

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-522391

(P2014-522391A)

(43) 公表日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 1/08 (2006.01)	C07F 1/08 C S P C	3 K 1 0 7
H01L 51/30 (2006.01)	H01L 29/28 2 5 O F	4 H 0 4 8
H01L 51/40 (2006.01)	H01L 29/28 3 1 O J	4 H 0 5 0
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-509771 (P2014-509771)	(71) 出願人	513284771
(86) (22) 出願日	平成24年5月14日 (2012.5.14)		サイノーラ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ ユレンクテル・ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成26年1月9日 (2014.1.9)		ドイツ連邦共和国、76344 エッゲン シュタイン-レオポルトスハーフェン、ヘル マン-フォン-ヘルムホルツ-プラッツ 、1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/058957	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開番号	W02012/156378		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開日	平成24年11月22日 (2012.11.22)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	11166075.9		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成23年5月13日 (2011.5.13)	(74) 代理人	100139527
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 上西 克礼
(31) 優先権主張番号	11173369.7	(74) 代理人	100164781
(32) 優先日	平成23年7月8日 (2011.7.8)		弁理士 虎山 一郎
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	11179110.9		
(32) 優先日	平成23年8月26日 (2011.8.26)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

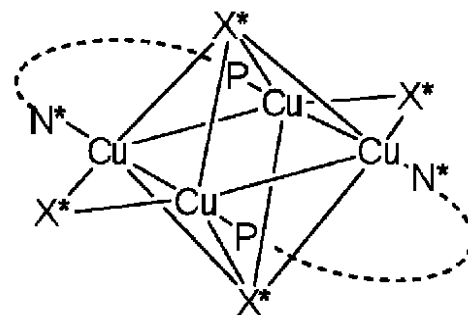
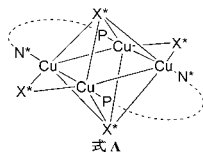
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特に、光電子デバイスのための銅 (I) 錯体

(57) 【要約】

本発明は、次式Aの銅 (I) 錯体に関する。

【化1】



Formel A

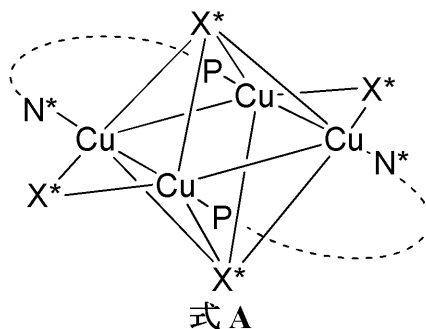
(式中、 $X^* = Cl, Br, I, CN$ 及び/又は SCN (相互に独立してもいる)、 $N^* \cap E =$ 二座配位子 (式中、 $E =$ 式 R_2E のホスファニル/アルセニル残基 (式中、 $R =$ アルキル、アリール、アルコキシル、フェノキシル又はアミドである。)) であり、 $N^* = N$ -ヘテロ芳香族系5員環又は6員環の成分、例えば、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン又はピリダジンから選択される、イミン官能基

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 A、

【化 1】



10

(式中、

X* = Cl、Br、I、CN及び／又はSCN（相互に独立してもいる）、

N* ∩ E = 二座配位子（式中、E = 式 R₂ E のホスファニル／アルセニル残基（式中、R = アルキル、アリール、アルコキシル、フェノキシル又はアミドである。）であり、

N* = N-ヘテロ芳香族系 5 員環の成分であるイミン官能基であって、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール及び 1, 2, 5-チアジアゾールからなる群から選択されるイミン官能基か、又は N-ヘテロ芳香族系 6 員環の成分であるイミン官能基であって、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン及びピリダジンからなる群から選択されるイミン官能基、

20

“∩” = 少なくとも 1 つの炭素原子であり、同様に、芳香族基の成分であって、その際、該炭素原子は、イミンの窒素原子に、あるいはリン原子又はヒ素原子に直接結合する、該炭素原子である。）

で示される銅（I）錯体であって、

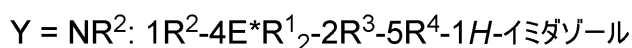
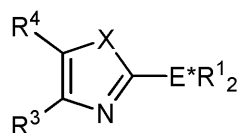
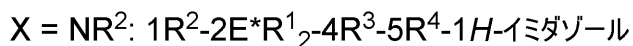
その際、N* ∩ E は、前記銅（I）錯体の有機溶媒中への溶解度を高めるために、任意に、少なくとも 1 つの置換基を有する、上記の銅（I）錯体。

30

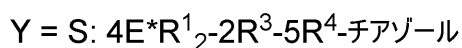
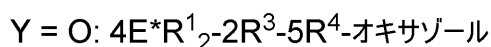
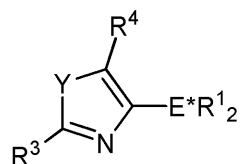
【請求項 2】

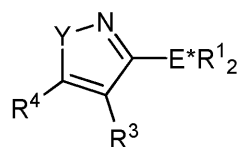
N* ∩ E が、次の成分、

【化 2】



40





$Y = NR^2$: 1R²-3E*R¹₂-4R³-5R⁴-1H-ピラゾール

$Y = O$: 3E*R¹₂-4R³-5R⁴-イソオキサゾール

$Y = S$: 3E*R¹₂-4R³-5R⁴-イソチアゾール

$Y = NR^2$: 1R²-4E*R¹₂-5R³-1H-1,2,3-チアゾール

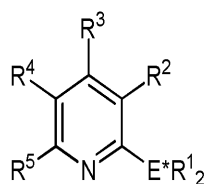
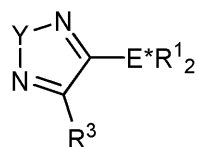
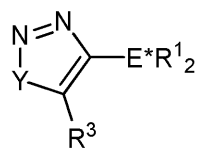
$Y = O$: 4E*R¹₂-5R³-1,2,3-オキサジアゾール

$Y = S$: 4E*R¹₂-5R³-1,2,3-チアジアゾール

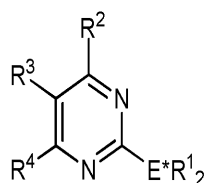
$Y = NR^2$: 2R²-4E*R¹₂-5R³-2H-1,2,3-チアゾール

$Y = O$: 3E*R¹₂-4R³-1,2,5-オキサジアゾール

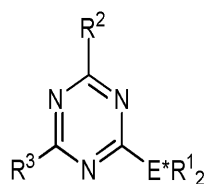
$Y = S$: 3E*R¹₂-4R³-1,2,5-チアジアゾール



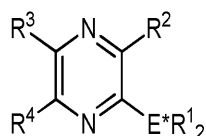
2E*R¹₂-3R²-4R³-5R⁴-6R⁵-ピリジン



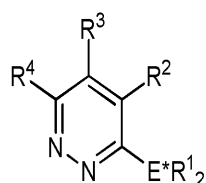
2E*R¹₂-4R²-5R³-6R⁴-ピリミジン



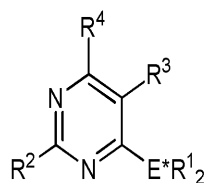
2E*R¹₂-4R²-6R³-1,3,5-トリアジン



2E*R¹₂-3R²-5R³-6R⁴-ピラジン



3E*R¹₂-4R²-5R³-6R⁴-ピリダジン



4E*R¹₂-2R²-5R³-6R⁴-ピリミジン

(式中、

$X = O$ 又は NR^2

$Y = O$ 又は NR^2 又は S

10

20

30

40

50

$E^* = As$ 又は P

$R_1 - R_5$ は、それぞれ、相互に独立して、水素、ハロゲンであるか、又は酸素原子 ($-OR$)、窒素原子 ($-NR_2$) 又はケイ素原子 ($-SiR_3$) を介して結合される置換基、並びに、アルキル基 (分岐状又は環状でもある)、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、あるいは、ハロゲン又は重水素、アルキル基 (分岐状又は環状でもある)、アリール基、ヘテロアリール基及びアルケニル基及びさらに、一般に知られているドナー基及び受容基、例えば、アミン、炭酸塩及び炭酸エステル、及び CF_3 基などで置換されたアルキル (分岐状又は環状でもある)、アリール基、ヘテロアリール基及びアルケニル基であることができ、 $R_2 - R_5$ は、任意に、アネレート化環系にすることができる。) 10

からなる群から選択される、請求項 1 に記載の銅 (I) 錯体。

【請求項 3】

前記溶解度を高めるための置換基が、

— $C_1 \sim C_{30}$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖アルキル鎖、
— $C_1 \sim C_{30}$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖アルコキシ鎖、
— $C_1 \sim C_{30}$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖パーフロオロアルキル鎖、
及び

— $3 \sim 50$ の繰り返し単位の鎖長の短鎖ポリエーテル、

からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の銅 (I) 錯体。

【請求項 4】

請求 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の銅 (I) 錯体の製造方法であって、次の工程、

$N^* \cap E$ と、 $Cu(I)X^*$ との反応を行う工程、

(式中、

$X^* = Cl, Br, I, CN$ 又は SCN (相互に独立している)、

$N^* \cap E =$ 二座配位子 (式中、 $E =$ 式 R_2E のホスファニル／アルセニル残基 (式中、 $R =$ アルキル、アリール、アルコキシル、フェノキシル又はアミドである。)) であり、

$N^* = N$ —ヘテロ芳香族系 5 員環の成分であるイミン官能基であって、オキサゾール、イミダゾール、イソオキサゾール、ピラゾール、チアゾール及びオキサジアゾールからなる群から選択されるイミン官能基か、又は N —ヘテロ芳香族系 6 員環の成分であるイミン官能基であって、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン及びピリダジンからなる群から選択されるイミン官能基、 30

“ $\cap$ ” = 少なくとも 1 つの炭素原子であり、同様に、芳香族基の成分であって、その際、該炭素原子は、イミンの窒素原子に、あるいはリン原子又はヒ素原子に直接結合する、該炭素原子である。)、

を有する、上記の方法。

【請求項 5】

前記反応が、ジクロロメタン中で行われる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

固体形態の銅 (I) 錯体を得るために、ジエチルエーテル又はペンタンを添加する工程をさらに有する、請求項 4 又は 5 に記載の方法。 40

【請求項 7】

少なくとも 1 つの配位子 $N^* \cap E$ を、

— $C_1 \sim C_{30}$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖アルキル鎖、
— $C_1 \sim C_{30}$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖アルコキシ鎖、
— $C_1 \sim C_{30}$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖パーフロオロアルキル鎖、
及び

— $3 \sim 50$ の繰り返し単位の鎖長の短鎖ポリエーテル、

からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基で置換する工程をさらに有する、請求項 4 ～ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

光電子デバイスにおけるエミッタ又はアブゾーバーとしての、請求項 1～3 のいずれか一つに記載の銅（I）錯体の使用。

【請求項 9】

前記光電子デバイスが、
有機発光デバイス（OLED）、
発光電気化学セル、
特に、外部から密閉されていないガスセンサー及び蒸気センサーにおける、OLED センサー、
有機太陽セル、
有機電界効果トランジスタ、
有機レーザー及び、
ダウンコンバージョン素子、
からなる群から選択される、請求項 8 に記載の使用。

10

【請求項 10】

請求項 1～3 のいずれか一つに記載の銅（I）錯体を有する光電子デバイス。

【請求項 11】

有機発光デバイス、有機ダイオード、有機太陽セル、有機トランジスタ、有機発光ダイオード、発光電気化学セル、有機電界効果トランジスタ及び有機レーザーからなる群から選択されるデバイスとして形成される、請求項 10 に記載の光電子デバイス。

20

【請求項 12】

請求項 1～3 のいずれか一つに記載の銅（I）錯体を使用される、光電子デバイスの製造方法。

【請求項 13】

請求項 1～3 のいずれか一つに記載の銅（I）錯体を支持体上に施用することを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

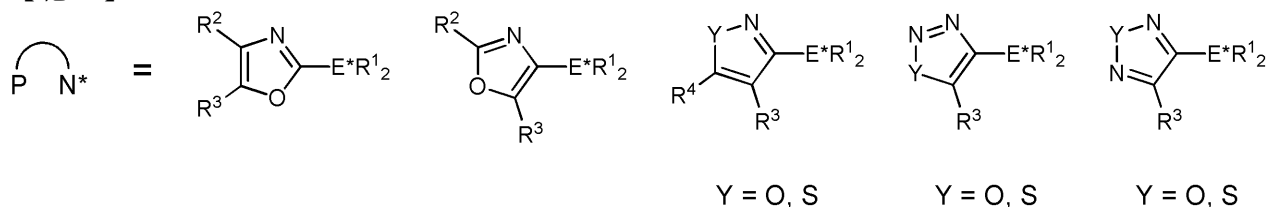
前記施用が、コロイド懸濁又は昇華を使って湿式化学的に行われることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

特に、次式 A、

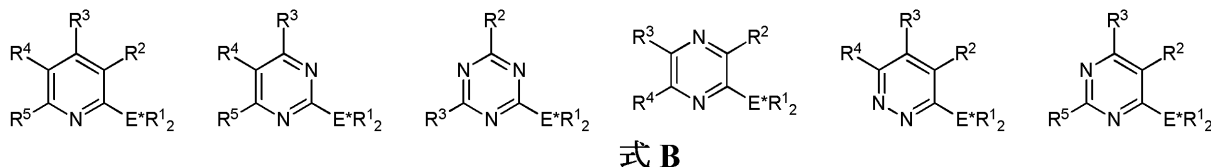
30

【化 3】



の銅錯体を製造するための、次式 B の、

【化 4】



40

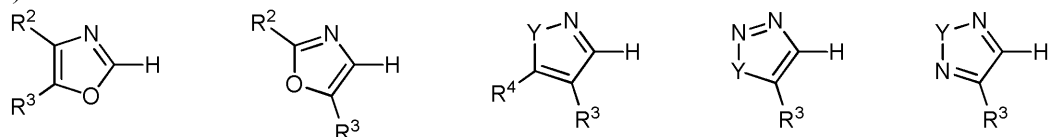
（式中、使用される記号は、請求項 1 及び 2 において定義されたとおりである。）
の二座配位子。

【請求項 16】

次の反応 a) 又は b)、

【化 5】

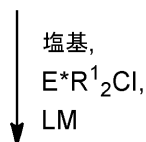
a)



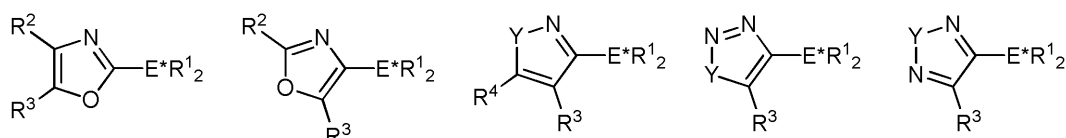
Y = O, S

Y = O, S

Y = O, S



10

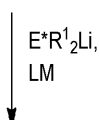
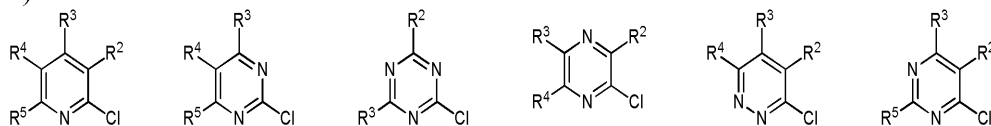


Y = O, S

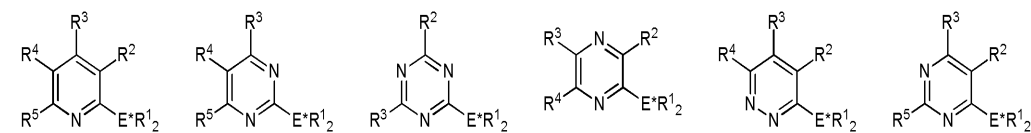
Y = O, S

Y = O, S

b)



20



30

(式中、使用される記号は、請求項 1 及び 2 において定義されたとおりである。)
に従う、請求項 15 に記載の配位子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式 A で表される、特に、光電子デバイスにおいて使用するための銅 (I)

40

【背景技術】

【0002】

序論

現在、ビデオスクリーン技術及び照明技術の分野における劇的な変化が台頭してきている。0.5mm を下回る厚さを有するフラットディスプレイ又は照明面 (Leuchtf l a e c h e n) が可能となっている。この新しい技術は、OLED、有機発光ダイオードの原理に基づくものである。

【0003】

そのようなデバイスは、主として有機層からなる。例えば、5V ~ 10V の電圧の場合

50

、電子は、例えば、アルミニウムカソードからなる伝導性金属層から、薄い電子伝導層中へ進入してアノードの方向へ移動する。これは、例えば、透明ではあるが、電導性の薄いインジウムスズ酸化物層からなり、該層から、正電荷キャリア（いわゆる、正孔）が、有機正孔伝導層中へ移動する。これらの正孔は、電子と比較して、それらとは反対方向に移動する、すなわち、カソードに向かって移動する。中間層の1つでは、同様に有機材料からなり、追加の特別なエミッタ分子が存在するエミッタ層が、そこで、又はその付近で2つの正電荷キャリアを再結合させ、そしてそれにより、エミッタ分子は、中性ではあるが、エネルギー励起状態になる。励起状態は、その後そのエネルギーを、例えば、青い色、緑色又は赤い色で明るく発光させる。白色発光もまた、実現可能である。エミッタ分子自体が、正孔伝導層又は電子伝導層中にある場合、場合によってはエミッタ層を省くことができる。

10

【0004】

有効なOLEDを構築するのに重要なものは、使用する発光材料（エミッタ分子）である。これらは、様々な方法で実現可能であり、すなわち、純粋な有機分子又は金属有機分子並びに錯体化合物にすることである。金属有機材料を有するOLED、いわゆる三重項エミッタの光収率は、純粋な有機材料よりもはるかに大きい。この特性に起因して、金属有機材料のさらなる発展は高い重要性を有するようになってきている。金属有機錯体を、高い発光量子収量で使用（最も低い三重項状態乃至一重項基底状態を含む遷移）することにより、特に高いデバイスの収率が達成できる。これらの材料は、しばしば、三重項エミッタ又はリン光性エミッタとして特徴付けられる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この背景に対して、本発明は、光電気構成部材に適した新規な化合物を提供するという課題に基づいている。

【課題を解決するための手段】

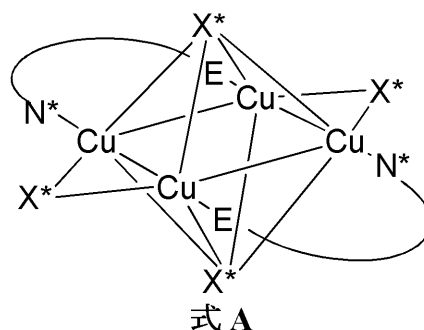
【0006】

本発明の根底となる問題は、次式Aの構造を有する、式 $Cu_4X^*_4(E \cap N^*)_2$ で表される銅(I)錯体の提供によって解決される。

【0007】

30

【化1】



40

式中、

$X^* = Cl, Br, I, CN$ 及び / 又は SCN （相互に独立してもおり、そのため、該錯体は4つの同じか又は異なる原子 X^* を有することができる）、

$E = R_2As$ 及び / 又は R_2P

$N^* \cap E$ = 二座配位子（式中、 E = 式 R_2E のホスファニル／アルセニル残基（式中、 R = アルキル、アリール、アルコキシル、フェノキシル、アミドである。）であり、 N^* = イミン官能基である。“ $\cap$ ”は、炭素原子である。特に、 E は、 Ph_2P -基（ Ph = フェニル）であり、イミン官能基は、 N -ヘテロ芳香族系5員環又は6員環の成分、例えば、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキ

50

サジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン又はピリダジンである。“ $\cap$ ”は、同様に、これらの芳香族基の成分である。炭素原子は、イミンの窒素原子及びE-原子のいずれにも直接隣接している。 $N^* \cap E$ は、任意に、置換することができ、特に、OLEDデバイスを製造するために、汎用的な溶媒中における銅(I)錯体の溶解度を高める基で置換することができる。汎用的な有機溶媒は、アルコール以外に、エーテル、アルカン並びにハロゲン化脂肪族炭化水素及びハロゲン化芳香族炭化水素、及びアルキル化芳香族炭化水素、特に、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、メシチレン、キシレン、テトラヒドロフラン、フェネトール、プロピオフェノンである。

【0008】

本発明の銅(I)錯体は、好ましくは、2つの同じ配位子、 $N^* \cap E$ からなり、これは、合成の手間暇を低減し、それにより製造の費用を低減する。銅を中心金属として使用する際の大きな利点とは、特に、それ以外のRe、Os、Ir及びPtのような慣用的な金属のOLEDエミッタと比較した場合に、安価である点である。加えて、銅の毒性が小さいことも銅の使用を支持する。

【0009】

光電子デバイスにおけるその使用に関して、本発明の銅(I)錯体は、達成可能な発光色の広い範囲を有することの特徴とする。それに加えて、発光収率が高く、特に、50%超である。Cu-中心イオンを有する発光錯体に関し、発光減衰時間は驚くほど短い。

【0010】

さらに、本発明の銅(I)錯体は、著しいクエンチ効果を呈することなく、比較的高いエミッタ濃度で使用可能である。これは、エミッタ層中、5~100%のエミッタ濃度が使用できることを意味する。

【0011】

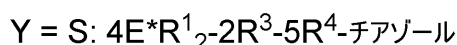
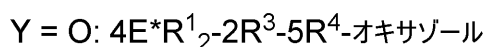
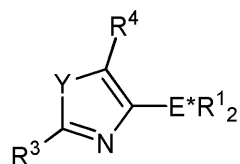
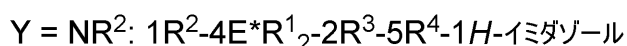
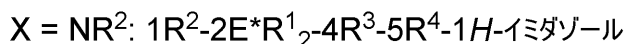
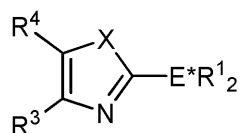
好ましくは、配位子 $N^* \cap E$ は、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン及び／又はピリダジンであり、それぞれが、上述のように置換されることができる。

【0012】

好ましくは、配位子 $N^* \cap E$ は、以下の配位子である。

【0013】

【化2】

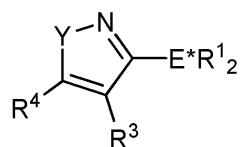


10

20

30

40



$Y = NR^2$: 1R²-3E*R¹₂-4R³-5R⁴-1H-ピラゾール

$Y = O$: 3E*R¹₂-4R³-5R⁴-イソオキサゾール

$Y = S$: 3E*R¹₂-4R³-5R⁴-イソチアゾール

$Y = NR^2$: 1R²-4E*R¹₂-5R³-1H-1,2,3-チアゾール

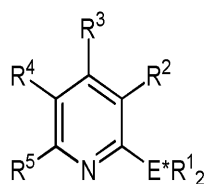
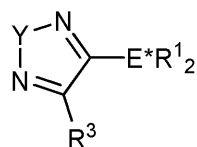
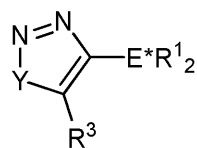
$Y = O$: 4E*R¹₂-5R³-1,2,3-オキサジアゾール

$Y = S$: 4E*R¹₂-5R³-1,2,3-チアジアゾール

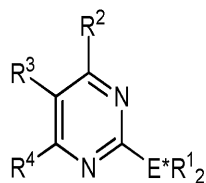
$Y = NR^2$: 2R²-4E*R¹₂-5R³-2H-1,2,3-トリゾール

$Y = O$: 3E*R¹₂-4R³-1,2,5-オキサジアゾール

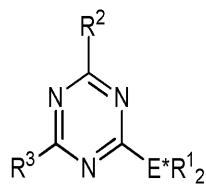
$Y = S$: 3E*R¹₂-4R³-1,2,5-チアジアゾール



2E*R¹₂-3R²-4R³-5R⁴-6R⁵-ピリジン



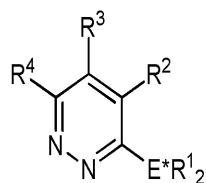
2E*R¹₂-4R²-5R³-6R⁴-ピリミジン



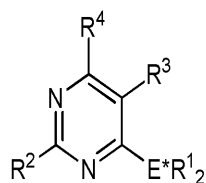
2E*R¹₂-4R²-6R³-1,3,5-トリアジン



2E*R¹₂-3R²-5R³-6R⁴-ピラジン



3E*R¹₂-4R²-5R³-6R⁴-ピリダジン



4E*R¹₂-2R²-5R³-6R⁴-ピリミジン

式中、

$X = O$ 又は NR^2 、

$Y = O$ 又は NR^2 又は S 、

10

20

30

40

50

$E^* = As$ 又は P 、

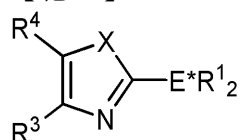
$R_1 - R_5$ は、それぞれ、相互に独立して、水素、ハロゲンであるか、又は酸素原子（ $-OR$ ）、窒素原子（ $-NR_2$ ）又はケイ素原子（ $-SiR_3$ ）を介して結合される置換基、並びに、アルキル基（分岐状又は環状でもある）、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、あるいは、ハロゲン又は重水素、アルキル基（分岐状又は環状でもある）、さらに、一般に知られているドナー基及び受容基、例えば、アミン、炭酸塩及び炭酸エステル、及び CF_3 基などで置換されたアルキル基（分岐状又は環状でもある）、アリール基、ヘテロアリール基及びアルケニル基であることができる。 $R_2 - R_5$ は、任意に、アネレート化環系にすることもできる。

【0014】

特に好ましくは、配位子 $N^* \cap E$ は次の配位子である。

【0015】

【化3】



$X = NR^2$: $1R^2$ - $2E^*R^1_2$ - $4R^3$ - $5R^4$ - $1H$ -イミダゾール

$X = O$: $2E^*R^1_2$ - $4R^3$ - $5R^4$ -オキサゾール

式中、使用される記号は上述のとおりである。

【0016】

本発明は、本発明の銅（I）錯体の製造方法にも関する。この本発明の方法は、 $N^* \cap E$ と、 $Cu(I)X^*$ との反応を行う工程を有し、その際、 $X^* = Cl, Br, I, CN$ 及び／又は SCN （相互に独立している）、 $N^* \cap E =$ 二座配位子（式中、 $E =$ 式 R_2E のホスファニル／アルセニル残基（式中、 $R =$ アルキル、アリール、アルコキシル、フェノキシル又はアミドである。）である。）、 $N^* = N$ －ヘテロ芳香族系 5 員環又は 6 員環の成分であるイミン官能基であって、例えば、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン及び／又はピリダジンである。

【0017】

“ $\cap$ ” = 少なくとも 1 つの炭素原子であり、同様に、芳香族基の成分であって、その際、該炭素原子は、イミンの窒素原子、及びリン原子又はヒ素原子に直接隣接している。

【0018】

有機溶媒中での錯体の溶解度を高めるための、任意に、配位子 $N^* \cap E$ に存在する少なくとも 1 つの置換基を以下でさらに説明する。

【0019】

反応は、ジクロロメタン（DCM）中で好ましく行われる。ジエチルエーテルを溶解した生成物へ添加することにより、固形分が生成される。後者は、析出又は拡散によってか、又は超音波浴中で行うことができる。

【0020】

2 単位の二座 $P \cap N^*$ －配位子（式中、 $P \cap N^* =$ ホスファン配位子であり、以下の定義参照）と、4 単位の $Cu(I)X^*$ （ $X^* = Cl, Br, I, CN, SCN$ ）との、好ましくは、ジクロロメタン（DCM）中で、好ましくは、室温における反応により、4 核 $4:2$ 錯体、 $Cu_4X^*(P \cap N^*)_2$ が生成され、ここで、4 つの Cu 原子は、8 面体の表面領域を形成し、かつ、2 つのハロゲンイオンはその頂点形成する（式 1）。他の 2 つのハロゲンイオンは、8 面体の面の対向する 2 つの側面を架橋する一方で、2 つの $P \cap N^*$ 配位子は、8 面体の面の対向する別の 2 つの側面を、 N 原子及び P 原子の両方とキレート形成して架橋し、それにより、 Cu －原子は配位的に飽和される。

【0021】

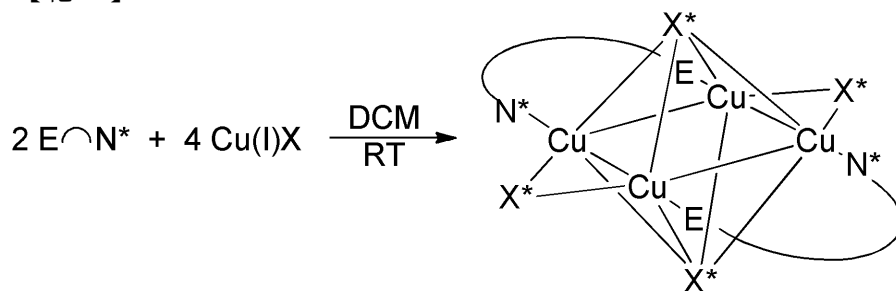
10

20

30

40

【化 4】



式 1

それゆえ、 $Cu(I)X^*$ と二配座 $P \cap N^*$ 配位子との反応による一段階だけで錯体が得られる。錯体は、 Et_2O による析出によって、白色の微結晶質粉末として単離することができる。単結晶は、 Et_2O を反応溶液中へゆっくり拡散させることによって得ることができる。錯体の同定は、元素分析及びX線構造解析によって正確に測定された。

【0022】

これは、上記に示した一般式Aである。二座 $E \cap N^*$ 配位子は、相互に独立して、少なくとも1つの置換基を含む。置換基は、それぞれ、相互に独立して、水素、ハロゲンであるか、又は酸素原子($-OR$)、窒素原子($-NR_2$)又はケイ素原子($-SiR_3$)を介して結合される置換基、並びに、アルキル基(分岐状又は環状でもある)、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、あるいは、ハロゲン又は重水素、アルキル基(分岐状又は環状でもある)、アリール基、ヘテロアリール基及びアルケニル基及びさらに、一般に知られているドナー基及び受容基、例えば、アミン、炭酸塩及び炭酸エステル、及び CF_3 基などで置換されたアルキル基(分岐状又は環状でもある)、アリール基、ヘテロアリール基及びアルケニル基であることができる。置換基は、任意に、アネレート化環系にすることができる。

【0023】

溶解度

光電子デバイスを、化学プロセスを使って製造する際、溶解度を的確に調節するのが有利である。これにより、すでに塗工された層の完全な又は部分的な溶解を防ぐことができる。特別な置換基を導入することにより、溶解度特性に強い影響を及ぼすことができる。これは、実際に処理工程を施す物質だけを常に溶解するが、その下にある(複数の)層は溶解しない、直交溶媒(*orthogonale Lösungsmittel*)の使用を可能にする。この目的のために、置換基 R_2-R_5 は、溶解度の調整を可能にするように選択される。適当な置換基を選択する可能性を以下に示す。

【0024】

非極性媒体中の溶解度

非極性置換基 R_2-R_5 は、非極性溶媒における溶解度を高め、かつ、極性溶媒における溶解度を低下させる。非極性基は、例えば、アルキル基 $[CH_3-(CH_2)_n-]$ ($n=1-30$)(分岐状又は環状)、例えば、ハロゲンで置換されたアルキル基である。ここで、特に強調されるのは、部分的にフッ素化された、あるいはパーフルオロ化アルキル基、並びにパーフルオロ化オリゴエーテル及びパーフルオロ化ポリエーテル、例えば、 $[-(CF_2)_2-O]_n-$ 及び $(-CF_2-O)_n-$ ($n=2-500$)である。その他の非極性基は、エーテル $-OR^*$ 、チオエーテル SR^* 、様々に置換されたシラン $R^*_3Si-(R^*=アルキル又はアリール)$ 、シロキサン R^*_3Si-O- 、オリゴシロキサン R^*_2Si-O- ($-R_2Si-O)_n-$ ($R^*=R^*, n=2-20$)、ポリシロキサン R^*_2Si-O- ($-R^*_2Si-O)_n-$ ($n>20$)、オリゴ/ポリホスファゼン $R^*_2P=N-$ ($-R^*_2P=N-)_n-$ ($n=1-200$)である。

【0025】

極性媒体中の溶解度

極性置換基 R_2-R_5 は、極性溶媒における溶解度を高める。これは、次であってよい。

10

20

30

40

50

- ・アルコール基： $-\text{OH}$ 。
- ・カルボン酸残基、ホスホン酸残基、スルホン酸残基並びにそれらの塩及びエステル ($\text{R}^* = \text{H}$ 、アルキル、アリール、ハロゲン。カチオン：アルカリ金属、アンモニウム塩)：
 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{S})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{COOR}^*$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^*)_2$ 、 $-\text{P}(\text{S})(\text{OR}^*)_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})(\text{OR}^*)_2$ 、 $-\text{CONHR}^*$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{NR}^*)_2$ 、 $-\text{P}(\text{S})(\text{NR}^*)_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})(\text{NR}^*)_2$ 。
- ・スルホキシド： $-\text{S}(\text{O})\text{R}^*$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^*$ 。
- ・カルボニル基： $-\text{C}(\text{O})\text{R}^*$ 。
- ・アミン： $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}^*_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 。
- ・ヒドロキシルアミン： $=\text{NOR}^*$ 。
- ・オリゴエステル： $-\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ($n = 2 - 200$)。
- ・正に帯電した置換基：例えば、アンモニウム塩 $-\text{N}^+\text{R}^*_3\text{X}^-$ 、ホスホニウム塩 $-\text{P}^+\text{R}^*_3\text{X}^-$ 。
- ・負に帯電した置換基：例えば、ホウ酸塩 $-(\text{BR}^*_3)^-$ 、アルミン酸塩 $-(\text{AlR}^*_3)^-$ (アニオンとして、アルカリ金属又はアンモニウム作用し得る)。

10

【0026】

有機溶媒中での本発明の銅 (I) 錯体の溶解度を向上させるために、構造 $\text{N}^* \cap \text{E}$ の少なくとも1つを少なくとも1つの置換基で置換する。置換基は、
 $-\text{C}1 \sim \text{C}30$ の長さ、好ましくは $\text{C}3 \sim \text{C}20$ の長さ、特に好ましくは $\text{C}5 \sim \text{C}15$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖アルキル鎖、
 $-\text{C}1 \sim \text{C}30$ の長さ、好ましくは $\text{C}3 \sim \text{C}20$ の長さ、特に好ましくは $\text{C}5 \sim \text{C}15$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖アルコキシ鎖、
 $-\text{C}1 \sim \text{C}30$ の長さ、好ましくは $\text{C}3 \sim \text{C}20$ の長さ、特に好ましくは $\text{C}5 \sim \text{C}15$ の長さの分岐状又は非分岐状、又は環状の長鎖パーフルオロアルキル鎖、及び
 短鎖ポリエーテル、例えば、式 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (式中、 $n < 500$)、
 からなる群から選択することができる。この場合の例としては、ポリエチレングリコール (PEG) であり、3～50の繰り返し単位の鎖長を有する、化学的に不活性な水溶性かつ非毒性ポリマーとして使用することができる。

20

30

【0027】

アルキル鎖又はアルコキシ鎖又はパーフルオロアルキル鎖は、本発明の好ましい実施形態において、極性基、例えば、アルコール、アルデヒド、アセタール、アミン、アミジン、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、イミド、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸水素化物、エーテル、ハロゲン、ヒドロキサム酸、ヒドラジン、ヒドラゾン、ヒドロキシアミン、ラクトン、ラクタム、ニトリル、イソシアニ化物、イソシアネート、イソチオシアネート、オキシム、ニトロソアリール、ニトロアルキル、ニトロアリール、フェノール、ホスホン酸エステル及び／又はホスホン酸、チオール、チオールエーテル、チオールアルデヒド、チオールケトン、チオアセタール、チオカルボン酸、チオエステル、ジチオ酸、ジチオ酸エステル、スルホキシド、スルホン、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルフィン酸、スルフィン酸エステル、スルフェン酸、スルフェン酸エステル、チオスルフィン酸、チオスルフィン酸エステル、チオスルホン酸、チオスルホン酸エステル、スルホンアミド、チオスルホンアミド、スルフィンアミド、スルフェンアミド、硫酸塩、チオ硫酸塩、スルトン、スルタム、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基並びにトリアルコキシシリル基であって、溶解度をさらに高める結果をもたらす極性基で改質される。

40

【0028】

溶解度における非常に注目すべき増加は、少なくとも1つの、分岐状又は非分岐状、又は環状の $\text{C}6$ 単位から達成される。例えば、線状の $\text{C}6$ 鎖 (以下に示す) での置換によって、例えば、ジクロロメタン中への非常に良好な溶解度及びジクロロベンゼン又はクロ

50

ロベンゼン中への良好な溶解度がもたらされる。

【0029】

任意に、上述の方法は、所望の有機溶媒中での溶解度を高めるために少なくとも1つの置換基で少なくとも1つの配位子 $N^* \cap E$ を置換する工程を含み、その際、置換基は、本発明の実施形態において、上述の群から選択することができる。

【0030】

本発明によれば、銅(I)錯体はまた、そのような合成法によって製造可能でもある。

【0031】

式Aの銅(I)錯体は、本発明によれば、発光型光電子デバイスの発光層における発光材料として使用することができる。光電子デバイスは、次のものであることが好ましい：有機発光デバイス(OLED)、発光電気化学セル、OLEDセンサー(特に、外部から密閉されていないガスセンサー及び蒸気センサー)、有機太陽セル、有機電界効果トランジスタ、有機レーザー及びダウンコンバージョン素子。

10

【0032】

そのような光電子デバイスの発光層又は吸収層における銅(I)錯体の割合は、本発明の一実施形態では100%である。別の実施形態においては、発光層又は吸収層における銅(I)錯体の割合は1%~99%である。

【0033】

本発明の銅(I)錯体を使用する際、光電子デバイスの製造方法により、そのような銅(I)錯体を支持体材料上に施用することができる。この施用は、コロイド懸濁又は昇華を使って湿式化学的に行うことができる。

20

【0034】

本発明のさらなる態様は、電子デバイスの発光特性及び／又は吸収特性を変更する方法に関する。これにより、本発明の銅(I)錯体は、光電子デバイス中へ電子又は正孔を導入するために、マトリックス材料中へ取り込まれる。

【0035】

本発明の別の態様は、特に、UV照射線又は青色光を可視光、特に、緑色光、黄色光又は赤色光に転化(ダウンコンバージョン)するための、光電子デバイスにおける本発明の銅(I)錯体の使用に関する。

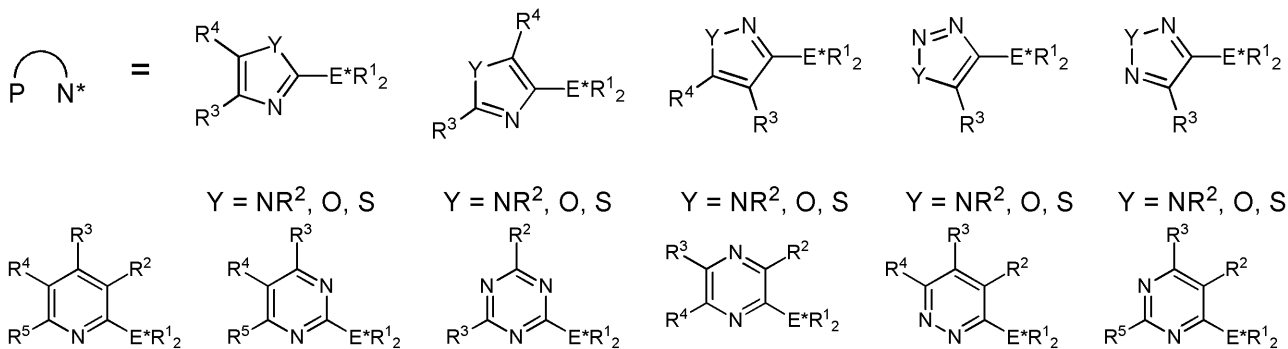
【0036】

30

本発明はさらなる態様において、特に、式Aの銅錯体の製造のための次式Bの二座配位子、並びにそのような配位子の製造方法に関する。

【0037】

【化5】



40

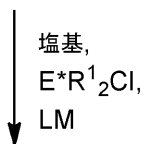
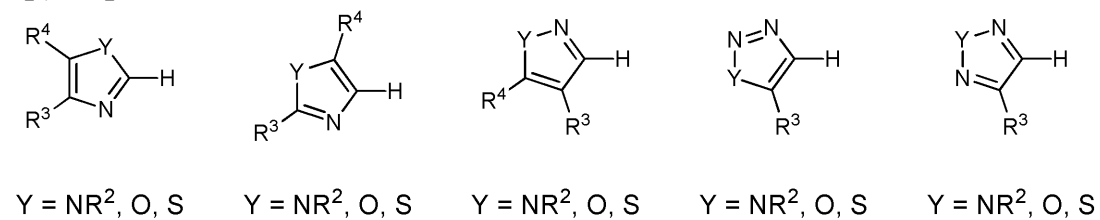
上記の式Bで使用されている記号は、上述の式Aで使用された記号に対応する。

【0038】

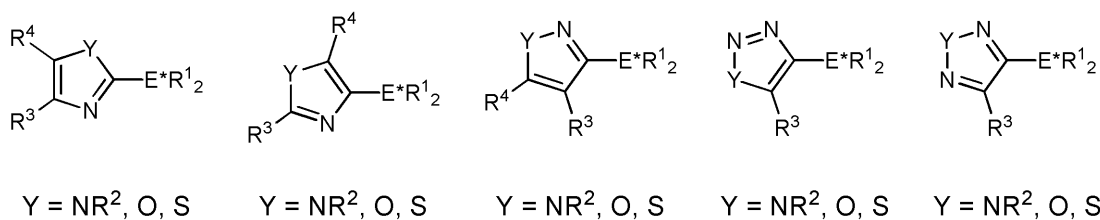
上記の式Bの二座配位子の製造方法は、以下に示すスキームに従って遂行される。

【0039】

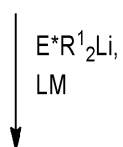
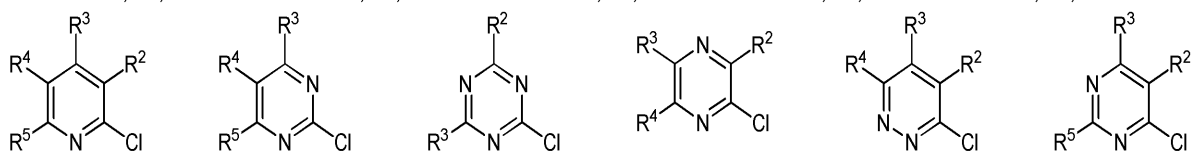
【化 6】



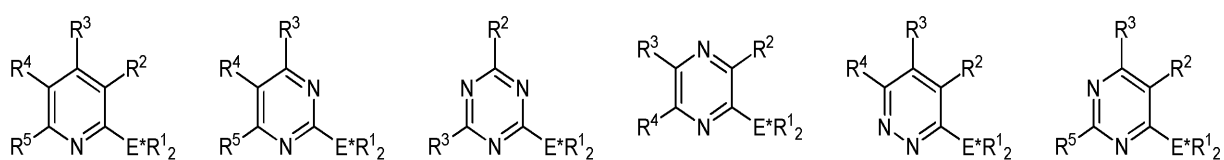
10



20



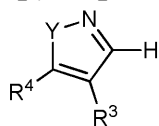
30



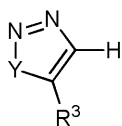
式 B の二座配位子の製造方法は、以下に示すスキームに従って遂行されるのが好ましい。

【 0 0 4 0 】

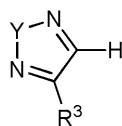
【化 7】



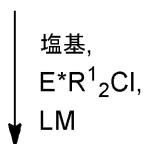
Y = O, S



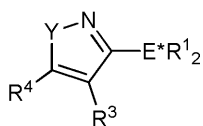
Y = O, S



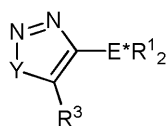
Y = O, S



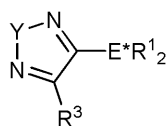
10



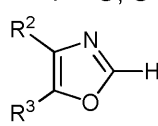
Y = O, S



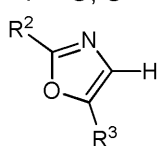
Y = O, S



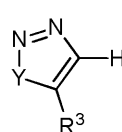
Y = O, S



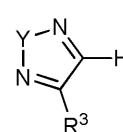
20



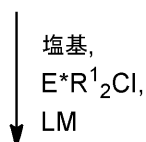
Y = O, S



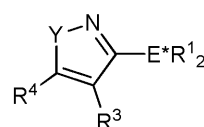
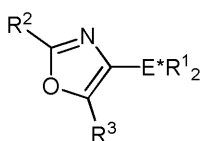
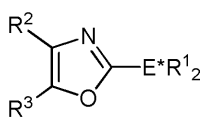
Y = O, S



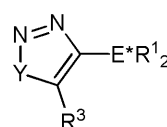
Y = O, S



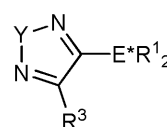
30



Y = O, S



Y = O, S



Y = O, S

上記で使用されている記号は、上述の式 A で使用されている記号に相当する。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1】図 1 は、本発明による化合物 2 b の結晶構造を示す図である。

40

【図 2】図 2 は、本発明による化合物 2 c の結晶構造を示す図である。

【図 3】図 3 は、本発明による化合物 2 e の結晶構造を示す図である。

【図 4】図 4 は、本発明による化合物 2 a の発光スペクトルを示す図である。

【図 5】図 5 は、本発明による化合物 2 b の発光スペクトルを示す図である。

【図 6】図 6 は、本発明による化合物 2 c の発光スペクトルを示す図である。

【図 7】図 7 は、本発明による化合物 2 e の発光スペクトルを示す図である。

【図 8】図 8 は、本発明による化合物 4 c の結晶構造を示す図である。

【図 9】図 9 は、本発明による化合物 4 d の結晶構造を示す図である。

【図 10】図 10 は、本発明による化合物 4 e の結晶構造を示す図である。

【図 11】図 11 は、本発明による化合物 4 a の発光スペクトルを示す図である。

50

【図 1 2】図 1 2 は、本発明による化合物 4 c の発光スペクトルを示す図である。
 【図 1 3】図 1 3 は、本発明による化合物 4 d の発光スペクトルを示す図である。
 【図 1 4】図 1 4 は、本発明による化合物 4 f の発光スペクトルを示す図である。
 【図 1 5】図 1 5 は、本発明による化合物 4 g の発光スペクトルを示す図である。
 【図 1 6】図 1 6 は、本発明による化合物 6 a の結晶構造を示す図である。
 【図 1 7】図 1 7 は、本発明による化合物 6 a の発光スペクトルを示す図である。
 【図 1 8】図 1 8 は、本発明による化合物 6 b の発光スペクトルを示す図である。
 【図 1 9】図 1 9 は、本発明による化合物 6 c の発光スペクトルを示す図である。
 【図 2 0】図 2 0 は、本発明による化合物 6 d の発光スペクトルを示す図である。
 【図 2 1】図 2 1 は、本発明による化合物 8 a の結晶構造を示す図である。
 【図 2 2】図 2 2 は、本発明による化合物 8 b の結晶構造を示す図である。
 【図 2 3】図 2 3 は、本発明による化合物 8 c の結晶構造を示す図である。
 【図 2 4】図 2 4 は、本発明による化合物 1 0 a の発光スペクトルを示す図である。
 【図 2 5】図 2 5 は、本発明による化合物 1 2 a の結晶構造を示す図である。
 【図 2 6】図 2 6 は、本発明による化合物 1 4 a の発光スペクトルを示す図である。
 【図 2 7】図 2 7 は、本発明による化合物 1 4 b の発光スペクトルを示す図である。
 【図 2 8】図 2 8 は、本発明による化合物 1 4 c の発光スペクトルを示す図である。
 【図 2 9】図 2 9 は、本発明による化合物 1 4 d の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 0】図 3 0 は、本発明による化合物 1 4 e の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 1】図 3 1 は、本発明による化合物 1 8 a の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 2】図 3 2 は、本発明による化合物 2 0 e の結晶構造を示す図である。
 【図 3 3】図 3 3 は、本発明による化合物 2 0 a の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 4】図 3 4 は、本発明による化合物 2 0 b の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 5】図 3 5 は、本発明による化合物 2 0 c の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 6】図 3 6 は、本発明による化合物 2 0 d の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 7】図 3 7 は、本発明による化合物 2 0 e の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 8】図 3 8 は、本発明による化合物 2 0 f の発光スペクトルを示す図である。
 【図 3 9】図 3 9 は、本発明による化合物 2 0 g の発光スペクトルを示す図である。
 【図 4 0】図 4 0 は、本発明による化合物 2 2 a の発光スペクトルを示す図である。
 【発明を実施するための形態】

10

20

30

【実施例】

【0 0 4 2】

例

ここに示す、一般式 A の配位子 $E \cap N^*$ は、配位子 $P \cap N^*$ ($E = Ph_2P$) である。

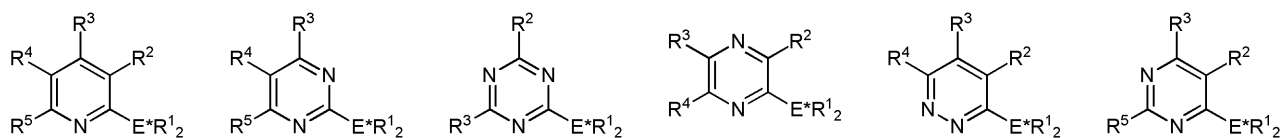
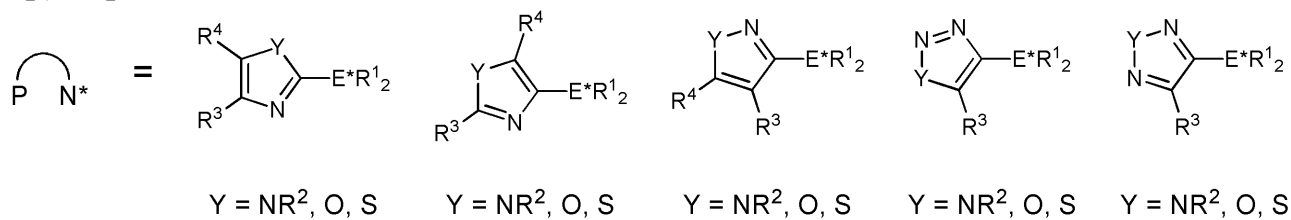
【0 0 4 3】

上述の銅錯体に対応する銅錯体を製造するために、二座配位のホスファンオキサゾール、イミダゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、プラ人、ピリダジンを使用した。

【0 0 4 4】

40

【化 8】



10

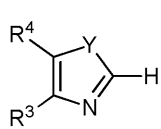
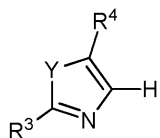
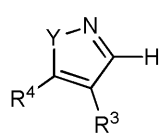
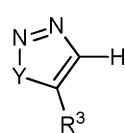
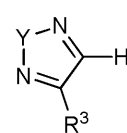
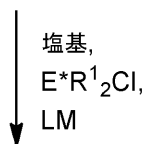
配位子は、イミダゾール、チアゾール及び 1 H-1, 2, 3-トリアゾール及びピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジンの場合に、文献の指示に従って製造され、その一方で、残りのホスファン配位子はこれまで知られていなかったため、新規な合成法に従って製造された。

【0045】

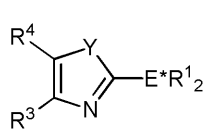
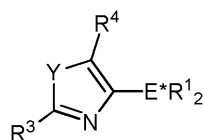
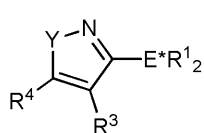
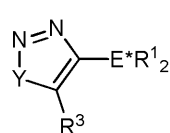
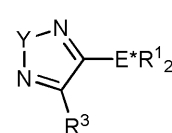
ホスファン配位子の一般的な合成法。

【0046】

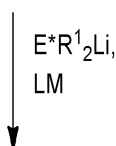
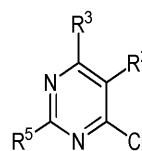
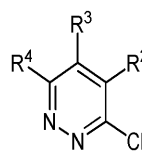
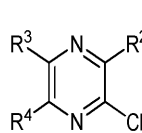
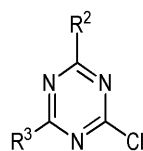
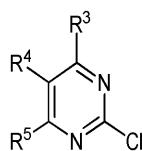
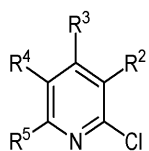
【化 9】

Y = NR², O, SY = NR², O, SY = NR², O, SY = NR², O, SY = NR², O, S

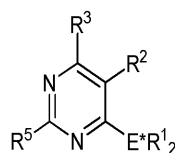
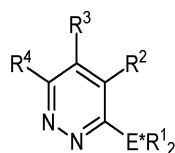
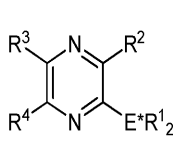
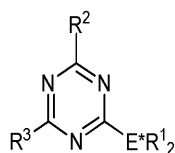
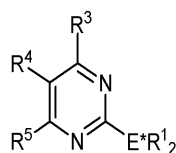
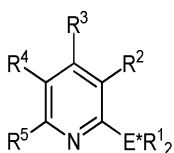
10

Y = NR², O, SY = NR², O, SY = NR², O, SY = NR², O, SY = NR², O, S

20



30

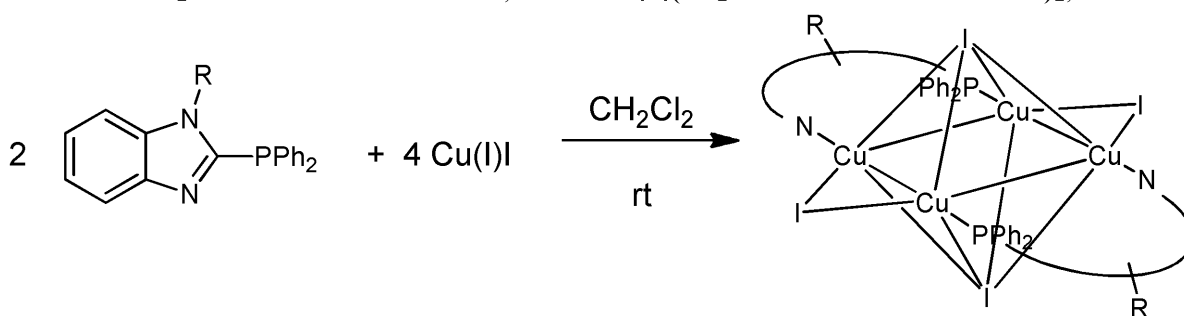


これらの配位子の同定は、NMR分光法及び質量分析法によって明らかであった。
式 Cu₄X^{*}₄ (P ∩ N^{*})₂ の錯体の例

【0047】

40

【化 10】

I. $P\cap N^* = Ph_2P$ ベンズイミダゾール, **1a-e**: $Cu_4I_4(Ph_2P$ ベンズイミダゾール) $_2$, **2a-e**

R = **Me 1a**,
イソプロピル 1b,
ヘキシル 1c,
Ph 1d,
Bn 1e

R = **Me 2a**,
イソプロピル 2b,
ヘキシル 2c,
Ph 2d,
Bn 2e

化合物 **2a-e** は、白色の微結晶質の固体である。

【0048】

特性表示：

元素分析

【0049】

【表 1】

2 a (R=Me)	算定：C 34.45 ; H 2.46 ; N 4.02 測定：C 34.23 ; H 2.42 ; N 3.85
2 b (R=イソプロピル)	算定：C 34.10 ; H 2.86 ; N 3.46 (x 1 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 34.34 ; H 2.85 ; N 3.41
2 c (R=ヘキシル)	算定：C 37.82 ; H 3.48 ; N 3.46 (x 1 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 37.99 ; H 3.43 ; N 3.31
2 d (R=Ph)	算定：C 37.58 ; H 2.51 ; N 3.40 (x 1.5 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 37.56 ; H 2.51 ; N 3.25

2b、**2c**、**2e** の結晶構造を、図 1～図 3 に示す。

【0050】

2a-e、**2e** の発光スペクトルを、図 4～図 7 に示す。

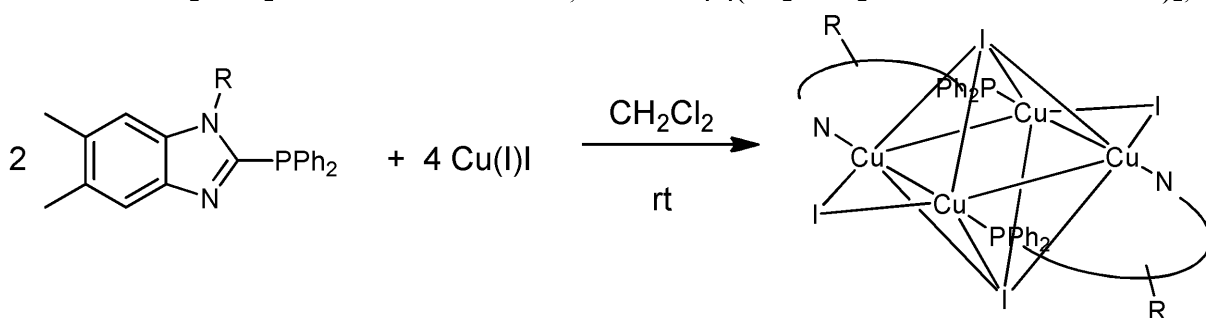
【0051】

10

20

30

【化 1 1】

II. $P \cap N^* = Ph_2PMe_2$ ベンズイミダゾール, **3a-e**: $Cu_4I_4(Ph_2PMe_2 \text{ ベンズイミダゾール})_2$, **4a-e**

R = イソブチル **3a**,
 ヘキシル **3b**,
 オクチル **3c**,
 2EtHex **3d**,
 PhOHex **3e**
 イソプロピル **3f**
 メチル **3g**

R = イソブチル **4a**,
 ヘキシル **4b**,
 オクチル **4c**,
 2EtHex **4d**,
 PhOHex **4e**
 イソプロピル **4f**
 メチル **3g**

化合物 **4a-g** は、白色の微結晶質の固体である。

【0052】

20

特性表示：

元素分析

【0053】

【表 2】

4 a (R=イソブチル)	算定：C 37. 82 ; H 3. 48 ; N 3. 46 (x 1 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 37. 54 ; H 3. 52 ; N 3. 44
4 b (R=ヘキシル)	算定：C 40. 77 ; H 3. 93 ; N 3. 52 測定：C 41. 07 ; H 3. 97 ; N 3. 31
4 d (R=2 EtHex)	算定：C 42. 30 ; H 4. 28 ; N 3. 40 測定：C 42. 37 ; H 4. 23 ; N 3. 30
4 e (R=PhOHex)	算定：C 44. 66 ; H 3. 97 ; N 3. 16 測定：C 44. 60 ; H 3. 96 ; N 2. 92
4 f (R=イソプロピル)	算定：C 35. 82 ; H 3. 25 ; N 3. 34 (x 2 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 36. 22 ; H 3. 13 ; N 3. 49
4 g (R=メチル)	算定：C 35. 20 ; H 2. 89 ; N 3. 65 (x 1 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 35. 28 ; H 2. 77 ; N 3. 67

30

4 c、4 d、4 e の結晶構造を、図 8～図 10 に示す。

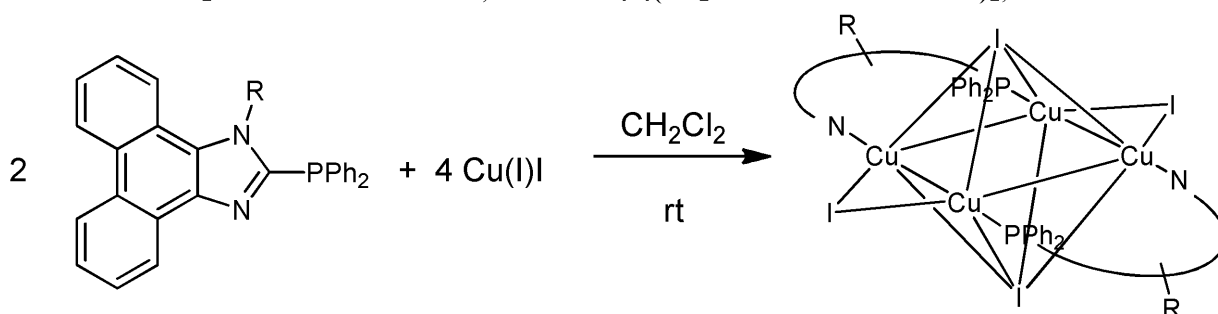
【0054】

4 a、4 c、4 d、4 f、4 g の発光スペクトルを、図 11～図 15 に示す。

40

【0055】

【化 1 2】

III. $P\cap N^* = Ph_2Phen$ イミダゾール, 5a-d: $Cu_4I_4(Ph_2Phen \text{ イミダゾール})_2$, 6a-d

R = ブチル 5a
EtHex 5b
Me 5c
Hex 5d

R = ブチル 6a
EtHex 6b
Me 6c
Hex 6d

化合物 6 a - d は、白色の微結晶質の固体である。

【0 0 5 6】

特性表示：

元素分析

【0 0 5 7】

【表 3】

6 a (R=ブチル)	算定：C 41. 58 ; H 3. 16 ; N 3. 03 (x 2 CH_2Cl_2) 測定：C 41. 34 ; H 3. 17 ; N 2. 76
6 b (R=2 E t ヘキシル)	算定：C 46. 94 ; H 3. 94 ; N 3. 13 測定：C 47. 02 ; H 3. 91 ; N 3. 02
6 c (R=Me)	算定：C 40. 76 ; H 2. 64 ; N 3. 34 (x 1 CH_2Cl_2) 測定：C 40. 64 ; H 2. 45 ; N 3. 51
6 d (R=Hex)	算定：C 45. 69 ; H 3. 60 ; N 3. 23 (x 2 CH_2Cl_2) 測定：C 45. 54 ; H 3. 49 ; N 3. 08

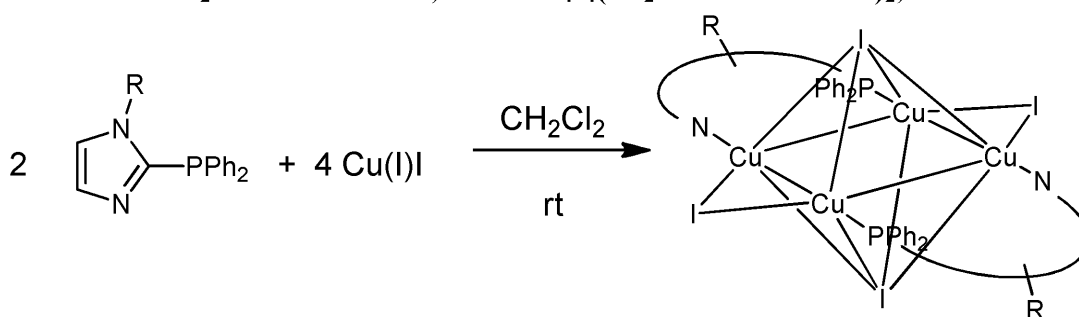
6 a の結晶構造を図 1 6 に示す。

【0 0 5 8】

6 a - d の発光スペクトルを図 1 7 ~ 図 2 0 に示す。

【0 0 5 9】

【化 1 3】

IV. $P\cap N^* = Ph_2P$ イミダゾール, 7a-c: $Cu_4I_4(Ph_2P \text{ イミダゾール})_2$, 8a-c

R = Me 7a
Hex 7b
トリル 7c

R = Me 8a
Hex 8b
トリル 8c

化合物 8 a - c は、白色の微結晶質の固体である。

【0 0 6 0】

10

20

30

40

50

特性表示：

元素分析

【0061】

【表4】

8 a (R=Me)	算定：C 28.74 ; H 2.34 ; N 4.06 (x 1 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 28.76 ; H 2.31 ; N 4.10
8 b (R=Pen t)	算定：C 33.57 ; H 3.27 ; N 3.87 (x 1/2 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 33.51 ; H 3.18 ; N 3.80
8 c (R=トリル)	算定：C 35.89 ; H 2.64 ; N 3.76 (x 1/2 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 35.78 ; H 2.58 ; N 3.60

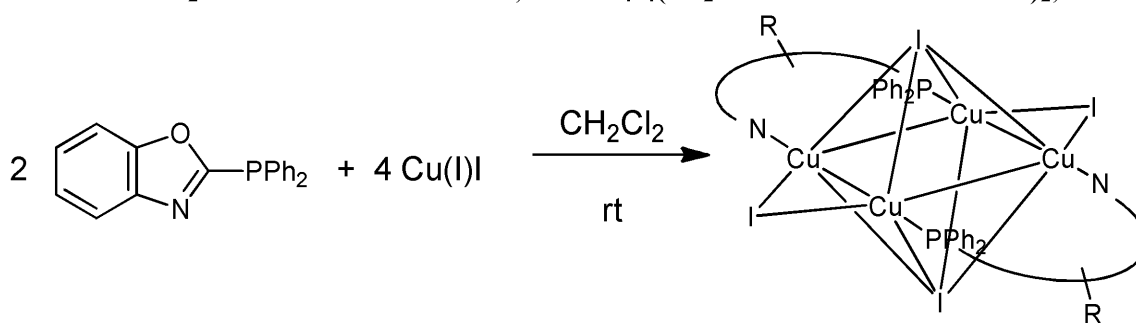
10

8 a - c の発光スペクトルを図 2 1 ~ 図 2 3 に示す。

【0062】

【化14】

V. $P\cap N^* = Ph_2P$ ベンゾオキサゾール, 9a: $Cu_4I_4(Ph_2P$ ベンゾオキサゾール)₂, 10a



20

9a

10a

化合物 1 0 a は、白色の微結晶質の固体である。

【0063】

特性表示：

元素分析

【0064】

【表5】

1 0 a	算定：C 33.35 ; H 2.06 ; N 2.05 測定：C 33.21 ; H 2.09 ; N 1.79
-------	--

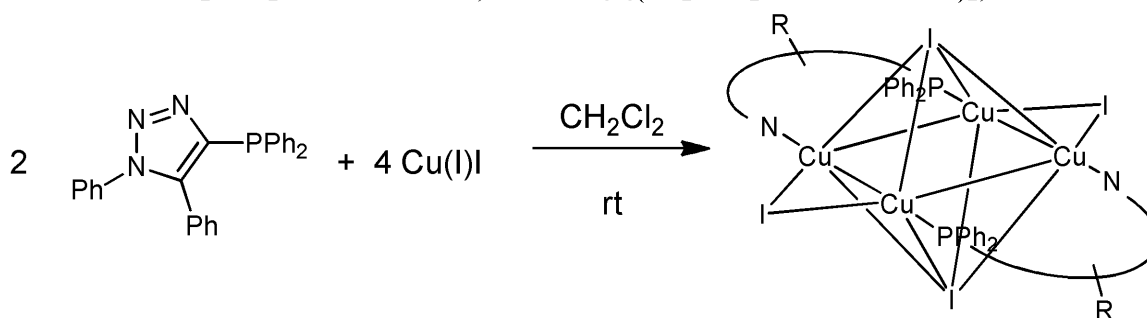
30

1 0 a の発光スペクトルを図 2 4 に示す。

【0065】

【化15】

VI. $P\cap N^* = Ph_2PPh_2$ トリアゾール, 11a: $Cu_4I_4(Ph_2PPh_2$ トリアゾール)₂, 12a



40

11a

12a

化合物 1 2 a は、白色の微結晶質の固体である。

【0066】

50

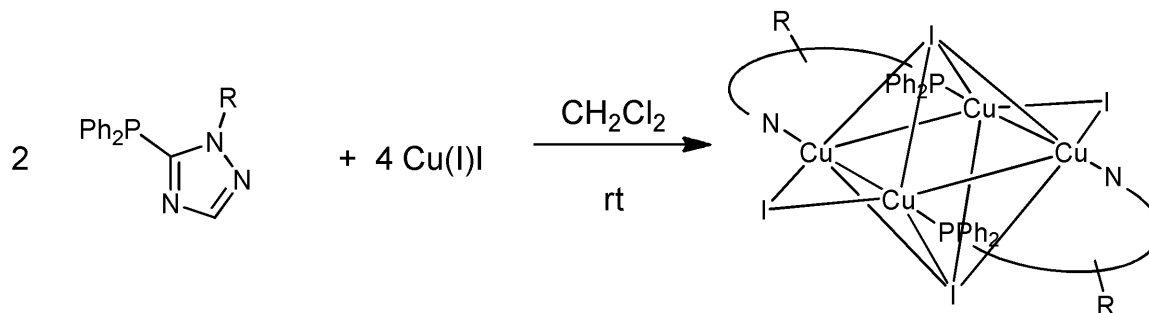
特性表示：

12aの結晶構造を図25に示す。

【0067】

【化16】

VII. $P\curvearrowright N^* = Ph_2P$ -1,2,4-トリアゾール, 13a-e: $Cu_4I_4(Ph_2P$ -1,2,4-トリアゾール) $_2$, 14a-e



10

R = iPr **13a**
 トリル **13b**
 ヘキシル **13c**
 エチルヘキシル **13d**
 Bn **13e**

R = iPr **14a**
 トリル **14b**
 ヘキシル **14c**
 エチルヘキシル **14d**
 Bn **14e**

20

化合物14a-eは、白色の微結晶質の固体である。

【0068】

特性表示：

元素分析

【0069】

【表6】

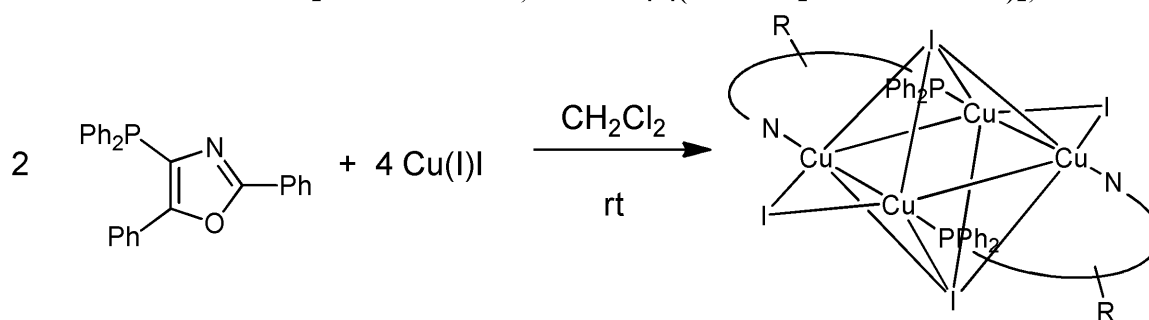
14a (R = iPr)	算定：C 31.12 ; H 2.97 ; N 6.05 (x 1/2 Et ₂ O) 測定：C 31.02 ; H 2.83 ; N 6.16
14b (R = トリル)	算定：C 34.24 ; H 2.50 ; N 5.46 (x 1/2 CH ₂ Cl ₂) 測定：C 34.36 ; H 2.45 ; N 5.61
14c (R = ペント)	算定：C 32.40 ; H 3.15 ; N 5.97 測定：C 32.79 ; H 3.11 ; N 5.94
14d (R = 2エトヘキ)	算定：C 35.40 ; H 3.78 ; N 5.44 測定：C 35.15 ; H 3.70 ; N 5.52
14e (R = Bn)	算定：C 34.83 ; H 2.51 ; N 5.80 測定：C 35.17 ; H 2.43 ; N 5.77

30

14a-eの発光スペクトルを図26～図30に示す。

【0070】

【化 1 7】

VIII. $P\cap N^* = Ph_2PPh_2$ オキサゾール, 15a: $Cu_4I_4(Ph_2PPh_2 \text{ オキサゾール})_2$, 16a

15a

16a

化合物 1 6 a は、白色の微結晶質の固体である。

【0 0 7 1】

特性表示：

元素分析

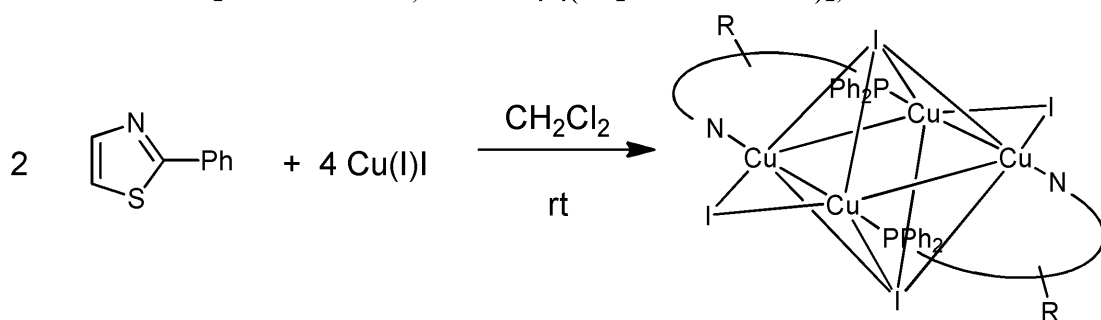
【0 0 7 2】

【表 7】

1 6 a	算定：C 3 9 . 8 5 ; H 2 . 5 5 ; N 1 . 6 9 (x 1 CH ₂ Cl ₂)
	測定：C 4 0 . 0 4 ; H 2 . 4 3 ; N 1 . 4 0

【0 0 7 3】

【化 1 8】

IX. $P\cap N^* = Ph_2P$ チアゾール, 17a: $Cu_4I_4(Ph_2P \text{ チアゾール})_2$, 18a

17a

18a

化合物 1 8 a は、白色の微結晶質の固体である。

【0 0 7 4】

特性表示：

元素分析

【0 0 7 5】

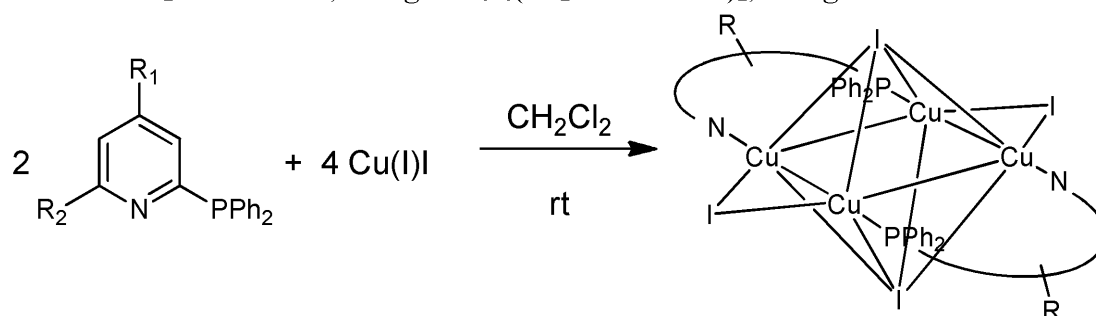
【表 8】

1 8 a	算定：C 2 7 . 2 8 ; H 1 . 8 8 ; N 2 . 0 9 ; S 4 . 7 8 (x 1 / 2 CH ₂ Cl ₂)
	測定：C 2 6 . 8 0 ; H 1 . 9 6 ; N 1 . 7 3 ; S 4 . 6 0

1 8 a の発光スペクトルを図 3 1 に示す。

【0 0 7 6】

【化 19】

X. $P \cap N^* = Ph_2P$ ピリジン, 19a-g: $Cu_4I_4(Ph_2P \text{ ピリジン})_2$, 20a-g

10

$R_1 = H, R_2 = H$ 19a,
 $R_1 = H, R_2 = Me$ 19b,
 $R_1 = Me, R_2 = H$ 19c,
 $R_1 = 2-EtHex, R_2 = H$ 19d,
 $R_1 = \text{ヘプチル}, R_2 = H$ 19e,
 $R_1 = CH(Hex)_2, R_2 = H$ 19f,
 $R_1 = t-Bu, R_2 = H$ 19g,
 $R_1 = H, R_2 = Pr$ 19h

$R_1 = H, R_2 = H$ 20a,
 $R_1 = H, R_2 = Me$ 20b,
 $R_1 = Me, R_2 = H$ 20c,
 $R_1 = 2-EtHex, R_2 = H$ 20d,
 $R_1 = \text{ヘプチル}, R_2 = H$ 20e,
 $R_1 = CH(Hex)_2, R_2 = H$ 20f,
 $R_1 = t-Bu, R_2 = H$ 20g,
 $R_1 = H, R_2 = Pr$ 20h

20

化合物 20a-h は、黄色い微結晶質の固体である。

【0077】

特性表示：

元素分析

【0078】

【表 9】

20a ($R_1 = H; R_2 = H$)	算定: C 31.14; H 2.20; N 2.10 ($\times 1/2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$) 測定: C 31.14; H 2.21; N 1.97
20b ($R_1 = H; R_2 = Me$)	算定: C 32.85; H 2.45; N 2.13 測定: C 32.49; H 2.38; N 1.88
20c ($R_1 = Me; R_2 = H$)	算定: C 32.85; H 2.45; N 2.13 測定: C 32.73; H 2.38; N 1.87
20d ($R_1 = 2-EtHex; R_2 = H$)	算定: C 40.53; H 4.19; N 1.82 測定: C 40.38; H 4.18; N 1.55
20e ($R_1 = \text{ヘプチル}; R_2 = H$)	算定: C 38.83; H 3.80; N 1.89 測定: C 38.80; H 3.85; N 1.58
20f ($R_1 = t-Bu; R_2 = H$)	算定: C 34.77; H 3.12; N 1.89 ($\times 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$) 測定: C 34.62; H 3.12; N 1.89
20g ($R_1 = H; R_2 = Pr$)	算定: C 36.48; H 3.35; N 1.98 ($\times 1/2 \text{ n-ヘキサン}$) 測定: C 36.55; H 3.10; N 1.83

30

40

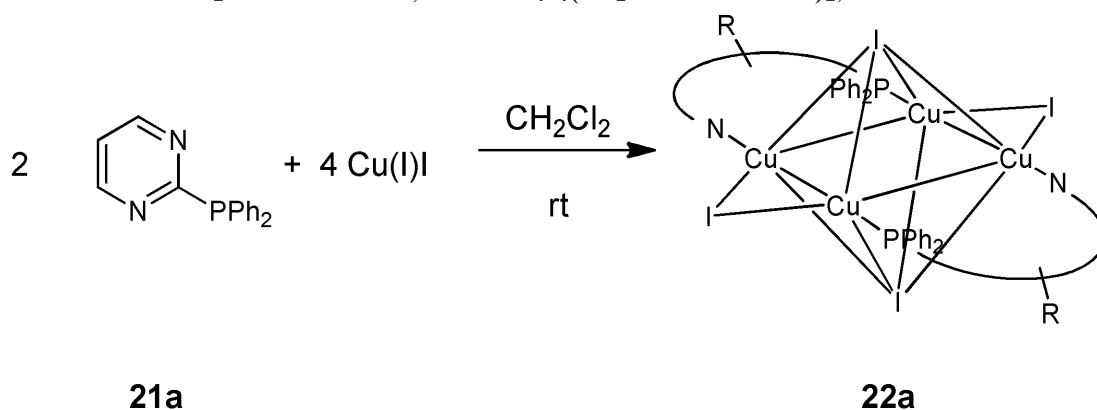
20e の結晶構造を図 32 に示す。

【0079】

20a-g の発光スペクトルを図 33 ~ 図 39 に示す。

【0080】

【化 20】

XI. $P \cap N^* = Ph_2P$ ピリミジン, **21a**: $Cu_4I_4(Ph_2P \text{ ピリミジン})_2$, **22a**

10

化合物 22a は、黄色い微結晶質の固体である。

【0081】

特性表示：

元素分析

【0082】

【表 10】

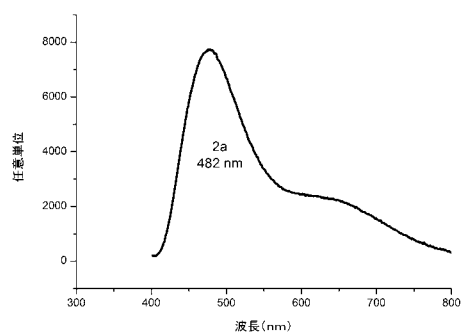
22a	算定：C 29.79 ; H 2.03 ; N 4.34
	測定：C 29.81 ; H 1.95 ; N 4.26

20

22a の発光スペクトルを図 40 に示す。

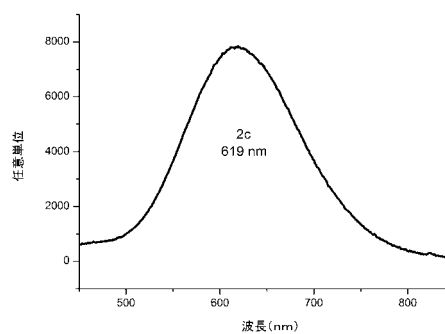
【図 4】

2a の発光スペクトル



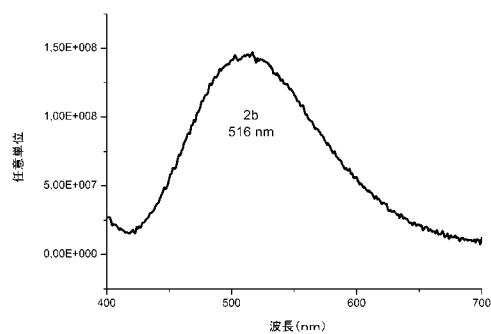
【図 6】

2c の発光スペクトル



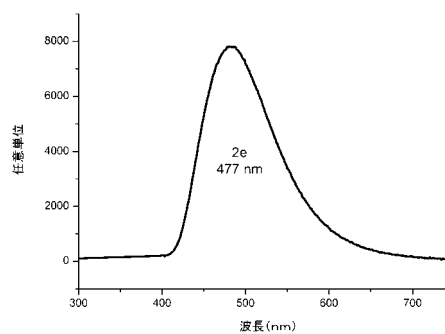
【図 5】

2b の発光スペクトル



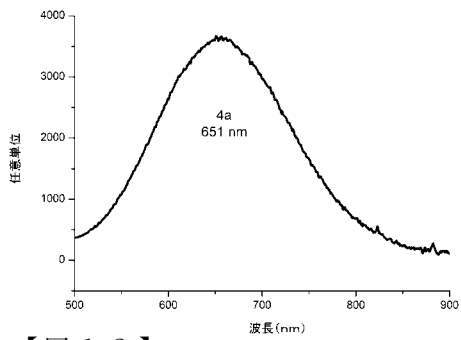
【図 7】

2e の発光スペクトル



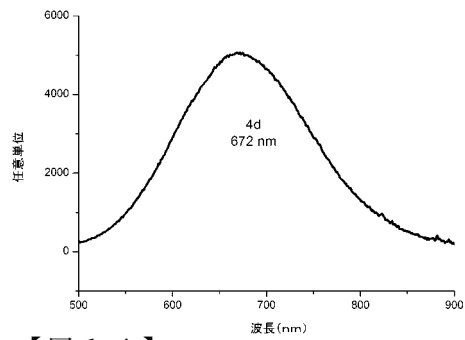
【図 1 1】

4aの発光スペクトル



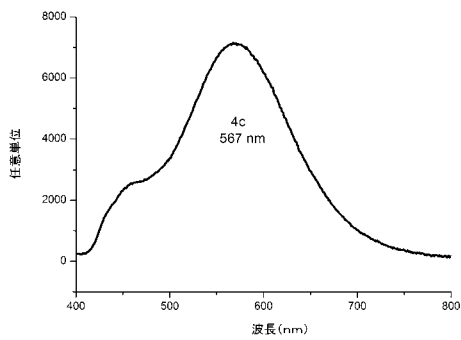
【図 1 3】

4dの発光スペクトル



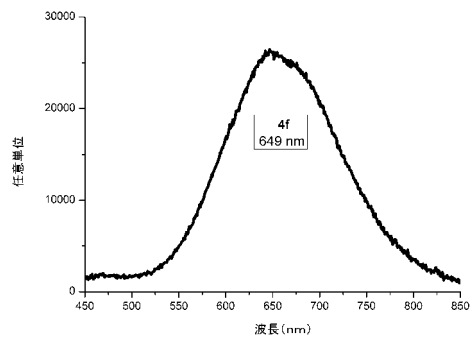
【図 1 2】

4cの発光スペクトル



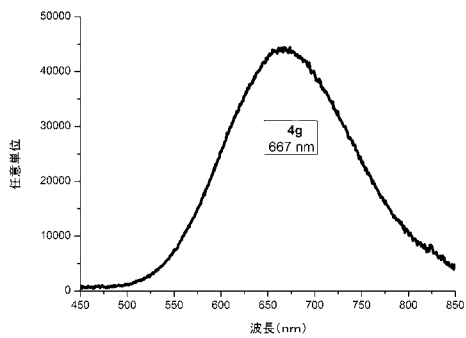
【図 1 4】

4fの発光スペクトル



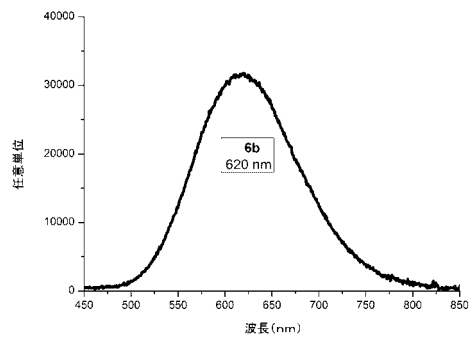
【図 1 5】

4gの発光スペクトル



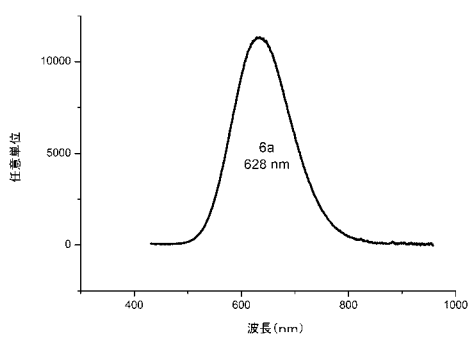
【図 1 8】

6bの発光スペクトル



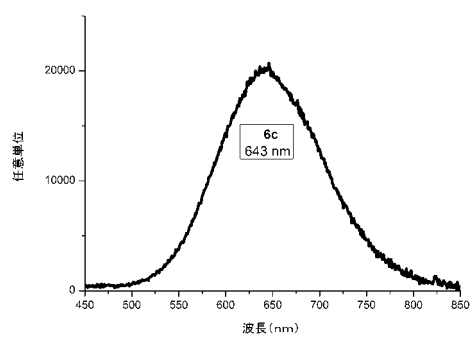
【図 1 7】

6aの発光スペクトル



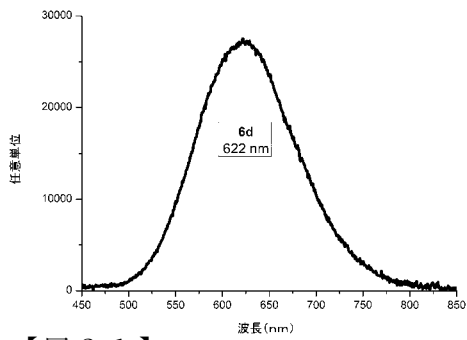
【図 1 9】

6cの発光スペクトル



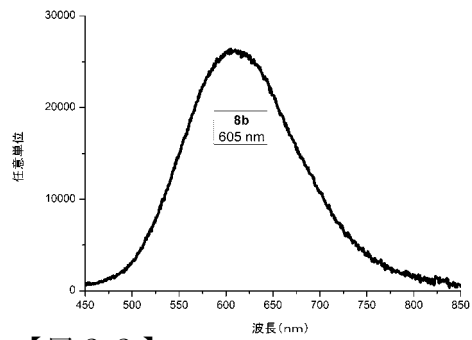
【図 20】

6dの発光スペクトル



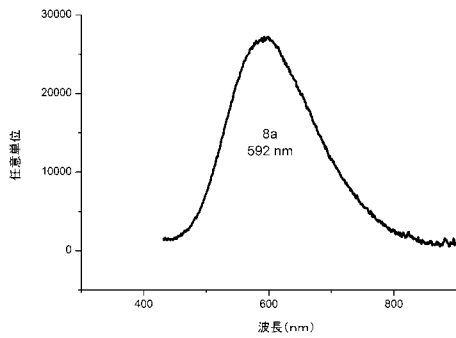
【図 22】

8bの発光スペクトル



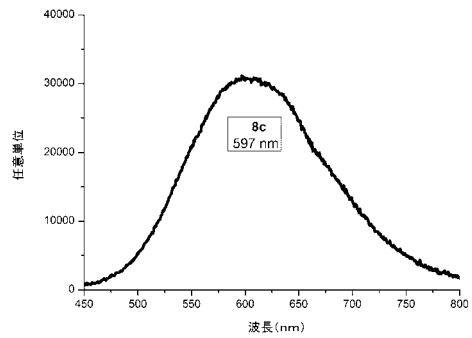
【図 21】

8aの発光スペクトル



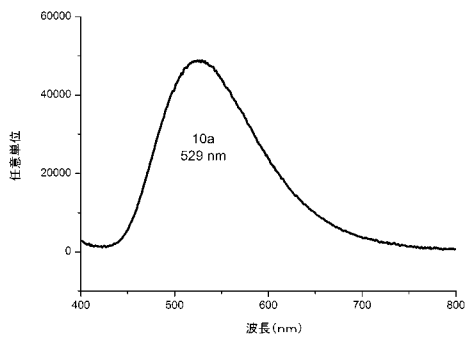
【図 23】

8cの発光スペクトル



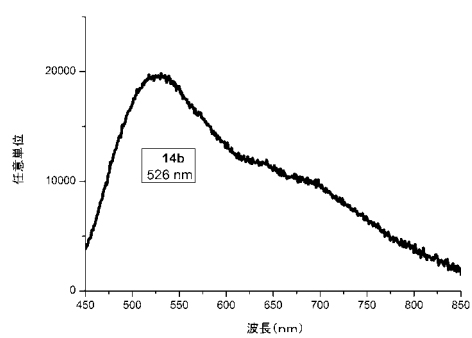
【図 24】

10aの発光スペクトル



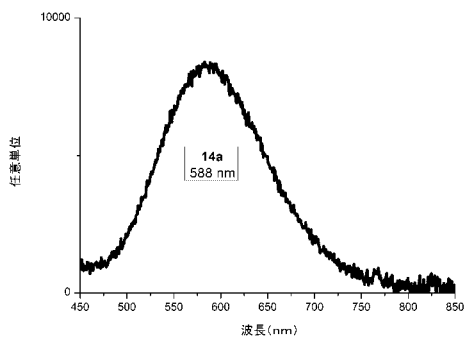
【図 27】

14bの発光スペクトル



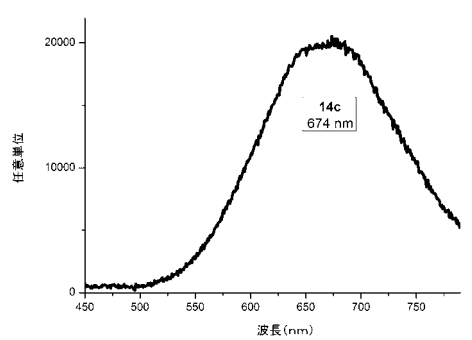
【図 26】

14aの発光スペクトル



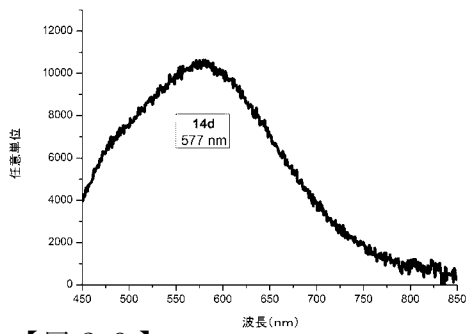
【図 28】

14cの発光スペクトル



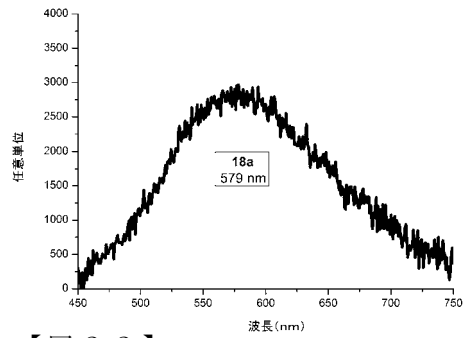
【図 29】

14dの発光スペクトル



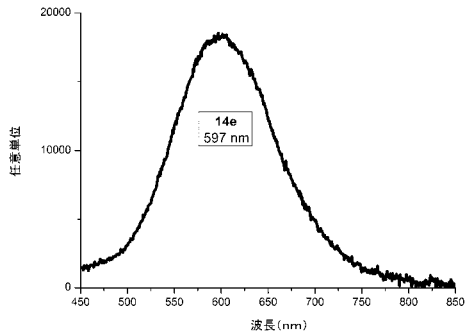
【図 31】

18aの発光スペクトル



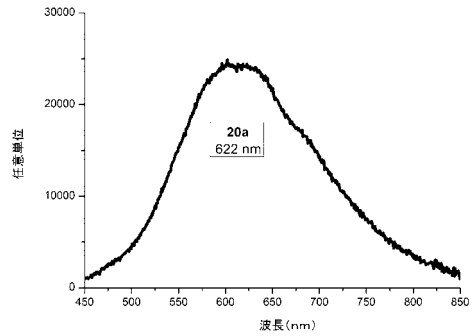
【図 30】

14eの発光スペクトル



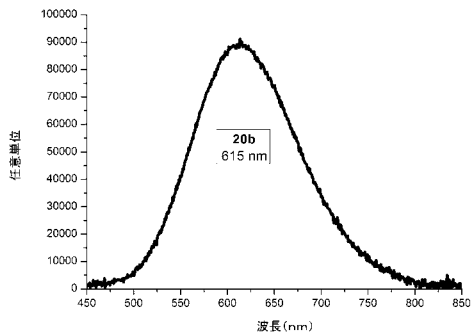
【図 33】

20aの発光スペクトル



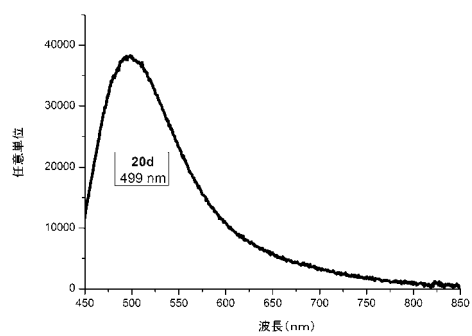
【図 34】

20bの発光スペクトル



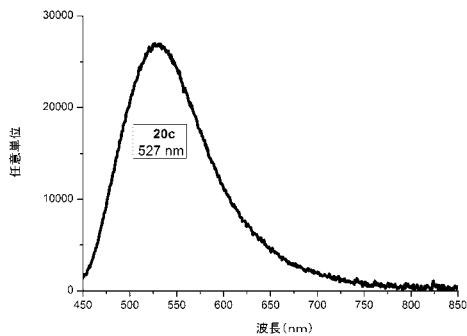
【図 36】

20dの発光スペクトル



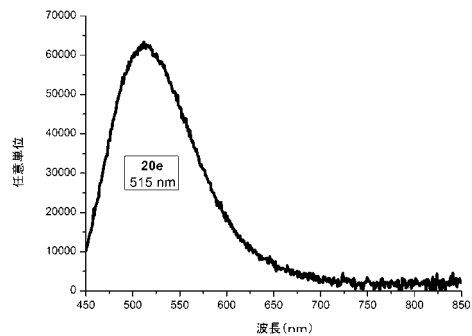
【図 35】

20cの発光スペクトル



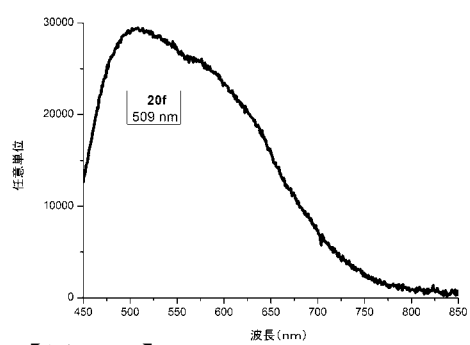
【図 37】

20eの発光スペクトル



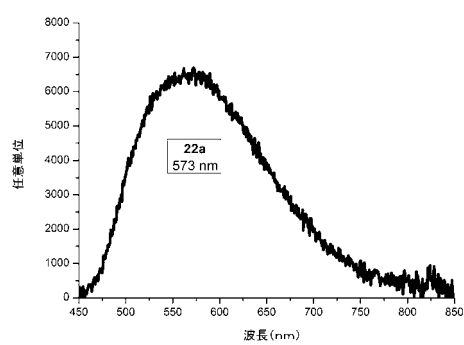
【図 38】

20fの発光スペクトル



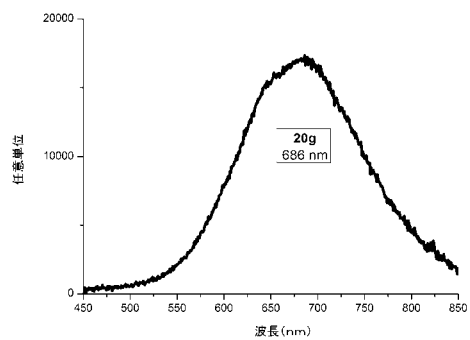
【図 40】

22aの発光スペクトル



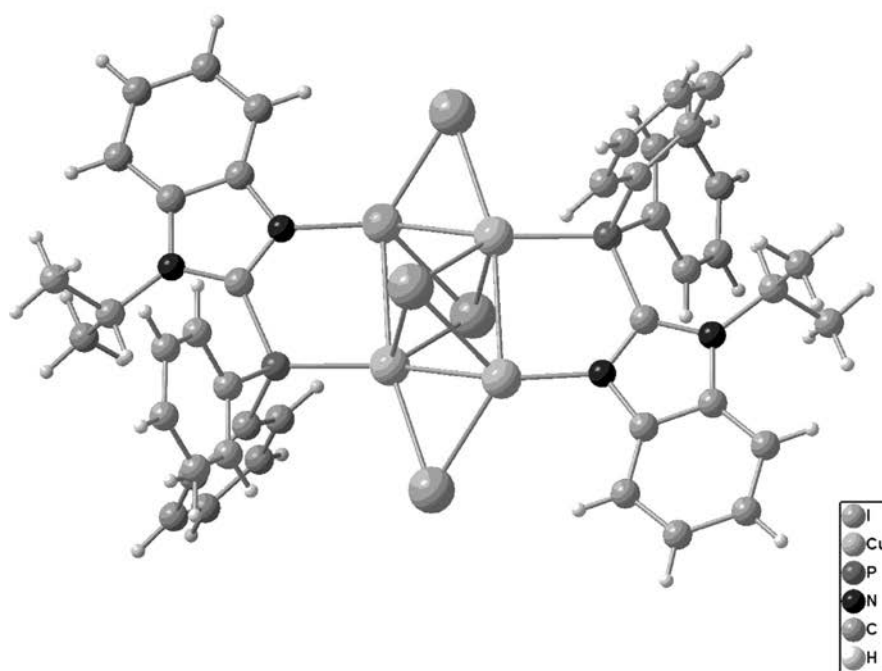
【図 39】

20gの発光スペクトル



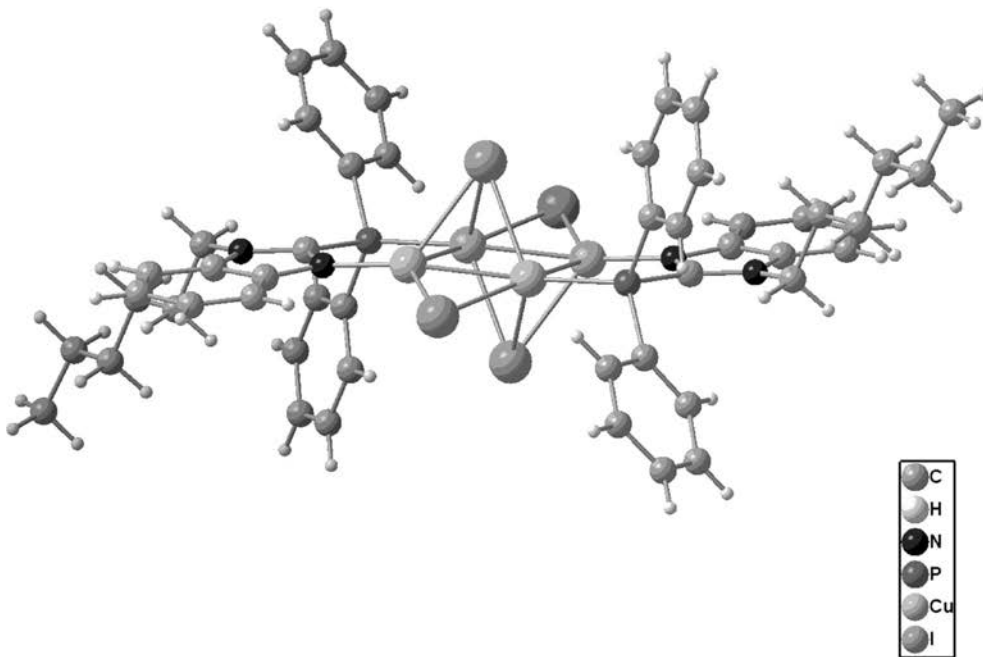
【図 1】

2bの結晶構造



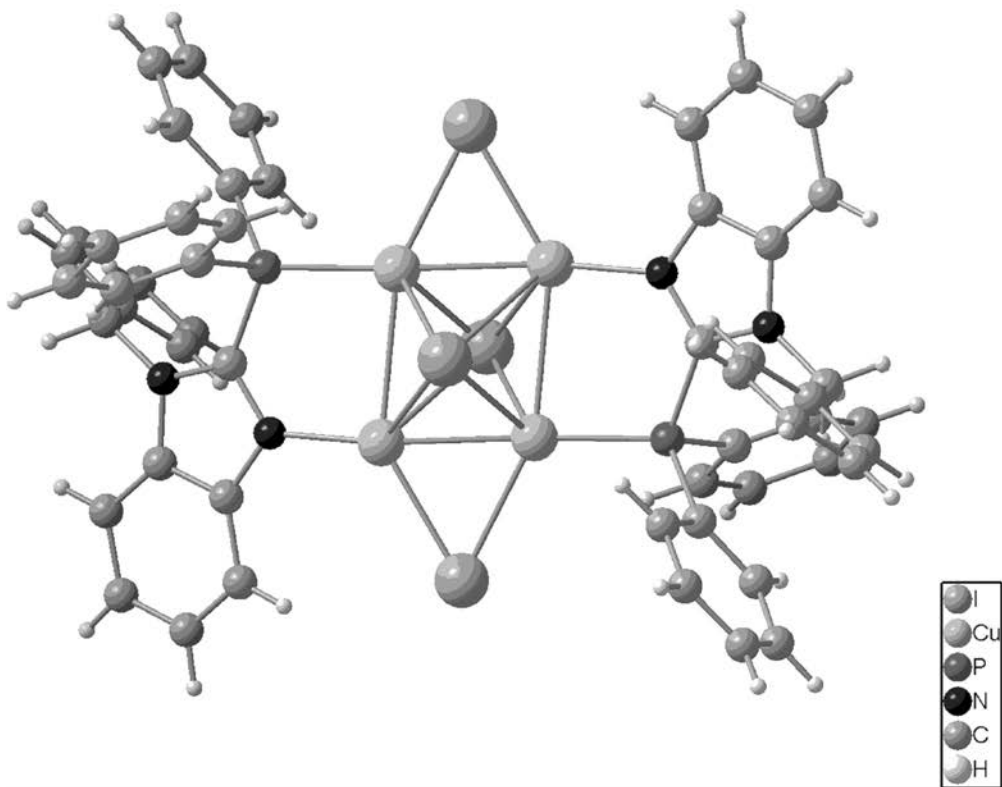
【図 2】

2cの結晶構造



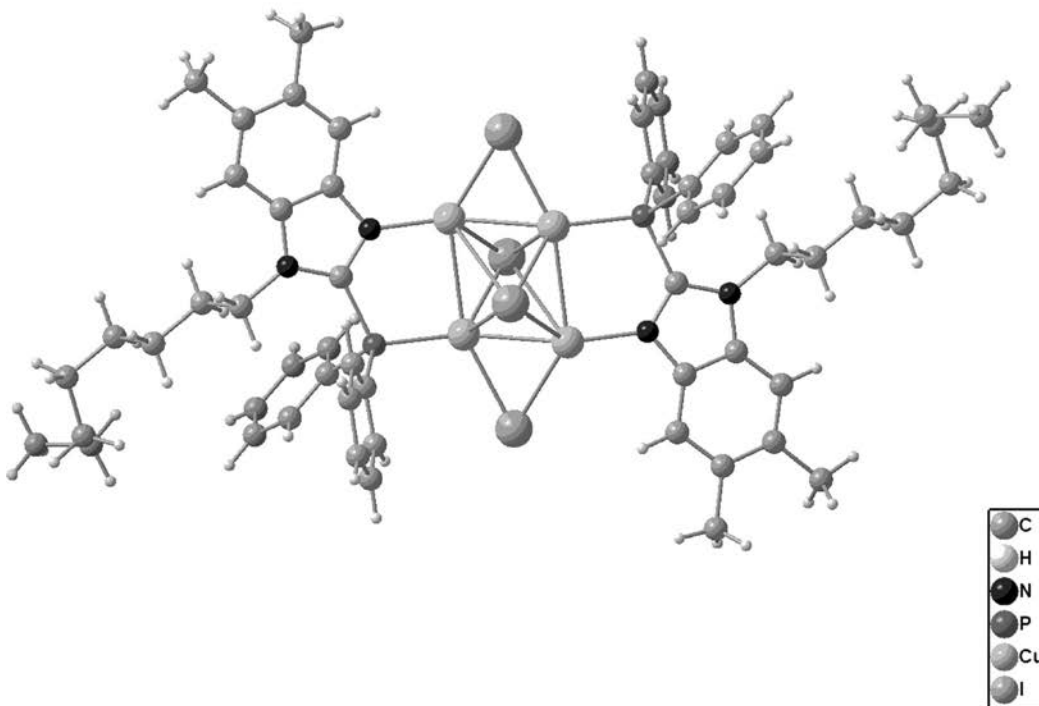
【図 3】

2eの結晶構造



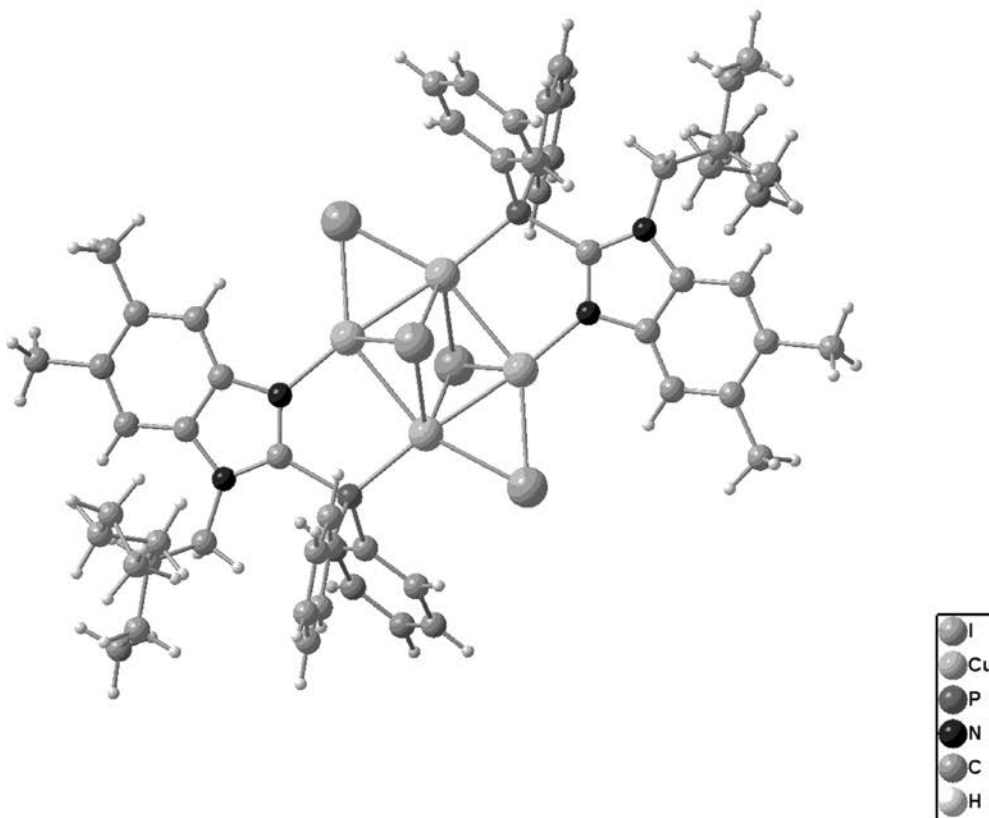
【 図 8 】

4cの結晶構造

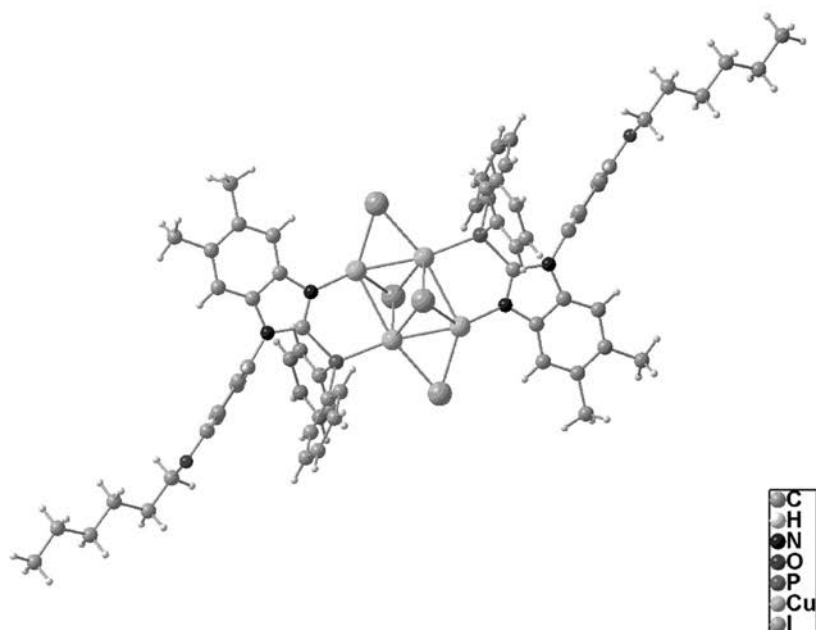


【 図 9 】

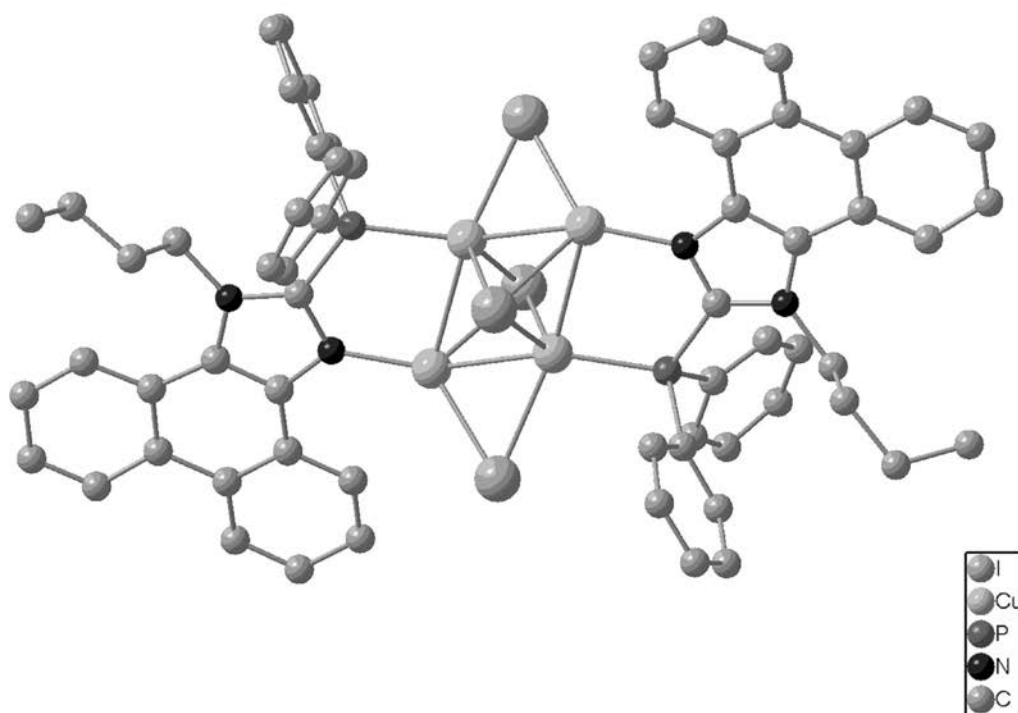
4dの結晶構造



【図 1 0】
4eの結晶構造

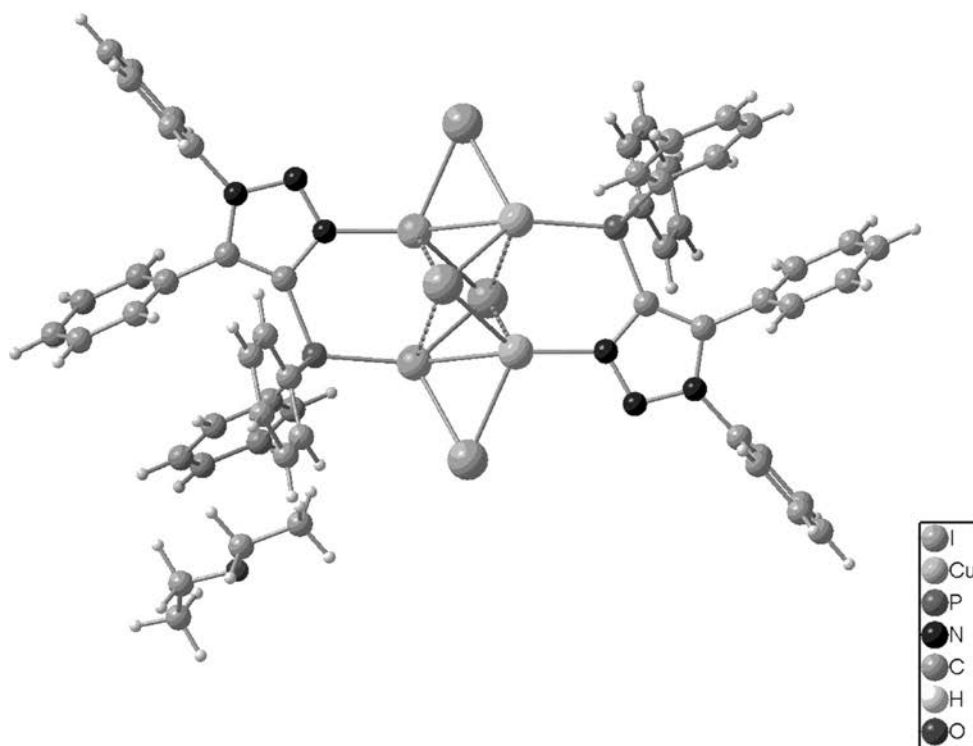


【図 1 6】
6aの結晶構造



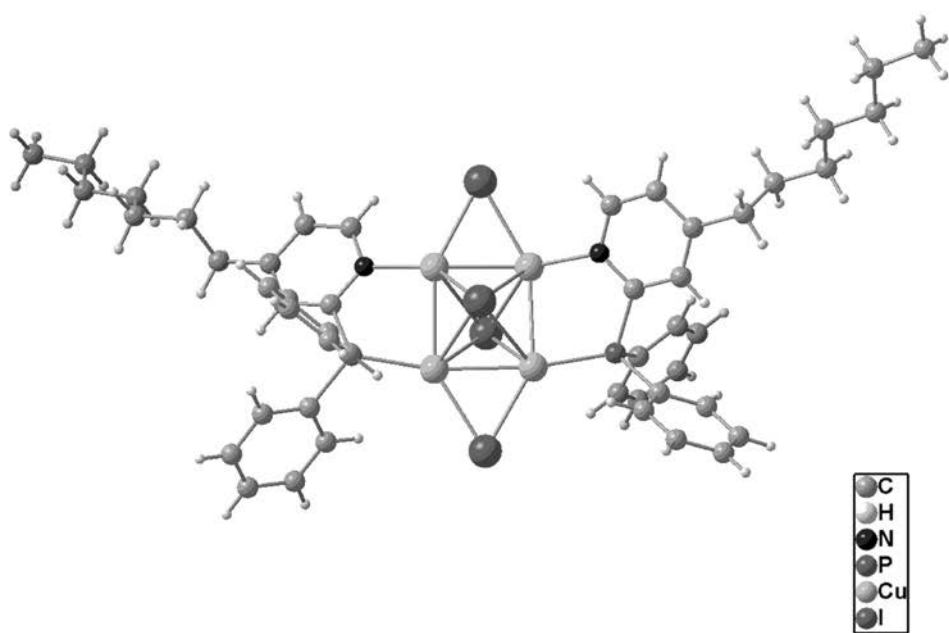
【図 2 5】

12aの結晶構造



【図 3 2】

20eの結晶構造



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F1/08 H01L51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/149748 A1 (YERSIN HARTMUT [DE]; MONKOWIUS UWE [AT]; FISCHER TOBIAS [DE]; HOFBECK) 29 December 2010 (2010-12-29) the whole document claim 1 -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2012

Date of mailing of the international search report

18/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, Karl Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/058957

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010149748 A1	29-12-2010	CN 102459289 A	16-05-2012
		DE 102009030475 A1	05-01-2011
		EP 2408787 A1	25-01-2012
		WO 2010149748 A1	29-12-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058957

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F1/08 H01L51/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/149748 A1 (YERSIN HARTMUT [DE]; MONKOWIUS UWE [AT]; FISCHER TOBIAS [DE]; HOFBECK) 29. Dezember 2010 (2010-12-29) das ganze Dokument Anspruch 1 -----	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, Karl Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058957

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010149748 A1	29-12-2010	CN 102459289 A	16-05-2012
		DE 102009030475 A1	05-01-2011
		EP 2408787 A1	25-01-2012
		WO 2010149748 A1	29-12-2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 F	9/58	(2006.01)	C 0 7 F	1/08 Z
C 0 7 F	9/6512	(2006.01)	C 0 7 F	9/58 A
C 0 7 F	9/6518	(2006.01)	C 0 7 F	9/6512
C 0 9 K	11/06	(2006.01)	C 0 7 F	9/6518
			C 0 9 K	11/06 6 6 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 バーウマン・トーマス

ドイツ連邦共和国、7 9 1 3 3 カールスルーエ、オットーザクスーストラーセ、2

(72)発明者 グラープ・トビアス

ドイツ連邦共和国、7 6 2 2 7 カールスルーエ、アマリーエンストラーセ、1 4アー

(72)発明者 ツィンク・ダーニエール

ドイツ連邦共和国、7 6 2 2 7 カールスルーエ、クラインバッハーストラーセ、2

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC45 DD64 DD67 DD70 GG06

4H048 AA01 AA02 AA03 AB92 BB12 VA14 VA22 VA32 VA42 VA45

VA56 VB10

4H050 AA01 AA02 AA03 AB84 BA92 WA15 WA27

【要約の続き】

であり、“ $\cap$ ”は、少なくとも1つの炭素原子であり、同様に、これらの芳香族基の成分であり、その際、炭素原子は、イミンの窒素原子及びE-原子のいずれにも直接隣接している。