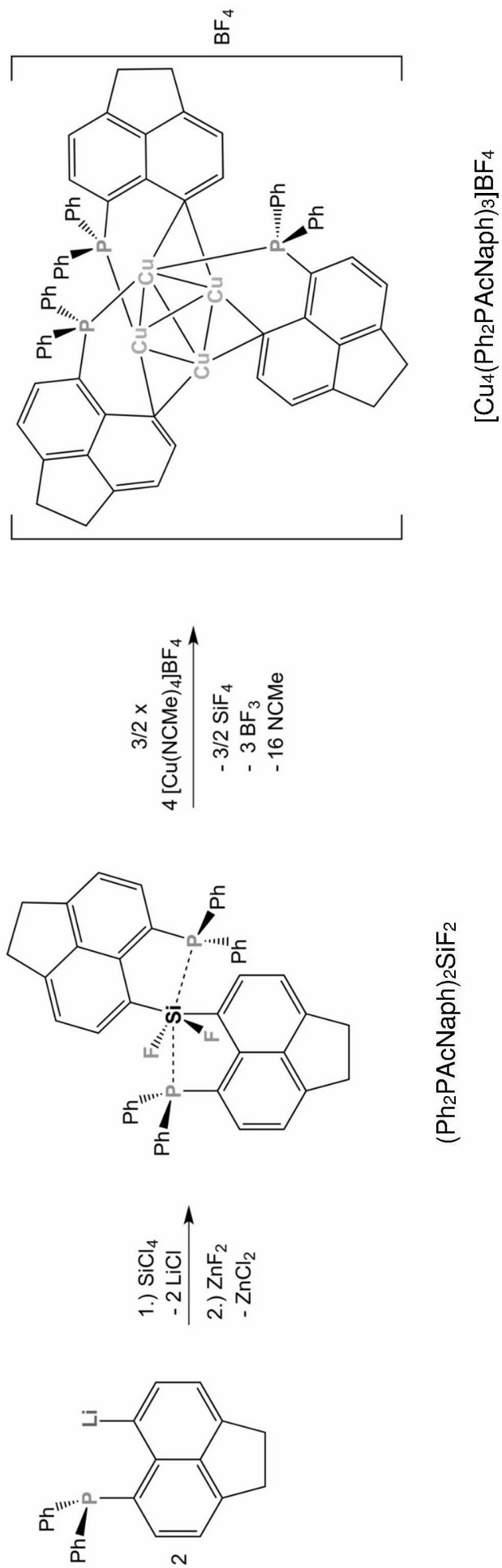


FIG 3

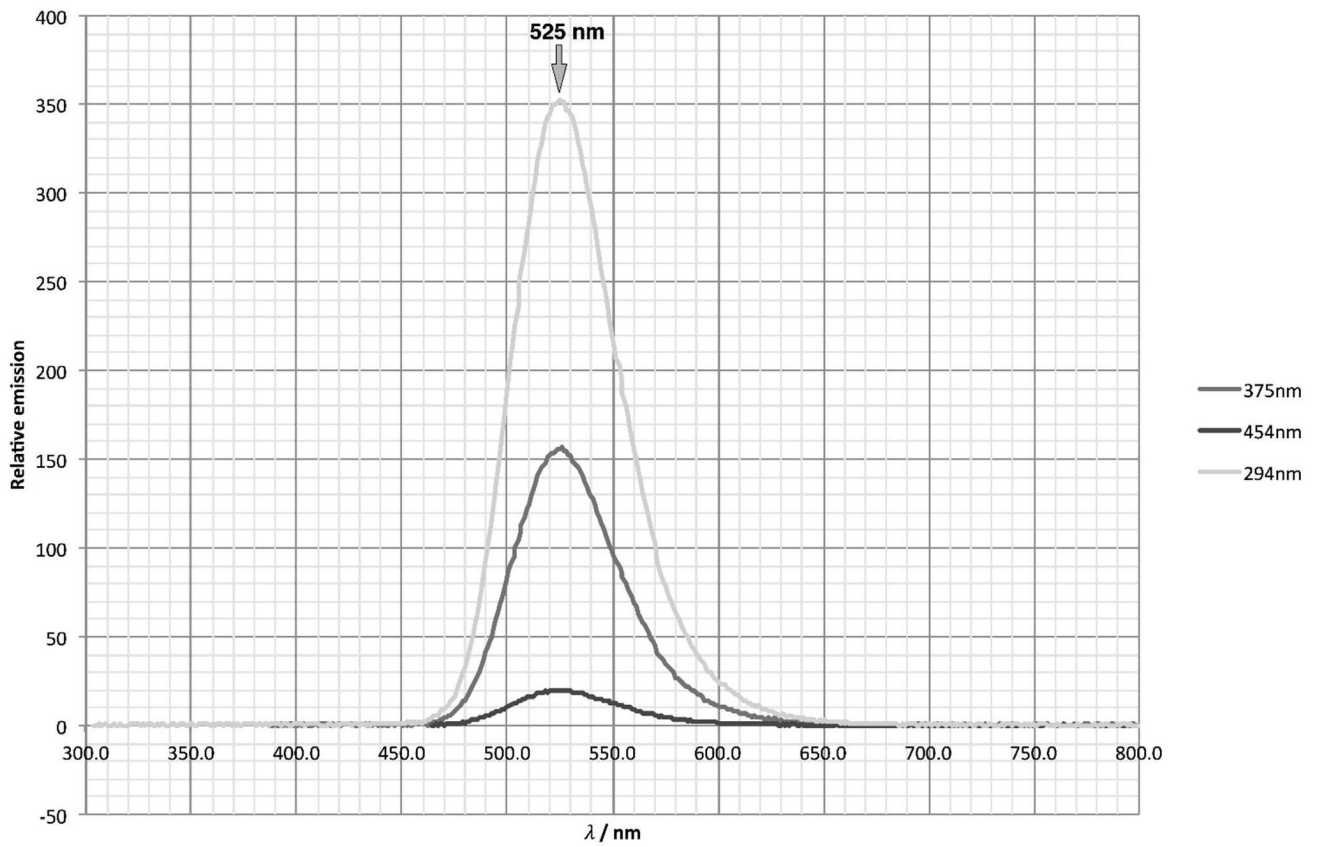


FIG 4

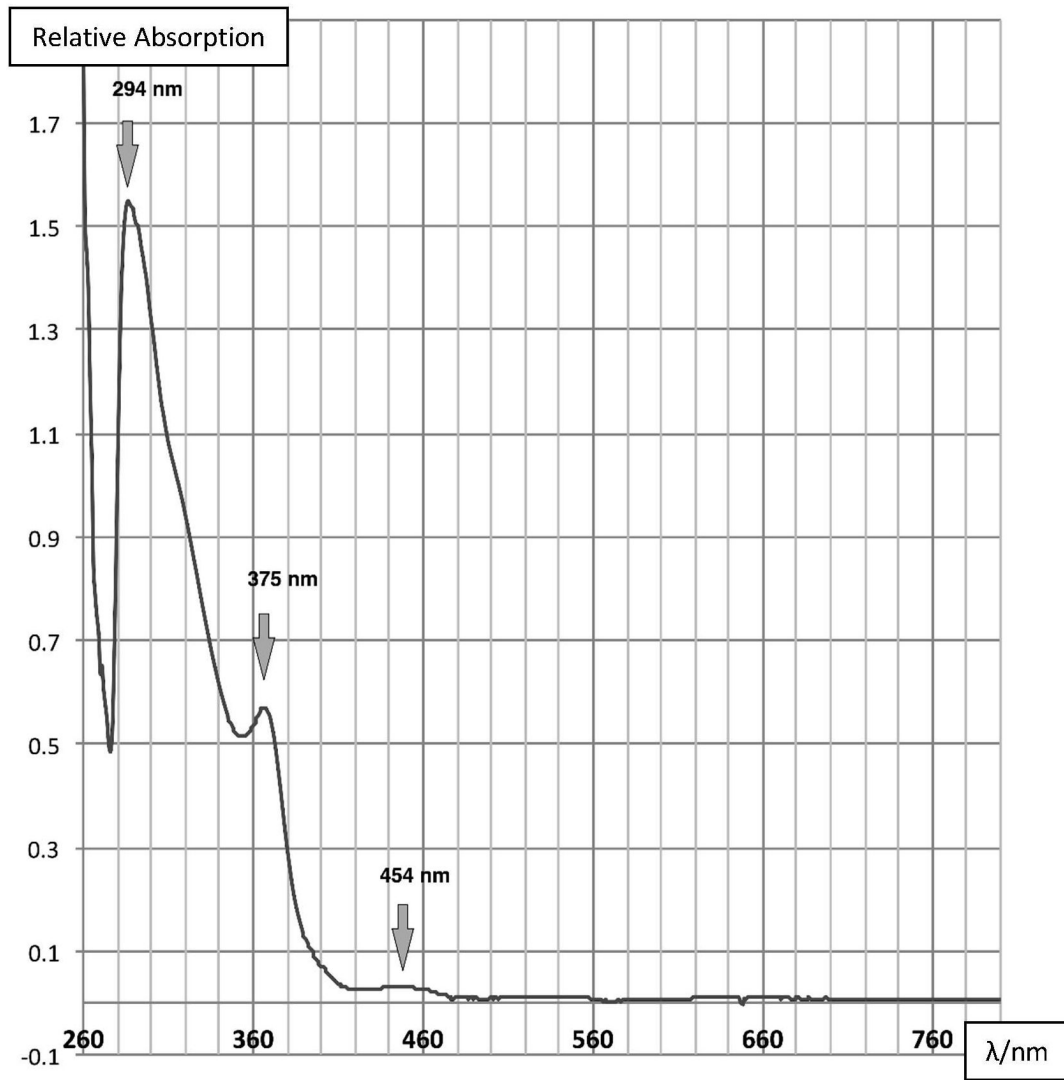


FIG 5

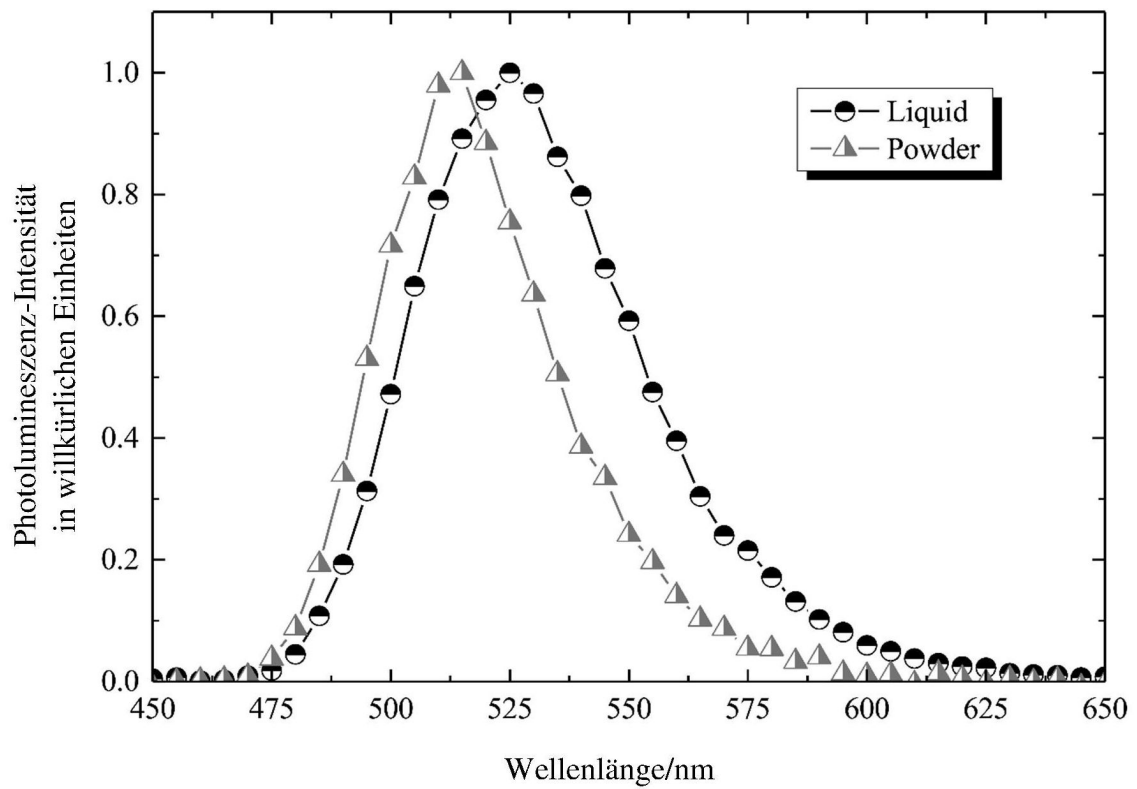


FIG 6

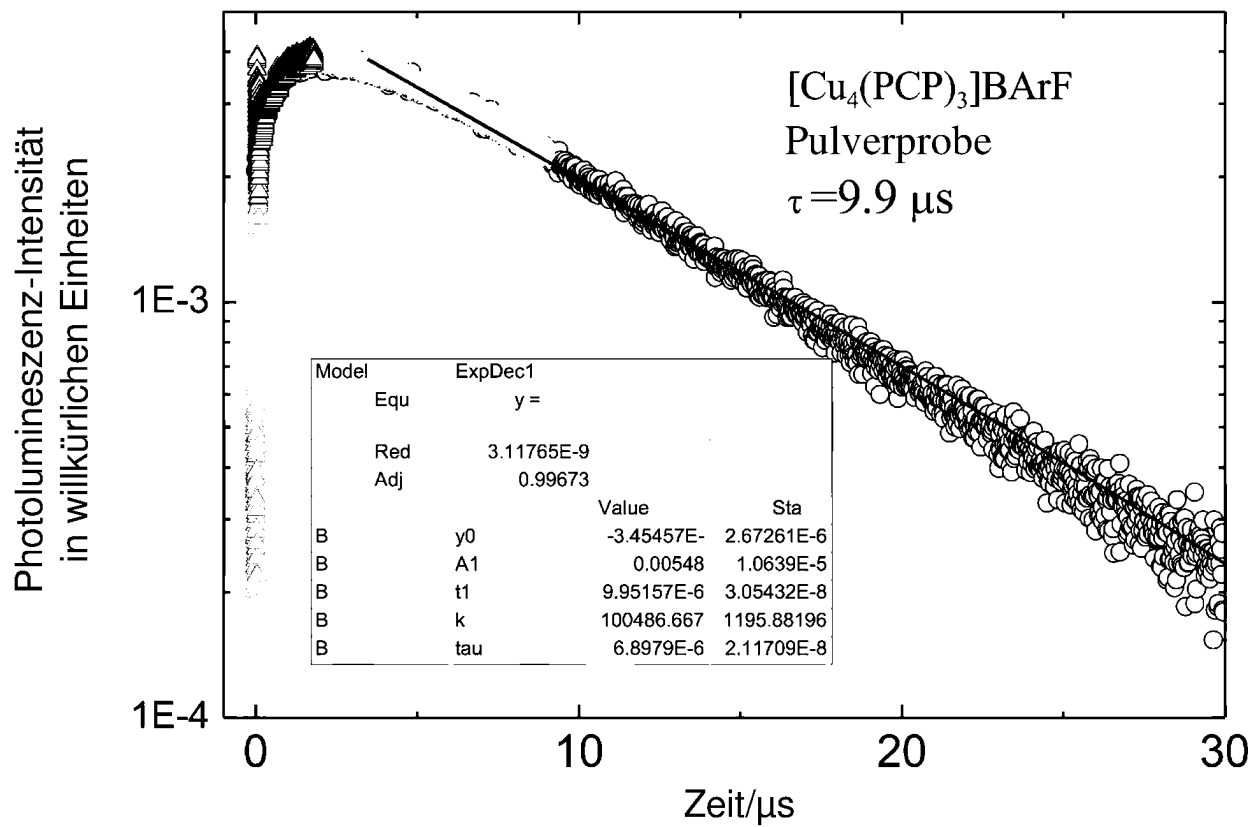


FIG 7A

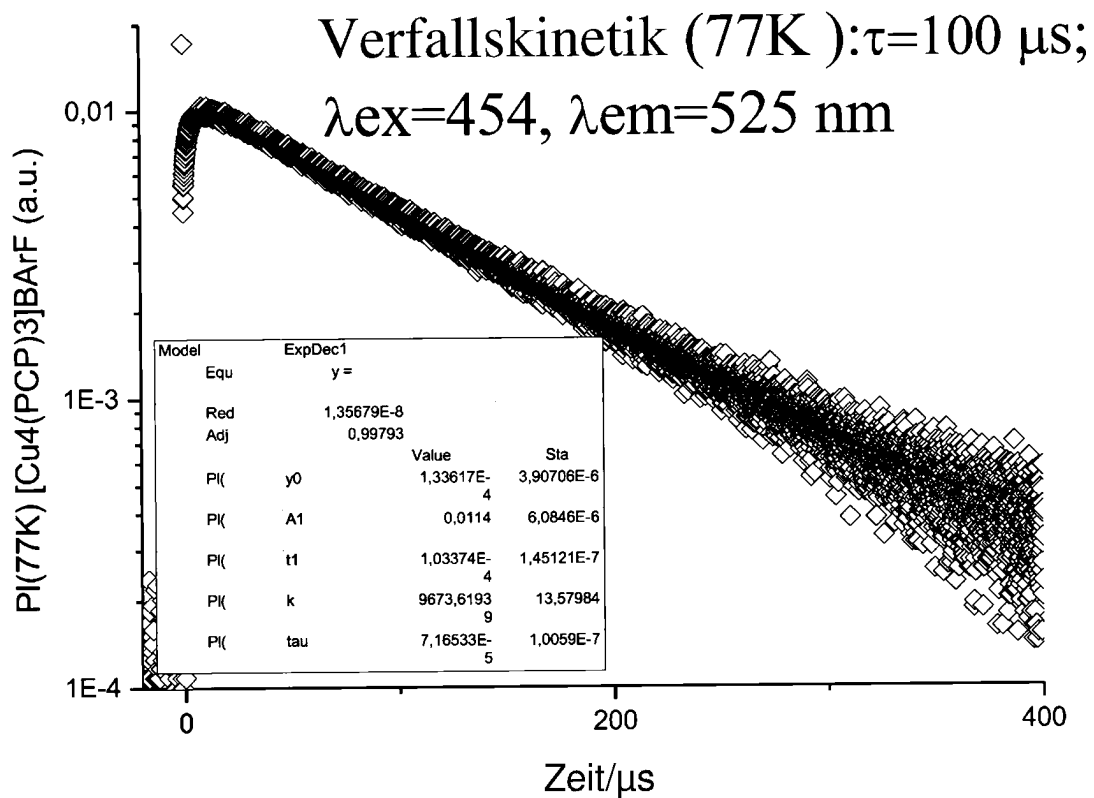


FIG 7B